

# 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	2
1.1.1	Vorzugsgeometrien	3
1.1.2	Bindungsverhältnisse	4
1.2	Stabilität von Radikalen	6
1.2.1	Reaktive Radikale	7
1.2.2	Unreaktive Radikale	11
1.3	Relativgeschwindigkeiten analoger Radikalreaktionen	12
1.3.1	Das Bell-Evans-Polanyi-Prinzip	12
1.3.2	Das Hammond-Postulat	14
1.4	Allgemeines zu radikalischen Substitutionsreaktionen: Kettenreaktionen	16
1.5	Radikalstarter	18
1.6	Radikalchemie von Alkylquecksilber(II)hydriden	19
1.7	Radikalische Halogenierung von Kohlenwasserstoffen	21
1.7.1	Einfach- und Mehrfachchlorierungen	21
1.7.2	Regioselektivität radikalischer Chlorierungen	24
1.7.3	Regioselektivität von radikalischen Bromierungen im Vergleich zu Chlorierungen	26
1.7.4	Geschwindigkeitsgesetz radikalischer Halogenierungen, Reaktivitäts-/Selektivitäts-Prinzip	28
1.7.5	Chemoselektivität von radikalischen Bromierungen	30
1.7.6	Radikalketten-Chlorierung mit Sulfurylchlorid	36
1.8	Sulfochlorierung, Sulfoxidation	39
1.9	Autoxidationen	41
1.10	Defunktionalisierungen über radikalische Substitutionsreaktionen	44
1.10.1	Einfache Defunktionalisierungen	44
1.10.2	Defunktionalisierung über 5-Hexenylradikale: Konkurrierende Fünfringbildung	47
1.11	Diazen-Fragmentierungen als neuartige Alkansynthesen	49
<b>2</b>	<b>Nucleophile Substitutionsreaktionen am gesättigten C-Atom</b>	<b>55</b>
2.1	Nucleophile und Elektrophile; Abgangsgruppen	55
2.2	Gute und schlechte Nucleophile	56
2.3	Abgangsgruppen und Qualität von Abgangsgruppen	60
2.4	S <sub>N</sub> 2-Reaktionen – Kinetische und stereochemische Analyse; Substituenteneffekte auf die Reaktivität	63
2.4.1	Energieprofil und Geschwindigkeitsgesetz von S <sub>N</sub> 2-Reaktionen; Reaktionsordnung	63

2.4.2	Stereochemie von $S_N2$ -Substitutionen	64
2.4.3	Ein verfeinertes Übergangszustands-Modell für die $S_N2$ -Reaktion; Kreuzungsexperiment und endocyclischer Restriktionstest	65
2.4.4	Substituenteneffekte auf die $S_N2$ -Reaktivität	69
2.5	$S_N1$ -Reaktionen – Kinetische und stereochemische Analyse; Substituenteneffekte auf die Reaktivität	71
2.5.1	Energieprofil und Geschwindigkeitsgesetz von $S_N1$ -Reaktionen; Bodensteinsches Quasistationaritätsprinzip	71
2.5.2	Stereochemie von $S_N1$ -Reaktionen; Ionenpaare	75
2.5.3	Solvenseffekte auf die $S_N1$ -Reaktivität	77
2.5.4	Substituenteneffekte auf die $S_N1$ -Reaktivität	79
2.6	Wann erfolgen $S_N$ -Reaktionen am gesättigten C-Atom nach dem $S_N1$ - und wann nach dem $S_N2$ -Mechanismus?	86
2.7	Unimolekulare $S_N$ -Reaktionen, die nicht über die übliche Carbenium-Ion-Zwischenstufe verlaufen: Nachbargruppenbeteiligung	86
2.7.1	Voraussetzungen für und Merkmale von $S_N$ -Reaktionen mit Nachbargruppenbeteiligung	86
2.7.2	Geschwindigkeitserhöhung durch Nachbargruppenbeteiligung	88
2.7.3	Stereoselektivität durch Nachbargruppenbeteiligung	89
2.8	$S_Ni$ -Reaktionen	93
2.9	Präparativ nützliche $S_N2$ -Reaktionen: Alkylierungen	94
<b>3</b>	<b>Additionen an die olefinische C = C-Doppelbindung</b>	<b>105</b>
3.1	Die Begriffe <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Addition	106
3.2	Vokabular I zu Stereochemie und Stereoselektiver Synthese	106
3.2.1	Isomerie, Diastereomere/Enantiomere, Chiralität	106
3.2.2	Chemoselektivität, Diastereoselektivität/Enantioselektivität, Stereospezifität/Stereokonvergenz	108
3.3	Additionen, die diastereoselektiv als <i>cis</i> -Additionen ablaufen	111
3.3.1	Eine dreiringbildende Cycloaddition	111
3.3.2	Mit einer Cycloaddition verwandte dreiringbildende Additionen an C = C-Doppelbindungen	116
3.3.3	<i>Cis</i> -Hydratisierung von Olefinen über die Reaktionsfolge Hydroborierung/Oxidation/Hydrolyse	120
3.3.4	Heterogen katalysierte Hydrierung	129
3.4	Enantioselektive <i>cis</i> -Additionen an C = C-Doppelbindungen	130
3.4.1	Vokabular II zur Stereochemie und Stereoselektiven Synthese: Topizität, Asymmetrische Synthese	130
3.4.2	Asymmetrische Hydroborierung von achiralen Olefinen	132
3.4.3	Gedankenexperiment I zur Hydroborierung chiraler Olefine mit chiralen Boranen: Gegenseitige kinetische Racematspaltung	133
3.4.4	Gedankenexperimente II und III zur Hydroborierung chiraler Olefine mit chiralen Boranen: Reagenzkontrolle der Diastereoselektivität, matched/mismatched-Paare, doppelte Stereodifferenzierung	135

3.4.5	Gedankenexperiment IV zur Hydroborierung chiraler Olefine mit chiralen Dialkylboranen: Kinetische Racematspaltung	137
3.4.6	Katalytische Asymmetrische Synthese: Sharpless-Oxidationen von Allylalkoholen	138
3.5	Additionen, die diastereoselektiv als <i>trans</i> -Additionen ablaufen (Additionen über Onium-Zwischenstufen)	145
3.5.1	Addition von Brom	146
3.5.2	Bildung von Halogenhydrinen; Halogenlactonisierung und Halogenveretherung	147
3.5.3	Solvomercurierung von Olefinen – Hydratisierung von C=C-Doppelbindungen durch nachfolgende Reduktion	151
3.6	Additionen, die mechanismusbedingt ohne Stereokontrolle verlaufen oder verlaufen können	153
3.6.1	Additionen über Carbenium-Ion-Zwischenstufen	153
3.6.2	Additionen über „Carbanion“-Zwischenstufen	156
<b>4</b>	<b><math>\beta</math>-Eliminierungen</b>	<b>161</b>
4.1	Begriffliches und Konzeptionelles zu Eliminierungsreaktionen	161
4.1.1	Die Begriffe $\alpha$ -, $\beta$ - und 1, <i>n</i> -Eliminierung	161
4.1.2	Die Begriffe <i>syn</i> - und <i>anti</i> -Eliminierung	162
4.1.3	Wann sind stereogene <i>syn</i> - bzw. <i>anti</i> -selektive Eliminierungen stereoselektiv?	163
4.1.4	Bildung von regioisomeren Olefinen durch $\beta$ -Eliminierung: Saytzev- und Hofmann-Produkt(e)	165
4.1.5	Der synthetische Wert von Het <sup>1</sup> /Het <sup>2</sup> -verglichen mit H/Het-Eliminierungen	167
4.2	$\beta$ -Eliminierungen von H/Het über cyclische Übergangszustände	168
4.3	$\beta$ -Eliminierungen von H/Het über acyclische Übergangszustände: Die mechanistischen Alternativen	171
4.4	E2-Eliminierungen von H/Het und die E2/S <sub>N</sub> 2-Konkurrenz	172
4.4.1	Substrateffekte auf die E2/S <sub>N</sub> 2-Konkurrenz	173
4.4.2	Baseneffekte auf die E2/S <sub>N</sub> 2-Konkurrenz	174
4.4.3	Ein stereoelektronischer Effekt auf die E2/S <sub>N</sub> 2-Konkurrenz	175
4.4.4	Die Regioselektivität von E2-Eliminierungen	177
4.4.5	Die Stereoselektivität von E2-Eliminierungen	180
4.4.6	Eintopfreaktionen vom Alkohol zum Olefin	181
4.5	E1-Eliminierung von H/Het aus R <sub>tert</sub> -X und die E1/S <sub>N</sub> 1-Konkurrenz	183
4.5.1	Energieprofile und Geschwindigkeitsgesetze von E1-Eliminierungen	183
4.5.2	Die Regioselektivität von E1-Eliminierungen	188
4.5.3	E1-Eliminierungen in der Schutzgruppentechnik	191
4.6	E1 <sub>cb</sub> -Eliminierungen	192
4.6.1	Unimolekulare E1 <sub>cb</sub> -Eliminierungen: Energieprofil und Geschwindigkeitsgesetz	192
4.6.2	Nicht-unimolekulare E1 <sub>cb</sub> -Eliminierungen: Energieprofil und Geschwindigkeitsgesetz	193
4.6.3	Olefinbildender Teilschritt der Julia-Lythgoe-Olefinierung	194
4.6.4	E1 <sub>cb</sub> -Eliminierungen in der Schutzgruppentechnik	195

4.7	$\beta$ -Eliminierungen von Het <sup>1</sup> /Het <sup>2</sup>	197
4.7.1	Fragmentierung von $\beta$ -heterosubstituierten Organometallverbindungen	197
4.7.2	Peterson-Olefinierung	198
4.7.3	Oxaphosphetan-Fragmentierung, letzter Teilschritt der Wittig-, Wittig-Horner- und Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion	199
<b>5</b>	<b>Substitutionsreaktionen an Aromaten</b>	<b>203</b>
5.1	Elektrophile aromatische Substitutionen über Wheland-Komplexe („Ar-S <sub>E</sub> -Reaktionen“)	203
5.1.1	Mechanismus: Substitution von H <sup>⊕</sup> oder <i>ipso</i> -Substitution	203
5.1.2	Thermodynamische Aspekte von Ar-S <sub>E</sub> -Reaktionen	207
5.1.3	Kinetische Aspekte von Ar-S <sub>E</sub> -Reaktionen: Reaktivität und Regioselektivität bei der Umsetzung von Elektrophilen mit substituierten Benzolen	211
5.2	Ar-S <sub>E</sub> -Reaktionen über Wheland-Komplexe: Einzelreaktionen	217
5.2.1	Ar–Hal-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	217
5.2.2	Ar–SO <sub>3</sub> H-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	220
5.2.3	Ar–NO <sub>2</sub> -Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	221
5.2.4	Ar–N=N-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	225
5.2.5	Ar–Alkyl-Bindungsknüpfungen durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	227
5.2.6	Ar–C(OH)-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktionen und damit verknüpfte Folgereaktionen	230
5.2.7	Ar–C(=O)-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	231
5.2.8	Ar–C(=O)H-Bindungsknüpfung durch Ar-S <sub>E</sub> -Reaktion	235
5.3	Elektrophile Substitutionsreaktionen an metallierten Aromaten	236
5.3.1	Elektrophile Substitutionsreaktionen in <i>ortho</i> -lithiierten Benzol- und Naphthalinderivaten	236
5.3.2	Elektrophile Substitutionsreaktionen in Aryl-Grignard- und Aryllithiumverbindungen, die über Arylhalogenide zugänglich sind	239
5.3.3	Elektrophile Substitutionen an Arylboronsäuren und Arylboronsäureestern	243
5.4	Nucleophile Substitutionsreaktionen in Aryldiazoniumsalzen	244
5.5	Nucleophile Substitutionsreaktionen über Meisenheimer-Komplex-analoge Zwischenstufen	250
5.5.1	Mechanismus	250
5.5.2	Präparativ interessante Reaktionsbeispiele	251
5.5.3	Ein mechanistischer Sonderfall: Alkalischmelze von Arylsulfonaten	254
5.6	Nucleophile aromatische Substitution über Arine; <i>cine</i> -Substitution	254
<b>6</b>	<b>Nucleophile Substitutionsreaktionen (außer durch Enolate) am Carboxyl-Kohlenstoff</b>	<b>261</b>
6.1	C=O-haltige Substrate und ihre Reaktionsmöglichkeiten mit Nucleophilen	261

6.2	Mechanismus, Geschwindigkeitsgesetze und Geschwindigkeit von nucleophilen Substitutionsreaktionen am Carboxyl-Kohlenstoff	263
6.2.1	Mechanismus und Geschwindigkeitsgesetze von $S_N$ -Reaktionen am Carboxyl-Kohlenstoff	263
6.2.2	$S_N$ -Reaktionen am Carboxyl-Kohlenstoff: Der Einfluss der Resonanzstabilisierung der angegriffenen C=O-Doppelbindung auf die Reaktivität des Acylierungsmittels	269
6.2.3	$S_N$ -Reaktionen am Carboxyl-Kohlenstoff: Der Einfluss der Stabilisierung der Tetraeder-Zwischenstufe auf die Reaktivität	273
6.3	Carbonsäure(derivat)aktivierung	275
6.3.1	Aktivierung von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten in Gleichgewichtsreaktionen	276
6.3.2	Umwandlung von Carbonsäuren in isolierbare Acylierungsmittel	276
6.3.3	Vollständige <i>in-situ</i> -Aktivierung von Carbonsäuren	279
6.4	Ausgewählte $S_N$ -Reaktionen von Heteroatom-Nucleophilen am Carboxyl-Kohlenstoff	284
6.4.1	Hydrolyse und Alkoholyse von Estern	288
6.4.2	Lactonbildung aus Hydroxycarbonsäuren	294
6.4.3	Knüpfen von Peptidbindungen	297
6.4.4	$S_N$ -Reaktionen von Heteroatom-Nucleophilen an Kohlensäurederivaten	302
6.5	$S_N$ -Reaktionen von Hydridüberträgern, Metallorganylanen und Heteroatom-stabilisierten „Carbanionen“ am Carboxyl-Kohlenstoff	308
6.5.1	Wann gelingen mit Carbonsäure(derivate)n reine Acylierungen, wann entstehen gleich Alkohole?	308
6.5.2	Acylierung von hydridübertragenden Reagenzien: Reduktion von Carbonsäurederivaten zu Aldehyden	312
6.5.3	Acylierung von metallorganischen Verbindungen und Heteroatom-stabilisierten „Carbanionen“ mit Carbonsäure(derivate)n Synthese von Ketonen	313
6.5.4	Acylierung von metallorganischen Verbindungen und Heteroatom-stabilisierten „Carbanionen“ mit Kohlensäurederivaten: Synthese von Carbonsäurederivaten	318
<b>7</b>	<b>Carboxylverbindungen und Nitrile und deren Umwandlung ineinander</b>	323
7.1	Darstellung von Nitrilen aus Carbonsäure(derivate)n	324
7.2	Umsetzung von Nitrilen und Heteroatom-Nucleophilen zu Carbonsäure(derivate)n	330
<b>8</b>	<b>Kohlensäurederivate und Heterocumulene und deren Umwandlung ineinander</b>	341
8.1	Darstellung von Heterocumulenen aus Kohlensäure(derivaten)	343
8.2	Umsetzung von Heterocumulenen und Heteroatom-Nucleophilen zu Kohlensäurederivaten	350
8.3	Umwandlung von Kohlensäurederivaten ineinander über Heterocumulene als Zwischenstufen	358

<b>9</b>	<b>Additionen von Heteroatom-Nucleophilen an Carbonylverbindungen und Folgereaktionen – Kondensationen von Heteroatom-Nucleophilen mit Carbonylverbindungen</b>	<b>361</b>
9.1	Additionen von Heteroatom-Nucleophilen oder Blausäure an Carbonylverbindungen	361
9.1.1	Zur Gleichgewichtslage bei Additionsreaktionen von Heteroatom-Nucleophilen an Carbonylverbindungen	362
9.1.2	Halbacetalbildung	363
9.1.3	Bildung von Cyanhydrinen und $\alpha$ -Aminonitrilen	368
9.1.4	Oligomerisierung von Aldehyden – Polymerisation von Formaldehyd	371
9.2	Addition von Heteroatom-Nucleophilen an Carbonylverbindungen in Kombination mit nachfolgenden $S_N1$ -Reaktionen des Primärprodukts: Acetalisierungen	373
9.2.1	Mechanismus	373
9.2.2	Bildung von <i>O,O</i> -Acetalen	375
9.2.3	Bildung von <i>S,S</i> -Acetalen	384
9.2.4	Bildung von <i>N,N</i> -Acetalen	385
9.3	Addition von Stickstoffnucleophilen an Carbonylverbindungen in Kombination mit nachfolgenden $E1$ -Eliminierungen des Primärprodukts: Kondensationsreaktionen	387
<b>10</b>	<b>Addition von <i>H</i>-Nucleophilen und von Metallorganylen an Carbonylverbindungen</b>	<b>397</b>
10.1	Geeignete <i>H</i> -Nucleophile und Metallorganyle; Struktur von Lithiumorganylen und Grignard-Verbindungen	397
10.2	Chemoselektivität der Addition von <i>H</i> -Nucleophilen an Carbonylverbindungen	402
10.3	Diastereoselektivität der Addition von <i>H</i> -Nucleophilen an Carbonylverbindungen	405
10.3.1	Diastereoselektivität der Addition von <i>H</i> -Nucleophilen an cyclische Ketone	405
10.3.2	Diastereoselektivität der Addition von <i>H</i> -Nucleophilen an $\alpha$ -chirale acyclische Carbonylverbindungen	410
10.3.3	Diastereoselektivität der Addition von <i>H</i> -Nucleophilen an $\beta$ -chirale acyclische Carbonylverbindungen	420
10.4	Enantioselektive Addition von <i>H</i> -Nucleophilen an Carbonylverbindungen	421
10.5	Addition von Metallorganylen an Carbonylverbindungen	425
10.5.1	Einfache Additionsreaktionen von Metallorganylen	426
10.5.2	Enantioselektive Addition von Zinkorganylen an Carbonylverbindungen; chirale Verstärkung	437
10.5.3	Diastereoselektive Addition von Metallorganylen an Carbonylverbindungen	439
10.6	1,4-Additionen von Organometallverbindungen an $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone; Struktur von Kupferorganylen	442

<b>11</b>	<b>Umsetzung von Phosphor- oder Schwefel-stabilisierten C-Nucleophilen mit Carbonylverbindungen: durch Additionen eingeleitete Kondensationen</b>	<b>455</b>
11.1	Kondensation von Phosphonium-Yliden mit Carbonylverbindungen: Wittig-Reaktion	455
11.1.1	Bindungsverhältnisse in Phosphonium-Yliden	455
11.1.2	Nomenklatur und Darstellung von Phosphonium-Yliden	457
11.1.3	Mechanismus der Wittig-Reaktion	458
11.2	Wittig-Horner-Reaktion	466
11.3	Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion	469
11.3.1	Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen zwischen achiralen Reaktanden	469
11.3.2	Horner-Wittig-Emmons-Reaktionen zwischen chiralen Reaktanden – ein Potpourri stereochemischer Besonderheiten	473
11.4	(Marc) Julia-Lythgoe- und (Sylvestre) Julia-Kocienski-Olefinierung	480
<b>12</b>	<b>Chemie der Enole und Enamine</b>	<b>485</b>
12.1	Keto/Enol-Tautomerie; Enolgehalt von Carbonyl- und Carboxylverbindungen	487
12.2	$\alpha$ -Funktionalisierung von Carbonyl- und Carboxylverbindungen über die tautomeren Enole	491
12.3	$\alpha$ -Funktionalisierung von Ketonen über die zugehörigen Enamine	503
12.4	$\alpha$ -Funktionalisierung von Enolethern und Silylenolethern	509
<b>13</b>	<b>Chemie der Alkalimetall-Enolate</b>	<b>515</b>
13.1	Grundlagen	515
13.1.1	Formelschreibweise und Struktur von Enolaten	515
13.1.2	Darstellung von Enolaten durch Deprotonierung	519
13.1.3	Andere Methoden der Enolat-Erzeugung	534
13.1.4	Überblick über Reaktionen von Elektrophilen mit Enolaten und die dabei auftretende Ambidoselektivität	536
13.2	Alkylierung von quantitativ vorliegenden Enolaten und Aza-Enolaten: Kettenverlängernde Synthese von Carbonylverbindungen und Carbonsäurederivaten	538
13.2.1	Kettenverlängernde Synthese von Carbonylverbindungen	539
13.2.2	Kettenverlängernde Synthese von Carbonsäurederivaten	546
13.3	Hydroxyalkylierung von Enolaten mit Carbonylverbindungen („Aldoladdition“): Synthese von $\beta$ -Hydroxyketonen und $\beta$ -Hydroxyestern	554
13.3.1	Triebkraft von Aldoladditionen und die sich daraus ergebende Produktpalette	554
13.3.2	Stereokontrolle	556
13.4	Kondensation von Enolaten mit Carbonylverbindungen: Synthese von Michael-Systemen	561

13.4.1	Aldolkondensation	561
13.4.2	Knoevenagel-Reaktion	566
13.5	Acylierung von Enolaten	570
13.5.1	Acylierung von Ester-Enolaten	570
13.5.2	Acylierung von Keton-Enolaten	575
13.5.3	Acylierung von Enolaten methylenaktiver Verbindungen	578
13.6	Michael-Addition von Enolaten	580
13.6.1	Einfache Michael-Additionen	580
13.6.2	Tandemreaktionen aus Michael-Addition und Folgereaktionen	582
<b>14</b>	<b>Umlagerungen</b>	<b>589</b>
14.1	Nomenklatur sigmatroper Verschiebungen	589
14.2	Molekulare Ursachen für das Auftreten von [1,2]-Umlagerungen	590
14.3	[1,2]-Umlagerungen in Spezies mit Valenzelektronensextett	592
14.3.1	[1,2]-Umlagerungen in Carbenium-Ionen	592
14.3.2	[1,2]-Umlagerungen in Carbenen oder Carbenoiden	609
14.4	[1,2]-Umlagerungen ohne Auftreten eines Sextett-Intermediats	616
14.4.1	Hydroperoxid-Umlagerungen	617
14.4.2	Baeyer-Villiger-Umlagerungen	617
14.4.3	Oxidation von Organoborverbindungen	621
14.4.4	Beckmann-Umlagerung	623
14.4.5	Curtius-Abbau	623
14.5	Claisen-Umlagerung	626
14.5.1	Klassische Claisen-Umlagerung	626
14.5.2	Claisen-Ireland-Umlagerung	627
<b>15</b>	<b>Thermische Cycloadditionen</b>	<b>637</b>
15.1	Triebkraft und Durchführbarkeit von einstufigen [2 + 4]- und [2 + 2]-Cycloadditionen	637
15.2	Übergangszustände von ausgewählten einstufigen [2 + 4]- und [2 + 2]-Cycloadditionen	638
15.2.1	Stereosstruktur der Übergangszustände von einstufigen [2+4]-Additionen	638
15.2.2	Grenzorbital-Wechselwirkungen in den Übergangszuständen einstufiger [2 + 4]-Cycloadditionen	639
15.2.3	Grenzorbital-Wechselwirkungen im Übergangszustand der unbekannten einstufigen Cycloaddition von Olefinen oder Alkinen an Olefine	645
15.2.4	Grenzorbital-Wechselwirkungen im Übergangszustand von einstufigen [2 + 2]-Cycloadditionen mit Ketenen	646
15.3	Diels-Alder-Reaktionen	648
15.3.1	Stereoselektivität von Diels-Alder-Reaktionen	648
15.3.2	Substituenteneffekte auf die Geschwindigkeit von Diels-Alder-Reaktionen	655
15.3.3	Orientierungsselektivität von Diels-Alder-Reaktionen	658
15.3.4	Einfache Diastereoselektivität von Diels-Alder-Reaktionen	662



15.4	[2 + 2]-Cycloadditionen mit Dichlorketen	665
15.5	1,3-dipolare Cycloadditionen	667
15.5.1	1,3-Dipole	667
15.5.2	Grenzorbital-Wechselwirkungen im Übergangszustand von einstufigen 1,3-dipolaren Cycloadditionen; Sustmann-Klassifizierung	668
15.5.3	1,3-dipolare Cycloadditionen von Diazoalkanen	671
15.5.4	1,3-dipolare Cycloadditionen von Nitriloxiden	673
15.5.5	1,3-dipolare Cycloadditionen und 1,3-dipolare Cycloreversion als Teilschritte der Ozonolyse von Olefinen	675
15.5.6	Eine trickreiche 1,3-dipolare Cycloaddition von anorganischem Azid	678
<b>16</b>	<b>Übergangsmetall-vermittelte Alkenylierungen, Arylierungen und Alkinylierungen</b>	<b>683</b>
16.1	Alkenylierung und Arylierung von Gilman-Cupraten	684
16.2	Arylierung und Alkinylierung neutraler Organokupferverbindungen I	686
16.3	Alkenylierung und Arylierung von Grignard-Verbindungen (Kumada-Kupplung)	693
16.4	Palladium-katalysierte Alkenylierungen und Arylierungen von Organometallverbindungen	697
16.4.1	Eine Vorbemerkung: Darstellung von isomerenreinen Halogenolefinen und Alkenylboronsäurederivaten, wichtigen Bausteinen für Palladium-vermittelte C,C-Kupplungen; Carbocuprierung von Alkinen	697
16.4.2	Alkenylierung und Arylierung von Bor-gebundenen Organylresten (Suzuki-Kupplung)	701
16.4.3	Alkenylierung und Arylierung von Zinkorganylen (Negishi-Kupplung) und von funktionalisierten Zinkorganylen	706
16.4.4	Alkenylierung und Arylierung von Zinn-gebundenen Organylresten (Stille-Kupplung)	709
16.4.5	Arylierung, Alkenylierung und Alkinylierung neutraler Organokupferverbindungen II	713
16.5	Heck-Reaktionen	718
<b>17</b>	<b>Oxidationen und Reduktionen</b>	<b>729</b>
17.1	Oxidationszahlen in organisch-chemischen Verbindungen und organisch-chemische Redoxreaktionen	729
17.2	Querverweise auf Redoxreaktionen, die bereits in den Kapiteln 1–16 besprochen wurden	734
17.3	Oxidationen	740
17.3.1	Oxidationen in der Reihe Alkohol → Aldehyd → Carbonsäure	740
17.3.2	Oxidative Spaltungen	750
17.3.3	Oxidationen an Heteroatomen	767

17.4	Reduktionen	769
17.4.1	Reduktionen $R_{sp^3}-X \rightarrow R_{sp^3}-H$ oder $R_{sp^3}-X \rightarrow R_{sp^3}-M$	770
17.4.2	Einelektronenreduktion von Carbonylverbindungen und Estern; reduktive Kupplung	778
17.4.3	Reduktionen von Carbonsäurederivaten zu Alkoholen oder Aminen	787
17.4.4	Reduktion von Carbonsäurederivaten zu Aldehyden	792
17.4.5	Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen	792
17.4.6	Reduktion von Carbonylverbindungen zu Kohlenwasserstoffen	793
17.4.7	Hydrierung von Olefinen	799
17.4.8	Reduktion von Aromaten und Alkinen	807
17.4.9	Der Reduktionsschritt bei der Julia-Lythgoe-Olefinierung	811

## Index

Namen-, Sach- und Substanzverzeichnis	819
Namensreaktionen	845
Ausgangsmaterialien hier besprochener Synthesen	847
Reagenzien hier besprochener Synthesen	851
Zielmoleküle hier besprochener Synthesen	855