

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Aromatische Heterocyclen	7
2.1	Die allgemeinen Strukturtypen	7
2.1.1	Sechsgliedrige Heterocyclen mit sechs π -Elektronen	7
2.1.2	Fünfgliedrige Heterocyclen mit sechs π -Elektronen	11
2.1.3	Benzoanellierte Ringsysteme	13
2.1.4	Andere anellierte Heterocyclen	14
2.2	Einige Kriterien für die Aromatizität von Heterocyclen	15
2.2.1	Bindungslängen	15
2.2.2	Ringstromeffekte und chemische Verschiebungen in ^1H -NMR-Spektren . .	17
2.2.3	Andere physikalische Meßmethoden für die elektronische Struktur	19
2.2.4	Thermochemische Abschätzung der Aromatizität: empirische Resonanzenergien	21
2.2.5	Molekülorbital- und Delokalisierungsenergie	22
2.2.6	Berechnete Resonanzenergien	24
2.2.7	Allgemeine Schlußfolgerungen	25
2.3	Aromatischer Charakter; andere Arten ungesättigter Heterocyclen	26
2.3.1	Monocyclische Systeme, die der Hückel-Regel entsprechen	26
2.3.2	Andere ungesättigte Heterocyclen	28
2.4	Reaktivität heteroaromatischer Verbindungen	29
2.5	Tautomerie heterocyclischer Verbindungen	32
	Zusammenfassung	35
	Aufgaben	36
3	Nichtaromatische Heterocyclen	39
3.1	Einleitung	39
3.2	Winkelspannung	40
3.2.1	Winkelspannung und Bindungen in kleinen Heterocyclen	40
3.2.2	Einige Konsequenzen der Winkelspannung in kleinen Ringen	42
3.2.3	Winkelspannung in größeren Ringen	45
3.3	Torsionsenergiebarrieren	45
3.3.1	Einfachbindungen	45
3.3.2	Doppelbindungen und partielle Doppelbindungen	47
3.4	Der Einfluß der Bindungslängen und der van der Waals-Radien: bevorzugte Konformationen flexibler Heterocyclen	49
3.4.1	Gesättigte Sechsring-Heterocyclen	49
3.4.2	Vier- und Fünfring-Heterocyclen	52
3.5	Andere Arten der Wechselwirkung in gesättigten Heterocyclen	53
3.5.1	„Through-bond“-Orbital-Wechselwirkungen: der anomere Effekt	53

XII Inhalt

3.5.2	Attraktive „Through-space“-Wechselwirkungen	57
	Zusammenfassung	58
	Aufgaben	59
4	Ringsynthesen	63
4.1	Einleitung	63
4.2	Cyclisierungsreaktionen	64
4.2.1	Reaktionstypen	64
4.2.2	Substitution am gesättigten Kohlenstoff	69
4.2.3	Intramolekulare nucleophile Addition an Carbonylgruppen	72
4.2.4	Intramolekulare nucleophile Addition an andere Doppelbindungen	73
4.2.5	Cyclisierungen an Dreifachbindungen	77
4.2.6	Radikalische Cyclisierungen	80
4.2.7	Carben- und Nitren-Cyclisierungen	84
4.2.8	Elektrocyclische Reaktionen	86
4.3	Cycloadditionsreaktionen	91
4.3.1	Reaktionstypen	91
4.3.2	1,3-Dipolare Cycloadditionen	93
4.3.3	Hetero-Diels-Alder-Reaktionen	108
4.3.4	[2+2]-Cycloadditionen	118
4.3.5	Cheletrope Reaktionen	120
4.3.6	En-Reaktionen	122
	Zusammenfassung	122
	Aufgaben	123
5	Sechsringe mit einem Heteroatom	127
5.1	Einleitung	127
5.2	Pyridine	127
5.2.1	Einleitung	127
5.2.2	Ringsynthesen	130
5.2.3	Allgemeine Gesichtspunkte der Chemie von Pyridinen	135
5.2.4	Basizität	138
5.2.5	Alkylierung, Acylierung und Komplexbildung am Stickstoff	139
5.2.6	Elektrophile Substitution am Kohlenstoff	140
5.2.7	Nucleophile Substitutionen	143
5.2.8	Dehydropyridine	147
5.2.9	Radikalische Substitution	149
5.2.10	Reduktion von Pyridinen und Pyridiniumsalzen: Dihydropyridine	149
5.2.11	Photochemische Isomerisierungen	152
5.2.12	Pyridin- <i>N</i> -oxide, - <i>N</i> -imide und - <i>N</i> -Ylide	152
5.2.13	Hydroxy- und Aminopyridine	154
5.2.14	Alkyl- und Alkenylpyridine	156
5.2.15	Pyridincarbonsäuren	157
5.3	Chinoline und Isochinoline	157
5.3.1	Einleitung	157
5.3.2	Synthese von Chinolinen	158

5.3.3	Synthese von Isochinolinen	161
5.3.4	Allgemeine Gesichtspunkte der Chemie von Chinolinen und Isochinolinen	163
5.3.5	Elektrophile Substitution	165
5.3.6	Nucleophile Substitution	166
5.3.7	Nucleophile Addition	168
5.3.8	Oxidative Spaltung	169
5.3.9	<i>N</i> -Oxide und <i>N</i> -Imide	170
5.3.10	Einfluß von Substituenten	170
5.3.11	Cyaninfarbstoffe	171
5.4	Andere anellierte Pyridine	172
5.4.1	Chinolizine	172
5.4.2	Acridine	174
5.4.3	Phenanthridine	175
5.4.4	Indolizine	176
5.5	Ringsysteme, die Sauerstoff enthalten	177
5.5.1	Pyryliumsalze	177
5.5.2	2 <i>H</i> -Pyran-2-one	180
5.5.3	4 <i>H</i> -Pyran-4-one	183
5.5.4	Benzoanellierte Systeme	186
	Zusammenfassung	189
	Aufgaben.	190
6	Fünfringe mit einem Heteroatom.	195
6.1	Einleitung.	195
6.2	Pyrrole.	196
6.2.1	Einleitung.	196
6.2.2	Ringsynthesen	197
6.2.3	Acidität und Metallierungsreaktionen.	200
6.2.4	Substitution am Stickstoff	200
6.2.5	Substitution am Kohlenstoff	201
6.2.6	Additions- und Cycloadditionsreaktionen	206
6.2.7	Eigenschaften substituierter Pyrrole	207
6.2.8	Porphyrine und verwandte natürliche Pyrrolverbindungen	209
6.3	Furane	212
6.3.1	Einleitung.	212
6.3.2	Ringsynthesen	213
6.3.3	Elektrophile Substitution	214
6.3.4	Nucleophile Substitution	217
6.3.5	Cycloadditionsreaktionen.	217
6.3.6	Ringöffnungsreaktionen.	220
6.3.7	Einige Eigenschaften von substituierten Furanen	221
6.4	Thiophene	222
6.4.1	Einleitung.	222
6.4.2	Ringsynthesen	222
6.4.3	Elektrophile Substitution	224

XIV Inhalt

6.4.4	Nucleophile und radikalische Substitution	226
6.4.5	Additions- und Cycloadditionsreaktionen	228
6.4.6	Reduktive Desulfurierung	229
6.4.7	Photochemische Isomerisierungen	230
6.4.8	Eigenschaften einiger substituierter Thiophene	231
6.5	Indole und verwandte Verbindungen	232
6.5.1	Einleitung.	232
6.5.2	Ringsynthesen	233
6.5.3	Acidität: Metallierte Indole	238
6.5.4	Reaktion mit Elektrophilen	239
6.5.5	Oxidation und Reduktion.	241
6.5.6	Eigenschaften einiger substituierter Indole	243
6.6	Andere benzo[b]anellierte Heterocyclen	245
6.6.1	Benzo[b]furane	245
6.6.2	Benzo[b]thiophene	247
6.6.3	Carbazole	248
6.7	Benzo[c]anellierte Heterocyclen	250
6.7.1	Einleitung.	250
6.7.2	Synthese.	251
6.7.3	Chemische Eigenschaften.	252
6.7.4	Phthalocyanine	253
	Zusammenfassung	253
	Aufgaben.	255
7	Sechsringe mit zwei oder mehr Heteroatomen	259
7.1	Einleitung.	259
7.2	Allgemeine Aspekte der Chemie von Diazinen, Triazinen und Tetrazinen	259
7.3	Pyrimidine und Purine.	263
7.3.1	Einleitung.	263
7.3.2	Synthese von Pyrimidinen	265
7.3.3	Synthese von Purin	268
7.3.4	Reaktionen von Pyrimidinen.	270
7.3.5	Reaktionen von Purinen	275
7.3.6	Pyrimidine und Purine in Nucleinsäuren	276
7.4	Andere Diazine, Triazine und Tetrazine.	277
7.4.1	Einleitung.	277
7.4.2	Methoden der Ringsynthese	279
7.4.3	Chemische Eigenschaften.	281
7.5	Einige anellierte Systeme	285
7.5.1	Einleitung.	285
7.5.2	Ringsynthesen	286
7.5.3	Chemische Eigenschaften.	288
7.6	Oxazine und Thiazine	290
7.6.1	Einleitung.	290
7.6.2	1,3-Oxazine.	291

7.6.3	Phenothiazine	293
	Zusammenfassung	294
	Aufgaben.	294
8	Fünfringe mit zwei oder mehr Heteroatomen	297
8.1	Einleitung.	297
8.2	Imidazole	300
8.2.1	Einleitung.	300
8.2.2	Ringsynthesen	301
8.2.3	Reaktionen	302
8.3	Pyrazole, Triazole und Tetrazole	306
8.3.1	Einleitung.	306
8.3.2	Ringsynthesen	307
8.3.3	Substitutionsreaktionen	310
8.3.4	Ringspaltungen	312
8.4	Benzodiazole und Benzotriazole	316
8.5	Oxazole, Thiazole und deren Benzoderivate	319
8.5.1	Einleitung.	319
8.5.2	Ringsynthesen	321
8.5.3	Chemische Eigenschaften.	322
8.6	Isoxazole, Isothiazole und deren Benzoderivate	328
8.6.1	Einleitung.	328
8.6.2	Ringsynthesen	330
8.6.3	Chemische Eigenschaften.	333
8.7	Oxadiazole, Thiadiazole und verwandte Systeme	335
8.7.1	Einleitung.	335
8.7.2	Ringsynthesen	337
8.7.3	Chemische Eigenschaften.	337
8.8	Betaine und mesoionische Verbindungen.	342
8.8.1	<i>N</i> -Oxide und <i>N</i> -Imide	342
8.8.2	Mesoionische Verbindungen	344
	Zusammenfassung	346
	Aufgaben.	347
9	Drei- und Vierring-Verbindungen.	353
9.1	Einleitung.	353
9.2	Aziridine	353
9.2.1	Einleitung.	353
9.2.2	Ringsynthesen	354
9.2.3	Funktionalisierungen am Stickstoff	355
9.2.4	Ringöffnungsreaktionen.	356
9.2.5	Fragmentierungsreaktionen	357
9.3	Oxirane	358
9.3.1	Einleitung.	358
9.3.2	Ringsynthesen	359
9.3.3	Reaktionen	361

XVI *Inhalt*

9.4	Thiirane	362
9.5	2 <i>H</i> -Azirine	363
9.6	Diaziridine und 3 <i>H</i> -Diazirine	366
9.7	Oxaziridine	368
9.8	Azetidine und Azetidinone	369
9.9	Andere Vierring-Heterocyclen	372
9.9.1	Oxetane	372
9.9.2	Thietane	374
9.9.3	Einige ungesättigte Vierringe	375
	Zusammenfassung	375
	Aufgaben	376
10	Siebenring-Heterocyclen	379
10.1	Einleitung	379
10.2	Azepine	380
10.3	Oxepine und Thiepine	382
10.4	Diazepine und Benzodiazepine	385
	Zusammenfassung	387
	Aufgaben	388
11	Nomenklatur	391
11.1	Einleitung	391
11.2	Trivialnamen	392
11.3	Systematische (Hantzsch-Widman) Nomenklatur monocyclischer Verbindungen	392
11.4	Nomenklatur anellierter Ringsysteme	396
11.5	Substitutions-Nomenklatur	399
	Zusammenfassung	400
	Aufgaben	400
12	Technische Synthesen von Heterocyclen	401
12.1	Einleitung	401
12.2	Technische Synthesen von Sechsring-Heterocyclen mit einem Heteroatom	401
12.2.1	Pyridine	401
12.2.2	Chinoline und Isochinoline	403
12.2.3	Chromane und Chromanone	404
12.3	Technische Synthesen von Fünfring-Heterocyclen mit einem Heteroatom	405
12.3.1	Indole	405
12.3.2	Benzo[<i>b</i>]furane, Benzo[<i>b</i>]thiophene und Carbazole	406
12.3.3	Phthalocyanine	407
12.4	Technische Synthesen von Sechsring-Heterocyclen mit zwei oder mehr Heteroatomen	407
12.4.1	Pyrimidine und Purine	407
12.4.2	Diazine, Triazine und Tetrazine	408

12.5	Technische Synthesen von Fünfring-Heterocyclen mit zwei oder mehr Heteroatomen	411
12.5.1	Imidazole	411
12.5.2	Pyrazole, Triazole und Tetrazole	412
12.5.3	Benzodiazole und Benzotriazole	413
12.5.4	Oxazole, Thiazole und deren Benzoderivate	414
12.5.5	Isoxazole, Isothiazole und deren Benzoderivate	415
12.5.6	Oxadiazole, Thiadiazole und verwandte Systeme	416
12.6	Technische Synthesen von Drei- und Vierring-Heterocyclen	417
12.6.1	Aziridine	417
12.6.2	Oxirane	417
12.6.3	Azetidine und Azetidinone	418
12.7	Technische Synthese von Siebenring-Heterocyclen	419
12.7.1	Diazepine und Benzodiazepine	419
13	Allgemeine Literaturhinweise	421
	Antworten und Literaturstellen zu ausgewählten Aufgaben	425
	Register der Namensreaktionen	429
	Register.	431