

Inhaltsverzeichnis

1	Chemische Bindung				
	in organischen Molekülen				
1.1	Einführung	1	2.5	Industrielle Gewinnung der Alkane	31
1.2	Energie	1	2.5.1	Alkane aus Erdgas, Erdöl und Kohle	31
1.3	Atomorbitale	2	2.5.2	Treibstoffherstellung	32
1.3.1	s-Orbitale	2	2.6	Darstellung	33
1.3.2	p-Orbitale	3	2.6.1	Katalytische Hydrierung der Alkene	33
1.3.3	Elektronenspin und PAULI-Prinzip	4	2.6.2	Reduktion von Halogenalkanen	33
1.3.4	Elektronenkonfiguration leichter Atome	4	2.6.3	Alkylierung metallorganischer Verbindungen	34
1.4	Molekülorbitale und kovalente Bindung	5	2.6.4	KOLBE-Elektrolyse	35
1.4.1	Arten der chemischen Bindung	5	2.7	Reaktionen	35
1.4.2	Überlappung von Atomorbitalen	5	2.7.1	Vollständige Oxidation (Verbrennung)	36
1.4.3	σ - und π -Molekülorbitale	7	2.7.2	Partielle Oxidation	37
1.5	Bindungsdaten	8	2.7.3	Autoxidation	37
1.6	Hybridisierung der Atomorbitale des Kohlenstoffs	8	2.7.4	Photohalogenierung	38
1.7	Kovalente Bindung in einfachen organischen Molekülen	11	2.7.5	Photosulfochlorierung	39
			2.7.6	Nitrierung von Alkanen	39
1.7.1	CH-Bindungen des Methans	11			
1.7.2	CC-Einfachbindung	11	3	Radikalische Substitution	40
1.7.3	CC-Doppelbindung	12	3.1	Mechanismus der Chlorierung des Methans	40
1.7.4	CC-Dreifachbindung	13	3.2	Energetische Betrachtung der Photohalogenierung	42
1.8	Reaktive Zwischenstufen	14			
1.8.1	Methyl-Radikal	14	3.2.1	Übergangszustand, Aktivierungsenergie und Reaktionswärme	42
1.8.2	Methyl-Ionen	15	3.2.2	Startreaktion	43
1.8.3	Carbene	16	3.2.3	Übergangszustände der Kettenreaktionsschritte	44
1.9	Bindung in Ammoniak und Wasser	17	3.3	Reaktionsgeschwindigkeit	46
1.10	Polarität kovalenter Bindungen	17	3.3.1	Äußere Einflüsse	46
1.10.1	Elektronegativität	17	3.3.2	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Photohalogenierung	47
1.10.2	Dipolmomente von Molekülen	17	3.3.3	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Photohalogenierung	47
1.10.3	Polarität von Verbindungen	18	3.4	Regioselektivität der Monohalogenierung	47
1.11	Interionische und intermolekulare Wechselwirkungen	19	3.5	Relative Stabilität von Alkyl-Radikalen	48
1.11.1	Interionische Wechselwirkung	19	3.5.1	Relative Stabilität und Energiegehalt	48
1.11.2	Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken	19	3.5.2	Modelle zur Erklärung	49
1.11.3	Ionen-Dipol-Wechselwirkung	20	3.6	Mechanismen weiterer radikalischer Substitutionen	50
1.11.4	VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung	20			
1.12	Physikalische Eigenschaften, Acidität und Basizität	21	4	Alkene	52
1.12.1	Kristallgitter	21	4.1	Nomenklatur und Konstitutionsisomerie der Alkene	52
1.12.2	Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit	21	4.2	Geometrie und Molekül-Orbital-Modell	53
1.12.3	Säuren und Basen, Elektrophile und Nucleophile	22	4.3	Relative Konfiguration, Konfigurationsisomerie	53
			4.3.1	(Z,E)-Isomere Alkene	53
2	Alkane	23	4.3.2	Physikalische Eigenschaften von (Z,E)-Isomeren	55
2.1	Homologe Reihe, Konstitution, Nomenklatur	23	4.4	Darstellung	56
2.1.1	Homologe Reihe	23	4.4.1	Pyrolytische Dehydrierung und Spaltung von Alkanen (Cracking)	56
2.1.2	Molekülmodelle	23	4.4.2	Partielle Hydrierung von Alkinen	56
2.1.3	Molekülschreibweisen	24	4.4.3	Alken-bildende β -Eliminierungen	56
2.1.4	Konstitutionsisomerie	25	4.4.4	Reduktive Dehalogenierung von α,β -Dihalogenalkanen	58
2.1.5	Nomenklatur	26			
2.2	Physikalische Eigenschaften	28			
2.3	Molekülbau	29			
2.4	Konformation	29			

4.4.5	Reduktive Kupplung von Carbonyl-Verbindungen: McMURRY-Reaktion.....	59	6.5.4	[4+2]-Cycloaddition (DIELS-ALDER-Reaktion).....	88
4.4.6	Carbonyl-Alkenylierungen.....	59	6.5.5	[4+1]-Cycloaddition.....	88
4.5	Reaktionen.....	60			
4.5.1	Addition von Wasserstoff (Katalytische Hydrierung).....	60	7	Alkine	89
4.5.2	Addition von Boran (Hydroborierung).....	62	7.1	Nomenklatur und Konstitutionsisomerie der Alkine ..	89
4.5.3	Addition von Halogen (Halogenierung).....	62	7.2	Molekülgeometrie.....	89
4.5.4	Elektrophile Addition von Halogenwasserstoff (Hydrohalogenierung).....	63	7.3	Eigenschaften.....	89
4.5.5	Elektrophile Addition von Wasser (Hydratisierung)...	63	7.4	Darstellung.....	90
4.5.6	Elektrophile Addition von Formaldehyd (PRINS- Reaktion).....	64	7.4.1	Ethin-Synthesen.....	90
4.5.7	cis-Dihydroxylierung mit Osmiumtetroxid und Permanganat.....	64	7.4.2	Doppelte Dehydrohalogenierung von Dihalogenalkanen.....	90
4.5.8	trans-Dihydroxylierung über Oxirane.....	64	7.4.3	Doppelte Dehalogenierung von Tetrahalogenalkanen.....	90
4.5.9	1,3-Dipolare Cycloaddition von Ozon (Ozonolyse)...	65	7.4.4	Alkinylierung von Halogenalkanen.....	91
4.5.10	Radikalische Addition und Substitution.....	65	7.5	Reaktionen.....	91
4.5.11	HECK-Reaktion.....	67	7.5.1	CH-Acidität, Bildung von Alkynyliden.....	91
4.5.12	En-Reaktion.....	67	7.5.2	Hydrierung.....	91
4.5.13	[2+2]-Cycloaddition.....	67	7.5.3	Elektrophile Additionen.....	92
4.5.14	Metathese.....	67	7.5.4	REPPE-Synthesen.....	94
4.5.15	Dimerisierung, Polymerisation.....	68	7.5.5	Dimerisierung von Ethin.....	95
			7.5.6	Cyclooligomerisierungen.....	95
5	Eliminierung und Addition	70	7.5.7	BERGMAN-Cyclisierung von Endiinen.....	95
5.1	Eliminierende Verbindungen, Abgangsgruppen.....	70	7.5.8	[2+2+1]-Cycloaddition (PAUSON-KHAND-Reaktion)...	95
5.2	Mechanismen Alken-bildender Eliminierungen.....	70	7.5.9	Isomerisierungen.....	96
5.2.1	Dehydratisierung von Alkoholen als monomolekulare β -Eliminierung.....	70	7.5.10	Alkenylierung und Arylierung terminaler Alkine.....	96
5.2.2	Umlagerungen bei Dehydratisierungen.....	73	7.5.11	Oxidationen.....	97
5.2.3	Bimolekulare β -Eliminierung (E2-Mechanismus).....	75	7.5.12	Oxidative Kupplung terminaler Alkine (GLASER-Kupplung).....	97
5.3	Stereoselektivität Alken-bildender β -Eliminierungen.....	76	7.6	Natürliche Alkine.....	97
5.3.1	E1-Eliminierungen.....	76			
5.3.2	E2-Eliminierungen.....	76	8	Cycloalkane	98
5.4	Elektrophile Addition.....	78	8.1	Klassifizierung und Nomenklatur der Cycloalkane ..	98
5.4.1	Mechanismus.....	78	8.2	Physikalische Eigenschaften.....	99
5.4.2	Reaktivität der Alkene.....	78	8.3	Konformation und Stabilität.....	99
5.4.3	Regioselektivität der Addition.....	78	8.3.1	Cyclopropan.....	99
5.4.4	Stereospezifität von Additionen.....	79	8.3.2	Cyclobutan.....	100
5.4.5	Umlagerungen bei Additionen.....	80	8.3.3	Cyclopentan.....	102
			8.3.4	Cyclohexan.....	102
6	Diene	81	8.3.5	Mittlere und große Ringe.....	105
6.1	Kumulation und Konjugation von Doppelbindungen.....	81	8.4	Konfigurationsisomerie der Cycloalkane.....	105
6.2	Struktur des 1,3-Butadiens.....	81	8.4.1	Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan.....	105
6.2.1	Strukturdaten.....	81	8.4.2	Cyclohexan.....	106
6.2.2	Molekülorbital-Modell, Mesomerie und thermodynamische Stabilität.....	81	8.4.3	cis- und trans-Decalin.....	107
6.2.3	Konformation.....	83	8.5	Verbrennungswärmen.....	108
6.3	Struktur kumulierter Diene und Triene.....	84	8.6	Cycloalkan-Synthesen.....	108
6.4	Darstellung.....	85	8.6.1	Dreiring-Synthesen.....	108
6.4.1	Synthese konjugierter Diene.....	85	8.6.2	Vierring-Synthesen.....	110
6.4.2	Synthese kumulierter Diene.....	86	8.6.3	Fünfring-Synthesen.....	111
6.5	Reaktionen konjugierter Diene.....	87	8.6.4	Sechsring-Synthesen.....	111
6.5.1	Elektrophile 1,2- und 1,4-Addition.....	87	8.6.5	Siebenring-Synthesen.....	113
6.5.2	Radikalische Addition.....	87	8.6.6	Synthese mittlerer und großer Ringe.....	113
6.5.3	1,3-Dien-Polymerisation.....	88	8.7	Reaktionen.....	115
			8.7.1	Ringöffnungen.....	116
			8.7.2	Ringweiterungen.....	116
			8.7.3	Transannulare Reaktionen mittlerer Ringe.....	117
			8.7.4	Valenzisomerisierungen, Valenztautomere.....	117
			8.8	Reizvolle Ringe.....	118

9	Benzen und Aromatizität	119	11	Substitutionen an Aromaten	154
9.1	Struktur des Benzens	119	11.1	Mechanismus elektrophiler Substitutionen an Aromaten	154
9.2	Hydrierwärme und Mesomerieenergie des Benzens	121	11.1.1	π -Komplex, Benzenium-Ion und Energieprofil	154
9.3	Valenzstrich-Formeln des Benzens	122	11.1.2	Nitrierung des Benzens	155
9.4	Molekülorbital-Modell des Benzens	123	11.1.3	Sulfonierung des Benzens	156
9.5	Benzen-Formel	124	11.1.4	Halogenierung des Benzens	157
9.6	HÜCKEL-Regel	124	11.1.5	Alkylierung nach FRIEDEL-CRAFTS	158
9.7	Aromatische Verbindungen, Überblick	126	11.1.6	Acylierung nach FRIEDEL-CRAFTS	159
			11.1.7	Aktivierende und desaktivierende Substituenten	160
			11.1.8	Orientierende Effekte	161
			11.1.9	Darstellung mehrfach substituierter Benzene	167
10	Benzoide Aromaten	128	11.2	Mechanismen nucleophiler Substitutionen am Aromaten	167
10.1	Nomenklatur benzoider Aromaten	128	11.2.1	Nucleophile Substitutionen an Arylhalogeniden	167
10.1.1	Monosubstituierte Benzene	128	11.2.2	Mechanismus der bimolekularen nucleophilen Substitution am Aromaten	169
10.1.2	Mehrfach substituierte Benzene	128	11.2.3	Monomolekulare nucleophile Substitution am Aromaten	171
10.2	Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe	129	11.3	Eliminierungs-Additions-Mechanismus	172
10.2.1	Aus Steinkohle	129	11.3.1	Mechanismus der Aminierung des Brombenzens ..	172
10.2.2	Aus Erdöl	129	11.3.2	Weitere nucleophile Substitutionen an nicht aktivierten Aromaten	174
10.3	Eigenschaften	130			
10.4	Benzen-Derivate durch elektrophile Substitution ..	130	12	Polycyclische Aromaten	175
10.4.1	Elektrophile aromatische Monosubstitution	131	12.1	Nomenklatur polycyclischer Aromaten	175
10.4.2	Dipolmomente, Basizität und Reaktivität substituierter Benzene	131	12.2	Bindungszustand und Mesomerie	176
10.4.3	Induktive Effekte von Substituenten am Benzen-Kern	133	12.3	Gewinnung polycyclischer Aromaten	178
10.4.4	Mesomere Effekte von Substituenten am Benzen-Kern	134	12.4	Typische Reaktionen	178
10.5	Regioselektivität elektrophiler Zweitsubstitutionen ..	136	12.4.1	Elektrophile aromatische Substitutionen des Naphthalens	178
10.6	Darstellung von Alkylbenzenen	138	12.4.2	Oxidation des Naphthalens	180
10.6.1	Alkylierung nach FRIEDEL-CRAFTS	138	12.4.3	Reduktion des Naphthalens	180
10.6.2	Transalkylierung und thermodynamische Kontrolle von Alkylierungen	139	12.4.4	Reaktionen des Anthracens und Phenanthrens	180
10.6.3	FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung	141	12.4.5	Enzymatische Epoxidation des Benzo[a]pyrens ..	182
10.6.4	Reduktion von Alkenylbenzenen	142	12.5	Ring-Synthesen (Benzoanellierungen)	182
10.6.5	Cyclotrimerisierung von Alkinen	142	12.5.1	Anthrachinon-Synthese	182
10.6.6	Cyclokondensation von Ketonen	142	12.5.2	HAWORTH-Synthese von Phenanthren-Derivaten ..	183
10.6.7	Alkylbenzen-Synthese nach WURTZ und FITTIG	142	12.5.3	ELBS-Reaktion	183
10.6.8	Alkylierung über Arylmagnesiumhalogenide	143	12.5.4	DÖTZ-Reaktion	183
10.7	Reaktionen der Alkylbenzene	143	12.6	Graphit und Fullerene	184
10.7.1	Halogenierung am Kern und in der Seitenkette	143			
10.7.2	Seitenketten-Halogenierung und Benzyl-Radikal ..	143	13	Halogenalkane (Alkylhalogenide)	185
10.7.3	Triphenylmethyl-Radikal	144	13.1	Klassifizierung der Halogenalkane	185
10.7.4	Reduktion (Hydrierung) und Oxidation	145	13.2	Eigenschaften	185
10.8	Darstellung der Alkenylbenzene	146	13.3	Darstellung	186
10.8.1	Styren-Synthese	146	13.3.1	Radikalische Halogenierung von Alkanen	186
10.8.2	Alkenylbenzene durch Eliminierung aus Phenylhalogenalkanen und Phenylalkanol	147	13.3.2	Addition von Halogenwasserstoff an Alkene	187
10.8.3	Alkenylbenzene durch Alkylierung mit 1,3-Dienen ..	147	13.3.3	Addition von Halogen an Alkene	187
10.9	Reaktionen der Alkenylbenzene	147	13.3.4	Additionen von HX und X ₂ an Diene	188
10.9.1	Elektrophile Addition an konjugierte Alkenylbenzene	147	13.3.5	Additionen von HX und X ₂ an Alkine	188
10.9.2	Radikalische Additionen an Alkenylbenzenen	148	13.3.6	Halogenalkene durch Dehydrohalogenierung	188
10.9.3	Darstellung ringsubstituierter Alkenylbenzene	148	13.3.7	Radikalische Bromierung in Allyl-Stellung durch N-Bromsuccinimid	189
10.10	Darstellung der Alkylbenzene	148	13.3.8	Darstellung von Fluoralkanen	190
10.11	Eigenschaften und Darstellung der Arylhalogenide	149	13.3.9	Darstellung von Iodalkanen	191
10.11.1	Physikalische Eigenschaften	149	13.3.10	Halogenalkane aus Alkoholen	191
10.11.2	Herstellung der Halogenaromaten	150			
10.11.3	Reaktionen der Halogenaromaten (Arylhalogenide)	152			

13.3.11	Bromalkane durch HUNSDIECKER-Decarboxylierung.....	193	15.7	Glykolspezifische Reaktionen	226
13.3.12	Darstellung und Eigenschaften von Oligohalogenmethanen	193	15.7.1	Glykolspaltung	226
13.4	Reaktionen	194	15.7.2	Pinakol-Dehydratisierung und Umlagerung	227
13.4.1	Nucleophile Substitution und Eliminierung in Konkurrenz	194	16	Ether.....	228
13.4.2	Nucleophile Substitutionen	195	16.1	Nomenklatur der Ether	228
13.4.3	GRIGNARD-Reaktion	195	16.2	Struktur und physikalische Eigenschaften	229
13.4.4	CC-Verknüpfungen mit Organohalogen-Verbindungen	196	16.3	Darstellung	230
14	Nucleophile Substitution an Aliphaten	198	16.3.1	Bimolekulare Dehydratisierung von Alkoholen	230
14.1	Übersicht nucleophiler Substitutionen an Aliphaten	198	16.3.2	Nucleophile Substitution von Halogenalkanen durch Alkoholate und Phenolate (WILLIAMSON-Synthese)	231
14.2	Mechanismen	199	16.3.3	Veretherung von Halogenalkanen mit Silbercarbonat	232
14.2.1	Bimolekularer Mechanismus S_N2	199	16.3.4	O-Methylierung von Alkoholen und Phenolen durch Diazomethan	232
14.2.2	Monomolekularer Mechanismus S_N1	201	16.3.5	Synthesen von Ethern mit GRIGNARD-Verbindungen	233
14.3	Struktur und Reaktivität	203	16.3.6	Alkenylether durch Addition von Alkoholen an Alkine	233
14.3.1	Effekte der Alkyl-Gruppen	203	16.3.7	Enolether durch Eliminierung von Alkohol aus Acetalen	233
14.3.2	Effekte der austretenden Gruppe	204	16.4	Darstellung von Epoxiden (Oxiranen)	234
14.3.3	Nucleophilie	205	16.4.1	Katalytische Oxidation von Alkenen	234
14.3.4	Lösemittelabhängigkeit	205	16.4.2	Cyclodehydrohalogenierung von Halohydrinen	234
14.3.5	S_N1 - und S_N2 -Reaktionen in Konkurrenz	207	16.4.3	Epoxidation von Alkenen mit Peroxycarbonsäuren	234
14.4	Spezielle Substitutionsmechanismen	207	16.5	Reaktionen	234
14.4.1	S_Ni -Mechanismus	207	16.5.1	Bildung von Oxonium-Verbindungen	234
14.4.2	Substitutionen an Allyl-Verbindungen	208	16.5.2	Autoxidation	235
14.4.3	Reaktivität von Vinyl- und Alkynyl-Verbindungen	208	16.5.3	Ether-Spaltung	235
15	Alkohole und Glykole	209	16.5.4	Ether-Umlagerungen	236
15.1	Klassifizierung der Alkohole	209	16.6	Ether als Schutzgruppen	237
15.2	Nomenklatur	209	16.7	Methylvinylether und Ethylenoxid als Schlüsselprodukte der organischen Synthese	238
15.3	Struktur und thermodynamische Eigenschaften	210	16.7.1	Synthesen mit Methylvinylether	238
15.4	Darstellung von Alkoholen	213	16.7.2	Synthesen mit Oxiran (Ethylenoxid)	238
15.4.1	Technische Synthesen von Methanol und Ethanol	213	17	Carbonsäuren und ihre Derivate	239
15.4.2	Ethanol durch alkoholische Gärung	213	17.1	Nomenklatur der Carbonsäuren	239
15.4.3	Hydratisierung von Alkenen	213	17.2	Wasserstoffbrücken-Bindung von Carbonsäuren	242
15.4.4	Hydroborierung und Oxidation	214	17.3	Struktur der Carboxy-Gruppe	242
15.4.5	Reduktion von Carbonyl-Verbindungen	215	17.4	Carbonsäure-Derivate	243
15.4.6	Alkohole aus Carbonyl-Verbindungen und Alkylmagnesiumhalogeniden (GRIGNARD-Verbindungen)	216	17.5	Synthese von Carbonsäuren	243
15.4.7	Alkohole aus Epoxiden und Alkylmagnesiumhalogeniden	217	17.5.1	Einführung der Carboxy-Gruppe durch Kohlenmonoxid (Carboxylierung)	243
15.4.8	Hydrolyse von Halogenalkanen	217	17.5.2	Einführung der Carboxy-Gruppe durch Kohlendioxid (Carboxylierung)	245
15.5	Darstellung von 1,2-Diolen	218	17.5.3	Acylierung von Aromaten mit Säureanhydriden	246
15.5.1	Dihydroxylierung von Alkenen	218	17.5.4	Carbonsäuren durch Oxidation	246
15.5.2	Hydrolyse von Halohydrinen	219	17.5.5	Hydrolyse von Carbonsäure-Derivaten	247
15.5.3	Bimolekulare Reduktion von Aldehyden und Ketonen	219	17.5.6	Homologisierung (Kettenverlängerung) von Carbonsäuren	247
15.6	Reaktionen der Alkohole	219	17.5.7	Alkylierung von Malonsäureestern	248
15.6.1	Alkohole als LEWIS-Basen	219	17.5.8	α,β -Ungesättigte Carbonsäuren durch KNOEVE-NAGEL-Kondensation von Malonsäureestern	249
15.6.2	Alkohole als Säuren	220	17.5.9	α,β -Ungesättigte Carbonsäuren durch PERKIN-Reaktion	249
15.6.3	Oxidation von Alkoholen	220			
15.6.4	Veresterung von Alkoholen	222			
15.6.5	Nucleophile Substitution der Hydroxy-Gruppe durch Halogen	223			
15.6.6	Dehydratisierung von Alkoholen	224			

17.6	Acidität von Carbonsäuren.....	250	18	Chiralität.....	269
17.6.1	Dissoziationsgleichgewicht in wässrigen Lösungen.....	250	18.1	Asymmetriezentren und Chiralität.....	269
17.6.2	Salze der Carbonsäuren.....	250	18.2	Optische Aktivität und spezifische Drehung.....	269
17.6.3	Struktur und Modell des Carboxylat-Anions.....	251	18.3	Bezeichnung der absoluten Konfiguration.....	270
17.6.4	Einflüsse von Substituenten auf die Acidität.....	251	18.3.1	CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention [\"CIP\", (R)- und (S)-Deskriptoren].....	270
17.6.5	Acidität von Dicarbonsäuren.....	253	18.3.2	FISCHER-Konvention (D- und L-Deskriptoren).....	271
17.7	Decarboxylierung.....	253	18.3.3	Übersetzung der D,L- in die R,S-Deskriptoren.....	272
17.8	Derivatisierung der Carbonsäuren.....	253	18.3.4	Racemate.....	273
17.8.1	Veresterung, Carbonsäureester.....	253	18.4	Bestimmung der absoluten Konfiguration.....	273
17.8.2	Halogenierung, Carbonsäurehalogenide.....	254	18.5	Verbindungen mit mehreren Asymmetriezentren.....	274
17.8.3	Amidierung, Carbonsäureamide.....	255	18.5.1	Zwei verschiedene asymmetrisch substituierte C-Atome.....	274
17.8.4	Dehydratisierung von Carbonsäuren, Carbon- säureanhydride.....	255	18.5.2	Zwei gleiche asymmetrisch substituierte C-Atome.....	275
17.8.5	Dehydratisierung von Carbonsäureamiden, Nitrile und Isonitrile.....	256	18.5.3	Enantiomere Cycloalkane.....	276
17.9	Nucleophile Substitution von Carbonsäure- halogeniden.....	257	18.6	Enantiomere ohne asymmetrisch substituierte C-Atome.....	277
17.9.1	Hydrolyse und Perhydrolyse.....	257	18.6.1	Heteroatome als Asymmetriezentren.....	277
17.9.2	Alkoholyse.....	257	18.6.2	Axiale Chiralität.....	278
17.9.3	Ammonolyse und Aminolyse.....	258	18.6.3	Planare Chiralität und Helicität.....	279
17.9.4	Hydrazinolyse.....	258	18.7	Racemat-Trennungen.....	280
17.9.5	Reaktion mit Hydroxylamin.....	258	18.7.1	Sortierung enantiomorpher Kristalle.....	280
17.9.6	Reaktion mit Alkaliziden.....	259	18.7.2	Trennung nach Bildung von Diastereomeren.....	280
17.9.7	Carbonsäurehalogenide als Reagenzien zur C-Acylierung.....	259	18.7.3	Enzymatische Racemat-Trennungen.....	282
17.10	Nucleophile Substitution von Carbonsäureestern.....	259	18.7.4	Chromatographische Racemat-Trennungen.....	283
17.10.1	Esterverseifung.....	259	18.8	Prochiralität, Enantiotopie und Diastereotopie.....	283
17.10.2	Ammonolyse (Aminolyse) von Estern.....	260	18.8.1	Prochiralität am tetraedrischen C-Atom.....	283
17.10.3	Umesterung.....	260	18.8.2	Prochiralität am trigonalen C-Atom.....	284
17.10.4	Reaktion mit GRIGNARD-Verbindungen.....	261	18.9	Stereo- und Enantioselektivität von Reaktionen.....	285
17.11	Reduktion von Carbonsäuren und deren Derivaten.....	261	18.9.1	Inversion, Retention und Racemisierung.....	285
17.11.1	Katalytische Hydrierung der Carbonsäure- halogenide zu Aldehyden.....	261	18.9.2	Stereoselektivität, Stereospezifität.....	287
17.11.2	Reduktion zu primären Alkoholen.....	262	18.9.3	Asymmetrische (enantioselektive) Synthesen.....	287
17.11.3	Reduktive Kupplung (Acyloin-Kondensation).....	262	18.10	Chirale Erkennung.....	291
17.12	CH-Acidität von Carbonsäureestern, Folgereaktionen.....	263	19	Substituierte Carbonsäuren.....	292
17.12.1	C-Alkylierung von Malonestern.....	264	19.1	Nomenklatur substituierter Carbonsäuren.....	292
17.12.2	KNOEVENAGEL-Alkenylierung.....	264	19.2	Physikalische Eigenschaften und Acidität.....	294
17.12.3	MICHAEL-Addition.....	264	19.3	Halogen-carbonsäuren.....	295
17.12.4	CLAISEN-Esterkondensation.....	265	19.3.1	Synthesen.....	295
17.12.5	Intramolekulare Kondensation von Diestern (DIECKMANN-Kondensation).....	266	19.3.2	Reaktionen.....	297
17.13	Spezielle Reaktionen von Dicarbonsäuren und Derivaten.....	266	19.4	Hydroxycarbonsäuren.....	298
17.13.1	Thermische Decarboxylierung und Cyclodehydratisierung.....	266	19.4.1	Synthesen.....	298
17.13.2	Bildung cyclischer Dicarbonsäureimide.....	267	19.4.2	Reaktionen.....	299
17.13.3	Reaktionen cyclischer Dicarbonsäureimide.....	267	19.5	Oxocarbonsäuren und ihre Ester.....	302
17.13.4	Maleinsäureanhydrid als elektronenarmes Dienophil.....	268	19.5.1	Synthesen.....	302
17.13.5	Maleinsäureanhydrid als elektronenarmes Enophil bei En-Reaktionen.....	268	19.5.2	Reaktionen der Oxocarbonsäuren.....	303
			19.5.3	Oxo-Enol-Tautomerie des Acetessigesters.....	306
20	Aldehyde und Ketone.....	308	20	Aldehyde und Ketone.....	308
20.1	Übersicht.....	308	20.1	Übersicht.....	308
20.2	Nomenklatur.....	308	20.2	Nomenklatur.....	308
20.2.1	IUPAC-Bezeichnungen.....	308	20.2.1	IUPAC-Bezeichnungen.....	308
20.2.2	Trivialnamen.....	309	20.2.2	Trivialnamen.....	309
20.3	Molekülorbital-Modell der Carbonyl-Gruppe.....	309	20.3	Molekülorbital-Modell der Carbonyl-Gruppe.....	309
20.4	Physikalische Eigenschaften.....	310	20.4	Physikalische Eigenschaften.....	310
20.5	Darstellung von Aldehyden.....	312	20.5	Darstellung von Aldehyden.....	312
20.5.1	Oxidation von Methyl-Gruppen.....	312	20.5.1	Oxidation von Methyl-Gruppen.....	312

20.5.2	Oxidation von Hydroxymethyl-Gruppen	313	21.4.5	Benzoin- und STETTER-Reaktion der Arenaldehyde	335
20.5.3	Überführung der Halomethyl- in die Formyl- Gruppe	313	21.4.6	Alkinylierung von Carbonyl-Verbindungen	336
20.5.4	NEF-Reaktion	314	21.4.7	PASSERINI- und UGI-Reaktionen mit Isocyaniden	336
20.5.5	Reduktion von Carbonsäure-Derivaten und Nitrilen	314	21.4.8	Homologisierung von Aldehyden und Ketonen mit Diazomethan	337
20.5.6	Spaltung von Glykolen und Ozoniden	315	21.4.9	KNOEVENAGEL-Alkenylierung	338
20.5.7	Hydrolyse von Sauerstoff-Heterocyclen	315	21.4.10	PERKIN-Reaktion	338
20.5.8	Hydroformylierung von Alkenen mit Kohlen- monoxid und Wasserstoff	315	21.4.11	MANNICH-Reaktion	338
20.5.9	Formylierung mit Orthoameisensäureestern	316	21.4.12	BAYLIS-HILLMAN-Hydroxyalkylierung	339
20.5.10	Formylierung von Aromaten durch Formanilide (VILSMEIER-Formylierung)	316	21.4.13	Anellierung von Cycloalkanonen	340
20.5.11	Formylierung von Aromaten durch Formylhalogenide	317	21.5	Oxidation und Reduktion der Carbonyl-Gruppe	340
20.5.12	Formylierung von Aromaten durch Cyanid und Chlorwasserstoff	317	21.5.1	Oxidation von Aldehyden	340
20.5.13	Formylierung von Aromaten durch Chloroform	317	21.5.2	BAEYER-VILLIGER-Oxidation von Ketonen	341
20.5.14	Industrielle Verfahren zur Produktion von Acet- und Benzaldehyd	318	21.5.3	WILLGERODT- UND WILLGERODT-KINDLER-Reaktion von Alkylarylketonen	341
20.6	Darstellung von Ketonen	318	21.5.4	MCMURRY-Reaktion	342
20.6.1	Oxidation sekundärer Alkohole	318	21.5.5	CLEMMENSEN-Reduktion	342
20.6.2	Oxidation aktivierter Methylengruppen	319	21.5.6	WOLFF-KISHNER-Reduktion	343
20.6.3	Bimolekulare Decarboxylierung und Dehydratisierung von Carbonsäuren	319	21.5.7	BAMFORD-STEVENS- und SHAPIRO-Reaktion zur Synthese von Alkenen	343
20.6.4	Addition von GRIGNARD-Verbindungen an Nitrile	319	21.6	CH-Acidität der 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen	344
20.6.5	Spaltung der Ozonide von Tetraalkylethenen	320	21.6.1	Mesomerie der Carbanionen	344
20.6.6	Acylierung von Dialkylcadmium	320	21.6.2	Oxo-Enol-Tautomerie	345
20.6.7	Acylierung von Alkenen	320	21.6.3	Metalchelate	345
20.6.8	Acylierung von Aromaten mit Carbonsäure- halogeniden	320	21.6.4	Reaktionen als C-Nucleophile	345
20.6.9	Acylierung von Aromaten durch Nitrile	321	22	Phenole und Chinone	346
20.6.10	CLAISEN-Esterkondensation zur Synthese von 1,3-Diketonen	321	22.1	Klassifizierung der Phenole	346
20.6.11	Industrielle Verfahren	321	22.2	Nomenklatur der Phenole	346
21	Carbonyl-Reaktionen	322	22.3	Physikalische Eigenschaften der Phenole	347
21.1	Reaktivität der Carbonyl-Gruppe	322	22.4	Darstellung von Phenolen	349
21.2	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Basen	323	22.4.1	Technische Phenol-Synthese (HOCK-Prozess)	349
21.2.1	Bildung von Hydraten	323	22.4.2	Hydrolyse von Chlorbenzen-Derivaten	350
21.2.2	Bildung von Acetalen und Ketalen	323	22.4.3	Katalytische Oxidation methylierter Aromaten	351
21.2.3	Addition von Hydrogensulfit	325	22.4.4	Alkali-Schmelze von Arensulfonaten	351
21.2.4	Bildung von Iminen mit Ammoniak und primären Aminen	325	22.4.5	Phenole aus Arenaminen	352
21.2.5	Bildung von Hydrazonen, Azinen, Oximen und Semicarbazonen	326	22.4.6	Dienon-Phenol-Umlagerung	352
21.2.6	Bildung von Enaminen mit sekundären Aminen	327	22.5	Mesomerie und Acidität der Phenole	352
21.3	Reaktionen mit Hydrid-Anionen	328	22.5.1	Mesomerie	352
21.3.1	Reduktion mit komplexen Metallhydriden	328	22.5.2	Acidität	353
21.3.2	MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reduktion von Ketonen	328	22.5.3	Substituenteneinflüsse auf die Acidität	354
21.3.3	CANNIZZARO-Disproportionierung aromatischer Aldehyde	329	22.6	Reaktionen der Phenole	355
21.4	Reaktionen mit Carbanionen und CH-Säuren	329	22.6.1	Veretherung	355
21.4.1	1,2-Addition von GRIGNARD-Verbindungen	329	22.6.2	Veresterung	355
21.4.2	Carbonyl-Alkenylierungen	330	22.6.3	Phenole als Enole	356
21.4.3	Aldol-Reaktionen	331	22.6.4	Oxidation zu Chinonen	356
21.4.4	Cyanhydrin-Reaktion	333	22.6.5	Oxidation zu Aroxyl-Radikalen und Peroxiden	357
			22.6.6	Elektrophile Substitutionen	358
			22.6.7	BUCHERER-Reaktion der Naphthole	358
			22.7	Nomenklatur und einige Eigenschaften der Chinone	360
			22.8	Darstellung von Chinonen	361
			22.8.1	Oxidation von Phenolen und primären aromatischen Aminen	361
			22.8.2	Oxidation von Arenen	362
			22.8.3	FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Arenen durch Phthalsäureanhydrid	363
			22.9	Reaktionen der Chinone	363
			22.9.1	Redoxgleichgewicht Chinon-Hydrochinon	363

22.9.2	Autooxidation der Anthrahydrochinone	364	24.2.2	Reaktivität	398
22.9.3	Additionen	364	24.3	Diazoketone	399
22.9.4	Carbonyl-Reaktionen	365	24.3.1	Bildung	399
22.9.5	HOOKER-Oxidation	365	24.3.2	Reaktivität	399
23	Amine	366	24.4	Azoalkan-Derivate	400
23.1	Amine als Derivate des Ammoniaks	366	24.4.1	Klassifizierung und Bildung	400
23.2	Nomenklatur	366	24.4.2	Reaktionen	400
23.3	Struktur und physikalische Eigenschaften	368	24.5	Aryldiazonium-Salze	402
23.3.1	Geometrie und Molekülorbital-Modell	368	24.6	Radikalische Spaltung von Aryldiazonium-Ionen	402
23.3.2	Inversion von Aminen	369	24.6.1	Darstellung von Halogenaromaten aus Aryldiazonium-Salzen (SANDMEYER-Reaktion)	402
23.3.3	Enantiomere Ammonium-Salze und Amin-N-oxide	369	24.6.2	Mercurierung über Aryldiazonium-Salze (NESMEJANOW-Reaktion)	403
23.3.4	Physikalische Eigenschaften	370	24.6.3	Arylierung von Aromaten durch Aryldiazonium- Salze (GOMBERG-BACHMANN-Reaktion)	403
23.4	Darstellung	372	24.7	Ionische Spaltung von Aryldiazonium-Ionen	404
23.4.1	Alkylierung von Ammoniak	372	24.7.1	Bildung von Phenolen über Aryldiazonium-Salze	404
23.4.2	Alkylierung von Kalium-Phthalimid (GABRIEL- Synthese)	373	24.7.2	Bildung von Fluorarenen aus Aryldiazonium- tetrafluorboraten (BALZ-SCHIEHMANN-Reaktion)	405
23.4.3	Palladium-katalysierte Aminierung von Arylhalogeniden	373	24.7.3	Bildung von Arylaziden über Aryldiazonium-Salze	405
23.4.4	Addition von Ammoniak und Aminen an Doppelbindungen	374	24.7.4	Reduktion von Aryldiazonium-Salzen	405
23.4.5	Addition von Ammoniak und Aminen an Oxiran	374	24.8	Azo-Aromaten, Azo-Kupplung	406
23.4.6	Reduktion von Nitro-Verbindungen	375	24.8.1	Struktur der Azo-Arene	406
23.4.7	Reduktion von Oximen, Nitrilen und Carbonsäureamiden	376	24.8.2	Darstellung von Azo-Arenen durch Azo-Kupplung	406
23.4.8	Reduktive Aminierung von Carbonyl- Verbindungen	377	24.8.3	Andere Methoden zur Darstellung aromatischer Azo-Verbindungen	410
23.4.9	Reduktive Alkylierung von Aminen (LEUCKART- WALLACH-Reaktion)	378	24.9	Organostickstoff-Verbindungen, Übersicht	410
23.4.10	Synthese primärer Amine durch Umlagerungen	378	25	Organoschwefel-Verbindungen	412
23.4.11	Synthese von Benzidin-Derivaten durch Benzidin-Umlagerung	381	25.1	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	412
23.5	Basizität	382	25.2	Thiole	412
23.5.1	Basizitätskonstante	382	25.2.1	Darstellung	412
23.5.2	Basizität aliphatischer Amine	383	25.2.2	Thermodynamische Eigenschaften	414
23.5.3	Basizität aromatischer Amine	383	25.2.3	Reaktionen	415
23.5.4	Substituenteneinflüsse auf die Basizität aromatischer Amine	384	25.3	Thiophenole	416
23.6	Reaktionen	385	25.3.1	Darstellung	416
23.6.1	Bildung N-substituierter Ammonium-Salze	385	25.3.2	Reaktionen	416
23.6.2	Reaktion mit salpetriger Säure	385	25.4	Thioether (Dialkylsulfide)	417
23.6.3	N-Oxidation	386	25.4.1	Darstellung	417
23.6.4	N-Halogenierung	387	25.4.2	Reaktionen	418
23.6.5	N-Acylierung	388	25.5	Disulfide	419
23.6.6	N-Alkylierung	389	25.5.1	Darstellung	419
23.6.7	HOFMANN-Eliminierung von Tetraalkylammonium- hydroxiden	390	25.5.2	Reaktionen	420
23.6.8	COPE-Eliminierung tertiärer Amin-N-oxide	391	25.6	Thioaldehyde, Thioketone, Thioacetale, Thioketale	420
23.6.9	Elektrophile Substitution aromatischer Amine	392	25.7	Dithiocarbonsäuren, Thiol- und Thionsäuren	421
24	Azo-, Diazo- und Diazonium-Verbindungen	393	25.8	Sulfoxide (S-Oxide)	422
24.1	Diazoalkane	393	25.8.1	Darstellung	422
24.1.1	Konstitution und Eigenschaften	393	25.8.2	Physikalische Eigenschaften	422
24.1.2	Darstellung	393	25.8.3	Reaktionen	422
24.1.3	Reaktionen der Diazoalkane	394	25.9	Sulfone (S-Dioxide)	425
24.2	Diazocarbonsäureester	397	25.9.1	Darstellung	425
24.2.1	Bildung	397	25.9.2	Reaktionen	426
			25.10	Sulfensäure-Derivate	426
			25.10.1	Bildung	426
			25.10.2	Reaktionen	427
			25.11	Sulfinsäuren	427
			25.11.1	Bildung	427
			25.11.2	Stabilität, Acidität, optische Aktivität	428

25.11.3	Reaktionen.....	428	27.5.2	COPE-Umlagerung als [3,3]-sigmatrope Verschiebung.....	457
25.12	Sulfonsäuren.....	428	27.5.3	Hetero-COPE-Umlagerungen.....	458
25.12.1	Darstellung der Säuren und ihrer Chloride.....	428			
25.12.2	Acidität und Wasserlöslichkeit von Sulfonsäuren ...	430			
25.12.3	Reaktionen der Sulfonsäuren und Sulfochloride.....	431			
26	Kohlensäure-Derivate	433	28	Orbitalsymmetrie	
26.1	Kohlensäure.....	433		bei konzertierten Reaktionen	459
26.2	Kohlensäurehalogenide.....	433	28.1	Phasenbeziehung von p-Orbitalen.....	459
26.2.1	Phosgen.....	433	28.2	Elektrocyclische Reaktionen	461
26.2.2	Reaktionen von Phosgen	435	28.2.1	Definitionen.....	461
26.3	Kohlensäureester	435	28.2.2	WOODWARD-HOFFMANN-Regeln für elektrocyclische Reaktionen.....	463
26.3.1	Kohlensäureesterchloride.....	435		Cycloadditionen	465
26.3.2	Kohlensäurediester.....	435	28.3.1	Definitionen.....	465
26.3.3	Dikohlensäurediester.....	436	28.3.2	WOODWARD-HOFFMANN-Regeln für konzertierte Cycloadditionen.....	466
26.4	Kohlensäureesteramide (Urethane)	437	28.3.3	Cycloreversionen.....	469
26.5	Kohlensäurediamide (Harnstoffe).....	438	28.4	Sigmatrope Reaktionen	470
26.5.1	Harnstoff-Synthesen.....	438	28.4.1	Definitionen.....	470
26.5.2	Harnstoff-Reaktionen.....	438	28.4.2	WOODWARD-HOFFMANN-Regeln für sigmatrope Reaktionen	473
26.5.3	Harnstoff-Einschluss-Verbindungen.....	440		Beispiele zu den Auswahlregeln	474
26.5.3	Alkylharnstoffe.....	440	28.4.3	Beispiele zu den Auswahlregeln	474
26.6	Kohlensäurehydrazide.....	440	28.4.4	Inversion und Retention bei sigmatropen Verschiebungen.....	474
26.6.1	Semicarbazid.....	441	28.4.5	En-Reaktion.....	476
26.6.2	Carbazide	441			
26.6.3	Esterhydrazide.....	441			
26.6.4	Azidokohlensäureester	441	29	Molekülspektroskopie zur Strukturaufklärung ..	478
26.7	Guanidin	442	29.1	Überblick.....	478
26.7.1	Basizität und Bindungszustand	442	29.2	UV- und Lichtabsorptions-Spektrometrie	479
26.7.2	Darstellung.....	442	29.2.1	Spektralbereich	479
26.7.3	Reaktionen.....	442	29.2.2	Messmethodik	480
26.8	Thiokohlensäure-Derivate	443	29.2.3	Elektronenübergänge in organischen Molekülen.....	481
26.8.1	Thiophosgen.....	443	29.2.4	Chromophore, Auxochrome	482
26.8.2	Thioharnstoff.....	444	29.2.5	Lichtabsorption und Farbe.....	484
26.9	Dithio- und Trithiokohlensäure-Derivate.....	445	29.2.6	Anwendungsbereiche.....	485
26.9.1	Schwefelkohlenstoff.....	445	29.3	Infrarotspektroskopie	487
26.9.2	Xanthogenate	445	29.3.1	Spektralbereich	487
26.9.3	Trithiocarbonate.....	445	29.3.2	Messmethodik	487
26.10	Carbodiimide.....	446	29.3.3	Gruppenschwingungen in organischen Molekülen	488
			29.3.4	Fingerabdruck-Bereich des Infrarotspektrums.....	490
27	Umlagerungen.....	447	29.3.5	Anwendungsbereiche.....	492
27.1	Anionotrope 1,2-Verschiebungen.....	447	29.4	RAMAN-Spektroskopie	497
27.1.1	Allgemeine Mechanismen anionotroper 1,2-Verschiebungen (Sextett-Umlagerungen)	447	29.4.1	RAMAN-Streuung	497
27.1.2	1,2-Verschiebungen von C zu C	448	29.4.2	RAMAN-Spektrum	497
27.1.3	1,2-Verschiebungen von C zu N über Nitrene und Nitrenium-Ionen	451	29.4.3	Anwendung von RAMAN-Spektren.....	497
27.1.4	Verschiebungen von C zu O	452	29.5	Kernmagnetische Resonanz	499
27.2	Kationotrope 1,2-Verschiebungen über Carbanionen	453	29.5.1	Kernpräzession und Kernspin-Zustände.....	499
27.2.1	FAVORSKII-Umlagerung (von C nach C)	453	29.5.2	NMR-Spektrometer und NMR-Spektrum	500
27.2.2	STEVENS-Umlagerung (von N nach C)	454	29.5.3	Chemische Verschiebungen	501
27.2.3	WITTIG-Umlagerung (von O nach C)	454	29.5.4	Messung chemischer Verschiebungen	501
27.3	Radikalische 1,2-Verschiebungen.....	454	29.5.5	Integration der Signale und quantitative Analyse ..	503
27.4	Umlagerungen an benzoiden Ringen.....	455	29.5.6	Konstitutionsmerkmale und Protonen- Verschiebung.....	504
27.4.1	Umlagerungen vom S_E -Typ	455	29.5.7	Kopplungskonstanten.....	513
27.4.2	Umlagerungen vom S_N -Typ	456	29.5.8	Strukturmerkmale und Kopplungskonstanten	517
27.5	Sigmatrope Umlagerungen	457	29.5.9	Beispiel zur Herleitung der Konstitution aus dem ^1H -NMR-Spektrum.....	524
27.5.1	[1,5]-sigmatrope Verschiebung	457	29.5.10	Chemische Methoden der Signalzuordnung.....	526
			29.5.11	Besondere Messtechniken.....	527

29.6	Kohlenstoff-13-Resonanz.....	531	31.6	Cyclooctatetraendiid.....	583
29.6.1	Wichtigste Messmethoden.....	531	31.6.1	Bildung.....	583
29.6.2	¹³ C-Verschiebungen.....	536	31.6.2	NMR-Daten.....	583
29.6.3	CH-Kopplungskonstanten.....	538	31.6.3	Reaktionen.....	583
29.6.4	Beispiel zur Konstitutionsermittlung durch Kohlenstoff-13-Resonanz.....	539	31.7	Cyclononatetraeniid.....	584
29.7	Massenspektrometrie.....	541	31.7.1	Bildung.....	584
29.7.1	Messmethodik.....	541	31.7.2	NMR-Daten.....	584
29.7.2	Isotopenpeaks.....	543	31.7.3	Reaktionen.....	584
29.7.3	Molekül-Peak, Molekül-Ion.....	544	31.8	Vergleich der chemischen Verschiebungen.....	585
29.7.4	Fragment- und metastabile Ionen.....	544	31.9	Azulen.....	585
29.7.5	Fragmentierungen organischer Molekül-Ionen.....	545	31.9.1	Formulierung und physikalische Eigenschaften.....	585
29.7.6	Erkennung funktioneller Gruppen.....	551	31.9.2	Azulen-Synthese.....	586
29.7.7	Herleitung der Konstitution aus dem Massenspektrum.....	551	31.9.3	Reaktionen.....	587
30	Photoreaktionen.....	555	31.10	Aromatische Annulene.....	587
30.1	Anregung von Photoreaktionen.....	555	31.10.1	Definition.....	587
30.1.1	Energiebedarf.....	555	31.10.2	[10]-Annulen.....	588
30.1.2	Verhalten angeregter Moleküle.....	555	31.10.3	[14]-Annulene.....	589
30.2	Photosensibilisierung.....	558	31.10.4	[18]-Annulen.....	591
30.3	Quantenausbeute.....	559	31.10.5	Heteroüberbrückte [18]-Annulene und höhere Annulene.....	592
30.4	Blitzlicht-Photolyse.....	559	31.11	Natürliche nichtbenzoide Aromaten.....	593
30.5	Präparative Photochemie.....	560	31.11.1	Tropolone.....	593
30.5.1	Photoinduzierte Einführung funktioneller Gruppen.....	560	31.11.2	Azulene.....	593
30.5.2	Photofragmentierungen.....	562	31.12	Antiaromatizität.....	593
30.5.3	Photoisomerisierungen.....	562	32	Organosilicium-Verbindungen.....	595
30.5.4	Photodehydrocyclisierungen.....	564	32.1	Organo-Si- und C-Verbindungen im Vergleich.....	595
30.5.5	Photoadditionen.....	565	32.2	Herstellung der Silane.....	596
30.5.6	Photocycloadditionen.....	566	32.2.1	Halogensilane.....	596
30.5.7	Photooxidation mit und Photoaddition von Sauerstoff.....	568	32.2.2	Alkyl- und Arylsilane.....	597
30.5.8	Photoreduktionen.....	569	32.3	Nucleophile Substitution am Silicium.....	597
30.6	Biologische Photoreaktionen.....	570	32.3.1	Mechanismen.....	597
30.6.1	Sehvorgang.....	570	32.3.2	Hydrid als Nucleophil.....	598
30.6.2	Photosynthese.....	571	32.3.3	Reaktionen mit Kohlenstoff-Nucleophilen.....	598
30.7	Chemolumineszenz.....	572	32.3.4	Reaktionen mit Sauerstoff-Nucleophilen.....	598
30.7.1	Katalytische Oxidation von Phthalsäure- hydraziden.....	572	32.3.5	Reaktionen mit Stickstoff-Nucleophilen.....	600
30.7.2	Perhydrolyse von Oxalsäurediestern.....	573	32.3.6	Desilylierung von Alkynyl- und Arylsilanen.....	600
30.7.3	Autoxidation CH-acider 2-Coumaranone.....	573	32.4	Präparative Bedeutung der Trimethylsilyl- Verbindungen.....	601
30.7.4	Biolumineszenz.....	574	32.4.1	Reagenzien zur Trimethylsilylierung.....	601
31	Nichtbenzoide Aromaten.....	575	32.4.2	Trimethylsilylazid als Ersatzreagenz.....	601
31.1	Übersicht nichtbenzoider Aromaten.....	575	32.4.3	Silylenolether als Synthesereagenzien.....	601
31.2	Cyclopropenium-Kationen.....	576	32.4.4	IRELAND-CLAISEN-Umlagerung.....	603
31.2.1	Synthese.....	576	32.4.5	SAKURAI-Reaktion der Allylsilane.....	604
31.2.2	Molekülorbital-Modell und Strukturmerkmale.....	576	32.4.6	PETERSON-Alkenylierung.....	605
31.2.3	Reaktivität.....	577	32.5	Silicone.....	605
31.3	Quadratsäure und Oxokohlenstoff-Dianionen.....	577	33	Organometall-Verbindungen.....	606
31.4	Cyclopentadieniid.....	578	33.1	Definition und Nomenklatur.....	606
31.4.1	Herstellung.....	578	33.2	Bindungszustand.....	606
31.4.2	Strukturmerkmale.....	578	33.2.1	Übersicht.....	606
31.4.3	Reaktivität.....	578	33.2.2	Molekülorbital-Modelle.....	607
31.5	Cycloheptatrienium-Kationen.....	580	33.3	Eigenschaften metallorganischer Verbindungen.....	608
31.5.1	Strukturmerkmale und Formulierung.....	580	33.3.1	Alkylmetalle.....	608
31.5.2	Herstellungsmethoden.....	581	33.3.2	Metallorganische Elektronenmangel- Verbindungen.....	608
31.5.3	Reaktivität.....	582	33.3.3	GRIGNARD-Verbindungen.....	609
			33.4	Allgemeine Methoden zur Herstellung.....	609

33.4.1	Reaktion von Kohlenwasserstoff und Metall	609	34.6	Ringöffnende Ringerweiterungen	643
33.4.2	Reaktion von Halogenalkan und Halogenaren mit Metall	610	34.7	Additionen an ungesättigte Heteroalicyclen	644
33.4.3	Reaktion von Organometall-Verbindung und Metallhalogenid	610	34.8	Komplexierung durch Kronenether und Cryptanden	644
33.4.4	Metall-Metall-Austausch	611	34.9	Mesomerieeffekte und Aromatizität	645
33.4.5	Halogen-Metall-Austausch	611	35	Monocyclische Heteroaromaten	646
33.4.6	Wasserstoff-Metall-Austausch	612	35.1	Nomenklatur und Übersicht	646
33.4.7	Addition von Metallhydriden an Alkene	612	35.2	Aromatizität und Struktur von Fünfring- Heteroaromaten	647
33.5	Reaktionen von Alkyl- und Arylmetall- Verbindungen	612	35.2.1	π -Elektronendichte-Verteilung	647
33.5.1	Reaktion mit Sauerstoff	612	35.2.2	Molekülorbital-Modelle	647
33.5.2	Reaktion mit Halogen	612	35.2.3	Bindungsausgleich und Mesomerieenergie	648
33.5.3	Hydrolyse und Alkoholyse	613	35.3	Aromatizität und Struktur von Sechsring- Heteroaromaten	648
33.5.4	Reaktion mit CH-Säuren	614	35.3.1	π -Elektronendichte-Verteilung, Mesomerie und Bindungsausgleich	648
33.5.5	Reaktionen zwischen Organometall- Verbindungen	614	35.3.2	Molekülorbital-Modell des Pyridins	649
33.5.6	Reaktion mit Carbonsäurehalogeniden	615	35.3.3	Sechsring-Heterocyclen mit zweibindigen Heteroatomen	650
33.5.7	Addition an CC-Doppelbindungen	615	35.4	Tautomerie der Heteroaromaten	650
33.5.8	Addition an CX-Doppelbindungen	615	35.4.1	Tautomerie ohne Beteiligung von Substituenten	650
33.5.9	Addition an CX-Dreifachbindungen	617	35.4.2	Tautomerie unter Beteiligung von Substituenten	651
33.5.10	Nucleophile Öffnung von Oxiran- und Oxetan-Ringen	618	35.5	Synthese monocyclischer Fünfring- Heteroaromaten	654
33.5.11	Nucleophile Substitution	618	35.5.1	Allgemeine Methoden	654
33.6	Übergangsmetall-Aren- und Alken-Komplexe	619	35.5.2	Spezielle Methoden	658
33.6.1	Bindungszustand und Struktur von Metall- π -Komplexen	619	34.6	Reaktionen monocyclischer Fünfring- Heteroaromaten	660
33.6.2	Herstellung und Eigenschaften einiger Übergangsmetall- π -Komplexe	620	35.6.1	Basizität und Reaktionen am nichtbindenden Elektronenpaar	660
33.6.3	CC-Verknüpfungen mit Übergangsmetall- Komplexen als Katalysatoren	622	35.6.2	Acidität	661
33.6.4	CX-Verknüpfungen mit Palladium-Komplexen als Katalysatoren	625	35.6.3	Dien-Reaktionen	663
33.7	Übergangsmetall-Carben-Komplexe	626	35.6.4	Elektrophile Substitutionen	663
33.7.1	Konstitution	626	35.6.5	Nucleophile Substitutionen	667
33.7.2	Herstellung	627	35.6.6	Carben-Cycloadditionen	667
33.7.3	Reaktionen	627	35.6.7	Ringöffnungen	668
33.8	Metallchelat	629	35.6.8	Besondere Reaktionen von Substituenten	668
33.8.1	Bauprinzip	629	35.7	Mesoionische Fünfring-Heteroaromaten	670
33.8.2	Metallchelateffekt	630	35.7.1	1,2,3-Oxadiazol-Derivate	670
33.8.3	Metalltemplat-Effekt	631	35.7.2	Triazol-Derivate	671
33.8.4	Metallchelat makrocyclischer N ₄ -Liganden	631	35.7.3	Oxazol- und Thiazol-Derivate	671
33.8.5	Bedeutung von Metallchelaten	632	35.8	Synthese monocyclischer Sechsring- Heteroaromaten	672
34	Heteroalicyclen	634	35.8.1	Pyridin	672
34.1	Übersicht und Ring-Nomenklatur	634	35.8.2	Phosphor-, Sauerstoff- und Schwefel-Analoga des Pyridins	674
34.2	Molekülgeometrie	635	35.8.3	Diazine	676
34.3	Allgemeine Syntheseprinzipien	636	35.8.4	Oxazine und Thiazine	677
34.3.1	Intramolekulare Cyclisierungen	636	35.8.5	Triazine	679
34.3.2	Cycloadditionen	638	35.8.6	Tetrazine	679
34.3.3	Ringerweiterung von Carbocyclen durch Stickstoff	640	35.9	Reaktionen monocyclischer Sechsring- Heteroaromaten	680
34.3.4	Katalytische Hydrierung von Heteroaromaten	640	35.9.1	Reaktionen am Imino-Stickstoff	680
34.3.5	Carbonyl-Derivatisierung	641	35.9.2	Cycloadditionen	682
34.4	Funktionelle Reaktionen	641	35.9.3	Nucleophile Additionen, Ringöffnungen, Umheterocyclisierungen	682
34.4.1	Heteroatom als Nucleophil	641	35.9.4	Nucleophile Substitutionen	683
34.4.2	Carbonyl-Umpolung durch 1,3-Dithian- Derivatisierung	641	35.9.5	Elektrophile Substitutionen	685
34.5	Ringöffnungen	642			

35.9.6	Besondere Reaktionen von Substituenten.....	686	38	Organische Farbstoffe.....	720
35.10	Höhergliedrige Heterocyklen und Heteroaromaten.....	688	38.1	Farbe, Farbstoffe, Pigmente.....	720
35.10.1	Ringvinylloge der Fünfring-Heteroaromaten.....	688	38.1.1	Absorbiertes Licht und Farbe.....	720
35.10.2	Ringvinylloge des Pyridins.....	691	38.1.2	Farbstoffe und Pigmente.....	720
36	Benzo-kondensierte Heteroaromaten.....	693	38.2	Bauprinzip von Farbstoffen.....	720
36.1	Nomenklatur.....	693	38.3	Azofarbstoffe.....	722
36.2	Synthese benzologer Fünfring-Heteroaromaten.....	694	38.3.1	Tautomerie.....	722
36.2.1	Benzo[b]furan und Benzo[b]thiophen.....	694	38.3.2	Herstellung.....	722
36.2.2	Benzo[b]pyrrol (Indol).....	695	38.3.3	Methoden der Textilfärbung mit Azofarbstoffen.....	723
36.2.3	Benzo-1,2-azole (Indazol, Benzoisoxazol, Benzoisothiazol).....	695	38.4	Polymethin-Farbstoffe.....	728
36.2.4	Benzo-1,3-azole (Benzimidazol, Benzoxazol, Benzothiazol).....	696	38.4.1	Bauprinzip.....	728
36.2.5	Benzotriazol.....	696	38.4.2	Ausgewählte Methoden zur Herstellung.....	729
36.2.6	Carbazol.....	697	38.4.3	Anwendung von Polymethin-Farbstoffen.....	730
36.3	Reaktionen benzologer Fünfring-Heteroaromaten.....	697	38.4.4	Natürliche Polymethin-Farbstoffe.....	731
36.3.1	Prognose.....	697	38.5	Phenylloge Methin- und Azamethin-Farbstoffe.....	734
36.3.2	Heteroatom-spezifische Reaktionen.....	698	38.5.1	Übersicht.....	734
36.3.3	Elektrophile Substitutionen.....	698	38.5.2	Allgemeine Methoden zur Herstellung.....	734
36.3.4	Cycloadditionen.....	699	38.5.3	Anwendung phenyloger Methin- und Azamethin- Farbstoffe.....	738
36.3.5	Reaktionen der 2- und 3-Hydroxy-Derivate.....	700	38.5.4	Natürliche Phenoxazin-Farbstoffe.....	739
36.4	Synthese benzologer Pyridine und Azine.....	700	38.6	Carbonyl-Farbstoffe.....	740
36.4.1	Chinoline (Benzo[b]pyridine).....	700	38.6.1	Übersicht.....	740
36.4.2	Isochinoline (Benzo[c]pyridine).....	702	38.6.2	Lichtabsorption der Carbonyl-Farbstoffe.....	740
36.4.3	Benzochinoline.....	702	38.6.3	Synthese von Anthrachinon-Farbstoffen.....	742
36.4.4	Benzopyridazine.....	703	38.6.4	Indigo-Synthesen.....	743
36.4.5	Chinazoline.....	703	38.6.5	Textilfärbung mit Indigo- und Anthrachinon- Derivaten.....	744
36.4.6	Chinoxaline und Phenazine.....	704	38.6.6	Höher anellierte Carbonyl-Farbstoffe.....	745
36.4.7	Benzopyrone und Benzopyrylium-Salze.....	704	38.6.7	Natürliche Carbonyl-Farb- und Wirkstoffe.....	746
36.4.8	Phenoxazine und Phenothiazine.....	706	38.7	Polyaza[18]annulen-Farbstoffe.....	748
36.5	Reaktionen benzologer Sechsring- Heteroaromaten.....	706	38.7.1	Bauprinzip.....	748
36.5.1	Reaktionen am Ring-Stickstoff.....	706	38.7.2	Porphyryne und ihre Metallchelate als Diaza[18]annulene.....	748
36.5.2	Katalytische Hydrierung und oxidative Ringöffnung.....	707	38.7.3	Porphyrin-Synthesen.....	749
36.5.3	Nucleophile Additionen.....	707	38.7.4	Phthalocyanin-Synthesen.....	750
36.5.4	Nucleophile Substitutionen.....	708	38.7.5	Färbung mit Phthalocyanin-Derivaten.....	751
36.5.5	Elektrophile Substitutionen.....	708	38.7.6	Natürliche Porphyrinoide.....	752
36.5.6	CH-Acidität und andere Reaktionen von Methyl-Gruppen.....	709	39	Synthetische Polymere.....	753
37	Fusionierte Heteroaromaten.....	710	39.1	Monomere, Oligomere, Polymere.....	753
37.1	Nomenklatur.....	710	39.2	Polymerisationen.....	753
37.2	Heterobicyclen mit Stickstoff als Brückenkopf.....	713	39.2.1	Übersicht.....	753
37.3	Purine.....	714	39.2.2	Radikalische Polymerisation.....	754
37.4	Pteridine.....	716	39.2.3	Ionische Polymerisation.....	756
37.5	Reaktionen fusionierter Heteroaromaten.....	717	39.2.4	Koordinative Polymerisation.....	757
37.5.1	Basizität und Acidität.....	717	39.2.5	Polymerisation durch Alken-Metathese.....	759
37.5.2	Ringspaltungen.....	717	39.2.6	Epoxid-Polymerisation.....	759
37.5.3	Nucleophile Additionen.....	718	39.2.7	Hetero- und Homopolymere.....	759
37.5.4	Nucleophile Substitutionen.....	719	39.2.8	Uni- und Multipolymere.....	760
37.5.5	Elektrophile Substitutionen.....	719	39.3	Polyadditionen.....	761
37.5.6	CH-Acidität von Methyl-Gruppen.....	719	39.3.1	Polyurethane.....	761
			39.3.2	Polyhamstoffe.....	762
			39.4	Polykondensationen.....	762
			39.4.1	Polyester.....	762
			39.4.2	Polyamide.....	763
			39.4.3	Phenoplaste.....	764
			39.4.4	Aminoplaste.....	765
			39.4.5	Epoxidharze.....	766

39.5	Molekülstruktur von Polymeren	766	41	Peptide und Proteine	803
39.5.1	Mittlere Molekülmasse	766	41.1	Oligo- und Polypeptide	803
39.5.2	Stellungsisomerie	767	41.2	Struktur der Peptidbindung	804
39.5.3	Verzweigungsgrad	767	41.3	Konformation (Sekundärstruktur) von Polypeptid-Ketten	804
39.5.4	Relative Konfigurationsisomerie von Polyalkenen ..	768	41.3.1	RAMACHANDRAN-Diagramme	804
39.5.5	Taktizität von Polyalkenen	768	41.3.2	α -Helix	806
39.5.6	Rotationsisomerie	769	41.3.3	α -Keratin-Struktur	807
39.6	Anwendungstechnisch relevante Eigenschaften	770	41.3.4	β -Faltblatt	809
39.6.1	Kristallinität	770	41.3.5	Physikalische Methoden zur Strukturbestimmung ..	810
39.6.2	Plastizität	772	41.4	Methoden der Peptidsynthese	811
39.6.3	Elastizität	772	41.4.1	Knüpfung der Peptidbindung	811
39.6.4	Löslichkeit und Quellbarkeit	772	41.4.2	Schutzgruppen	813
39.7	Reaktionen von Polymeren	772	41.4.3	Strategie und Taktik der Peptidsynthese	818
39.7.1	Depolymerisationen	772	41.4.4	Kombinatorische Synthese	820
39.7.2	Reaktionen unter Erhaltung der Polymerkette	773	41.5	Methoden der Peptid-Sequenzierung	821
39.8	Funktionelle Polymere	774	41.5.1	Reinigung von Peptiden	821
39.8.1	Ionenaustauscher	774	41.5.2	Selektive Spaltungen von Peptidketten	822
39.8.2	Elektronenaustauscher	775	41.5.3	Endgruppenanalyse	823
39.8.3	Elektrolumineszente Polymere	775	41.5.4	Schrittweiser Abbau nach EDMAN	824
39.8.4	Makromolekulare Chelatbildner	776	41.6	Modifizierung von Seitenkettenfunktionen	824
39.8.5	Dendrimere	776	41.7	Ausgewählte Peptidwirkstoffe	826
39.8.6	Polymere Träger	778	41.7.1	Peptidhormone	826
39.9	Anwendungsformen der Polymeren	779	41.7.2	Peptidantibiotika	830
			41.7.3	Peptidtoxine	832
40	Aminosäuren	782	41.8	Proteine	833
40.1	Proteinamino-säuren	782	41.8.1	Klassifizierung und Funktion von Proteinen	833
40.2	Physiologische Bedeutung	783	41.8.2	Enzymaktivitätsbestimmung	834
40.3	Absolute Konfiguration	784	41.8.3	Struktur der Proteine Myoglobin und Hämoglobin ..	835
40.4	Physikalische Eigenschaften	785	41.8.4	Enzym-Substrat-Wechselwirkung	837
40.4.1	Dissoziationsgleichgewichte	785			
40.4.2	Schmelzpunkt und Löslichkeit	787	42	Alkaloide	840
40.5	Chromatographische Trennung	787	42.1	Herkunft und Gewinnung der Alkaloide	840
40.5.1	Ionenaustausch-Chromatographie im Aminosäuren-Analysator	787	42.2	Übersicht heterocyclischer Alkaloide	841
40.5.2	Kapillarzonen-Elektrophorese	789	42.2.1	Pyrrolidin-, Piperidin- und Pyridin-Alkaloide	841
40.5.3	Gaschromatographie	789	42.2.2	Tropan-Alkaloide	842
40.6	Synthesen	790	42.2.3	Pyrrolizidin-, Indolizidin- und Chinolizidin- Alkaloide	843
40.6.1	Aminierung von α -Halogen-carbonsäuren	790	42.2.4	Indol-Alkaloide	843
40.6.2	STRECKER-Synthese	790	42.2.5	Isochinolin-Alkaloide	846
40.6.3	BUCHERER-Synthese	791	42.2.6	Chinolin-Alkaloide	849
40.6.4	ERLENMEYER-Synthese	792	42.2.7	Isoxazol- und Oxazol-Alkaloide	849
40.6.5	Reduktive Aminierung von α -Oxodicarbonsäuren ..	792	42.3	Übersicht nicht heterocyclischer Alkaloide	849
40.6.6	α -Aminosäuren aus N-Acylamino- malonsäurediestern	793	42.3.1	Phenylethylamine	850
40.6.7	Enantioselektive Synthese von Aminosäuren	794	42.3.2	Amide und Lactame biogener Amine	850
40.7	Trennung racemischer Aminosäuren	794	42.3.3	Cyclopeptid-Alkaloide	851
40.7.1	Chromatographische Enantiomeren-Analyse	795	42.4	Exemplarische Alkaloid-Synthesen	851
40.7.2	Selektive Kristallisation	795	42.4.1	Nicotin und Coniin	851
40.7.3	Trennung über Diastereomere	795	42.4.2	Tropan	852
40.7.4	Enzymatische Methoden	796	42.4.3	Tryptamine	852
40.8	Reaktionen	797	42.4.4	Benzyltetrahydroisochinoline	853
40.8.1	Bildung von Salzen und Komplexen	797			
40.8.2	Veresterung	798	43	Kohlenhydrate	854
40.8.3	Bildung von Lactamen und Imiden	798	43.1	Bedeutung, Klassifizierung und Nomenklatur der Zucker	854
40.8.4	N-Alkylierung und N-Arylierung	799	43.1.1	Glucose, die Grundsubstanz der Kohlenhydrate	854
40.8.5	N-Acylierung	799	43.1.2	Klassifizierung und Nomenklatur	854
40.8.6	Abbau-Reaktionen und Umfunktionierungen	800	43.2	Konstitution, relative und absolute Konfiguration ..	856
40.8.7	Aminosäure-Derivate als chirale Auxiliäre und Organokatalysatoren	802			

43.3	Cyclohalbacetal-Formen und Konformation.....	859	44.4.4	Synthese von Oligonucleotiden.....	907
43.3.1	Halbacetal-Bildung	859	44.4.5	Phosphorsäuretriester-Methode zur Synthese von Gen-Fragmenten	908
43.3.2	Gleichgewichte der Pyranosen und Furanosen.....	862	44.4.6	Phosphoramidit-Methode an der Festphase.....	909
43.3.3	Mutarotation.....	863	44.5	Sequenzierung der DNA	910
43.3.4	Konformation der Pyranosen und anomerer Effekt	864	44.6	Telomere und Carcinogene.....	912
43.3.5	NMR-Spektroskopie	865			
43.4	Carbonyl-Reaktionen der Kohlenhydrate.....	866	45	Lipide	914
43.4.1	Kettenverlängerung	867	45.1	Klassifizierung der Lipide	914
43.4.2	Reduktion zu Polyolen.....	868	45.2	Vorkommen und Isolierung	915
43.4.3	Oxidation endständiger Gruppen	869	45.2.1	Vorkommen	915
43.4.4	Glycosidierungen.....	871	45.2.2	Isolierung und Identifizierung	915
43.4.5	Reaktionen mit Thiole und Stickstoff- Nucleophilen.....	873	45.3	Wechselwirkungen von Lipiden mit Wasser	916
43.5	Polyol-Reaktionen	875	45.4	Fettsäuren	917
43.5.1	Schutzgruppen für die Hydroxy-Funktionen.....	875	45.4.1	Vorkommen und Struktur wichtiger Fettsäuren	917
43.5.2	Oxidation von Hydroxy-Gruppen.....	877	45.4.2	Physikalische Eigenschaften.....	919
43.5.3	Nucleophile Substitutionen.....	878	45.4.3	Chemische Eigenschaften	920
43.5.4	Glykolspaltung und andere Abbaureaktionen.....	879	45.4.4	Analytik der Fettsäuren	922
43.6	Deoxy-, Amino-, ungesättigte und verzweigte Zucker	880	45.5	Wachse.....	925
43.6.1	Deoxyzucker.....	880	45.6	Phosphatide, Glycolipide, Aminolipide	926
43.6.2	Aminozucker.....	880	45.6.1	Phosphatide.....	926
43.6.3	Verzweigte und ungesättigte Zucker.....	881	45.6.2	Spingolipide und Glycolipide	926
43.7	Analytik	882	45.6.3	Lipopolysaccharide und Lipoproteine	928
43.8	Oligosaccharide.....	883	45.7	Lipid-Membranen	929
43.8.1	Disaccharide.....	883	45.7.1	Lipid-Doppelschichten.....	930
43.8.2	Trisaccharide, Cyclodextrine	885	45.7.2	Aufbau biologischer Lipid-Membranen	932
43.9	Polysaccharide.....	886	45.8	Industrielle Synthese von Detergentien	933
43.9.1	Struktur der Cellulose.....	886	45.8.1	Alkylbenzensulfonate	933
43.9.2	Technische Gewinnung und chemische Modifikation der Cellulose	886	45.8.2	Langkettige Alkylsulfate und andere Tenside	935
43.9.3	Stärke, Amylose und Amylopektin	887	46	Terpene	937
43.9.4	Glykogen.....	888	46.1	Herkunft und Bauprinzip der Terpene	937
43.9.5	Chitin	888	46.1.1	Begriff, Isopren-Regel, Klassifizierung	937
43.9.6	Heparin, Hyaluronsäure, Chondroitinsulfate	889	46.1.2	Vorkommen, Bedeutung	938
43.9.7	Inulin und Pektine.....	890	46.2	Übersicht der Terpene.....	939
			46.2.1	Hemi- und Monoterpene	939
44	Nucleoside, Nucleotide, Nucleinsäuren	891	46.2.2	Sesquiterpene	943
44.1	Bauprinzip der Nucleinsäuren.....	891	46.2.3	Diterpene.....	944
44.2	Abbau der Nucleinsäuren.....	894	46.2.4	Sesterterpene.....	946
44.2.1	Bedingungen der Hydrolyse von Nucleosiden und Nucleotiden.....	894	46.2.5	Triterpene	947
44.2.2	Enzymatische Spaltung von Polynucleotiden	895	46.2.6	Tetraterpene (Carotenoide).....	950
44.3	Eigenschaften von Nucleosiden und Nucleotiden ..	895	46.2.7	Prenylchinone.....	950
44.3.1	Eigenschaften der Phosphat-Gruppe.....	895	46.2.8	Polyterpene	953
44.3.2	Löslichkeit.....	896	46.3	Exemplarische Terpen-Synthesen.....	953
44.3.3	Tautomerie-Gleichgewichte.....	896	46.3.1	Acyllische Mono- und Sesquiterpene	953
44.3.4	Dissoziationsverhalten von Nucleotiden	897	46.3.2	Cyclische Monoterpene.....	955
44.3.5	Bildung von Basenpaaren und Komplementärprinzip	897	46.3.3	Industrielle Synthese des Diterpens Vitamin A	956
44.3.6	Die Doppelhelix der DNA	898	47	Steroide	958
44.3.7	Detektion der DNA-Denaturierung durch UV-Spektroskopie	900	47.1	Stammgerüste und Nomenklatur der Steroide	958
44.3.8	Seltene Basen und RNA-Konformation.....	902	47.2	Sterole	960
44.4	Nucleosid- und Nucleotid-Synthesen.....	903	47.3	Gallensäuren	960
44.4.1	Synthese von Nucleosiden.....	903	47.4	Steroidhormone	962
44.4.2	Phosphorylierungen.....	904	47.4.1	Corticosteroide (Pregnan-Derivate)	962
44.4.3	Synthese von Nucleotiden.....	906	47.4.2	Sexualhormone (Pregnan-, Androstan- und Estran-Derivate)	963
			47.4.3	Steroid-Duftstoffe (Androst-16-en-Derivate)	964

47.5	Herzglycoside	965	49.3.3	Heterocyclen.....	1041
47.6	Steroidsaponine.....	966	49.4	Kontrolle der Selektivität.....	1044
47.7	Steroidalkaloide.....	966	49.4.1	Chemoselektivität.....	1044
47.8	Exemplarische Steroidsynthesen.....	968	49.4.2	Schutzgruppen	1045
47.8.1	Estronmethylether	968	49.4.3	Regioselektivität	1046
47.8.2	Industrielle Synthese des Levonorgestrels	969	49.4.4	Stereoselektivität und Stereospezifität	1048
48	Biosynthese der Naturstoffe	970	49.5	Effizienz-Strategien	1051
48.1	Biosynthesen, Grundbegriffe und Übersicht	970	49.5.1	Konvergente Synthesen	1051
48.1.1	Enzymkatalyse (Substrat, Inhibitor)	971	49.5.2	Tandem-Reaktionen	1054
48.1.2	Coenzyme.....	971	49.6	Biosynthese als Strategie-Vorlage	1056
48.2	Kohlenhydrate.....	973	49.6.1	Biomimetische Synthese.....	1056
48.2.1	Photosynthese	973	49.6.2	Mutasyntese von Naturstoff-Analoga	1057
48.2.2	Stoffwechselwege der Glucose	975	50	Nachhaltigkeit und nachwachsende Rohstoffe	1058
48.2.3	Umwandlungen des Pyruvats aus der Glykolyse.....	978	50.1	Nachhaltige Syntheseplanung	1058
48.3	Tricarbonsäure-Cyclus (Citrat-Cyclus)	980	50.1.1	Zielsetzungen	1058
48.4	Aminosäuren.....	984	50.1.2	Umweltfaktor und Atomeffizienz	1058
48.4.1	Kopplung der Aminosäure-Biosynthese an den Citrat-Cyclus	984	50.1.3	Verbesserung der Umweltverträglichkeit industrieller Synthesen	1060
48.4.2	Aminosäure-Biosynthese aus α -Ketosäuren durch Transaminase-Reaktion	984	50.1.4	Redox-Reaktionen.....	1060
48.4.3	Aromatische Aminosäuren auf dem Shikimat-Weg	985	50.2	Nachwachsende Rohstoffe	1061
48.4.4	Stoffwechsel der Aminosäuren.....	987	50.2.1	Aufschluss und Trennung der Biomasse	1062
48.4.5	Harnstoff-Cyclus in der Leber.....	989	50.2.2	Plattformchemikalien aus Biomasse	1063
48.5	Fettsäuren.....	990	50.3	Industrielle Synthesen mit Kohlendioxid	1066
48.5.1	Biosynthese der Fettsäuren	990	50.4	Nutzung der Biokatalyse	1067
48.5.2	Biosynthese der Triglyceride	991	50.4.1	Chirale Intermediate zur Synthese von Wirkstoffen.....	1067
48.5.3	Fettsäure-Abbau	992	50.4.2	Biotenside.....	1068
48.6	Polyketide	993	50.4.3	Biologisch abbaubare Polymere	1069
48.6.1	Polyketid-Weg	993	50.5	Lösemittel	1070
48.6.2	Biosynthese ausgewählter Polyketide.....	994	50.5.1	Auswahlkriterien	1070
48.7	Isoprenoide.....	999	50.5.2	Nutzungskreislauf und Verbrauchsminderung	1071
48.7.1	Terpene	999	50.5.3	Zweiphasensysteme.....	1072
48.7.2	Steroide	1002	50.6	Toxizität und Bioakkumulation	1073
48.8	Heterocyclen.....	1004	50.6.1	Toxizität	1073
48.8.1	Pyrimidin- und Purin-Nucleotide.....	1004	50.6.2	Bioakkumulation	1075
48.8.2	Alkaloide	1008	Bibliographie.....	1077	
48.8.3	Porphyrinoide.....	1011	Sachregister	1082	
48.9	Biopolymere.....	1013	Verzeichnis der Reaktionen nach NAMEN und Begriffen	1133	
48.9.1	Nucleinsäuren.....	1013	Glossar	1150	
48.9.2	Proteine	1017	Periodensystem der Elemente	1153	
48.9.3	Oligo- und Polysaccharide	1022			
48.9.4	Abbau der Polysaccharide	1025			
48.9.5	Lignine	1028			
49	Syntheseplanung.....	1030			
49.1	Zielsetzung, Logik.....	1030			
49.2	Die Retrosynthese-Strategie	1031			
49.2.1	Retrosynthetische Zerlegung in Synthons	1031			
49.2.2	Realistische und unrealistische Zerlegungen.....	1032			
49.2.3	a- und d-Synthons	1034			
49.2.4	Auswahl der zu zerlegenden Bindung.....	1034			
49.2.5	Mechanistische Gesichtspunkte.....	1036			
49.2.6	Reihenfolge der Syntheseschritte	1037			
49.3	Strategie der Cyclisierungen, Einbau benzoider Ringe	1038			
49.3.1	Carbocyclen.....	1038			
49.3.2	Einbau und Substitution benzoider Ringe.....	1039			