

Thieme Taschenlehrbuch der organischen Chemie

A
3

A Theoretische und allgemeine Gebiete Band 3

Gerhard W. Klumpp

Reaktivität in der organischen Chemie II

Übergangszustände



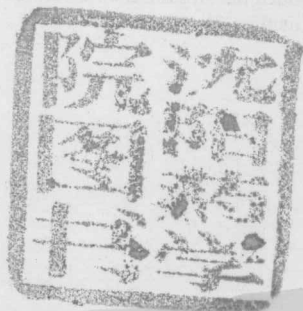
Thieme

Gerhard W. Klumpp

Reaktivität in der organischen Chemie II

Übergangszustände

87 Abbildungen, 38 Tabellen



Y078188



Georg Thieme Verlag Stuttgart 1978

Dr. Gerhard W. Klumpp
Lektor für organische Chemie
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
Amsterdam

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Klumpp, Gerhard

Reaktivität der organischen Chemie. – Stuttgart : Thieme.

2. Übergangszustände. – 1. Aufl. – 1978.

(Thieme-Taschenlehrbuch der organischen Chemie :
A, Theoret. u. allg. Chemie ; 3)

ISBN 3-13-552901-0

Geschützte Warennamen (Warenzeichen) werden *nicht* besonders kenntlich gemacht. Aus dem Fehlen eines solchen Hinweises kann also nicht geschlossen werden, daß es sich um einen freien Warennamen handele.

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 1978 Georg Thieme Verlag, D-7000 Stuttgart 1, Herdweg 63, Postfach 732
Printed in Germany – Druck: Druckhaus Dörr, Inh. Adam Götz, Ludwigsburg

ISBN 3 13 552901 0

5 4 3 2 1 0

Reaktivität in der organischen Chemie II

Thieme Taschenlehrbuch
der organischen Chemie

A Theoretische und allgemeine Gebiete

3 Reaktivität in der organischen Chemie II

Vorwort

Das vorliegende Taschenbuch ist die Ausarbeitung einer Vorlesung, die ich in den vergangenen Jahren an der Vrije Universiteit gehalten habe. Die Kenntnis gängiger *Lehrbücher der Organischen Chemie* voraussetzend ist es sein Ziel, Studierenden einen Überblick über wesentliche Aspekte der aktuellen organischen Chemie zu bieten.

Unter dem zentralen Thema *Reaktivität*, illustriert durch Beispiele aus den Gebieten *synthetisch wichtige Reaktionen* und *Eigenschaften und Verhalten reaktiver Intermediäre*, geht es dabei nicht zuletzt um die praktischen Fragen: „*Welche Produkte sind bei einem bestimmten Ansatz zu erwarten?*“ und: „*Mit welcher Geschwindigkeit reagiert ein bestimmtes Substrat?*“ Sie werden auf drei sich überlagernden Ebenen behandelt. Nach einer einführenden Beschreibung der multiplen Reaktivität organischer Verbindungen wurde in Band I zunächst der Einfluß der Reaktionsbedingungen (thermodynamische Steuerung, verschiedene kinetische Systeme) auf das Verhältnis, in dem Reaktionsprodukte gebildet werden, dargelegt. Danach wurden (überwiegend quantitative) Beziehungen zwischen Substratstruktur und Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben. Zur Beurteilung von Systemen, deren Reaktivität nur qualitativen Überlegungen zugänglich ist (und sie stellen ja die Mehrheit der täglich im Laboratorium vorkommenden Situationen dar) werden nun im vorliegenden Band II Eigenschaften von Übergangszuständen und Modelle zu ihrem Verständnis dargestellt.

Angewandt wurde die didaktische Strategie der vertiefenden Wiederholung: Hauptthemen wie: Nucleophile Reaktionen, Carbonyl- und Olefin-Reaktionen, Cycloadditionen, Cope- und Claisen-Umlagerung, aromatische Substitutionen, Bildung und Reaktionen reaktiver Intermediäre, ziehen sich als Leitmotive durch den gesamten Text und werden auf jeder der drei Ebenen aufgegriffen.

Erstrebt wurde, vieles von dem aufzunehmen, das durch die schnelle Entwicklung der organischen Chemie in bestehenden Lehrbüchern nicht mehr berücksichtigt wird. An den angehenden, selbständigen Experimentator richtet sich die Darbietung eines umfangreichen, praxisbezogenen Datenmaterials. Neben der Tatsache, daß eine ähnliche Behandlung in deutscher Sprache nicht existiert, sind es diese beiden Elemente, die mich hoffen lassen, daß „*Reaktivität in der organischen Chemie I, II Produkte, Geschwindigkeiten, Übergangszu-*

stände“ nicht nur Studenten höherer Semester, sondern auch Kollegen, sowie Organikern in der Industrie und in anderen Bereichen Nützliches und Anregendes bieten möge.

Am Ende eines Weges angelangt, bleibt mir die angenehme Pflicht, all denen zu danken, die direkt oder indirekt zum Zustandekommen des Buches beigetragen haben: Meiner Familie für Geduld im Tragen mancher Unbill, meinen Studenten, Mitarbeitern und Kollegen für Hilfe, Anregung und Kritik, sowie für Entgegenkommen in vielerlei Hinsicht, Frau P.M.M. Zwebe-Böeseken für die erste Reinschrift des Manuskriptes, sowie den Entwurf vieler Zeichnungen, dem Georg Thieme Verlag und seinen Mitarbeitern, insbesondere aber Frau Dr. G. Zartner, für die uneingeschränkte Unterstützung beim Feststellen der endgültigen Form.

Amsterdam, im September 1977

G.W. Klumpp

Inhaltsübersicht von Band I

Produkte

1. Die multiple Reaktivität organischer Verbindungen

- 1.1. Umsetzungen polyfunktioneller Verbindungen
- 1.2. Verschiedene Reaktionen an derselben Gruppierung
 - 1.2.1. Nucleophile Substitution und Eliminierung
 - 1.2.2. Carbonyl-Reaktionen
 - 1.2.3. Aromatische Substitutionen
 - 1.2.4. Kurzlebende reaktive Intermediäre
- 1.3. Orientierungsphänomene: Stereoselektivität und Regioselektivität
 - 1.3.1. Einige stereospezifische bzw. stereoselektive Reaktionen
 - 1.3.2. Einige regioselektive Reaktionen

2. Produktverhältnisse

- 2.1. Gleichgewichtsreaktionen; thermodynamische Steuerung
 - 2.1.1. Berechnung und Abschätzung von Gleichgewichtskonstanten; relative Stabilitäten organischer Verbindungen
 - 2.1.2. Einige weitere Beispiele thermodynamisch kontrollierter Reaktionen
- 2.2. Irreversible parallele Reaktionen; kinetische Steuerung
 - 2.2.1. Intramolekulare Konkurrenz
 - 2.2.2. Intermolekulare Konkurrenz
 - 2.2.3. Charakterisierung von reaktiven Intermediären durch Konkurrenzkonstanten
 - 2.2.4. Konkurrenz zwischen interner und externer Reaktion
- 2.3. Produktverhältnisse bei Folgereaktionen
 - 2.3.1. Beispiele
 - 2.3.2. Aufeinanderfolgende Reaktionen erster Ordnung
 - 2.3.3. Stationäre Zustände
 - 2.3.4. Irreversible Folgereaktionen zweiter Ordnung

Geschwindigkeiten

3. Reaktionsgeschwindigkeiten

- 3.1. Empirische und semiempirische Gleichungen zur Korrelation von Strukturänderungen am Substrat und deren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
 - 3.1.1. Aromatische Verbindungen; die Hammett-Gleichung; Korrelation von Reaktivität und quantenmechanischen und induktiven Parametern
 - 3.1.2. Starre alicyclische Verbindungen; σ_I -Korrelationen; Brückenkopf-Reaktivitäten; Korrelation von Reaktivitäten mit spektroskopischen Eigenschaften

X Inhaltsübersicht von Band I

- 3.1.3. Flexible Verbindungen; die Trennung sterischer und polarer Effekte; die Taft-Gleichungen
- 3.2. Empirische Korrelationsgleichungen für Änderungen am Reagens
- 3.2.1. Allgemeine Aspekte; Reihenfolgen relativer Nucleophilie; das HSAB-Prinzip
- 3.2.2. Ambidente Substrate, Symbiose und Abgangsgruppeneffekte
- 3.2.3. Korrelationsgleichungen; Brönsted-Beziehungen; die Gleichungen von Swain-Scott und von Edwards
- 3.2.4. Mediumeffekte bei Reaktionen von Nucleophilen; Lösungsmittel-aktivitätskoeffizienten; Solvolyse von Halogeniden, Tosylaten und ähnlichen Estern
- 3.3. Weitere Anwendungen von Korrelationsgleichungen
- 3.3.1. Mechanismen-Analyse
- 3.3.2. Charakterisierung von Substituenten
- 3.3.3. Abschätzung relativer Reaktivitäten neuer Verbindungen; Werte der Suszeptibilitätsfaktoren

Übersicht über wichtige behandelte Verbindungsklassen, Reaktionen und reaktive Intermediäre*

Alicyclische Verbindungen

Stereochemie der Addition an Cyclohexene	25
Stereochemie der Reaktionen von Bicyclo[2.2.1]heptan-Derivaten	22
Isomerisierung durch Aluminiumhalogenide	38, 45, 89
Bildungsweisen des Bicyclo[3.3.0]octan-Systems	38
Brückenkopf-Reaktivitäten	123
Acetolyse sekundärer Tosylate u.ä.	125, 193, 202, 207
CH-Bindungsenergien	74
CH-Aciditäten	40, 131, 198
Spannungsenergien	37
σ_1 -Korrelationen	123
σ_1^* -Korrelationen	206

Aromatische und heterocyclische Verbindungen

Isomerenverhältnisse bei elektrophiler Substitution	12, 51, 153
Partielle Reaktionsgeschwindigkeitsfaktoren	50, 103, 105, 170
Hammett-Beziehungen	98, 107
Reaktivitätsindices	117
Nucleophile Substitution	184
Bildung von Arylanionen	120, 170, 276
Birch-Reduktion	62
Radikal-Anionen	62, 197
Polarographische Reduktionen	209
Dehydrobenzol	66
Dienon-Phenol-Umlagerung	57

Carbanionen

Aus Fluorenen und Arylmethanen	161
Aus Nitroalkanen	162, 373
Allyl- und Pentadienylanionen	
– Bildung und Stereochemie	41, 42
– Umsetzung mit Elektrophilen	358, 433
Organolithium-Verbindungen, Einfluß der Aggregation	82
– Reaktion mit Carbonylverbindungen	11, 155
Arylanionen	120, 170
Trihalomethylanionen	64, 304
Homoaromatisches Anion	29

*Seitenzahlen aus Band I in Normalschrift, aus Band II *kursiv*.

Carbene

Aus Diazirinen	184, 247
Dichlorcarben	
– Bildungsweisen	67
– Reaktivität gegenüber Olefinen	65, 66, 67
Carbenoide	14, 69, 184
Nucleophiles Carben	283
CH-Einschiebungsreaktion	13, 211
Reaktionsweg bei Addition an Doppelbindungen	316, 428
Stereochemie von Singlett- und Triplett-Carben-Additionen	20

Carbokationen

Thermodynamik der Ionisation von Alkylhalogeniden	449, 451
Cyclopropylcarbinylkationen	28, 44, 117, 303, 306
Triarylmethylkationen	27, 178, 449
Homoaromatische Kationen	28, 153, 197, 202, 218, 264, 303, 307, 356
Phenonium-Ionen	92, 199, 258, 308
Norbornylkation	
– Stereospezifität von Bildung und Reaktion	29, 324, 462
– Ionisation von <i>endo</i> -Derivaten	30, 128
Konformationseffekte	69, 220
Solvatationsenergie	351, 452
Methylgruppen-Effekte	51, 54, 61, 150, 303, 304
Selektivitäten gegenüber Nucleophilen	85, 178, 210, 363, 453
Umlagerung und Wanderungsvermögen von Nachbargruppen	52

Carbonyl-Verbindungen und Enolate**Additionen von Nucleophilen**

– an Ester	172
– an α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen	10, 155
– Verhältnis von Addition zu Enolisierung und zu Reduktion	10
– Selektivitäten von Ketonen	383
– Topologie des Reaktionsweges	316

Enolate u.ä.

– Alkylierung	45, 159, 160, 178
(auch: selektive Aktivierung und Blockierung)	
– ambidentes Verhalten	150, 159, 357
– Bildungsgeschwindigkeit	131
– Swain-Scott-Parameter	178
– Stereochemie der Enolisierung	25
– basische Ringschlußreaktionen	35, 48

Stereochemie der Reduktion von Cyclohexanon	24, 430
---	---------

Oxidation von Cyclohexanol	269
--------------------------------------	-----

Addition von Diazoalkanen	56, 86
-------------------------------------	--------

Baeyer-Villiger-Umlagerung	54, 300
--------------------------------------	---------

Hydrolyse von Enoläthern	165
------------------------------------	-----

Isomerisierung von cyclischen α,β -ungesättigten Ketonen	43
---	----

Cyclopropane

Bildung durch Carben-Additionen	13, 20, 64, 67, 82, 283, 360
Auftreten in Norcaradien-Gleichgewichten	254
Cyclopropylcarbinylationen	28, 44, 117, 303, 306
Cyclopropylcarbinylnradikale	77
Nucleophile Partizipation von Cyclopropanringen	202, 356, 461
Protolyse	303
Li/NH ₃ -Reduktion von Cyclopropylketonen	33, 263
Elektrocyclische Ringöffnung	396, 416, 434
Hammett-Beziehungen	111

Diels-Alder-Reaktionen und 1,3-dipolare Additionen

Reaktionsgeschwindigkeiten	111, 118, 203, 378, 400
Regioselektivität	400
<i>Endo</i> -Selektivität	22, 378, 412
Effekt von Lewis-Säuren	283
Umsetzung von Cycloheptatrienen	255
Mechanismus	355, 439

Eliminierungen

Verhältnis von Eliminierung zu Substitution	6, 151
Hoffmann- und Saytzeff-Verhalten	31
Werte des Brönsted- β	162
Gasphasenabsplaltung von H-Hal.	421
Ionische Eliminierungen	445, 448

Nucleophile Substitutionen

Nucleophile

– Kohlenstoff-Basicitäten	142
– Swain-Scott-Parameter	176, 178
– N ₊ -Parameter	178, 375
– N-Parameter von Lösungsmitteln	191
– Solvationseffekte	141, 179
– α -Effekt	197, 431
S _N 2-Reaktion	6, 18, 332, 423
– Stereospezifität	19
– in der Gasphase	183
– Werte des Brönsted- β	175
– Alkyl-Reaktivitätskonstanten	138
– relative Reaktivitäten von Abgangsgruppen	157, 181, 183
– Möglicher Ionenpaar-Mechanismus der S _N 2-Reaktion	386, 446
– Möglichkeit pentakoordinierter Intermediäre	216
S _N 2 ¹ -Reaktionen	425

Olefine

Addition von Halogenen	15, 61, 202, 281, 295
Hydroborierung und anschließende Transformationen	30, 138, 260, 421
Oxymercuration	61, 136, 281

Pericyclische Reaktionen.	387
Umsetzung mit <i>N</i> -Bromsuccinimid	71
Umsetzung mit Singlett-Sauerstoff	71
Stabilisierung durch Substituenten	40
Bildung von Cyclobutanen.	281, 392, 407, 419
Bildung aus Cyclobutanen	420, 436
Katalytische Doppelbindungswanderungen	40, 43, 286
Hammett-Beziehungen	111

Radikale

Bildung, Umlagerung, Abfangreaktionen.	74
Bildung	
– aus Azoverbindungen und Peroxyestern	267
– aus Organoquecksilberverbindungen	365
– bei Photobromierung	73
– in der Barton-Reaktion.	72
– aus Alkoholen mit $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Br}_2$	72
Abstraktion von Wasserstoff-Atomen.	211
Abstraktion von Halogen-Atomen	119, 365
“Spin-Trapping”	81
Geschwindigkeiten von Reaktionen von Radikalen.	81, 329
Allyl- und Benzyl-Radikale	71, 350, 459
5-Hexenyl-Radikal	79
Diradikale	70, 350, 419, 435, 460

Thermische Umlagerungen

Cope- und Claisen-Umlagerung	252, 332, 353, 406, 437
– degenerierte	321, 333, 334
– Konformationseffekte	252, 412
– Substituenteneffekte	353, 438
Umlagerungen von Cycloheptatrienen	91, 254
Umlagerungen von Cyclobutenen	301, 313, 353, 389, 418, 438, 463

Inhaltsverzeichnis

Übergangszustände

4.	Reaktivität im Licht der Theorie des Übergangszustands	243
4.1.	Grundzüge der Theorie des Übergangszustands	243
4.2.	Relative Reaktivitäten	247
4.2.1.	Allgemeines	247
4.2.2.	Intramolekulare Konkurrenz; Curtin-Hammett-Prinzip; Winstein-Holness-Gleichung	249
4.2.3.	Grundzustandseffekte	263
4.2.4.	Kinetische Isotopeneffekte	270
4.2.5.	Lineare freie-Enthalpie-Beziehungen	280
4.2.5.1.	Allgemeines	280
4.2.5.2.	Mechanismenanalyse über lineare freie-Enthalpie-Beziehungen	280
4.2.5.3.	Grundlagen linearer freier-Enthalpie-Beziehungen	289
4.2.6.	Polysubstitution; kumulative Effekte und Additivität	297
5.	Eigenschaften aktivierter Komplexe	309
5.1.	Energieoberflächen und Reaktionswege	309
5.1.1.	Berechnung und Wiedergabe des Reaktionsverlaufs	309
5.1.2.	Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität (PMR)	322
5.2.	Qualitative Aussagen über die Natur aktivierter Komplexe	329
5.2.1.	Moleküle als Modelle. Ermittlung der Eigenschaften aktivierter Komplexe durch Interpolation	329
5.2.2.	Lage des Übergangszustands auf der Reaktionskoordinate	337
5.2.2.1.	Das Hammond-Postulat	337
5.2.2.2.	Das BEP-Prinzip	339
5.2.2.3.	Critchlow's Analyse	341
5.2.2.4.	Die Analyse von Harris und Kurz	347
5.2.3.	Anwendungen, Auswirkungen und Prüfung der (Annahmen bezüglich der) Lage von Übergangszuständen auf Reaktionskoordinaten	349
5.2.3.1.	Situationen, in denen die relativen Stabilitäten der Produkte die Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen	349

5.2.3.2. Hochreaktive Systeme	357
5.2.3.3. Reaktivitäts-Selektivitätsbeziehungen; zur Interpretation der Werte von $\rho, \alpha'(\beta)$ und von primären kinetischen Isotopeneffekten	361
5.2.3.4. Andere (semiquantitative) Hinweise auf die Strukturen von Übergangszuständen	381
Verwendung von starren Modellverbindungen	381
Lösungsmittelüberführungsenthalpien von Übergangszuständen	383
Säuredissoziationskonstanten von Übergangszuständen	384
5.2.4. „Erlaubte“ und „verbotene“ Übergangszustände. Die Rolle der Orbitalsymmetrie und die Woodward-Hoffmann-Regeln	387
5.2.4.1. Pericyclische Reaktionen	387
5.2.4.2. Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie	388
5.2.4.3. Die Frontorbital-Analyse	398
5.2.4.4. Aromatische Übergangszustände	404
5.2.4.5. Allgemeine Formulierung der Woodward-Hoffmann-Regeln	409
5.2.4.6. Sekundäre Orbitaleffekte	412
5.2.4.7. Wie streng sind die Woodward-Hoffmann-Regeln?	417
5.2.4.8. Verbotene Reaktionen	418
5.2.4.9. Offenkettige Systeme	423
5.2.5. Das Prinzip der geringsten Bewegung	432
5.2.6. Das energetische Kriterium für das Auftreten konzentrierter Reaktionen	434
5.2.6.1. Allgemeines	434
5.2.6.2. Gasphasen-Reaktionen von Cyclobutan-Derivaten; Mechanismen von Cope-Umlagerung und Diels-Alder-Reaktionen	435
5.2.6.3. Polare Reaktionen; Mechanismen nucleophiler Eliminierungen und Substitutionen	443
Literatur und Kommentare	455
Gesamtsachverzeichnis	467

