

Inhaltsverzeichnis

1. Chemische Bindung in organischen Molekülen	1	1.13. Physikalische Eigenschaften	21
1.1. Einführung	1	1.14. Säuren und Basen	22
1.2. Energie	1	2. Systematik und Eigenschaften der Stoffklassen	24
1.3. Atomorbitale	2	2.1. Klassifizierung organischer Verbindungen	24
1.3.1. s-Orbitale	2	2.1.1. Systematik der Stoffklassen	24
1.3.2. p-Orbitale	3	2.1.2. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	25
1.3.3. Elektronenspin und Pauli-Prinzip	3	2.1.3. Cyclische nichtaromatische Kohlenwasserstoffe	25
1.3.4. Elektronenkonfiguration leichter Atome	3	2.1.4. Aromaten	26
1.4. Molekülorbitale und kovalente Bindung	5	2.1.5. Heterocyclen	26
1.4.1. Arten der chemischen Bindung	5	2.1.6. Naturstoffe	27
1.4.2. Überlappung von Atomorbitalen	6	2.1.7. Naturstoffklassen	27
1.4.3. σ und π -Molekülorbitale	7	2.2. Funktionelle Gruppen	29
1.5. Bindungsdaten	8	2.3. Physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen	32
1.6. Hybridisierung der Atomorbitale des Kohlenstoffs	8	2.3.1. Löslichkeit	32
1.7. Kovalente Bindung in einfachen organischen Molekülen	11	2.3.2. Destillation und Kristallisation	34
1.7.1. CH-Bindungen des Methans	11	3. Alkane	35
1.7.2. CC-Einfachbindung	11	3.1. Homologe Reihe, Konstitutionsformeln und Nomenklatur	35
1.7.3. CC-Doppelbindung	12	3.1.1. Konstitutionsisomerie	36
1.7.4. CC-Dreifachbindung	13	3.1.2. Allgemeine Nomenklaturregeln	37
1.8. Reaktive Zwischenstufen	14	3.1.3. IUPAC-Nomenklatur-System	40
1.8.1. Methyl-Radikal	14	3.2. Physikalische Eigenschaften	41
1.8.2. Methyl-Ionen	15	3.3. Bindungslängen und Bindungswinkel	42
1.8.3. Carbene	17	3.4. Konformation	43
1.9. Bindung in Ammoniak und Wasser	17	3.5. Gewinnung der Alkane	46
1.10. Polarität kovalenter Bindungen	18	3.6. Darstellung der Alkane	46
1.10.1. Elektronegativität	18	3.6.1. Katalytische Hydrierung von Alkenen	46
1.10.2. Dipolmomente von Molekülen	18	3.6.2. Darstellung aus Alkylhalogeniden	47
1.10.3. Polarität von Verbindungen	19	3.6.2.1. Hydrolyse von Grignard-Verbindungen	47
1.11. Interionische und intermolekulare Wechselwirkungen	19	3.6.2.2. Reduktion von Alkylhalogeniden durch Zink und Säure	47
1.11.1. Interionische Wechselwirkung	20	3.6.2.3. Reduktion von Alkylhalogeniden durch Metallhydride	47
1.11.2. Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrücken	20		
1.11.3. Ionen-Dipol-Wechselwirkung	20		
1.11.4. Van-der-Waals-Wechselwirkung	21		
1.12. Kristallgitter	21		

VIII Inhaltsverzeichnis

3.6.2.4.	Wurtz-Synthese	48	5.5.5.	Halogen-Abspaltung aus vicinalen Dihalogeniden	74
3.6.3.	Kolbe-Synthese	48	5.5.6.	Alken-Synthese nach Boord	75
3.7.	Reaktionen	48	5.6.	Reaktionen	75
3.7.1.	Oxidation durch Sauerstoff	48	5.6.1.	Elektrophile Additionen	75
3.7.1.1.	Molekularer Ablauf einer Verbrennung	49	5.6.1.1.	Addition von Halogenwasserstof- fen	75
3.7.1.2.	Partielle Oxidation	50	5.6.1.2.	Addition von Schwefelsäure	75
3.7.1.3.	Autoxidation	50	5.6.1.3.	Addition von Wasser	76
3.7.2.	Halogenierung	51	5.6.1.4.	Halogenierung	76
3.7.2.1.	Photohalogenierung	51	5.6.1.5.	Halogenhydrine aus Alkenen	76
3.7.2.2.	Chlorierung durch Sulfurylchlorid	52	5.6.2.	Metallkatalysierte Hydrierung	77
3.7.3.	Sulfchlorierung	52	5.6.3.	Reduktion mit Diazen (Diimid)	78
3.7.4.	Nitrierung	52	5.6.4.	Reaktionen mit Borhydriden	78
3.8.	Treibstoffherstellung	52	5.6.5.	Oxidation	79
4.	Radikalische Substitution	54	5.6.5.1.	Oxidation zu 1,2-Diolen	79
4.1.	Mechanismus der Chlorierung von Methan	54	5.6.5.2.	Oxidative Spaltung	79
4.2.	Energetische Betrachtung der Halogenierung	56	5.6.5.3.	Ozonolyse	80
4.3.	Aktivierungsenergie, Übergangszustand und Reaktionswärme	57	5.6.5.4.	Epoxidierung durch Peroxysäuren	80
4.4.	Reaktionsgeschwindigkeit	60	5.6.6.	Addition freier Radikale	81
4.4.1.	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Photochlorierung	61	5.6.7.	Substitutionsreaktionen	82
4.4.2.	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Halogenierungen von Methan	61	5.6.8.	Dimerisation	83
4.5.	Orientierung der Monosubstitution bei höheren Alkanen	61	5.6.9.	Alkylierung	84
4.6.	Relative Stabilitäten freier Alkyl-Radikale	64	6.	Eliminierung und Addition	85
4.6.1.	Versuche zur Erklärung der unterschiedlichen Stabilität von Alkyl-Radikalen	65	6.1.	Mechanismen alkenbildender Eliminierungen	85
4.6.1.1.	Hyperkonjugation	65	6.1.1.	Monomolekulare 1,2-Eliminierungen (E1)	85
4.6.1.2.	Hybridisierungswechsel	66	6.1.1.1.	Mechanismus der säurekatalysierten Alkoholdehydratisierung	85
4.6.1.3.	Alkyl-Gruppen als Elektronendonatoren	66	6.1.1.2.	Orientierung der Dehydratisierung	87
4.7.	Mechanismen anderer Radikal-Reaktionen	66	6.1.1.3.	Umlagerungen von Carbeniumionen	88
5.	Alkene	68	6.1.1.4.	Hydrid-Verschiebungen	88
5.1.	Nomenklatur und Einteilung	68	6.1.1.5.	Alkyl-Verschiebungen	90
5.2.	Hybridisierung und Molekülgeometrie	69	6.1.2.	Bimolekulare 1,2-Eliminierung (E2)	90
5.3.	Konfigurationsisomerie	70	6.1.2.1.	Mechanismus der basenkatalysierten Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden	90
5.4.	Eigenschaften von (Z, E)-Isomeren	71	6.1.2.2.	Reaktivität und Orientierung der Dehydrohalogenierung	91
5.5.	Darstellung	72	6.1.2.3.	Stereochemie der Dehydrohalogenierung	91
5.5.1.	Pyrolyse von Alkanen	72	6.1.3.	Geschwindigkeitsbestimmende Faktoren bei Eliminierungen	92
5.5.2.	Partielle Hydrierung von Alkinen	72	6.1.3.1.	Strukturfaktoren des Substrats	92
5.5.3.	Dehydratisierung von Alkoholen	73	6.1.3.2.	Einfluß des Reagenz	93
5.5.3.1.	Pyrolytische Dehydratisierung	73	6.1.4.	Stereochemie der Eliminierungen	93
5.5.3.2.	Säurekatalysierte Dehydratisierung über Carbonsäureester	73	6.1.4.1.	E2-Eliminierungen	93
5.5.3.3.	Pyrolytische Dehydratisierung über Carbonsäureester	73	6.1.4.2.	E1-Eliminierungen	94
5.5.3.4.	Tschugajeffsche Xanthogenat-Reaktion	74	6.2.	Eliminierung und Substitution in Konkurrenz	96
5.5.4.	Halogenwasserstoff-Eliminierung von Alkylhalogeniden	74	6.2.1.	S _N 2-Substitution und E2-Eliminierung	96
			6.2.2.	S _N 1-Substitution und E1-Eliminierung	96
			6.3.	Mechanismen der Additionen an Alkene	97
			6.3.1.	Elektrophile Addition	97
			6.3.1.1.	Orientierung der Addition	97
			6.3.1.2.	Reaktivität der Alkene	98

6.3.1.3.	Umlagerungen bei Additionen	98	8.5.6.	Bildung von Schwermetallsalzen	115
6.3.2.	Stereochemie von Additionen	99	8.5.7.	Oxidation	115
7.	Diene und Polyene	100	8.6.	Natürliche Ethin-Verbindungen	116
7.1.	Klassifizierung und Nomenklatur	100	9.	Halogenalkene	
7.2.	Eigenschaften des 1,3-Butadiens	100		(Alkylhalogenide)	117
7.2.1.	Strukturdaten	100	9.1.	Einteilung und Nomenklatur	117
7.2.2.	Mesomerie	101	9.2.	Eigenschaften der Halogenalkane	117
7.3.	Thermodynamische Stabilität der		9.3.	Darstellung der Halogenalkane	118
	Polyene	103	9.3.1.	Freie radikalische Substitution von	
7.4.	Konformation des 1,3-Butadiens	103		Alkanen	118
7.5.	Darstellung	104	9.3.2.	Addition von Halogenwasserstoff an	
7.5.1.	Darstellung konjugierter Diene	104		Alkene	119
7.5.1.1.	Crackung von Alkanen	104	9.3.2.1.	Elektrophile Addition	119
7.5.1.2.	Dehydratisierung von Diolen	105	9.3.2.2.	Addition über freie Radikale	119
7.5.1.3.	Katalytische Dimerisierung des Ethins	105	9.3.3.	Addition von Halogen an Alkene	119
7.5.1.4.	1,4-Diaryl-1,3-diene durch		9.3.3.1.	Elektrophile Addition	119
	Wittig-Reaktion	105	9.3.3.2.	Addition von X ₂ über freie Radikale	119
7.5.2.	Darstellung kumulierter Polyene	105	9.3.4.	Additionen an Diene	120
7.6.	Reaktionen konjugierter Diene	106	9.3.5.	Addition von HX und X ₂ an Alkine	120
7.6.1.1.	Elektrophile 1,2- und 1,4-Addition	106	9.3.6.	Freie radikalische Bromierung in	
7.6.1.2.	Mechanismus der 1,2- und			Allyl-Stellung durch	
	1,4-Addition	106		N-Bromsuccinimid	121
7.6.2.	Freie radikalische Addition	107	9.3.7.	Darstellung von Fluoralkanen	122
8.	Alkine	108	9.3.7.1.	Fluorierung durch anorganische	
8.1.	Nomenklatur	108		Fluoride	122
8.2.	Molekülgeometrie	108	9.3.7.2.	Fluorierung durch Ersatz von Halogen	
8.3.	Eigenschaften	108		in Halogenalkanen	122
8.4.	Darstellung von Alkinen	109	9.3.8.	Darstellung von Iodalkanen	123
8.4.1.	Darstellung von Ethin	109	9.3.9.	Halogenalkane aus Alkoholen	123
8.4.2.	Darstellung höherer Alkine	110	9.3.9.1.	Reaktion mit Phosphortribromid und	
8.4.2.1.	Dehydrohalogenierung von			-iodid	123
	Halogenalkanen	110	9.3.9.2.	Umsetzung mit Thionylchlorid	123
8.4.2.2.	Dehalogenierung von		9.3.9.3.	Umsetzung mit Halogenwasserstoffen	
	Tetrahalogenalkanen	110		Darstellung von Bromalkanen nach	
8.4.2.3.	Alkylierung von Natriumacetyliden	110		Hunsdiecker	125
8.5.	Reaktionen der Alkine	111	9.3.11.	Darstellung und Eigenschaften von	
8.5.1.	Hydrierung von Alkenen	111		Oligohalogenmethanen	125
8.5.1.1.	Stereospezifische metallkatalysierte		9.3.11.1.	Oligochlormethane	125
	Hydrierung	111	9.3.11.2.	Haloformreaktion	125
8.5.1.2.	Hydroborierung	111	9.3.11.3.	Dihalogenmethane	
8.5.1.3.	Reduktion zu (<i>E</i>)-Alkenen	111		(Methylenhalogenide)	126
8.5.2.	Additionen an die Dreifachbindung	112	9.3.11.4.	Dihalogencarbene	126
8.5.2.1.	Addition von Halogenen	112	9.4.	Reaktionen der Halogenalkene	126
8.5.2.2.	Addition von Halogenwasserstoff	112	9.4.1.	Allgemeine Zusammenhänge zwischen	
8.5.2.3.	Addition von Wasser	112		Eliminierung und Substitution	126
8.5.2.4.	Addition von Cyanwasserstoff	113	9.4.2.	Nucleophile Substitutionen	127
8.5.3.	Oligomerisation der Alkine	113	10.	Nucleophile Substitution	
8.5.3.1.	Dimerisation von Ethin	113		an Aliphaten	129
8.5.3.2.	Cyclotrimerisierung zu Benzol	113	10.1.	Übersicht	129
8.5.3.3.	Cyclotetramerisierung zu		10.2.	Mechanismen	131
	Cyclooctatetraen	114	10.2.1.	Bimolekularer Mechanismus S _N 2	131
8.5.4.	Synthesen nach Reppe	114	10.2.1.1.	Kinetik	131
8.5.4.1.	Vinylierung	114	10.2.1.2.	Stereochemischer Verlauf	132
8.5.4.2.	Carboxylierung	114	10.2.2.	Monomolekularer Mechanismus S _N 1	132
8.5.4.3.	Ethinylierung	115	10.2.2.1.	Kinetik	133
8.5.5.	Isomerisierung von 1-Alkinen zu		10.2.2.2.	Stereochemischer Verlauf	134
	Allenen	115	10.3.	Struktur und Reaktivität	135

X Inhaltsverzeichnis

10.3.1.	Effekte der Alkyl-Gruppen	135	11.7.	Reaktionen	166
10.3.2.	Effekte der austretenden Gruppe	136	11.7.1.	Ringöffnungsreaktionen	166
10.3.3.	Nucleophilie	137	11.7.2.	Ringerweiterungsreaktionen	167
10.3.4.	Lösungsmittelabhängigkeit	138	11.7.3.	Transannuläre Reaktionen mittlerer Ringe	168
10.3.5.	Konkurrenz zwischen S_N1 - und S_N2 -Reaktionen	140	11.7.4.	Valenzisomerisierungen	169
10.4.	Spezielle Substitutionsmechanismen	141	11.8.	Natürlich vorkommende Cycloalkane	170
10.4.1.	Substitutionen an Allyl- und Propargyl-Verbindungen	141	11.9.	Ungewöhnliche Ringsysteme	171
10.4.2.	S_Ni -Mechanismus	142	12.	Stereochemie	172
10.4.3.	Reaktivität von Vinyl- und Alkynyl-Verbindungen	143	12.1.	Definition einiger Begriffe der organischen Stereochemie	173
11.	Cycloalkane	144	12.1.1.	Stereochemie	173
11.1.	Nomenklatur und Klassifizierung	144	12.1.2.	Isomerie	173
11.2.	Physikalische Eigenschaften	145	12.1.3.	Konstitution	173
11.3.	Konformation und Stabilität	145	12.2.	Konstitutionsisomerie (Strukturisomerie)	173
11.3.1.	Cyclopropan	146	12.2.1.	Rumpfisomerie (Skelettisomerie, Kettenisomerie)	173
11.3.2.	Cyclobutan	147	12.2.2.	Stellungsisomerie (Positionsisomerie)	173
11.3.3.	Cyclopentan	148	12.2.3.	Funktionsisomerie	174
11.3.4.	Cyclohexan	149	12.2.4.	Valenzisomerie	174
11.3.4.1.	Konformationen	149	12.2.5.	Tautomerie	174
11.3.4.2.	Umwandlungen der Cyclohexan-Konformerer	151	12.3.	Stereoisomerie	175
11.3.4.3.	Substituierte Cyclohexane und Ring-Inversion	151	12.3.1.	Konformationsisomerie	175
11.4.	Mittlere und große Ringe	152	12.3.2.	Konfigurationsisomerie	178
11.4.1.	Verbrennungswärmen	152	12.3.3.	Optische Aktivität und Optische Isomerie	179
11.5.	Isomere substituierter Cycloalkane	153	12.3.3.1.	Strukturelle Voraussetzungen der optischen Aktivität organischer Verbindungen	181
11.5.1.	Substituierte Cyclopropane	153	12.3.3.2.	Projektionsformeln von Enantiomeren	182
11.5.2.	1,2-Disubstituierte Cyclopentane	154	12.3.3.3.	Prochiralität	184
11.5.3.	Disubstituierte Cyclohexane	154	12.3.3.4.	Diastereomerie	184
11.5.4.	Konfiguration und Konformation der Decaline	155	12.4.	Absolute und Relative Konfiguration	185
11.6.	Synthese	156	12.4.1.	Konfigurationsbezeichnungen	186
11.6.1.	Synthese von Dreiringen	157	12.4.2.	Das Cahn-Ingold-Prelog Nomenklatur System (R, S-System)	187
11.6.1.1.	Reduktion von 1,3-Dihalogeniden mit Zink	157	12.4.2.1.	Verbindungen mit einem asymmetrischen Atom	187
11.6.1.2.	Alkylierung von Malonestern mit 1,2-Dibromiden	157	12.4.2.2.	Verbindungen mit verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffen	189
11.6.1.3.	Dreiringe aus γ -Bromnitrilen und -ketonen	158	12.4.2.3.	Verbindungen mit gleichen asymmetrischen Kohlenstoffen	190
11.6.1.4.	Addition von Carben an Alkene	158	12.5.	Optische Isomerie cyclischer Verbindungen	192
11.6.2.	Synthese von Vierringen	159	12.5.1.	Cyclopropan-Derivate	192
11.6.2.1.	Thermische Cyclodimerisierung	159	12.5.2.	Cyclobutan-Derivate	193
11.6.2.2.	Vierring-Synthese durch reduktive Aminierung	160	12.6.	Optisch aktive Verbindungen ohne asymmetrischen Kohlenstoff	193
11.6.3.	Synthese von Fünfringen	160	12.7.	Racemat-Trennungen	194
11.6.4.	Synthese sechsgliedriger Kohlenstoff-Ringe	161	12.7.1.	Die klassische Methode von Pasteur	194
11.6.4.1.	Reduktion von Benzol-Derivaten	161	12.7.2.	Trennung durch Diastereomeren-Bildung	194
11.6.4.2.	Diels-Alder-Cycloaddition	161	12.7.2.1.	Trennung racemischer Säuren	194
11.6.5.	Synthese mittlerer und großer Ringe	164	12.7.2.2.	Trennung racemischer Basen	196
11.6.5.1.	Acyloin-Ringsynthese	164	12.7.2.3.	Trennung racemischer Alkohole	196
11.6.5.2.	Dinitril-Reaktion	164	12.7.3.	Biochemische Racemat-Trennungen	197
11.6.5.3.	Intramolekulare Cyclisierung langkettiger Diketene (Blomquist)	165	12.7.4.	Chromatographische Racemat-Trennungen	197
11.6.5.4.	Cyclooligomerisierung von Butadienen und Ethin	165			

12.8.	Stereochemie der Reaktionen	198	14.6.8.	Alkylierung über aromatische Grignard-Verbindungen	230
12.8.1.	Inversion, Retention und Racemisierung	198	14.7.	Reaktionen der Alkylbenzole	230
12.8.2.	Stereospezifische Reaktionen	199	14.7.1.	Halogenierung am Kern und in der Seitenkette	230
12.8.3.	Asymmetrische Induktion und asymmetrische Synthese	199	14.7.2.	Seitenketten-Halogenierung und Benzyl-Radikal	231
12.9.	Prochiralität, Enantiotopie und Diastereotopie	199	14.7.3.	Triphenylmethyl-Radikal	232
13.	Aromatizität	203	14.7.4.	Hydrierung und Oxidation	233
13.1.	Die Struktur des Benzols	203	14.8.	Darstellung der Alkenylbenzole	234
13.2.	Hydrierwärme und Mesomerieenergie des Benzols	204	14.8.1.	Styrol-Herstellung	234
13.3.	Valenz-Struktur-Beschreibung des Benzols	206	14.8.2.	Alkenylbenzole durch Eliminierung aus Phenylhaloalkanen und Phenylalkanolen	235
13.4.	Molekülorbital-Modell des Benzols	208	14.8.3.	Alkenylbenzole durch Alkylierung mit 1,3-Dienen	235
13.5.	Benzol-Formel	208	14.9.	Chemische Eigenschaften der Alkenylbenzole	235
13.6.	Die Hückel-Regel	209	14.9.1.	Elektrophile Addition an konjugierte Alkenylbenzole	235
13.7.	Aromatische Verbindungen, Überblick	210	14.9.2.	Freie radikalische Addition an Alkenylbenzole	236
14.	Benzol und Derivate	212	14.9.3.	Darstellung ringsubstituierter Alkenylbenzole	236
14.1.	Nomenklatur	212	14.10.	Darstellung der Alkenylbenzole	236
14.1.1.	Monosubstituierte Benzole	212	15.	Elektrophile und nucleophile Substitution am Aromaten	238
14.1.2.	Mehrfachsubstituierte Benzole	212	15.1.	Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution	238
14.2.	Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe	214	15.1.1.	π -Komplex, Benzenium-Ion und Energieprofil	238
14.2.1.	Aus Steinkohle	214	15.1.2.	Nitrierung des Benzols	240
14.2.2.	Aus Erdöl	214	15.1.3.	Sulfonierung des Benzols	240
14.3.	Eigenschaften	215	15.1.4.	Halogenierung des Benzols	241
14.3.1.	Physikalische Eigenschaften	215	15.1.4.1.	Chlorierung und Bromierung	241
14.3.2.	Chemische Eigenschaften	215	15.1.4.2.	Iodierung	242
14.4.	Reaktionen	216	15.1.4.3.	Fluorierung	242
14.4.1.	Elektrophile aromatische Monosubstitution	216	15.1.5.	Alkylierung nach Friedel-Crafts	243
14.4.2.	Dipolmomente, Basizität und Reaktivität substituierter Benzole	218	15.1.6.	Acylierung nach Friedel-Crafts	243
14.4.3.	Induktive Effekte von Substituenten am Benzol-Kern	219	15.1.7.	Aktivierende und deaktivierende Substituenten	244
14.4.4.	Mesomere Effekte von Substituenten am Benzol-Kern	220	15.1.8.	Orientierende Effekte	245
14.4.4.1.	Mesomerie bei Halogenbenzolen	220	15.1.8.1.	Nitrierung von Anilin	245
14.4.4.2.	Mesomerie aromatischer Amine	221	15.1.8.2.	Nitrierung von Nitrobenzol	247
14.4.4.3.	Mesomerie des Nitrobenzols	221	15.1.8.3.	Sonstige Effekte bei Zweitsubstitutionen	249
14.5.	Darstellung disubstituierter Benzole	222	15.1.9.	Darstellung mehrfach substituierter Benzole	251
14.5.1.	Dirigierende, aktivierende und deaktivierende Effekte der Erstsustituenten	222	15.2.	Mechanismen der nucleophilen Substitution am Aromaten und der Reaktionen vom Arin-Typ	252
14.6.	Darstellung von Alkylbenzolen	224	15.2.1.	Eigenschaften und Darstellung der Arylhalogenide	252
14.6.1.	Alkylierung nach Friedel-Crafts	224	15.2.1.1.	Physikalische Eigenschaften	252
14.6.2.	Transalkylierungen und thermodynamische Kontrolle von Alkylierungen	226	15.2.1.2.	Darstellung der Arylhalogenide	253
14.6.3.	Friedel-Crafts-Acylierung	228	15.2.1.3.	Chemische Eigenschaften von Arylhalogeniden	255
14.6.4.	Reduktion von Alkylbenzolen	229	15.2.1.4.	Arylierungen über metallorganische Aryl-Verbindungen	257
14.6.5.	Cyclotrimerisierung von Alkinen	229			
14.6.6.	Cyclokondensation von Ketonen	230			
14.6.7.	Alkylbenzol-Synthese nach Wurtz und Fittig	230			

XII Inhaltsverzeichnis

15.2.2.	Nucleophile Substitutionen an Arylhalogeniden	258
15.2.3.	Mechanismus der bimolekularen nucleophilen aromatischen Substitution	260
15.2.4.	Monomolekulare nucleophile aromatische Substitutionen	262
15.2.5.	Eliminierungs-Addition-Reaktionen von Arylhalogeniden	264
15.2.5.1.	Mechanismus der Aminierung des Brombenzols	265
16.	Kondensierte Aromaten	268
16.1.	Klassifizierung und Nomenklatur	268
16.2.	Bindungszustand und Mesomerie	269
16.3.	Gewinnung mehrkerniger Aromaten	271
16.4.	Reaktionen mehrkerniger Aromaten	272
16.4.1.	Elektrophile aromatische Substitutionen des Naphthalins	272
16.4.2.	Reduktion des Naphthalins	274
16.4.3.	Oxidation des Naphthalins	274
16.4.4.	Reaktionen des Anthracens und Phenanthrens	274
16.5.	Synthesen mehrkerniger Aromaten durch Ringschluß-Reaktionen	276
16.5.1.	Haworth-Synthese von Naphthalin-Derivaten	276
16.5.2.	Elbs-Reaktion	278
16.5.3.	Anthrachinon-Synthesen	278
16.6.	Graphit	279
17.	Alkohole und Glykole	280
17.1.	Klassifizierung	280
17.2.	Nomenklatur	280
17.3.	Struktur und thermodynamische Eigenschaften	282
17.4.	Darstellung von Alkoholen	284
17.4.1.	Technische Synthesen von Methanol und Ethanol	284
17.4.2.	Ethanol durch alkoholische Gärung	285
17.4.3.	Hydratisierung von Alkenen	285
17.4.4.	Hydroborierung und Oxidation	287
17.4.5.	Reduktion von Carbonyl-Verbindungen	288
17.4.6.	Alkohole aus Carbonyl-Verbindungen und Alkylmagnesiumhalogeniden (Grignard-Verbindungen)	289
17.4.7.	Alkohole aus Epoxiden und Alkylmagnesiumhalogeniden	290
17.4.8.	Hydrolyse von Alkylhalogeniden	290
17.5.	Allgemeine Wege zur Darstellung von 1,2-Diolen (Glykolen)	291
17.5.1.	Hydroxylierung von Alkenen	291
17.5.2.	Hydrolyse von Halohydrinen	291
17.5.3.	Bimolekulare Reduktion von Aldehyden und Ketonen	292
17.6.	Reaktionen von Alkoholen	293
17.6.1.	Alkohole als Lewis-Basen	293
17.6.2.	Alkohole als Säuren	293
17.6.3.	Oxidation von Alkoholen	293
17.6.4.	Veresterung von Alkoholen	294
17.6.5.	Nucleophile Substitution der Hydroxy-Gruppe durch Halogen	295
17.6.6.	Dehydratisierung von Alkoholen	297
17.7.	Glykolspezifische Reaktionen	299
17.7.1.	Glykol-Spaltung	299
17.7.2.	Pinakol-Dehydratisierung und Umlagerung	300
18.	Ether	301
18.1.	Nomenklatur	301
18.2.	Struktur und physikalische Eigenschaften	302
18.3.	Darstellung von Ethern	302
18.3.1.	Dehydratisierung von Alkoholen	302
18.3.2.	Reaktionen von Alkoholen und Phenolaten mit Alkylhalogeniden (Williamson-Synthese)	303
18.3.3.	Reaktion von Alkylhalogeniden mit Silbercarbonat	305
18.3.4.	O-Methylierung von Alkoholen und Phenolen durch Diazomethan	305
18.3.5.	Synthesen von Ethern mit Grignard-Verbindungen	305
18.3.6.	Addition von Alkoholen an Alkine	306
18.3.7.	Eliminierung von Alkohol aus Acetalen	306
18.4.	Darstellung von Epoxiden (Oxirane)	306
18.4.1.	Katalytische Oxidation von Alkenen	306
18.4.2.	Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Halohydrinen	306
18.4.3.	Oxidation von Alkenen mit Peroxysäuren	307
18.5.	Reaktionen der Ether	307
18.5.1.	Bildung von Oxonium-Verbindungen	307
18.5.2.	Autoxidation	307
18.5.3.	Etherspaltung	308
18.5.4.	Etherumlagerungen	309
18.6.	Ether als Schutzgruppen	309
18.7.	Methylvinylether und Ethylenoxid als Schlüsselverbindungen der organischen Synthese	310
18.7.1.	Synthesen mit Methylvinylether	311
18.7.2.	Synthesen mit Ethylenoxid	311
19.	Carbonsäuren und ihre Derivate	312
19.1.	Nomenklatur	312
19.2.	Wasserstoffbrücken-Bindung von Carbonsäuren	314
19.3.	Struktur der Carboxy-Gruppe	314
19.4.	Carbonsäure-Derivate	316
19.5.	Synthese von Carbonsäuren	316
19.5.1.	Einführung der Carboxy-Gruppe durch Kohlenmonoxid (Carbonylierung)	316
19.5.2.	Einführung der Carboxy-Gruppe durch Kohlendioxid (Carboxylierung)	318
19.5.3.	Acylierung von Aromaten mit Säureanhydriden	318

19.5.4.	Carbonsäuren durch Oxidation	319	19.11.3.	Michael-Addition	339
19.5.5.	Hydrolyse von Carbonsäure-Derivaten	320	19.11.4.	Claisen-Esterkondensation	340
19.5.6.	Alkylierung von Malonsäureestern	321	19.11.5.	Intramolekulare Kondensation von Diestern (Dieckmann-Kondensation)	341
19.5.7.	α , β -ungesättigte Carbonsäuren durch Knoevenagel-Kondensation von Malonsäureestern	321	19.12.	Spezielle Reaktionen von Dicarbonsäuren und ihren Derivaten	341
19.5.8.	α , β -ungesättigte Carbonsäuren durch Perkin-Reaktion	322	19.12.1.	Thermische Decarboxylierung und Cyclokondensation	341
19.5.9.	Homologisierung (Kettenverlängerung) von Carbonsäuren	323	19.12.2.	Bildung cyclischer Dicarbonsäureimide	342
19.6.	Acidität von Carbonsäuren	323	19.12.3.	Reaktionen cyclischer Dicarbonsäureimide	343
19.6.1.	Dissoziationsgleichgewicht in wäßrigen Lösungen	323	19.12.4.	1,4-Cycloadditionen mit Maleinanhydrid und Maleinimid	344
19.6.2.	Salze der Carbonsäuren	324	20.	Aldehyde und Ketone	345
19.6.3.	Struktur und Modell des Carboxylat-Anions	325	20.1.	Übersicht	345
19.6.4.	Einflüsse von Substituenten auf die Acidität	325	20.2.	Nomenklatur	345
19.6.5.	Acidität von Dicarbonsäuren	326	20.2.1.	IUPAC-System	345
19.7.	Reaktionen der Carboxy-Gruppe	327	20.2.2.	Trivialnamen	346
19.7.1.	Veresterung	327	20.3.	Molekülorbital-Modell der Carbonyl-Gruppe	350
19.7.2.	Reduktion zu primären Alkoholen	328	20.4.	Thermodynamische Eigenschaften	350
19.7.3.	Carbonsäurehalogenierung	328	20.5.	Oxidation von Aldehyden	351
19.7.4.	Bildung von Säureanhydriden	329	20.5.1.	Oxidation von Methyl- und Hydroxymethyl-Gruppen	351
19.7.5.	Bildung von Säureamiden	329	20.5.2.	Überführung von Halomethyl-Gruppen in die Formyl-Gruppe	352
19.7.6.	Decarboxylierung	330	20.5.3.	Reduktion von Carbonsäure-Derivaten und Nitrilen	352
19.8.	Nucleophile Substitution des Halogenidions in Carbonsäurehalogeniden	330	20.5.4.	Spaltung von Glykolen und Ozoniden	353
19.8.1.	Hydrolyse	331	20.5.5.	Hydrolyse von Sauerstoff-Heterocyclen	353
19.8.2.	Alkoholyse	331	20.5.6.	Formylierung von Alkenen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff	354
19.8.3.	Perhydrolyse	331	20.5.7.	Formylierung mit Orthoameisensäureestern	354
19.8.4.	Ammonolyse und Aminolyse	331	20.5.8.	Formylierung von Aromaten durch Formanilide (Vilsmeier-Formylierung)	354
19.8.5.	Hydrazinolyse	332	20.5.9.	Formylierung von Aromaten durch Formylhalogenide	355
19.8.6.	Reaktion mit Hydroxylamin	332	20.5.10.	Formylierung von Aromaten durch Cyanid und Chlorwasserstoff	355
19.8.7.	Reaktion mit Alkaliaziden	332	20.5.11.	Formylierung von Aromaten durch Chloroform	356
19.8.8.	Katalytische Hydrierung (Rosenmund-Reduktion)	333	20.5.12.	Industrielle Verfahren zur Herstellung von Acet- und Benzaldehyd	356
19.8.9.	Carbonsäurehalogenide als C-Acylierungsreagenzien	333	20.6.	Darstellung von Ketonen	356
19.9.	Nucleophile Substitution am Carbonyl-Kohlenstoff von Carbonsäureestern	334	20.6.1.	Oxidation sekundärer Alkohole	356
19.9.1.	Esterverseifung	334	20.6.2.	Oxidation aktivierter Methylen-Gruppen	357
19.9.2.	Ammonolyse von Estern	335	20.6.3.	Decarboxylierung von Carbonsäuren	357
19.9.3.	Umesterung	335	20.6.4.	Addition von Grignard-Verbindungen an Nitrile	358
19.9.4.	Reduktion zu primären Alkoholen	335	20.6.5.	Acylierung von Cadmiumdialkylen	358
19.9.5.	Reaktion mit Grignard-Verbindungen	336	20.6.6.	Spaltung der Ozonide von Tetraalkylethenen	358
19.10.	Substitution am α -Kohlenstoff der Carbonsäuren	337			
19.10.1.	α -Halogenierung von Carbonsäuren	337			
19.10.2.	Nucleophile Substitution des Halogens in α -Halogen-carbonsäuren	338			
19.11.	Die α -CH-Acidität von Carbonsäureestern und Folgereaktionen	338			
19.11.1.	C-Alkylierung von Malonestern	339			
19.11.2.	Knoevenagel-Kondensation	339			

XIV Inhaltsverzeichnis

20.6.7.	Acylierung von Alkenen	358
20.6.8.	Acylierung von Aromaten mit Carbonsäurehalogeniden	359
20.6.9.	Acylierung von Aromaten durch Nitrile	359
20.7.	Reaktivität der Carbonyl-Gruppe	359
20.8.	Reaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Basen	360
20.8.1.	Bildung von Hydraten	360
20.8.2.	Bildung von Acetalen	361
20.8.3.	Addition von Hydrogensulfit	362
20.8.4.	Reaktion mit Ammoniak und primären Aminen	362
20.8.5.	Bildung von Hydrazone, Azinen, Oximen und Semicarbazonen	364
20.8.6.	Reaktion mit sekundären Aminen (Enamin-Bildung)	364
20.9.	Reaktionen mit Hydrid-Anionen	365
20.9.1.	Reduktion mit komplexen Metallhydriden	365
20.9.2.	Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduk- tion von Ketonen	365
20.9.3.	Cannizzaro-Disproportionierung aromatischer Aldehyde	366
20.10.	Reaktionen mit Carbanionen und CH-aciden Verbindungen	367
20.10.1.	Reaktion mit Grignard-Verbindungen	367
20.10.2.	Wittig-Reaktion	367
20.10.3.	Aldol-Reaktion	368
20.10.4.	Benzoin-Reaktion	369
20.10.5.	Cyanhydrin-Reaktion	370
20.10.6.	Alkinylierung von Carbonyl-Verbindungen	371
20.10.7.	Homologisierung von Aldehyden und Ketonen mit Diazomethan	371
20.10.8.	Knoevenagel-Kondensation	372
20.10.9.	Perkin-Reaktion	372
20.10.10.	Mannich-Reaktion	373
20.11.	Oxidation und Reduktion der Carbonyl-Gruppe	373
20.11.1.	Oxidation von Aldehyden	373
20.11.2.	Clemmensen-Reduktion	374
20.11.3.	Wolff-Kishner-Reduktion	374
21.	Amine	375
21.1.	Amine als Derivate des Ammoniaks	375
21.2.	Nomenklatur	375
21.3.	Struktur und physikalische Eigenschaften	377
21.3.1.	Geometrie und Molekülorbital-Modell	377
21.3.2.	Inversion von Aminen	378
21.3.3.	Optisch aktive Ammonium-Salze	378
21.3.4.	Thermodynamische Eigenschaften	379
21.4.	Darstellung von Aminen	379
21.4.1.	Alkylierung von Ammoniak	379
21.4.2.	Alkylierung von Kalium-Phthalimid (Gabriel-Synthese)	382
21.4.3.	Addition von Ammoniak und Aminen an Doppelbindungen	383

21.4.4.	Addition von Ammoniak und Aminen an Ethylenoxid	383
21.4.5.	Reduktion von Nitro-Verbindungen	384
21.4.6.	Reduktion von Oximen, Nitrilen und Carbonsäureamiden	385
21.4.7.	Reduktive Aminierung von Carbonyl-Verbindungen	385
21.4.8.	Synthese primärer Amine durch Umlagerungen	386
21.4.9.	Synthese von Benzidin-Derivaten durch Benzidin-Umlagerung	390
21.5.	Basizität der Amine	391
21.5.1.	Basizitätskonstante	391
21.5.2.	Basizität aliphatischer Amine	391
21.5.3.	Basizität aromatischer Amine	392
21.5.4.	Substituenteneinflüsse auf die Basizität aromatischer Amine	392
21.6.	Reaktionen der Amine	393
21.6.1.	Bildung N-substituierter Ammonium-Salze	393
21.6.2.	Reaktion mit salpetriger Säure	393
21.6.3.	N-Oxidation	394
21.6.4.	N-Halogenierung	395
21.6.5.	N-Acylierung	396
21.6.6.	N-Alkylierung	397
21.6.7.	Hofmann-Eliminierung von Tetraalkylammonium-hydroxiden	398
21.6.8.	Cope-Eliminierung tertiärer Amin-N-oxide	399
21.6.9.	Elektrophile Substitution aromatischer Amine	400

22. Diazo-Verbindungen, Aryldiazonium-Salze, Azo-Verbindungen und weitere organische Stickstoff-Verbindungen

22.1.	Diazoalkane	402
22.1.1.	Konstitution und Eigenschaften	402
22.1.2.	Darstellung	402
22.1.3.	Reaktionen der Diazoalkane	403
22.1.3.1.	Carben-Einschiebungsreaktionen	403
22.1.3.2.	Carben-Cycloadditionen	404
22.1.3.3.	Alkylierung acider Verbindungen	404
22.1.3.4.	Nucleophile Addition an Kohlenstoff- Heteroatom-Mehrfachbindungen	405
22.1.3.5.	1,3-Dipolare Cycloadditionen	405
22.2.	Diazocarbonsäureester	406
22.2.1.	Bildung	406
22.2.2.	Reaktivität	406
22.2.	Diazoketone	407
22.3.1.	Bildung	407
22.3.2.	Reaktivität	408
22.4.	Azoalkan-Derivate	408
22.4.1.	Klassifizierung und Bildung	408
22.4.2.	Reaktivität	409
22.5.	Aryldiazonium-Salze	409
22.6.	Folgereaktionen der radikalischen Spaltung von Aryldiazonium-Ionen	410

22.6.1.	Überführung in Arylhalogenide (Sandmeyer-Reaktion)	410
22.6.2.	Mercurierung über Aryldiazonium-Salze (Nesmejanov-Reaktion)	411
22.6.3.	Arylierung von Aromaten durch Aryldiazonium-Salze (Gomberg-Bachmann-Reaktion)	411
22.7.	Folgereaktionen der ionischen Spaltung von Aryldiazonium-Ionen	412
22.7.1.	Bildung von Phenolen über Aryldiazonium-Salze	412
22.7.2.	Bildung von Fluorbenzolen aus Aryldiazonium-tetrafluorboraten (Balz-Schiemann-Reaktion)	412
22.7.3.	Bildung von Arylaziden über Aryldiazonium-Salze	413
22.7.4.	Reduktion von Aryldiazonium-Salzen	413
22.8.	Aromatische Azo-Verbindungen, Azo-Kupplung	413
22.8.1.	Struktur der aromatischen Azo-Verbindungen	413
22.8.2.	Darstellung aromatischer Azo-Verbindungen durch Azo-Kupplung	414
22.8.2.1.	Kupplung mit primären und sekundären aromatischen Aminen	415
22.8.2.2.	Kupplung mit tertiären aromatischen Aminen	415
22.8.2.3.	Kupplung mit Phenolen	416
22.8.2.4.	Kupplung mit CH-aciden Verbindungen	417
22.8.3.	Andere Methoden zur Darstellung aromatischer Azo-Verbindungen	417
22.9.	Organostickstoff-Verbindungen	417
23.	Phenole und Chinone	421
23.1.	Klassifizierung der Phenole	421
23.2.	Nomenklatur der Phenole	421
23.3.	Physikalische Eigenschaften der Phenole	423
23.4.	Darstellung von Phenolen	425
23.4.1.	Technische Phenol-Synthese (Hock-Prozeß)	425
23.4.2.	Hydrolyse von Chlorbenzol-Derivaten	426
23.4.3.	Katalytische Oxidation methylierter Aromaten	427
23.4.4.	Alkali-Schmelze von Arylsulfonaten	427
23.4.5.	Phenole aus Aminen	427
23.4.6.	Dienon-Phenol-Umlagerung	428
23.5.	Mesomerie und Acidität der Phenole	428
23.5.1.	Mesomerie	428
23.5.2.	Acidität	429
23.5.3.	Substituenteneinflüsse	430
23.6.	Reaktionen der Phenole	431
23.6.1.	Veretherung	431
23.6.2.	Veresterung	431
23.6.3.	Phenole als Enole	432

23.6.4.	Oxidation zu Chinonen	432
23.6.5.	Oxidation zu Aroxyl-Radikalen und Peroxiden	433
23.6.6.	Elektrophile Substitutionen	433
23.6.7.	Bucherer-Reaktion der Naphthole	436
23.7.	Nomenklatur und einige physikalische Eigenschaften der Chinone	436
23.8.	Darstellung von Chinonen	438
23.8.1.	Oxidation von Phenolen und primären aromatischen Aminen	438
23.8.2.	Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe	438
23.8.3.	Friedel-Crafts-Arylierung durch Phthalsäureanhydrid	439
23.9.	Reaktionen der Chinone	439
23.9.1.	Redoxgleichgewicht Chinon \rightleftharpoons Hydrochinon	439
23.9.2.	Additions-Reaktionen	440
23.9.3.	Carbonyl-Reaktionen	440
23.9.4.	Hooker-Oxidation	440
24.	Organoschwefel-Verbindungen	442
24.1.	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	442
24.2.	Thiole	442
24.2.1.	Darstellung	442
24.2.1.1.	Darstellung aus Alkylhalogeniden	442
24.2.1.2.	Tschugajeff-Reaktion	444
24.2.1.3.	Addition von H ₂ S an Oxirane, Aziridine und Alkene	444
24.2.2.	Thermodynamische Eigenschaften	444
24.2.3.	Reaktionen	445
24.2.3.1.	Mercaptid-Bildung	445
24.2.3.2.	Oxidation	445
24.3.	Thiophenole	446
24.3.1.	Darstellung	446
24.3.2.	Reaktionen	447
24.4.	Thioether (Dialkylsulfide)	447
24.4.1.	Darstellung	447
24.4.1.1.	Alkylierung von Mercaptiden	447
24.4.1.2.	Alkylierung von Alkalisulfiden	447
24.4.1.3.	Addition von Thiolen an Alkene	447
24.4.1.4.	Reduktion von Sulfoxiden	447
24.4.1.5.	Darstellung von Diarylsulfiden	447
24.4.1.6.	Darstellung cyclischer Thioether	448
24.4.2.	Reaktionen	448
24.4.2.1.	Bildung von Trialkylsulfonium-Salzen	448
24.4.2.2.	Oxidation	449
24.4.2.3.	Reaktionen von Episulfiden	449
24.5.	Disulfide	449
24.5.1.	Darstellung	449
24.5.2.	Stabilität	450
24.5.3.	Reaktionen	450
24.6.	Thioketone, Thioaldehyde, Mercaptale Dithiocarbonsäuren, Thiolsäuren und Thiolester	450
24.7.	Sulfoxide	452
24.8.	Darstellung	452
24.8.1.	Darstellung	452
24.8.2.	Physikalische Eigenschaften	452

XVI Inhaltsverzeichnis

24.8.3.	Reaktionen	452	25.6.2.2.	Hydrolyse	470
24.8.3.1.	Spaltung	452	25.6.2.3.	Reaktion mit salpetriger Säure	470
24.8.3.2.	Kondensation mit Carbonyl-Verbindungen	453	25.6.2.4.	Bildung von Ureiden	471
24.8.3.3.	Oxidation	453	25.6.3.	Alkylharnstoffe	471
24.8.3.4.	Reduktion	453	25.7.	Guanidin	472
24.9.	Sulfone	454	25.7.1.	Basizität und Bindungszustand	472
24.9.1.	Darstellung	454	25.7.2.	Darstellung	472
24.9.1.1.	Oxidation von Sulfiden und Sulfoxiden	454	25.7.3.	Reaktionen	473
24.9.1.2.	Nucleophile Substitution durch Sulfinate	454	25.8.	Kohlensäurehydrazide	473
24.9.1.3.	Einführung von Alkyl- und Arylsulfonyl-Gruppen	454	25.8.1.	Semicarbazid	473
24.9.1.4.	Radikalische Addition von Sulfonsäurechloriden an Alkene	454	25.8.2.	Carbazine	474
24.9.2.	Reaktionen	455	25.8.3.	Esterhydrazide der Kohlensäure	474
24.10.	Sulfensäure-Derivate	455	25.9.	Kohlensäureesterazide	474
24.10.1.	Bildung	455	25.10.	Thiokohlensäure-Derivate	475
24.10.2.	Reaktionen	455	25.11.	Dithiokohlensäure-Derivate	476
24.11.	Sulfinsäuren	456	25.12.	Trithiokohlensäure	476
24.11.1.	Bildung	456	25.13.	Carbodiimide	477
24.11.1.1.	Sulfoxylierung von Grignard-Verbindungen	456			
24.11.1.2.	Reduktion von Sulfochloriden	456	26.	Die wichtigsten Reaktionstypen der organischen Chemie - eine Zusammenfassung -	479
24.11.2.	Stabilität, Acidität, optische Aktivität	457	26.1.	Radikalische Substitution	479
24.11.3.	Reaktionen	457	26.1.1.	Allgemeine Kennzeichen	479
24.12.	Sulfonsäuren	457	26.1.2.	Mechanismus	480
24.12.1.	Darstellung der Säuren und ihrer Chloride	457	26.1.3.	Charakteristische Beispiele	480
24.12.1.1.	Oxidation von Thiolen und Disulfiden	457	26.1.3.1.	Halogenierung am Alkylkohlenstoff	480
24.12.1.2.	Reaktion von Alkylhalogeniden mit Alkalisulfiten	457	26.1.3.2.	Halogenierung am Alkyl-Kohlenstoff (Wohl-Ziegler-Reaktion)	481
24.12.1.3.	Addition von Hydrogensulfit an Alkene	458	26.1.3.3.	Sulfochlorierung von Alkanen (Reed-Reaktion)	481
24.12.1.4.	Sulfochlorierung und Sulfoxidation von Alkanen	458	26.1.3.4.	Nitrierung von Alkanen	482
24.12.1.5.	Elektrophile Sulfonierung von Aromaten	458	26.1.3.5.	Hunsdieker-Decarboxylierung und Halogenierung	482
24.12.1.6.	Chlorsulfonierung von Aromaten	459	26.2.	Aliphatische nucleophile Substitution (S _N)	482
24.12.2.	Acidität und Wasserlöslichkeit von Sulfonsäuren	459	26.2.1.	Allgemeine Kennzeichen	482
24.12.3.	Reaktionen der Sulfonsäuren und Sulfochloride	460	26.2.2.	Mechanismen	483
24.12.3.1.	Derivatisierungen	460	26.2.3.	Charakteristische Beispiele	484
24.12.3.2.	Nucleophile Austauschreaktionen	462	26.2.3.1.	Substitution am Alkyl-Kohlenstoff von Alkylhalogeniden R - X (X = Cl, Br)	484
25.	Kohlensäure-Derivate	463	26.2.3.2.	Substitution am Acyl-Kohlenstoff von Carbonsäure-Derivaten	486
25.1.	Übersicht	463	26.2.3.3.	Öffnung von Oxiran-, Thiiran- und Aziridin-Ringen	489
25.2.	Kohlensäurehalogenide	466	26.3.	Aliphatische elektrophile Substitution (S _E)	490
25.2.1.	Phosgen	466	26.3.1.	Allgemeine Kennzeichen	490
25.2.2.	Reaktionen von Phosgen	466	26.3.2.	Mechanismen	490
25.3.	Chlorameisensäureester	466	26.3.3.	Charakteristische Beispiele	491
25.4.	Kohlensäureester	467	26.3.3.1.	Wasserstoff als Elektrophil	491
25.5.	Carbaminsäure, Urethane	467	26.3.3.2.	Metall als Elektrophil	491
25.6.	Harnstoffe	468	26.3.3.3.	Sauerstoff als Elektrophil	491
25.6.1.	Bildung von Harnstoff	469	26.3.3.4.	Schwefel als Elektrophil	492
25.6.2.	Reaktionen von Harnstoff	470	26.3.3.5.	Halogen als Elektrophil	492
25.6.2.1.	Harnstoffaddukte	470	26.3.4.	Beispiele für Wasserstoff als Abgangsgruppe	492
			26.3.4.1.	Proton und Deuteron als Elektrophil	492
			26.3.4.2.	Metalle als Elektrophil	493
			26.3.4.3.	Kohlenstoff als Elektrophil	494

26.3.4.4.	Stickstoff als Elektrophil	494	26.7.4.	Ausgewählte Beispiele	516
26.3.4.5.	Schwefel als Elektrophil	494	26.7.4.1.	Elektrophile Additionen	516
26.3.4.6.	Halogen als Elektrophil	495	26.7.4.2.	Nucleophile Additionen	518
26.3.5.	Beispiele für kohlenstoffhaltige Abgangsgruppen	495	26.7.4.3.	Radikalische Additionen	519
26.3.5.1.	Decarboxylierungen	495	26.7.4.4.	Vierzentrenadditionen	519
26.3.5.2.	Acybspaltungen	496	26.7.4.5.	Hydrierungen	520
26.4.	Aromatische elektrophile Substitution	496	26.7.4.6.	Spezielle Additionen an CC-Dreifachbindungen	520
26.4.1.	Allgemeine Kennzeichen	496	26.8.	Addition an CX-Mehrfachbindungen	521
26.4.2.	Mechanismen	497	26.8.1.	Reaktionstyp	521
26.4.3.	Orientierung der Zweitsubstitution durch Substituenten	497	26.8.2.	Mechanismus	521
26.4.4.	Charakteristische Beispiele	498	26.8.3.	Ausgewählte Beispiele	522
26.4.4.1.	Proton als Abgangsgruppe, Ionen als Elektrophile	498	26.8.3.1.	Carbonyl-Reaktionen	522
26.4.4.2.	Proton als Abgangsgruppe, Dipole als Elektrophil	500	26.8.3.2.	Thiocarbonyl-Reaktionen	525
26.4.4.3.	Andere Abgangsgruppen	500	26.8.3.3.	Isocyanat-Reaktionen	526
26.4.4.4.	Elektrophile Substitution unter Umlagerung	501	26.8.3.4.	Azomethin-Reaktionen	527
26.5.	Aromatische nucleophile Substitution	501	26.8.3.5.	Nitril-Reaktionen	527
26.5.1.	Allgemeine Kennzeichen	501	26.8.3.6.	Isocyanid-Reaktionen	529
26.5.2.	Mechanismen	502	26.9.	Cycloadditionen	529
26.5.3.	Charakteristische Beispiele	504	26.9.1.	[2 + 1]-Cycloadditionen	530
26.5.3.1.	Halogen als Nucleophil	504	26.9.1.1.	Bildung von Cyclopropan-Ringen	530
26.5.3.2.	Sauerstoff als Nucleophil	504	26.9.1.2.	Bildung heterocyclischer Dreiringe	530
26.5.3.3.	Schwefel als Nucleophil	505	26.9.2.	[2 + 2]-Cycloadditionen	531
26.5.3.4.	Stickstoff als Nucleophil	505	26.9.2.1.	Reaktionstyp	531
26.5.3.5.	Carbanionen als Nucleophile	505	26.9.2.2.	Mögliche Mechanismen	531
26.5.3.6.	Hydrid als Nucleophil	506	26.9.2.3.	Bildung von Cyclobutan-Ringen	532
26.5.4.	Substitutionen von $-N_2^{\oplus}$ in Diazonium-Salzen	506	26.9.2.4.	Bildung heterocyclischer Vierringe	533
26.5.4.1.	Halogen als Nucleophil	506	26.9.3.	1,3-Dipolare Cycloadditionen	533
26.5.4.2.	Sauerstoff als Nucleophil	506	26.9.3.1.	Reaktionstyp	533
26.5.4.3.	Schwefel als Nucleophil	506	26.9.3.2.	Mechanismen und Orientierung	534
26.5.4.4.	Carbanionen als Nucleophile	506	26.9.3.3.	Beispiele	534
26.5.4.5.	Hydrid als Nucleophil	507	26.9.4.	[2 + 4]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen)	536
26.5.5.	Substitution von Hydrid	507	26.9.4.1.	Reaktionstyp	536
26.5.5.1.	Stickstoff als Nucleophil	507	26.9.4.2.	Mechanismen	537
26.5.5.2.	Carbanionen als Nucleophile	507	26.9.4.3.	Orientierung	538
26.6.	β -Eliminierungen	507	26.9.4.4.	Spezielle Beispiele	538
26.6.1.	Reaktionstypen	507	26.9.5.	Cyclooligomerisierungen von Alkinen und Nitrilen	540
26.6.2.	Mechanismen	508	26.10.	Umlagerungen	541
26.6.3.	Orientierung	509	26.10.1.	Reaktionstyp	541
26.6.4.	Ausgewählte Beispiele	510	26.10.2.	Mechanismen	541
26.6.4.1.	Bildung von Alkenen durch Eliminierung von HY	510	26.10.2.1.	Anionotrope 1,2-Verschiebungen	541
26.6.4.2.	Bildung von Alkinen durch Eliminierung von HY	511	26.10.2.2.	Kationotrope 1,2-Verschiebungen	542
26.6.4.3.	Bildung von Nitrilen durch Eliminierung von HY	512	26.10.2.3.	Radikalische 1,2-Verschiebungen	542
26.6.4.4.	Bildung von NN-Mehrfachbindungen	512	26.10.3.	Anionotrope 1,2-Verschiebungen	543
26.6.4.5.	Eliminierungen ohne Ablösung von Protonen	512	26.10.3.1.	Verschiebung von Kohlenstoff zu Kohlenstoff	543
26.7.	Addition an CC-Mehrfachbindungen	513	26.10.3.2.	Verschiebung von Kohlenstoff zu Stickstoff über Nitrene und Nitrenium-Ionen	545
26.7.1.	Reaktionstypen	513	26.10.3.3.	Verschiebung von Kohlenstoff zu Sauerstoff	546
26.7.2.	Mechanismen	514	26.10.3.4.	Verschiebung von Stickstoff zu Kohlenstoff	546
26.7.3.	Orientierung der Addition bei unsymmetrischen Substraten	515	26.10.3.5.	Verschiebung von Sauerstoff zu Kohlenstoff	546
			26.10.4.	Andere Umlagerungen	547
			26.10.4.1.	Cope-Umlagerung, Valenztautomerie	547

XVIII Inhaltsverzeichnis

26.10.4.2.	Claisen-Umlagerung von Allylarylethern	547
26.10.4.3.	Benzidin-Umlagerung	547
26.10.4.4.	Wallach-Umlagerung	547
26.10.5.	Aromatische elektrophile und nucleophile Substitutionen als Umlagerungen	548
26.11.	Oxidationen und Reduktionen	548
26.11.1.	Definition	548
26.11.2.	Mögliche Mechanismen	549
26.11.2.1.	Elektronenübertragung	550
26.11.2.2.	Wasserstoffübertragung bei radikalischen Substitutionen	550
26.11.2.3.	Hydridübertragung bei Reduktionen mit komplexen Metallhydriden (nucleophile Substitutionen)	550
26.11.2.4.	Bildung anorganischer Ester mit dem Oxidationsmittel (Permanganat oder Chromsäure-Oxidationen)	550
26.11.2.5.	Nucleophile Substitutionen	551
26.11.2.6.	Additions-Eliminierungs-Mechanismus (SeO ₂ -Oxidation)	551
26.11.3.	Oxidationen	551
26.11.3.1.	Dehydrierungen (Eliminierung von H ₂)	551
26.11.3.2.	Oxidation funktioneller Gruppen	552
26.11.3.3.	Oxidation von CH ₃ -, CH ₂ - und CH-Gruppen	553
26.11.3.4.	Oxidative Spaltung von CC-Bindungen	554
26.11.4.	Reduktionen	554
26.11.4.1.	Reduktionsmittel und ihre Selektivität	554
26.11.4.2.	Katalytische Hydrierungen (Reduktionsmittel: Wasserstoff in Gegenwart eines Metallkatalysators)	556
26.11.4.3.	Reduktionen mit LiAlH ₄ in Ether	557
26.11.4.4.	Reduktionen mit NaBH ₄ in Ethanol mit B ₂ H ₆ in Tetrahydrofuran	558
26.11.4.5.	Reduktionen mit Zink und Säure sowie anderen Reduktionsmitteln	559
26.11.5.	Disproportionierungen	560
27.	Die Orbitalsymmetrie bei konzertierten Reaktionen von Polyenen (Woodward-Hoffmann-Regeln)	561
27.1.	Phasenbeziehung von p-Orbitalen	561
27.2.	Elektrocyclische Reaktionen	563
27.2.1.	Definitionen	563
27.2.2.	Woodward-Hoffmann-Regeln für elektrocyclische Reaktionen	565
27.3.	Cycloadditionen	569
27.3.1.	Definitionen	569
27.3.2.	Woodward-Hoffmann-Regeln für konzertierte Cycloadditionen	569
27.3.3.	Cycloreversionen	572
27.4.	Sigmatrope Reaktionen	573
27.4.1.	Definitionen	573
27.4.2.	Woodward-Hoffmann-Regeln für sigmatrope Reaktionen	575
27.4.3.	Ausgewählte Beispiele zu den Auswahlregeln	578
27.4.4.	Inversion und Retention bei sigmatropen Verschiebungen	579
Anhang	581
Sachverzeichnis	587