

Inhaltsverzeichnis

Vorwort XIII

1	Molekülorbitaltheorie	1
1.1	Die Atomorbitale des Wasserstoffatoms	1
1.2	Aus Wasserstoffatomen aufgebaute Moleküle	2
1.2.1	Das H ₂ -Molekül	2
1.2.2	Das H ₃ -Molekül	8
1.2.3	Das H ₄ -„Molekül“	10
1.3	C—H- und C—C-Bindungen	11
1.3.1	Die Atomorbitale des Kohlenstoffatoms	11
1.3.2	Methan	14
1.3.3	Methylen	16
1.3.4	Hybridisierung	18
1.3.5	C—C- σ und π -Bindungen: Ethan	21
1.3.6	C=C- π -Bindungen: Ethen	23
1.4	Konjugation: Die Hückel-Theorie	26
1.4.1	Das Allylsystem	26
1.4.2	Butadien	32
1.4.3	Längere konjugierte Systeme	36
1.5	Aromatizität	38
1.5.1	Aromatische Systeme	38
1.5.2	Antiaromatische Systeme	40
1.5.3	Cyclopentadienylanion und -kation	43
1.5.4	Homoaromatizität	44
1.5.5	Spirokonjugation	45
1.6	Gespannte σ -Bindungen: Cyclopropane und Cyclobutane	46
1.6.1	Cyclopropane	46
1.6.2	Cyclobutane	49
1.7	Heteronukleare C—M-, C—X- und C=O-Bindungen	50
1.7.1	Atomorbitalenergien und Elektronegativitäten	50
1.7.2	C—X- σ -Bindungen	52
1.7.3	C—M- σ -Bindungen	55

VI | Inhaltsverzeichnis

1.7.4	C=O- π -Bindungen	57
1.7.5	Heteroaromatische Systeme	60
1.8	Das Tau-Bindungsmodell	61
1.9	Spektroskopische Methoden	62
1.9.1	Ultraviolettspektroskopie (UV/Vis-Spektroskopie)	62
1.9.2	Photoelektronenspektroskopie	63
1.9.3	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	64
1.9.4	Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR-Spektroskopie)	66
2	Strukturen organischer Verbindungen	69
2.1	Der Einfluss der π -Konjugation	69
2.1.1	Eine Schreibweise für Substituenten	70
2.1.2	Der Effekt von Substituenten auf die Stabilität von Alkenen	71
2.1.2.1	C-Substituenten	71
2.1.2.2	Z-Substituenten	71
2.1.2.3	X-Substituenten	74
2.1.3	Der Effekt von Substituenten auf die Stabilität von Carbokationen	76
2.1.3.1	C- und X-Substituenten	76
2.1.3.2	Z-Substituenten	76
2.1.4	Der Effekt von Substituenten auf die Stabilität von Carbanionen	77
2.1.5	Der Einfluss von Substituenten auf die Stabilität von Radikalen	79
2.1.5.1	C-, Z- und X-Substituenten	79
2.1.5.2	Captodative Stabilisierung	79
2.1.6	Destabilisierende Konjugation	81
2.2	σ -Konjugation: Hyperkonjugation	82
2.2.1	C—H- und C—C-Hyperkonjugation	82
2.2.1.1	Stabilisierung von Alkylkationen	82
2.2.1.2	Verbrückungen in Carbokationen: 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen	84
2.2.1.3	Stabilisierung von π -Bindungen	86
2.2.2	C—M-Hyperkonjugation	87
2.2.3	Negative Hyperkonjugation	89
2.2.3.1	Negative Hyperkonjugation mit einem Kation	89
2.2.3.2	Negative Hyperkonjugation mit einem Anion	90
2.2.3.3	Der anomere Effekt	92
2.2.3.4	Synperiplanare und antiperiplanare Überlappung	94
2.3	Konfiguration und Konformation von Molekülen	96
2.3.1	Eingeschränkte Rotation in konjugierten π -Systemen	96
2.3.1.1	Eine π -Bindung	96
2.3.1.2	Allylsysteme und ähnliche Verbindungen	97
2.3.1.3	Diene	101
2.3.1.4	Die Stabilisierung des Übergangszustands der Rotation	103
2.3.2	Vorzugskonformationen durch Konjugation im σ -Gerüst	105

- 2.4 Andere nichtkovalente Wechselwirkungen 106
 - 2.4.1 Die Wasserstoffbrückenbindung 106
 - 2.4.1.1 X—H···X-Bindungen 106
 - 2.4.1.2 C—H···X-Bindungen 108
 - 2.4.1.3 X—H··· π -Bindungen 108
 - 2.4.1.4 C—H··· π -Bindungen 108
 - 2.4.2 Hypervalente Verbindungen 109
 - 2.4.3 Sonstige schwache Wechselwirkungen 110
 - 2.4.3.1 Coulomb-Kräfte 110
 - 2.4.3.2 Dipol–Dipol-Wechselwirkungen 111
 - 2.4.3.3 Van-der-Waals-Wechselwirkungen 111
 - 2.4.3.4 π – π -Wechselwirkungen und π -Stacking 111
- 3 Chemische Reaktionen: Thermodynamik und Kinetik 115**
 - 3.1 Einflüsse auf die Gleichgewichtslage 115
 - 3.2 Das Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) 115
 - 3.3 Übergangszustände 120
 - 3.4 Störungstheoretische Behandlung der chemischen Reaktivität 122
 - 3.5 Die Salem–Klopman-Gleichung 124
 - 3.6 Harte und weiche Nukleophile und Elektrophile 128
 - 3.7 Andere Faktoren, die die chemische Reaktivität beeinflussen 129
- 4 Ionische Reaktionen: Reaktivität 131**
 - 4.1 Elektronentransfer (ET) in ionischen Reaktionen 131
 - 4.2 Nukleophilie 135
 - 4.2.1 Heteroatomnukleophile 135
 - 4.2.2 Solvenseffekte 139
 - 4.2.3 Alkennukleophile 139
 - 4.2.4 Der α -Effekt 141
 - 4.3 Ambidente Nukleophile 142
 - 4.3.1 Thiocyanat-, Cyanid- und Nitritanionen (und das Nitroniumkation) 142
 - 4.3.2 Enolate 145
 - 4.3.3 Allylanionen 147
 - 4.3.3.1 X-Substituierte Allylanionen 147
 - 4.3.3.2 C-substituierte Allylanionen: Pentadienylanionen 148
 - 4.3.3.3 Z-Substituierte Allylanionen: Dienolate 150
 - 4.3.4 Elektrophile aromatische Substitution 151
 - 4.3.4.1 Grenzorbitale unsubstituierter aromatischer Moleküle 151
 - 4.3.4.2 Molekülorbitale von Wheland-Intermediaten aus monosubstituierten Benzolderivaten 153
 - 4.3.4.3 Pyrrol, Furan und Thiophen 155
 - 4.3.4.4 Pyridin-N-oxid 156
 - 4.4 Elektrophilie 157
 - 4.4.1 Trigonale Elektrophile 157
 - 4.4.2 Tetraedrische Elektrophile 159

VIII | Inhaltsverzeichnis

- 4.4.3 Harte und weiche Elektrophile 160
- 4.5 Ambidente Elektrophile 161
- 4.5.1 Aromatische Elektrophile 162
 - 4.5.1.1 Das Pyridiniumkation 162
 - 4.5.1.2 *Ortho*- und *para*-Halogennitrobenzole 163
- 4.5.2 Aliphatische Elektrophile 164
 - 4.5.2.1 α,β -Ungesättigte Carbonylverbindungen 164
 - 4.5.2.2 Allylhalogenide 166
 - 4.5.2.3 Unsymmetrische Anhydride 166
 - 4.5.2.4 Arine 167
 - 4.5.2.5 Substitution versus Eliminierung 170
- 4.6 Carbene 172
 - 4.6.1 Nukleophile Carbene 173
 - 4.6.2 Elektrophile Carbene 174
 - 4.6.3 Aromatische Carbene 175
- 5 Ionische Reaktionen: Stereochemie 179**
 - 5.1 Die Stereochemie der grundlegenden organischen Reaktionen 181
 - 5.1.1 Substitution an gesättigten Kohlenstoffatomen 181
 - 5.1.1.1 Die S_N2 -Reaktion 181
 - 5.1.1.2 Die S_E2 -Reaktion 181
 - 5.1.2 Eliminierungen 183
 - 5.1.2.1 Die E2-Reaktion 183
 - 5.1.2.2 Der E2'-Mechanismus 184
 - 5.1.3 Nukleophiler und elektrophiler Angriff an einer π -Bindung 185
 - 5.1.3.1 Nukleophiler Angriff an einer π -Bindung: Die Bürgi-Dunitz-Trajektorie 185
 - 5.1.3.2 Elektrophiler Angriff nichtverbrückender Elektrophile an eine C=C-Doppelbindung 187
 - 5.1.3.3 Nukleophiler und elektrophiler Angriff einer π -Bindung an eine zweite π -Bindung 188
 - 5.1.3.4 Elektrophiler Angriff verbrückender Elektrophile an C=C-Doppelbindungen 189
 - 5.1.3.5 Die Baldwin-Regeln 190
 - 5.1.4 Die Stereochemie in Substitutionen an trigonalen Kohlenstoffen 193
 - 5.1.4.1 Nukleophile Substitution durch Addition/Eliminierung 194
 - 5.1.4.2 Elektrophile Substitution durch Addition/Eliminierung 195
 - 5.2 Diastereoselektivität 196
 - 5.2.1 Nukleophiler Angriff an einer Doppelbindung mit diastereotopen Seiten 198
 - 5.2.1.1 Das Felkin-Ahn-Modell 198
 - 5.2.1.2 Nukleophiler Angriff an Cyclohexanone 200
 - 5.2.1.3 Nukleophiler Angriff an cyclische Oxonium- und Iminiumionen 202
 - 5.2.1.4 Die S_N2' -Reaktion 202

- 5.2.2 Nukleophiler und elektrophiler Angriff an Cycloalkenen 205
 - 5.2.2.1 Monocyclische Alkene 206
 - 5.2.2.2 Bicyclische Alkene 207
- 5.2.3 Elektrophiler Angriff an den diastereotopen Seiten offenkettiger Alkene 209
 - 5.2.3.1 Die Houk-Regeln für sterische Effekte im elektrophilen Angriff an offenkettige Alkene 209
 - 5.2.3.2 Der Einfluss elektropositiver Substituenten 210
 - 5.2.3.3 Der Einfluss elektronegativer Substituenten 211
- 5.2.4 Diastereoselektiver nukleophiler und elektrophiler Angriff an Doppelbindungen ohne Einfluss sterischer Effekte 213

- 6 Thermische pericyclische Reaktionen 217**
 - 6.1 Die vier Klassen pericyclischer Reaktionen 218
 - 6.2 Beweise für den konzertierten Verlauf der Bindungsbildungen und Bindungsbrüche 221
 - 6.3 Symmetrieerlaubte und symmetrieverbotene Reaktionen 222
 - 6.3.1 Die Woodward–Hoffmann-Regeln für die einzelnen Reaktionstypen 223
 - 6.3.1.1 Cycloadditionen 223
 - 6.3.1.2 Elektrocyclische Reaktionen 227
 - 6.3.1.3 Sigmatrope Umlagerungen 230
 - 6.3.1.4 Gruppenübertragungsreaktionen 234
 - 6.3.2 Die allgemeine Woodward–Hoffmann-Regel 235
 - 6.3.2.1 Cycloadditionen 235
 - 6.3.2.2 Elektrocyclische Reaktionen 238
 - 6.3.2.3 Sigmatrope Umlagerungen 240
 - 6.3.2.4 Gruppenübertragungsreaktionen 242
 - 6.3.2.5 Hinweise zum Zeichnen von Diagrammen für die Woodward–Hoffmann-Regel 243
 - 6.3.2.6 Einige symmetrieerlaubte, aber geometrisch nicht realisierbare Reaktionen 244
 - 6.3.2.7 Einige geometrisch realisierbare, aber symmetrieverbotene Reaktionen 245
 - 6.3.2.8 Scheinbar verbotene Reaktionen von Ketenen, Allenen und Carbenen 247
 - 6.4 Begründungen der Woodward–Hoffmann-Regeln 251
 - 6.4.1 Der aromatische Übergangszustand 251
 - 6.4.2 Die Grenzorbitale 252
 - 6.4.3 Korrelationsdiagramme 253
 - 6.4.3.1 Orbitalkorrelationsdiagramme 254
 - 6.4.3.2 Korrelationsdiagramme der Elektronenkonfiguration 258

x | *Inhaltsverzeichnis*

6.5	Sekundäre Effekte	260
6.5.1	Die Energien und Koeffizienten der Grenzorbitale von Alkenen und Dienen	260
6.5.2	Diels–Alder-Reaktionen	264
6.5.2.1	Reaktionsgeschwindigkeiten von Diels–Alder-Reaktionen	264
6.5.2.2	Die Regioselektivität in Diels–Alder-Reaktionen	266
6.5.2.3	Die Regioselektivität von Hetero-Diels–Alder-Reaktionen	273
6.5.2.4	Die Stereochemie in Diels–Alder-Reaktionen	275
6.5.2.5	Der Einfluss von Lewis-Säuren auf die Diels–Alder-Reaktion	278
6.5.2.6	Die Positionselektivität in der Diels–Alder-Reaktion	280
6.5.3	1,3-Dipolare Cycloadditionen	282
6.5.3.1	Die Reaktionsgeschwindigkeit von 1,3-dipolaren Cycloadditionen	282
6.5.3.2	Die Regioselektivität in 1,3-dipolaren Cycloadditionen	286
6.5.3.3	Die Stereoselektivität von 1,3-dipolaren Cycloadditionen	293
6.5.4	Andere Cycloadditionen	294
6.5.4.1	[6 + 4]-Cycloadditionen	294
6.5.4.2	Cycloaddition von Ketenen	294
6.5.4.3	Cycloadditionen von Allenen	297
6.5.4.4	Cycloadditionen von Carbenen	299
6.5.4.5	Epoxidierungen und ähnliche Reaktionen	300
6.5.5	Andere pericyclische Reaktionen	301
6.5.5.1	Sigmatrope Umlagerungen	301
6.5.5.2	Elektrocyclische Reaktionen	305
6.5.5.3	Alder-En-Reaktionen	306
6.5.6	Periselektivität	306
6.5.7	Torquoselektivität	310
7	Radikalreaktionen	319
7.1	Nukleophile und elektrophile Radikale	319
7.2	Die Abstraktion von Wasserstoff- und Halogenatomen	322
7.2.1	Der Einfluss der Radikalstruktur	322
7.2.2	Der Einfluss der Struktur der Wasserstoff- oder Halogenquelle	323
7.2.2.1	Die Auswirkung der Natur des Radikals auf die Selektivität	323
7.2.2.2	Der Einfluss stereoelektronischer Effekte auf die Selektivität	323
7.3	Die Addition von Radikalen an π -Bindungen	324
7.3.1	Angriff an substituierte Alkene	324
7.3.2	Der Angriff an substituierten aromatischen Ringen	328
7.4	Die Chemoselektivität von Radikalen: Synthetische Anwendungen	332
7.5	Die Stereochemie in einigen Radikalreaktionen	334
7.6	Ambidente Radikale	336
7.6.1	Neutrale ambidente Radikale	336
7.6.2	Geladene ambidente Radikale	338
7.6.2.1	Radikalkationen	338
7.6.2.2	Radikalanionen	339
7.7	Radikalkupplungen	343

8	Photochemische Reaktionen	347
8.1	Grundsätzliches zu photochemischen Reaktionen	347
8.2	Ionische Photoreaktionen	350
8.2.1	Nukleophile aromatische Substitution	350
8.2.2	Elektrophile aromatische Substitution	351
8.2.3	Reaktivität der Seitenketten in Aromaten	351
8.3	Photochemische pericyclische Reaktionen und verwandte schrittweise Reaktionen	353
8.3.1	Die Woodward–Hoffmann-Regel für photochemische Reaktionen	353
8.3.2	Regioselektivität in Photocycloadditionen	357
8.3.2.1	Die Paternò-Büchi-Reaktion	357
8.3.2.2	Photodimerisierung von Alkenen	358
8.3.2.3	Photochemische Codimerisierung von Alkenen	360
8.3.2.4	Photocycloadditionen mit kumulierten Doppelbindungen	364
8.3.2.5	Photocycloadditionen von aromatischen Verbindungen	365
8.3.2.6	Photochemische Di- π -Methan-Umlagerungen in aromatischen Systemen	369
8.3.3	Andere Selektivitätstypen in pericyclischen Reaktionen	371
8.3.3.1	Elektrocyclische Reaktionen	371
8.3.3.2	Sigmatrope Umlagerungen	372
8.4	Photochemisch induzierte Radikalreaktionen	373
8.5	Chemilumineszenz	375
	Literatur	379
	Stichwortverzeichnis	383

