

## 0. Inhalt der Vorlesung

Übersicht  
Buchempfehlungen  
Organisatorisches

## 1. Einleitung

- 1.1. Historisches
- 1.2. Heutige Bedeutung der Radikalchemie
- 1.3. Übersicht über die verschiedenen Radikalklassen
- 1.4. Struktur und Stabilisierung von kohlenstoffzentrierten Radikalen
  - 1.4.1. Stabile freie Radikale

## 2. Freie Radikalreaktionen

- 2.1. Allgemeine Reaktionspfade
- 2.2. Erzeugung von freien Radikalen
  - 2.2.1. Thermolyse
  - 2.2.2. Photolyse
  - 2.2.3. Radiolyse
  - 2.2.4. Molekülinduzierte Homolyse
  - 2.2.5. Vorzeitige Rekombination im Solvenskäfig
- 2.3. Radikalkombinationsreaktionen
  - 2.3.1. Kinetisches (Fortpflanzung vs. Terminierung)
- 2.4. Defunktionalisierungen
  - 2.4.1. Reduktion von Alkylhalogeniden und -chalkogeniden
  - 2.4.2. Deoxygenierungen
  - 2.4.3. Deaminierungen
  - 2.4.4. Decarboxylierungen
- 2.5. Funktionalisierungen und Umfunktionalisierungsreaktionen
  - 2.5.1. C-X Knüpfungen
  - 2.5.2.  $S_{RN}1$ -Reaktionen
  - 2.5.3. Direkte C-H Funktionalisierungen
- 2.6. Umlagerungen und Fragmentierungen
- 2.7. Radikaladditionsreaktionen
  - 2.7.1. Einführung, Beispiele aus dem Grundstudium
  - 2.7.2. Ablauf typischer Radikaladditionsreaktionen
  - 2.7.3. Reaktivität und Selektivität
  - 2.7.4. Beispielreaktionen
  - 2.7.5. Radikalreaktionen via Wasserstoffatomtransfer (engl.: HAT)
  - 2.7.6. Diastereoselektive Radikaladditionen
  - 2.7.7. Enantioselektive Radikaladditionen
- 2.8. Radikalcyclisierungen
  - 2.8.1. Kinetik von typischen Radikalcyclisierungen
  - 2.8.2. Die Baldwin-Regeln für Ringschlussreaktionen
  - 2.8.3. Diastereoselektive Cyclisierungen
  - 2.8.4. Moderne zinnfreie Cyclisierungen
  - 2.8.5. Radikalische Indolsynthesen
  - 2.8.6. Die Bergman-Cyclisierung
- 2.9. Durch Einelektronentransfer (SET) initiierte freie Radikalreaktionen

### **3. Einelektronentransfer (engl.: SET) Oxidationsreaktionen**

- 3.1. Elektrochemische Oxidation
- 3.2. SOMO Katalyse
- 3.3. Reaktionen mit  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$

### **4. SET-Reduktionsreaktionen**

- 4.1. Klassische Elektronendonoreagenzien
- 4.2. Pinakolkupplungen und verwandte Reaktionen
- 4.3.  $\text{SmI}_2$
- 4.4. Katalysatorkontrolle in reduktiven Radikalreaktionen — Titan(III)-Katalyse

### **5. Photochemie (im SS2017 entfallen)**

- 5.1. Photoneninduzierte Radikalreaktionen
  - 5.1.1. Klassische Beispiele
  - 5.1.2.  $n \rightarrow \pi^*$  Anregungen
  - 5.1.3.  $\pi \rightarrow \pi^*$  Anregungen
  - 5.1.4. Enantioselektive Cyclisierungen und [2+2]-Cycloadditionen
- 5.2. Photoredoxkatalyse
  - 5.2.1.  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  und verwandte Photoredoxkatalysatoren
  - 5.2.2. Beispielreaktionen
  - 5.2.3. Protonengekoppelter Elektronentransfer (engl.: PCET)
  - 5.2.4. Lewis- und Brønstedtsäure-gesteuerte Prozesse
  - 5.2.5. Enantioselektive Photoredoxkatalyse