

Peter Sykes

Wie funktionieren organische Reaktionen?

Reaktionsmechanismen
für Einsteiger

Übersetzt und herausgegeben von
Henning Hopf



Weinheim · New York
Basel · Cambridge · Tokyo

Inhalt

1 Grundlagen

1.1 Funktionelle Gruppen	1
1.2 Reaktionstypen	1
1.3 Bindungsbruch und Bindungsknüpfung	2
1.4 Verwendung gebogener Pfeile.	3
1.5 Polarität von Bindungen	4
1.6 Typen von Reagentien	5
1.6.1 Nucleophile	5
1.6.2 Elektrophile	5
1.6.3 Radikale	7
1.7 Der Einfluß der Struktur	8
1.7.1 Elektronische Effekte	9
1.7.2 Sterische Effekte	10
1.8 Zusammenfassung	11

2 Die nucleophile Substitution

2.1 Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom	15
2.1.1 Kinetische Hinweise	15
2.1.2 Die S_N2 -Reaktion	16
2.1.3 Die S_N1 -Reaktion	17
2.1.4 Einfluß der Struktur	21
2.1.5 Einfluß des Lösungsmittels	23
2.1.6 Einfluß der eintretenden Gruppe	25
2.1.7 Einfluß der Abgangsgruppe	27
2.2 Substitution am ungesättigten Kohlenstoffatom	28
2.2.1 Der S_N2 (aromatische)-Reaktionsweg	29
2.2.2 Der Arinmechanismus	32
2.3 Zusammenfassung	35

3 Die elektrophile Substitution

3.1 Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom	36
3.2 Substitution am ungesättigten (aromatischen) Kohlenstoffatom	37
3.2.1 Nitrierung	37
3.2.1.1 Natur des Elektrophils	38
3.2.1.2 Kinetik und Reaktionsweg	38
3.2.1.3 Unterscheidung zwischen verschiedenen Reaktionswegen	40
3.2.1.4 Substitution <i>versus</i> Addition	41
3.2.1.5 Belege für die Bildung von Zwischenstufen	42
3.2.2 Halogenierung	42
3.2.3 Friedel-Crafts-Reaktionen	43
3.2.3.1 Alkylierung	44
3.2.3.2 Acylierung	45
3.2.4 Sulfonierung	47
3.2.5 Substitution von C_6H_5Y	48
3.2.5.1 Orientierung bei der Substitution von C_6H_5Y	48
3.2.5.1.1 <i>o/p</i> -Substitution	49
3.2.5.1.2 <i>m</i> -Substitution	52
3.2.5.1.3 <i>o/p</i> -Verhältnisse	54
3.2.5.1.4 <i>ipso</i> -Substitution	55
3.2.5.2 Geschwindigkeit der Substitution von C_6H_5Y	57
3.3 Zusammenfassung	59

4 Die radikalische Substitution

4.1 Bildung von Radikalen	61
4.2 Substitutionsreaktionen	62
4.2.1 Halogenierung	63
4.2.1.1 Angriff auf Wasserstoffatome, die an primäre, sekundäre und tertiäre Kohlenstoffatome gebunden sind	64
4.2.1.2 Einfluß des Halogenierungsmittels	66
4.2.1.3 Einfluß einer nachbarständigen Doppelbindung	67
4.2.2 Autoxidation	70
4.2.3 Aromatische Substitution	72
4.2.3.1 Phenylierung	73
4.2.3.2 Hydroxylierung	75
4.3 Zusammenfassung	76

5 Die elektrophile Addition

5.1 Addition an die C=C-Doppelbindung	79
5.1.1 Addition von Brom	79
5.1.1.1 Belege für cyclische Bromoniumion-Zwischenstufen	84
5.1.2 Addition anderer Halogene	85
5.1.2.1 Einfluß der Struktur des Alkens	86
5.1.3 Addition von HX	87
5.1.3.1 Orientierung der Addition	88
5.1.3.2 Hydratisierung	89
5.1.4 Hydroxylierung	90
5.1.4.1 <i>syn</i> -Hydroxylierung	90
5.1.4.2 <i>anti</i> -Hydroxylierung	91
5.1.5 Kationische Polymerisation	93
5.2 Addition an konjugierte Doppelbindungen C=C—C=C	94
5.2.1 Addition von Brom	94
5.2.2 Addition von Bromwasserstoff	96
5.3 Addition an die C≡C-Dreifachbindung	97
5.4 Addition an die C=O-Doppelbindung	99
5.5 Zusammenfassung	100

6 Die radikalische Addition

6.1 Addition an die C=C-Doppelbindung	101
6.1.1 Addition der Halogene	101
6.1.2 Addition von HBr	103
6.1.3 Vinylpolymerisation	106
6.1.3.1 Einfluß des Monomeren	107
6.1.4 Katalytische Addition von Wasserstoff	109
6.2 Addition an konjugierte Doppelbindungen C=C—C=C	110
6.2.1 Addition der Halogene	110
6.2.2 Addition von HBr	111
6.2.3 Polymerisation	112
6.2.4 Die Diels-Alder-Addition	114
6.3 Addition an aromatische Doppelbindungen	115
6.4 Addition an C≡C-Dreifachbindungen	116
6.5 Zusammenfassung	117

7 Die nucleophile Addition

7.1 Addition an die C=C-Doppelbindung	119
7.1.1 Addition an C=C—C≡N (Cyanoethylierung)	119
7.1.2 Addition an C=C—C=O	120
7.1.2.1 Addition von HBr	120
7.1.2.2 Addition von RMgBr (Grignard-Reagentien)	121
7.2 Addition an die C=O-Doppelbindung	122
7.2.1 Einfluß der Struktur	122
7.2.2 Addition von H ₂ O	124
7.2.3 Addition von ROH und RSH	126
7.2.4 Addition von H ₂ über Metallhydrid-Ionen	129
7.2.5 Addition von HCN	130
7.2.6 Addition von Kohlenstoffnucleophilen	131
7.2.6.1 Grignard-Reagentien und verwandte Verbindungen	131
7.2.6.2 Acetylid-Ionen	133
7.2.6.3 Carbanionen von Carbonylverbindungen	134
7.2.6.3.1 Carbanionen von Aldehyden	135
7.2.6.3.2 Carbanionen von Ketonen	137
7.2.6.3.3 Carbanionen von Estern	138
7.2.7 Addition von Stickstoffnucleophilen	139
7.3 Addition an RCOX	141
7.4 Addition an die C≡N-Gruppe	144
7.5 Zusammenfassung	144

8 Die nucleophile (baseninduzierte) Eliminierung

8.1 Zu C=C-Doppelbindungen führende Eliminierungen	149
8.1.1 Der E ₂ -Reaktionsmechanismus	150
8.1.2 Der E ₁ -Reaktionsmechanismus	151
8.1.3 Der E _{1cB} -Reaktionsmechanismus	153
8.1.4 Die Stereochemie der Eliminierung	156
8.1.5 Eliminierung von anderen Gruppen als H—Hal	158
8.1.6 Eliminierung <i>versus</i> Substitution	159
8.2 Zu C≡C-Dreifachbindungen führende Eliminierungen	162
8.3 Zu C=O-Doppelbindungen führende Eliminierungen	163
8.4 Die 1,1- oder α-Eliminierung	164
8.5 Zusammenfassung	165

9 Die elektrophile (säureinduzierte) Eliminierung

9.1 Zu C=C-Doppelbindungen führende Eliminierungen	167
9.1.1 Dehydratisierung von Alkoholen durch Protonierung der OH-Funktion	167
9.1.2 Dehydratisierung von Alkoholen über Esterbildung	169
9.2 Zu C≡C-Dreifachbindungen führende Eliminierungen?	171
9.3 Zu C=O-Doppelbindungen führende Eliminierungen	172
9.3.1 Umkehr der Halbacetal- und Acetalbildung	172
9.3.2 Säurekatalysierte Hydrolyse von Estern	173
9.3.2.1 Einfluß des Substituenten R'≡ in RCO ₂ R'	174
9.3.2.2 Einfluß des Substituenten R in RCO ₂ R'	176
9.4 Zu C=N-Doppelbindungen führende Eliminierungen	180
9.5 Zu C≡N-Dreifachbindungen führende Eliminierungen	181
9.6 Zusammenfassung	182

10 Die radikalische Eliminierung

10.1 Zu C=C-Doppelbindungen führende Eliminierungen	184
10.1.1 Mögliche Reaktionswege	184
10.1.2 Umkehr der Halogen-Addition	186
10.1.2.1 Propen und Chlor	186
10.1.2.2 N-Bromsuccinimid und Cyclohexen	187
10.1.2.3 Gegenseitige Umwandlung von cis- und trans-Isomeren	188
10.2 Fragmentierungsreaktionen	189
10.2.1 Thiyl-Radikale RS·	190
10.2.2 Alkoxy-Radikale RR'R''CO·	190
10.2.3 Acyl-Radikale R—CO·	191
10.2.4 Acyloxy-Radikale RCO ₂ ·	192
10.2.5 Depolymerisation	193
10.2.6 Azoalkane R—N=N—R	194
10.3 Disproportionierungsreaktionen	196
10.4 Zusammenfassung	197

Register	199
----------	-----