

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                           |            |
|----------|-----------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>Grundlegende Konzepte</b>                              | <b>1</b>   |
| 1.1      | Die Konstruktion von Molekülorbitalen aus Atomorbitalen   | 1          |
| 1.2      | Reaktionsmechanismen und Potenzialenergieflächen          | 12         |
| 1.3      | Isomerie, Chiralität und Mesomerie                        | 15         |
| 1.4      | Trainingsaufgaben                                         | 22         |
| <b>2</b> | <b>Syntheseplanung und Retrosynthese</b>                  | <b>27</b>  |
| 2.1      | Einführung und Definitionen wichtiger Begriffe            | 27         |
| 2.2      | Die Verwendung von Synthons                               | 29         |
| 2.3      | Einige typische Retrons                                   | 31         |
| 2.4      | Erste einfache Beispiele                                  | 31         |
| 2.5      | Regeln für gute Retrosynthesen                            | 36         |
| 2.6      | Trainingsaufgaben                                         | 38         |
| <b>3</b> | <b>Radikalreaktionen</b>                                  | <b>41</b>  |
| 3.1      | Einführung                                                | 42         |
| 3.2      | Homolytische Bindungsspaltung unpolarer Bindungen         | 45         |
| 3.3      | Bindungsdissoziationsenergien und Radikalstabilitäten     | 47         |
| 3.4      | Radikalische Halogenierung                                | 50         |
| 3.5      | Synthetisch wichtige Radikalreaktionen                    | 58         |
| 3.6      | Trainingsaufgaben                                         | 74         |
| <b>4</b> | <b>Nucleophile Substitutionen</b>                         | <b>81</b>  |
| 4.1      | Einführung                                                | 81         |
| 4.2      | Unimolekulare und bimolekulare nucleophile Substitutionen | 85         |
| 4.3      | Parameter mit Einfluss auf den mechanistischen Verlauf    | 89         |
| 4.4      | Nachbargruppeneffekte                                     | 98         |
| 4.5      | Trainingsaufgaben                                         | 102        |
| <b>5</b> | <b>Elektrophile Additionen und Eliminierungen</b>         | <b>109</b> |
| 5.1      | Einführung                                                | 109        |
| 5.2      | Additionsreaktionen an C–C-Mehrfachbindungen              | 110        |
| 5.3      | Eliminierungen                                            | 128        |
| 5.4      | Trainingsaufgaben                                         | 153        |

|           |                                                                             |     |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>6</b>  | <b>Aromaten</b> .....                                                       | 159 |
| 6.1       | Einleitung .....                                                            | 159 |
| 6.2       | Elektrophile aromatische Substitution .....                                 | 162 |
| 6.3       | Substituenteneffekte: elektrophile aromatische<br>Zweitsubstitutionen ..... | 174 |
| 6.4       | Nucleophile aromatische Substitution .....                                  | 182 |
| 6.5       | Synthese von Aromaten mit bestimmten Substitutionsmustern ...               | 191 |
| 6.6       | Trainingsaufgaben .....                                                     | 194 |
| <b>7</b>  | <b>Carbonylchemie</b> .....                                                 | 201 |
| 7.1       | Einleitung .....                                                            | 201 |
| 7.2       | Die Redoxchemie von Carbonylverbindungen .....                              | 205 |
| 7.3       | Nucleophile Additionen an die Carbonylgruppe .....                          | 209 |
| 7.4       | Die $\alpha$ -Acidität: Enole und Enolate .....                             | 233 |
| 7.5       | Reaktionen unter Umpolung der Reaktivität .....                             | 252 |
| 7.6       | Trainingsaufgaben .....                                                     | 260 |
| <b>8</b>  | <b>Elektronensextett-Umlagerungen</b> .....                                 | 267 |
| 8.1       | Einleitung .....                                                            | 267 |
| 8.2       | Elektronensextetts .....                                                    | 269 |
| 8.3       | Sextett-Umlagerungen am Kohlenstoff .....                                   | 276 |
| 8.4       | Sextett-Umlagerungen am Sauerstoff .....                                    | 282 |
| 8.5       | Sextett-Umlagerungen am Stickstoff .....                                    | 285 |
| 8.6       | Trainingsaufgaben .....                                                     | 289 |
| <b>9</b>  | <b>Reaktionen von Yliden</b> .....                                          | 295 |
| 9.1       | Ylide .....                                                                 | 295 |
| 9.2       | Phosphor-Ylide .....                                                        | 298 |
| 9.3       | Sulfonium- und Sulfoxonium-Ylide .....                                      | 303 |
| 9.4       | Stickstoff-Ylide .....                                                      | 306 |
| 9.5       | Trainingsaufgaben .....                                                     | 307 |
| <b>10</b> | <b>Pericyclische Reaktionen</b> .....                                       | 309 |
| 10.1      | Einleitung .....                                                            | 309 |
| 10.2      | Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie: Korrelationsdiagramme ...               | 312 |
| 10.3      | Die Grenzorbitalmethode .....                                               | 318 |
| 10.4      | Einige besondere Aspekte .....                                              | 326 |
| 10.5      | Trainingsaufgaben .....                                                     | 346 |
| <b>11</b> | <b>Fortgeschrittenere Retrosynthesen</b> .....                              | 357 |
| 11.1      | Naturstoffsynthese: Prostaglandin $F_{2\alpha}$ .....                       | 357 |
| 11.2      | Aufbau von Kohlenstoffgerüsten: Hirsuten, Isocomen und<br>Longifolen .....  | 362 |
| 11.3      | 1,3-Dipolare Cycloaddition als Schlüsselschritt: Retronecin. ...            | 366 |
| 11.4      | Trainingsaufgaben .....                                                     | 367 |
|           | <b>Weiterführende Literatur</b> .....                                       | 373 |
|           | <b>Sachverzeichnis</b> .....                                                | 377 |