

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

<b>1</b>	<b>Struktur, Reaktivität und Mechanismus</b>	<b>1</b>
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
<b>2</b>	<b>Energetik und Kinetik von Reaktionsmechanismen und ihre Untersuchung</b>	<b>39</b>
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 Lösungsmiteleinfluß 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 Lösungsmiteffekte 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,  $\pi$ - und  $\sigma$ -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 Erstsубstituenten auf die Zweitsubstitution 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 *Ips*o-Substitution 185
  - 6.8 Kinetische und thermodynamische Kontrolle 188
  - 6.9 Die elektrophile Substitution anderer aromatischer Systeme 189

XIV     *Inhalt*

- 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  $\alpha$ ,  $\beta$ -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  $\beta$ -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 ( $\alpha$ -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

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
<b>11</b>	<b>Radikale und ihre Reaktionen</b>	<b>351</b>
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
<b>12</b>	<b>Orbitalsymmetrie-kontrollierte Reaktionen</b>	<b>401</b>
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	<b>Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen</b>	<b>423</b>
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 $\sigma$	427
13.3.3	Die Reaktionskonstante $\rho$	429
13.3.4	Physikalische Bedeutung von $\sigma$ und $\rho$	430
13.3.5	Direkt-Konjugation, $\sigma^-$ und $\sigma^+$	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-butylobrosylate	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 $\delta$	455
13.6	Lösungsmittelleffekte	458
13.6.1	Variation von $\rho$ 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