

Inhalt

1	Struktur, Reaktivität und Mechanismus	1
1.1	Atomorbitale	1
1.2	Hybridisierung	4
1.3	Die Bindungen in Kohlenstoffverbindungen	6
1.3.1	Einfachbindung zwischen Kohlenstoffatomen	7
1.3.2	Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen	9
1.3.3	Dreifachbindung zwischen Kohlenstoffatomen	11
1.3.4	Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen	12
1.3.5	Konjugation	13
1.3.6	Benzol und der aromatische Zustand	16
1.3.7	Notwendige Bedingungen der Delokalisierung	22
1.4	Trennung und Bildung von Bindungen	24
1.5	Faktoren, welche die Elektronendichte in Bindungen und an einzelnen Atomen bestimmen	25
1.5.1	Induktive und Feldeffekte	25
1.5.2	Konjugativer Effekt	27
1.5.3	Zeitabhängige Effekte	29
1.5.4	Hyperkonjugation	30
1.6	Sterische Effekte	31
1.7	Klassifizierung der Reagenzien	34
1.8	Reaktionstypen	36
2	Energetik und Kinetik von Reaktionsmechanismen und ihre Untersuchung	39
2.1	Die Energiebilanz chemischer Reaktionen	39
2.2	Kinetik von Reaktionen	43
2.2.1	Reaktionsgeschwindigkeit und die Freie Aktivierungsenthalpie	44
2.2.2	Kinetik und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt	45
2.2.3	Kinetische und thermodynamische Kontrolle	49
2.3	Untersuchung des Reaktionsmechanismus	50
2.3.1	Zusammensetzung der Produkte	50
2.3.2	Kinetik	52
2.3.3	Isotopie-Effekte und Isotopenmarkierung	53

- 2.3.4 Zwischenprodukte 57
2.3.5 Stereochemische Kriterien 59

3	Die Stärke von Säuren und Basen 61
3.1	Säuren 62
3.1.1	Der pK_a -Wert 62
3.1.2	Die Ursachen der Acidität organischer Verbindungen 63
3.1.3	Lösungsmittelleinfluß 64
3.1.4	Einfache aliphatische Säuren 65
3.1.5	Substituierte aliphatische Säuren 68
3.1.6	Phenole 69
3.1.7	Aromatische Carbonsäuren 70
3.1.8	Dicarbonsäuren 72
3.1.9	Temperaturabhängigkeit des pK_a -Wertes 74
3.2	Basen 74
3.2.1	pK_b , pK_{BH^+} und pK_a 74
3.2.2	Aliphatische Basen 76
3.2.3	Aromatische Basen 79
3.2.4	Heterocyclische Basen 83
3.3	Säure-Base-Katalyse 85
3.3.1	Spezifische und allgemeine Säurekatalyse 86
3.3.2	Spezifische und allgemeine Basekatalyse 87
4	Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom 89
4.1	Beziehungen zwischen Kinetik und Reaktionsmechanismus 89
4.2	Lösungsmittelleffekte 93
4.3	Einflüsse der Molekülstruktur 94
4.4	Stereochemische Konsequenzen des Reaktionsmechanismus 101
4.4.1	Der S_N2 -Mechanismus 102
4.4.2	Die Bestimmung der relativen Konfiguration 102
4.4.3	Der S_N1 -Mechanismus 105
4.4.4	Der mechanistische Grenzbereich 106
4.4.5	Der S_{Ni} -Mechanismus 108
4.4.6	Nachbargruppeneffekte 109
4.5	Die Wirkung der eintretenden und abgehenden Gruppen 112
4.5.1	Die eintretende Gruppe 112
4.5.2	Die abgehende Gruppe 114
4.6	Andere nucleophile Substitutionen 116

5	Carbokationen, Stickstoff- und Sauerstoffatome mit Elektronenmangel und ihre Reaktionen	119
5.1	Methoden zur Bildung von Carbokationen	119
5.1.1	Heterolytische Spaltung neutraler Verbindungen	119
5.1.2	Anlagerung von Kationen an neutrale Moleküle	120
5.1.3	Aus anderen Kationen	122
5.2	Stabilität und Struktur von Carbokationen	122
5.3	Die Reaktionen von Carbokationen	125
5.4	Die Umlagerung von Carbokationen	127
5.4.1	Umlagerungen ohne Veränderung des Kohlenstoffgerüsts	127
5.4.2	Umlagerungen mit Veränderung des Kohlenstoffgerüsts	129
5.4.3	Stereochemie der Umlagerungen	134
5.4.4	Wolff-Umlagerung	137
5.5	Diazonium-Kationen	138
5.6	Wanderung zu Stickstoffatomen mit Elektronenmangel	141
5.6.1	Die Reaktionen nach Hofmann, Curtius, Lossen und Schmidt	141
5.6.2	Beckmann-Umlagerung	143
5.7	Wanderung zu Sauerstoffatomen mit Elektronenmangel	147
5.7.1	Die Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen	147
5.7.2	Umlagerung von Peroxiden	148
6	Elektrophile und nucleophile Substitution an aromatischen Systemen	151
6.1	Elektrophiler Angriff am Benzol, π - und σ -Komplexe	151
6.2	Nitrierung	154
6.3	Halogenierung	159
6.4	Sulfonierung	161
6.5	Friedel-Crafts-Reaktionen	162
6.5.1	Alkylierung	162
6.5.2	Acylierung	165
6.6	Die Azokupplung	168
6.7	Der Einfluß von Erstsubstituenten auf die Zweit-substitution	172
6.7.1	Elektronische Effekte von Y	173
6.7.2	Partielle Geschwindigkeitsfaktoren und Selektivität	180
6.7.3	Das o/p-Verhältnis	183
6.7.4	<i>Ipso</i> -Substitution	185
6.8	Kinetische und thermodynamische Kontrolle	188
6.9	Die elektrophile Substitution anderer aromatischer Systeme	189

6.10	Nucleophiler Angriff an aromatischen Systemen	193
6.10.1	Substitution von Wasserstoff	193
6.10.2	Die Substitution anderer Atome als Wasserstoff	195
6.10.3	Substitution über Dehydroaromaten (Arine)	201
7	Elektrophile und nucleophile Additionen an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen	205
7.1	Die Addition von Halogenen	205
7.2	Der Einfluß von Substituenten auf die Additionsgeschwindigkeit	210
7.3	Die Orientierung der Addition	212
7.4	Weitere Additionsreaktionen	214
7.4.1	Die Anlagerung weiterer Halogen-Derivate	214
7.4.2	Die Hydratisierung	215
7.4.3	Die Addition von Carbokationen an Doppelbindungen	217
7.4.4	Die Hydroxylierung	218
7.4.5	Die Hydrierung	220
7.4.6	Die Ozonolyse	222
7.5	Die Addition an konjugierte Diene	225
7.5.1	Elektrophile Additionen	226
7.5.2	Die Diels-Alder-Addition (Dien-Synthese)	228
7.6	Nucleophile Additionsreaktionen	230
7.6.1	Die Cyanethylierung	231
7.6.2	Die Michael-Reaktion	231
7.6.3	Die Addition an α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen	232
8	Nucleophile Additionen an Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen	237
8.1	Struktur und Reaktionsfähigkeit	238
8.2	Einfache Additionsreaktionen	241
8.2.1	Die Hydratisierung	241
8.2.2	Die Addition von Alkoholen	243
8.2.3	Die Addition von Thiolen	245
8.2.4	Die Addition von Blausäure (Cyanhydrin-Bildung)	246
8.2.5	Die Anlagerung von Bisulfit und anderen Ionen	248
8.2.6	Reaktionen mit Hydrid-Ionen	249
8.2.6.1	Ionen komplexer Metallhydride	249
8.2.6.2	Die Meerwein-Ponndorf-Reaktion	250
8.2.6.3	Die Cannizzaro-Reaktion	252
8.2.7	Der Angriff von Elektronen auf die Carbonylgruppe	253

8.3	Additions/Eliminierungs-Reaktionen – Die Addition von Ammoniak und seinen Derivaten	255
8.4	Die Addition von Carbanionen und Verbindungen mit negativ polarisierten Kohlenstoffatomen	258
8.4.1	Die Addition von Grignard-Reagenzien	258
8.4.2	Die Addition von Acetylid-Ionen	260
8.4.3	Die Addition von Carbanionen	260
8.4.4	Die Aldolreaktion	261
8.4.5	Reaktionen mit Nitroalkanen	264
8.4.6	Die Perkin-Reaktion	265
8.4.7	Knoevenagel- und Stobbe-Reaktion	266
8.4.8	Die Claisensche Esterkondensation	267
8.4.9	Die Benzoinkondensation	270
8.4.10	Die Benzilsäure-Umlagerung	271
8.4.11	Die Wittig-Reaktion	272
8.5	Die Stereochemie der Addition an Carbonylverbindungen	273
8.6	Additions/Eliminierungs-Reaktionen von Carbonsäure-derivaten	276
8.6.1	Die Addition von Grignard-Reagenzien	278
8.6.2	Die Anlagerung weiterer nucleophiler Verbindungen	279
8.6.3	Säurekatalysierte Reaktionen	281
8.7	Additionsreaktionen bei Nitrilen	286
9	Eliminierungen 287	
9.1	Die 1,2- oder β -Eliminierung	287
9.2	Der E1-Mechanismus	289
9.3	Der E1cB-Mechanismus	291
9.4	Der E2-Mechanismus	293
9.4.1	Stereoselektivität in E2-Eliminierungen	296
9.4.2	Die Orientierung bei E2-Reaktionen: Eliminierung nach Saytzeff und Hofmann	298
9.5	Die Konkurrenz von Eliminierung und Substitution	303
9.6	Der Einfluß aktivierender Gruppen	306
9.7	Weitere 1,2-Eliminierungen	308
9.8	1,1-Eliminierungen (α -Eliminierungen)	310
9.9	Pyrolytische CIS-Eliminierungen	313
10	Carbanionen und ihre Reaktionen 317	
10.1	Die Bildung von Carbanionen	317
10.2	Die Stabilität von Carbanionen	320

10.3	Stereochemie von Carbanionen	323
10.4	Carbanionen und Tautomerie	325
10.4.1	Der Mechanismus der prototropen Umlagerung	326
10.4.2	Geschwindigkeit und Struktur	328
10.4.3	Struktur und Gleichgewichtslage	330
10.5	Reaktionen von Carbanionen	333
10.5.1	Additionsreaktionen	334
10.5.2	Eliminierungsreaktionen	335
10.5.3	Substitutionsreaktionen	338
10.5.4	Umlagerungen	342
10.5.5	Oxidationsreaktionen	346
10.5.6	Halogenierung von Ketonen	347
11	Radikale und ihre Reaktionen	351
11.1	Einführung	351
11.2	Darstellung von Radikalen	355
11.2.1	Photochemische Spaltung	355
11.2.2	Thermische Spaltung	357
11.2.3	Redox-Reaktionen	359
11.3	Der Nachweis von Radikalen	361
11.4	Gestalt und Struktur von Radikalen	364
11.5	Reaktionen von Radikalen	368
11.5.1	Additionsreaktionen	368
11.5.1.1	Die Halogenaddition	368
11.5.1.2	Die Addition von Bromwasserstoff	372
11.5.1.3	Andere Additionsreaktionen	376
11.5.1.4	Die Vinylpolymerisation	377
11.5.2	Substitutionsreaktionen	380
11.5.2.1	Halogenierung	381
11.5.2.2	Autoxidation	387
11.5.2.3	Aromatische Substitutionsreaktionen	390
11.5.3	Umlagerungsreaktionen	395
11.6	Diradikale	398
12	Orbitalsymmetrie-kontrollierte Reaktionen	401
12.1	Einleitung	401
12.2	Vorzeichen und Symmetrie von Orbitalen	403
12.3	Elektrocyclische Reaktionen	407
12.4	Cycloadditionen	411
12.4.1	Die Diels-Alder-Addition	412

12.4.2	1,3-Dipolare Cycloadditionen	415
12.5	Sigmatrope Umlagerungen	416
12.5.1	Wasserstoffverschiebungen	416
12.5.2	Kohlenstoffverschiebungen	419
13	Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen	423
13.1	Einführung	423
13.2	Die ersten Hammett-Beziehungen	423
13.3	Die Hammett-Gleichung	426
13.3.1	Ableitung der Hammett-Gleichung	426
13.3.2	Die Substituentenkonstante σ	427
13.3.3	Die Reaktionskonstante ρ	429
13.3.4	Physikalische Bedeutung von σ und ρ	430
13.3.5	Direkt-Konjugation, σ^- und σ^+	435
13.3.6	Die Gleichung von Yukawa und Tsuno	439
13.4	Anwendungen von Hammett-Diagrammen	441
13.4.1	Berechnung von k - und K -Werten	441
13.4.2	Abweichungen von der Linearität	442
13.4.3	Abweichungen nach höheren Geschwindigkeitskonstanten	443
13.4.3.1	Die Acetolyse der 3-Aryl-2-butylbrosylate	443
13.4.3.2	Hydrolyse von substituierten Benzoesäureestern in Schwefelsäure	446
13.4.4	Abweichungen nach niedrigeren Geschwindigkeitskonstanten	449
13.5	Sterische Effekte	452
13.5.1	Die Taft-Gleichung	453
13.5.2	Die sterischen Parameter, E_s und δ	455
13.6	Lösungsmittelleffekte	458
13.6.1	Variation von ρ mit dem Lösungsmittel	458
13.6.2	Die Grunwald-Winstein-Gleichung	459
13.6.3	Dimroths E_T -Parameter	462
13.7	Spektroskopische Korrelationen	463
13.8	Thermodynamische Zusammenhänge	465
Weiterführende Literatur		469
Register		475