

# Inhaltsverzeichnis

## A. Struktur organischer Verbindungen 1

1. Das Kohlenstoffatom. Atomorbitale 1
2. Molekülorbitale.  $\sigma$ -Bindungen 3
3. Einfache Kohlenstoffbindung. Stereochemie der gesättigten Kohlenstoffkette 5
4. Cyclische Kohlenstoffketten 8
5. Chiralität. Optische Isomerie 14
6.  $\pi$ -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  $\sigma$ -Bindungen. Induktiver Effekt und Feld-Effekt 34
12. Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen.  $\pi$ -induktiver und mesomerer Effekt 38
13. Polarisierbarkeit der Bindungen. Induktorerer 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

1. Nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoff 79
2. Mechanismen der nukleophilen Substitutionen 80
3. Carboniumionen 82
4. 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 $\sigma$ - und $\pi$ -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	
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 $S_E2$	133
Ergänzende Literatur	134
III. Polare Eliminierungen	
1. Dehydrohalogenierungen. Zersetzung der „Onium“-Verbindungen	136
a) Monomolekulare Eliminierung (E1)	137
b) Bimolekulare Eliminierung (E2)	138
c) Der E1 cB-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	158
Ergänzende Literatur	160
IV. Polare Additionen an ungesättigte Systeme	
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 $C=C$ -Doppelbindungen	210
$\alpha)$ Elektronenreiche Mehrfachbindungen. Enoläther und Enamine	211

<p>β) Elektronenarme Mehrfachbindungen. <math>\alpha, \beta</math>-Ungesättigte Carbonylverbindungen und verwandte Systeme 212</p> <p>Ergänzende Literatur 218</p> <p><b>V. Polare aromatische Substitutionen 218</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Elektrophile aromatische Substitution 218           <ol style="list-style-type: none"> <li>a) Mechanismus 219</li> <li>b) <math>\sigma</math>-Komplexe 221</li> <li>c) <math>\pi</math>-Komplexe 223</li> <li>d) Reversibilität elektrophiler Substitutionen 224</li> <li>e) Einzelne Substitutionen 226</li> <li>f) Vergleich der aromatischen Substitution mit elektrophilen Additionen an Olefine 228</li> <li>g) Substituenteneffekte. Reaktivität und Orientierung 229</li> <li>h) Sterische Effekte 235</li> <li>i) Reaktivität bei mehrkernigen und heterocyclischen Aromaten 236</li> </ol> </li> <li>2. Nukleophile aromatische Substitution 237           <ol style="list-style-type: none"> <li>a) <math>S_N2Ar</math>-Mechanismus 238               <ol style="list-style-type: none"> <li>α) Katalyse 241</li> <li>β) Konstitutionseinflüsse 242</li> <li>γ) Lösungsmittelleffekte 243</li> </ol> </li> <li>b) <math>S_N1Ar</math>-Mechanismus 243               <ol style="list-style-type: none"> <li>c) Andere nukleophile aromatische Substitutionen 244</li> </ol> </li> </ol> </li> </ol> <p>Ergänzende Literatur 245</p> <p><b>VI. Polare Umlagerungen 246</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Carboniumion-Umlagerungen 246           <ol style="list-style-type: none"> <li>a) Wagner-Meerwein-Umlagerung 246</li> <li>b) Pinacolin-Umlagerung 250</li> <li>c) Demjanov-Umlagerung. Wolffsche Umlagerung 251</li> <li>d) Wasserstoffverschiebung 253</li> </ol> </li> <li>2. Umlagerungen zu elektronendefektivem Stickstoff und Sauerstoff 255</li> <li>3. Prototrope Isomerisierungen in ungesättigten Systemen 259           <ol style="list-style-type: none"> <li>a) Die Ingoldsche Tautomeren-Regel 261</li> <li>b) Enolisierung 262</li> </ol> </li> <li>4. Umlagerungen in Carbanionen 263</li> <li>5. Aromatische Umlagerungen 270</li> </ol> <p>Ergänzende Literatur 276</p> <p><b>D. Radikalische Reaktionen 277</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Radikale 278</li> <li>2. Alkyrradikale 283</li> <li>3. Geometrie des radikalischen Kohlenstoffs 285</li> <li>4. Bildung von Radikalen 286           <ol style="list-style-type: none"> <li>a) Thermische Spaltung 286</li> <li>b) Lichtabsorption. Photolyse 289</li> <li>c) oxidative und reduktive Bildungsweisen der Radikale 292</li> <li>d) Molekular induzierte Homolyse 292</li> </ol> </li> <li>5. Reaktionen kohlenstoffhaltiger Radikale 293</li> <li>6. Teilreaktionen radikalischer Prozesse 295</li> </ol> <p><b>I. Radikalische Substitutionen 297</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Halogenierung 298           <ol style="list-style-type: none"> <li>a) Energetik der Halogenierungsprozesse 298</li> <li>b) Der Übergangszustand 300</li> <li>c) Stereochemie der radikalischen Halogenierung 301</li> <li>d) Selektivität. Substituenteneffekte 302</li> <li>e) Lösungsmittelleffekte 305</li> </ol> </li> <li>2. Halogenierung mit N-Halogensuccinimiden 306</li> <li>3. Substitutionsreaktionen des Sulfurylchlorids 306</li> <li>4. Oxidation am gesättigten Kohlenstoff 307</li> </ol>
---

## 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
<b>E.</b>	<b>Mehrzentrenreaktionen mit cyclischer Elektronenverschiebung</b>	<b>345</b>
1.	Cycloadditionen und Cycloreversionen	347
2.	Elektrocyclische Reaktionen	350
3.	Sigmatrope Reaktionen	352
4.	Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie	357
	Ergänzende Literatur	365
<b>Literatur</b>	<b>366</b>	
<b>Sachverzeichnis</b>	<b>379</b>	