

Inhaltsverzeichnis

A. Struktur organischer Verbindungen 1

1. Das Kohlenstoffatom. Atomorbitale 1
2. Molekülorbitale. σ -Bindungen 3
3. Einfache Kohlenstoffbindung. Stereochemie der gesättigten Kohlenstoffkette 5
4. Cyclische Kohlenstoffketten 8
5. Chiralität. Optische Isomerie 14
6. π -Orbitale. Stereochemie der $C=C$ -Doppelbindung 17
7. Cyclische Kohlenstoffketten mit einer Doppelbindung 19
8. Systeme mit mehreren Doppelbindungen. Konjugation 21
 - a) Konjugierte Doppelbindungen 21
 - b) Benzol. Aromatizität 23
 - c) Kumulierte Doppelbindungen 28
9. Dreifache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung 29
10. Heterokovalente Bindungen 29
11. Polarität der σ -Bindungen. Induktiver Effekt und Feld-Effekt 34
12. Delokalisierung der π -Elektronen. π -induktiver und mesomerer Effekt 38
13. Polarisierbarkeit der Bindungen. Induktomerer und elektromerer Effekt 40
14. Hyperkonjugation 41
15. Weitere Konsequenzen der Polarität. Intermolekulare Anziehungskräfte 43
 - a) Van der Waalssche Kräfte 43
 - b) Die Wasserstoffbindung 43
16. Weitere in organischen Verbindungen vorkommende Bindungsarten 47
 - a) Ionenbindung 47
 - b) Semipolare Bindung 50
 - c) Ladungstransfer-Komplexe 50
- Ergänzende Literatur 52

B. Allgemeine Charakteristik und Klassifikation organischer Reaktionen 53

1. Polare (heterolytische) Reaktionen 54
2. Radikalische (homolytische) Reaktionen 55
3. Mehrzentrenreaktionen mit cyclischer Elektronenverschiebung 56
4. Theorie des Übergangszustandes. Ein- und mehrstufige Prozesse 57
5. Reversible Prozesse 60
6. Entropiebedingte Beschleunigung 61
7. Reaktionskinetik 63
8. Lineare Freie-Energie-Beziehungen 67
9. Untersuchungsmethoden beim Studium der Reaktionsmechanismen 70
- Ergänzende Literatur 78

C. Polare Reaktionen 79

- I. Nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoff 79
 1. Mechanismen der nukleophilen Substitutionen 80
 2. Carboniumionen 82
 3. Sterischer Verlauf der S_N2 -Reaktionen 89

VIII Inhaltsverzeichnis

4. Stereochemie der S_N1 -Prozesse. Ionenpaare 93
5. Übergangsmechanismen. Versuche um eine einheitliche Deutung der Substitutionsprozesse 96
6. Polare Einflüsse. Das Verhältnis S_N1/S_N2 98
 - a) Konstitution des Substrates 98
 - b) Die Abgangsgruppe 102
 - c) Das Nukleophil 103
 - d) Lösungsmittelleffekte 105
 - e) Katalytische Einflüsse 109
 - f) Salzeffekte 111
7. Sterische Einflüsse 111
8. Substitutionen unter Beibehaltung der Konfiguration 114
 - a) Nachbargruppenbeteiligung 116
 - b) Beteiligung von σ - und π -Elektronen der Kohlenstoffbindungen. Nichtklassische Ionen 118
9. Substitutionsreaktionen bei Allylderivaten. S_N2' -Mechanismus 123
10. S_Ni -Mechanismus 126
- Ergänzende Literatur 126
- II. Elektrophile Substitution am gesättigten Kohlenstoff 127
 1. Carbanionen 128
 2. Sterischer Ablauf der S_E1 -Reaktionen 130
 3. Sterischer Ablauf der S_E2 -Reaktionen 130
 4. Substituenteneffekte 132
 5. Konkurrenz zwischen S_E1 und S_E2 133Ergänzende Literatur 134
- III. Polare Eliminierungen 134
 1. Dehydrohalogenierungen. Zersetzung der „Onium“-Verbindungen 136
 - a) Monomolekulare Eliminierung ($E1$) 137
 - b) Bimolekulare Eliminierung ($E2$) 138
 - c) Der $E1cB$ -Mechanismus 140
 - d) Sterischer Ablauf der $E1$ - und $E2$ -Eliminierungen 142
 - e) Orientierung bei Eliminierungsreaktionen 147
 - f) Das Verhältnis von Eliminierung zu Substitution 150
 2. Dehydratation von Alkoholen 152
 3. Dehalogenierung vicinaler Dihalogenderivate 153
 4. Bildung von Arynen 155
 5. Fragmentierungen 156
 6. Cyclische Eliminierungen 158Ergänzende Literatur 160
- IV. Polare Additionen an ungesättigte Systeme 161
 1. Elektrophile Additionen an $C=C$ -Doppelbindungen 161
 - a) Addition von Säuren 161
 - b) Addition von Halogenen 166
 - c) Elektrophile Additionen anderer Nichtmetalle 174
 - d) Elektrophile Kohlenstoffadditionen 177
 - e) Hydroborierung von Olefinen 181
 - f) Addition von Metallionen 182
 2. Additionen an dreifache $C\equiv C$ -Bindungen 183
 3. Elektrophile Additionen an konjugierte Diene 184
 4. Additionen an polare Mehrfachbindungen 187
 - a) Allgemeines 187
 - b) Reaktivität der heterogenen Mehrfachbindungen 189
 - c) Reaktionen der Aldehyde und Ketone 191
 - d) Reaktionen der Carbonsäuren und ihrer Derivate 201
 - e) Additionen an polare $C\equiv C$ -Doppelbindungen 210
 - α) Elektronenreiche Mehrfachbindungen. Enolather und Enamine 211

β) Elektronenarme Mehrfachbindungen. α, β -Ungesättigte Carbonylverbindungen und verwandte Systeme 212

Ergänzende Literatur 218

V. Polare aromatische Substitutionen 218

1. Elektrophile aromatische Substitution 218

- a) Mechanismus 219
- b) σ -Komplexe 221
- c) π -Komplexe 223
- d) Reversibilität elektrophiler Substitutionen 224
- e) Einzelne Substitutionen 226
- f) Vergleich der aromatischen Substitution mit elektrophilen Additionen an Olefine 228
- g) Substituenteneffekte, Reaktivität und Orientierung 229
- h) Sterische Effekte 235
- i) Reaktivität bei mehrkernigen und heterocyclischen Aromaten 236

2. Nukleophile aromatische Substitution 237

- a) S_N2Ar -Mechanismus 238
 - α) Katalyse 241
 - β) Konstitutionseinflüsse 242
 - γ) Lösungsmittelleffekte 243
- b) S_N1Ar -Mechanismus 243
- c) Andere nukleophile aromatische Substitutionen 244

Ergänzende Literatur 245

VI. Polare Umlagerungen 246

1. Carboniumion-Umlagerungen 246

- a) Wagner-Meerwein-Umlagerung 246
- b) Pinacolin-Umlagerung 250
- c) Demjanov-Umlagerung, Wolffsche Umlagerung 251
- d) Wasserstoffverschiebung 253

2. Umlagerungen zu elektronendefektivem Stickstoff und Sauerstoff 255

3. Prototrope Isomerisierungen in ungesättigten Systemen 259

- a) Die Ingoldsche Tautomeren-Regel 261
- b) Enolisierung 262

4. Umlagerungen in Carbanionen 263

5. Aromatische Umlagerungen 270

Ergänzende Literatur 276

D. Radikalische Reaktionen 277

1. Radikale 278

2. Alkylradikale 283

3. Geometrie des radikalischen Kohlenstoffs 285

4. Bildung von Radikalen 286

- a) Thermische Spaltung 286
- b) Lichtabsorption, Photolyse 289
- c) Oxidative und reduktive Bildungsweisen der Radikale 292
- d) Molekular induzierte Homolyse 292

5. Reaktionen kohlenstoffhaltiger Radikale 293

6. Teilreaktionen radikalischer Prozesse 295

I. Radikalische Substitutionen 297

1. Halogenierung 298

- a) Energetik der Halogenierungsprozesse 298
- b) Der Übergangszustand 300
- c) Stereochemie der radikalischen Halogenierung 301
- d) Selektivität, Substituenteneffekte 302
- e) Lösungsmittelleffekte 305

2. Halogenierung mit N-Halogensuccinimiden 306

3. Substitutionsreaktionen des Sulfurylchlorids 306

4. Oxidation am gesättigten Kohlenstoff 307

X Inhaltsverzeichnis

II. Radikalische Additionen	310
1. Allgemeines	310
2. Orientierung bei radikalischen Additionen	311
3. Radikalische Addition des Bromwasserstoffes	312
4. Addition von Halogenen	314
5. Radikalische Addition von Thiolen	315
6. Addition von Polyhalogenmethanen	316
7. Addition von Alkoholen und Aldehyden an Olefine	317
8. Radikalische Polymerisation	319
III. Radikalische Reaktionen aromatischer Verbindungen	322
1. Arylierung bei Zersetzung von Diaroylperoxiden	323
2. Zersetzung von Diazoverbindungen	325
3. Reaktionen aromatischer Verbindungen mit aliphatischen Radikalen	328
IV. cis-trans-Isomerisierung	329
V. Radikalische Umlagerungen	330
VI. Diradikale	332
VII. Radikalanionen	333
VIII. Kontaktstellen der radikalischen und polaren Chemie	338
IX. Carbene	340
Ergänzende Literatur	344
 E. Mehrzentrenreaktionen mit cyclischer Elektronenverschiebung	 345
1. Cycloadditionen und Cycloreversionen	347
2. Elektrocyclische Reaktionen	350
3. Sigmatrope Reaktionen	352
4. Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie	357
Ergänzende Literatur	365

Literatur 366

Sachverzeichnis 379