

Reaktionsmechanismen und Konzepte der Organischen Chemie

1. Radikalreaktionen

- Struktur von C-Radikalen
- Stabilität von C-Radikalen
 - *Mesomeriestabilisierung über π -Delokalisation*
 - *Hyperkonjugation über σ -Delokalisation*
 - *Stabilisierung von Elektronenmangelverbindungen durch Donoren*
- Radikalkettenmechanismus
 - Halogenierung von Kohlenwasserstoffen
 - Hammond Postulat
 - Selektivität Bromierung vs. Chlorierung
 - Dehalogenierung von Kohlenwasserstoffen mit Bu_3SnH
 - Desoxygenierung Xanthogenaten
 - Decarboxylierungen
 - Mercaptopyridin-*N*-oxid
 - Autoxidation
 - Additionen an C-C-Doppelbindungen
 - Markownikow / Anti-Markownikow; HX Addition
 - Allylische Substitution vs. Addition
 - Polymerisation
 - Zyklisierungen
 - thermodynamische vs. kinetische Kontrolle
 - exo vs. endo Ringschlüsse
 - bindende / antibindende Orbitale
 - trig vs. dig Ringschlüsse

2. Substitutionsreaktionen

- S_N2 vs. S_N1
 - kinetische Analyse; Bestimmung von Reaktionskinetiken
 - Abgangsgruppen, Lösungsmittel
 - stereochemische Analyse; Retention, Inversion
 - Rückseitenangriff; stereoelektronische/sterische Argumente
 - bindende / antibindende Orbitale
 - experimenteller Beweis des Rückseitenangriff (180° zur Abgangsgruppe)
- S_Ni
 - doppelte Inversion = Retention
 - Nachbargruppeneffekte; Acetatgruppen, Senfgas
 - Lösungsmittelleffekte
- S_N2'
 - regio- und stereochemische Aspekte
- Reaktionen
 - Halogenalkane aus Alkoholen
 - HX , PX_3 , $SOCl_2$
 - Aktivierung von Alkoholen als Sulfonsäureester (Ts, Ms)
 - H-Nucleophile: Hydride \rightarrow s. auch Carbonylreaktionen
 - C-Nucleophile: Organolithiumverb., Organomagnesiumverb., Enolate, Acetylide, Nitrile
 - N-Nucleophile: Azide, Amine, Imide (Gabriel)
 - O-Nucleophile: Williamson'sche Ethersynthese
 - Hal-Nucleophile: Finkelstein
 - P-Nucleophile: Phosphoniumsalze, Phosphonate

3. Eliminierungsreaktionen

- 1,1-/1,2/1,3/1,4-Eliminierungen
- E1, E1cb, E2; Umlagerungen bei E1
- Orientierung (Sytzeff vs. Hofmann)
- *anti* Eliminierungen
 - Eliminierung von HX, H₂O
- *syn*-Eliminierungen
 - Halogenabspaltung mit Zink
 - Esterpyrrolyse, Cope, Tschugajew

4. Additionsreaktionen

- 1,2-Additionen von Elektrophilen;
 - Carbokationen als Intermediate, Umlagerungen als mögliche Nebenreaktion
- *syn*-1,2-Additionen
 - Epoxidierung
 - Diels Alder Reaktion
 - Grundlagen der Grenzorbitaltheorie; HOMO / LUMO
 - Ozonolyse
 - Dihydroxylierungen, Glykolspaltung
 - Hydrierung (Alkene / Alkine)
 - Hydroborierung
- *anti*-1,2-Additionen
 - Halogenierung, Halohydrinreaktion (→ Epoxide); Haloniumionen als Intermediate
 - Öffnung von Haloniumionen, sterische/stereoelektronische Kontrolle
 - Reduktion von Alkinen mit Na/NH₃
- 1,4-Addition an Butadien
- Nucleophile Addition an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen

5. Aromaten

- Aromaten / Antiaromaten
 - HOMO / LUMO
 - Eigenschaften, aromatische Stabilisierung
 - Benzoide Aromaten, Nichtbenzoide Strukturen, Heteroaromaten
- Reaktionen
 - Elektrophile Substitutionen: Halogenierung, Nitrierung, Sulfonierung
 - Elektrophile Substitutionen: Friedel-Crafts Alkylierung und Acylierung; Formylierungen
 - Dizotierung
 - Azokupplung
 - Sandmeyer, Schiemann, Verkoehung
 - Nucleophile Additionen
 - Additions / Eliminierungsmechanismus
 - Sanger Reagenz, Tschitschibabin
 - Eliminierungs / Additionsmechanismus
 - Isotopenmarkierung
 - Arine

6. Oxidationen

- Alkohole zu Aldehyd bzw. Carbonsäure
 - Schwermetallreagenzien (Chrom, Mangan)
 - Corey-Kim

7. Carbonylverbindungen I – Reaktionen an der Carbonylgruppe

- Additionsreaktionen
 - Hydrate, Halbacetale, Acetale, Schiff'sche Basen, Hydrazone, Oxime
 - Reduktionen
 - C-Nucleophile (Grignard, Acetylide)
 - 1,2- vs. 1,4-Addition
- Acylsubstitutionen
 - Säurechloride, Ester, Amide, Carbonsäuren

- Veresterung von Carbonsäuren
- Aktivierung von Carbonsäuren mit Thionylchlorid oder DCC
- Reaktionen mit Organometallverbindungen

8. Carbonylverbindungen II – Enolate

- Darstellung von Enolate (kinetische / thermodynamische Enolisierung)
- Aldolreaktion
- Esterkondensation
- Acetessigester und Malonsäuresynthesen

9. Umlagerungen

- Grundprinzip 1,2-Verschiebungen
 - Wagner-Meerwein Umlagerungen
 - Hydroborierung, Hook'sche Phenolsynthese
 - Baeyer-Villiger Oxidation, Beckmann-Umlagerung
 - Hofmann, Curtius, Lossen, Schmidt