Organische Chemie

Edition Harri Deutsch

Organische Chemie

Ein praxisbezogenes Lehrbuch

von
Günter Jeromin

4. Auflage

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsselberger Straße 23 · 42781 Haan-Gruiten

Europa-Nr.: 56184

Der Autor

Prof. Dr. rer. nat. Günter Jeromin lehrt im Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften und Technik an der Fachhochschule Aachen Standort Jülich das Gebiet Organische Chemie.

4. Auflage 2014
Druck 5 4 3 2 1

ISBN 978-3-8085-5619-1

Alle Rechte vorbehalten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der gesetzlich geregelten Fälle muss vom Verlag schriftlich genehmigt werden.
Der Inhalt des Werkes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

© 2014 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 42781 Haan-Gruiten
http://www.europa-lehrmittel.de

Umschlaggestaltung: braunwerbeagentur, 42477 Radevormwald
Druck: Medienhaus Plump GmbH, 53619 Rheinbreitbach

Vorwort

Schneller als erwartet kann jetzt die vierte Auflage der *Organischen Chemie* präsentiert werden. Dies wurde wieder genutzt, um aktuelle und praxisrelevante chemische Themen neu aufzunehmen. Graphen, Neonicotinoide, Rodentizide der 2. Generation u.a.m. wurden in den Text eingearbeitet.

Die Forschung und Entwicklung in der Organischen Chemie geht rasant weiter. Im Jahre 2012 kamen 63% aller chemischen Patente, die von CAS erfasst wurden, aus Asien. CAS, der Chemical Abstracts Service, ist eine Abteilung der American Chemical Society. Es ist die weltweit wichtigste Institution für die Registrierung, Charakterisierung und Benennung von neuen chemischen Substanzen. Jede neue Substanz erhält eine eigene Registriernummer und ist mit dieser eindeutig identifiziert.

Im Dezember 2012 wurde die 70-millionste chemische Verbindung mit der CAS Registriernummer CAS 1411769-41-9 aufgenommen. Es handelt sich um eine pharmazeutisch wirksame Substanz aus einer südkoreanischen Patentanmeldung, ein komplexes 1-Piperazinacetamid-Derivat. Man findet die Struktur dieser Verbindung auf Seite 330.

Für die gute und freundliche Zusammenarbeit bedanke ich mich beim Verlag Europa-Lehrmittel und dessen Mitarbeitern.

Heidelberg, im September 2014 *Günter E. Jeromin*

Leserkontakt

Autoren und Verlag Europa-Lehrmittel
Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsselberger Str. 23
42781 Haan-Gruiten
lektorat@europa-lehrmittel.de
http://www.europa-lehrmittel.de

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

BINDUNG UND STRUKTUR

2. Kohlenstoff, das besondere Element 3
2.1. Allgemeines 3
2.2. Die Elektronenhülle des Kohlenstoffs 5
2.3. Bindungseigenschaften des Kohlenstoffs 9
2.3.1. Molekülorbitale 9
2.3.2. Die Oktettregel 12
2.3.3. Die sp^3-Hybridisierung 13
2.3.4. Die sp^2-Hybridisierung 15
2.3.5. Die sp-Hybridisierung 17
2.3.6. Vergleiche zwischen der Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung 19
2.4. Ausgedehnte π-Systeme 21
2.4.1. Allen (Propadien) 22
2.4.2. 1,3-Butadien 22
2.4.3. Benzol 25
2.4.4. Beispiele für aromatische Systeme 28
2.4.4.1. Carbocyclische Aromaten 28
2.4.4.2. Heterocyclische Aromaten 29

3. Strukturen organischer Moleküle 33
3.1. Die Summenformel 33
3.2. Die Strukturformel 34
3.2.1. Konstitutionsformel 34
3.2.2. Konfigurationsformel 35
3.2.2.1. Die Keilstrichformel 35
3.2.2.2. Die Fischer-Projektion 36
3.2.3. Die Konformationsformel 36
3.2.3.1. Die Newman-Projektion 37
3.2.3.2. Die Sägebockformel 37
3.3. Die Isomerie 38
3.3.1. Konstitutionsisomerie 38
3.3.2. Stereoisomerie 39
3.3.2.1. Geometrische Isomerie 39
3.3.2.2. Die optische Isomerie 44
3.3.2.3. Konformationsisomerie 55

ROHSTOFFE

4. Die Rohstoffe ... 59
4.1. Fossile Rohstoffe ... 59
4.1.1. Kohlen ... 59
4.1.2. Erdöl ... 60
4.1.3. Erdgas ... 61
4.2. Nachwachsende Rohstoffe ... 61
4.3. Veredlung der Rohstoffe ... 62
4.3.1. Veredlung der Kohlen ... 62
4.3.1.1. Verkokung ... 62
4.3.1.2. Kohlevergasung ... 63
4.3.1.3. Kohleverflüssigung ... 64
4.3.2. Die Veredlung des Erdöls ... 64
4.3.3. Veredlung der Erdölfraktionen ... 66
4.3.3.1. Veredlung durch Cracken ... 66
4.3.3.2. Veredlung durch Reforming ... 67
4.4. Erdgas als Rohstoff ... 68
4.5. Zusammenfassung ... 68

VERBINDUNG UND REAKTION

5. Alkane ... 71
5.1. Definition, allgemeine Eigenschaften und Gewinnung ... 71
5.2. Nomenklatur der Alkane ... 73
5.2.1. n-Alkane ... 73
5.2.2. Verzweigte Alkane ... 74
5.2.3. Cycloalkane ... 78
5.2.3.1. Monocyclische Alkane ... 78
5.2.3.2. Bi- und polycyclische Alkane ... 79
5.3. Die wichtigsten Alkane ... 83
5.3.1. Methan ... 83
5.3.2. Ethan ... 84
5.3.3. Propan, n-Butan, Isobutan ... 84
5.3.4. Cyclopropan, Cyclobutan ... 85
5.3.5. n-Pentan, Isopentan, Neopentan ... 86
5.3.6. Cyclopentan ... 86
5.3.7. n-Hexan, n-Heptan ... 86
5.3.8. Cyclohexan ... 87
5.3.9. Isooctan ... 87
5.3.10. Makrocyclische Ringe ... 88
5.3.11. Adamantan ... 89
5.3.12. Wichtige Kohlenwasserstoffgemische ... 89
5.3.12.1. Naphtha ... 89
5.3.12.2. Petrolether ... 89

5.3.13. Kraftstoffe und Heizöl ... 90
5.3.13.1. Autobenzin ... 90
5.3.13.2. Flugzeugkraftstoffe ... 90
5.3.13.3. Dieselkraftstoff und Heizöl ... 90
5.3.13.4. Paraffine und Vaseline ... 91
5.3.13.5. Bitumen ... 91
5.4. Die wichtigsten Reaktionen der Alkane ... 92
5.4.1. Die Verbrennung ... 92
5.4.2. Herstellung von Synthesegas ... 92
5.4.3. Herstellung von Ruß ... 93
5.4.4. Reaktionen bei Crack-Prozessen ... 93
5.4.5. Radikalische Substitutionsreaktionen (S_R) ... 95
5.4.5.1. Die radikalische Chlorierung ... 97
5.4.5.2. Sulfochlorierung ... 99
5.4.5.3. Sulfoxidation ... 101
5.4.5.4. Nitrierung von Alkanen ... 102
5.4.5.5. Paraffin-Oxidation ... 103

6. Halogenalkane ... 107
6.1. Definition ... 107
6.2. Nomenklatur der Halogenalkane ... 107
6.3. Die wichtigsten Halogenalkane ... 109
6.3.1. Chlormethan ... 109
6.3.2. Brommethan, Iodmethan ... 109
6.3.3. Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan ... 110
6.3.4. Chlorethan ... 110
6.3.5. 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan ... 111
6.3.6. 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan ... 111
6.3.7. Lindan ... 112
6.3.8. FCKW, HFCKW, HFKW und Halone ... 114
6.3.8.1. Nomenklatur der FCKW, HFKW, HFCKW und Halone ... 116
6.3.8.2. Die wichtigsten FCKW's, HFKW's, Halone und Hydrofluorether ... 117
6.3.8.3. Halothan ... 118
6.3.8.4. Herstellung der FCKW ... 118
6.4. Die wichtigsten Reaktionen der Halogenalkane ... 119
6.4.1. Die nucleophile Substitution ... 120
6.4.1.1. Die S_N1-Reaktion ... 121
6.4.1.2. Die S_N2-Reaktion ... 124
6.4.1.3. Die Walden-Umkehr ... 130
6.4.1.4. Die intramolekulare S_N2-Reaktion und Nachbargruppeneffekte ... 131
6.4.1.5. S_N1- oder S_N2-Reaktion? ... 133
6.4.2. Eliminierungsreaktionen der Halogenalkane ... 133
6.4.2.1. Die E1-Eliminierung ... 134
6.4.2.2. Die E2-Eliminierung ... 134
6.4.2.3. Saizew- und Hofmann-Orientierungen bei E1- und E2-Reaktionen ... 137
6.4.2.4. Die Hofmann-Eliminierung ... 138

6.4.2.5. α-Eliminierungen ... 139
6.4.3. Metall- und elementorganische Verbindungen ... 140
6.4.3.1. Organische Verbindungen der Alkalimetalle ... 140
6.4.3.2. Grignard-Verbindungen ... 142
6.4.3.3. Aluminiumorganische Verbindungen ... 143
6.4.3.4. Siliziumorganische Verbindungen ... 144
6.4.3.5. Bleiorganische Verbindungen ... 145
6.4.3.6. Zinnorganische Verbindungen ... 146
6.4.3.7. Phosphororganische Verbindungen ... 147
6.4.3.8. Arsenorganische Verbindungen ... 148
6.4.3.9. Quecksilberorganische Verbindungen ... 148
6.4.3.10. Cadmiumorganische Verbindungen ... 149

7. Alkene ... 151
7.1. Die Nomenklatur der Alkene ... 151
7.2. Die wichtigsten Alkene ... 153
7.2.1. Ethen ... 153
7.2.2. Propen ... 154
7.2.3. 1-Buten, trans-2-Buten, cis-2-Buten, Isobuten ... 154
7.2.4. 1,3-Butadien ... 155
7.2.5. Isopren ... 155
7.2.6. Die Terpene ... 157
7.2.7. Cyclopentadien ... 160
7.2.8. Cyclododeca-1,5,9-trien ... 162
7.2.9. Chlorethen ... 162
7.2.10. Tri- und Tetrachlorethen ... 162
7.2.11. Tetrafluorethen ... 162
7.2.12. 2-Chlor-1,3-butadien ... 163
7.2.13. Höhere Olefine ... 163
7.2.13.1. Oligomerisierung von Ethen – die Alfene ... 163
7.2.13.2. Höhere Olefine aus Paraffinen ... 164
7.3. Die wichtigsten Reaktionen der Alkene ... 164
7.3.1. Polymerisationsreaktionen-Polyreaktionen ... 164
7.3.1.1. Polyethylen ... 168
7.3.1.2. Polypropylen ... 170
7.3.1.3. Polyvinylchlorid ... 171
7.3.1.4. Polytetrafluorethen ... 172
7.3.1.5. Polymerisation von konjugierten Dienen ... 172
7.3.1.6. Recycling von Kunststoffen ... 174
7.3.2. Additionsreaktionen der Alkene ... 175
7.3.2.1. Addition von Halogen an die Doppelbindung ... 178
7.3.2.2. Addition von Halogenwasserstoffsäuren an die Doppelbindung ... 179
7.3.2.3. Addition von Hypohalogeniten an die Doppelbindung ... 181
7.3.2.4. Addition von Schwefelsäure ... 182
7.3.2.5. Addition von Wasser an die Doppelbindung (Hydratisierung) ... 183
7.3.2.6. Addition von Alkoholen an die Doppelbindung ... 184
7.3.2.7. Die Hydrierung = Addition von Wasserstoff ... 185

7.3.2.8. Hydroborierung ... 188
7.3.3. Oxidationsreaktionen der Alkene ... 189
7.3.3.1. Epoxidation (Epoxidierung) ... 189
7.3.3.2. Herstellung von vicinalen cis-Diolen ... 191
7.3.3.3. Ozonolyse (Ozonisierung) ... 192
7.3.3.4. Gezielte Oxidation von Alkenen mit Luft oder Sauerstoff ... 193
7.3.4. Bromierung in Allylstellung ... 195
7.3.5. Die Oxosynthese (Hydroformylierung) ... 196
7.3.6. Metathesereaktion ... 197
7.3.7. Diels-Alder-Reaktion ... 197

8. Die Alkine ... 201
8.1. Die Nomenklatur der Alkine ... 201
8.2. Das wichtigste Alkin: Acetylen (Ethin) ... 202
8.3. Die wichtigsten Reaktionen der Alkine ... 204
8.3.1. Ethinylierungsreaktion ... 204
8.3.2. Additionsreaktionen ... 205
8.3.3. Hydrierung der Dreifachbindung ... 208
8.3.4. Oligo- und Polymerisierungsreaktionen von Ethin ... 209

9. Die Aromaten ... 211
9.1. Nomenklatur der Aromaten ... 211
9.1.1. Nomenklatur von Benzolderivaten ... 211
9.1.2. Nomenklatur von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ... 214
9.1.2.1. Die wichtigsten annelierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe 214
9.1.2.2. Die wichtigsten aromatischen Ringsequenzen ... 215
9.2. Die wichtigsten aromatischen Kohlenwasserstoffe ... 215
9.2.1. Benzol ... 215
9.2.2. Toluol ... 216
9.2.3. Die Xylole ... 216
9.2.4. Ethylbenzol ... 216
9.2.5. Cumol ... 217
9.2.6. Biphenyl ... 217
9.2.7. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe ... 218
9.2.7.1. Naphthalin ... 218
9.2.7.2. Anthracen ... 218
9.2.7.3. Phenanthren, Fluoren, Pyren, Benzpyren ... 219
9.2.8. Die wichtigsten heterocyclischen Aromaten ... 219
9.2.8.1. Pyrrol ... 219
9.2.8.2. Pyridin ... 220
9.2.8.3. Pyrimidin ... 222
9.2.8.4. 1,3,5-Triazin ... 222
9.2.8.5. Indol ... 224
9.2.8.6. Chinolin ... 225
9.2.8.7. Purin ... 225
9.3. Die wichtigsten Reaktionen der Aromaten ... 226
9.3.1. Die elektrophile aromatische Substitution S_E ... 226

9.3.1.1. Herstellung von Ethylbenzol ... 228
9.3.1.2. Die Nitrierung ... 229
9.3.1.3. Die Sulfonierung ... 230
9.3.1.4. Die Friedel-Crafts-Acylierung ... 231
9.3.1.5. Die Friedel-Crafts-Alkylierung ... 233
9.3.2. Die Elektrophile aromatische Zweitsubstitution ... 234
9.3.3. Die elektrophile aromatische Drittsubstitution ... 242
9.3.4. Reaktionen am Naphthalin ... 243
9.3.5. Die nucleophile aromatische Substitution (S_N2Ar) ... 245
9.3.6. Arine ... 248
9.3.7. Reaktionen am Pyridin ... 249
9.3.8. Reaktionen von Trichlortriazin ... 250
9.3.9. Reaktionen in der Seitenkette von Aromaten ... 251

10. Die Alkohole ... 253
10.1. Nomenklatur der Alkohole ... 254
10.2. Die wichtigsten Alkohole ... 258
10.2.1. Methanol ... 258
10.2.2. Ethanol ... 259
10.2.3. 1-Propanol ... 259
10.2.4. 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-2-propanol ... 260
10.2.5. 1-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol ... 261
10.2.6. 2-Ethylhexanol ... 261
10.2.7. Fettalkohole ... 261
10.2.8. Alfole ... 264
10.2.9. Guerbet-Alkohole ... 265
10.2.10. Mehrwertige Alkohole ... 265
10.2.10.1. 1,2-Ethandiol ... 265
10.2.10.2. Propylenglykol ... 266
10.2.10.3. 1,4-Butandiol ... 267
10.2.10.4. Glycerin ... 267
10.2.10.5. 2,2-Bis(hydroxymethyl)butanol ... 268
10.2.10.6. 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol ... 268
10.2.10.7. D-Sorbit ... 269
10.2.10.8. D-Mannit ... 269
10.3. Die wichtigsten Reaktionen der Alkohole ... 269
10.3.1. Eliminierungsreaktionen ... 269
10.3.2. Substitutionsreaktionen ... 272
10.3.2.1. Herstellung von Alkylhalogeniden ... 272
10.3.2.2. Etherbildung ... 274
10.3.3. Carbonsäureesterbildung ... 275
10.3.4. Ester Anorganischer Säuren ... 275
10.3.5. Oxidationsreaktionen der Alkohole ... 278
10.3.5.1. Oxidationen von Alkoholen mit Luft ... 280
10.3.5.2. Oxidationen von Alkoholen mit Chromaten ... 280
10.3.5.3. Oxidationen von Alkoholen mit Salpetersäure ... 281

10.3.5.4. Biotechnologische Oxidation von Glycerin ... 282
10.3.5.5. Glykolspaltung ... 282

11. Die Phenole ... 285
11.1. Nomenklatur der Phenole ... 285
11.2. Die wichtigsten Phenole ... 287
11.2.1. Phenol ... 287
11.2.2. Kresole ... 290
11.2.3. Hydrochinon ... 290
11.2.4. Resorcin ... 291
11.2.5. 1-Naphthol, 2-Naphthol ... 291
11.2.6. Anthrahydrochinon und Anthrachinon ... 292
11.3. Die wichtigsten Reaktionen der Phenole ... 294
11.3.1. Phenolether ... 294
11.3.2. Phenylester ... 294
11.3.3. Chlorierung von Phenol ... 295
11.3.4. Reaktionen von Phenol mit Formaldehyd ... 298
11.3.5. Reaktionen von Phenol mit Aceton – Bisphenol A ... 301
11.3.6. Reaktionen von Phenol und 2-Naphthol mit Kohlendioxid ... 302
11.3.7. Phenol als Ausgangstoff für die Nylonherstellung ... 304
11.3.8. Phenol für die Anilinsynthese ... 304
11.3.9. Propofol aus Phenol ... 304

12. Die Ether ... 305
12.1. Definition und allgemeine Eigenschaften ... 305
12.2. Nomenklatur der Ether ... 306
12.3. Die wichtigsten Ether ... 308
12.3.1. Dimethylether ... 308
12.3.2. Diethylether ... 308
12.3.3. tert-Butylmethylether, Methyl-tert-butylether ... 308
12.3.4. Monoether und Diether des Ethylenglykols bzw. der Polyethylenglykole . 309
12.3.5. Ethylenoxid ... 309
12.3.6. Propylenoxid ... 310
12.3.7. Tetrahydrofuran ... 310
12.3.8. 1,4-Dioxan ... 311
12.3.9. Kronenether (crown ether) ... 311
12.4. Die wichtigsten Reaktionen der Ether ... 312
12.4.1. Saure Spaltung der Ether ... 312
12.4.2. Bildung von Komplexen und Oxoniumsalzen ... 312
12.4.3. Peroxidbildung ... 313
12.4.4. Reaktionen der Epoxide ... 314

13. Die Amine ... 317
13.1. Definition, allgemeine Eigenschaften und Darstellungsmethoden ... 317
13.2. Nomenklatur der Amine ... 318
13.3. Die wichtigsten Amine ... 323
13.3.1. Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin ... 323
13.3.2. Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin ... 324

13.3.3. Diisopropylamin ... 325
13.3.4. Cyclohexylamin ... 325
13.3.5. Fettamine ... 326
13.3.6. Ethanolamine 2-Aminoethanol, 2,2'-Iminodiethanol, 2,2',2''-Nitrilotriethanol 326
13.3.7. Wichtige cyclische Amine ... 327
13.3.7.1. Morpholin ... 327
13.3.7.2. Aziridin ... 327
13.3.7.3. Pyrrolidin ... 328
13.3.7.4. Piperidin ... 329
13.3.7.5. Piperazin ... 329
13.3.8. Wichtige Diamine ... 330
13.3.8.1. Ethylendiamin ... 330
13.3.8.2. Hexamethylendiamin ... 331
13.3.8.3. Isophorondiamin ... 331
13.3.8.4. 3-(N,N-Dimethylamino)propanamin ... 332
13.3.8.5. Hexamethylentetramin ... 332
13.3.9. Die wichtigsten aromatischen Amine ... 332
13.3.9.1. Anilin ... 332
13.3.9.2. o-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin ... 334
13.3.9.3. m-Phenylendiamin ... 335
13.3.9.4. 2,4-Toluylendiamin, 2,6-Toluylendiamin ... 335
13.3.9.5. 1-Naphthylamin ... 336
13.3.9.6. Diphenylamin ... 336
13.4. Die wichtigsten Reaktionen der Amine ... 337
13.4.1. Säure-Base-Reaktionen ... 337
13.4.2. Alkylierungsreaktionen ... 337
13.4.3. Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen ... 339
13.4.3.1. Primäre Amine ... 339
13.4.3.2. Sekundäre Amine ... 341
13.4.4. Reaktionen von Aminen mit Carbonsäuren und Derivaten ... 342
13.4.5. Reaktionen mit Phosgen ... 343
13.4.6. Reaktionen mit Salpetriger Säure (Nitrosierung) ... 345
13.4.7. Oxidation von tert-Aminen ... 357

14. Aldehyde und Ketone ... 359
14.1. Definition, allgemeine Eigenschaften und Darstellungsmethoden ... 359
14.2. Nomenklatur der Aldehyde und Ketone ... 360
14.3. Die wichtigsten Aldehyde ... 364
14.3.1. Formaldehyd ... 364
14.3.2. Acetaldehyd ... 366
14.3.3. Propionaldehyd ... 367
14.3.4. Butyraldehyd ... 367
14.3.5. Acrolein ... 368
14.3.6. Crotonaldehyd ... 369
14.3.7. Glutardialdehyd ... 370
14.3.8. Benzaldehyd ... 370
14.3.9. Vanillin ... 371

14.4. Die wichtigsten Ketone ... 374
14.4.1. Aceton ... 374
14.4.2. Isobutylmethylketon ... 374
14.4.3. Ethylmethylketon ... 374
14.4.4. Isophoron ... 375
14.4.5. Cyclohexanon ... 375
14.5. Die wichtigsten Reaktionen der Aldehyde und Ketone ... 376
14.5.1. Die Keto-Enol-Tautomerie ... 376
14.5.2. Hydratbildung ... 378
14.5.3. Acetal- bzw. Ketalbildung ... 378
14.5.4. Reaktionen der Aldehyde und Ketone mit Ammoniak und anderen Stickstoffbasen außer den Aminen ... 380
14.5.4.1. Formaldehyd mit Ammoniak ... 380
14.5.4.2. Acetaldehyd mit Ammoniak ... 381
14.5.4.3. Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin ... 382
14.5.4.4. Reaktionen mit Hydrazin und Phenylhydrazinen ... 383
14.5.4.5. Reaktionen mit Semicarbazid ... 384
14.5.5. Hydrogensulfitaddukte ... 384
14.5.6. Cyanhydrine ... 385
14.5.7. Strecker-Aminosäuresynthese ... 387
14.5.8. Addition von Acetylen an Aldehyde und Ketone ... 389
14.5.9. Reaktionen mit CH-aciden Verbindungen ... 390
14.5.9.1. Die Aldolreaktion ... 390
14.5.9.2. Die Knoevenagel-Reaktion ... 394
14.5.9.3. Perkin-Synthese ... 395
14.5.9.4. Reaktionen mit Nitroverbindungen ... 396
14.5.10. Reaktionen mit Aryl- oder Alkyllithiumverbindungen ... 397
14.5.11. Wittig-Reaktion ... 397
14.5.12. Reaktionen mit Aromaten ... 399
14.5.13. Halogenierung am α-C-Atom von Aldehyden und Ketonen ... 402
14.5.14. Reduktionsreaktionen der Aldehyde und Ketone ... 404
14.5.14.1. Reduktion mit Hydriden ... 404
14.5.14.2. Reduktion mit Wasserstoff ... 405
14.5.14.3. Reduktion mit Metallen ... 406
14.5.14.4. Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion ... 406
14.5.14.5. Die Tistschenko-Reaktion ... 408
14.5.14.6. Wolff-Kishner-Reduktion ... 409
14.5.14.7. Enzymatische Reduktionen ... 409
14.5.15. Oxidationsreaktionen der Aldehyde und Ketone ... 410
14.5.15.1. Luft/Sauerstoffoxidationen ... 410
14.5.15.2. Andere Oxidationsmittel ... 411
14.5.16. Besonderheiten bei Reaktionen mit α,β-ungesättigten Aldehyden und Ketonen 413

15. Kohlenhydrate oder Saccharide ... 415
15.1. Definition ... 415
15.2. Allgemeine Eigenschaften ... 415
15.3. Nomenklatur der Kohlenhydrate ... 415

15.4. Die wichtigsten Saccharide ... 418
15.4.1. D-Ribose und 2-Desoxy-D-ribose ... 418
15.4.2. Glucose ... 420
15.4.3. Fructose ... 420
15.4.4. Saccharose ... 421
15.4.5. Lactose ... 421
15.4.6. Cyclodextrine ... 421
15.4.7. Polysaccharide ... 422
15.4.7.1. Cellulose ... 422
15.4.7.2. Hemicellulosen ... 422
15.4.7.3. Stärke ... 423
15.4.7.4. Glycogen ... 424
15.4.7.5. Chitin ... 424
15.4.7.6. Inulin ... 424
15.5. Die wichtigsten Reaktionen der Saccharide ... 425
15.5.1. Acetalbildung ... 425
15.5.2. Hydrazon-Bildung ... 427
15.5.3. Reduktions- und Oxidationsreaktionen ... 429
15.5.4. Veretherung ... 430
15.5.5. Veresterung ... 431
15.5.6. Kupferseide ... 433
15.5.7. Mercerisieren ... 433
15.5.8. Maillard-Reaktion ... 433
15.6. Süßstoffe und Zuckeraustauschstoffe ... 434
15.6.1. Süßstoffe ... 434
15.6.2. Zuckeraustauschstoffe ... 435

16. Carbonsäuren und deren Derivate ... 437
16.1. Definition ... 437
16.2. Nomenklatur der Carbonsäuren und Carbonsäurederivate ... 437
16.2.1. Nomenklatur der Carbonsäuren ... 437
16.2.2. Nomenklatur der Ester ... 441
16.2.3. Nomenklatur der Amide ... 443
16.2.4. Nomenklatur der Nitrile ... 444
16.2.5. Nomenklatur der Anhydride ... 445
16.2.6. Nomenklatur der Säurehalogenide ... 445
16.3. Allgemeine Eigenschaften ... 446
16.3.1. Eigenschaften der Carbonsäuren ... 446
16.3.2. Eigenschaften der Carbonsäureester ... 447
16.3.3. Eigenschaften der Carbonsäureamide ... 448
16.3.4. Eigenschaften der Nitrile ... 448
16.3.5. Eigenschaften der Carbonsäureanhydride ... 449
16.3.6. Eigenschaften der Carbonsäurehalogenide ... 449
16.4. Die wichtigsten Carbonsäuren und Carbonsäurederivate ... 450
16.4.1. Die wichtigsten Carbonsäuren ... 450
16.4.1.1. Ameisensäure ... 450
16.4.1.2. Essigsäure ... 450

16.4.1.3. Propionsäure, Buttersäure ... 451
16.4.1.4. Kochsäuren ... 451
16.4.1.5. Fettsäuren ... 452
16.4.1.6. Benzoesäure ... 453
16.4.1.7. Acrylsäure ... 454
16.4.1.8. Sorbinsäure ... 454
16.4.1.9. Oxalsäure ... 455
16.4.1.10. Malonsäure ... 456
16.4.1.11. Adipinsäure ... 456
16.4.1.12. Phthalsäure ... 457
16.4.1.13. Milchsäure ... 458
16.4.1.14. Äpfelsäure ... 458
16.4.1.15. Citronensäure ... 459
16.4.1.16. Ascorbinsäure ... 460
16.4.1.17. Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure ... 461
16.4.1.18. Weitere Hydroxysäuren ... 462
16.4.1.19. 2-Arylpropionsäuren ... 463
16.4.1.20. Aminosäuren ... 464
16.4.2. Die wichtigsten Carbonsäureester ... 470
16.4.2.1. Essigsäureethylester ... 470
16.4.2.2. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-butylester ... 471
16.4.2.3. Methacrylsäuremethylester ... 472
16.4.2.4. Essigsäurevinylester, Laurinsäurevinylester, Adipinsäurevinylester ... 472
16.4.2.5. Malonsäurediethylester ... 474
16.4.2.6. Di-(2-ethylhexyl)phthalat ... 474
16.4.2.7. Polyester ... 475
16.4.2.8. Polyhydroxybutyrat ... 478
16.4.2.9. Poly-ε-caprolacton ... 478
16.4.2.10. Polymilchsäure ... 479
16.4.3. Die wichtigsten Carbonsäureamide ... 479
16.4.3.1. Amide der Ameisensäure: Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid ... 479
16.4.3.2. Acrylamid ... 480
16.4.3.3. Paracetamol ... 480
16.4.3.4. Polyamide (PA) ... 481
16.4.3.5. 2-Pyrrolidon ... 483
16.4.3.6. ε-Caprolactam ... 484
16.4.3.7. Succinimid ... 485
16.4.3.8. Phthalimid ... 486
16.4.4. Die wichtigsten Carbonsäurenitrile ... 487
16.4.4.1. Acetonitril ... 487
16.4.4.2. Adipinsäuredinitril ... 487
16.4.4.3. Acrylnitril ... 488
16.4.5. Die wichtigsten Anhydride ... 489
16.4.5.1. Essigsäureanhydrid ... 489
16.4.5.2. Phthalsäureanhydrid ... 490

16.4.5.3. Maleinsäureanhydrid ... 491
16.4.6. Die wichtigsten Säurechloride ... 492
16.4.6.1. Acetylchlorid ... 492
16.4.6.2. Benzoylchlorid ... 493
16.5. Die wichtigsten Reaktionen der Carbonsäuren und Carbonsäurederivate .. 494
16.5.1. Reaktionen mit Wasser, Säuren und Basen ... 494
16.5.1.1. Carbonsäuren ... 494
16.5.1.2. Carbonsäureester, Carbonsäureamide, Carbonsäureanhydride und Carbonsäurechloride ... 495
16.5.1.3. Nitrile ... 499
16.5.2. Herstellung von Carbonsäureestern ... 500
16.5.3. Herstellung von Amiden ... 501
16.5.3.1. Carbonsäureamide ... 501
16.5.3.2. Kohlensäureamide ... 502
16.5.4. Herstellung von Carbonsäurehalogeniden ... 507
16.5.5. Herstellung der Carbonsäureanhydride ... 509
16.5.6. Herstellung der Carbonsäurenitrile ... 510
16.5.7. Malonestersynthesen ... 510
16.5.8. Acetessigestersynthesen ... 512
16.5.9. Die Ketonspaltung, die Säurespaltung und die Esterspaltung ... 513
16.5.10. Esterkondensationen ... 515
16.5.10.1. Die Claisen-Kondensation ... 516
16.5.10.2. Dieckmann-Esterkondensation ... 517
16.5.10.3. Gemischte Esterkondensation ... 518
16.5.10.4. Acyloinkondensation ... 519
16.5.11. Darzens Glycidestersynthese ... 520
16.5.12. Hofmann-Abbau von Säureamiden ... 521
16.5.13. Die Reformatzki-Reaktion ... 523
16.5.14. Reaktionen von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten mit Grignard- und anderen metallorganischen Verbindungen ... 523
16.5.14.1. Grignard-Verbindungen ... 523
16.5.14.2. Reaktion mit cadmiumorganischen Verbindungen ... 525
16.5.15. Reduktion von Carbonsäuren und Carbonsäurederivate ... 526
16.5.15.1. Reduktionen mit Wasserstoff (katalytische Hydrierung) ... 527
16.5.15.2. Reduktion mit unedlen Metallen ... 528
16.5.15.3. Reduktion mit komplexen Hydriden ... 529

Register ... 533

1. Einleitung

Die Organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Kohlenstoff hat die herausragende Eigenschaft, stabile Bindungen mit sich selbst, aber auch mit anderen Elementen wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor u.a.m. einzugehen. Er ist in der Lage, in seinen Verbindungen kettenförmige, verzweigte oder ringförmige Strukturen zu bilden. Diese Kombinationsmöglichkeiten von Kohlenstoff mit sich und anderen Elementen führen zu einer unerschöpflichen Anzahl von Verbindungen mit den verschiedenartigsten Eigenschaften.

Organische Substanzen waren schon im Altertum bekannt, wie Ethylalkohol und Essigsäure. Bereits im 4. Jahrhundert n. Chr. wurde in Indien Zucker aus Zuckerrohr gewonnen.
Die genauere Untersuchung solcher Substanzen, die von pflanzlichen und auch tierischen Organismen gebildet werden, begann aber erst im 17. Jahrhundert.
Beispielsweise wurde 1670 in Ameisen (formica) die Ameisensäure gefunden. Bis Mitte des 18. Jahrhunderts kamen noch viele Stoffe hinzu wie die Zitronensäure, Milchsäure, Glycerin, Oxalsäure u.a., die vorwiegend von dem schwedischen Apotheker Carl W. Scheele (1742-1786) isoliert wurden.
Trotzdem man bereits eine Vielzahl organischer Substanzen kannte, gelang deren genaue Bestimmung erst mit Hilfe der Elementaranalyse, die von dem französischen Chemiker Antoine L. Lavoisier (1743-1794) entwickelt wurde. Beispielsweise konnte Harnstoff, der aus dem Urin von Tieren und Menschen bereits 1773 isoliert wurde, erst 1799 genau charakterisiert werden.

Bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts glaubte man, dass organische Substanzen nur in pflanzlichen und tierischen Organismen aufgebaut werden könnten. 1828 konnte aber Friedrich Wöhler (dt. Chemiker, 1800-1882) zeigen, dass man Harnstoff auch aus einem anorganischen Stoff, dem Ammoniumcyanat synthetisieren kann. Da Harnstoff bis dahin als eine typische, nur von lebenden Tieren herstellbare Substanz angesehen wurde, war diese These widerlegt. Der Weg für die Synthese anderer organischer Substanzen war frei.
Die Entwicklung der Organischen Chemie nahm also den folgenden Verlauf: Zunächst hatte man aus pflanzlichen oder tierischen Organismen Substanzen isoliert, diese wurden dann analysiert und schließlich aus anderen Stoffen synthetisiert. Die Voraussetzungen für eine rasante Entwicklung der organischen Chemie waren damit geschaffen.
In der Mitte des 19. Jahrhunderts entwickelte sich die Chemische Industrie. 1865 wurde beispielsweise die BASF (Badische Anilin- und Sodafabrik) gegründet. Ihre ersten Produkte waren Farbstoffe für die Textilindustrie. Dazu gehörte Alizarin, ein roter Farbstoff, der bis dahin aus einer natürlichen Quelle, der Krappwurzel gewonnen wurde. Nachdem seine Bestandteile analysiert waren, konnte bald darauf 1869 eine industrielle Synthese entwickelt werden. Das naturidentische Syntheseprodukt hat das natürliche Produkt verdrängt. Der Farbstoff konnte in großen Mengen und preiswert für jedermann zugänglich hergestellt werden.

Doch nicht immer gelang die Strukturaufklärung und Synthese eines Stoffes so einfach. Indigo, der "König der Farbstoffe", ein kostbarer blauer pflanzlicher Farbstoff (aus Indigofera tinctoria oder dem heimischen Isatis tinctoria), hat sich achtzehn Jahre lang seiner Strukturaufklärung widersetzt (1865 bis 1883 durch Adolf v. Baeyer), und es dauerte weitere vierzehn Jahre, bis eine wirtschaftliche industrielle Synthese 1897 zur Vermarktung dieses Farbstoffes, mit dem auch heute noch die "Blue Jeans" gefärbt sind, geführt hat.

Farbstoffe sind immer noch ein wesentlicher Bestandteil organisch-chemischer Produktion. Hinzugekommen sind aber noch Kunststoffe, Pflanzenschutzmittel, Arzneimittel, Aromastoffe und vieles mehr. Die chemische Forschung und Entwicklung ist ständig auf der Suche, alte Produkte zu verbessern und neue Produkte mit besseren Eigenschaften zu finden.

Am 14. Februar 1991 wurde die 10millionste chemische Verbindung registriert. Etwa 7 Millionen davon sind organisch-chemischer Natur. Wöchentlich kommen etwa 7000 bis 14000 neue Substanzen weltweit hinzu. Die Chemie des Kohlenstoffs macht es möglich!