

*Harold Hart, Leslie E. Craine, David J. Hart und
Christopher M. Hadad*

Organische Chemie

Übersetzt von Nicole Kindler

Dritte, vollständig überarbeitete
und aktualisierte Auflage



WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Inhalt

Bildnachweis XIV

Vorwort zur zwölften englischen Auflage XV

An die Studierenden XXV

1	Bindung und Isomerie	1
1.1	Der Aufbau der Atome	2
1.2	Ionische und kovalente Bindung	4
1.2.1	Ionische Verbindungen	4
1.2.2	Die kovalente Bindung	7
1.3	Kohlenstoff und die kovalente Bindung	9
1.4	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen	10
1.5	Polare kovalente Bindungen	12
1.6	Kovalente Mehrfachbindungen	14
1.7	Wertigkeit	16
1.8	Isomerie	17
1.9	Formulierung von Strukturformeln	18
1.10	Vereinfachte Strukturformeln	21
1.11	Formale Ladung	23
1.12	Mesomerie	25
1.13	Pfeilformalismus	27
1.14	Orbitaltheorie der Bindung: Die σ -Bindung	29
1.15	sp^3 -Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms	31
1.16	Tetraedrischer Kohlenstoff: Bindungsverhältnisse in Methan	33
1.17	Klassifizierung der Moleküle nach ihrem Grundgerüst	35
1.17.1	Acyclische Verbindungen	35
1.17.2	Carbocyclische Verbindungen	36
1.17.3	Heterocyclische Verbindungen	36
1.18	Klassifizierung der Moleküle nach funktionellen Gruppen	37
2	Alkane und Cycloalkane	47
2.1	Struktur der Alkane	48
2.2	Nomenklatur organischer Verbindungen	50

2.3	IUPAC-Regeln für die Benennung von Alkanen	51
2.4	Alkyl- und Halogensubstituenten	54
2.5	Anwendung der IUPAC-Regeln	55
2.6	Alkanquellen	57
2.7	Physikalische Eigenschaften von Alkanen und nichtbindende intermolekulare Wechselwirkungen	57
2.8	Konformation von Alkanen	60
2.9	Nomenklatur und Konformation der Cycloalkane	62
2.10	<i>Cis-trans</i> -Isomerie bei Cycloalkanen	68
2.11	Zusammenfassung der Isomerieformen	70
2.12	Reaktionen der Alkane	71
2.12.1	Oxidation und Verbrennung; Alkane als Brennstoffe	71
2.12.2	Halogenierung	73
2.13	Der Radikalkettenmechanismus der Halogenierung	77
3	Alkene und Alkine	85
3.1	Definition und Einteilung	86
3.2	Nomenklatur	87
3.3	Eigenschaften der Doppelbindung	91
3.4	Das Orbitalmodell der Doppelbindung; die π -Bindung	92
3.5	<i>Cis-trans</i> -Isomerie bei Alkenen	95
3.6	Vergleich von Addition und Substitution	97
3.7	Polare Addition	98
3.7.1	Addition von Halogenen	98
3.7.2	Addition von Wasser (Hydratisierung)	99
3.7.3	Addition von Säuren	99
3.8	Addition von unsymmetrischen Verbindungen an unsymmetrische Alkene: Die Markownikow-Regel	100
3.9	Der Mechanismus der elektrophilen Addition an Alkene	103
3.10	Zur Erläuterung der Markownikow-Regel	105
3.11	Das Reaktionsgleichgewicht	107
3.12	Die Reaktionsgeschwindigkeiten	109
3.13	Hydroborierung von Alkenen	112
3.14	Addition von Wasserstoff	114
3.15	Additionen an konjugierte Systeme	115
3.15.1	Elektrophile Additionen an konjugierte Diene	115
3.15.2	Cycloadditionen an konjugierte Diene: Die Diels-Alder-Reaktion	117
3.16	Addition freier Radikale; Polyethylene	118
3.17	Oxidation von Alkenen	120
3.17.1	Oxidation mit Permanganat als Nachweismethode	120
3.17.2	Ozonolyse von Alkenen	121

3.17.3	Weitere Oxidationen von Alkenen	124
3.18	Dreifachbindungen	124
3.19	Das Orbitalmodell der Dreifachbindung	125
3.20	Additionen an Alkine	126
3.21	Acidität von Alkinen	130
4	Aromatische Verbindungen	141
4.1	Benzol	142
4.2	Die Kekuléstruktur von Benzol	144
4.3	Das Resonanzmodell von Benzol	145
4.4	Das Orbitalmodell von Benzol	146
4.5	Symbole für Benzol	147
4.6	Nomenklatur aromatischer Verbindungen	147
4.7	Die Resonanzenergie von Benzol	150
4.8	Elektrophile Substitution	152
4.9	Der Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution	153
4.9.1	Halogenierung	155
4.9.2	Nitrierung	156
4.9.3	Sulfonierung	157
4.9.4	Alkylierung und Acylierung	157
4.10	Ringaktivierende und ringdesaktivierende Substituenten	158
4.11	<i>Ortho</i> -/ <i>para</i> -dirigierende und <i>meta</i> -dirigierende Gruppen	159
4.11.1	<i>Ortho</i> -/ <i>para</i> -dirigierende Gruppen	160
4.11.2	<i>Meta</i> -dirigierende Gruppen	163
4.11.3	Einflüsse von Substituenten auf die Reaktivität	164
4.12	Dirigierende Effekte in der Synthese	165
4.13	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	166
5	Stereoisomerie	181
5.1	Chiralität und Enantiomere	182
5.2	Stereozentren; das asymmetrische Kohlenstoffatom	184
5.3	Konfiguration und R/S-Konvention	189
5.4	Die E/Z-Konvention für <i>cis-trans</i> -Isomere	194
5.5	Polarisiertes Licht und optische Aktivität	195
5.6	Eigenschaften von Enantiomeren	201
5.7	Die Fischer-Projektion	203
5.8	Verbindungen mit mehr als einem Stereozentrum; Diastereomere	205
5.9	<i>meso</i> -Verbindungen; Stereoisomere von Weinsäure	208
5.10	Stereochemie: Wiederholung der Definitionen	210
5.11	Stereochemie und chemische Reaktionen	212
5.12	Racemattrennung	215

6	Organische Halogenverbindungen; Substitution und Eliminierung 225
6.1	Nucleophile Substitution 226
6.2	Beispiele für nucleophile Substitutionen 227
6.3	Mechanismen der nucleophilen Substitution 231
6.4	Der S_N2 -Mechanismus 231
6.5	Der S_N1 -Mechanismus 235
6.6	S_N1 - und S_N2 -Mechanismus im Vergleich 238
6.7	Dehydrohalogenierung als Eliminierung; E2- und E1-Mechanismus 242
6.8	Konkurrenz von Substitution und Eliminierung 244
6.8.1	Tertiäre Halogenide 244
6.8.2	Primäre Halogenide 244
6.8.3	Sekundäre Halogenide 245
6.9	Polyhalogenierte aliphatische Verbindungen 247
7	Alkohole, Phenole und Thiole 257
7.1	Nomenklatur der Alkohole 258
7.2	Klassifizierung von Alkoholen 261
7.3	Nomenklatur von Phenolen 261
7.4	Wasserstoffbrückenbindungen in Alkoholen und Phenolen 262
7.5	Acidität und Basizität: Ein Überblick 263
7.6	Acidität von Alkoholen und Phenolen 266
7.7	Basizität von Alkoholen und Phenolen 270
7.8	Dehydratisierung von Alkoholen zu Alkenen 270
7.9	Reaktion von Alkoholen mit Halogenwasserstoffen 272
7.10	Andere Synthesen von Alkylhalogeniden aus Alkoholen 275
7.11	Vergleich von Alkoholen und Phenolen 276
7.12	Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren 276
7.13	Alkohole mit mehr als einer Hydroxylgruppe 280
7.14	Aromatische Substitution von Phenolen 281
7.15	Oxidation von Phenolen 283
7.16	Phenole als Antioxidationsmittel 283
7.17	Thiole, die Schwefelanaloga von Alkoholen und Phenolen 285
8	Ether und Epoxide 295
8.1	Nomenklatur von Ethern 296
8.2	Physikalische Eigenschaften von Ethern 297
8.3	Ether als Lösungsmittel 299
8.4	Grignard-Reagenzien: Organometallverbindungen 299
8.5	Darstellung von Ethern 302

- 8.6 Etherspaltung 305
- 8.7 Epoxide (Oxirane) 307
- 8.8 Reaktionen von Epoxiden 310
- 8.9 Cyclische Ether 311

- 9 Aldehyde und Ketone 321**
- 9.1 Nomenklatur von Aldehyden und Ketonen 322
- 9.2 Einige weit verbreitete Aldehyde und Ketone 324
- 9.3 Synthese von Aldehyden und Ketonen 326
- 9.4 Aldehyde und Ketone in der Natur 327
- 9.5 Die Carbonylgruppe 327
- 9.6 Nucleophile Addition an Carbonylgruppen:
Eine Übersicht 330
- 9.7 Addition von Alkoholen: Hemiacetale und Acetale 331
- 9.8 Addition von Wasser; Hydratisierung von
Aldehyden und Ketonen 336
- 9.9 Addition von Grignard-Verbindungen und Acetyliden 336
- 9.10 Addition von Cyanwasserstoff: Cyanhydrine 339
- 9.11 Addition von Stickstoffnucleophilen 340
- 9.12 Reduktion von Carbonylverbindungen 342
- 9.13 Oxidation von Carbonylverbindungen 343
- 9.14 Keto-Enol-Tautomerie 345
- 9.15 Acidität von α -Wasserstoffatomen; das Enolat-Anion 347
- 9.16 Deuteriumaustausch in Carbonylverbindungen 348
- 9.17 Die Aldolkondensation 350
- 9.18 Gemischte Aldolkondensation 351
- 9.19 Kommerzielle Synthesen mit Aldolkondensation 353

- 10 Carbonsäuren und ihre Derivate 361**
- 10.1 Nomenklatur von Carbonsäuren 362
- 10.2 Physikalische Eigenschaften von Carbonsäuren 365
- 10.3 Acidität und Säurekonstanten 366
- 10.4 Weshalb sind Carbonsäuren sauer? 368
- 10.5 Einfluss der Struktur auf die Säurestärke;
induktiver Effekt 369
- 10.6 Überführung von Carbonsäuren in ihre Salze 371
- 10.7 Darstellung von Carbonsäuren 372
- 10.7.1 Oxidation von primären Alkoholen und Aldehyden 372
- 10.7.2 Oxidation von aromatischen Seitenketten 372
- 10.7.3 Reaktion von Grignard-Verbindungen
mit Kohlendioxid 373
- 10.7.4 Hydrolyse von Cyaniden (Nitrilen) 374
- 10.8 Carbonsäurederivate 377
- 10.9 Ester 378
- 10.10 Darstellung von Estern; Fischer-Veresterung 379

- 10.11 Der Mechanismus der säurekatalysierten nucleophilen Acylsubstitution 380
- 10.12 Lactone 382
- 10.13 Verseifung von Estern 383
- 10.14 Ammonolyse von Estern 384
- 10.15 Reaktion von Estern mit Grignard-Verbindungen 385
- 10.16 Reduktion von Estern 386
- 10.17 Die Bedeutung aktivierter Acylgruppen 387
- 10.18 Säurehalogenide 388
- 10.19 Carbonsäureanhydride 390
- 10.20 Amide 394
- 10.21 Zusammenfassung der Carbonsäurederivate 396
- 10.22 Das α -Wasserstoffatom von Estern; Claisen-Kondensation 399

- 11 Amine und verwandte Stickstoffverbindungen 411**
 - 11.1 Einteilung und Struktur von Aminen 412
 - 11.2 Nomenklatur von Aminen 413
 - 11.3 Physikalische Eigenschaften und zwischenmolekulare Wechselwirkungen von Aminen 415
 - 11.4 Darstellung von Aminen: Alkylierung von Ammoniak und Aminen 416
 - 11.5 Darstellung von Aminen: Reduktion von Nitroverbindungen 418
 - 11.6 Basizität von Aminen 421
 - 11.7 Vergleich der Basizität und Acidität von Aminen und Amiden 424
 - 11.8 Reaktion von Aminen mit starken Säuren; Ammoniumsalze 425
 - 11.9 Chirale Amine als Reagenzien zur Racemattrennung 429
 - 11.10 Acylierung von Aminen mit Säurederivaten 430
 - 11.11 Quartäre Ammoniumsalze 431
 - 11.12 Aromatische Diazoverbindungen 432
 - 11.13 Diazokupplung; Azofarbstoffe 436

- 12 Spektroskopie und Strukturaufklärung 445**
 - 12.1 Grundlagen der Spektroskopie 447
 - 12.2 Kernresonanzspektroskopie (NMR) 449
 - 12.2.1 Messung von NMR-Spektren 450
 - 12.2.2 Chemische Verschiebungen und Signalflächen 451
 - 12.2.3 Spin-Spin-Kopplung 456
 - 12.3 ^{13}C -NMR-Spektroskopie 461
 - 12.4 Infrarotspektroskopie 465
 - 12.5 UV-VIS-Spektroskopie 471
 - 12.6 Massenspektrometrie 473

- 13 Heterocyclische Verbindungen 489**
- 13.1 Pyridin: Bindung und Basizität 490
 - 13.2 Substitutionen an Pyridin 492
 - 13.3 Andere Sechsring-Heterocyclen 495
 - 13.4 Fünfring-Heterocyclen: Furan, Pyrrol und Thiophen 499
 - 13.5 Elektrophile Substitution an Furan, Pyrrol und Thiophen 501
 - 13.6 Andere Fünfring-Heterocyclen: Azole 503
 - 13.7 Kondensierte Fünfring-Heterocyclen: Indole und Purine 506
- 14 Synthetische Polymere 515**
- 14.1 Einteilung von Polymeren 516
 - 14.2 Radikalische Kettenpolymerisation 517
 - 14.3 Kationische Kettenpolymerisation 523
 - 14.4 Anionische Kettenpolymerisation 524
 - 14.5 Stereoreguläre Polymere: Ziegler-Natta-Polymerisation 525
 - 14.6 Dienpolymere: Naturkautschuk und synthetischer Kautschuk 529
 - 14.7 Copolymere 531
 - 14.8 Polykondensation: Dacron und Nylon 533
 - 14.9 Polyurethane und andere Polykondensate 537
- 15 Lipide und Detergenzien 549**
- 15.1 Fette und Öle; Glycerintriester 550
 - 15.2 Hydrierung von Pflanzenölen 554
 - 15.3 Verseifung von Fetten und Ölen; Seife 555
 - 15.4 Wie wirken Seifen? 556
 - 15.5 Synthetische Reinigungsmittel (Syndets) 558
 - 15.6 Phospholipide 563
 - 15.7 Prostaglandine, Leukotriene und Lipoxine 564
 - 15.8 Wachse 566
 - 15.9 Terpene und Steroide 567
- 16 Kohlenhydrate 577**
- 16.1 Definitionen und Einteilungen 578
 - 16.2 Monosaccharide 579
 - 16.3 Chiralität in Monosacchariden; Fischer-Projektionsformeln und D,L-Zucker 580
 - 16.4 Cyclische Hemiacetalstrukturen von Monosacchariden 584
 - 16.5 Anomeriezentren; Mutarotation 587
 - 16.6 Pyranosen und Furanosen 588
 - 16.7 Konformationen von Pyranosen 590

16.8	Ester und Ether von Monosacchariden	591
16.9	Reduktion von Monosacchariden	592
16.10	Oxidation von Monosacchariden	593
16.11	Glykosidbildung aus Monosacchariden	594
16.12	Disaccharide	596
16.12.1	Maltose	596
16.12.2	Cellobiose	597
16.12.3	Lactose	597
16.12.4	Saccharose	598
16.13	Polysaccharide	602
16.13.1	Stärke und Glykogen	602
16.13.2	Cellulose	604
16.13.3	Sonstige Polysaccharide	607
16.14	Phosphatzucker	607
16.15	Desoxyzucker	608
16.16	Aminozucker	608
16.17	Ascorbinsäure (Vitamin C)	608
17	Aminosäuren, Peptide und Proteine	617
17.1	Natürlich vorkommende Aminosäuren	618
17.2	Säure-Base-Eigenschaften von Aminosäuren	620
17.3	Säure-Base-Eigenschaften von Aminosäuren mit mehr als einer sauren oder basischen funktionellen Gruppe	624
17.4	Elektrophorese	626
17.5	Reaktionen von Aminosäuren	627
17.6	Die Ninhydrin-Reaktion	628
17.7	Peptide	629
17.8	Die Disulfidbindung	632
17.9	Proteine	633
17.10	Primärstruktur von Proteinen	633
17.10.1	Aminosäureanalyse	633
17.10.2	Sequenzierung	635
17.10.3	Selektive Spaltung von Peptidbindungen	637
17.11	Logik der Sequenzbestimmung	638
17.12	Peptidsynthese	642
17.13	Sekundärstruktur von Proteinen	647
17.13.1	Die Geometrie der Peptidbindung	647
17.13.2	Wasserstoffbrückenbindungen	648
17.13.3	Die α -Helix und die β -Faltblattstruktur	648
17.14	Tertiärstruktur: Faser- und Sphäroproteine	651
17.15	Quartärstruktur von Proteinen	654

18	Nucleotide und Nucleinsäuren	663
18.1	Allgemeine Struktur von Nucleinsäuren	664
18.2	Bausteine der Desoxyribonucleinsäure (DNA)	664
18.3	Nucleoside	665
18.4	Nucleotide	667
18.5	Primärstruktur der DNA	669
18.6	Nucleinsäuresequenzierung	670
18.7	Laborsynthese von Nucleinsäuren	672
18.8	Sekundärstruktur der DNA; die Doppel-Helix	673
18.9	DNA-Replikation	676
18.10	Ribonucleinsäuren (RNA)	678
18.11	Genetischer Code und Biosynthese der Proteine	680
18.12	Andere biologisch bedeutende Nucleotide	686
	Anhang	695
	Tab. A: Bindungsdissoziationsenergien ausgewählter Bindungen: $A-X \rightarrow A \cdot + X \cdot$ (in kcal/mol)	695
	Tab. B: Bindungslängen ausgewählter Bindungen (in Ångström, Å)	695
	Tab. C: Typische Säurestärken funktioneller organischer Gruppen	696
	Register	699