

# Inhalt

## A Einführung in die Laboratoriumstechnik

<b>A.1. Hilfsmittel und Methoden zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen . . . . .</b>	<b>1</b>
A.1.1. Glassorten und -verbindungen . . . . .	1
A.1.2. Arbeitsgefäße . . . . .	3
A.1.3. Kühler . . . . .	3
A.1.4. Standardapparaturen für organisch-chemische Reaktionen . . . . .	5
A.1.5. Rühren und Schütteln . . . . .	8
A.1.5.1. Rührertypen . . . . .	8
A.1.5.2. Führungen und Abdichtungen . . . . .	9
A.1.5.3. Antrieb . . . . .	10
A.1.5.4. Schütteln . . . . .	11
A.1.6. Dosieren und Einleiten von Gasen . . . . .	11
A.1.7. Heizen und Kühlen . . . . .	14
A.1.7.1. Wärmequellen, Wärmetübertragung, Wärmebäder . . . . .	14
A.1.7.2. Erhitzen brennbarer Flüssigkeiten . . . . .	15
A.1.7.3. Kühlmittel . . . . .	16
A.1.8. Arbeiten unter Druck . . . . .	17
A.1.8.1. Bombenrohre . . . . .	17
A.1.8.2. Autoklaven . . . . .	18
A.1.8.3. Druckgasflaschen . . . . .	19
A.1.9. Arbeiten unter vermindertem Druck . . . . .	21
A.1.9.1. Vakuumerzeugung . . . . .	21
A.1.9.2. Vakuummessung . . . . .	22
A.1.9.3. Arbeiten unter Vakuum . . . . .	23
A.1.10. Trocknen . . . . .	24
A.1.10.1. Trocknen von Gasen . . . . .	25
A.1.10.2. Trocknen von Flüssigkeiten . . . . .	26
A.1.10.3. Trocknen von Feststoffen . . . . .	27
A.1.10.4. Gebräuchliche Trockenmittel . . . . .	29
<b>A.2. Trennverfahren . . . . .</b>	<b>29</b>
A.2.1. Filtrieren und Zentrifugieren . . . . .	29
A.2.2. Kristallisieren . . . . .	32
A.2.2.1. Wahl des Lösungsmittels . . . . .	32
A.2.2.2. Umkristallisieren . . . . .	33
A.2.2.3. Kristallisation aus der Schmelze . . . . .	33
A.2.3. Destillation und Rektifikation . . . . .	34
A.2.3.1. Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck . . . . .	34
A.2.3.2. Einfache Destillation . . . . .	35
A.2.3.2.1. Physikalische Grundlagen des Trennvorgangs . . . . .	35
A.2.3.2.2. Durchführung einer einfachen Destillation . . . . .	37
A.2.3.2.3. Abdestillieren von Lösungsmitteln . . . . .	40
A.2.3.2.4. Kurzwegdestillation. Kugelrohrdestillation . . . . .	42
A.2.3.3. Rektifikation . . . . .	42
A.2.3.3.1. Physikalische Grundlagen der Rektifikation . . . . .	42
A.2.3.3.2. Durchführung der Rektifikation . . . . .	45

A.2.3.4.	Wasserdampfdestillation . . . . .	48
A.2.3.5.	Azeotrope Destillation . . . . .	50
A.2.4.	Sublimation . . . . .	52
A.2.5.	Extraktion und Verteilung . . . . .	53
A.2.5.1.	Extraktion von Feststoffen . . . . .	53
A.2.5.1.1.	Einmalige einfache Extraktion . . . . .	53
A.2.5.1.2.	Wiederholte einfache Extraktion . . . . .	54
A.2.5.2.	Extraktion von Flüssigkeiten . . . . .	54
A.2.5.2.1.	Ausschütteln von Lösungen bzw. Suspensionen . . . . .	55
A.2.5.2.2.	Perforation . . . . .	56
A.2.6.	Adsorption . . . . .	57
A.2.6.1.	Entfärben von Lösungen . . . . .	58
A.2.7.	Chromatographie . . . . .	59
A.2.7.1.	Dünnschichtchromatographie (DC) . . . . .	60
A.2.7.2.	Säulenflüssigchromatographie . . . . .	63
A.2.7.3.	Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) . . . . .	66
A.2.7.4.	Gaschromatographie . . . . .	68
<b>A.3.</b>	<b>Arbeiten im Mikromaßstab . . . . .</b>	<b>70</b>
A.3.1.	Apparaturen und Techniken . . . . .	71
<b>A.4.</b>	<b>Bestimmung physikalischer Eigenschaften organischer Verbindungen . . . . .</b>	<b>75</b>
A.4.1.	Schmelztemperatur . . . . .	75
A.4.1.1.	Bestimmung der Schmelztemperatur in der Kapillare . . . . .	76
A.4.1.2.	Mikroschmelztemperaturbestimmung auf dem Heiztisch . . . . .	77
A.4.2.	Siedetemperatur . . . . .	78
A.4.3.	Refraktometrie . . . . .	79
A.4.4.	Polarimetrie . . . . .	80
A.4.5.	Optische Spektroskopie . . . . .	81
A.4.5.1.	UV-VIS-Spektroskopie . . . . .	83
A.4.5.2.	Infrarotspektroskopie . . . . .	88
A.4.6.	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie . . . . .	93
A.4.6.1.	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie . . . . .	97
A.4.6.2.	<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie . . . . .	102
A.4.7.	Massenspektrometrie . . . . .	108
A.4.8.	Hinweise zur Strukturaufklärung mit Hilfe spektroskopischer Methoden . . . . .	114
A.4.9.	Röntgen-Strukturanalyse . . . . .	115
<b>A.5.</b>	<b>Aufbewahrung von Chemikalien, Entsorgung gefährlicher Abfälle . . . . .</b>	<b>116</b>
A.5.1.	Aufbewahrung von Chemikalien . . . . .	116
A.5.2.	Abfälle und ihre Entsorgung . . . . .	118
<b>A.6.</b>	<b>Die erste Ausrüstung . . . . .</b>	<b>119</b>
<b>A.7.</b>	<b>Literaturhinweise . . . . .</b>	<b>121</b>

## B Organisch-chemische Literatur. Protokollführung

<b>B.1. Originalliteratur</b> . . . . .	127
B.1.1. Fachzeitschriften . . . . .	127
B.1.2. Patentschriften . . . . .	128
<b>B.2. Zusammenfassungen und Übersichten</b> . . . . .	129
<b>B.3. Referierende Literatur</b> . . . . .	131
B.3.1. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie . . . . .	131
B.3.2. Referateorgane . . . . .	132
B.3.3. Schnellreferatedienste . . . . .	134
<b>B.4. Tabellenbücher</b> . . . . .	134
<b>B.5. Nomenklaturrichtlinien</b> . . . . .	136
<b>B.6. Durchführung einer Recherche</b> . . . . .	137
B.6.1. Recherche über eine definierte chemische Verbindung . . . . .	137
B.6.1.1. Vollständige Literaturrecherche . . . . .	137
B.6.1.2. Suche nach einer günstigen Darstellungsmöglichkeit . . . . .	138
B.6.1.3. Recherche über Verbindungsklassen . . . . .	138
B.6.2. Computergestützte Recherche . . . . .	139
B.6.2.1. SciFinder Scholar . . . . .	140
B.6.2.2. Reaxys . . . . .	145
<b>B.7. Protokollführung</b> . . . . .	146
<b>B.8. Literaturhinweise</b> . . . . .	147

## C Einige allgemeine Grundlagen

<b>C.1. Klassifizierung organisch-chemischer Reaktionen</b> . . . . .	148
<b>C.2. Energieänderungen bei chemischen Reaktionen</b> . . . . .	149
<b>C.3. Zum zeitlichen Ablauf organisch-chemischer Reaktionen</b> . . . . .	153
C.3.1. Folgereaktionen . . . . .	153
C.3.2. Konkurrenzreaktionen . . . . .	154
C.3.3. Einfluss von Lösungsmitteln auf die Reaktivität . . . . .	155
C.3.4. Katalyse . . . . .	156
<b>C.4. Säure-Base-Reaktionen</b> . . . . .	157
<b>C.5. Einflüsse von Substituenten auf die Elektronendichteverteilung und die Reaktivität organischer Moleküle</b> . . . . .	160
C.5.1. Polare Effekte von Substituenten . . . . .	160
C.5.2. Quantitative Behandlung von polaren Substituenteneffekten. Hammett-Gleichung . . . . .	164
C.5.3. Sterische Effekte . . . . .	166

<b>C.6. Zur störungstheoretischen Behandlung der chemischen Reaktivität</b>	167
<b>C.7. Stereoisomerie</b>	170
C.7.1. Konformation	170
C.7.2. <i>cis-trans</i> -Isomerie	173
C.7.3. Chiralität und Stereoisomerie	174
C.7.3.1. Enantiomerie	174
C.7.3.2. Diastereomerie	176
C.7.3.3. Synthese chiraler Verbindungen	177
C.7.3.3.1. Racematspaltung	178
C.7.3.3.2. Stereoselektive Synthese	179
<b>C.8. Syntheseplanung</b>	181
C.8.1. Retrosynthese	181
C.8.2. Schutzgruppen	183
<b>C.9. Literaturhinweise</b>	185
 <b>D Organisch-präparativer Teil</b>	
Zur Benutzung der Arbeitsvorschriften und Tabellen	189
<b>D.1. Radikalische Substitution</b>	191
D.1.1. Erzeugung und Stabilität von Radikalen	192
D.1.2. Reaktionen und Lebensdauer von Radikalen. Radikalkettenreaktionen	194
D.1.3. Reaktivität und Selektivität bei radikalischen Substitutionen	196
D.1.4. Radikalische Halogenierungen	200
D.1.4.1. Chlorierung	200
D.1.4.2. Bromierung	206
D.1.5. Peroxygenierung	209
D.1.6. Weitere radikalische Substitutionsreaktionen	211
D.1.7. Literaturhinweise	213
<b>D.2. Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom</b>	214
D.2.1. Allgemeiner Verlauf und Mechanismus der Reaktion	214
D.2.1.1. Monomolekulare nucleophile Substitution ( $S_N1$ )	216
D.2.1.2. Bimolekulare nucleophile Substitution ( $S_N2$ )	217
D.2.2. Faktoren, die den Verlauf nucleophiler Substitutionen beeinflussen	218
D.2.2.1. Reaktivität des Substrates RX	218
D.2.2.2. Nucleophilie von Reagenzien	222
D.2.3. Zur Regioselektivität ambifunktioneller Nucleophile	225
D.2.4. Reaktionsbedingungen nucleophiler Substitutionen mit anionischen Nucleophilen	226
D.2.4.1. Möglichkeiten der Reaktionsführung	226
D.2.4.2. Phasentransferkatalyse	227
D.2.5. Nucleophile Substitution an Alkoholen und Ethern	229
D.2.5.1. Ersatz der Hydroxylgruppe in Alkoholen durch anorganische Säurereste	230
D.2.5.2. Saure Veretherung von Alkoholen. Etherspaltung	235

D.2.6.	Nucleophile Substitution an Alkylhalogeniden, -sulfaten und -sulfonaten . . . . .	237
D.2.6.1.	Hydrolyse . . . . .	237
D.2.6.2.	Synthese von Ethern aus Alkoholaten bzw. Phenolaten . . . . .	240
D.2.6.3.	Synthese von Carbonsäureestern . . . . .	244
D.2.6.4.	Alkylierung von Ammoniak und Aminen . . . . .	245
D.2.6.5.	Alkylierung von Phosphorverbindungen . . . . .	249
	2.6.5.1. Alkylierung von tertiären Phosphinen . . . . .	249
	D.2.6.5.2. Michaelis-Arbuzov-Reaktion . . . . .	250
D.2.6.6.	Alkylierung von Schwefelverbindungen . . . . .	251
D.2.6.7.	Synthese von Alkylhalogeniden durch Finkelstein-Reaktion . . . . .	255
D.2.6.8.	Darstellung von Nitroalkanen . . . . .	257
D.2.6.9.	Darstellung von Alkylcyaniden ( <i>Kolbe-Nitrilsynthese</i> ) . . . . .	259
D.2.7.	Nucleophile Substitution an substituierten Silanen . . . . .	262
D.2.8.	Literaturhinweise . . . . .	264
<b>D.3.</b>	<b>Eliminierung unter Bildung von C–C-Mehrfachbindungen . . . . .</b>	<b>266</b>
D.3.1.	Ionische $\alpha,\beta$ -Eliminierungen . . . . .	266
D.3.1.1.	Substitution und Eliminierung als Konkurrenzreaktionen. Mechanismus ionischer Eliminierungen . . . . .	267
	D.3.1.1.1. Monomolekulare Eliminierung . . . . .	269
	D.3.1.1.2. Bimolekulare Eliminierung . . . . .	270
D.3.1.2.	Einfluss der Molekularität und der allgemeinen räumlichen Verhältnisse auf die Richtung der Eliminierung. . . . .	271
D.3.1.3.	Stereoelektronische Verhältnisse und Richtung der Eliminierung. Stereochemischer Verlauf von Eliminierungen . . . . .	273
D.3.1.4.	Eliminierung von Wasser aus Alkoholen (Dehydratisierung) und von Alkoholen aus Ethern . . . . .	276
D.3.1.5.	Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden . . . . .	280
D.3.1.6.	Eliminierung von Trialkylamin aus quartären Ammoniumbasen (Hofmann-Abbau). . . . .	284
D.3.2.	Thermische <i>syn</i> -Eliminierungen . . . . .	286
D.3.3.	$\alpha,\alpha$ -Eliminierung . . . . .	288
D.3.4.	Literaturhinweise . . . . .	289
<b>D.4.</b>	<b>Addition an nichtaktivierte C–C-Mehrfachbindungen . . . . .</b>	<b>291</b>
D.4.1.	Elektrophile Addition an Olefine und Acetylene . . . . .	293
D.4.1.1.	Mechanismus der elektrophilen Addition . . . . .	293
D.4.1.2.	Zur Additionsrichtung und zum stereochemischen Verlauf elektrophiler Additionen. . . . .	295
D.4.1.3.	Addition von Protonensäuren und Wasser an Olefine und Acetylene . . . . .	297
D.4.1.4.	Addition von Halogenen und unterhalogenigen Säuren an Olefine und Acetylene . . . . .	301
D.4.1.5.	Oxymercurierung . . . . .	304
D.4.1.6.	Epoxidierung und Dihydroxylierung . . . . .	305
D.4.1.7.	Ozonierung . . . . .	310
D.4.1.8.	Hydroborierung . . . . .	311
D.4.1.9.	Kationische Oligomerisierung und Polymerisation . . . . .	313
D.4.2.	Nucleophile Addition . . . . .	315

D.4.2.1.	Anionische Polymerisation von Olefinen . . . . .	315
D.4.2.2.	Nucleophile Addition an Acetylene . . . . .	316
D.4.3.	Radikalische Additions- und Polymerisationsreaktionen . . . . .	319
D.4.4.	Cycloadditionen . . . . .	326
D.4.4.1.	[1 + 2]-Cycloadditionen. Addition von Carbenen und Carbenoiden . . . . .	328
D.4.4.2.	[2 + 2]-Cycloadditionen . . . . .	330
D.4.4.3.	[3 + 2]-Cycloadditionen (1,3-Dipoladditionen) . . . . .	331
D.4.4.4.	[4 + 2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktion) . . . . .	333
D.4.5.	Metall- und metallkomplekxkatalysierte Umsetzungen von Olefinen . . . . .	337
D.4.5.1.	Homogenkatalysierte Reaktionen von Olefinen und Acetylenen . . . . .	337
D.4.5.2.	Heterogenkatalysierte Hydrierung . . . . .	344
D.4.6.	Literaturhinweise . . . . .	350
<b>D.5.</b>	<b>Reaktionen an Aromaten . . . . .</b>	<b>355</b>
D.5.1.	Elektrophile aromatische Substitution . . . . .	356
D.5.1.1.	Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution . . . . .	357
D.5.1.2.	Einfluss von Substituenten auf die Reaktivität des Aromaten und auf den Ort der Zweitsubstitution . . . . .	358
D.5.1.3.	Nitrierung . . . . .	361
D.5.1.4.	Sulfonierung . . . . .	364
D.5.1.5.	Halogenierung . . . . .	370
D.5.1.6.	Thiocyanierung (Rhodanierung) . . . . .	375
D.5.1.7.	Friedel-Crafts-Alkylierung . . . . .	376
D.5.1.8.	Elektrophile aromatische Substitution durch Carbonylverbindungen . . . . .	380
D.5.1.8.1.	Friedel-Crafts-Acylierung . . . . .	381
D.5.1.8.2.	Gattermann-Synthesen . . . . .	385
D.5.1.8.3.	Vilsmeier-Synthese . . . . .	386
D.5.1.8.4.	Elektrophile Substitution durch Formaldehyd . . . . .	389
D.5.1.8.5.	Sauer katalysierte und beförderte Reaktionen von Aromaten mit anderen Aldehyden und Ketonen . . . . .	392
D.5.1.8.6.	Carboxylierungen . . . . .	395
D.5.1.9.	Nitrosierung . . . . .	397
D.5.2.	Nucleophile aromatische Substitution . . . . .	398
D.5.2.1.	Nucleophile Substitution an aktivierten Aromaten . . . . .	398
D.5.2.2.	Nucleophile Substitution an nichtaktivierten Aromaten . . . . .	402
D.5.3.	Metallvermittelte Substitutionen an Aromaten . . . . .	404
D.5.3.1.	Metallierung von Aromaten . . . . .	404
D.5.3.2.	Kupplungen von Aryl- mit Organometallverbindungen . . . . .	408
D.5.3.2.1.	Kupplungen mit alkalimetall- und kupferorganischen Verbindungen . . . . .	408
D.5.3.2.2.	Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen . . . . .	409
D.5.3.3.	Heck-Reaktion . . . . .	414
D.5.3.4.	Aryl-Heteroatom-Kupplungen . . . . .	417
D.5.4.	Reduktion von Aromaten (Birch-Reduktion) . . . . .	418
D.5.5.	Literaturhinweise . . . . .	421

<b>D.6. Oxidation und Dehydrierung</b>	424
D.6.1. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten	424
D.6.2. Oxidation von Methyl- und Methylengruppen	427
D.6.2.1. Oxidation von Alkylaromaten zu aromatischen Carbonsäuren	429
D.6.2.2. Oxidation von Alkylaromaten zu Aldehyden und Ketonen	433
D.6.2.3. Oxidation von aktivierten Methyl- und Methylengruppen zu Carbonylgruppen	434
D.6.2.3.1. Oxidation mit Selendioxid	434
D.6.2.3.2. Willgerodt-Reaktion	435
D.6.3. Oxidation von primären und sekundären Alkoholen und Aldehyden sowie von Aminen	439
D.6.3.1. Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen	440
D.6.3.2. Oxidation von primären Alkoholen und Aldehyden zu Carbonsäuren	446
6.3.3. Oxidation primärer aromatischer Amine zu aromatischen Nitrosoverbindungen	449
D.6.4. Chinone durch Oxidation	450
D.6.4.1. Chinone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen	450
D.6.4.2. Chinone aus substituierten Aromaten	452
D.6.4.3. Chinonimine durch oxidative Kupplung	454
D.6.5. Oxidationen unter C-C-Spaltung	456
D.6.5.1. Oxidation von C-C-Mehrfachbindungen	457
D.6.5.2. Glycolspaltung	459
D.6.5.3. Oxidative Spaltung von sekundären Alkoholen und Ketonen	460
D.6.6. Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Hydroaromaten	462
D.6.7. Literaturhinweise	465
<b>D.7. Reaktionen von Carbonylverbindungen</b>	468
D.7.1. Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Heteroatom-Nucleophilen	470
D.7.1.1. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Aminoverbindungen	474
D.7.1.2. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Wasser und Alkoholen	480
D.7.1.3. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen zu Thioacetalen und Bisulfittaddukten	484
D.7.1.4. Reaktionen von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten mit Heteroatom-Nucleophilen	484
D.7.1.4.1. Darstellung von Estern durch Alkohololyse von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten	486
D.7.1.4.2. Darstellung von Säureamiden durch Aminolyse von Carbonsäuren und ihren Derivaten	493
D.7.1.4.3. Hydrolyse von Carbonsäurederivaten	500
D.7.1.4.4. Acidolyse von Carbonsäuren und ihren Derivaten	506
D.7.1.5. Addition von Nucleophilen an Nitrile	512
D.7.1.6. Addition von Nucleophilen an spezielle Carbonylverbindungen	516
D.7.1.7. Thionierung von Carbonylverbindungen	520
D.7.2. Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Kohlenstoff-Nucleophilen	522

D.7.2.1.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit CH-aciden Verbindungen . . . . .	524
D.7.2.1.1.	Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone . . . . .	526
D.7.2.1.2.	Ethinylierung von Carbonylverbindungen . . . . .	530
D.7.2.1.3.	Aldolreaktion . . . . .	532
D.7.2.1.4.	Knoevenagel-Reaktion . . . . .	541
D.7.2.1.5.	Mannich-Reaktion. . . . .	544
D.7.2.1.6.	Acyloinkondensation und Umpolung . . . . .	547
D.7.2.1.7.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Alkylphosphonsäureestern und Alkylidenphosphoranen . . . . .	550
D.7.2.1.8.	Esterkondensation . . . . .	554
D.7.2.1.9.	Esterspaltung und Säurespaltung von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen . . . . .	563
D.7.2.1.10.	Reaktion von Carbonsäurechloriden mit $\beta$ -Dicarbonylverbindungen . . . . .	565
D.7.2.1.11.	Addition von CH-aciden Verbindungen an Heterocumulene . . . . .	567
D.7.2.1.12.	Polymethinkondensation. . . . .	569
D.7.2.2.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Organometallverbindungen . . . . .	571
D.7.3.	Reduktion von Carbonylverbindungen . . . . .	580
D.7.3.1.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch H-Nucleophile . . . . .	582
D.7.3.1.1.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch Aluminium- und Borhydride . . . . .	582
D.7.3.1.2.	Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion und Oppenauer-Oxidation . . . . .	586
D.7.3.1.3.	Reaktionen nach Cannizzaro und Claisen-Tishchenko . . . . .	589
D.7.3.1.4.	Leuckart-Wallach-Reaktion . . . . .	591
D.7.3.1.5.	Enzymatische Reduktion . . . . .	593
D.7.3.1.6.	Wolff-Kizhner-Reduktion . . . . .	593
D.7.3.2.	Katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen . . . . .	596
D.7.3.3.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch unedle Metalle und niedervalente Metallverbindungen . . . . .	600
D.7.4.	Reaktionen vinyloger Carbonylverbindungen und anderer vinyloger Systeme . . . . .	606
D.7.4.1.	Reaktionen vinyloger Elektronenacceptorverbindungen – $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen . . . . .	608
D.7.4.1.1.	Addition von Aminen an vinyloge Carbonylverbindungen . . . . .	609
D.7.4.1.2.	Addition von Wasser, Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Alkoholen und Thiolen an vinyloge Carbonylverbindungen . . . . .	611
D.7.4.1.3.	Addition von CH-aciden Verbindungen an vinyloge Carbonylverbindungen (Michael-Addition) . . . . .	613
D.7.4.1.4.	Addition von Säureamiden an vinyloge Carbonylverbindungen . . . . .	619



D.7.4.1.5. Substitutionsreaktionen an vinylogenen Carbonylverbindungen . . . . .	619
D.7.4.2. Reaktionen vinyloger Elektronendonorverbindungen – Enolate, Enolether, Enamine . . . . .	621
D.7.4.2.1. Alkylierung von Carbonylverbindungen . . . . .	622
D.7.4.2.2. Halogenierung von Carbonylverbindungen . . . . .	627
D.7.4.2.3. Acylierung und Alkylierung von Enaminen . . . . .	630
D.7.5. Literaturhinweise . . . . .	633
<b>D.8. Reaktionen weiterer heteroanaloger Carbonylverbindungen . . . . .</b>	<b>638</b>
D.8.1. Reduktion von Nitroverbindungen und Nitrosoverbindungen . . . . .	641
D.8.2. Reaktionen der salpetrigen Säure . . . . .	645
D.8.2.1. Reaktionen der salpetrigen Säure mit Aminoverbindungen . . . . .	645
D.8.2.2. Reaktionen der salpetrigen Säure mit Alkoholen (Veresterung) . . . . .	649
D.8.2.3. Reaktionen der salpetrigen Säure mit CH-aciden Verbindungen . . . . .	650
D.8.3. Reaktionen der Diazoniumsalze . . . . .	651
D.8.3.1. Verkochung und Reduktion . . . . .	651
D.8.3.2. Sandmeyer-Reaktionen . . . . .	654
D.8.3.3. Azokupplung, Azofarbstoffe . . . . .	657
D.8.4. Aliphatische Diazoverbindungen . . . . .	662
D.8.4.1. Darstellung von Diazoalkanen . . . . .	662
D.8.4.2. Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen . . . . .	663
D.8.4.2.1. Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Protonensäuren . . . . .	663
D.8.4.2.2. Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Carbonylverbindungen . . . . .	665
D.8.5. Reaktionen der Sulfonsäurederivate . . . . .	667
D.8.6. Literaturhinweise . . . . .	673
<b>D.9. Umlagerungen . . . . .</b>	<b>675</b>
D.9.1. [1,2]-Umlagerungen . . . . .	676
D.9.1.1. Nucleophile [1,2]-Umlagerungen am Kohlenstoffatom . . . . .	678
D.9.1.1.1. Pinacolon-Umlagerung . . . . .	678
D.9.1.1.2. Wagner-Meerwein-Umlagerung . . . . .	681
D.9.1.1.3. Wolff-Umlagerung . . . . .	682
D.9.1.2. Umlagerungen am Stickstoffatom . . . . .	684
D.9.1.2.1. Hofmann-Abbau . . . . .	684
D.9.1.2.2. Curtius-Abbau . . . . .	686
D.9.1.2.3. Schmidt-Reaktion . . . . .	687
D.9.1.2.4. Beckmann-Umlagerung . . . . .	689
D.9.1.3. Umlagerungen am Sauerstoffatom . . . . .	690
D.9.2. [3,3]-Umlagerungen . . . . .	693
D.9.3. Literaturhinweise . . . . .	697

**E Identifizierung organischer Substanzen**

<b>E.1. Vorproben und Prüfung auf funktionelle Gruppen</b>	<b>699</b>
E.1.1. Vorproben	700
E.1.1.1. Äußere Erscheinung der Substanz	700
E.1.1.2. Bestimmung physikalischer Konstanten	701
E.1.1.3. Brenn- und Glühprobe	701
E.1.1.4. Nachweis der Elemente	701
E.1.1.5. Bestimmung der Löslichkeit	703
E.1.2. Prüfung auf funktionelle Gruppen	704
E.1.2.1. Hinweise auf ungesättigte Verbindungen	705
E.1.2.1.1. Umsetzung mit Brom	705
E.1.2.1.2. Umsetzung mit Permanganat	705
E.1.2.2. Hinweise auf Aromaten	706
E.1.2.2.1. Umsetzung mit Salpetersäure	706
E.1.2.2.2. Umsetzung mit Chloroform und Aluminiumchlorid	706
E.1.2.3. Hinweis auf stark reduzierende Substanzen (Umsetzung mit ammoniakalischer Silbersalzlösung)	706
E.1.2.4. Hinweise auf Aldehyde und Ketone	707
E.1.2.4.1. Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin	707
E.1.2.4.2. Umsetzung mit Fehlingscher Lösung	707
E.1.2.4.3. Umsetzung mit fuchsin-schwefliger Säure (Schiffsches Reagens)	707
E.1.2.5. Hinweise auf Alkohole, Phenole, Enole	707
E.1.2.5.1. Umsetzung mit Cerammoniumnitrat-Reagens	707
E.1.2.5.2. Umsetzung mit Eisen(III)-chlorid	708
E.1.2.5.3. Umsetzung mit Kupfer(II)-Salzen	708
E.1.2.5.4. Umsetzung mit Zinkchlorid/Salzsäure (Lukas-Reagens)	708
E.1.2.5.5. Umsetzung mit Deniges-Reagens	709
E.1.2.6. Iodoformprobe (Umsetzung mit Natriumhypoiodid)	709
E.1.2.7. Hinweise auf alkalisch hydrolysierbare Verbindungen	709
E.1.2.7.1. Umsetzung mit wässriger Natronlauge (Rojahn-Probe)	709
E.1.2.7.2. Umsetzung mit Hydroxylamin (Hydroxamsäuretest)	710
E.1.2.7.3. Umsetzung mit konzentrierter Kalilauge	710
E.1.2.8. Hinweise auf Amine	710
E.1.2.8.1. Umsetzung mit Chloroform (Isocyanidprobe)	710
E.1.2.8.2. Umsetzung mit salpetriger Säure	711
E.1.2.8.3. Umsetzung mit Ninhydrin	711
E.1.2.9. Hinweise auf Nitro- und Nitrosoverbindungen	711
E.1.2.9.1. Umsetzung mit Zink und Ammoniumchlorid	711
E.1.2.9.2. Umsetzung der aci-Form mit Eisen(III)-chlorid	711
E.1.2.9.3. Umsetzung der aci-Form mit salpetriger Säure	712
E.1.2.10. Hinweis auf hydrolysierbares Halogen	712
E.1.2.11. Hinweise auf Thiole und Thiophenole	712
E.1.2.11.1. Umsetzung mit Schwermetallsalzen	712
E.1.2.11.2. Umsetzung mit salpetriger Säure	712
E.1.2.11.3. Umsetzung mit Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(III) (Nitroprussidnatrium)	713

<b>E.2. Derivate und Spektren</b>	713
E.2.1. Identifizierung von Aminoverbindungen	714
E.2.1.1. Primäre und sekundäre Amine	714
E.2.1.1.1. Darstellung der Benzamide	714
E.2.1.1.2. Darstellung der Benzen- und Toluensulfonamide und Hinsberg-Trennung	714
E.2.1.1.3. Darstellung der Pikrate	714
E.2.1.1.4. Darstellung der Phenylthioharnstoffe	714
E.2.1.1.5. Äquivalentmassebestimmung	714
E.2.1.2. Tertiäre Amine	718
E.2.1.2.1. Darstellung der Pikrate	718
E.2.1.2.2. Darstellung der Methiodide und Methotosylate	718
E.2.1.2.3. Äquivalentmassebestimmung	718
E.2.1.3. Aminosäuren	719
E.2.1.3.1. Darstellung der Benzamide	719
E.2.1.3.2. Darstellung der Phenylharnstoffe	719
E.2.1.3.3. Papierchromatographie	720
E.2.2. Identifizierung von Carbonylverbindungen	721
E.2.2.1. Aldehyde und Ketone	721
E.2.2.1.1. Darstellung der Phenylhydrazone	721
E.2.2.1.2. Darstellung der Semicarbazone	721
E.2.2.1.3. Darstellung des Dimedonderivats	721
E.2.2.1.4. Äquivalentmassebestimmung durch Oximtitration	721
E.2.2.2. Chinone	725
E.2.2.2.1. Darstellung der Semicarbazone	725
E.2.2.2.2. Darstellung der Hydrochinondiacetate	725
E.2.2.3. Monosaccharide	726
E.2.2.3.1. Darstellung der Osazone	726
E.2.2.4. Acetale	728
E.2.2.5. Carbonsäuren	728
E.2.2.5.1. Darstellung der <i>p</i> -Brom- und <i>p</i> -Phenyl- phenacylester	728
E.2.2.5.2. Darstellung der Carbonsäureamide	728
E.2.2.5.3. Darstellung der Carbonsäure- <i>N</i> -benzyl-amide	729
E.2.2.5.4. Darstellung der Carbonsäureanilide	729
E.2.2.5.5. Äquivalentmassebestimmung	729
E.2.2.6. Carbonsäureamide und Nitrile	732
E.2.2.6.1. Darstellung der Carbonsäuren	732
E.2.2.6.2. Darstellung der Amine (Bouveault-Blanc- Reduktion)	732
E.2.2.7. Carbonsäureester	732
E.2.2.7.1. Darstellung der Carbonsäuren und Alkohole	732
E.2.2.7.2. Darstellung der 3,5-Dinitro-benzoesäureester	733
E.2.2.7.3. Darstellung der Carbonsäureamide	733
E.2.3. Identifizierung von Ethern	734
E.2.3.1. Etherspaltung mit Iodwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffsäure	734
E.2.3.2. Etherspaltung mit Zinkchlorid/3,5-Dinitro-benzoylchlorid	734
E.2.4. Identifizierung von Halogenverbindungen	734
E.2.4.1. Darstellung der Carbonsäureanilide	735
E.2.4.2. Darstellung der <i>S</i> -Alkyl-thiuronimpikrate	735

E.2.5.	Identifizierung von Hydroxyverbindungen . . . . .	737
E.2.5.1.	Primäre und sekundäre Alkohole . . . . .	737
E.2.5.1.1.	Darstellung der Nitrobenzoesäureester . . . . .	737
E.2.5.1.2.	Darstellung der Halbesther der 3-Nitro- phthalsäure . . . . .	737
E.2.5.1.3.	Darstellung der Urethane . . . . .	737
E.2.5.2.	Tertiäre Alkohole . . . . .	738
E.2.5.2.1.	Darstellung der <i>S</i> -Alkyl-thiuroniumpikrate . . . . .	738
E.2.5.2.2.	Äquivalentmassebestimmung . . . . .	738
E.2.5.3.	Phenole . . . . .	740
E.2.5.3.1.	Darstellung der Benzoate . . . . .	740
E.2.5.3.2.	Darstellung der Urethane . . . . .	740
E.2.5.3.3.	Darstellung der Bromphenole . . . . .	740
E.2.5.3.4.	Darstellung der Aryloxyessigsäuren . . . . .	740
E.2.6.	Identifizierung von Kohlenwasserstoffen . . . . .	742
E.2.6.1.	Alkane und Cycloalkane . . . . .	742
E.2.6.2.	Aromatische Kohlenwasserstoffe. . . . .	743
E.2.6.2.1.	Darstellung der Sulfonamide . . . . .	743
E.2.6.2.2.	Darstellung der <i>o</i> -Aroyl-benzoesäuren . . . . .	743
E.2.6.2.3.	Darstellung der Nitroderivate . . . . .	743
E.2.6.2.4.	Darstellung der Pikrinsäureaddukte . . . . .	743
E.2.6.2.5.	Oxidation mit Permanganat oder Chromsäure . . . . .	743
E.2.6.3.	Alkene und Alkine . . . . .	744
E.2.6.3.1.	Überführung in die Carbonylverbindungen . . . . .	745
E.2.6.3.2.	Hydratation von Acetylderivaten . . . . .	745
E.2.7.	Identifizierung von Nitro- und Nitrosoverbindungen . . . . .	745
E.2.7.1.	Darstellung der Amine mit Zinn/Salzsäure. . . . .	746
E.2.7.2.	Darstellung der Amine mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel . . . . .	746
E.2.8.	Identifizierung von Sulfanylverbindungen . . . . .	746
E.2.8.1.	Darstellung der 3,5-Dinitro-thiobenzoate . . . . .	746
E.2.8.2.	Darstellung der 2,5-Dinitro-phenylsulfide und deren Oxidation zu Sulfonen . . . . .	746
E.2.8.3.	Äquivalentmassebestimmung . . . . .	746
E.2.9.	Identifizierung von Sulfonsäuren . . . . .	747
E.2.9.1.	Darstellung der <i>S</i> -Benzyl-thiuroniumsulfonate . . . . .	747
E.2.9.2.	Darstellung der Sulfonamide . . . . .	747
E.2.9.3.	Äquivalentmassebestimmung . . . . .	748
E.3.	Trennung von Gemischen . . . . .	748
E.4.	Aufgaben zur Identifizierung und Trennung organisch-chemischer Verbindungen . . . . .	749

<b>F</b>	<b>Eigenschaften, Reinigung und Darstellung wichtiger Reagenzien, Lösungsmittel und Hilfsstoffe (Reagenzienanhang)</b>	751
	Literaturhinweise	774
<b>G</b>	<b>Eigenschaften gefährlicher Stoffe (Gefahrstoffanhang)</b>	775
<b>G.1.</b>	<b>Gefahrenpiktogramme, Gefahren- und Sicherheitshinweise und Angaben zur Toxizität gefährlicher Stoffe</b>	778
<b>G.2.</b>	<b>Wortlaut der H- und P-Sätze</b>	794
	G.2.1. H-Sätze des EU-GHS-Systems	794
	G.2.2. Die P-Sätze des EU-GHS-Systems	799
	Literaturhinweise	805
<b>Register</b>		807
	<b>Tabelle: IR-, UV-, NMR- und MS-spektroskopische Daten wichtiger Strukturelemente organischer Verbindungen</b>	886
	<b>Maßnahmen zur Ersten Hilfe im Labor: vorderer innerer Buchdeckel</b>	