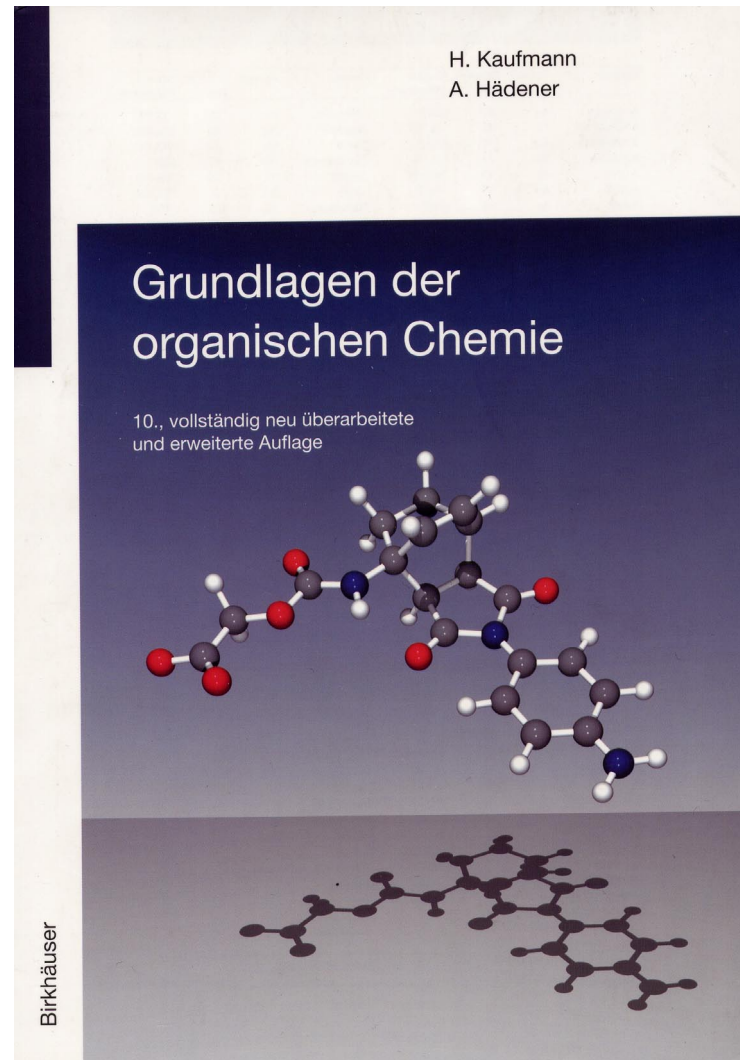


# Grundlagen der Organischen Chemie - Reaktionen



## 4. Reaktionstypen 73

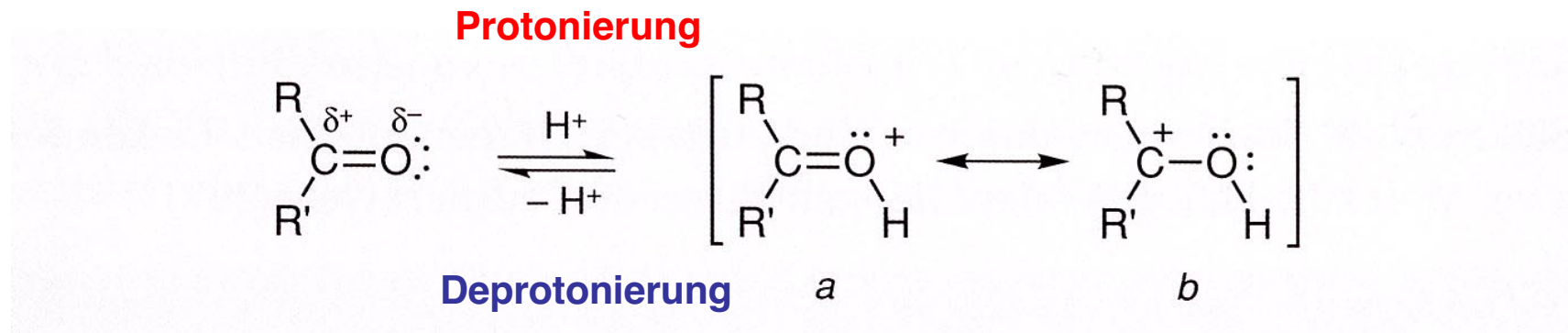
<b>4.1 Einleitung</b> .....	73
4.1.1 Reaktionsmechanismen .....	73
4.1.2 Formelmässige Darstellung von Reaktionsmechanismen .....	74
4.1.2.1 Radikalreaktionen .....	74
4.1.2.2 Polare Reaktionen .....	75
4.1.2.3 Intramolekulare und intermolekulare Reaktionen .....	75
4.1.3 Nucleophile und elektrophile Reagenzien .....	76
4.1.4 Substituenteneinflüsse: Induktive und mesomere Effekte .....	77
<b>4.2 Nucleophile Substitutionsreaktionen</b> .....	84
4.2.1 Kinetik der nucleophilen Substitution .....	86
4.2.2 Die S <sub>N</sub> 2-Reaktion .....	88
4.2.2.1 Stereochemie der S <sub>N</sub> 2-Reaktion .....	89
4.2.2.2 Struktur und Reaktivität .....	91
4.2.2.3 Qualität der nucleofugen Gruppe .....	91
4.2.2.4 Qualität des Nucleophils .....	93
4.2.2.5 Qualität des Lösungsmittels .....	94
4.2.3 Die S <sub>N</sub> 1-Reaktion .....	96
4.2.3.1 Stereochemie der S <sub>N</sub> 1-Reaktion .....	96
4.2.3.2 Struktur und Reaktivität .....	97
4.2.4 S <sub>N</sub> 1- und S <sub>N</sub> 2-Reaktionen im Vergleich .....	99
<b>4.3 Eliminierungsreaktionen</b> .....	100
4.3.1 Die E1-Reaktion .....	100
4.3.2 Die E2-Reaktion .....	101
4.3.3 Eliminierung und Substitution ab Konkurrenzreaktion ..	103
4.3.4 SAYTZEFF- und HOFMANN-Regeln .....	104

<b>4.4 Additionsreaktionen</b> .....	105
4.4.1 Die katalytische Hydrierung .....	106
4.4.2 Elektrophile Additionen an Doppelbindungen .....	109
4.4.2.1 Die Addition von Brom an Doppelbindungen .....	109
4.4.2.2 Die Addition von Verbindungen HX .....	111
4.4.2.3 Regioselektivität der HX-Addition .....	112
4.4.3 Elektrophile Additionen an Dreifachbindungen .....	113
4.4.4 Additionen an die Carbonylgruppe .....	114
4.4.5 Additionen an die Enolform von Carbonylverbindungen .....	117
4.4.6 Additionen an C=N-Doppel- und C≡N-Dreifachbindungen .....	117
4.4.7 1,2- und 1,4-Additionen bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen .....	119
<b>4.5 Additions-Eliminierungsreaktionen</b> .....	121
4.5.1 Ester .....	123
4.5.2 Aldolreaktion .....	123
4.5.3 Esterkondensation .....	127
<b>4.6 Die elektrophile aromatische Substitution</b> .....	129
4.6.1 Substitutionsregeln .....	135
4.6.2 Halogenierung von alkylsubstituierten aromatischen Verbindungen .....	141
4.6.3 Verhältnis zwischen <i>ortho</i> - und <i>para</i> -Substitution .....	141
4.6.4 Substitutionsreaktionen an mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen .....	142
4.6.5 Elektrophile Substitution an aromatischen Heterocyclen .....	143
<b>4.7 Die nucleophile aromatische Substitution</b> .....	145
<b>4.8 Oxidation und Reduktion</b> .....	148
4.8.1 Oxidationszahlen .....	148
4.8.2 Stöchiometrie .....	152
4.8.3 Oxidationen .....	153
4.8.3.1 Oxidationen mit Chromsäure .....	153
4.8.3.2 Epoxidierung von Alkenen .....	156
4.8.3.3 Hydroxylierung von Alkenen .....	157
4.8.3.4 Ozonisierung von Alkenen .....	157

4.8.3	Glykolspaltung	158
4.8.4	<b>Reduktionen</b>	158
	Katalytische Hydrierung	158
	Reduktion mit Metallen	158
	Reduktion mit komplexen Metallhydriden	159
	Methoden zur Reduktion von Carbonylgruppen zu Methylengruppen	165
<b>4.9</b>	<b>Elektrocyclische Reaktionen</b>	166
<b>4.10</b>	<b>Radikalreaktionen</b>	170
4.10.1	Bildung von Radikalen	170
4.10.2	Kettenreaktionen	171
4.10.3	Stabilität von Radikalen	172
4.10.4	Nachweis von Radikalreaktionen, Radikalfänger	173
4.10.5	Beispiele	174
<b>4.11</b>	<b>Polymerisationen</b>	177
4.11.1	Kationische Polymerisation	177
4.11.2	Anionische Polymerisation	178
4.11.3	Radikalische Polymerisation	179
4.11.4	Polymerisation mit ZIEGLER-Katalysatoren	180
4.11.5	Kondensationspolymerisation	180
4.11.6	Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften von Polymeren	182
<b>4.12</b>	<b>Photochemie</b>	184
4.12.1	Durch Licht angeregte Moleküle	184
4.12.2	Primärprozesse	186
4.12.3	Sensibilisatoren	188
4.12.4	Triplettlöcher	188
4.12.5	Quantenausbeuten	189
4.12.6	Beispiele	189
<b>4.13</b>	<b>Umlagerungen</b>	192
4.13.1	WAGNER-MEERWEIN-Umlagerungen	193
4.13.2	Die Pinakol-Pinakolon-Umlagerung	195
4.13.3	Die Allyl-Umlagerung	196
4.13.4	Die WOLFF-Umlagerung	197
4.13.5	Die Acylnitren-Isocyanat-Umlagerung	198

4.13.6	Die BECKMANN-Umlagerung	200
4.13.7	Die CRIEGEE-Umlagerung von Hydroperoxiden	201
<b>4.14</b>	<b>Fragmentierungen</b>	202
4.14.1	Spaltung von 1,3-Diolen	202
4.14.2	Fragmentierung von $\beta$ -Halogenketonen	203
4.14.3	Säurespaltung von $\beta$ -Diketonen	204
4.14.4	Konzertierte und schrittweise Fragmentierung	204
<b>4.15</b>	<b>Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen</b>	205
4.15.1	GRIGNARD-Reaktionen	206
	ZEREWITINOFF-Reaktion	207
	Umsetzung von GRIGNARD-Verbindungen mit Alkylhalogeniden	208
	Addition von GRIGNARD-Verbindungen an polarisierte Doppelbindungen	208
4.15.2	REFORMATZKY-Reaktionen	211
4.15.3	Cadmiumorganische Verbindungen	211
4.15.4	Lithiumorganische Verbindungen	212
<b>4.16</b>	<b>Übungen</b>	214
<b>5. Analytik</b>		221
<b>5.1</b>	<b>Elementaranalyse</b>	221
<b>5.2</b>	<b>Spektroskopische Methoden</b>	223
5.2.1	Massenspektrometrie	224
5.2.2	UV/VIS- und IR-Spektroskopie	226
5.2.3	Kernresonanzspektroskopie	229
<b>5.3</b>	<b>Übungen</b>	234
<b>6. Allgemeine Nomenklatur</b>		235
<b>6.1</b>	<b>Formelsprache</b>	235
<b>6.2</b>	<b>Die Nomenklatur nach IUPAC</b>	237

#### 4.4.4. Additionen an die Carbonylgruppe



- C=O Doppelbindung ist polarisiert
- Angriff von Elektrophilen (H<sup>+</sup>) am O
- Angriff von Nucleophilen am elektrophilen C

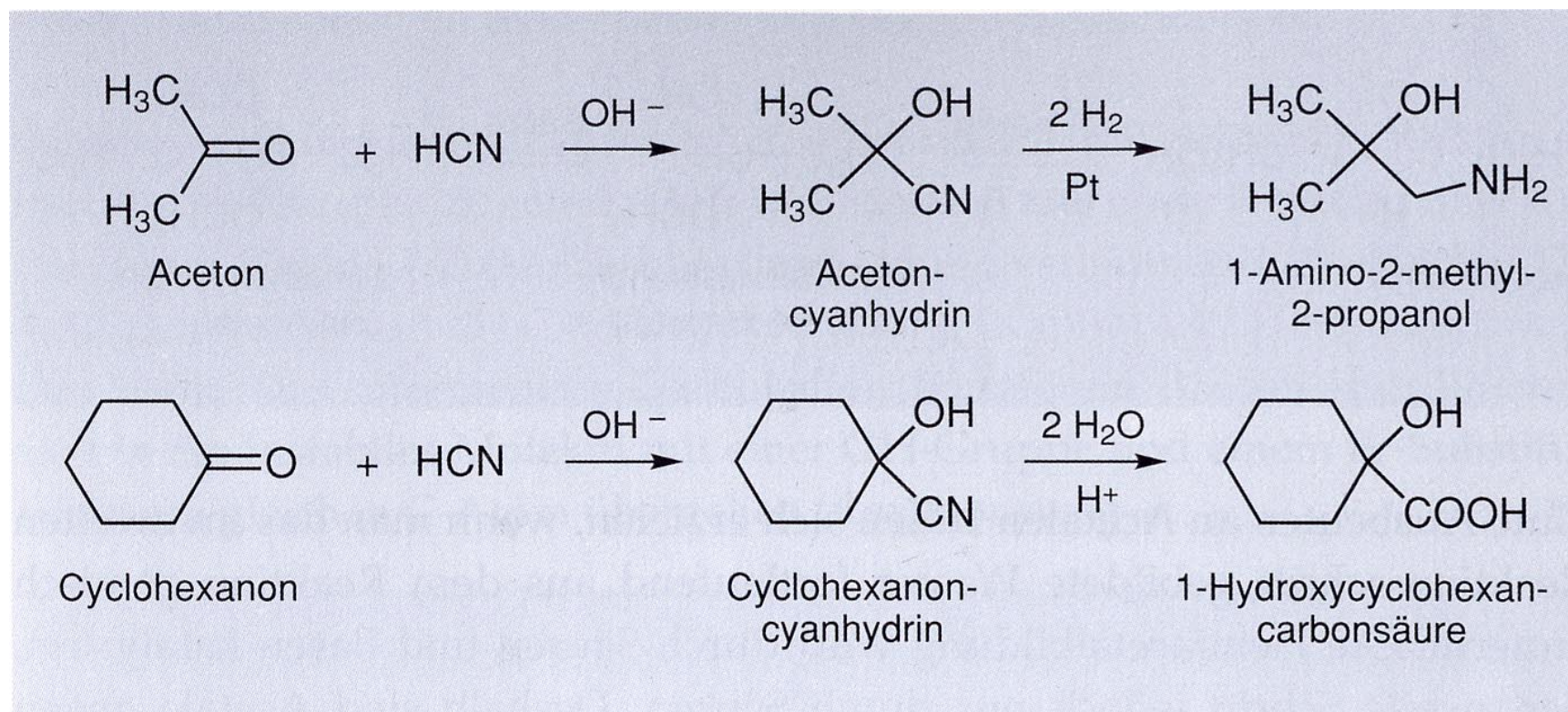
**dominante Grenzstruktur *b*  
bestimmt den Verlauf der Reaktion**

protoniertes Keton: pK<sub>a</sub> ~ -8

protonierte Carbonsäure: pK<sub>a</sub> ~ -6

protoniertes Amid: pK<sub>a</sub> ~ 0

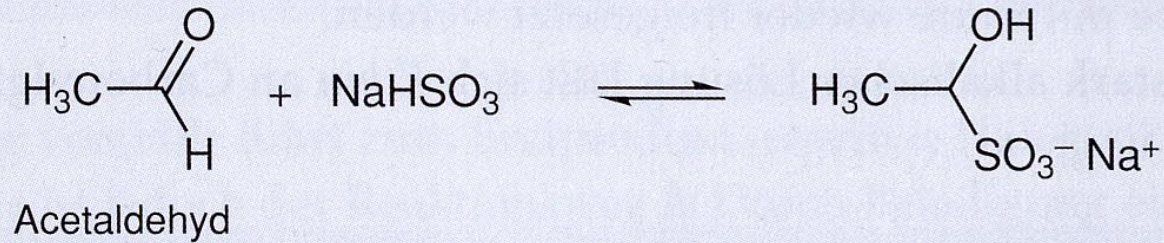
## Cyanhydrine:



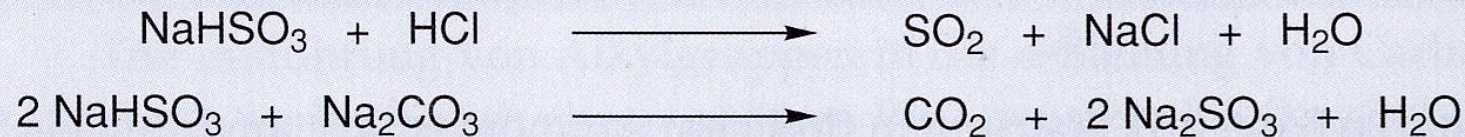
- Blausäure (HCN) in basischer Lösung: Cyanid-Ion  $\text{CN}^-$  besseres Nu als HCN
- C-Gerüst von Carbonyl-Derivaten wird um ein C-Atom verlängert
- weitere Additionsreaktionen an die CN-Gruppe führen zu Aminen und  $\alpha$ -Hydroxysäuren

HCN:  $\text{pK}_a \sim 9$

## Addukte von Ketonen und Aldehyden mit Natriumhydrogensulfit:

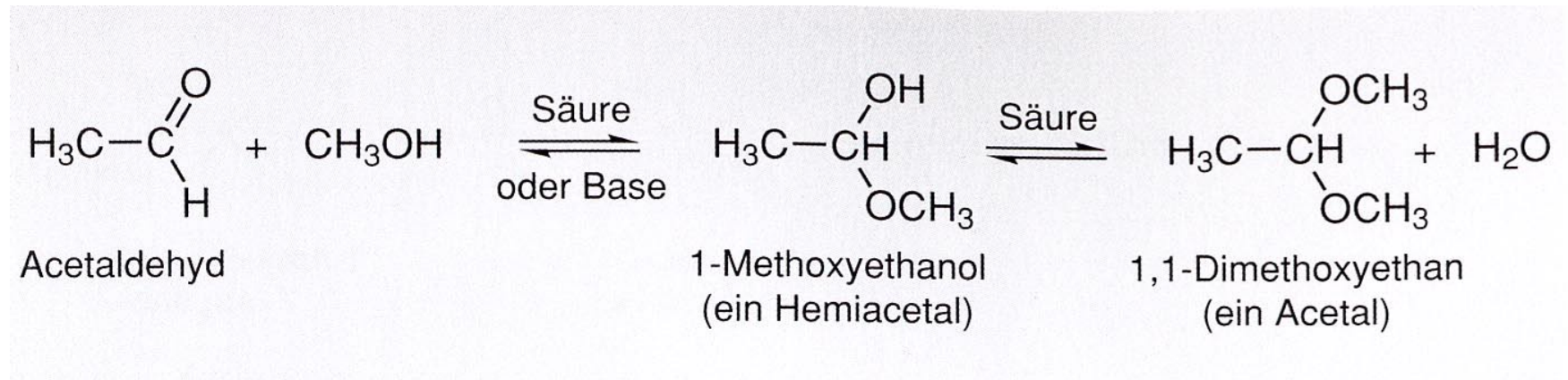


- Gleichgewichtsreaktion
- wasserlösliche Addukte
- Aufarbeitungsschritt nach Reaktionsdurchführung (Praktikum!);  
z.B. Abtrennung nicht umgesetzter Edukte



- C=O Verbindung kann aus isoliertem Addukt durch Zersetzung des Hydrogensulfits mit Säure oder Base wieder freigesetzt werden

## Acetale und Hemiacetale durch Addition von Alkoholen an die C=O:



- beide Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen
- gute Ausbeuten nur wenn H<sub>2</sub>O aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird

Hemiacetalbildung katalysiert durch:

Säuren und Basen

Acetalbildung katalysiert durch:

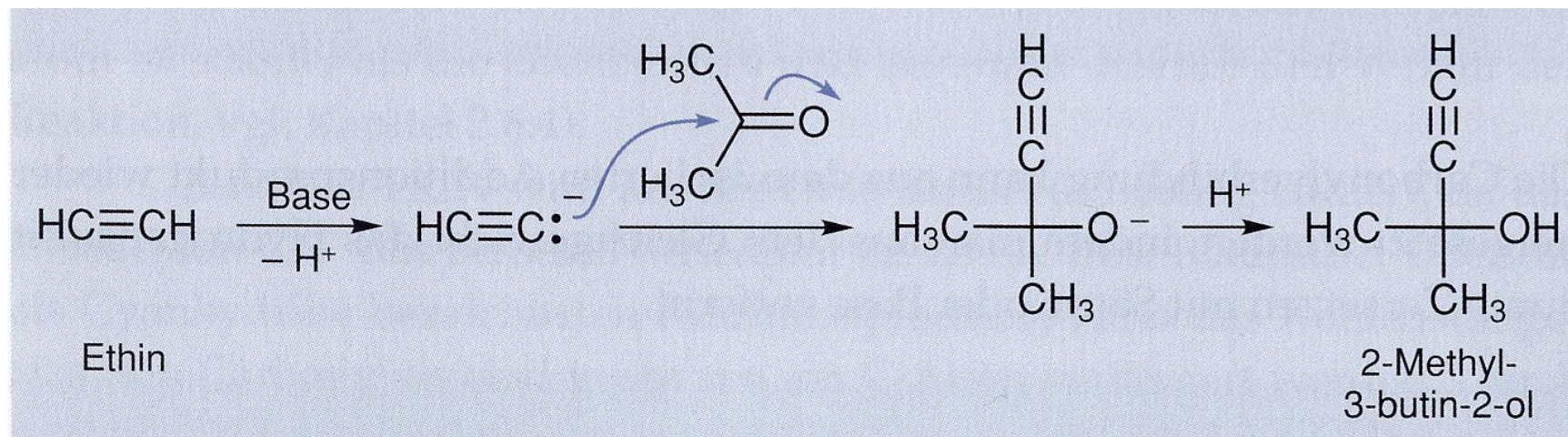
Säuren

Daher:

Acetale sind gegen Basen stabil,  
gegen Säuren nicht

in der Synthese wichtig; Carbonylgruppe kann durch Acetalbildung vorübergehend maskiert werden; Schutzgruppen für die Carbonylfunktion; vor allem cyclische Acetale (Entropie!)

## Addition von Ethin an die Carbonylgruppe:



starke Base notwendig, z.B. Natrium in Ammoniak

Addition von metallorganischen Verbindungen an die Carbonylgruppe wird später behandelt (z.B. Grignard-Reaktion)

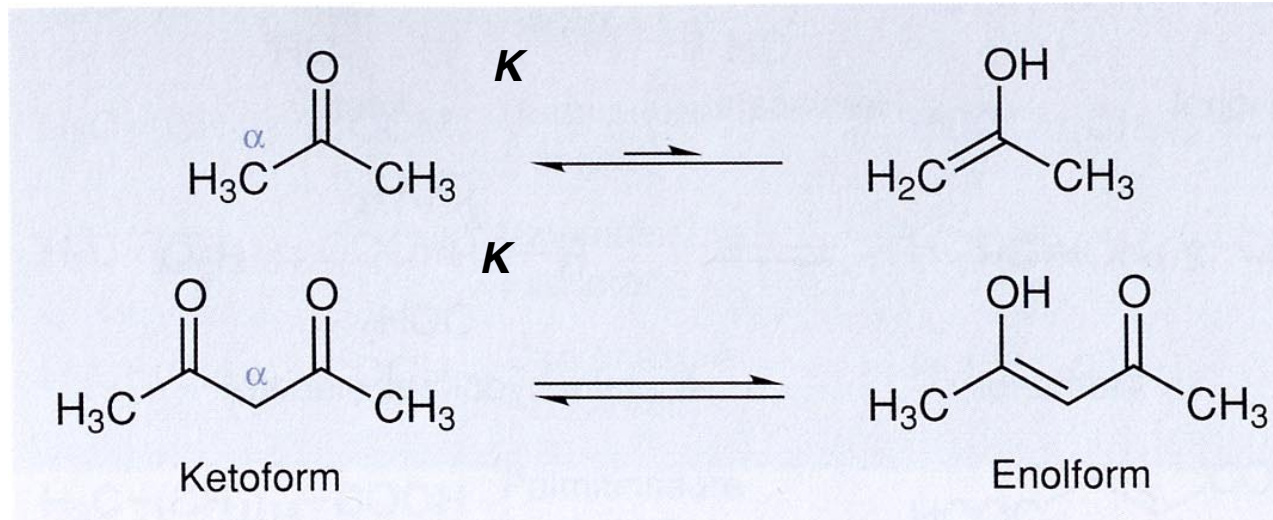


#### 4.4.5. Additionen an die Enolform von Carbonylverbindungen

Keto-Enol Gleichgewichte:

Tautomerie

Tautomere sind Konstitutionsisomere

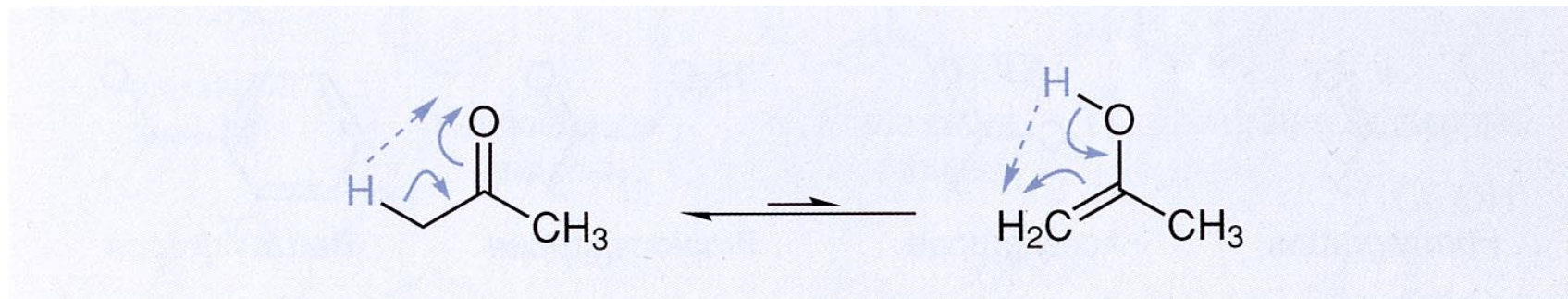


$K = 2,5 \times 10^{-6}$   
 $\Delta G^\circ = 7.6 \text{ kcal/mol}$   
~ 0,00025 % Enol

$K = 5.7$   
 $\Delta G^\circ = 0.7 \text{ kcal/mol}$   
~15 % Enol in H<sub>2</sub>O

(~90 % Enol in Hexan)

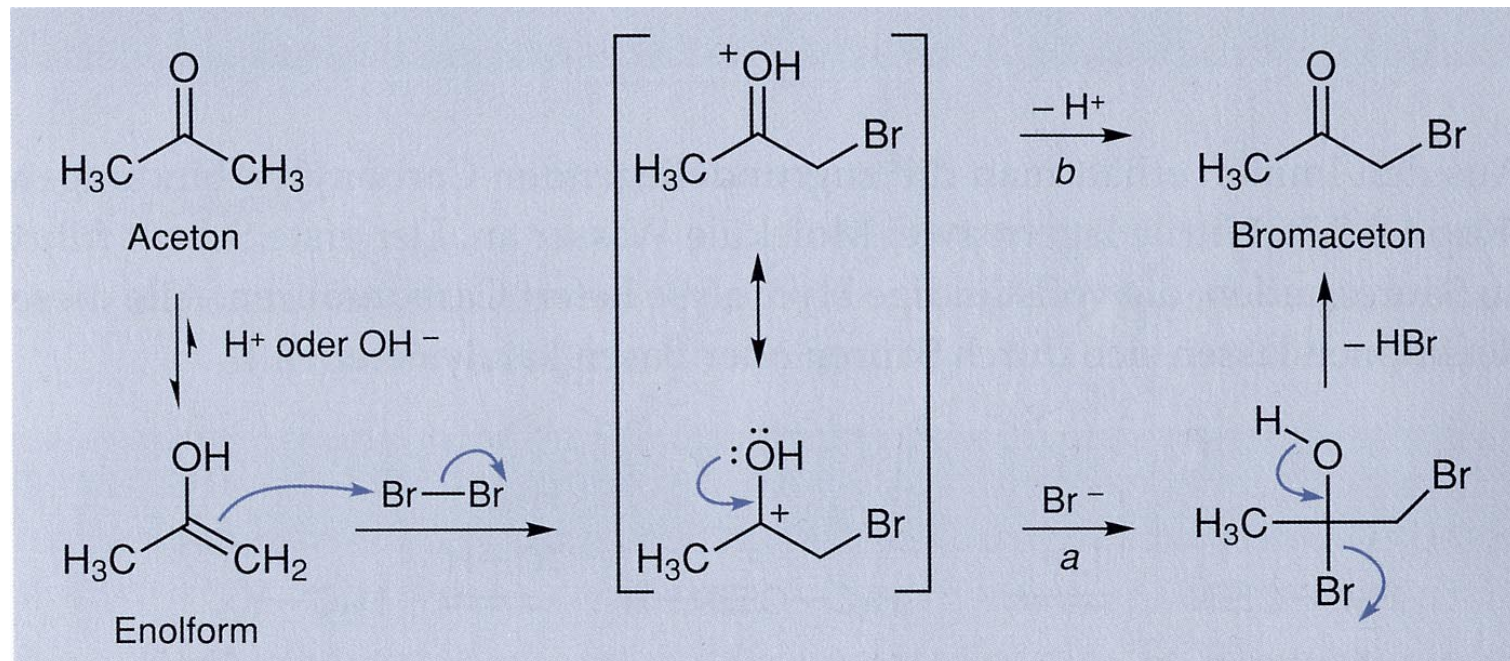
- Gleichgewicht ist normalerweise auf der Keto-Seite



Beachte:

- Proton in  $\alpha$ -Stellung zur C=O ist acidifiziert (Enol zu Enolat pKa ~ 18-20) !

## Addition von elementaren Halogenen an die $\alpha$ -Stellung von C=O Verbindungen



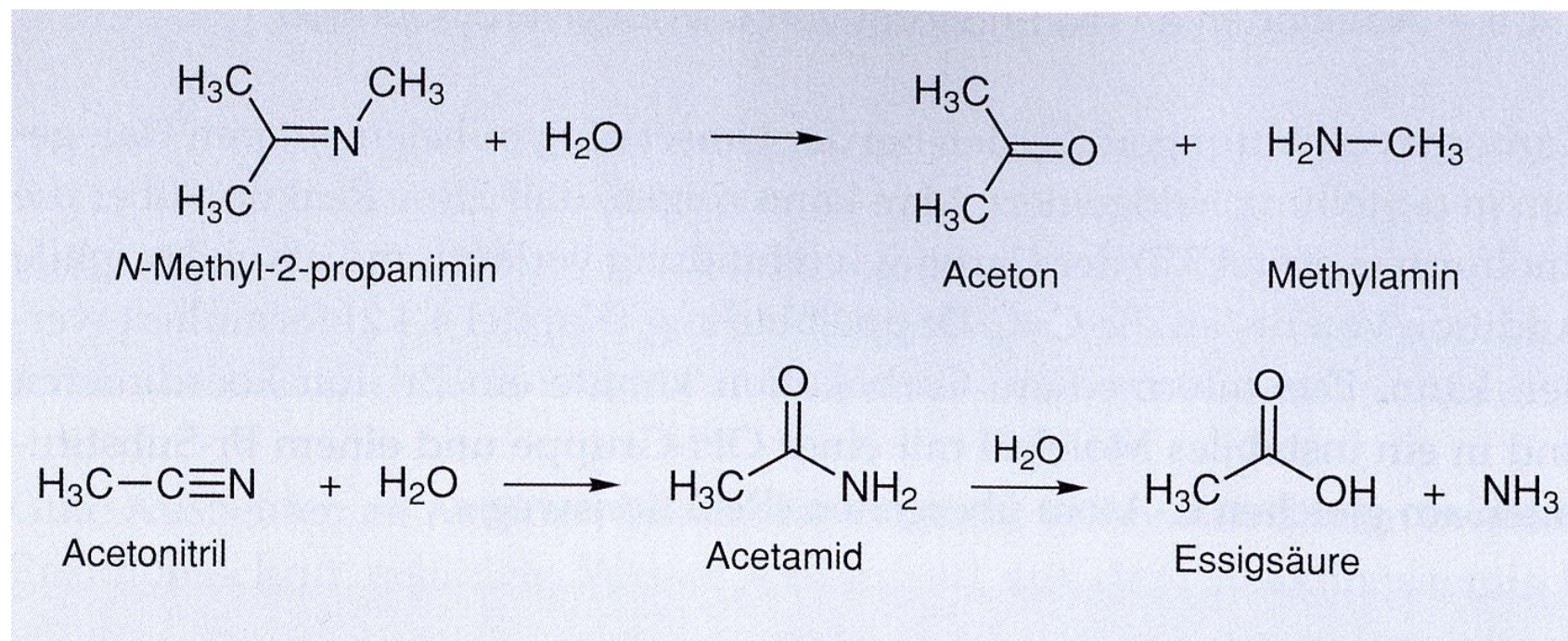
**Reaktionsweg b ist wahrscheinlicher:**

**- Bildung eines Oxonium-Ions und Abspaltung des Protons**

**Bildung des Enols ist langsam (geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion),  
Halogenaddition verläuft schnell**

#### 4.4.6. Additionen an die $\alpha$ -Stellung von C=N Doppel- und CN Dreifachbindungen

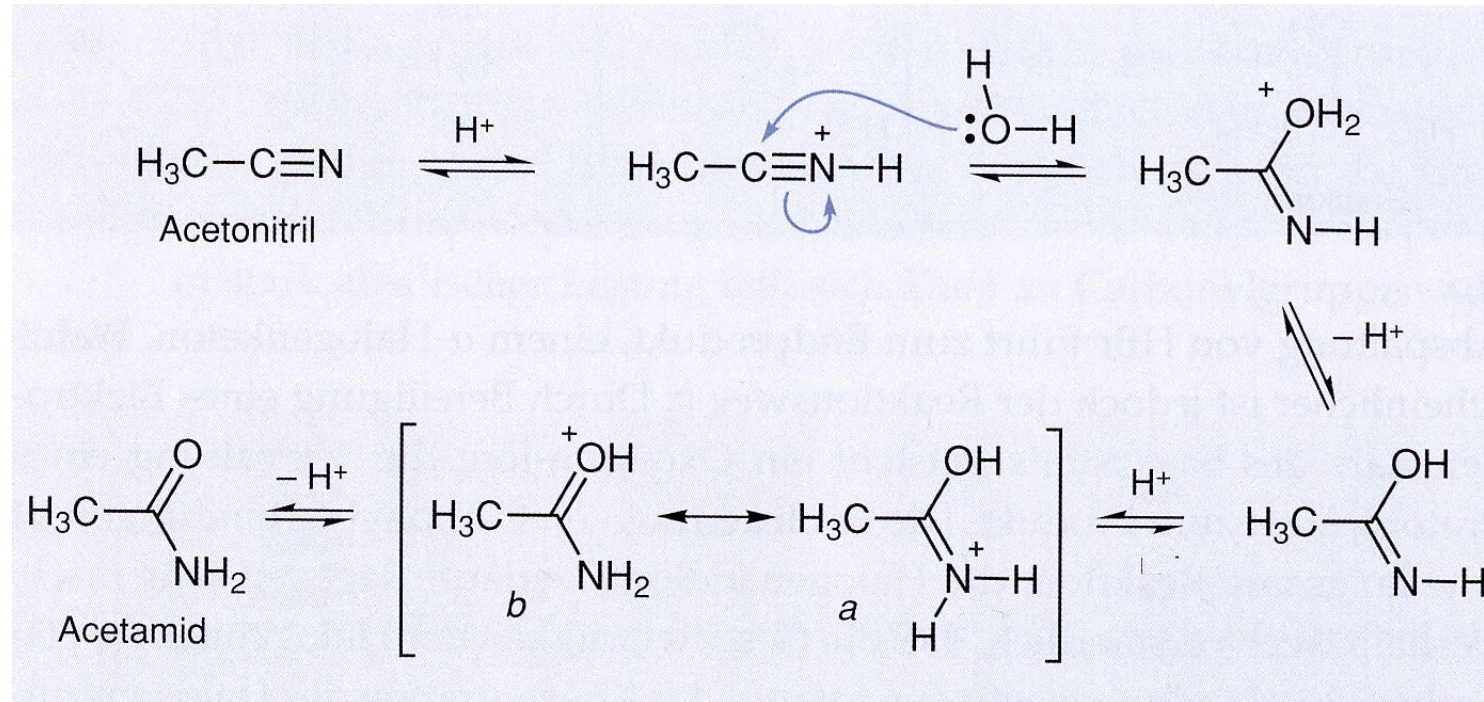
##### Addition von H<sub>2</sub>O an Imine und Nitrile (= Hydrolyse von Iminen und Nitrilen)



**Wichtig:** durch Säure und durch Base katalysierbar

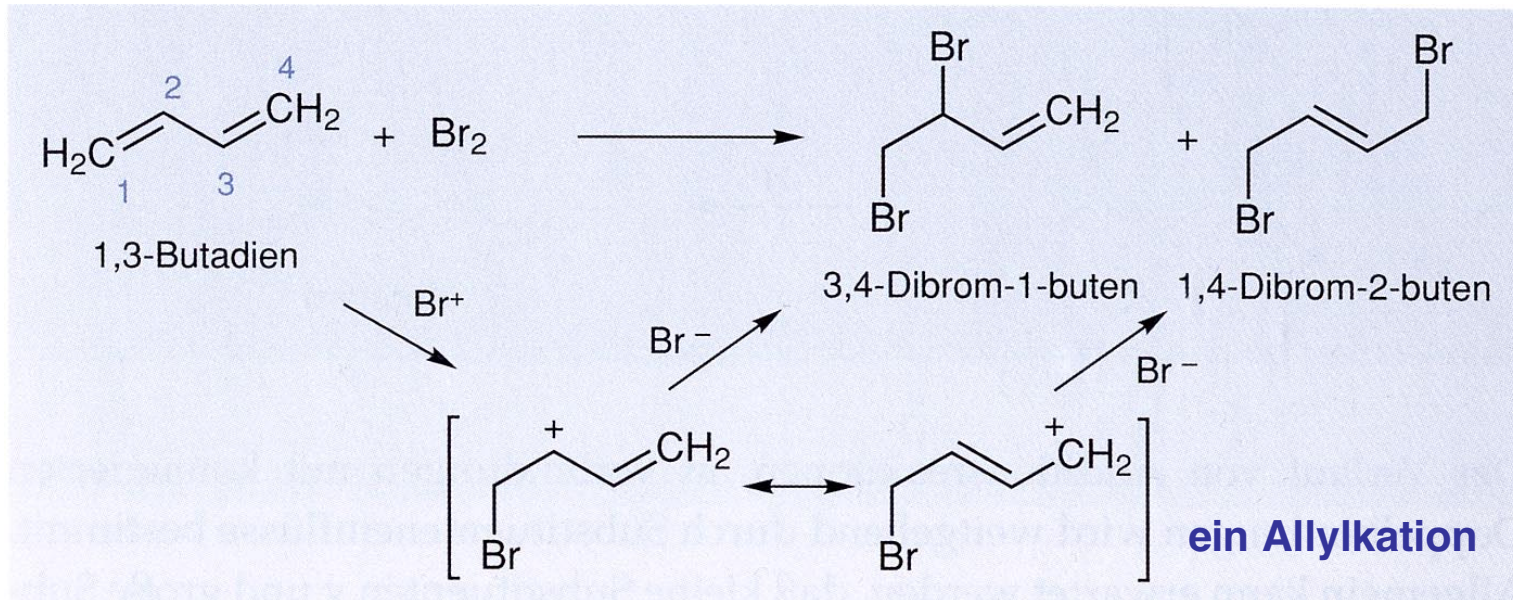
## Säurekatalysierte Hydrolyse eines Nitrils:

Protonierung des N-Atoms erhöht die positive Partialladung am C-Atoms, erleichtert den nucleophilen Angriff von H<sub>2</sub>O

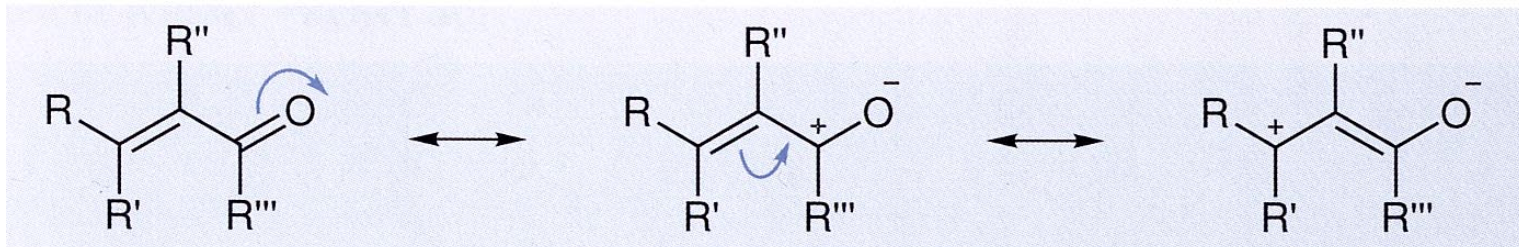


#### 4.4.7. 1,2- und 1,4-Additionen bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen

zur Wiederholung:



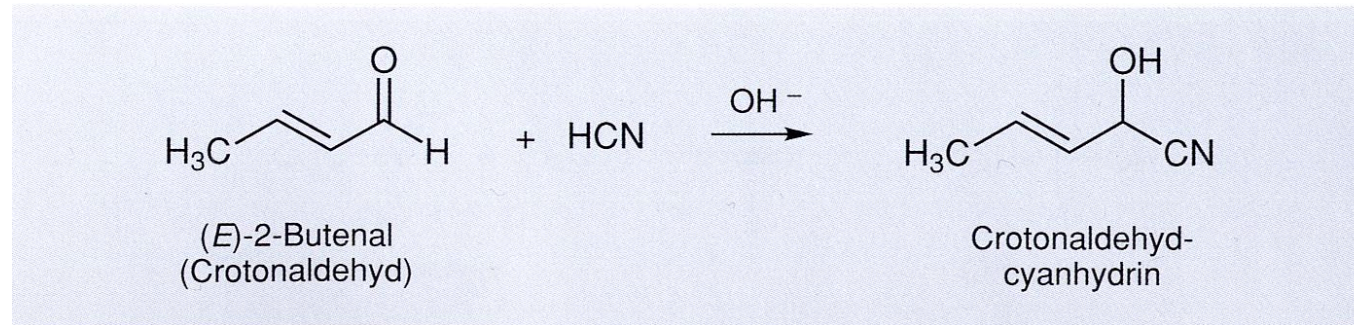
Vergleiche:  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen



die (konjugierten) C=C Doppelbindung wird unter dem Einfluß der C=O Gruppe polarisiert:  
neben 1,2-Addition auch 1,4-Addition möglich

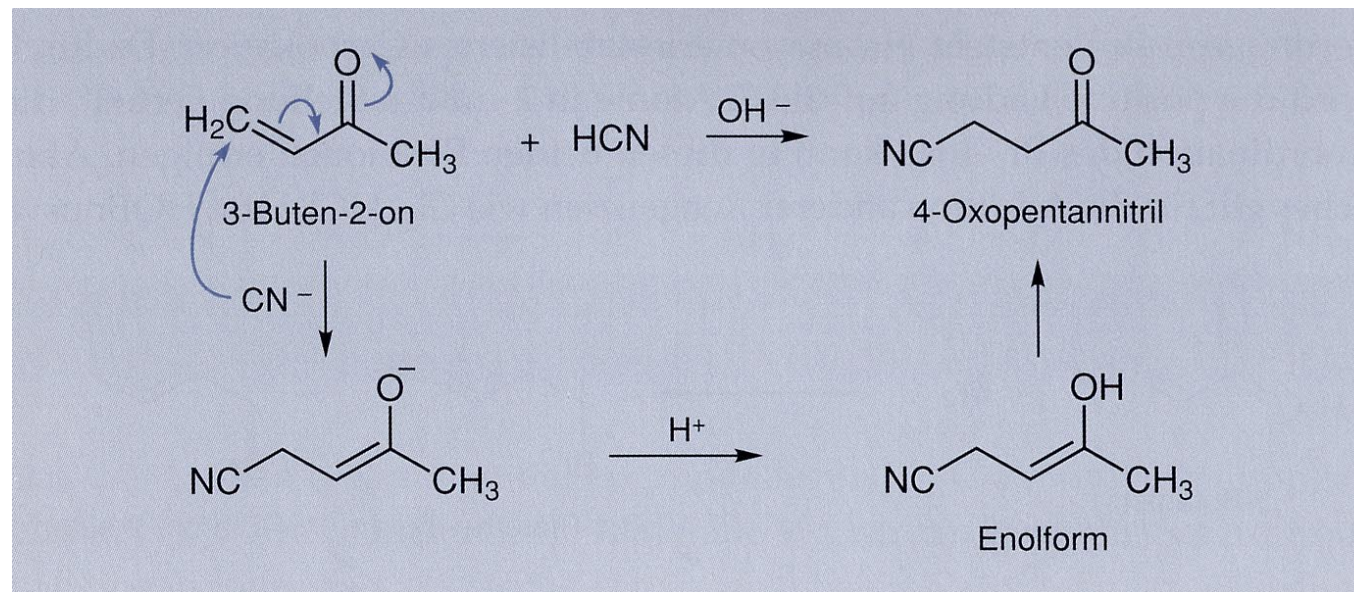
welche der beiden Additionsreaktionen überwiegt hängt von der Reaktionsfähigkeit der C=O Gruppe und von Substituenteneinflüssen ab.

## Addition von HCN an Crotonaldehyd:



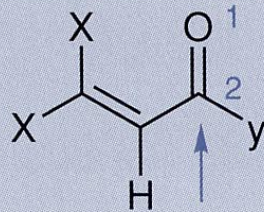
**1,2-Addition**

## Addition von HCN an ein $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton:



**1,4-Addition**

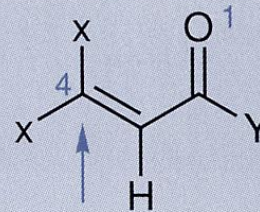
**VINYLOGE Addition  
an die CO Gruppe**



**1,2-Addition bevorzugt:**

**Substituenten X groß  
(sterisch anspruchsvoll)**

**Substituent y klein**



**1,4-Addition bevorzugt:**

**Substituenten x klein**

**Substituent Y groß  
(sterisch anspruchsvoll)**

## Michael-Addition:

auch Enolat-Anionen können an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde und Ketone vinylog addieren

