

Thomas H. Lowry
Kathleen Schueller Richardson

Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie

Übersetzt von Scarlet Sustmann

Verlag Chemie
Weinheim · Deerfield Beach, Florida · Basel · 1980

Inhalt

	<i>Kapitel 1</i>	
	<i>Einige Grundlagen der Physikalischen Organischen Chemie</i>	1
1.1	Stereochemie	1
1.2	Lineare Freie Enthalpie-Beziehungen	5
1.2.1	σ - ρ -Beziehung	5
1.2.2	σ^+ - und σ^- -Konstanten	10
1.2.3	σ^n - und σ^o -Konstanten	12
1.2.4	Lineare Freie Enthalpie-Beziehungen für aliphatische Systeme – σ^* -Konstanten	13
1.3	Thermochemie	17
1.3.1	Bildungsenthalpie	18
1.3.1.1	Alkane	19
1.3.1.2	Alkene	20
1.3.1.3	Aromaten	21
1.3.1.4	Cycloalkane	21
1.3.1.5	Verbindungen mit Heteroatomen	22
1.3.2	Bildungsentropie	32
1.3.3	Anleitung für die Benutzung der Gruppen-Tabellen (Tab. 1–6 bis 1–10)	33
1.4	Lösungen	33
1.4.1	Dielektrizitätskonstante	34
1.4.2	Dipolmoment und Polarisierbarkeit	36
1.4.3	Wasserstoffbrücken-Bindung	38
1.4.4	Lösungsmittelstruktur	38
1.4.5	Protische und dipolare aprotische Lösungsmittel	39
1.4.6	Maßsysteme für Solvatationsvermögen	40

XIV *Inhalt*

1.5	Reaktionskinetik	40
1.5.1	Die kinetischen Gleichungen	40
1.5.2	Die monomolekulare Reaktion	41
1.5.2.1	Makroskopische und mikroskopische Geschwindigkeitskonstanten	42
1.5.2.2	Vereinfachung kinetischer Gleichungen	42
1.5.3	Die bimolekulare Reaktion	43
1.5.4	Die Reaktion pseudo-erster Ordnung	44
1.5.5	Vielstufige Reaktionen	44
1.5.5.1	Methode des quasi-stationären Zustandes	44
1.5.5.2	Vorgelagertes Gleichgewicht	46
1.6	Interpretation von Geschwindigkeitskonstanten	47
1.6.1	Die Arrhenius-Gleichung	47
1.6.2	Theorie des Übergangszustandes	48
1.6.2.1	Hyperflächen potentieller Energie	48
1.6.2.2	Die Reaktionskoordinate	49
1.6.3	Thermodynamik des Übergangszustandes	53
1.6.3.1	Die Eyring-Gleichung	53
1.6.3.2	Größenordnungen kinetischer Daten	55
1.6.4	Das Hammond-Prinzip	56
1.6.5	Regeln über reagierende Bindungen	57
1.7	Isotopieeffekte	60
1.7.1	Primäre Isotopieeffekte	61
1.7.1.1	Isotopieeffekte bei linearen Übergangszuständen	63
1.7.1.2	Primäre Isotopieeffekte bei nicht-linearen Übergangszuständen	64
1.7.2	Sekundäre Isotopieeffekte	65
1.7.3	Lösungsmittel-Isotopieeffekte	67
	Aufgaben	67

Anhang 1

	<i>Ableitung des Ausdrucks für eine Geschwindigkeitskonstante aus der Theorie des Übergangszustandes</i>	69
--	--	----

A 1.1	Die Boltzmann-Verteilung	69
A 1.1.1	Die Verteilungsfunktion (Zustandsfunktion)	70
A 1.1.2	Die Komponenten der Verteilungsfunktion	72
A 1.2	Das Gleichgewicht im Übergangszustand	74

Anhang 2

	<i>Die Theorie des Übergangszustandes für Isotopieeffekte</i>	79
--	---	----

Kapitel 2

<i>Säuren und Basen</i>	83
2.1 Brønsted-Säuren und -Basen	83
2.1.1 Definition von Brønsted-Säuren und -Basen	83
2.1.2 Säure- und Basenstärke	86
2.1.3 Der nivellierende Effekt	88
2.2 Basizitäten schwacher Brønsted-Basen	90
2.2.1 Aciditätsfunktionen	90
2.2.2 Andere Aciditätsskalen	95
2.2.3 Messungen in nicht-wässrigen Lösungsmitteln	98
2.2.4 Protonierungswärmen	100
2.3 Aciditäten schwacher Brønsted-Säuren	101
2.3.1 Gleichgewichtsmessungen an Organometall-Verbindungen	101
2.3.2 H ₊ -Aciditätsfunktionen	103
2.3.3 Das Brønstedsche Katalysegesetz	104
2.3.4 Kinetische Acidität	107
2.3.5 Die MSAD-Skala	108
2.3.5.1 Basis der MSAD-Skala	108
2.3.5.2 Der Zusammenbruch der MSAD-Skala	112
2.4 Substituenteneffekte auf die Stärke von Brønsted-Säuren und Brønsted-Basen	114
2.4.1 Aciditäten	114
2.4.1.1 Säurestärken einfacher Hydride	114
2.4.1.2 Gasphasenacidität	118
2.4.1.3 Aciditäten von Aminen	120
2.4.1.4 Aciditäten von Kohlenstoffsäuren	122
2.4.1.5 Carbonsäuren	124
2.4.2 Basizitäten	124
2.4.2.1 Stickstoff- und Phosphorbasen	126
2.4.2.2 Sauerstoff- und Schwefelbasen	129
2.5 Lewis-Säuren und Lewis-Basen	131
2.5.1 Definition	131
2.5.2 Stärke von Lewis-Säuren und Lewis-Basen	133
2.5.3 Das Prinzip der harten und weichen Lewis-Säuren und Lewis-Basen (HSAB-Prinzip)	134
2.5.3.1 Klassifizierung der Lewis-Säuren und Lewis-Basen als hart oder weich	134
2.5.3.2 Unzulänglichkeiten des HSAB-Prinzips	136
2.5.3.3 Anwendungen des HSAB-Prinzips	136
2.5.3.4 Theoretische Grundlagen des Prinzips harter und weicher Säuren und Basen	137
Aufgaben	138

	<i>Kapitel 3</i>	
	<i>Bimolekulare Substitutionsreaktionen</i>	139
3.1	Mechanismus der S_N1 - und S_N2 -Substitution	140
3.2	Stereochemie der S_N2 -Reaktion	143
3.2.1	Walden-Umkehr	143
3.2.2	Substitutionsreaktion an verbrückten Ringverbindungen	146
3.3	Lösungsmittel, Substrat, Nucleophil und austretende Gruppe	147
3.3.1	Das Lösungsmittel	147
3.3.2	Das Substrat	150
3.3.2.1	Substratalkylierung	150
3.3.2.2	Substrate mit Heteroatomen	153
3.3.2.3	Carbonyl- und Cyansubstitution	155
3.3.3	Nucleophilie	157
3.3.4	Die Abgangsgruppe	165
3.4	Bimolekulare nucleophile Substitution am Schwefel	167
3.4.1	Zweifach koordinierter Schwefel	168
3.4.2	Dreifach koordinierter Schwefel	172
3.4.3	Vierfach koordinierter Schwefel	176
3.4.4	Die Rolle des Nucleophils bei Substitutionen am Schwefel	177
3.5	Bimolekulare elektrophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom	179
3.5.1	Die elektrophile Spaltung von Organoquecksilber-Verbindungen	180
3.5.2	Bimolekulare elektrophile Substitution an Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen	186
	Aufgaben	187
	<i>Kapitel 4</i>	
	<i>Monomolekulare Substitutionen und verwandte Reaktionen</i>	191
4.1	Reine monomolekulare nucleophile Reaktionen	191
4.1.1	Kinetik und Stereochemie	191
4.1.1.1	Der S_N1 -Mechanismus	192
4.1.1.2	Ionenpaare	194
4.1.2	Struktur- und Lösungsmittelleffekte	202
4.1.2.1	Die Abgangsgruppe	203
4.1.2.2	Das Substrat	206
4.1.2.3	Die eintretende Gruppe	212
4.1.2.4	Das Lösungsmittel	212
4.2	Carbokationen	215
4.2.1	Die Existenz von Carbokationen	216
4.2.2	Strukturen von Carbokationen	217
4.2.3	Bildung und Reaktionen von Carbokationen	221

4.3	Mechanismen im Bereich zwischen S_N1 und S_N2	221
4.3.1	Solvolysemechanismen	221
4.3.1.1	Solvens-unterstützte Ionisation	225
4.3.1.2	Der Ionenpaar-Mechanismus	228
4.3.2	Die Nucleophilie des Lösungsmittels	229
4.3.3	Die Anwendung der Regeln über reagierende Bindungen	230
4.4	Monomolekulare elektrophile Substitutionen – Carbanionen	236
4.4.1	Das Proton als Abgangsgruppe	237
4.4.2	Das Kohlenstoff-Fragment als Abgangsgruppe	241
4.5	Carbene	242
4.5.1	Die Bildung von Carbenen	244
4.5.2	Die Struktur der Carbene	245
4.5.3	Reaktionen von Carbenen	247
	Aufgaben	253

Kapitel 5

	<i>Intramolekulare Umlagerungen</i>	257
5.1	1,2-Verschiebungen in Carbeniumionen	257
5.1.1	Der zeitliche Ablauf der Wanderung in acyclischen Alkylsystemen	261
5.1.2	Arylbeteiligung – Die Phenonium-Ionen-Kontroverse	266
5.1.3	Stereochemie	271
5.1.4	Wanderungsfähigkeiten	276
5.1.5	Gedächtniseffekte	279
5.2	Carboniumionen	280
5.2.1	Homoallylische Carboniumionen	281
5.2.2	Das Cyclopropylcarbinyl-Kation	286
5.2.3	Das Norbornyl-Kation	294
5.2.4	Das Bicyclo[2.2.2]octyl-System	305
5.2.5	Protonierte Cyclopropane	306
5.3	Wanderungen zum Carbonyl-Kohlenstoffatom	313
5.3.1	Voraussetzungen für eine Wanderung	313
5.3.2	Die Benzilsäure-Umlagerung	314
5.4	Wanderungen zu elektronenarmen Stickstoff- und Sauerstoffatomen	316
5.4.1	Die Beckmann-Umlagerung	316
5.4.2	Die Hofmann-Umlagerung	320
5.4.3	Die Schmidt-Umlagerungen	321
5.4.4	Nitrenium-Ionen	323
5.4.5	Der heterolytische Perester-Zerfall: Die Criegee-Umlagerung	326
5.4.6	Die Baeyer-Villinger-Oxidation	329
	Aufgaben	332

	<i>Kapitel 6</i>	
	<i>Additionen und Eliminierungen</i>	337
6.1	Elektrophile Addition an Doppel- und Dreifachbindungen	337
6.1.1	Hydratisierung	338
6.1.2	Addition von Halogenwasserstoffen	342
6.1.3	Addition von Halogenen	348
6.1.4	Hydroborierung	356
6.2	1,2-Eliminierungen	358
6.2.1	Die E ₁ -Reaktion	360
6.2.2	Carbanionische Mechanismen	362
6.2.3	E ₂ -Eliminierungen	366
6.2.3.1	Das E ₁ cB-E ₁ -Eliminierungsspektrum	367
6.2.3.2	Das Winstein-Parker-Eliminierungsspektrum	370
6.2.3.3	Orientierung von Doppelbindungen	372
6.2.3.4	Stereochemie	376
6.2.3.5	Das Substrat	381
6.2.3.6	Die Abgangsgruppe	382
6.2.3.7	Die Konkurrenz zwischen Eliminierung und Substitution	382
6.2.4	Esterpyrolyse	384
6.3	Nucleophile Addition an Doppelbindungen	385
6.4	Elektrophile aromatische Substitution	387
6.5	Nucleophile aromatische Substitution	406
	Aufgaben	410
	 <i>Kapitel 7</i>	
	<i>Reaktionen von Carbonylverbindungen</i>	415
7.1	Hydratisierung und Säure-Base-Katalyse	416
7.1.1	Hydratisierung	416
7.1.2	Allgemeine Säure- und Basenkatalyse	418
7.1.3	Protonenübertragung mit gleichzeitigem nucleophilen Angriff	421
7.1.4	Die Brønstedtschen α - und β -Werte als Maß für die Lage des Übergangszustandes	426
7.1.5	Die Zweideutigkeit im Mechanismus der Allgemeinen Katalyse	429
7.2	Andere einfache Additionen	433
7.2.1	Addition von Cyanid und Sulfit	433
7.2.2	Addition von Organometall-Verbindungen	436
7.2.3	Oxidationen und Reduktionen	437
7.2.4	Stereochemie der Addition	439
7.2.5	Relative Affinitäten verschiedener Nucleophile zur Carbonylgruppe	441

7.3	Addition mit anschließender Eliminierung	442
7.3.1	Acetale und Ketale	443
7.3.2	Allgemeine Katalyse bei der Acetalhydrolyse	450
7.3.3	Thioacetale und Thioketale	451
7.4	Addition von Stickstoff-Nucleophilen	452
7.4.1	Addition von Stickstoff-Nucleophilen an die C=O-Gruppe	452
7.4.2	Nucleophile Katalyse	460
7.5	Carbonsäurederivate	461
7.5.1	Der Additionsmechanismus	462
7.5.2	Esterhydrolyse	466
7.6	Enole, Enolate und die Addition nucleophiler Kohlenstoffatome an die C=O-Gruppe	472
	Aufgaben	483
<i>Kapitel 8</i>		
	<i>Radikalreaktionen</i>	487
8.1	Charakteristische Eigenschaften organischer freier Radikale	487
8.1.1	Spektroskopische Untersuchung der Radikalstruktur	489
8.1.1.1	UV- und IR-Spektroskopie	489
8.1.1.2	Elektronenspinresonanz	490
8.1.2	Chemische Untersuchung der Radikalstruktur	494
8.1.3	Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation	497
8.1.4	Thermochemie	499
8.2	Radikalreaktionen	504
8.2.1	Radikalerzeugung	504
8.2.1.1	Thermische Homolyse	504
8.2.1.1.1	Azoalkane	511
8.2.1.1.2	Strukturelle Effekte	513
8.2.1.2	Photochemische Homolyse	514
8.2.2	Termination	516
8.2.3	Käfigeffekte	520
8.2.4	Kettenreaktionen	522
8.2.5	Oxidationen und Reduktionen unter Beteiligung von Radikalen	528
8.3	Substitutionsreaktionen freier Radikale	530
8.3.1	Einige Beispiele für S _H 2-Prozesse	531
8.3.1.1	Halogenierung	531
8.3.1.2	Autoxidation	533
8.3.2	Stereochemie	536
8.3.3	Relative Reaktivitäten	536
8.4	Radikalische Additions- und Eliminierungsreaktionen	541
8.4.1	Addition mit Kettenübertragung	542
8.4.2	Polymerisation	543

8.4.3	Eliminierungen	547
8.4.3.1	Umkehr des Additionsprozesses	547
8.4.3.2	Eliminierungsreaktionen von Alkoxy-Radikalen	548
8.4.4	Aromatische Substitution	550
8.4.4.1	Mechanismen der aromatischen Substitution	550
8.4.4.2	Isomerenverteilung bei der aromatischen Substitution	552
8.5	Umlagerungen von Radikalen	554
8.5.1	1,2-Verschiebungen	555
8.5.2	Halogenumlagerungen	557
8.5.3	Andere Umlagerungen	558
8.5.4	Umlagerungen unter Beteiligung von Arylgruppen	558
8.5.5	1,5-Wasserstoffverschiebungen	559
8.5.6	Intramolekulare Additions- und Eliminierungsreaktionen	561
8.5.7	Umlagerung von Yliden	563
	Aufgaben	564

Anhang

<i>Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDNP)</i>	567
--	-----

Kapitel 9

<i>Störungstheorie und Symmetrie</i>	579	
9.1	Störungstheorie	579
9.1.1	Wechselwirkung zwischen Molekülorbitalen	580
9.1.2	Basisorbitale gleicher Energie	580
9.1.3	Basisorbitale verschiedener Energie	581
9.2	Symmetrie	583
9.2.1	Einige Grundlagen über Symmetriebetrachtungen	583
9.2.2	Anwendung der Symmetrie auf Orbitalwechselwirkungen	587
9.2.3	Bildung symmetriegerechter Orbitale	588
9.2.4	Lokalisierte und delokalisierte Modelle	590
9.3	Eine Anwendung der Störungstheorie: Wechselwirkung einer Methylgruppe mit einem benachbarten kationischen Zentrum	591
9.4	Wechselwirkungen zwischen Molekülen	596
9.4.1	HOMO-LUMO-Wechselwirkungen	596
9.4.2	Anwendungen der HOMO-LUMO-Theorie	598
9.4.2.1	Reaktion von Fluor mit Wasserstoff	598
9.4.2.2	Nucleophile Substitution	600
9.4.2.3	Harte und weiche Säuren und Basen	602
9.4.2.4	Andere Anwendungen	604

9.5	Anwendung von Störungstheorie und Symmetrie auf π -Systeme	604
9.5.1	Molekülorbitale linearer π -Systeme	604
9.5.2	Aromatizität	608
	Aufgaben	612

Kapitel 10

Die Theorie pericyclischer Reaktionen 615

10.1	Definitionen	616
10.1.1	Cycloaddition	616
10.1.1.1	Stereochemie der Cycloaddition	618
10.1.2	Elektrocyclische Reaktionen	619
10.1.3	Sigmatrope Reaktionen	621
10.1.4	Cheletrope Reaktionen und Gruppenübertragungen	623
10.1.5	Symmetrie in pericyclischen Reaktionen	624
10.1.5.1	Symmetrische und antisymmetrische Orbitale	624
10.1.5.2	Orbitalwechselwirkung	625
10.1.5.3	Symmetrie der reagierenden Orbitale	625
10.2	Störungstheorie bei pericyclischen Reaktionen	629
10.3	Korrelationsdiagramme und pericyclische Auswahlregeln	632
10.3.1	Orbitalkorrelationsdiagramme – Die konrotatorische elektrocyclische Reaktion	632
10.3.2	Die disrotatorische elektrocyclische Reaktion	637
10.3.3	Reaktionen elektronisch angeregter Zustände	641
10.3.4	Cycloaddition	642
10.4	Wechselwirkungsdiagramme und die verallgemeinerten pericyclischen Auswahlregeln nach Woodward und Hoffmann	649
10.4.1	Lokale Symmetrie und Topologie der Wechselwirkung	649
10.4.2	Wechselwirkungsdiagramme	650
10.4.3	Die verallgemeinerten Woodward-Hoffmann-Auswahlregeln für pericyclische Reaktionen	655
10.5	Aromatische und antiaromatische Übergangszustände	656
10.5.1	Die Beziehung zwischen Aromatizität und pericyclischen Reaktionen	656
10.5.2	Weitere Anwendungen der Störungstheorie auf pericyclische Reaktionen	660
10.6	Vergleich der Woodward-Hoffmann- und der Dewar-Zimmerman- Auswahlregeln für pericyclische Reaktionen	666
10.6.1	Eine hinreichende Bedingung für die Äquivalenz der beiden pericyclischen Auswahlregeln	667
10.6.2	Nicht-einfach-verbundene Reaktionen	672

10.7	Korrelation elektronischer Zustände	674
10.7.1	Im angeregten Zustand erlaubte Reaktionen	678
10.7.2	Energiebarrieren in grundzustandsverbotenen Reaktionen	679
	Aufgaben	680

Kapitel 11

	<i>Anwendungen pericyclischer Auswahlregeln</i>	685
11.1	Cycloadditionen	685
11.1.1	[2+2]-Additionen unter Bildung dreigliedriger Ringe	686
11.1.2	[2+2]-Additionen unter Bildung viergliedriger Ringe	689
11.1.3	[2+4]-Cycloadditionen	697
11.1.3.1	Die Diels-Alder-Reaktion	697
11.1.3.2	1,3-Dipolare Cycloadditionen	701
11.1.3.3	[2+4]-Cheletrope Reaktionen	702
11.1.4	Cycloadditionen höherer Ordnung	704
11.1.5	Mehrkomponenten-Additionen	706
11.2	Elektrocyclische Reaktionen	708
11.2.1	Dreigliedrige Ringe	710
11.2.2	Viergliedrige Ringe	713
11.2.3	Fünfgliedrige Ringe	716
11.2.4	Sechsgliedrige und größere Ringe	717
11.3	Sigmatrope Reaktionen	721
11.3.1	[1, <i>n</i>]-sigmatrope Umwandlungen	722
11.3.1.1	2-Elektronensysteme	722
11.3.1.2	4-Elektronensysteme	723
11.3.1.2.1	[1,3]-Umlagerungen	723
11.3.1.2.2	[1,4]-Umlagerungen	728
11.3.1.3	6-Elektronensysteme	729
11.3.1.4	Sigmatrope Reaktionen höherer Ordnung	731
11.3.2	[<i>m,n</i>]-sigmatrope Umlagerungen	732
11.3.2.1	[2,3]-Umlagerungen	732
11.3.2.2	[3,3]-Umlagerungen	735
11.3.2.2.1	Cope-Umlagerungen	735
11.3.2.2.2	Fluktuiierende Moleküle	738
11.3.2.2.3	Die Claisen-Umlagerung	741
11.3.2.2.4	Die En-Reaktion	742
11.3.2.3	[<i>m,n</i>]-sigmatrope Umlagerungen höherer Ordnung	743
	Aufgaben	745

	<i>Kapitel 12</i>	
	<i>Photochemie</i>	749
12.1	Lichtabsorption	749
12.2	Monomolekulare photophysikalische Prozesse	757
12.3	Bimolekulare photophysikalische Prozesse	763
12.3.1	Energieübertragung nach dem Stoßmechanismus (Austauschübertragung)	763
12.3.2	Nichtvertikale Energieübertragung	770
12.3.3	Energiepooling	773
12.3.4	Excimere und Exciplexe	773
12.4	Photochemische Reaktionen	779
12.4.1	<i>Cis-trans</i> -Isomerisierung	781
12.4.2	Photocycloadditionen	784
12.4.3	Norrish-Typ I-Reaktionen	792
12.4.4	Norrish-Typ II-Reaktionen	794
12.4.5	Umlagerungen	798
	Aufgaben	804
	<i>Register</i>	807