

Reinhard Brückner

# Reaktionsmechanismen

Organische Reaktionen, Stereochemie,  
moderne Synthesemethoden

Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg • Berlin • Oxford

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Radikalische Substitutionsreaktionen am gesättigten C-Atom</b>	<b>1</b>
1.1	Vorzugsgeometrien und Bindungsverhältnisse in C-Radikalen, Carbenium-Ionen und Carbanionen	1
1.1.1	Vorzugsgeometrien	2
1.1.2	Bindungsverhältnisse	3
1.2	Stabilität von Radikalen	4
1.2.1	Reaktive Radikale	5
1.2.2	Unreaktive Radikale	8
1.3	Relativgeschwindigkeiten analoger Radikalreaktionen	9
1.3.1	Das Bell-Evans-Polanyi-Prinzip	9
1.3.2	Das Hammond-Postulat	11
1.4	Allgemeines zu radikalischen Substitutionsreaktionen: Kettenreaktionen	13
1.5	Radikal Starter	15
1.6	Radikalchemie von Alkylquecksilber(II)hydriden	16
1.7	Radikalische Halogenierung von Kohlenwasserstoffen	18
1.7.1	Einfach- und Mehrfachchlorierungen	18
1.7.2	Regioselektivität radikalischer Chlorierungen	21
1.7.3	Regioselektivität von radikalischen Bromierungen im Vergleich zu Chlorierungen	23
1.7.4	Geschwindigkeitsgesetz radikalischer Halogenierungen, Reaktivitäts-/Selektivitäts-Prinzip	25
1.7.5	Chemoselektivität von radikalischen Bromierungen	27
1.8	Autoxidationen	30
1.9	Defunktionalisierungen über radikalische Substitutionsreaktionen	32
1.9.1	Einfache Defunktionalisierungen	32
1.9.2	Defunktionalisierung über 5-Hexenylradikale: Konkurrierende Fünfringbildung	35
<b>2</b>	<b>Nucleophile Substitutionsreaktionen am gesättigten C-Atom</b>	<b>38</b>
2.1	Nucleophile und Elektrophile; Abgangsgruppen	38
2.2	Gute und schlechte Nucleophile	40
2.3	Abgangsgruppen und Qualität von Abgangsgruppen	42
2.4	S <sub>N</sub> 2-Reaktionen - Kinetische und stereochemische Analyse; Substituenteneffekte auf die Reaktivität	45
2.4.1	Energieprofil und Geschwindigkeitsgesetz von S <sub>N</sub> 2-Reaktionen; Reaktionsordnung	45
2.4.2	Stereochemie von S <sub>N</sub> 2-Substitutionen	46
2.4.3	Ein verfeinertes Übergangszustands-Modell für die S <sub>N</sub> 2-Reaktion; Kreuzungsexperiment und endocyclischer Restriktionstest	47
2.4.4	Substitutionseffekte auf die S <sub>N</sub> 2-Reaktivität	51

2.5	$S_N1$ -Reaktionen - Kinetische und stereochemische Analyse; Substituenteneffekte auf die Reaktivität	53
2.5.1	Energieprofil und Geschwindigkeitsgesetz von $S_N1$ -Reaktionen; Bodensteinsches Quasistationaritätsprinzip	53
2.5.2	Stereochemie von $S_N1$ -Reaktionen; Ionenpaare	56
2.5.3	Solvenseffekte auf die $S_N1$ -Reaktivität	58
2.5.4	Substituenteneffekte auf die $S_N1$ -Reaktivität	60
2.6	Wann erfolgen $S_N$ -Reaktionen am gesättigten C-Atom nach dem $S_N1$ - und wann nach dem $S_N2$ -Mechanismus?	64
2.7	Unimolekulare $S_N$ -Reaktionen, die nicht über die übliche Carbeniumion-Zwischenstufe verlaufen: Nachbargruppenbeteiligung	64
2.7.1	Voraussetzungen für und Merkmale von $S_N$ -Reaktionen mit Nachbargruppenbeteiligung	64
2.7.2	Geschwindigkeitserhöhung durch Nachbargruppenbeteiligung	66
2.7.3	Stereoselektivität durch Nachbargruppenbeteiligung	67
2.8	Präparativ nützliche $S_N2$ -Reaktionen: Alkylierungen	71
<b>3 Additionen an die olefinische C = C-Doppelbindung</b>		<b>77</b>
3.1	Die Begriffe <i>eis</i> - und <i>trans</i> -Addition	78
3.2	Vokabular I zu Stereochemie und Stereoselektiver Synthese	78
3.2.1	Isomerie, Diastereomere/Enantiomere, Chiralität	78
3.2.2	Chemoselektivität, Diastereoselektivität/Enantioselektivität, Stereospezifität/Stereokonvergenz	80
3.3	Additionen, die diastereoselektiv als <i>eis</i> -Additionen ablaufen	83
3.3.1	Eine dreiringbildende Cycloaddition	83
3.3.2	Mit einer Cycloaddition verwandte dreiringbildende Additionen an C=C-Doppelbindungen	85
3.3.3	Cw-Hydratisierung von Olefinen über die Reaktionsfolge Hydroborierung/Oxidation/Hydrolyse	87
3.3.4	Heterogen katalysierte Hydrierung	95
3.4	Enantioselektive <i>eis</i> -Additionen an C=C-Doppelbindungen	96
3.4.1	Vokabular II zur Stereochemie und Stereoselektiven Synthese: Topizität, Asymmetrische Synthese	97
3.4.2	Asymmetrische Hydroborierung von achiralen Olefinen	98
3.4.3	Gedankenexperiment I zur Hydroborierung chiraler Olefine mit chiralen Boranen: Gegenseitige kinetische Resolution	99
3.4.4	Gedankenexperimente II und III zur Hydroborierung chiraler Olefine mit chiralen Boranen: Reagenzkontrolle der Diastereoselektivität, matched/mismatched-Paare, doppelte Stereodifferenzierung	101
3.4.5	Gedankenexperiment IV zur Hydroborierung chiraler Olefine mit chiralen Dialkylboranen: Kinetische Racematspaltung	103
3.4.6	Katalytische Asymmetrische Synthese: Sharpless-Oxidationen von Allylalkoholen	104
3.5	Additionen, die diastereoselektiv als <i>fra/w</i> -Additionen ablaufen (Additionen über Onium-Zwischenstufen)	106
3.5.1	Addition von Brom	108

3.5.2	Bildung von Halogenhydrinen; Halogenlactonisierung und Halogenveretherung	108
3.5.3	Solvomercurierung von Olefinen - Hydratisierung von C=C-Doppelbindungen durch nachfolgende Reduktion	111
3.6	Additionen, die mechanismusbedingt ohne Stereokontrolle verlaufen oder verlaufen können	113
3.6.1	Additionen über Carbenium-Ion-Zwischenstufen	113
3.6.2	Additionen über „Carbanion“-Zwischenstufen	115
<b>4</b>	<b><math>\beta</math>-Eliminierungen</b>	<b>117</b>
4.1	Begriffliches und Konzeptionelles zu Eliminierungsreaktionen	117
4.1.1	Die Begriffe $\alpha$ -, $\beta$ - und 1, n-Eliminierung	117
4.1.2	Die Begriffe <i>syn</i> - und <i>anti</i> -Eliminierung	118
4.1.3	Wann sind stereogene <i>syn</i> - bzw. $\alpha$ / $\beta$ -selektive Eliminierungen stereoselektiv?	119
4.1.4	Bildung von regioisomeren Olefinen durch $\beta$ -Eliminierung: Saytzev- und Hofmann-Produkt(e)	121
4.1.5	Der synthetische Wert von Het'/Het <sup>2</sup> - verglichen mit H/Het-Eliminierungen	123
4.2	$\beta$ -Eliminierungen von H/Het über cyclische Übergangszustände	124
4.3	$\beta$ -Eliminierungen von H/Het über acyclische Übergangszustände: Die mechanistischen Alternativen	127
4.4	E2-Eliminierungen von H/Het und die E2/S <sub>N</sub> 2-Konkurrenz	128
4.4.1	Substrateffekte auf die E2/S <sub>N</sub> 2-Konkurrenz	128
4.4.2	Baseneffekte auf die E2/S <sub>N</sub> 2-Konkurrenz	130
4.4.3	Ein stereoelektronischer Effekt auf die E2/S <sub>N</sub> 2-Konkurrenz	131
4.4.4	Die Regioselektivität von E2-Eliminierungen	132
4.4.5	Eintopfreaktionen vom Alkohol zum Olefin	135
4.5	E1-Eliminierung von H/Het aus <i>R</i> <sub>ten</sub> -X und die E1/S <sub>N</sub> 2-Konkurrenz	136
4.5.1	Energieprofile und Geschwindigkeitsgesetze von E1-Eliminierungen	137
4.5.2	Die Regioselektivität von E1-Eliminierungen	140
4.5.3	E1-Eliminierungen in der Schutzgruppentechnik	141
4.6	E1 <sub>cb</sub> -Eliminierungen	143
4.6.1	Unimolekulare E1 <sub>cb</sub> -Eliminierungen: Energieprofil und Geschwindigkeitsgesetz	143
4.6.2	Nicht-unimolekulare E1 <sub>cb</sub> -Eliminierungen: Energieprofil und Geschwindigkeitsgesetz	144
4.6.3	E1 <sub>cb</sub> -Eliminierungen in der Schutzgruppentechnik	145
4.7	$\beta$ -Eliminierungen von Het'/Het <sup>2</sup>	147
4.7.1	Fragmentierung von $\beta$ -heterosubstituierten Organometall Verbindungen *	147
4.7.2	Julia-Lythgoe-Synthese von <i>trans</i> -Olefinen	148
4.7.3	Peterson-Olefinierung	149
4.7.4	Oxaphosphetan-Fragmentierung, letzter Teilschritt von Wittig- und Homer-Wadsworth-Emmons-Reaktion	149
4.7.5	Corey-Winter-Reaktion	151

<b>5</b>	<b>Substitutionsreaktionen an Aromaten</b>	153
5.1	Elektrophile aromatische Substitutionen über Wheland-Komplexe („Ar-S <sub>E</sub> -Reaktionen“)	153
5.1.1	Mechanismus: Substitution von H <sup>⊕</sup> oder (/wo-Substitution	153
5.1.2	Thermodynamische Aspekte von Ar-S <sub>E</sub> -Reaktionen	155
5.1.3	Kinetische Aspekte von Ar-S <sub>E</sub> -Reaktionen: Reaktivität und Regioselektivität bei der Umsetzung von Elektrophilen mit substituierten Benzolen	159
5.2	Ar-S <sub>E</sub> -Reaktionen über Wheland-Komplexe: Einzelreaktionen	165
5.2.1	Ar-Hal-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	165
5.2.2	Ar-SO <sub>3</sub> H-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	167
5.2.3	Ar-NO <sub>2</sub> -Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	169
5.2.4	Ar-N=N-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	170
5.2.5	Ar-Alkyl-Bindungsknüpfungen durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	172
5.2.6	Ar-C(OH)-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktionen und damit verknüpfte Folgereaktionen	178
5.2.7	Ar-C(=O)-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	179
5.2.8	Ar-C(=O)H-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	180
5.3	Elektrophile Substitutionsreaktionen an metallierten Aromaten	181
5.3.1	Elektrophile Substitutionsreaktionen in orto-lithiierten Benzol- und Naphthalinderivaten	182
5.3.2	Elektrophile Substitutionsreaktionen in Aryl-Grignard- und Aryllithiumverbindungen, die über Arylhalogenide zugänglich sind	184
5.3.3	Elektrophile Substitutionen an Arylboronsäuren und Arylboronsäureestern	186
5.4	Nucleophile Substitutionsreaktionen in Aryldiazoniumsalzen	188
5.5	Nucleophile Substitutionsreaktionen über Meisenheimer- Komplex-analoge Zwischenstufen	191
5.5.1	Mechanismus	191
5.5.2	Präparativ interessante Reaktionsbeispiele	192
5.5.3	Ein mechanistischer Sonderfall: Alkalischemelze von Arylsulfonaten	195
5.6	Nucleophile aromatische Substitution über Arine, c/we-Substitution	195
<b>6</b>	<b>Nucleophile Substitutionsreaktionen (außer durch Enolate) am Carboxyl-Kohlenstoff</b>	197
6.1	C=O-haltige Substrate und ihre Reaktionsmöglichkeiten mit Nucleophilen	197
6.2	Mechanismus, Geschwindigkeitsgesetze und Geschwindigkeit von nucleophilen Substitutionsreaktionen am Carboxyl-Kohlenstoff	199
6.2.1	Mechanismus und Geschwindigkeitsgesetze von S <sub>N</sub> -Reaktionen am Carboxyl-Kohlenstoff	199
6.2.2	S <sub>N</sub> -Reaktionen am Carboxyl-Kohlenstoff: Der Einfluß der Resonanzstabilisierung der angegriffenen C=O-Doppelbindung auf die Reaktivität des Acylierungsmittels	205

6.2.3	S <sub>N</sub> -Reaktionen am Carboxyl-Kohlenstoff: Der Einfluß der Stabilisierung der Tetraeder-Zwischenstufe auf die Reaktivität	209
6.3	Carbonsäure(derivat)aktivierung	211
6.3.1	Aktivierung von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten in Gleichgewichtsreaktionen	211
6.3.2	Umwandlung von Carbonsäuren in isolierbare Acylierungsmittel	212
6.3.3	Vollständige in-situ-Aktivierung von Carbonsäuren	215
6.4	Ausgewählte S <sub>N</sub> -Reaktionen von Heteroatom-Nucleophilen am Carboxyl-Kohlenstoff	217
6.4.1	Hydrolyse von Estern	220
6.4.2	Lactonbildung aus Hydroxycarbonsäuren	223
6.4.3	Knüpfen von Peptidbindungen	227
6.4.4	S <sub>N</sub> -Reaktionen von Heteroatom-Nucleophilen an Kohlensäurederivaten	229
6.5	S <sub>N</sub> -Reaktionen von Hydridüberträgern, Metallorganyle und Heteroatom-stabilisierten „Carbanionen“ am Carboxyl-Kohlenstoff	232
6.5.1	Wann gelingen reine Acylierungen, wann entstehen gleich Alkohole?	232
6.5.2	Acylierung von hydridübertragenden Reagenzien: Reduktion von Carbonsäurederivaten zu Aldehyden	236
6.5.3	Acylierung von metallorganischen Verbindungen und Heteroatom-stabilisierten „Carbanionen“: Synthese von Ketonen	237
<b>7</b>	<b>Additionen von Heteroatom-Nucleophilen an Heterocumulene - Additionen von Heteroatom-Nucleophilen an Carbonylverbindungen und deren Folgereaktionen</b>	<b>241</b>
7.1	Additionen von Heteroatom-Nucleophilen an Heterocumulene	241
7.1.1	Mechanismus der Addition von Heteroatom-Nucleophilen an Heterocumulene	241
7.1.2	Beispiele zur Addition von Heteroatom-Nucleophilen an Heterocumulene	242
7.2	Additionen von Heteroatom-Nucleophilen an Carbonylverbindungen	248
7.2.1	Zur Gleichgewichtslage bei Additionsreaktionen von Heteroatom-Nucleophilen an Carbonylverbindungen	248
7.2.2	Halbacetalbildung	250
7.2.3	Oligomerisierung/Polymerisation von Carbonylverbindungen	255
7.3	Addition von Heteroatom-Nucleophilen an Carbonylverbindung in Kombination mit nachfolgenden S <sub>N</sub> 1-Reaktionen: Acetalisierungen	256
7.3.1	Mechanismus	256
7.3.2	Bildung von <i>0,0</i> -Acetalen	257
7.3.3	Bildung von <i>S</i> <sup>Λ</sup> <i>S</i> -Acetalen	263
7.3.4	Bildung von <i>N,N</i> -Acetalen	264
7.4	Addition von Stickstoffnucleophilen an Carbonylverbindungen in Kombination mit nachfolgenden E1-Eliminierungen: Kondensationsreaktionen von Stickstoff-Nucleophilen mit Carbonylverbindungen	266

<b>8</b>	<b>Addition von H-Nucleophilen und von Metallorganyle an Carbonylverbindungen</b>	271
8.1	Geeignete H-Nucleophile und Metallorganyle und Überblick über die Struktur von Metallorganyle	271
8.2	Chemoselektivität der Addition von H-Nucleophilen an Carbonylverbindungen	273
8.3	Diastereoselektivität der Addition von H-Nucleophilen an Carbonylverbindungen	275
8.3.1	Diastereoselektivität der Addition von H-Nucleophilen an cyclische Ketone	276
8.3.2	Diastereoselektivität der Addition von H-Nucleophilen in <i>cn</i> -chirale acyclische Carbonylverbindungen	278
8.3.3	Diastereoselektivität der Addition von H-Nucleophilen an $\beta$ -chirale acyclische Carbonylverbindungen	287
8.4	Enantioselektive Addition von H-Nucleophilen an Carbonylverbindungen	288
8.5	Addition von Metallorganyle an Carbonylverbindungen	292
8.5.1	Einfache Additionsreaktionen von Metallorganyle	292
8.5.2	Enantioselektive Addition von Zinkorganyle an Carbonylverbindungen; chirale Verstärkung	297
8.5.3	Diastereoselektive Addition von Metallorganyle an Carbonylverbindungen	299
8.6	1,4-Additionen von Organometallverbindungen an $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone	302
<b>9</b>	<b>Umsetzung von Yliden mit gesättigten oder <math>\alpha,\beta</math>-ungesättigten Carbonylverbindungen</b>	307
9.1	Ylide/Ylene	307
9.2	Umsetzungen von <i>S</i> -Yliden mit gesättigten Carbonylverbindungen oder mit Michael-Akzeptoren: Dreiringbildung	309
9.2.1	Bildungsmechanismus von Cyclopropanen und Epoxiden	309
9.2.2	Stereoselektivität und Regioselektivität der Dreiringbildung aus <i>S</i> -Yliden	310
9.3	Kondensation von <i>P</i> -Yliden mit Carbonylverbindungen: Wittig-Reaktion	313
9.3.1	Nomenklatur und Darstellung von <i>P</i> -Yliden	313
9.3.2	Mechanismus der Wittig-Reaktion	314
9.4	Homer- Wadsworth-Emmons-Reaktion	319
9.4.1	Homer- Wadsworth-Emmons-Reaktionen mit achiralen Reaktanden	319
9.4.2	Homer-Wittig-Emmons-Reaktionen zwischen chiralen Reaktanden - ein Potpourri stereochemischer Besonderheiten ..	322
<b>10</b>	<b>Chemie der Alkalimetall-Enolate</b>	331
10.1	Grundlagen	331
10.1.1	Formelschreibweise und Struktur von Enolaten	331

10.1.2	Darstellung von Enolaten durch Deprotonierung	334
10.1.3	Andere Methoden der Enolat-Erzeugung	343
10.1.4	Überblick über Reaktionen von Elektrophilen mit Enolaten und die dabei auftretende Ambidoselektivität	345
10.2	Alkylierung von quantitativ vorliegenden Enolaten und Aza-Enolaten: Kettenverlängernde Synthese von Carbonylverbindungen und Carbonsäurederivaten	347
10.2.1	Kettenverlängernde Synthese von Carbonylverbindungen	348
10.2.2	Kettenverlängernde Synthese von Carbonsäurederivaten	355
10.3	Hydroxyalkylierung von Enolaten mit Carbonylverbindungen („Aldoladdition“): Synthese von $\beta$ -Hydroxyketonen und $\beta$ -Hydroxyestern	361
10.3.1	Triebkraft von Aldolreaktionen und die sich daraus ergebende Produktpalette	362
10.3.2	Stereokontrolle	363
10.4	Kondensation von Enolaten mit Carbonylverbindungen: Synthese von Michael-Systemen	368
10.4.1	Aldolkondensation	368
10.4.2	Knoevenagel-Reaktion	372
10.4.3	Eine Knoevenagel-Reaktion „mit Pfiff“	374
10.5	Acylierung von Enolaten	376
10.5.1	Acylierung von Esterenolaten	376
10.5.2	Acylierung von Ketonenolaten	380
10.6	Michael-Addition von Enolaten	382
10.6.1	Einfache Michael-Additionen	382
10.6.2	Tandemreaktionen aus Michael-Addition und Folgereaktionen	384
<b>11</b>	<b>Umlagerungen</b>	<b>387</b>
11.1	Nomenklatur sigmatroper Verschiebungen	387
11.2	Molekulare Ursachen für das Auftreten von [1,2]-Umlagerungen	388
11.3	[1,2]-Umlagerungen in Spezies mit Valenzelektronensextett	390
11.3.1	[1,2]-Umlagerungen in Carbenium-Ionen	390
11.3.2	[1,2]-Umlagerungen in Carbenen oder Carbenoiden	404
11.4	[1,2]-Umlagerungen <i>ohne</i> Auftreten eines Sextett-Intermediats	408
11.4.1	Hydroperoxid-Umlagerungen	409
11.4.2	Baeyer-Villiger-Umlagerungen	410
11.4.3	Oxidation von Organoborverbindungen	412
11.4.4	Beckmann-Umlagerung	414
11.4.5	Curtius-Abbau	415
11.5	Claisen-Umlagerung	416
11.5.1	Klassische Claisen-Umlagerung	416
11.5.2	Claisen-Ireland-Umlagerung	418
<b>12</b>	<b>Thermische Cycloadditionen</b>	<b>425</b>
12.1	Triebkraft und Durchführbarkeit von einstufigen [2+4]- und [2 + 2]-Cycloadditionen	425



12.2	Übergangszustände von ausgewählten einstufigen [2+4]- und [2 + 2]-Cycloadditionen	426
12.2.1	Stereostruktur der Übergangszustände von einstufigen [2+4]-Additionen	426
12.2.2	Grenzorbital-Wechselwirkungen in den Übergangszuständen einstufiger [2+4]-Cycloadditionen	427
12.2.3	Grenzorbital-Wechselwirkungen im Übergangszustand der unbekanntesten einstufigen Cycloaddition von Olefinen oder Alkinen an Olefine	433
12.2.4	Grenzorbital-Wechselwirkungen im Übergangszustand von einstufigen [2 + 2]-Cycloadditionen mit Ketenen	434
12.3	Diels-Alder-Reaktionen	436
12.3.1	Stereoselektivität von Diels-Alder-Reaktionen	436
12.3.2	Substituenteneffekte auf die Geschwindigkeit von Diels-Alder-Reaktionen	441
12.3.3	Orientierungselektivität von Diels-Alder-Reaktionen	444
12.3.4	Einfache Diastereoselektivität von Diels-Alder-Reaktionen	447
12.4	[2 + 2]-Cycloadditionen mit Dichlorketen	449
12.5	1,3-dipolare Cycloadditionen	451
12.5.1	1,3-Dipole	451
12.5.2	Grenzorbital-Wechselwirkungen im Übergangszustand von einstufigen 1,3-dipolaren Cycloadditionen; Sustmann-Klassifizierung	452
12.5.3	1,3-dipolare Cycloadditionen von Diazoalkanen	454
12.5.4	1,3-dipolare Cycloadditionen von Nitriloxiden	457
12.5.5	1,3-dipolare Cycloadditionen und 1,3-dipolare Cycloreversion als Teilschritte der Ozonolyse von Olefinen	459
12.5.6	Eine trickreiche 1,3-dipolare Cycloaddition von anorganischem Azid	461
<b>13</b>	<b>Übergangsmetall-vermittelte Alkenylierungen, Arylierungen und Alkinylierungen</b>	463
13.1	Alkenylierung und Arylierung von Kupfer-gebundenen Organylresten	464
13.2	Alkenylierung und Arylierung von Grignard-Verbindungen	466
13.3	Palladium-katalysierte Alkenylierungen und Arylierungen von Organometallverbindungen	469
13.3.1	Eine Vorbemerkung: Darstellung von isomerenreinen Halogenolefinen und Alkenylboronsäurederivaten, wichtigen Bausteinen für Palladium-vermittelte C,C-Kupplungen	469
13.3.2	Alkenylierung und Arylierung von Bor-gebundenen Organylresten	472
13.3.3	Alkenylierung und Arylierung von Zink-gebundenen funktionalisierten Organylresten	~ 477
13.3.4	Alkenylierung und Arylierung von Cu-Acetylen	478
13.4	Alkinylierung von Cu-Acetylen	480
13.5	Heck-Reaktionen	481

<b>14</b>	<b>Oxidationen und Reduktionen</b>	485
14.1	Oxidationszahlen in organisch-chemischen Verbindungen und organisch-chemische Redoxreaktionen	485
14.2	Querverweise auf Redoxreaktionen, die bereits in den Kapiteln 1-13 besprochen wurden	490
14.3	Oxidationen	494
14.3.1	Oxidationen in der Reihe Alkohol —* Aldehyd -*~ Carbonsäure	494
14.3.2	Oxidative Spaltungen	501
14.3.3	Oxidationen an Heteroatomen	511
14.4	Reduktionen	514
14.4.1	Reduktionen $R_{s/}, -X - * - R_{s;y} - H$ oder $R_{sp}, -X - * - R_{sp}, -M$	514
14.4.2	Einelektronenreduktion von Carbonylverbindungen und Estern; reduktive Kupplung	520
14.4.3	Reduktionen von Carbonsäurederivaten zu Alkoholen oder Aminen	525
14.4.4	Reduktion von Carbonsäurederivaten zu Aldehyden	530
14.4.5	Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen	530
14.4.6	Reduktion von Carbonylverbindungen zu Kohlenwasserstoffen	530
14.4.7	Hydrierung von Olefinen	535
14.4.8	Reduktion von Aromaten und Alkinen	540
	<b>Namen- und Sachverzeichnis</b>	545
	<b>Ausgangsmaterialien, Reagenzien, Zielmoleküle</b>	561