

Inhalt

II. Band, theoretische und allgemeine organische Chemie

	Seite
1. Kapitel. Die Geschichte der organischen Chemie	3
I. Die Frühgeschichte der organischen Chemie	4
II. Die Entwicklung des Konstitutionsbegriffs	7
1. Die Festlegung des Atom- und Molekülbegriffs	7
2. Die ältere Radikaltheorie	9
3. Die Substitutionstheorie und die jüngere Radikaltheorie	11
4. Die Typentheorie und der Übergang zur Valenztheorie	13
III. Der Ausbau des Systems der organischen Verbindungen	15
1. Übergangserscheinungen	15
2. Die Erweiterung des organisch-chemischen Verbindungssystems	17
3. Die Entwicklung der organisch-chemischen Arbeitsmethodik	18
IV. Die organische Chemie des zwanzigsten Jahrhunderts	20
1. Die Entwicklung der reinen organischen Chemie	20
2. Biochemie und Naturstoffe	24
3. Die Entwicklung der angewandten organischen Chemie	29
V. Zeittafel	31
2. Kapitel. Physikalische Methoden in der organischen Chemie	39
I. Die additiven Moleküleigenschaften	40
1. Allgemeines	40
2. Das Molvolumen	41
3. Der Parachor	44
4. Die Molrefraktion	45
5. Die magnetische Suszeptibilität	47
6. Bildungsenergie und Verbrennungswärme	50
7. Die Siedezahl	56
II. Das optische Verhalten organischer Verbindungen	59
1. Die Absorption von sichtbarem und ultraviolettem Licht	59
2. Die Schwingungsspektren	64
a) Grundlegende Definitionen	64
b) Die mechanischen Eigenschaften schwingender Moleküle	65
c) Die Anwendung der Schwingungsspektren in der organischen Chemie	68
3. Die physikalischen Grundlagen der optischen Aktivität	69
III. Das elektrische Verhalten organischer Verbindungen	76
1. Die dielektrischen Eigenschaften der Materie	77
2. Die Molpolarisation und die Polarisierbarkeit der Einzelmoleküle	78
3. Das permanente elektrische Moleküldipolmoment	80
IV. Die Bestimmung der Moleküldimensionen	87
1. Allgemeines	87
2. Das röntgenographische Verfahren	89
a) Physikalische Grundlagen	89
b) Die verschiedenen Formen der Röntgendiagramme	94
c) Die Bedeutung der Röntgenographie für die organische Chemie	99
3. Die Elektronenstrahlenbeugung	101

	Seite
3. Kapitel. Die Bindungen und Bindungssysteme der organischen Chemie	104
I. Die einfache Atombindung	105
1. Allgemeines	105
2. Die unpolare Atombindung	107
3. Die polare Atombindung	109
a) Allgemeines	109
b) Die Beeinflussung der Reaktivität einer polaren Bindung durch das restliche Molekül	115
4. Die Komplexbindung	121
a) Die Oniumkomplexe	122
b) Die neutralen Metallkomplexe	124
5. Der semipolar gebundene Sauerstoff	126
6. Die Zwitterionen	129
II. Die mehrfachen Atombindungen	133
1. Theoretische Grundlagen	133
2. Die einzelnen Bindungsarten	141
a) Die mehrfachen C...C-Bindungen	141
b) Die C=O-, C=N- und C≡N-Bindung	141
c) Die C=S-Doppelbindung	144
d) Die N≡N-Dreifachbindung und verwandte Bindungsarten	145
e) Weitere „anorganische“ Doppelbindungen	147
III. Die mesomeren Bindungssysteme	150
1. Theoretische Grundlagen	150
a) Die Ableitung des Mesomeriebegriffs	150
b) Die Mesomerieenergie	155
c) Prozentualer Doppelbindungscharakter und Bindungsgrad	162
d) Der Einfluß der Mesomerie auf andere physikalische Moleküleigenschaften	165
e) Einschränkungen der Mesomeriemöglichkeiten	168
f) Die formelmäßige Wiedergabe der Mesomerie	177
2. Einfache mesomere Bindungssysteme	180
3. Konjugierte Mehrfachbindungen	189
a) Allgemeines	189
b) Einige spezielle konjugierte Bindungssysteme	192
α) Das C=C—C=O-System	192
β) Die kumulierten Doppelbindungen	193
4. Die aromatischen Bindungssysteme	196
a) Das Benzolsystem	196
b) Aromatische Bindungssysteme anderer Ringweite	202
α) Fünfgliedrige Ringsysteme mit aromatischem Charakter	202
β) Siebengliedrige Ringsysteme mit aromatischem Charakter	204
γ) Das Cyclooctatetraen	205
c) Die kondensierten aromatischen Ringsysteme	207
5. Die chinoiden Bindungssysteme	212
6. Die Diazoverbindungen und Azide	214
a) Die aliphatischen Diazoverbindungen und die Azide	215
b) Die Diazoniumsalze	217
7. Die freien Radikale	218
8. Die Hyperkonjugation	225

	Seite
4. Kapitel. Die Reaktionen und Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. . . .	230
I. Die Kinetik und Thermodynamik chemischer Reaktionen	230
1. Die bei konstanter Temperatur geltenden Geschwindigkeitsgesetze. . . .	230
a) Die Reaktionsordnung	230
b) Die Kettenreaktionen	236
2. Aktivierungswärme und Aktionskonstante.	241
3. Gleichgewichtskonstante und Reaktionswärme	247
II. Die Elektronentheorie der organischen Reaktionen	258
1. Theoretische Grundlagen	258
a) Allgemeines	258
b) Der polare Mechanismus	262
c) Der atomare oder Radikalmechanismus	268
2. Die Reaktionen am quartären C-Atom und anderen quartären Atomen. . .	269
a) Die Substitutionsreaktionen an quartären Atomen	269
α) Die nucleophilen oder anionoiden Substitutionsreaktionen an quar-	
tären Atomen.	270
β) Die elektrophilen Substitutionsreaktionen	279
γ) Die Substitution nach dem Radikalmechanismus	280
b) Die Abspaltung zur C=C-Doppelbindung	281
3. Die Reaktionen der olefinischen und aromatischen Doppelbindungen . .	285
a) Die Addition an die C=C-Doppelbindung	285
α) Die kationoide oder elektrophile Addition	285
β) Die anionoide oder nucleophile Addition.	294
γ) Die nach dem Radikalmechanismus verlaufenden Additionsreaktionen	296
b) Die olefinische und die aromatische Substitution	298
α) Die kationoiden oder elektrophilen Substitutionsreaktionen	298
β) Die anionoiden oder nucleophilen Substitutionsreaktionen	303
γ) Die nach dem Radikalmechanismus verlaufenden Substitutionsreak-	
tionen	306
4. Die Reaktionen der polaren Mehrfachbindungen	306
a) Die Anlagerungsreaktionen	307
b) Die Substitutionsreaktionen	308
5. Die Redoxreaktionen	312
a) Die Wirkungsweise der Oxydations- und Reduktionsmittel.	313
b) Die Oxydation des Kohlenstoffs nach dem polaren Mechanismus	315
c) Die Reduktion des Kohlenstoffs nach dem polaren Mechanismus	318
d) Die nach dem Radikalmechanismus verlaufenden Redoxreaktionen. . .	321
III. Spezielle Reaktionsprobleme	323
1. Die Regeln der aromatischen Substitution	323
2. Die Kondensationsreaktionen der Carbonylverbindungen	331
3. Die Umsetzungen der Diazoverbindungen und Azide	334
a) Die Reaktionen der aliphatischen Diazogruppe	334
b) Die Reaktionen der Azidogruppe	339
c) Die Umsetzungen der aromatischen Diazoverbindungen	342
4. Die Umlagerungsreaktionen	345
a) Die kationotropen Umlagerungsreaktionen	345
b) Die anionotropen Umlagerungsreaktionen	350
α) Allgemeines	350
β) Die Beckmannsche Umlagerung und verwandte Reaktionen	351
γ) Die Benzilsäureumlagerung	353
δ) Die Pinakolinumlagerung	353
ϵ) Die Retropinakolinumlagerung	355
η) Die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen	358

	Seite
5. Kapitel. Tautomerieprobleme	360
I. Allgemeines	360
II. Die Protomerie	363
1. Die Tautomerie der Aminosäuren und verwandte Erscheinungen	364
2. Die Säure-Imid-Tautomerie und verwandte Tautomeriearten	369
3. Die Keto-Enol-Tautomerie und verwandte Tautomeriearten	372
4. Die Dreikohlenstofftautomerie	381
III. Sonstige Tautomerieerscheinungen	385
1. Die Anionomerie	385
2. Die Oxo-cyclo-Tautomerie	388
3. Die Acylwanderung	390
6. Kapitel. Die zwischenmolekularen Kräfte und Assoziationserscheinungen	393
I. Die Natur der zwischenmolekularen Kräfte	393
1. Allgemeines	393
2. Die allgemeinen Assoziationskräfte oder VAN DER WAALSchen Kräfte	395
3. Die elektrostatischen Anziehungskräfte	397
a) Die interionischen Anziehungskräfte	397
b) Die Anziehungskräfte zwischen Ionen und Dipolmolekülen	399
c) Die Assoziation zwischen Dipolmolekülen	400
4. Die Wasserstoffbrücke	402
5. Die π -Elektronenbrücke	406
II. Die Assoziationserscheinungen ohne eigentliche Verbindungsbildung	408
1. Die Löslichkeit	408
2. Aufbau und Eigenschaften der Seifenlösungen	412
3. Die kristallinen Flüssigkeiten	416
4. Die Mischkristallbildung	420
III. Die zwischenmolekularen Verbindungen	423
1. Die Molekülverbindungen	423
a) Die π -Elektronenbrücken-Verbindungen	423
α) Die Chinhydron	423
β) Die Additionsverbindungen der aromatischen Nitrokörper	425
b) Die Wasserstoffbrücken-Verbindungen	426
α) Allgemeines	426
β) Die Doppelmoleküle der Carbonsäuren	428
γ) Die chelatartigen Wasserstoffbrücken-Verbindungen	429
c) Die Choleinsäuren	431
2. Die Mischkristallisate	433
a) Allgemeines	433
b) Die Racemate	435
c) Die Solvate	437
d) Die Harnstoff-Additionsverbindungen	438
7. Kapitel. Die Stereo- oder Raumchemie	440
I. Die Stereoisomerie	440
1. Die Spiegelbildisomerie	441
a) Allgemeines	441
b) Die Abhängigkeit der Isomerenzahl von der Zahl der Asymmetriezentren	447
c) Die Spiegelbildisomerie cyclischer Verbindungen	451

	Seite
d) Die Molekularasymmetrie	453
α) Die Siran-Isomerie	455
β) Die Allen-Isomerie	456
γ) Die asymmetrischen Diphenylderivate (Atrop-Isomerie)	459
δ) Atropisomere Ansaverbindungen	461
ϵ) Molekularasymmetrie durch Moleküldeformation	462
2. Die geometrische Isomerie	463
II. Die Isolierung und Konfigurationsermittlung stereoisomerer Verbindungen	466
1. Die Trennung optischer Antipoden	466
a) Die Auslese asymmetrischer Kristalle	466
b) Die Trennung durch Verbindungsbildung	467
c) Die asymmetrische Synthese	468
d) Die Trennung durch asymmetrische zwischenmolekulare Kräfte	469
e) Die Trennung durch asymmetrische physikalische Einflüsse	470
f) Die Trennung durch biochemische Methoden	471
2. Die Konfigurationsbestimmung spiegelbildisomerer Verbindungen mit einem Asymmetriezentrum	471
a) Allgemeines	471
b) Die gegenseitige Überführung von Verbindungen ineinander	474
c) Die Konfigurationsbestimmung durch Mischschmelzpunkt	478
d) Der optische Vergleich	479
3. Die Konfigurationsbestimmung diastereomerer Verbindungen	482
4. Die Konfigurationsbestimmung geometrisch isomerer Verbindungen	487
a) Chemische Methoden	487
b) Physikalische Methoden	491
c) Die Konfigurationsbestimmung durch Vergleich mit anderen Verbindungen	493
III. Die Reaktionen am sterischen Zentrum	495
1. Die Racemisierung	495
2. Die Konfigurationsumkehr äthylenisomerer Verbindungen	500
3. Die Substitution am symmetrischen C-Atom und die WALDENsche Umkehr	502
4. Der sterische Verlauf von Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen	508
IV. Spannungstheorie und sterische Hinderung	511
1. Die Spannungstheorie	511
2. Die sterische Hinderung	520
V. Die Stereochemie der Hetero-Elemente	527
1. Die Stereochemie des Stickstoffs	527
a) Die Stereochemie des dreibindigen Stickstoffs	527
b) Die Stereochemie des vierbindigen Stickstoffs	531
2. Die Stereochemie des Bors	534
3. Die Stereochemie des Schwefels	535
4. Die Stereoisomerie-Erscheinungen anderer Elemente	536
VI. Die wahre Molekülgestalt	540
1. Die Bindungsradien der Atome	540
2. Die Wirkungsradien der Atome	543
3. Die Valenzwinkel	545
4. Molekülgestalt und freie Drehbarkeit	549
5. Die Molekülmodelle	552

