

Inhaltsverzeichnis

Leitfaden für den Benutzer *XI*

Über die Autoren *XVII*

Vorwort des Übersetzungsherausgebers zur sechsten deutschen Auflage *XIX*

Aus Vorworten zu vorhergehenden Auflagen *XXI*

Danksagung der Autoren *XXV*

Kapitel 1 Struktur und Bindung organischer Moleküle *1*

- 1.1 Das Gebiet der organischen Chemie: Ein Überblick *2*
 - 1.2 Coulomb-Kräfte: Eine vereinfachte Betrachtung der Bindung *6*
 - 1.3 Ionische und kovalente Bindungen: Die Oktettregel *8*
 - 1.4 Elektronenpunktdarstellung von Bindungen: Lewis-Formeln *15*
 - 1.5 Resonanzformeln *20*
 - 1.6 Atomorbitale: Eine quantenmechanische Beschreibung der Elektronenhülle um den Atomkern *27*
 - 1.7 Molekülorbitale und kovalente Bindung *34*
 - 1.8 Hybridorbitale: Bindungen in komplizierten Molekülen *37*
 - 1.9 Strukturen und Formeln organischer Moleküle *44*
- Kapitel 2 Struktur und Reaktivität** *61*
- 2.1 Kinetik und Thermodynamik einfacher chemischer Reaktionen *61*
 - 2.2 Gebogene Pfeile: Elektronenverschiebung zur Beschreibung chemischer Reaktionen *70*
 - 2.3 Säuren und Basen *74*
 - 2.4 Funktionelle Gruppen: Zentren der Reaktivität *86*
 - 2.5 Unverzweigte und verzweigte Alkane *89*
 - 2.6 Die Nomenklatur der Alkane *91*
 - 2.7 Struktur und physikalische Eigenschaften der Alkane *98*
 - 2.8 Rotation um Einfachbindungen: Konformationen *102*
 - 2.9 Rotation in substituierten Ethanen *106*

Kapitel 3 Die Reaktionen der Alkane *121*

- 3.1 Die Stärke der Bindungen in Alkanen: Radikale *122*
- 3.2 Struktur von Alkylradikalen: Hyperkonjugation *126*
- 3.3 Die Umwandlung von Erdöl: Pyrolyse *128*
- 3.4 Die Chlorierung von Methan: Der Radikalkettenmechanismus *131*
- 3.5 Andere radikalische Halogenierungen von Methan *139*
- 3.6 Schlüssel zum Erfolg: Anwenden des „bekannteren“ Mechanismus als Modell für das „Unbekannte“ *142*
- 3.7 Die Chlorierung höherer Alkane: Relative Reaktivität und Selektivität *143*
- 3.8 Die Selektivität der radikalischen Halogenierung mit Fluor und Brom *147*
- 3.9 Synthetische Bedeutung der radikalischen Halogenierung *149*
- 3.10 Synthetische Chlorverbindungen und die stratosphärische Ozonschicht *152*
- 3.11 Verbrennung und die relativen Stabilitäten der Alkane *155*

Kapitel 4 Cycloalkane *167*

- 4.1 Namen und physikalische Eigenschaften der Cycloalkane *167*
- 4.2 Ringspannung und die Struktur der Cycloalkane *171*
- 4.3 Cyclohexan, ein spannungsfreies Cycloalkan *177*
- 4.4 Substituierte Cyclohexane *183*
- 4.5 Höhere Cycloalkane *189*
- 4.6 Polycyclische Alkane *189*
- 4.7 Carbocyclische Naturstoffe *192*

Kapitel 5 Stereoisomere *211*

- 5.1 Chirale Moleküle *213*
- 5.2 Optische Aktivität *216*
- 5.3 Absolute Konfiguration: Die R-S-Sequenzregeln *221*
- 5.4 Fischer-Projektionen *226*
- 5.5 Moleküle mit mehreren Chiralitätszentren: Diastereomere *230*
- 5.6 meso-Verbindungen *235*
- 5.7 Stereochemie in chemischen Reaktionen *237*
- 5.8 Racematspaltung: Trennung von Enantiomeren *247*

VI | Inhaltsverzeichnis

Kapitel 6 Eigenschaften und Reaktionen der Halogenalkane 263

- 6.1 Physikalische Eigenschaften der Halogenalkane 263
- 6.2 Nucleophile Substitution 266
- 6.3 Reaktionsmechanismen mit polaren Gruppen: Verschieben von Elektronenpaaren 270
- 6.4 Eine genauere Betrachtung des Mechanismus der nucleophilen Substitution: Die Kinetik 272
- 6.5 Vorderseiten- oder Rückseitenangriff? Die Stereochemie der S_N2 -Reaktion 276
- 6.6 Die Folgen der Inversion bei S_N2 -Reaktionen 279
- 6.7 Struktur und S_N2 -Reaktivität: Die Abgangsgruppe 282
- 6.8 Struktur und S_N2 -Reaktivität: Das Nucleophil 284
- 6.9 Schlüssel zum Erfolg: Unter mehreren mechanistischen Wegen wählen 291
- 6.10 Struktur und S_N2 -Reaktivität: Das Substrat 294
- 6.11 Die S_N2 -Reaktion im Überblick 298

Kapitel 7 Weitere Reaktionen der Halogenalkane 307

- 7.1 Solvolyse tertiärer und sekundärer Halogenalkane 307
- 7.2 Unimolekulare nucleophile Substitution 308
- 7.3 Stereochemische Konsequenzen der S_N1 -Reaktion 312
- 7.4 Einflüsse des Lösungsmittels, der Abgangsgruppe und des Nucleophils auf die unimolekulare Substitution 314
- 7.5 Der Einfluss der Alkylgruppen auf die S_N1 -Reaktion: Die Stabilität von Carbenium-Ionen 317
- 7.6 Unimolekulare Eliminierung: E1 321
- 7.7 Bimolekulare Eliminierung: E2 325
- 7.8 Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung – die Struktur bestimmt die Reaktionsweise 330
- 7.9 Zusammenfassung der Reaktivität von Halogenalkanen 333

Kapitel 8 Die Hydroxygruppe: Alkohole 347

- 8.1 Nomenklatur der Alkohole 347
- 8.2 Struktur und physikalische Eigenschaften der Alkohole 349
- 8.3 Alkohole als Säuren und Basen 352
- 8.4 Alkoholsynthese durch nucleophile Substitution 356
- 8.5 Synthese von Alkoholen: Die Oxidations-Reduktions-Beziehung zwischen Alkoholen und Carbonylverbindungen 357

- 8.6 Metallorganische Verbindungen: Reagenzien mit nucleophilen Kohlenstoffatomen in der Synthese von Alkoholen 366
- 8.7 Metallorganische Reagenzien in der Alkoholsynthese 370
- 8.8 Wege zum Ziel: Eine Einführung in die Synthesestrategie 372

Kapitel 9 Weitere Reaktionen der Alkohole und die Chemie der Ether 399

- 9.1 Reaktionen von Alkoholen mit Basen: Die Darstellung von Alkoxiden 400
- 9.2 Reaktionen von Alkoholen mit starken Säuren: Alkyloxonium-Ionen in Substitutions- und Eliminierungsreaktionen von Alkoholen 401
- 9.3 Umlagerungen von Carbenium-Ionen 405
- 9.4 Bildung von Estern und Halogenalkanen aus Alkoholen 413
- 9.5 Nomenklatur und physikalische Eigenschaften der Ether 418
- 9.6 Die Williamson-Ethersynthese 422
- 9.7 Ether aus Alkoholen und Mineralsäuren 428
- 9.8 Reaktionen der Ether 430
- 9.9 Reaktionen von Oxacyclopropanen 434
- 9.10 Schwefel-Analoga der Alkohole und Ether 439
- 9.11 Physiologische Eigenschaften und Verwendungszwecke einiger Alkohole und Ether 444

Kapitel 10 NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung 465

- 10.1 Physikalische Messmethoden und chemische Nachweise 465
- 10.2 Was ist Spektroskopie? 466
- 10.3 Protonen-Kernresonanz (^1H -NMR) 469
- 10.4 Nutzung von NMR-Spektren zur Analyse der Konstitution von Molekülen: Die chemische Verschiebung von Protonen 474
- 10.5 Chemisch äquivalente Wasserstoffatome haben dieselbe chemische Verschiebung 481
- 10.6 Integration von NMR-Signalen 485
- 10.7 Spin-Spin-Kopplung: Der Einfluss nicht äquivalenter benachbarter Wasserstoffatome 489
- 10.8 Kompliziertere Spin-Spin-Kopplungen 498
- 10.9 ^{13}C -NMR-Spektroskopie 505

Kapitel 11 Alkene: Infrarot-Spektroskopie und Massenspektrometrie 531

- 11.1 Die Nomenklatur der Alkene 532
- 11.2 Struktur und Bindung in Ethen: Die π -Bindung 538
- 11.3 Physikalische Eigenschaften der Alkene 541
- 11.4 NMR-Spektroskopie von Alkenen 542
- 11.5 Katalytische Hydrierung von Alkenen: Die relative Stabilität von Doppelbindungen 549

- 11.6 Darstellung von Alkenen aus Halogenalkanen und Alkylsulfonaten: Anwendung bimolekularer Eliminierungen 552
- 11.7 Darstellung von Alkenen durch Dehydratisierung von Alkoholen 558
- 11.8 Infrarot-Spektroskopie 560
- 11.9 Bestimmung der molaren Masse organischer Verbindungen: Massenspektrometrie 565
- 11.10 Die Fragmentierungsmuster organischer Moleküle 570
- 11.11 Der Grad der Ungesättigtheit: Eine weitere Hilfe zur Identifizierung von Verbindungen 575
- Kapitel 12 Die Reaktionen der Alkene 593**
- 12.1 Warum Additionsreaktionen stattfinden können: Thermodynamische Aspekte 593
- 12.2 Die katalytische Hydrierung 595
- 12.3 Der basische und nucleophile Charakter der π -Bindung: Elektrophile Addition von Halogenwasserstoffen 599
- 12.4 Alkoholsynthese durch elektrophile Hydratisierung: Thermodynamische Reaktionskontrolle 605
- 12.5 Elektrophile Addition von Halogenen an Alkene 608
- 12.6 Die Verallgemeinerung der elektrophilen Addition 611
- 12.7 Oxymercurierung-Demercurierung: Eine spezielle elektrophile Addition 615
- 12.8 Hydroborierung-Oxidation: Eine stereospezifische Anti-Markovnikov-Hydratisierung 619
- 12.9 Diazomethan, Carbene und Cyclopropan-Synthesen 623
- 12.10 Synthese von Oxacyclopropanen (Epoxiden): Die Epoxidierung mit Peroxycarbonsäuren 625
- 12.11 Vicinale *syn*-Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid 628
- 12.12 Oxidative Spaltung: Ozonolyse 629
- 12.13 Addition von Radikalen: Bildung von Anti-Markovnikov-Produkten 633
- 12.14 Dimerisierung, Oligomerisierung und Polymerisation von Alkenen 636
- 12.15 Synthese von Polymeren 638
- 12.16 Ethen: Ein wichtiger industrieller Rohstoff 641
- 12.17 Alkene in der Natur: Insekten-Pheromone 644
- Kapitel 13 Alkine 663**
- 13.1 Die Nomenklatur der Alkine 664
- 13.2 Eigenschaften und Bindung der Alkine 665
- 13.3 Spektroskopie der Alkine 669
- 13.4 Darstellung von Alkinen durch doppelte Eliminierung 674
- 13.5 Darstellung von Alkinen aus Alkynyl-Anionen 676
- 13.6 Reduktion der Alkine: Die relative Reaktivität der beiden π -Bindungen 678
- 13.7 Elektrophile Additionsreaktionen der Alkine 682
- 13.8 Anti-Markovnikov-Additionen an Dreifachbindungen 687
- 13.9 Die Chemie der Alkenylhalogenide 688
- 13.10 Ethin als industrielles Ausgangsmaterial 690
- 13.11 Alkine in der Natur und in der Medizin 694
- Kapitel 14 Delokalisierte π -Systeme und ihre Untersuchung durch UV-VIS-Spektroskopie 711**
- 14.1 Überlappung von drei benachbarten *p*-Orbitalen: Elektronendelokalisation im Allylsystem (2-Propenyl-System) 712
- 14.2 Radikalische Halogenierung in Allylstellung 715
- 14.3 Nucleophile Substitution an Allylhalogeniden: S_N1 und S_N2 717
- 14.4 Allylmetall-Reagenzien: Nützliche C_3 -Nucleophile 720
- 14.5 Zwei benachbarte Doppelbindungen: Konjugierte Diene 721
- 14.6 Elektrophiler Angriff auf konjugierte Diene: Kinetische und thermodynamische Reaktionskontrolle 725
- 14.7 Delokalisation über mehr als zwei π -Bindungen: Ausgedehnte Konjugation und Benzol 732
- 14.8 Eine besondere Reaktion konjugierter Diene: Die Diels-Alder-Cycloaddition 734
- 14.9 Elektrocyclische Reaktionen 746
- 14.10 Polymerisation konjugierter Diene: Kautschuk 752
- 14.11 Elektronenspektren: Spektroskopie im ultravioletten und im sichtbaren Bereich 756
- Kapitel 15 Benzol und Aromatizität 781**
- 15.1 Die Benennung von Benzolderivaten 783
- 15.2 Struktur und Resonanzenergie von Benzol: Ein erster Blick auf die Aromatizität 786
- 15.3 π -Molekülorbitale des Benzols 788
- 15.4 Die spektroskopischen Eigenschaften des Benzolringes 791
- 15.5 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe 800
- 15.6 Andere cyclische Polyene: Die Hückel-Regel 803
- 15.7 Die Hückel-Regel und geladene Moleküle 809
- 15.8 Synthese von Benzolderivaten: Elektrophile aromatische Substitution 812
- 15.9 Die Halogenierung von Benzol erfordert einen Katalysator 814
- 15.10 Nitrierung und Sulfonierung von Benzol 816
- 15.11 Die Friedel-Crafts-Alkylierung 820
- 15.12 Grenzen der Friedel-Crafts-Alkylierung 824
- 15.13 Friedel-Crafts-Acylierung 827

VIII | Inhaltsverzeichnis

- Kapitel 16 Elektrophiler Angriff auf Benzolderivate** 845
- 16.1 Aktivierung und Desaktivierung des Benzolrings durch Substituenten 846
- 16.2 Dirigierender induktiver Effekt von Alkylgruppen 849
- 16.3 Dirigierende Wirkung von Substituenten in Konjugation zum Benzolring 854
- 16.4 Elektrophiler Angriff auf disubstituierte Benzole 862
- 16.5 Synthesestrategien für substituierte Benzole 866
- 16.6 Reaktivität mehrkerniger benzoider Kohlenwasserstoffe 874
- 16.7 Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe und Krebs 877
- Kapitel 17 Aldehyde und Ketone** 895
- 17.1 Nomenklatur der Aldehyde und Ketone 896
- 17.2 Die Struktur der Carbonylgruppe 899
- 17.3 Spektroskopische Eigenschaften von Aldehyden und Ketonen 900
- 17.4 Die Darstellung von Aldehyden und Ketonen 907
- 17.5 Die Reaktivität der Carbonylgruppe: Additionsmechanismen 909
- 17.6 Die Addition von Wasser zu Hydraten 912
- 17.7 Die Addition von Alkoholen unter Bildung von Halbacetalen und Acetalen 915
- 17.8 Acetale als Schutzgruppen 918
- 17.9 Nucleophile Addition von Ammoniak und seinen Derivaten 923
- 17.10 Desoxygenierung der Carbonylgruppe 930
- 17.11 Die Addition von Cyanwasserstoff zu Cyanhydrinen 932
- 17.12 Addition von Phosphor-Yliden: Die Wittig-Reaktion 933
- 17.13 Oxidation mit Peroxycarbonsäuren: Die Baeyer-Villiger-Oxidation 937
- 17.14 Oxidative chemische Nachweise für Aldehyde 938
- Kapitel 18 Enole, Enolate und die Aldolkondensation** 957
- 18.1 Die Acidität von Aldehyden und Ketonen: Enolat-Ionen 958
- 18.2 Keto-Enol-Gleichgewichte 962
- 18.3 Halogenierung von Aldehyden und Ketonen 967
- 18.4 Die Alkylierung von Aldehyden und Ketonen 969
- 18.5 Angriff von Enolaten auf Carbonylgruppen: Aldolkondensation 972
- 18.6 Die gekreuzte Aldolkondensation 977
- 18.7 Konkurrierende Reaktionsweisen und die intramolekulare Aldolkondensation 980
- 18.8 Eigenschaften α,β -ungesättigter Aldehyde und Ketone 983
- 18.9 Konjugierte Additionen an α,β -ungesättigte Aldehyde und Ketone 987
- 18.10 1,2- und 1,4-Additionen metallorganischer Reagenzien 990
- 18.11 Konjugierte Additionen von Enolat-Ionen: Die Michael-Addition und die Robinson-Anellierung 993
- Kapitel 19 Carbonsäuren** 1015
- 19.1 Die Nomenklatur der Carbonsäuren 1015
- 19.2 Struktur und physikalische Eigenschaften der Carbonsäuren 1018
- 19.3 Spektroskopie und Massenspektrometrie von Carbonsäuren 1019
- 19.4 Acidität und Basizität von Carbonsäuren 1024
- 19.5 Die Synthese von Carbonsäuren in der Industrie 1027
- 19.6 Methoden zur Bildung der Carboxygruppe 1028
- 19.7 Substitution am Carboxy-Kohlenstoffatom: Der Additions-Eliminierungs-Mechanismus 1032
- 19.8 Carbonsäurederivate: Acylhalogenide und Anhydride 1036
- 19.9 Carbonsäurederivate: Ester 1040
- 19.10 Carbonsäurederivate: Amide 1045
- 19.11 Reduktion von Carbonsäuren mit Lithiumaluminiumhydrid 1047
- 19.12 Bromierung in Nachbarstellung zur Carboxygruppe: Die Hell-Volhard-Zelinsky-Reaktion 1048
- 19.13 Die biologische Aktivität von Carbonsäuren 1051
- Kapitel 20 Carbonsäurederivate** 1079
- 20.1 Relative Reaktivitäten, Strukturen und Spektren der Carbonsäurederivate 1079
- 20.2 Die Chemie der Acylhalogenide 1085
- 20.3 Die Chemie der Carbonsäureanhydride 1089
- 20.4 Die Chemie der Ester 1092
- 20.5 Ester in der Natur: Wachse, Fette, Öle und Lipide 1100
- 20.6 Amide: Die am wenigsten reaktiven Carbonsäurederivate 1103
- 20.7 Amidate und ihre Halogenierung: Die Hofmann-Umlagerung 1109
- 20.8 Eine besondere Klasse von Carbonsäurederivaten: Nitrile 1112
- Kapitel 21 Amine und ihre Derivate** 1135
- 21.1 Nomenklatur der Amine 1135
- 21.2 Strukturelle und physikalische Eigenschaften der Amine 1139
- 21.3 Spektroskopie der Aminogruppe 1142
- 21.4 Acidität und Basizität von Aminen 1146
- 21.5 Synthese von Aminen durch Alkylierung 1150
- 21.6 Synthese von Aminen durch reduktive Aminierung 1154
- 21.7 Synthese von Aminen aus Carbonsäureamiden 1158
- 21.8 Reaktionen quartärer Ammonium-Salze: Hofmann-Eliminierung 1158
- 21.9 Mannich-Reaktion: Die Alkylierung von Enolen durch Iminium-Ionen 1160
- 21.10 Nitrosierung von Aminen 1163

Kapitel 22 Chemie der Substituenten am Benzolring 1187

- 22.1 Reaktivität des Phenylmethyl-(Benzyl-)Kohlenstoffatoms: Resonanzstabilisierung der Benzylgruppe 1187
- 22.2 Oxidationen und Reduktionen substituierter Benzole 1193
- 22.3 Namen und Eigenschaften der Phenole 1198
- 22.4 Darstellung von Phenolen: Nucleophile aromatische Substitution 1202
- 22.5 Die Alkoholchemie der Phenole 1214
- 22.6 Elektrophile Substitution an Phenolen 1217
- 22.7 Eine elektrocyclische Reaktion des Benzolringes: Die Claisen-Umlagerung 1222
- 22.8 Oxidation von Phenolen: Benzochinone 1225
- 22.9 Oxidations-Reduktions-Prozesse in der Natur 1228
- 22.10 Arendiazonium-Salze 1233
- 22.11 Elektrophile Substitution durch Arendiazonium-Salze: Azokupplung 1237

Kapitel 23 Esterenolate und die Claisen-Kondensation 1257

- 23.1 β -Dicarbonylverbindungen: Claisen-Kondensationen 1258
- 23.2 β -Dicarbonylverbindungen als Zwischenstufen in der Synthese 1268
- 23.3 Reaktionen von β -Dicarbonyl-Anionen: Die Michael-Addition 1274
- 23.4 Acyl-Anion-Äquivalente: Synthese von α -Hydroxyketonen 1277

Kapitel 24 Kohlenhydrate 1297

- 24.1 Die Namen und Formeln der Kohlenhydrate 1297
- 24.2 Konformationen und cyclische Formen von Zuckern 1302
- 24.3 Anomere einfacher Zucker: Mutarotation der Glucose 1308
- 24.4 Polyfunktionelle Chemie der Zucker: Oxidation zu Carbonsäuren 1310
- 24.5 Oxidative Spaltung von Zuckern 1312
- 24.6 Reduktion von Monosacchariden zu Alditolen 1314
- 24.7 Kondensationsreaktionen von Carbonylgruppen mit Aminderivaten 1315
- 24.8 Bildung von Estern und Ethern: Glycoside 1316
- 24.9 Schrittweiser Auf- und Abbau von Zuckern 1320
- 24.10 Relative Konfiguration der Aldosen: Eine Übung zur Strukturbestimmung 1324
- 24.11 Komplexe Zucker in der Natur: Disaccharide 1327
- 24.12 Polysaccharide und andere Zucker in der Natur 1332

Kapitel 25 Heterocyclen 1353

- 25.1 Die Nomenklatur der Heterocyclen 1356
- 25.2 Nicht aromatische Heterocyclen 1358
- 25.3 Strukturen und Eigenschaften aromatischer Heterocyclopentadiene 1362
- 25.4 Reaktionen der aromatischen Heterocyclopentadiene 1367
- 25.5 Struktur und Darstellung von Pyridin, einem Azabenzol 1372
- 25.6 Reaktionen des Pyridins 1378
- 25.7 Chinolin und Isochinolin: Die Benzopyridine 1381
- 25.8 Alkaloide: Physiologisch wirksame Heterocyclen in der Natur 1385

Kapitel 26 Aminosäuren, Peptide und Proteine 1405

- 26.1 Konstitutionen und Eigenschaften der Aminosäuren 1406
- 26.2 Synthese von Aminosäuren: Eine Kombination aus Amin- und Carbonsäurechemie 1413
- 26.3 Synthese enantiomerenreiner Aminosäuren 1416
- 26.4 Peptide und Proteine: Oligomere und Polymere von Aminosäuren 1419
- 26.5 Bestimmung der Primärstruktur von Polypeptiden: Sequenzanalyse 1428
- 26.6 Synthese von Polypeptiden: Eine Herausforderung für die Schutzgruppenchemie 1435
- 26.7 Die Merrifield-Festphasen-Peptid-Synthese 1439
- 26.8 Polypeptide in der Natur: Sauerstofftransport durch die Proteine Myoglobin und Hämoglobin 1441
- 26.9 Die Biosynthese der Proteine: Nucleinsäuren 1443
- 26.10 Protein-Synthese über die RNA 1450
- 26.11 DNA-Sequenzierung und -Synthese: Ecksteine der Gentechnologie 1452

Glossar 1479**Lösungen zu den Übungen** 1489**Stichwortverzeichnis** 1577

