

*Ian Fleming*

# **Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen**

Übersetzt von Joachim Podlech



**WILEY-  
VCH**

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

## Inhaltsverzeichnis

### Vorwort XIII

|          |   |          |
|----------|---|----------|
| <b>1</b> | <b>Molekülorbitaltheorie</b>                                | <b>1</b> |
| 1.1      | Die Atomorbitale des Wasserstoffatoms                       | 1        |
| 1.2      | Aus Wasserstoffatomen aufgebaute Moleküle                   | 2        |
| 1.2.1    | Das H <sub>2</sub> -Molekül                                 | 2        |
| 1.2.2    | Das H <sub>3</sub> -Molekül                                 | 8        |
| 1.2.3    | Das H <sub>4</sub> <sup>+</sup> -„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- $\sigma$ und $\pi$ -Bindungen: Ethan                   | 21       |
| 1.3.6    | C=C- $\pi$ -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 $\sigma$ -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- $\sigma$ -Bindungen                                    | 52       |
| 1.7.3    | C—M- $\sigma$ -Bindungen                                    | 55       |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 1.7.4    | C=O- $\pi$ -Bindungen   | 57        |
| 1.7.5    | Heteroaromatische Systeme   | 60        |
| 1.8      | Das Tau-Bindungsmodell  | 61        |
| 1.9      | Spektroskopische Methoden   | 62        |
| 1.9.1    | Ultraviolett-spektroskopie (UV/Vis-Spektroskopie)                 | 62        |
| 1.9.2    | Photoelektronenspektroskopie                                      | 63        |
| 1.9.3    | Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)                 | 64        |
| 1.9.4    | Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR-Spektroskopie)           | 66        |
| <b>2</b> | <b>Strukturen organischer Verbindungen</b>                        | <b>69</b> |
| 2.1      | Der Einfluss der $\pi$ -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      | $\sigma$ -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 $\pi$ -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 $\pi$ -Systemen           | 96        |
| 2.3.1.1  | Eine $\pi$ -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 $\sigma$ -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··· $\pi$ -Bindungen 108
    - 2.4.1.4 C—H··· $\pi$ -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  $\pi$ – $\pi$ -Wechselwirkungen und  $\pi$ -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  $\alpha$ -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

- 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  $\alpha,\beta$ -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  $\pi$ -Bindung 185
      - 5.1.3.1 Nukleophiler Angriff an einer  $\pi$ -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  $\pi$ -Bindung an eine zweite  $\pi$ -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

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 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        |
| <b>7</b> | <b>Radikalreaktionen</b>  | <b>319</b> |
| 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 $\pi$ -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- $\pi$ -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**