
Inhaltsverzeichnis

1.	Allgemeine Grundlagen	13
1.1.	Einteilung und Abgrenzung des Stoffgebietes	13
1.2.	Nomenklatur heterocyclischer Verbindungen.	16
1.2.1.	Substituentenfreie Ringsysteme	17
1.2.1.1.	Einkernige Heterocyclen	17
1.2.1.2.	Mehrkernige Heterocyclen	21
1.2.1.2.1.	Heterospirane.	21
1.2.1.2.2.	Ortho- und ortho-peri-kondensierte Systeme	22
1.2.1.2.3.	Heterocyclische Brückensysteme	27
1.2.2.	Substituierte Heterocyclen	28
1.2.2.1.	Heterocyclen als Stammoleküle	28
1.2.2.2.	Heterocyclen als Substituenten	29
2.	Elektronenstruktur der Annulene und Heteroannulene	30
2.1.	Grundlagen	30
2.2.	Molekülorbitale	31
2.2.1.	Orbitalsequenzen	32
2.2.1.1.	Polyene	32
2.2.1.2.	Annulene.	34
2.2.1.3.	Cyclische Ionen	35
2.2.1.4.	Heteroannulene	36
2.2.2.	Elektronendichten.	37
2.2.3.	Orbitalsymmetrien	41
2.2.4.	Experimentelle Orbitalenergien	42
2.2.4.1.	Ionisationspotentiale.	42
2.2.4.2.	Elektronenaffinitäten	44
2.2.4.3.	Heteroatomeinflüsse	45
2.2.5.	Dipolmomente	48
2.3.	Aromatizität.	49
2.3.1.	Die HÜCKEL-Regel	50
2.3.2.	Das DEWAR-Konzept.	51
2.3.3.	Stabilisierungsenergien.	53

2.3.4.	Experimentelle Kriterien	56
2.3.4.1.	Molekülgeometrie	56
2.3.4.2.	NMR-Spektren	59
2.3.4.2.1.	Chemische Verschiebung, Ringstrommodell	59
2.3.4.2.2.	Kopplungskonstanten	63
2.3.5.	Zusammenfassung	64
2.4.	Reaktivitätserwartungen	65
3.	Thermische Stabilität der Heteroannulene	68
3.1.	Hetero[3]- und Hetero[4]annulene	68
3.2.	Hetero[5]- und Hetero[6]annulene	70
3.2.1.	Schmelz- und Siedeverhalten	70
3.2.2.	Thermoreaktionen	72
3.2.2.1.	Umlagerung von Substituenten	72
3.2.2.2.	Ringtransformationen	74
3.2.2.3.	Ringspaltungen	76
3.3.	Hetero[7]annulene	78
3.4.	Hetero[9]annulene	79
4.	Einige weitere physikalisch-chemische Eigenschaften der Hetarene	80
4.1.	Säure-Base-Eigenschaften	80
4.1.1.	Acidität pyrrolartiger Hetarene	80
4.1.2.	Basizität der Hetarene	81
4.1.2.1.	Basenstärke	81
4.1.2.2.	Protonierungsorte	83
4.1.2.3.	Substituenteneffekte	85
4.1.3.	Protonenaffinitäten	86
4.2.	Annulare Tautomerie	87
4.3.	Löslichkeitsverhalten	90
5.	Lichtabsorption und Photostabilität der Heteroannulene	92
5.1.	Elektronenspektren	92
5.2.	Angeregte Zustände	95
5.2.1.	Singulett- und Triplettzustände	95
5.2.2.	Photophysikalische Desaktivierungsprozesse	95
5.2.3.	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren	96
5.2.4.	Säure-Base-Eigenschaften	97
5.2.5.	Photochemische Desaktivierungsprozesse	98

5.3.	Photoreaktionen	98
5.3.1.	Photoisomerisierungen	99
5.3.1.1.	Hetero[5]annulene	99
5.3.1.2.	Hetero[6]annulene	101
5.3.1.3.	Hetero[7]annulene	102
5.3.1.4.	Hetero[9]annulene	102
5.3.2.	Photofragmentierungen	103
5.3.3.	Photodimerisierungen	104
5.3.4.	Photocyclisierungen	105
6.	Reaktionen der Hetarene mit elektrophilen Reagenzien	106
6.1.	Reaktionen an den Heteroatomen	106
6.1.1.	Reaktionen am pyrrolartigen Ringstickstoff	106
6.1.1.1.	Oxydation zu Radikalen	106
6.1.1.2.	Alkylierung	108
6.1.1.3.	Vinylierung	113
6.1.1.4.	Arylierung	114
6.1.1.5.	Silylierung	114
6.1.1.6.	Acylierung, Sulfonylierung und Phosphorylierung	115
6.1.1.7.	Halogenierung, Nitrosierung und Nitrierung	118
6.1.1.8.	Aminierung	119
6.1.2.	Reaktionen am pyridinartigen Ringstickstoff	120
6.1.2.1.	Oxydation zu N-Oxiden	120
6.1.2.2.	Quaternierung	124
6.1.2.2.1.	Synthetische Aspekte	125
6.1.2.2.2.	Quaternierungsorte	130
6.1.2.2.3.	Relative Reaktivitäten	134
6.1.2.2.4.	Isoelektronische Kationen	137
6.1.2.3.	Acylierung, Sulfonylierung und Phosphorylierung	138
6.1.2.3.1.	Hetarene ohne weitere acylierbare Gruppen	138
6.1.2.3.2.	Hetarene mit weiteren acylierbaren Gruppen	139
6.1.2.4.	Aminierung	143
6.1.2.5.	Weitere Reaktionen	145
6.1.3.	Reaktionen an anderen Heteroatomen	146
6.1.3.1.	Oxydationsreaktionen	147
6.1.3.2.	Alkylierung	149
6.2.	Reaktionen am Ringkohlenstoff	150
6.2.1.	Methodische Aspekte	150
6.2.2.	Substitutionsorte und Substituenteneffekte	153
6.2.2.1.	Monoheterofünfringe	154
6.2.2.2.	1,2-Diheterofünfringe	158
6.2.2.3.	1,3-Diheterofünfringe	159
6.2.2.4.	Polyheterofünfringe	162
6.2.2.5.	Pyridin und Azaloge	163
6.2.2.6.	Benzokondensierte Heterofünfringe	167
6.2.2.7.	Benzopyridine und Benzodiazine	171

6.2.2.8.	N-Oxide	174
6.2.3.	Reaktionsmechanismen und reagierende Spezies.	176
6.2.4.	Relative Reaktivitäten.	179
6.2.4.1.	Partielle Geschwindigkeitsfaktoren.	179
6.2.4.1.1.	S _E -Reaktionen	179
6.2.4.1.2.	Seitenkettenreaktionen.	184
6.2.4.2.	Theoretische Analyse	185
7.	Reaktionen der Hetarene mit nucleophilen Reagenzien	190
7.1.	Additions- und Folgereaktionen	190
7.1.1.	Heterofünfringe und ihre Benzologen	190
7.1.2.	Heterosechsringe und kondensierte Systeme	192
7.1.3.	Kationische Systeme.	196
7.1.3.1.	Addition metallorganischer Verbindungen	196
7.1.3.2.	Addition von Cyanidionen	197
7.1.3.3.	Bildung von Pseudobasen	199
7.1.3.4.	Ringtransformationen	200
7.2.	Substitutionsreaktionen.	202
7.2.1.	Präparative Aspekte.	202
7.2.1.1.	Austausch von Wasserstoff	202
7.2.1.2.	Austausch von Substituenten.	203
7.2.1.2.1.	Hetarene.	203
7.2.1.2.2.	Kationische Systeme.	206
7.2.2.	Reaktionsmechanismen	207
7.2.3.	Relative Reaktivitäten.	210
7.3.	Deprotonierung und Folgereaktionen	212
7.3.1.	Basenkatalysierter H/D-Austausch.	213
7.3.2.	Stabilität der Carbanionen	213
7.3.3.	Metallierung von Hetarenen	215
8.	Reaktionen der Hetarene mit radikalischen Reagenzien	218
8.1.	Präparative Aspekte	218
8.2.	Reaktionsmechanismen	220
8.3.	Relative Reaktivitäten	220
9.	Reduktion und katalytische Hydrierung der Hetarene	222
9.1.	Heterofünfringe	222
9.2.	Hetrosechsringe	223
9.3.	Kondensierte Ringsysteme.	224
9.4.	Kationische Systeme	225

10.	Reaktionsverhalten von Heterensubstituenten	228
10.1.	Alkylgruppen	228
10.2.	Substituierte Alkylgruppen	231
10.3.	Vinyl- und Ethinylgruppen	233
10.4.	Carbonylgruppen	233
10.5.	Carboxylgruppen	235
10.6.	Cyanogruppen	236
10.7.	Halogenatome	237
10.8.	Nitrogruppen	238
10.9.	Aminogruppen	238
10.10.	Diazogruppen	240
10.11.	Azidogruppen	241
10.12.	Hydroxygruppen	242
10.13.	Mercaptogruppen	246
11.	Struktur und Reaktivität einiger Heterocycloalkene und Heterocycloalkane	248
11.1.	Molekülstruktur	248
11.2.	Physikalisch-chemische Eigenschaften	251
11.3.	Reaktionsverhalten	252
11.3.1.	Ether, Thioether und Amine	252
11.3.1.1.	Gesättigte Verbindungen	252
11.3.1.2.	Ungesättigte Verbindungen	258
11.3.2.	Imine	260
11.3.3.	Lactone, Thiolactone und Lactame	261
11.3.3.1.	Gesättigte Verbindungen	261
11.3.3.2.	Ungesättigte Verbindungen	263
11.3.4.	Peroxide und Disulfide	265
11.3.5.	Azoverbindungen	267
11.3.6.	Acetale	268
11.3.7.	Imidsäureester, Thioimidsäureester und Amidine	270
12.	Heterocyclensynthesen durch Ringschlußreaktionen	272
12.1.	Planung von Synthesen	272
12.2.	Allgemeine Syntheseprinzipien	273
12.2.1.	Cycloadditionen	273
12.2.1.1.	Elektrocyclische Reaktionen	274
12.2.1.2.	Intermolekulare Cycloadditionen	275
12.2.1.2.1.	Additionstypen	275
12.2.1.2.2.	Additionskomponenten	276
12.2.1.2.3.	Reaktionsmechanismen	280
12.2.2.	Cyclokondensationen	286

2.3.	Spezielle Ringsynthesen	289
12.3.1.	Heterodreiringe	289
12.3.2.	Heterovierringe	292
12.3.3.	Monoheterofünfringe	293
12.3.4.	1,2-Diheterofünfringe	296
12.3.5.	1,3-Diheterofünfringe	297
12.3.6.	Polyheterofünfringe	299
12.3.7.	Heterosechsringe	302
12.3.8.	Heterosiebenringe	304
12.3.9.	Benzokondensierte Heterofünfringe	305
12.3.10.	Benzokondensierte Heterosechsringe	309