Inhalt

A Einführung in die Laboratoriumstechnik

1. Hilfsmittel und Methoden zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen	1
1.1. Glassorten und -verbindungen	1
1.2. Arbeitsgefäße	3
1.3. Kühler	3
1.4. Standardapparaturen für organisch-chemische Reaktionen	5
1.5. Rühren und Schütteln	8
1.5.1. Rührertypen	8
1.5.2. Führungen und Abdichtungen	9
1.5.3. Antrieb	10
1.5.4. Schütteln	10
1.6. Dosieren und Einleiten von Gasen	10
1.7. Heizen und Kühlen	13
1.7.1. Wärmequellen, Wärmeübertragung, Wärmebäder	13
1.7.2. Erhitzen brennbarer Flüssigkeiten	16
1.7.3. Kühlmittel	16
1.8. Arbeiten unter Druck	17
1.8.1. Bombenrohre	18
1.8.2. Autoklaven	18
1.8.3. Druckgasflaschen	19
1.9. Arbeiten unter vermindertem Druck	20
1.9.1. Vakuumerzeugung	21
1.9.2. Vakuummessung	23
1.9.3. Arbeiten unter Vakuum	24
1.10. Trocknen	25
1.10.1. Trocknen von Gasen	26
1.10.2. Trocknen von Flüssigkeiten	27
1.10.3. Trocknen von Feststoffen	28
1.10.4. Gebräuchliche Trockenmittel	28
1.11. Arbeiten im Mikromaßstab	30
2. Trennverfahren	34
2.1. Filtrieren und Zentrifugieren	34
2.2. Kristallisieren	36
2.2.1. Wahl des Lösungsmittels	36
2.2.2. Durchführung des Umkristallisierens	37

2.2.3.	Kristallisation aus der Schmelze	38
2.3.	Destillation und Rektifikation	39
2.3.1.	Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck	39
2.3.2.	Einfache Destillation	40
2.3.2.1.	Physikalische Grundlagen des Trennvorgangs	40
2.3.2.2.	Durchführung einer einfachen Destillation	41
2.3.2.3.	Abdestillieren von Lösungsmitteln	45
2.3.3.	Rektifikation	46
2.3.3.1.	Physikalische Grundlagen der Rektifikation	46
2.3.3.2.	Durchführung der Rektifikation	50
2.3.4.	Wasserdampfdestillation	54
2.3.5.	Azeotrope Destillation	56
2.4.	Sublimation	57
2.5.	Extraktion und Verteilung	58
2.5.1.	Extraktion von Feststoffen	59
2.5.1.1.	Einmalige einfache Extraktion	59
2.5.1.2.	Wiederholte einfache Extraktion	59
2.5.2.	Extraktion von Flüssigkeiten	60
2.5.2.1.	Ausschütteln von Lösungen bzw. Suspensionen	60
2.5.2.2.	Perforation	61
2.5.3.	Multiplikative Verteilung	63
2.6.	Adsorption	64
2.6.1.	Entfärben von Lösungen	65
2.7.	Chromatographie	65
2.7.1.	Dünnschichtchromatographie	67
2.7.2.	Säulenflüssigchromatographie	70
2.7.3.	Hochdruckflüssigchromatographie	72
2.7.4.	Gaschromatographie	74
3.	Bestimmung physikalischer Eigenschaften organischer Verbindungen	77
3.1.	Schmelztemperatur	77
3.1.1.	Bestimmung der Schmelztemperatur in der Kapillare	78
3.1.2.	Mikroschmelztemperaturbestimmung auf dem Heiztisch	80
3.2.	Siedetemperatur	80
3.3.	Refraktometrie	82
3.4.	Polarimetrie	83
3.5.	Optische Spektroskopie	84
3.5.1.	UV-VIS-Spektroskopie	86
3.5.2.	Infrarotspektroskopie	91
3.6.	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	99
3.6.1.	¹ H-NMR-Spektroskopie	101
3.6.2.	¹³ C-NMR-Spektroskopie	106
3.7.	Massenspektroskopie	111
3.8.	Hinweise zur Strukturaufklärung mit Hilfe spektroskopischer Methoden	120
4.	Aufbewahrung von Chemikalien, Entsorgung gefährlicher Abfälle	120
4.1.	Aufbewahrung von Chemikalien	120
4.2.	Abfälle und ihre Entsorgung	122
5.	Die erste Ausrüstung	123
6.	Literaturhinweise	125

B Organisch-chemische Literatur. Protokollführung

1. Originalliteratur	129
1.1. Fachzeitschriften	129
1.2. Patentschriften	130
2. Zusammenfassungen und Übersichten	131
3. Referierende Literatur	132
3.1. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie	132
3.2. Referateorgane	133
3.3. Schnellreferatedienste	134
4. Tabellenbücher	135
5. Nomenklaturrichtlinien	135
6. Durchführung einer Recherche	138
6.1. Recherche über eine definierte chemische Verbindung	138
6.1.1. Vollständige Literaturrecherche	138
6.1.2. Suche nach einer günstigen Darstellungsmöglichkeit	139
6.2. Recherche über Verbindungsklassen	139
6.3. Computergestützte Recherche	140
6.3.1. Suche nach chemischen Verbindungen und ihrer Synthese	142
6.3.2. Struktur-Recherchen	143
6.3.3. Recherche von chemischen Reaktionen	144
7. Protokollführung	144
8. Literaturhinweise	145

C Einige allgemeine Grundlagen

1. Klassifizierung organisch-chemischer Reaktionen	146
2. Energieänderungen bei chemischen Reaktionen	147
3. Zum zeitlichen Ablauf organisch-chemischer Reaktionen	151
3.1. Folgereaktionen	151
3.2. Konkurrenzreaktionen	152
3.3. Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktivität	153
3.4. Katalyse	154
4. Säure-Base-Reaktionen	155
5. Einflüsse von Substituenten auf die Elektronendichteverteilung und die Reaktivität organische Moleküle	158
5.1. Polare Effekte von Substituenten	158
5.2. Quantitative Behandlung von polaren Substituenteneffekten. Hammett-Gleichung	161
5.3. Sterische Effekte	164

6. Zur störungstheoretischen Behandlung der chemischen Reaktivität	164
7. Stereoisomerie	168
7.1. Konformation	168
7.2. cis-trans-Isomerie	170
7.3. Chiralität und Stereoisomerie	172
7.3.1. Enantiomerie	172
7.3.2. Diastereomerie	173
7.3.3. Synthese chiraler Verbindungen	175
7.3.3.1. Racematspaltung	175
7.3.3.2. Stereoselektive Synthese	176
8. Literaturhinweise	177

D Organisch-präparativer Teil

Zur Benutzung der Arbeitsvorschriften und Tabellen	180
--	-----

1. Radikalische Substitution	182
1.1. Erzeugung und Stabilität von Radikalen	182
1.2. Reaktionen und Lebensdauer von Radikalen. Radikalkettenreaktionen	184
1.3. Reaktivität und Selektivität bei radikalischen Substitutionen	186
1.4. Radikalische Halogenierungen	190
1.4.1. Chlorierung	190
Photochlorierung von Aromaten in der Seitenkette 191 – Chlorierung von Kohlenwasserstoffen mit Sulfurylchlorid 193	
1.4.2. Bromierung	194
Photobromierung von Alkylaromaten in der Seitenkette 195 – Bromierungen mit N-Brom-succinimid in Allylstellung 197	
1.5. Peroxygenierung	198
Hydroperoxide aus Kohlenwasserstoffen 199	
1.6. Weitere radikalische Substitutionsreaktionen	200
1.7. Literaturhinweise	202
2. Nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom	203
2.1. Allgemeiner Verlauf und Mechanismus der Reaktion	203
2.1.1. Monomolekulare nukleophile Substitution (S_N1)	205
2.1.2. Bimolekulare nukleophile Substitution (S_N2)	206
2.2. Faktoren, die den Verlauf nukleophiler Substitutionen beeinflussen	207
2.2.1. Reaktivität des Substrats RX	207
2.2.2. Nukleophile von Reagenzien	211
2.3. Zur Regioselektivität ambifunktioneller Nukleophile	214
2.4. Reaktionsbedingungen nukleophiler Substitutionen mit anionischen Nukleophilen	215
2.4.1. Möglichkeiten der Reaktionsführung	215
2.4.2. Phasentransferkatalyse	216
2.5. Nukleophile Substitution an Alkoholen und Ethern.	218
2.5.1. Ersatz der Hydroxylgruppe in Alkoholen durch anorganische Säurereste.	218
Veresterung von Alkoholen mit Bromwasserstoffsäure 220 – Iodalkanen aus Alkohol, Iod und rotem Phosphor 222	
2.5.2. Saure Veretherung von Alkoholen. Etherspaltung	223

2.6.	Nukleophile Substitution an Alkylhalogeniden, Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten	225
2.6.1.	Hydrolyse	225
	Hydrolyse von Benzylidendihalogeniden in konzentrierter Schwefelsäure 226	
2.6.2.	Synthese von Ethern aus Alkoholaten bzw. Phenolaten	228
	Veretherung von Phenolen mit Dimethylsulfat 228 – Veretherung von Alkoholen und Phenolen mit Alkylhalogeniden, Alkyl-p-toluensulfonaten oder Dimethylsulfat (Williamson-Synthese) 230	
2.6.3.	Synthese von Carbonsäureestern	231
	Benzoessäureester (Phasentransferkatalyse) 232	
2.6.4.	Alkylierung von Ammoniak und Aminen	233
	α -Amino-carbonsäuren aus α -Halogen-carbonsäuren 235	
2.6.5.	Alkylierung von Phosphorverbindungen	236
2.6.5.1.	Alkylierung von tertiären Phosphinen	236
	Alkyltriphenylphosphoniumsalze 236	
2.6.5.2.	Michaelis-Arbuzov-Reaktion	236
	Alkylphosphonsäurediethylester 237	
2.6.6.	Alkylierung von Schwefelverbindungen	238
	Symmetrische Dialkylsulfide 238 – Thiole über S-Alkylthiouroniumsalze 240	
2.6.7.	Synthese von Alkylhalogeniden durch Finkelstein-Reaktion	241
	Alkylfluoride aus Alkyltosylaten 241	
2.6.8.	Darstellung von Nitroalkanen durch nukleophile Substitution	242
	Nitroalkane 243	
2.6.9.	Darstellung von Alkylcyaniden (Kolbe-Nitrilsynthese)	244
	Nitrile 245	
2.7.	Nukleophile Substitution an substituierten Silanen	247
	Trimethylsilylierung von Amino- und Hydroxyverbindungen 248	
2.8.	Literaturhinweise	249
3.	Eliminierung unter Bildung von C—C-Mehrfachbindungen	251
3.1.	Ionische α,β -Eliminierungen	251
3.1.1.	Substitution und Eliminierung als Konkurrenzreaktionen. Mechanismus ionischer Eliminierungen	252
3.1.1.1.	Monomolekulare Eliminierung	253
3.1.1.2.	Bimolekulare Eliminierung	255
3.1.2.	Einfluß der Molekularität und der allgemeinen räumlichen Verhältnisse auf die Richtung der Eliminierung	256
3.1.3.	Stereoelektronische Verhältnisse und Richtung der Eliminierung. Sterischer Verlauf von Eliminierungen	258
3.1.4.	Eliminierung von Wasser aus Alkoholen (Dehydratisierung) und von Alkoholen aus Ethern	261
	Dehydratisierung von sekundären und tertiären Alkoholen und von Aldoladdukten in Gegenwart von Säuren in flüssiger Phase 262 – Katalytische Dehydratisierung von Alkoholen 264 – Enolether aus Acetalen durch Eliminierung von Alkohol 266	
3.1.5.	Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden	267
	Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden mit Dicyclohexylethylamin 269 – Dehydrohalogenierung (Detosylierung) mit Ätzkali/Tri-glycol 269	

3.1.6.	Eliminierung von Trialkylamin aus quartären Ammoniumbasen (Hofmann-Abbau)	271
3.2.	Thermische syn-Eliminierungen Pyrolyse von Acetaten	274 272
3.3.	α,α -Eliminierung	276
3.4.	Literaturhinweise	277
4.	Addition an nichtaktivierte C—C-Mehrfachbindungen	278
4.1.	Elektrophile Addition an Olefine und Acetylene	280
4.1.1.	Mechanismus der elektrophilen Addition	280
4.1.2.	Zur Additionsrichtung und zum sterischen Verlauf elektrophiler Additionen	282
4.1.3.	Addition von Protonensäuren und Wasser an Olefine und Acetylene Hydratation von Acetylenen	286 284
4.1.4.	Addition von Halogenen und unterhalogenigen Säuren an Olefine und Acetylene Addition von Brom an Olefine und Acetylene	288 289
4.1.5.	Oxymercurierung Herstellung von Alkoholen durch Oxymercurierung	290 291
4.1.6.	Epoxidierung und Hydroxylierung Epoxidierung von Olefinen	291 292
4.1.7.	Ozonierung	296
4.1.8.	Hydroborierung Herstellung von Alkoholen durch Hydroborierung	297 297
4.1.9.	Kationische Oligomerisierung und Polymerisation	299
4.2.	Nukleophile Addition	300
4.2.1.	Anionische Polymerisation von Olefinen	300
4.2.2.	Nukleophile Addition an Acetylene Vinylierung von Alkoholen 302 – Addition von Aminen an Acetylen- dicarbonsäuredialkylester	301 303
4.3.	Radikalische Additions- und Polymerisationsreaktionen Radikalische Addition an Olefine	304 306
4.4.	Cycloadditionen	311
4.4.1.	[1 + 2]-Cycloadditionen, Addition von Carbenen Addition von Dichlorcarben an Olefine	313 313
4.4.2.	[3 + 2]-Cycloadditionen (1,3-Dipoladditionen) Synthese von 3-Phenyl- Δ^2 -1,2-oxazolin und 3-Phenyl-1,2-oxazolen durch 1,3-Dipolcycloaddition	314 315
4.4.3.	[4 + 2]-Cycloadditionen (Diensynthesen, Diels-Alder-Reaktion)	315
4.5.	Metall- und metallkomplekxkatalysierte Umsetzungen von Olefinen	318
4.5.1.	Homogenkatalysierte Reaktionen von Olefinen und Acetylenen	318
4.5.2.	Heterogenkatalysierte Hydrierung Katalytische Hydrierungen	324 326
4.6.	Literaturhinweise	331
5.	Elektrophile und nukleophile Substitution an Aromaten	334
5.1.	Elektrophile aromatische Substitution	335
5.1.1.	Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution	336
5.1.2.	Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität des Aromaten und auf den Ort der Zweitsubstitution	337

5.1.3.	Nitrierung	340
	Nitrierung von Aromaten 341	
5.1.4.	Sulfonierung	343
	Chlorsulfonierung von Aromaten 346	
5.1.5.	Halogenierung	349
	Bromierung von Aromaten mit molekularem Brom 351 – Bromierung desaktivierter Aromaten mit Dibromisocyanursäure 352	
5.1.6.	Thiocyanierung (Rhodanierung)	354
	Einführung der Thiocyanatgruppe 354	
5.1.7.	Friedel-Crafts-Alkylierung	355
	Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzen 356	
5.1.8.	Elektrophile aromatische Substitution durch Carbonylverbindungen	358
5.1.8.1.	Friedel-Crafts-Acylierung	359
	Friedel-Crafts-Acylierungen mit Säurechloriden 361	
5.1.8.2.	Gattermann-Synthesen	363
5.1.8.3.	Vilsmeier-Synthese	363
	Vilsmeier-Formylierung 364	
5.1.8.4.	Elektrophile Substitution durch Formaldehyd	366
	Chlormethylierung von Aromaten 367	
5.1.8.5.	Sauer katalysierte Reaktionen von Aromaten mit anderen Aldehyden und Ketonen	369
5.1.8.6.	Carboxylierungen	370
	Carboxylierung von Phenolen 371	
5.1.9.	Nitrosierung	372
5.2.	Nukleophile aromatische Substitution	373
5.2.1.	Nukleophile Substitution an aktivierten Aromaten	373
5.2.2.	Nukleophile Substitution an nichtaktivierten Aromaten	377
5.3.	Literaturhinweise	379
6.	Oxidation und Dehydrierung	381
6.1.	Allgemeine Gesetzmäßigkeiten	381
6.2.	Oxidation von Methyl- und Methylengruppen	385
6.2.1.	Oxidation von Alkylaromaten zu aromatischen Carbonsäuren	386
	Arencarbonsäuren aus Alkylaromaten (Phasentransferkatalyse) 387 – Autoxidation von kernsubstituierten Toluenen zu kernsubstituierten Benzoensäuren 388	
6.2.2.	Oxidation von Alkylaromaten zu Aldehyden und Ketonen	390
6.2.3.	Oxidation von aktivierten Methyl- und Methylengruppen in Carbo- nylverbindungen	391
6.2.3.1.	Oxidation mit Selendioxid	391
	Arylglyoxale und 1,2-Diketone 391	
6.2.3.2.	Willgerodt-Reaktion	392
	Thiocarbonsäuremorpholide 393 – 2-Amino-thiophen- 3-carbonsäurederivate 394	
6.3.	Oxidation von primären und sekundären Alkoholen und Aldehyden	395
6.3.1.	Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen	395
	Oxidation sekundärer Alkohol zu Ketonen mit Dichromat 396 – Oxi- dation von Alkoholen und Aldehyden mit Natriumhypochlorit 397 – Oxidation von Alkoholen mit Dimethylsulfoxid/Oxalyldichlorid (Swern-Oxidation) 399	

6.3.2.	Katalytische Dehydrierung von primären und sekundären Alkoholen zu Carbonylverbindungen	400
	Katalytische Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen 400	
6.3.3.	Oxidation von primären Alkoholen und Aldehyden zu Carbonsäuren. Carbonsäuren aus primären Alkoholen und Olefinen unter Phasentransferkatalyse 403	402
6.4.	Chinone durch Oxidation	404
6.4.1.	Chinone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen	404
	Chinone aus Kohlenwasserstoffen mit Chromsäureanhydrid 405	
6.4.2.	Chinone aus substituierten Aromaten	406
6.4.3.	Chinonimine durch oxidative Kupplung	408
	Azofarbstoffe durch oxidative Kupplung 409	
6.5.	Oxidationen unter C—C-Spaltung	410
6.5.1.	Oxidation von C—C-Mehrfachbindungen	411
6.5.2.	Glycolspaltung	412
6.5.3.	Oxidative Spaltung von sekundären Alkoholen und Ketonen	414
	Oxidation von Methylketonen mit Hypobromit (Haloformreaktion) 414	
6.6.	Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Hydroaromaten	416
	Katalytische Dehydrierung von Hydroaromaten in der Gasphase 416 – Dehydrierung mit Schwefel 418	
6.7.	Literaturhinweise	421
7.	Reaktionen von Carbonylverbindungen	424
7.1.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Basen	426
7.1.1.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Aminoverbindungen	430
	Enamine 431	
7.1.2.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Wasser und Alkoholen	435
	Diethylacetale 436 – Ethylenacetale 437	
7.1.3.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen zu Thioacetalen und Bisulfitaddukten	439
7.1.4.	Reaktionen von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten mit Basen	439
7.1.4.1.	Darstellung von Estern durch Alkohololyse von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten	441
	Veresterung von Carbonsäuren 442 – Essigsäureester aus Acetanhydrid 444	
7.1.4.2.	Darstellung von Säureamiden durch Aminolyse von Carbonsäuren und ihren Derivaten	447
	3-Amino-1-aryl-pyrazol-5-one 449	
7.1.4.3.	Hydrolyse von Carbonsäurederivaten	453
	Hydrolyse von substituierten Malonsäurediethylestern 454 – Ketonspaltung von β -Oxo-carbonsäureestern 455 – Decarboxylierung substituierter Malonsäuren 456	
7.1.4.4.	Acidolyse von Carbonsäuren und ihren Derivaten	458
	Carbonsäurechloride 462	
7.1.5.	Addition von Basen an Nitrile	463
	Hydrolyse von Nitrilen 463	
7.1.6.	Addition von Basen an spezielle Carbonylverbindungen	466
	Isocyanate 467	

7.1.7.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch Metalle und katalytisch angeregten Wasserstoff. Wolff-Kizhner-Reduktion	469
7.1.7.1.	Katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen	470
	Katalytische Hydrierung von Ketonen, Aldehyden, Nitrilen, Oximen und Azomethinen 471 – Katalytische reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen 473	
7.1.7.2.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch unedle Metalle Bouveault-Blanc-Reduktion von Estern und Nitrilen 476	474
7.1.7.3.	Wolff-Kizhner-Reduktion	478
	Wolff-Kizhner-Reduktion von Ketonen 479	
7.1.8.	Thionierung von Carbonylverbindungen	481
	Thiocarbonsäureamide 481	
7.2.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit CH-aciden Verbindungen	483
7.2.1.	Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone	486
	α -Hydroxy-carbonitrile (Cyanhydrine) 486 – α -Aminosäuren 488	
7.2.2.	Ethinylierung von Carbonylverbindungen	489
	Ethinylierung von Ketonen 489	
7.2.3.	Aldolreaktion	491
	Aldolisierungen 491 – 2,3-Epoxy-propannitrile 498	
7.2.4.	Acyloinkondensation und Umpolung	499
	Acyloinkondensation aromatischer Aldehyde 499	
7.2.5.	Knoevenagel-Reaktion	501
	Knoevenagel-Cope- und Knoevenagel-Doebner-Reaktion 502	
7.2.6.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Alkylphosphonsäureestern und Alkyldenphosphoranen	505
7.2.6.1.	Wittig-Horner-Emmons-Reaktion	505
	Wittig-Horner-Emmons-Reaktion mit Benzylphosphonsäurediethylester 505	
7.2.6.2.	Wittig-Reaktion	506
	Olefine durch Wittig-Reaktion 508	
7.2.7.	Mannich-Reaktion	509
7.2.8.	Esterkondensation	512
	Esterkondensation und Glycidestersynthese nach Darzens 515 – Decarbonylierung von Oxobernsteinsäure- und 2,4-Dioxo-carbonsäureestern 518 – Kondensation von Orthoameisensäuretriethylester mit methylenaktiven Verbindungen 519	
7.2.9.	Esterspaltung und Säurespaltung von β -Dicarbonylverbindungen	520
	Esterspaltung von Acylacetessigestern 521 – Säurespaltung von α -Acyl-ketonen 521	
7.2.10.	Umsetzung von Carbonsäurechloriden und Heterocumulenen mit CH-aciden Verbindungen (Acylierung CH-acider Verbindungen)	522
7.2.10.1.	Reaktion von Carbonsäurechloriden mit β -Dicarbonylverbindungen	522
	Acylierung von β -Dicarbonylverbindungen 523	
7.2.10.2.	Addition von CH-aciden Verbindungen an Heterocumulene	524
	Addition von Heterocumulenen an methylenaktive Verbindungen 525	
7.2.11.	Polymethinkondensation	526
	Herstellung von Tri- und Pentamethin-cyaninen 527	
7.3.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Kryptobasen	528

7.3.1.	Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion und Oppenauer-Oxidation Reduktion von Ketonen und Aldehyden nach Meerwein-Ponndorf- Verley 530	529
7.3.2.	Reaktionen nach Cannizzaro und Claisen-Tishchenko Gekreuzte Cannizzaro-Reaktion 533	532
7.3.3.	Leuckart-Wallach-Reaktion Leuckart-Wallach-Reaktion mit Aldehyden 535	534
7.3.4.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch komplexe Hydride . . Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid 537	535
7.3.5.	Enzymatische Reduktion	539
7.3.6.	Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen Alkohole und Carbonsäuren über Grignard-Verbindungen 543	540
7.4.	Reaktionen vinyloger Carbonylverbindungen und anderer vinyloger Systeme	547
7.4.1.	Reaktionen vinyloger Elektronenakzeptorverbindungen – α , β -unge- sättigten Carbonylverbindungen	548
7.4.1.1.	Addition von Aminen an vinyloge Carbonylverbindungen . Chinoline nach Skraup 551	549
7.4.1.2.	Addition von Wasser, Halogenwasserstoff, Schwefelwasser- stoff, Alkoholen und Thiolen an vinyloge Carbonylverbin- dungen Addition von Halogenwasserstoff an vinyloge Carbonylver- bindungen 552	551
7.4.1.3.	Addition von CH-aciden Verbindungen an vinyloge Carbo- nylverbindungen (Michael-Addition) Michael-Addition 554 – N-substituierte 5-Hydroxy-indol- 2,3-dicarbon säuredimethylester 558	553
7.4.1.4.	Addition von Säureamiden an vinyloge Carbonylverbindun- gen	558
7.4.1.5.	Substitutionsreaktionen an vinylogen Carbonylverbindun- gen 3-Amino-pyrazol-4-carbonsäurederivate 560	559
7.4.2.	Reaktionen vinyloger Elektronendonoreverbindungen – Enolate, Enole, Enoether, Enamine	561
7.4.2.1.	Alkylierung von Carbonylverbindungen Alkylierung von β -Dicarbonylverbindungen 563 – Alkylie- rung von Benzylcyaniden unter Phasentransferbedingun- gen 565	562
7.4.2.2.	Halogenierung von Carbonylverbindungen α -Bromcarbonsäuren 567 – Phenacylbromide 568	566
7.4.2.3.	Acylierung und Alkylierung von Enaminen β -Diketone durch Acylierung von Enaminen 570	569
7.5.	Literaturhinweise	571

8.	Reaktionen weiterer heteroanaloger Carbonylverbindungen	577
8.1.	Reduktion von Nitroverbindungen und Nitrosoverbindungen Katalytische Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen 581	579
8.2.	Reaktionen der salpetrigen Säure	583
8.2.1.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit Aminoverbindungen Lösungen diazotierter aromatischer Amine 586	584
8.2.2.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit Alkoholen (Veresterung) . .	587
8.2.3.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit CH-aciden Verbindungen . .	588

8.3.	Reaktionen der Diazoniumsalze	589
8.3.1.	Verkochung und Reduktion	589
	Verkochung von Diazoniumsalzlösungen zu Phenolen 590 – Arylhydrazine 591	
8.3.2.	Sandmeyer-Reaktionen	592
	Chlor- und Bromarene und aromatische Nitrile nach Sandmeyer 593	
8.3.3.	Azokupplung, Azofarbstoffe	594
	Azokupplung 596	
8.4.	Aliphatische Diazoverbindungen	599
8.4.1.	Darstellung von Diazoalkanen	599
8.4.2.	Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen	600
	8.4.2.1. Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Protonensäuren	600
	Methylierung von Carbonsäuren und Phenolen mit Diazomethan 601	
	8.4.2.2. Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Carbonylverbindungen	602
	Diazoketone und deren Überführung in Halogenketone 603	
8.5.	Reaktionen der Sulfonsäurederivate	604
	Thiophenole 605 – p-Toluensulfonsäurealkylester 606 – Sulfonsäureamide 608	
8.6.	Literaturhinweise	609
9.	Umlagerungen	610
9.1.	[1,2]-Umlagerungen	611
9.1.1.	Nukleophile [1,2]-Umlagerungen am Kohlenstoffatom	613
	9.1.1.1. Pinacolon-Umlagerung	613
	9.1.1.2. Wagner-Meerwein-Umlagerung	615
	9.1.1.3. Wolff-Umlagerung	616
	Carbonsäureester aus Diazoketonen 617	
9.1.2.	Umlagerungen am Stickstoffatom	618
	9.1.2.1. Hofmann-Abbau	619
	Amine aus Säureamiden 619	
	9.1.2.2. Curtius-Abbau	620
	Isocyanate aus Carbonsäuren 620	
	9.1.2.3. Schmidt-Reaktion	621
	9.1.2.4. Beckmann-Umlagerung	623
9.1.3.	Umlagerungen am Sauerstoffatom	624
9.2.	[3,3]-Umlagerungen	626
	Fischer-Indolsynthese 628	
9.3.	Literaturhinweise	629
E Identifizierung organischer Substanzen		
1.	Vorproben und Prüfung auf funktionelle Gruppen	631
1.1.	Vorproben	632
	1.1.1. Äußere Erscheinung der Substanz	632
	1.1.2. Bestimmung physikalischer Konstanten	633
	1.1.3. Brenn- und Glühprobe	633
	1.1.4. Nachweis der Elemente	633

1.1.5.	Bestimmung der Löslichkeit	635
1.1.6.	Ablaufplan für die chemische Identifizierung unter besonderer Berücksichtigung der Vorproben	636
1.2.	Prüfung auf funktionelle Gruppen	637
1.2.1.	Hinweise auf ungesättigte Verbindungen	637
1.2.1.1.	Umsetzung mit Brom	637
1.2.1.2.	Umsetzung mit Permanganat	637
1.2.2.	Hinweise auf Aromaten	638
1.2.2.1.	Umsetzung mit Salpetersäure	638
1.2.2.2.	Umsetzung mit Chloroform und Aluminiumchlorid	638
1.2.3.	Hinweis auf stark reduzierende Substanzen (Umsetzung mit ammoniakalischer Silbersalzlösung)	638
1.2.4.	Hinweise auf Aldehyde und Ketone	639
1.2.4.1.	Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin	639
1.2.4.2.	Umsetzung mit Fehlingscher Lösung	639
1.2.4.3.	Umsetzung mit fuchsinschwefliger Säure (Schiffsches Reagens)	639
1.2.5.	Hinweise auf Alkohole, Phenole, Enole	639
1.2.5.1.	Umsetzung mit Cerammoniumnitrat-Reagens	640
1.2.5.2.	Umsetzung mit Eisen(III)-chlorid	640
1.2.5.3.	Umsetzung mit Kupfer(II)-Salzen	640
1.2.5.4.	Umsetzung mit Zinkchlorid/Salzsäure (Lukas-Reagens)	640
1.2.5.5.	Umsetzung mit Deniges-Reagens	641
1.2.6.	Iodoformprobe (Umsetzung mit Natriumhypoiodid)	641
1.2.7.	Hinweise auf alkalisch verseifbare Verbindungen	641
1.2.7.1.	Umsetzung mit wäßriger Natronlauge (Rojahn-Probe)	641
1.2.7.2.	Umsetzung mit Hydroxylamin (Hydroxamsäuretest)	642
1.2.7.3.	Umsetzung mit konzentrierter Kalilauge	642
1.2.8.	Hinweise auf Amine	642
1.2.8.1.	Umsetzung mit Chloroform (Isocyanidprobe)	642
1.2.8.2.	Umsetzung mit salpetriger Säure	643
1.2.8.3.	Umsetzung mit Ninhydrin	643
1.2.9.	Hinweise auf Nitro- und Nitrosoverbindungen	643
1.2.9.1.	Umsetzung mit Zink und Ammoniumchlorid	643
1.2.9.2.	Umsetzung der aci-Form mit Eisen(III)-chlorid	643
1.2.9.3.	Umsetzung der aci-Form mit salpetriger Säure	644
1.2.10.	Hinweis auf hydrolysierbare Halogen	644
1.2.11.	Hinweis auf Thiole und Thiophenole	644
1.2.11.1.	Umsetzung mit Schwermetallsalzen	644
1.2.11.2.	Umsetzung mit salpetriger Säure	644
1.2.11.3.	Umsetzung mit Dinatrium-pentacyano-nitrosylferrat(III) (Nitroprussidnatrium)	645
2.	Derivate und Spektren	645
2.1.	Carbonylverbindungen	645
2.1.1.	Aldehyde und Ketone	645
2.1.1.1.	Darstellung der Phenylhydrazone	646
2.1.1.2.	Darstellung der Semicarbazone	646
2.1.1.3.	Darstellung des Dimedonderivats	646
2.1.1.4.	Äquivalentmassebestimmung durch Oximtitration	646
2.1.2.	Chinone	646

	2.1.2.1. Darstellung der Semicarbazone	646
	2.1.2.2. Darstellung der Hydrochinondiacetate	646
	2.1.3. Monosaccharide	648
	2.1.4. Acetale	648
2.2.	Alkohole	654
	2.2.1. Primäre und secundäre Alkohole	654
	2.2.1.1. Darstellung der Nitrobenzoesäureester	654
	2.2.1.2. Darstellung der Halbest. der 3-Nitro-phthalsäure	654
	2.2.1.3. Darstellung der Urethane	654
	2.2.2. Tertiäre Alkohole	654
	2.2.2.1. Darstellung der S-Alkyl-thiuroniumpikrate	654
	2.2.2.2. Äquivalentmassebestimmung	654
2.3.	Amine	657
	2.3.1. Darstellung der Benzamide	657
	2.3.2. Darstellung der Benzen- und Toluensulfonamide und Hinsberg-Trennung	657
	2.3.3. Darstellung der Phenylthioharnstoffe	657
	2.3.4. Darstellung der Methiodide und Methotosylate	657
	2.3.5. Darstellung der Pikrate, Pikrolonate und Styphnate	657
	2.3.6. Äquivalentmassebestimmung	658
2.4.	Aminosäuren	662
	2.4.1. Darstellung der Benzamide	662
	2.4.2. Darstellung der Phenylharnstoffe	662
	2.4.3. Papierchromatographie	662
2.5.	Carbonsäuren	664
	2.5.1. Darstellung der p-Brom- und p-Phenyl-phenacylester	664
	2.5.2. Darstellung der Carbonsäureamide	664
	2.5.3. Darstellung der Carbonsäure-N-benzyl-amide	664
	2.5.4. Darstellung der Carbonsäureanilide	664
	2.5.5. Äquivalentmassebestimmung	665
2.6.	Carbonsäureamide und Nitrile	668
	2.6.1. Darstellung der Carbonsäuren	668
	2.6.2. Darstellung der Amine (Bouveault-Blanc-Reduktion)	668
2.7.	Carbonsäureester	669
	2.7.1. Darstellung der Carbonsäuren und Alkohole	669
	2.7.2. Darstellung der 3,5-Dinitro-benzoesäureester	669
	2.7.3. Darstellung der Carbonsäureamide	669
2.8.	Ether	670
	2.8.1. Etherspaltung mit Iodwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffsäure	670
	2.8.2. Etherspaltung mit Zinkchlorid/3,5-Dinitro-benzoylchlorid	670
2.9.	Halogenkohlenwasserstoffe	671
	2.9.1. Darstellung der Carbonsäureanilide	671
	2.9.2. Darstellung der S-Alkyl-thiuroniumpikrate	672
2.10.	Kohlenwasserstoffe	673
	2.10.1. Alkane und Cycloalkane	673
	2.10.2. Aromatische Kohlenwasserstoffe	673
	2.10.2.1. Darstellung der Sulfonamide	674
	2.10.2.2. Darstellung der o-Aroyl-benzoesäuren	674
	2.10.2.3. Darstellung der Nitroderivate	674
	2.10.2.4. Darstellung der Pikrinsäureaddukte	674
	2.10.2.5. Oxidation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure	674

2.10.3. Alkene und Alkine	674
2.10.3.1. Überführung in die Carbonylverbindungen (2,4-Dinitrophenylhydrazone)	674
2.10.3.2. Hydratation von Acetylderivaten	674
2.11. Nitro- und Nitrosoverbindungen	678
2.11.1. Darstellung der Amine mit Zinn/Salzsäure	678
2.11.2. Darstellung der Amine mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel	678
2.12. Phenole	678
2.12.1. Darstellung der Benzoate	678
2.12.2. Darstellung der Urethane	678
2.12.3. Darstellung der Bromphenole	678
2.12.4. Darstellung der Aryloxyessigsäuren	678
2.13. Sulfonsäuren	680
2.13.1. Darstellung der S-Benzyl-thiuroniumsulfonate	680
2.13.2. Darstellung der Sulfonamide	680
2.13.3. Äquivalentmassebestimmung	681
2.14. Thiole und Thiophenole	681
2.14.1. Darstellung der 3,5-Dinitro-thiobenzoate	681
2.14.2. Darstellung der 2,4-Dinitro-phenylsulfide und deren Oxidation zu Sulfonen	681
2.14.3. Äquivalentmassebestimmung	682
3. Trennung von Gemischen	683
4. Aufgaben zur Identifizierung und Trennung organisch-chemischer Verbindungen	683
5. Literaturhinweise	684
F Eigenschaften, Reinigung und Darstellung wichtiger Reagenzien, Lösungsmittel und Hilfsstoffe (Reagenzienanhang)	685
Literaturhinweise	708
G Eigenschaften gefährlicher Stoffe (Gefahrstoffanhang)	709
Literaturhinweise	721
Register	722

Maßnahmen zur Ersten Hilfe im Labor: vorderer innerer Buchdeckel

Bezeichnung besonderer Gefahren (R-Sätze) – Sicherheitsratschläge für gefährliche Chemikalien (S-Sätze): hinterer innerer Buchdeckel

Beilage

- Abb. A. 47: Abhängigkeit der Siedetemperatur flüssiger organischer Verbindungen vom Druck
- Tab. A. 180: IR-, UV-, NMR- und MS-spektroskopische Daten wichtiger Strukturelemente organischer Verbindungen
- Ablaufplan für die chemische Identifizierung einer Kohlenstoffverbindung unter besonderer Berücksichtigung der Vorproben