

Peter Sykes

Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie

Eine Einführung

Mit einem Geleitwort von Lord A. R. Todd

Übersetzt von
Hans F. Ebel und Henning Hopf

9., überarbeitete Auflage



Inhalt

- 1 Struktur, Reaktivität und Mechanismus 1**
 - 1.1 Atomorbitale 1
 - 1.2 Hybridisierung 4
 - 1.3 Die Bindungen in Kohlenstoffverbindungen 6
 - 1.3.1 Einfachbindung zwischen Kohlenstoffatomen 7
 - 1.3.2 Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen 9
 - 1.3.3 Dreifachbindung zwischen Kohlenstoffatomen 11
 - 1.3.4 Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen 12
 - 1.3.5 Konjugation 13
 - 1.3.6 Benzol und der aromatische Zustand 16
 - 1.3.7 Notwendige Bedingungen der Delokalisierung 22
 - 1.4 Trennung und Bildung von Bindungen 24
 - 1.5 Faktoren, welche die Elektronendichte in Bindungen und an einzelnen Atomen bestimmen 25
 - 1.5.1 Induktive und Feldeffekte 25
 - 1.5.2 Konjugativer Effekt 27
 - 1.5.3 Zeitabhängige Effekte 29
 - 1.5.4 Hyperkonjugation 30
 - 1.6 Sterische Effekte 31
 - 1.7 Klassifizierung der Reagenzien 34
 - 1.8 Reaktionstypen 36
- 2 Energetik und Kinetik von Reaktionsmechanismen und ihre Untersuchung 39**
 - 2.1 Die Energiebilanz chemischer Reaktionen 39
 - 2.2 Kinetik von Reaktionen 43
 - 2.2.1 Reaktionsgeschwindigkeit und die Freie Aktivierungsenthalpie 44
 - 2.2.2 Kinetik und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt 45
 - 2.2.3 Kinetische und thermodynamische Kontrolle 49
 - 2.3 Untersuchung des Reaktionsmechanismus 50
 - 2.3.1 Zusammensetzung der Produkte 50
 - 2.3.2 Kinetik 52
 - 2.3.3 Isotopie-Effekte und Isotopenmarkierung 53

XII *Inhalt*

2.3.4	Zwischenprodukte	57
2.3.5	Stereochemische Kriterien	59
3	Die Stärke von Säuren und Basen	61
3.1	Säuren	62
3.1.1	Der pK_a -Wert	62
3.1.2	Die Ursachen der Acidität organischer Verbindungen	63
3.1.3	Lösungsmitteleinfluß	64
3.1.4	Einfache aliphatische Säuren	65
3.1.5	Substituierte aliphatische Säuren	68
3.1.6	Phenole	69
3.1.7	Aromatische Carbonsäuren	70
3.1.8	Dicarbonsäuren	72
3.1.9	Temperaturabhängigkeit des pK_a -Wertes	74
3.2	Basen	74
3.2.1	pK_b , pK_{BH^+} und pK_a	74
3.2.2	Aliphatische Basen	76
3.2.3	Aromatische Basen	79
3.2.4	Heterocyclische Basen	83
3.3	Säure-Base-Katalyse	85
3.3.1	Spezifische und allgemeine Säurekatalyse	86
3.3.2	Spezifische und allgemeine Basekatalyse	87
4	Nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom	89
4.1	Beziehungen zwischen Kinetik und Reaktionsmechanismus	89
4.2	Lösungsmittelleffekte	93
4.3	Einflüsse der Molekülstruktur	94
4.4	Stereochemische Konsequenzen des Reaktionsmechanismus	101
4.4.1	Der S_N2 -Mechanismus	102
4.4.2	Die Bestimmung der relativen Konfiguration	102
4.4.3	Der S_N1 -Mechanismus	105
4.4.4	Der mechanistische Grenzbereich	106
4.4.5	Der S_{Ni} -Mechanismus	108
4.4.6	Nachbargruppeneffekte	109
4.5	Die Wirkung der eintretenden und abgehenden Gruppen	112
4.5.1	Die eintretende Gruppe	112
4.5.2	Die abgehende Gruppe	114
4.6	Andere nucleophile Substitutionen	116

5	Carbokationen, Stickstoff- und Sauerstoffatome mit Elektronenmangel und ihre Reaktionen	119
5.1	Methoden zur Bildung von Carbokationen	119
5.1.1	Heterolytische Spaltung neutraler Verbindungen	119
5.1.2	Anlagerung von Kationen an neutrale Moleküle	120
5.1.3	Aus anderen Kationen	122
5.2	Stabilität und Struktur von Carbokationen	122
5.3	Die Reaktionen von Carbokationen	125
5.4	Die Umlagerung von Carbokationen	127
5.4.1	Umlagerungen ohne Veränderung des Kohlenstoffgerüsts	127
5.4.2	Umlagerungen mit Veränderung des Kohlenstoffgerüsts	129
5.4.3	Stereochemie der Umlagerungen	134
5.4.4	Wolff-Umlagerung	137
5.5	Diazonium-Kationen	138
5.6	Wanderung zu Stickstoffatomen mit Elektronenmangel	141
5.6.1	Die Reaktionen nach Hofmann, Curtius, Lossen und Schmidt	141
5.6.2	Beckmann-Umlagerung	143
5.7	Wanderung zu Sauerstoffatomen mit Elektronenmangel	147
5.7.1	Die Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen	147
5.7.2	Umlagerung von Peroxiden	148
6	Elektrophile und nucleophile Substitution an aromatischen Systemen	151
6.1	Elektrophiler Angriff am Benzol, π - und σ -Komplexe	151
6.2	Nitrierung	154
6.3	Halogenierung	159
6.4	Sulfonierung	161
6.5	Friedel-Crafts-Reaktionen	162
6.5.1	Alkylierung	162
6.5.2	Acylierung	165
6.6	Die Azokupplung	168
6.7	Der Einfluß von Erstsubstituenten auf die Zweit-substitution	172
6.7.1	Elektronische Effekte von Y	173
6.7.2	Partielle Geschwindigkeitsfaktoren und Selektivität	180
6.7.3	Das o/p-Verhältnis	183
6.7.4	Ipsso-Substitution	185
6.8	Kinetische und thermodynamische Kontrolle	188
6.9	Die elektrophile Substitution anderer aromatischer Systeme	189

6.10	Nucleophiler Angriff an aromatischen Systemen	193
6.10.1	Substitution von Wasserstoff	193
6.10.2	Die Substitution anderer Atome als Wasserstoff	195
6.10.3	Substitution über Dehydroaromaten (Arine)	201
7	Elektrophile und nucleophile Additionen an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen	205
7.1	Die Addition von Halogenen	205
7.2	Der Einfluß von Substituenten auf die Additions geschwindigkeit	210
7.3	Die Orientierung der Addition	212
7.4	Weitere Additionsreaktionen	214
7.4.1	Die Anlagerung weiterer Halogen-Derivate	214
7.4.2	Die Hydratisierung	215
7.4.3	Die Addition von Carbokationen an Doppelbindungen	217
7.4.4	Die Hydroxylierung	218
7.4.5	Die Hydrierung	220
7.4.6	Die Ozonolyse	222
7.5	Die Addition an konjugierte Diene	225
7.5.1	Elektrophile Additionen	226
7.5.2	Die Diels-Alder-Addition (Dien-Synthese)	228
7.6	Nucleophile Additionsreaktionen	230
7.6.1	Die Cyanethylierung	231
7.6.2	Die Michael-Reaktion	231
7.6.3	Die Addition an α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen	232
8	Nucleophile Additionen an Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen	237
8.1	Struktur und Reaktionsfähigkeit	238
8.2	Einfache Additionsreaktionen	241
8.2.1	Die Hydratisierung	241
8.2.2	Die Addition von Alkoholen	243
8.2.3	Die Addition von Thiolen	245
8.2.4	Die Addition von Blausäure (Cyanhydrin-Bildung)	246
8.2.5	Die Anlagerung von Bisulfit und anderen Ionen	248
8.2.6	Reaktionen mit Hydrid-Ionen	249
8.2.6.1	Ionen komplexer Metallhydride	249
8.2.6.2	Die Meerwein-Ponndorf-Reaktion	250
8.2.6.3	Die Cannizzaro-Reaktion	252
8.2.7	Der Angriff von Elektronen auf die Carbonylgruppe	253

8.3	Additions/Eliminierungs-Reaktionen – Die Addition von Ammoniak und seinen Derivaten	255
8.4	Die Addition von Carbanionen und Verbindungen mit negativ polarisierten Kohlenstoffatomen	258
8.4.1	Die Addition von Grignard-Reagenzien	258
8.4.2	Die Addition von Acetylid-Ionen	260
8.4.3	Die Addition von Carbanionen	260
8.4.4	Die Aldolreaktion	261
8.4.5	Reaktionen mit Nitroalkanen	264
8.4.6	Die Perkin-Reaktion	265
8.4.7	Knoevenagel- und Stobbe-Reaktion	266
8.4.8	Die Claisensche Esterkondensation	267
8.4.9	Die Benzoinkondensation	270
8.4.10	Die Benzilsäure-Umlagerung	271
8.4.11	Die Wittig-Reaktion	272
8.5	Die Stereochemie der Addition an Carbonylverbindungen	273
8.6	Additions/Eliminierungs-Reaktionen von Carbonsäurederivaten	276
8.6.1	Die Addition von Grignard-Reagenzien	278
8.6.2	Die Anlagerung weiterer nucleophiler Verbindungen	279
8.6.3	Säurekatalysierte Reaktionen	281
8.7	Additionsreaktionen bei Nitrilen	286
9	Eliminierungen	287
9.1	Die 1,2- oder β -Eliminierung	287
9.2	Der E1-Mechanismus	289
9.3	Der E1cB-Mechanismus	291
9.4	Der E2-Mechanismus	293
9.4.1	Stereoselektivität in E2-Eliminierungen	296
9.4.2	Die Orientierung bei E2-Reaktionen: Eliminierung nach Saytzeff und Hofmann	298
9.5	Die Konkurrenz von Eliminierung und Substitution	303
9.6	Der Einfluß aktivierender Gruppen	306
9.7	Weitere 1,2-Eliminierungen	308
9.8	1,1-Eliminierungen (α -Eliminierungen)	310
9.9	Pyrolytische CIS-Eliminierungen	313
10	Carbanionen und ihre Reaktionen	317
10.1	Die Bildung von Carbanionen	317
10.2	Die Stabilität von Carbanionen	320

XVI *Inhalt*

- 10.3 Stereochemie von Carbanionen 323
- 10.4 Carbanionen und Tautomerie 325
- 10.4.1 Der Mechanismus der prototropen Umlagerung 326
- 10.4.2 Geschwindigkeit und Struktur 328
- 10.4.3 Struktur und Gleichgewichtslage 330
- 10.5 Reaktionen von Carbanionen 333
- 10.5.1 Additionsreaktionen 334
- 10.5.2 Eliminierungsreaktionen 335
- 10.5.3 Substitutionsreaktionen 338
- 10.5.4 Umlagerungen 342
- 10.5.5 Oxidationsreaktionen 346
- 10.5.6 Halogenierung von Ketonen 347

- 11 **Radikale und ihre Reaktionen 351**
- 11.1 Einführung 351
- 11.2 Darstellung von Radikalen 355
- 11.2.1 Photochemische Spaltung 355
- 11.2.2 Thermische Spaltung 357
- 11.2.3 Redox-Reaktionen 359
- 11.3 Der Nachweis von Radikalen 361
- 11.4 Gestalt und Struktur von Radikalen 364
- 11.5 Reaktionen von Radikalen 368
- 11.5.1 Additionsreaktionen 368
- 11.5.1.1 Die Halogenaddition 368
- 11.5.1.2 Die Addition von Bromwasserstoff 372
- 11.5.1.3 Andere Additionsreaktionen 376
- 11.5.1.4 Die Vinylpolymerisation 377
- 11.5.2 Substitutionsreaktionen 380
- 11.5.2.1 Halogenierung 381
- 11.5.2.2 Autoxidation 387
- 11.5.2.3 Aromatische Substitutionsreaktionen 390
- 11.5.3 Umlagerungsreaktionen 395
- 11.6 Diradikale 398

- 12 **Orbitalsymmetrie-kontrollierte Reaktionen 401**
- 12.1 Einleitung 401
- 12.2 Vorzeichen und Symmetrie von Orbitalen 403
- 12.3 Elektrocyclische Reaktionen 407
- 12.4 Cycloadditionen 411
- 12.4.1 Die Diels-Alder-Addition 412

12.4.2	1,3-Dipolare Cycloadditionen	415
12.5	Sigmatrope Umlagerungen	416
12.5.1	Wasserstoffverschiebungen	416
12.5.2	Kohlenstoffverschiebungen	419
13	Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen	423
13.1	Einführung	423
13.2	Die ersten Hammett-Beziehungen	423
13.3	Die Hammett-Gleichung	426
13.3.1	Ableitung der Hammett-Gleichung	426
13.3.2	Die Substituentenkonstante σ	427
13.3.3	Die Reaktionskonstante ρ	429
13.3.4	Physikalische Bedeutung von σ und ρ	430
13.3.5	Direkt-Konjugation, σ^- und σ^+	435
13.3.6	Die Gleichung von Yukawa und Tsuno	439
13.4	Anwendungen von Hammett-Diagrammen	441
13.4.1	Berechnung von k - und K -Werten	441
13.4.2	Abweichungen von der Linearität	442
13.4.3	Abweichungen nach höheren Geschwindigkeitskonstanten	443
13.4.3.1	Die Acetolyse der 3-Aryl-2-butylbrosylate	443
13.4.3.2	Hydrolyse von substituierten Benzoesäureestern in Schwefelsäure	446
13.4.4	Abweichungen nach niedrigeren Geschwindigkeitskonstanten	449
13.5	Sterische Effekte	452
13.5.1	Die Taft-Gleichung	453
13.5.2	Die sterischen Parameter, E_s und δ	455
13.6	Lösungsmittelleffekte	458
13.6.1	Variation von ρ mit dem Lösungsmittel	458
13.6.2	Die Grunwald-Winstein-Gleichung	459
13.6.3	Dimroths E_T -Parameter	462
13.7	Spektroskopische Korrelationen	463
13.8	Thermodynamische Zusammenhänge	465

Weiterführende Literatur 469**Register** 475