

Organikum

Organisch-chemisches Grundpraktikum

16., bearbeitete Auflage

Mit 175 Abbildungen, 210 Tabellen und einer Beilage



VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
Berlin 1986

Inhalt

A Einführung in die Laboratoriumstechnik

1. Hilfsmittel und Methoden zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen	1
1.1. Glassorten und -verbindungen	1
1.2. Arbeitsgefäße	3
1.3. Kühler	3
1.4. Standardapparaturen für organisch-chemische Reaktionen	5
1.5. Rühren und Schütteln	8
1.5.1. Rührertypen	8
1.5.2. Führungen und Abdichtungen	9
1.5.3. Antrieb	10
1.5.4. Schütteln	10
1.6. Dosieren und Einleiten von Gasen	10
1.7. Heizen und Kühlen	13
1.7.1. Wärmequellen, Wärmeübertragung, Wärmebäder	13
1.7.2. Erhitzen brennbarer Flüssigkeiten	16
1.7.3. Kühlmittel	17
1.8. Arbeiten unter Druck	17
1.8.1. Bombenrohre	18
1.8.2. Autoklaven	18
1.8.3. Druckflaschen	20
1.9. Arbeiten unter vermindertem Druck	20
1.9.1. Vakuumzeugung	21
1.9.2. Vakuummessung	23
1.9.3. Arbeiten unter Vakuum	24
1.10. Trocknen	25
1.10.1. Trocknen von Gasen	26
1.10.2. Trocknen von Flüssigkeiten	27
1.10.3. Trocknen von Feststoffen	28
1.10.4. Gebräuchliche Trockenmittel	28
2. Trennverfahren	30
2.1. Filtrieren und Zentrifugieren	30
2.2. Kristallisieren	32
2.2.1. Wahl des Lösungsmittels	32
2.2.2. Durchführung des Umkristallisierens	33
2.2.3. Kristallisation aus der Schmelze	34

2.3.	Destillation und Rektifikation	35
2.3.1.	Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck	35
2.3.2.	Einfache Destillation	36
2.3.2.1.	Physikalische Grundlagen des Trennvorgangs	36
2.3.2.2.	Durchführung einer einfachen Destillation	37
2.3.2.3.	Abdestillieren von Lösungsmitteln	41
2.3.3.	Rektifikation	42
2.3.3.1.	Physikalische Grundlagen der Rektifikation	42
2.3.3.2.	Durchführung der Rektifikation	46
2.3.4.	Wasserdampfdestillation	50
2.3.5.	Azeotrope Destillation	52
2.4.	Sublimation	53
2.5.	Extraktion, Verteilung und Verteilungschromatographie	54
2.5.1.	Extraktion von Feststoffen	55
2.5.1.1.	Einmalige einfache Extraktion	55
2.5.1.2.	Wiederholte einfache Extraktion	55
2.5.2.	Extraktion von Flüssigkeiten	56
2.5.2.1.	Ausschütteln von Lösungen bzw. Suspensionen	56
2.5.2.2.	Perforation	57
2.5.3.	Multiplikative Verteilung	58
2.5.4.	Verteilungschromatographie	59
2.5.4.1.	Papierchromatographie	60
2.5.4.2.	Verteilungschromatographie in Trennsäulen	60
2.5.4.3.	Gaschromatographie	61
2.6.	Adsorption und Adsorptionschromatographie	64
2.6.1.	Entfärben von Lösungen	65
2.6.2.	Adsorptionschromatographie	66
2.6.3.	Dünnschichtchromatographie	67
3.	Bestimmung physikalischer Eigenschaften organischer Verbindungen	72
3.1.	Schmelztemperatur	72
3.1.1.	Bestimmung der Schmelztemperatur in der Kapillare	73
3.1.2.	Mikroschmelztemperaturbestimmung auf dem Heiztisch	74
3.2.	Siedetemperatur	75
3.3.	Refraktometrie	76
3.4.	Polarimetrie	77
3.5.	Absorptionsspektroskopie	78
3.5.1.	UV-S-Spektroskopie	80
3.5.2.	Infrarotspektroskopie	84
3.5.3.	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	92
3.5.3.1.	^1H -NMR-Spektroskopie	94
3.5.3.2.	^{13}C -NMR-Spektroskopie	99
3.6.	Massenspektroskopie	104
3.7.	Hinweise zur Strukturaufklärung mit Hilfe spektroskopischer Methoden	110
4.	Aufbewahrung von Chemikalien, Vernichtung gefährlicher Abfälle	111
4.1.	Aufbewahrung von Chemikalien	111
4.2.	Abfälle und ihre Vernichtung	113
5.	Die erste Ausrüstung	113
6.	Literaturhinweise	115

B Organisch-chemische Literatur. Protokollführung

1. Originalliteratur	119
1.1. Fachzeitschriften	119
1.2. Patentschriften	120
2. Zusammenfassungen und Übersichten	121
3. Referierende Literatur	122
3.1. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie	122
3.2. Referateorgane	123
3.3. Schnellreferatedienste	124
4. Tabellenbücher	124
5. Nomenklaturrichtlinien	124
6. Durchführung einer Recherche	125
6.1. Recherche über eine definierte chemische Verbindung	125
6.1.1. Vollständige Literaturrecherche	125
6.1.2. Suche nach einer günstigen Darstellungsmöglichkeit	126
6.2. Recherche über Verbindungsklassen	126
7. Protokollführung	127
8. Literaturhinweise	127

C Einige allgemeine Grundlagen

1. Klassifizierung organisch-chemischer Reaktionen	128
2. Energieänderungen bei chemischen Reaktionen	129
3. Zum zeitlichen Ablauf organisch-chemischer Reaktionen	133
3.1. Folgereaktionen	133
3.2. Konkurrenzreaktionen	134
3.3. Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktivität	135
3.4. Katalyse	136
4. Säure-Base-Reaktionen	137
5. Einflüsse von Substituenten auf die Elektronendichteverteilung und die Reaktivität organischer Moleküle	140
5.1. Polare Effekte von Substituenten	140
5.2. Quantitative Behandlung von polaren Substituenteneffekten. Hammett-Gleichung	143
5.3. Sterische Effekte	145
6. Zur störungstheoretischen Behandlung der chemischen Reaktivität	146
7. Literaturhinweise	149

D Organisch-präparativer Teil

Zur Benutzung der Arbeitsvorschriften und Tabellen	151
1. Radikalische Substitution	152
1.1. Erzeugung und Stabilität von Radikalen	152
1.2. Reaktionen und Lebensdauer von Radikalen. Radikalkettenreaktionen	155
1.3. Reaktivität und Selektivität bei radikalischen Substitutionen	157
1.4. Radikalische Halogenierungen	161
1.4.1. Chlorierung	161
Photochlorierung von Aromaten in der Seitenkette 161 – Chlorierung von Kohlenwasserstoffen mit Sulfurylchlorid 163	
1.4.2. Bromierung	165
Photobromierung von Alkyaromaten in der Seitenkette 166 – Bromierungen mit N-Bromsuccinimid in Allylstellung 167	
1.5. Oxidationen mit molekularem Sauerstoff	168
Hydroperoxide aus Kohlenwasserstoffen 169	
1.6. Weitere radikalische Substitutionsreaktionen	170
1.7. Literaturhinweise	171
2. Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom	172
2.1. Allgemeiner Verlauf und Molekularität der Reaktion	172
2.1.1. Monomolekulare nucleophile Substitution (S_N1)	174
2.1.2. Bimolekulare nucleophile Substitution (S_N2)	176
2.2. Faktoren, die den Verlauf nucleophiler Substitutionen beeinflussen	176
2.2.1. Einflüsse von Substituenten im Substrat	177
2.2.2. Lösungsmiteleinflüsse. Nucleophilie. Elektrophile Katalyse	179
2.2.2.1. Nucleophile Substitutionen in polaren aprotischen Lösungsmitteln	179
2.2.2.2. Nucleophile Substitutionen in protonischen Lösungsmitteln. Elektrophile Katalyse	180
2.3. Zur Regioselektivität ambifunktioneller Nucleophile	181
2.4. Reaktionsbedingungen nucleophiler Substitutionen mit anionischen Nucleophilen	183
2.4.1. Möglichkeiten der Reaktionsführung	183
2.4.2. Phasentransferkatalyse	184
2.5. Nucleophile Substitution an Alkoholen und Ethern	186
2.5.1. Ersatz der Hydroxylgruppe in Alkoholen durch anorganische Säurereste	186
Veresterung von Alkoholen mit Bromwasserstoffsäure 188 – Iodalkanen aus Alkohol, Iod und rotem Phosphor 190	
2.5.2. Saure Veretherung von Alkoholen. Etherspaltung	191
2.6. Nucleophile Substitution an Alkylhalogeniden, -sulfaten und -sulfonaten	193
2.6.1. Hydrolyse	193
Hydrolyse von Benzylidendihalogeniden in konzentrierter Schwefelsäure 194	
2.6.2. Synthese von Ethern aus Alkoholaten bzw. Phenolaten	196
Veretherung von Phenolen mit Dimethylsulfat 196 – Veretherung von Alkoholen und Phenolen mit Alkylhalogeniden, Toluensulfonaten oder Dimethylsulfat (Williamson-Synthese) 198	
2.6.3. Synthese von Carbonsäureestern	199
Benzoesäureester (Phasentransferkatalyse) 201	

2.6.4.	Alkylierung von Ammoniak und Aminen α -Aminosäuren aus α -Halogenfettsäuren 202	201
2.6.5.	Alkylierung von Phosphorverbindungen	203
2.6.5.1.	Alkylierung von tertiären Phosphinen Alkyltriphenylphosphoniumsalze 203	203
2.6.5.2.	Michaelis-Arbusov-Reaktion	203
2.6.6.	Alkylierung von Schwefelverbindungen Symmetrische Thioether 205 – Thiole über S-Alkylthiuroniumsalze 206	204
2.6.7.	Sythese von Alkylhalogeniden durch Finkelstein-Reaktion Alkylfluoride aus Alkyltosylaten 208	207
2.6.8.	Darstellung von Nitroalkanen durch nukleophile Substitution Nitroalkane 209	209
2.6.9.	Darstellung von Alkylcyaniden (Kolbe-Nitrilsynthese) Nitrile 211	210
2.7.	Nukleophile Substitution an substituierten Silanen Trimethylsilylierung von Amino- und Hydroxyverbindungen 213	213
2.8.	Literaturhinweise	215
3.	Eliminierung unter Bildung von C-C-Mehrfachbindungen	216
3.1.	Ionische α , β -Eliminierungen	217
3.1.1.	Substitution und Eliminierung als Konkurrenzreaktionen. Mechanismus ionischer Eliminierungen	217
3.1.1.1.	Monomolekulare Eliminierung	219
3.1.1.2.	Bimolekulare Eliminierung	220
3.1.2.	Einfluß der Molekularität und der allgemeinen räumlichen Verhältnisse auf die Richtung der Eliminierung	222
3.1.3.	Stereoelektronische Verhältnisse und Richtung der Eliminierung. Sterischer Verlauf von Eliminierungen	224
3.1.4.	Eliminierung von Wasser aus Alkoholen (Dehydratisierung) und von Alkoholen aus Ethern Dehydratisierung von sekundären und tertiären Alkoholen und von Aldoladdukten in Gegenwart von Säuren in flüssiger Phase 228 – Katalytische Dehydratisierung von Alkoholen 230 – Enolether aus Acetalen durch Eliminierung von Alkohol 232	227
3.1.5.	Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden (Dehydrohalogenierung) Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden mit Dicyclohexylethylamin 235 – Dehydrohalogenierung (Detosylierung) mit Ätzkali/Tri-glycol 235	233
3.1.6.	Eliminierung von Trialkylamin aus quartären Ammoniumbasen (Hofmann-Abbau)	237
3.2.	Thermische syn-Eliminierungen Pyrolyse von Acetaten 240	238
3.3.	α , α -Eliminierung	242
3.4.	Literaturhinweise	243
4.	Addition an nichtaktivierte C-C-Mehrfachbindungen	244
4.1.	Elektrophile Addition an Olefine und Acetylene	246
4.1.1.	Mechanismus der elektrophilen Addition	246

4.1.2.	Zur Additionsrichtung und zum sterischen Verlauf elektrophiler Additionen	248
4.1.3.	Addition von Protonensäuren und Wasser an Olefine und Acetylene Hydratation von Acetylenen 252	250
4.1.4.	Addition von Halogenen und unterhalogenigen Säuren an Olefine und Acetylene Addition von Brom an Olefine und Acetylene 255	254
4.1.5.	Oxymercurierung Herstellung von Alkoholen durch Oxymercurierung 257	256
4.1.6.	Epoxidierung und Hydroxylierung Epoxidierung von Olefinen 258	257
4.1.7.	Ozonierung	262
4.1.8.	Hydroborierung Herstellung von Alkoholen durch Hydroborierung 263	262
4.1.9.	Kationische Oligomerisierung und Polymerisation	265
4.2.	Nukleophile Addition	266
4.2.1.	Anionische Polymerisation von Olefinen	266
4.2.2.	Nukleophile Addition an Acetylene Vinylierung von Alkoholen 267 – Addition von Aminen an Acetylendicarbonsäuredialkylester 269	267
4.3.	Radikalische Additions- und Polymerisationsreaktionen Radikalische Addition an Olefine 271	270
4.4.	Cycloadditionen	275
4.4.1.	[1 + 2]-Cycloadditionen, Addition von Carbenen Addition von Dichlorcarben an Olefine 277	277
4.4.2.	[3 + 2]-Cycloadditionen (1,3-Dipoladditionen) Synthese von 3-Phenyl- Δ^2 -1,2-oxazolinen und 3-Phenyl-1,2-oxazolen durch 1,3-Dipolcycloaddition 279	278
4.4.3.	[4 + 2]-Cycloadditionen (Diensynthesen, Diels-Alder-Reaktion)	279
4.5.	Metall- und metallkomplekxkatalysierte Umsetzungen von Olefinen	282
4.5.1.	Homogenkatalysierte Reaktionen von Olefinen und Alkinen	282
4.5.2.	Heterogenkatalysierte Hydrierung Katalytische Hydrierungen 290	288
4.6.	Literaturhinweise	295
5.	Elektrophile und nukleophile Substitution an Aromaten	298
5.1.	Elektrophile aromatische Substitution	299
5.1.1.	Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution	300
5.1.2.	Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität des Aromaten und auf den Ort der Zweitsubstitution	301
5.1.3.	Nitrierung Nitrierung von Aromaten 305	304
5.1.4.	Sulfonierung Chlorsulfonierung von Aromaten 310	307
5.1.5.	Halogenierung Bromierung von Aromaten mit molekularem Brom 315 – Bromierung deaktivierter Aromaten mit Dibromisocyanursäure 316	313
5.1.6.	Thiocyanierung (Rhodanierung) Einführung der Thiocyanatgruppe 318	318
5.1.7.	Friedel-Crafts-Alkylierung Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzen 320	319

5.1.8.	Elektrophile aromatische Substitution durch Carbonylverbindungen	322
5.1.8.1.	Friedel-Crafts-Acylierung	323
	Friedel-Crafts-Acylierungen mit Säurechloriden 325	
5.1.8.2.	Gattermann-Synthesen	327
5.1.8.3.	Vilsmeier-Synthese	327
	Vilsmeier-Formylierung 328	
5.1.8.4.	Elektrophile Substitution durch Formaldehyd	330
	Chlormethylierung von Aromaten 331	
5.1.8.5.	Sauer katalysierte Reaktionen von Aromaten mit anderen Aldehyden und Ketonen	333
5.1.8.6.	Carboxylierungen	334
	Carboxylierung von Phenolen 335	
5.1.9.	Nitrosierung	336
5.2.	Nukleophile aromatische Substitution	337
5.2.1.	Nukleophile Substitution an aktivierten Aromaten	337
5.2.2.	Nukleophile Substitution an nichtaktivierten Aromaten	341
5.3.	Literaturhinweise	343
6.	Oxidation und Dehydrierung	345
6.1.	Allgemeine Gesetzmäßigkeiten	345
6.2.	Oxidation von Methyl- und Methylengruppen	348
6.2.1.	Oxydation von alkylierten Aromaten zu aromatischen Carbonsäuren Arylcarbonsäuren aus Alkylaromaten (Phasentransferkatalyse) 350 – Autoxidation von kernsubstituierten Toluenen zu kernsubstituierten Benzoesäuren 351	349
6.2.2.	Oxidation von methylierten Aromaten zu aromatischen Aldehyden	353
6.2.3.	Oxidation von aktivierten Methyl- und Methylengruppen in Carbonylverbindungen	354
6.2.3.1.	Oxidation mit Selendioxid	354
	Aryloxoacetaldehyde und 1,2-Diketone 354	
6.2.3.2.	Willgerodt-Reaktion	355
	Thiocarbonsäuremorpholide 356 – 2-Aminothiophen-3-carbonsäurederivate 357	
6.3.	Oxidation von primären und sekundären Alkoholen und Aldehyden	358
6.3.1.	Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen	358
	Oxidation mit Pyridiniumdichromat (PDC) 359 – Oxidation sekundärer Alkohole zu Ketonen 360	
6.3.2.	Katalytische Dehydrierung von primären und sekundären Alkoholen zu Carbonylverbindungen	361
	Katalytische Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen 361	
6.3.3.	Oxidation von primären Alkoholen und Aldehyden zu Carbonsäuren Carbonsäuren aus primären Alkoholen und Olefinen unter Phasentransferkatalyse 364	363
6.4.	Chinone durch Oxidation	365
6.4.1.	Chinone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen	365
	Chinone aus Kohlenwasserstoffen mit Chromsäureanhydrid 366	
6.4.2.	Chinone aus substituierten Aromaten	367
6.4.3.	Chinonimine durch oxidative Kupplung	369
	Azofarbstoffe durch oxidative Kupplung 370	

6.5.	Oxidationen unter C-C-Spaltung	371
6.5.1.	Oxidation von C-C-Mehrfachbindungen	372
6.5.2.	Glycolspaltung	373
6.5.3.	Oxidative Spaltung von sekundären Alkoholen und Ketonen Oxidation von Methylketonen mit Hypobromit (Haloformreaktion) 375	375
6.6.	Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Hydroaromaten Katalytische Dehydrierung von Hydroaromaten in der Gasphase 377 – Dehydrierung mit Schwefel 379	377
6.7.	Literaturhinweise	382
7.	Reaktionen von Carbonylverbindungen	384
7.1.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Basen	386
7.1.1.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Aminoverbindungen Enamine 392	390
7.1.2.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Wasser und Alkoholen Diethylacetale 397 – Ethylenacetale 398	396
7.1.3.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen zu Thioacetalen und Bisulfidaddukten	400
7.1.4.	Reaktionen von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten mit Basen	400
7.1.4.1.	Darstellung von Estern durch Alkohololyse von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten Veresterung von Carbonsäuren 403 – Essigsäureester aus Acetanhydrid 405	402
7.1.4.2.	Darstellung von Säureamiden durch Aminolyse von Carbonsäuren und ihren Derivaten 3-Amino-1-aryl-pyrazolin-5-one 410	408
7.1.4.3.	Hydrolyse von Carbonsäurederivaten Verseifung von substituierten Malonestern 415 – Ketonspaltung von β -Oxocarbonsäureestern 416 – Decarboxylierung substituierter Malonsäuren 417	414
7.1.4.4.	Acidolyse von Carbonsäuren und ihren Derivaten Carbonsäurechloride 423	419
7.1.5.	Addition von Basen an Nitrile Verseifung von Nitrilen 424	424
7.1.6.	Addition von Basen an spezielle Carbonylverbindungen Isocyanate 428	427
7.1.7.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch Metalle und katalytisch angeregten Wasserstoff. Wolff-Kizner-Reduktion	430
7.1.7.1.	Katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen Katalytische Hydrierung von Ketonen, Aldehyden, Nitrilen, Oximen und Azomethinen 432 – Katalytische reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen 434	431
7.1.7.2.	Reduktion von Carbonylverbindungen durch unedle Metalle Bouveault-Blanc-Reduktion von Estern und Nitrilen 437	435
7.1.7.3.	Wolff-Kizner-Reduktion Wolff-Kizner-Reduktion von Ketonen 440	439
7.2.	Reaktionen von Carbonylverbindungen mit CH-aciden Verbindungen	442
7.2.1.	Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone	445

α-Hydroxy-carbonitrile (Cyanhydrine) 445 – α-Aminosäuren nach Strecker 447	447
7.2.2. Ethinylierung von Carbonylverbindungen	448
Ethinylierung von Ketonen 448	
7.2.3. Aldolreaktion	450
Aldolisierungen 452 – 2,3-Epoxy-propannitrile 456	
7.2.4. Acyloinkondensation und Umpolung	457
Acyloinkondensation aromatischer Aldehyde 457	
7.2.5. Knoevenagel-Reaktion	458
Knoevenagel-Cope- und Knoevenagel-Doebner-Reaktion 459	
7.2.6. Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Alkylphosphonsäureestern und Alkylidenphosphoranen	462
7.2.6.1. Wittig-Horner-Emmons-Reaktion	462
Wittig-Horner-Emmons-Reaktion mit Benzylphosphonsäurediethylester 462	
Olefine durch Wittig-Reaktion 465	
7.2.6.2. Wittig-Reaktion	463
7.2.7. Mannich-Reaktion	466
7.2.8. Esterkondensation	469
Esterkondensation und Glycidestersynthese nach Darzens 472 – Decarbonylierung von α-Ethoxalyl-carbonsäureestern 475 – Kondensation von Ortho-ameisensäuretriethylester mit methylenaktiven Verbindungen 476	
7.2.9. Esterspaltung und Säurespaltung von β-Dicarbonylverbindungen	477
Esterspaltung von Acylacetessigestern 478 – Säurespaltung von α-Acyl-ketonen 479	
7.2.10. Umsetzung von Carbonsäurechloriden und Heterocumulenen mit CH-aciden Verbindungen (Acylierung CH-acider Verbindungen)	479
7.2.10.1. Reaktion von Carbonsäurechloriden mit β-Dicarbonylverbindungen	479
Acylierung von β-Dicarbonylverbindungen 480	
7.2.10.2. Addition von CH-aciden Verbindungen an Heterocumulene Addition von Heterocumulenen an methylenaktive Verbindungen 482	480
7.2.11. Polymethinkondensation	483
Herstellung von Tri- und Pentamethin-cyaninen 484	
7.3. Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Kryptobasen	485
7.3.1. Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion und Oppenauer-Oxidation Reduktion von Ketonen und Aldehyden nach Meerwein-Ponndorf-Verley 487	486
7.3.2. Reaktionen nach Cannizzaro und Claisen-Tiščenko	489
Gekreuzte Cannizzaro-Reaktion 490	
7.3.3. Leuckart-Wallach-Reaktion	491
Leuckart-Wallach-Reaktion mit Aldehyden 491	
7.3.4. Reduktion von Carbonylverbindungen durch komplexe Hydride	492
Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid 494	
7.3.5. Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen	495
Alkohole und Carbonsäuren über Grignard-Verbindungen 499	
7.4. Reaktionen vinyloger Carbonylverbindungen und anderer vinyloger Systeme	502
7.4.1. Reaktionen vinyloger Elektronenakzeptorverbindungen – α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen	503

7.4.1.1.	Addition von Aminen an vinyloge Carbonylverbindungen Chinoline nach Skraup 505	504
7.4.1.2.	Addition von Wasser, Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Alkoholen und Thiolen an vinyloge Carbonylverbindungen Addition von Halogenwasserstoff an vinyloge Carbonylverbindungen 507	506
7.4.1.3.	Addition von CH-aciden Verbindungen an vinyloge Carbonylverbindungen (Michael-Addition) Michael-Addition 509 – N-substituierte 5-Hydroxy-2,3-dimethoxycarbonyl-indole 512	507
7.4.1.4.	Addition von Säureamiden an vinyloge Carbonylverbindungen	513
7.4.1.5.	Substitutionsreaktionen an vinylogen Carbonylverbindungen 3-Amino-pyrazol-4-carbonsäurederivate 515	513
7.4.2.	Reaktionen vinyloger Elektronendonoverbindungen – Enolate, Enole, Enolether, Enamine	515
7.4.2.1.	Alkylierung von Carbonylverbindungen Alkylierung von β -Dicarbonylverbindungen 517 – Alkylierung von Benzylcyaniden unter Phasentransferbedingungen 519	516
7.4.2.2.	Halogenierung von Carbonylverbindungen α -Bromfettsäuren 520 – Phenacylbromide 521	520
7.4.2.3.	Acylierung und Alkylierung von Enaminen β -Diketone durch Acylierung von Enaminen 523	522
7.5.	Literaturhinweise	525
8.	Reaktionen weiterer heteroanaloger Carbonylverbindungen	530
8.1.	Reduktion von Nitroverbindungen und Nitrosoverbindungen Katalytische Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen 534	532
8.2.	Reaktionen der salpetrigen Säure	536
8.2.1.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit Aminoverbindungen Lösungen diazotierter aromatischer Amine 539	537
8.2.2.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit Alkoholen (Veresterung)	540
8.2.3.	Reaktionen der salpetrigen Säure mit CH-aciden Verbindungen	541
8.3.	Reaktionen der Diazoniumsalze	542
8.3.1.	Verkochung und Reduktion Verkochung von Diazoniumsalzlösungen zu Phenolen 543 – Arylhydrazine 544	542
8.3.2.	Sandmeyer-Reaktionen Aromatische Chloride, Bromide und Nitrile nach Sandmeyer 546	545
8.3.3.	Azokupplung, Azofarbstoffe Azokupplung 549	547
8.4.	Aliphatische Diazoverbindungen	552
8.4.1.	Darstellung von Diazoalkanen	552
8.4.2.	Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen	553
8.4.2.1.	Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Protonensäuren Methylierung von Carbonsäuren und Phenolen mit Diazomethan 554	553

8.4.2.2.	Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Carbonylverbindungen	555
	Diazoketone und deren Überführung in Halogenketone	556
8.5.	Reaktionen der Sulfonsäurederivate	557
	Thiophenole 558 - p-Toluensulfonsäurealkylester 559 - Sulfonsäureamide 561	
8.6.	Literaturhinweise	562
9.	Umlagerungen	563
9.1.	[1,2]-Umlagerungen	564
9.1.1.	Nukleophile [1,2]-Umlagerungen am Kohlenstoffatom	566
9.1.1.1.	Pinacolon-Umlagerung	566
9.1.1.2.	Wagner-Meerwein-Umlagerung	568
9.1.1.3.	Wolff-Umlagerung	569
	Carbonsäureester aus Diazoketonen	570
9.1.2.	Umlagerungen am Stickstoffatom	571
9.1.2.1.	Hofmann-Abbau	572
	Amine aus Säureamiden	572
9.1.2.2.	Curtius-Abbau	573
	Isocyanate aus Carbonsäuren	573
9.1.2.3.	Schmidt-Reaktion	574
9.1.2.4.	Beckmann-Umlagerung	576
9.1.3.	Umlagerungen am Sauerstoffatom	577
9.2.	[3,3]-Umlagerungen	579
	Fischer-Indolsynthese	581
9.3.	Literaturhinweise	582

E Identifizierung organischer Substanzen

1.	Vorproben und Prüfung auf funktionelle Gruppen	584
1.1.	Vorproben	585
1.1.1.	Äußere Erscheinung der Substanz	585
1.1.2.	Bestimmung physikalischer Konstanten	586
1.1.3.	Brenn- und Glühprobe	586
1.1.4.	Nachweis der Elemente	586
1.1.5.	Bestimmung der Löslichkeit	588
1.1.6.	Ablaufplan für die chemische Identifizierung unter besonderer Berücksichtigung der Vorproben	589
1.2.	Prüfung auf funktionelle Gruppen	590
1.2.1.	Hinweise auf ungesättigte Verbindungen	590
1.2.1.1.	Umsetzung mit Brom	590
1.2.1.2.	Umsetzung mit Permanganat	590
1.2.2.	Hinweise auf Aromaten	591
1.2.2.1.	Umsetzung mit Salpetersäure	591
1.2.2.2.	Umsetzung mit Chloroform und Aluminiumchlorid	591
1.2.3.	Hinweis auf stark reduzierende Substanzen (Umsetzung mit ammoniakalischer Silberatzlösung)	591
1.2.4.	Hinweise auf Aldehyde und Ketone	592
1.2.4.1.	Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin	592
1.2.4.2.	Umsetzung mit Fehlingscher Lösung	592

1.2.4.3.	Umsetzung mit fuchsin-schwefliger Säure (Schiff'sches Reagens)	592
1.2.5.	Hinweise auf Alkohole, Phenole, Enole	592
1.2.5.1.	Umsetzung mit Cerammoniumnitrat-Reagens	593
1.2.5.2.	Umsetzung mit Eisen(III)-chlorid	593
1.2.5.3.	Umsetzung mit Kupfer(II)-Salzen	593
1.2.5.4.	Umsetzung mit Zinkchlorid-Salzsäure (Lukas-Reagens)	593
1.2.5.5.	Umsetzung mit Deniges-Reagens	594
1.2.6.	Iodoformprobe (Umsetzung mit Natriumhypoiodid)	594
1.2.7.	Hinweise auf alkalisch verseifbare Verbindungen	594
1.2.7.1.	Umsetzung mit wäßriger Natronlauge (Rojahn-Probe)	594
1.2.7.2.	Umsetzung mit Hydroxylamin (Hydroxamsäuretest)	595
1.2.7.3.	Umsetzung mit konzentrierter Kalilauge	595
1.2.8.	Hinweise auf Amine	595
1.2.8.1.	Umsetzung mit Chloroform (Isocyanidprobe)	595
1.2.8.2.	Umsetzung mit salpetriger Säure	596
1.2.8.3.	Umsetzung mit Ninhydrin	596
1.2.9.	Hinweise auf Nitro- und Nitrosoverbindungen	596
1.2.9.1.	Umsetzung mit Zink und Ammoniumchlorid	596
1.2.9.2.	Umsetzung der aci-Form mit Eisen(III)-chlorid	596
1.2.9.3.	Umsetzung der aci-Form mit salpetriger Säure	597
1.2.10.	Hinweis auf hydrolysierbares Halogen	597
1.2.11.	Hinweis auf Thiole und Thiophenole	597
1.2.11.1.	Umsetzung mit Schwermetallsalzen	597
1.2.11.2.	Umsetzung mit salpetriger Säure	597
1.2.11.3.	Umsetzung mit Dinatrium-pentacyanonitrosylferrat(III) (Nitroprussidnatrium)	598
2.	Derivate und Spektren	598
2.1.	Carbonylverbindungen	598
2.1.1.	Aldehyde und Ketone	599
2.1.1.1.	Darstellung der Phenylhydrazone	599
2.1.1.2.	Darstellung der Semicarbazone	599
2.1.1.3.	Darstellung des Dimedonderivats	599
2.1.1.4.	Äquivalentmassebestimmung durch Oximtitration	599
2.1.2.	Chinone	599
2.1.2.1.	Darstellung der Semicarbazone	599
2.1.2.2.	Darstellung der Hydrochinondiäcetate	599
2.1.3.	Monosaccharide	601
2.1.4.	Acetale	601
2.2.	Alkohole	607
2.2.1.	Primäre und sekundäre Alkohole	607
2.2.1.1.	Darstellung der Nitrobenzoesäureester	607
2.2.1.2.	Darstellung der Halbestere der 3-Nitro-phthalsäure	607
2.2.1.3.	Darstellung der Urethane	607
2.2.2.	Tertiäre Alkohole	607
2.2.2.1.	Darstellung der S-Alkyl-thiouroniumpikrate	607
2.2.2.2.	Äquivalentmassebestimmung	607
2.3.	Amine	610
2.3.1.	Darstellung der Benzamide	610

2.3.2.	Darstellung der Benzen- und Toluensulfonamide und Hinsberg-Trennung	610
2.3.3.	Darstellung der Phenylthioharnstoffe	610
2.3.4.	Darstellung der Methiodide und Methotosylate	610
2.3.5.	Darstellung der Pikrate, Pikrolonate und Styphnate	610
2.3.6.	Äquivalentmassebestimmung	611
2.4.	Aminosäuren	615
2.4.1.	Darstellung der Benzamide	615
2.4.2.	Darstellung der Phenylharnstoffe	615
2.4.3.	Papierchromatographie	615
2.5.	Carbonsäuren	617
2.5.1.	Darstellung der p-Brom- und p-Phenyl-phenacylester	617
2.5.2.	Darstellung der Carbonsäureamide	617
2.5.3.	Darstellung der Carbonsäure-N-benzylamide	617
2.5.4.	Darstellung der Carbonsäureanilide	617
2.5.5.	Äquivalentmassebestimmung	618
2.6.	Carbonsäureamide und Nitrile	621
2.6.1.	Darstellung der Carbonsäuren	621
2.6.2.	Darstellung der Amine (Bouveault-Blanc-Reduktion)	621
2.7.	Carbonsäureester	622
2.7.1.	Darstellung der Carbonsäuren und Alkohole	622
2.7.2.	Darstellung der 3,5-Dinitro-benzoesäureester	622
2.7.3.	Darstellung der Carbonsäureamide	622
2.8.	Ether	623
2.8.1.	Etherspaltung mit Iodwasserstoff- bzw. Bromwasserstoffsäure	623
2.8.2.	Etherspaltung mit Zinkchlorid/3,5-Dinitro-benzoylchlorid	623
2.9.	Halogenkohlenwasserstoffe	624
2.9.1.	Darstellung der Carbonsäureanilide	624
2.9.2.	Darstellung der S-Alkyl-thiouroniumpikrate	625
2.10.	Kohlenwasserstoffe	626
2.10.1.	Alkane und Cycloalkane	626
2.10.2.	Aromatische Kohlenwasserstoffe	626
2.10.2.1.	Darstellung der Sulfonamide	627
2.10.2.2.	Darstellung der o-Aroyl-benzoesäuren	627
2.10.2.3.	Darstellung der Nitroderivate	627
2.10.2.4.	Darstellung der Pikrinsäureaddukte	627
2.10.2.5.	Oxidation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure	627
2.10.3.	Alkene und Alkine	627
2.10.3.1.	Überführung in die Carbonylverbindungen (2,4-Dinitrophenylhydrazone)	627
2.10.3.2.	Hydratation von Acetylderivaten	627
2.11.	Nitro- und Nitrosoverbindungen	631
2.11.1.	Darstellung der Amine mit Zinn/Salzsäure	631
2.11.2.	Darstellung der Amine mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel	631
2.12.	Phenole	631
2.12.1.	Darstellung der Benzoate	631
2.12.2.	Darstellung der Urethane	631
2.12.3.	Darstellung der Bromphenole	631
2.12.4.	Darstellung der Aryloxyessigsäuren	631
2.13.	Sulfonsäuren	633
2.13.1.	Darstellung der S-Benzyl-thiouroniumsulfonate	633

XX	Inhalt	
	2.13.2. Darstellung der Sulfonamide	633
	2.13.2. Äquivalentmassebestimmung	634
2.14.	Thiole und Thiophenole	634
	2.14.1. Darstellung der 3,5-Dinitro-thiobenzoate	634
	2.14.2. Darstellung der 2,4-Dinitro-phenylthioether und deren Oxidation zu Sulfonen	634
	2.14.3. Äquivalentmassebestimmung	635
3.	Trennung von Gemischen	636
4.	Aufgaben zur Identifizierung und Trennung organisch-chemischer Verbindungen	636
5.	Literaturhinweise	637
F	Eigenschaften, Reinigung und Darstellung wichtiger Reagenzien, Lösungsmittel und Hilfsstoffe (Reagenzienanhang)	638
G	Zur Giftigkeit wichtiger Chemikalien	660
	Literaturhinweise zu den Kapiteln F und G	664
	Register	666

Maßnahmen zur Ersten Hilfe im Labor: hinterer innerer Buchdeckel

Beilage

Abb. A. 47: Abhängigkeit der Siedetemperatur flüssiger organischer Verbindungen vom Druck

Tab. A. 175: IR-, UV-, NMR- und MS-spektroskopische Daten wichtiger Strukturelemente organischer Verbindungen

Ablaufplan für die chemische Identifizierung einer Kohlenstoffverbindung unter besonderer Berücksichtigung der Vorproben