

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Struktur, Reaktivität und Mechanismus</b>	<b>1</b>
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
<b>2</b>	<b>Energetik und Kinetik von Reaktionsmechanismen und ihre Untersuchung</b>	<b>39</b>
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

## **XII      *Inhalt***

2.3.4	Zwischenprodukte	57
2.3.5	Stereochemische Kriterien	59
<b>3</b>	<b>Die Stärke von Säuren und Basen</b>	<b>61</b>
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	Lösungsmiteleinfluß	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
<b>4</b>	<b>Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom</b>	<b>89</b>
4.1	Beziehungen zwischen Kinetik und Reaktionsmechanismus	89
4.2	Lösungsmiteffekte	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	<b>Carbokationen, Stickstoff- und Sauerstoffatome mit Elektronenmangel und ihre Reaktionen</b>	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	<b>Elektrophile und nucleophile Substitution an aromatischen Systemen</b>	151
6.1	Elektrophiler Angriff am Benzol, $\pi$ - und $\sigma$ -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 Ersts substituenten auf die Zweitsubstitution	172
6.7.1	Elektronische Effekte von Y	173
6.7.2	Partielle Geschwindigkeitsfaktoren und Selektivität	180
6.7.3	Das <i>o/p</i> -Verhältnis	183
6.7.4	<i>Ips</i> o-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	<b>Elektrophile und nucleophile Additionen an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen</b>	<b>205</b>
7.1	Die Addition von Halogenen	205
7.2	Der Einfluß von Substituenten auf die Additions-geschwindigkeit	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 $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen	232
8	<b>Nucleophile Additionen an Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen</b>	<b>237</b>
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 Carbonsäurederivaten	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	<b>Eliminierungen</b>	<b>287</b>
9.1	Die 1,2- oder $\beta$ -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 ( $\alpha$ -Eliminierungen)	310
9.9	Pyrolytische CIS-Eliminierungen	313
10	<b>Carbanionen und ihre Reaktionen</b>	<b>317</b>
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
<b>11</b>	<b>Radikale und ihre Reaktionen</b>	<b>351</b>
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
<b>12</b>	<b>Orbitalsymmetrie-kontrollierte Reaktionen</b>	<b>401</b>
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
<b>13</b>	<b>Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen</b>	<b>423</b>
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 $\sigma$	427
13.3.3	Die Reaktionskonstante $\rho$	429
13.3.4	Physikalische Bedeutung von $\sigma$ und $\rho$	430
13.3.5	Direkt-Konjugation, $\sigma^-$ und $\sigma^+$	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 Benzoessäureestern 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 $\delta$	455
13.6	Lösungsmittelleffekte	458
13.6.1	Variation von $\rho$ 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