

2.1.3.2.	Elektrophile Addition an Doppelbindungen . . . . .	69	3.5.3.	Oxidation zu freien Radikalen . . . . .	98
2.1.3.3.	Elektrophile Substitution am Aromaten . . . . .	70	3.5.4.	Keto-Enol-Tautomerie . . . . .	98
2.1.3.4.	Desaminierungsreaktionen . . . . .	71	3.5.5.	Addition von Metallorganen an Carbonylgruppen . . . . .	99
2.1.3.5.	Reaktionen ambidenter Kationen . . . . .	72	3.5.6.	MICHAEL-Addition und anionische Polymerisation . . . . .	99
2.1.3.6.	Zum Relaischarakter von Carbokationen als Zwischenstufen organisch-chemischer Reaktionen . . . . .	73	3.5.7.	Eliminierungen . . . . .	101
2.2.	Carbene als reaktive Zwischenstufen . . . . .	75	3.5.8.	Ylide als reaktive Zwischenstufen . . . . .	102
2.2.1.	Definition und Struktur . . . . .	75	3.5.9.	Aldolreaktionen . . . . .	102
2.2.2.	Nachweis von Carbenen . . . . .	75	3.5.9.1.	Aldoladdition . . . . .	103
2.2.3.	Herstellung von Carbenen . . . . .	76	3.5.9.2.	CLAISEN-SCHMIDT-Reaktion . . . . .	103
2.2.4.	Reaktionen von Carbenen . . . . .	77	3.5.9.3.	KNOEVENAGEL-Kondensation . . . . .	104
2.2.4.1.	Addition an Mehrfachbindungen . . . . .	77	4.	Radikale als reaktive Zwischenstufen . . . . .	104
2.2.4.2.	Einschubreaktionen . . . . .	78	4.1.	Darstellung freier Radikale . . . . .	106
2.2.4.3.	Dimerisierungen . . . . .	78	4.1.1.	Thermolyse . . . . .	109
2.2.4.4.	Addition von Nucleophilen . . . . .	79	4.1.2.	Photolyse . . . . .	110
2.2.4.5.	Umlagerungen an Carbenen als Zwischenstufen . . . . .	79	4.1.3.	Radiolyse . . . . .	112
2.3.	Nitrene als reaktive Zwischenstufen . . . . .	81	4.1.4.	Bindungsspaltung durch chemische bzw. elektrochemische Energie . . . . .	112
2.3.1.	Definition und Struktur . . . . .	81	4.2.	Nachweis freier Radikale . . . . .	113
2.3.2.	Herstellung von Nitrenen . . . . .	81	4.3.	Struktur und Reaktivität von Radikalen . . . . .	116
2.3.3.	Reaktionen über Nitrene . . . . .	82	4.3.1.	Stereochemie freier Radikale und Reaktionsverhalten . . . . .	116
2.3.4.	Dimerisierung . . . . .	83	4.3.2.	Verhältnis von Stabilität, Reaktivität und Selektivität . . . . .	119
3.	Reaktive Zwischenstufen mit Elektronenüberschuß — Carbanionen und Carbanionide . . . . .	83	4.4.	Reaktionsmöglichkeiten von Radikalen . . . . .	122
3.1.	Definition und Klassifizierung . . . . .	83	4.4.1.	Radikalübertragende Reaktionen . . . . .	122
3.2.	Bindungsverhältnisse und Struktur . . . . .	85	4.4.2.	Reaktionen unter Verlust der Radikalnatur . . . . .	123
3.3.	Herstellung von Carbanionen . . . . .	86	4.4.3.	Reaktionen mit Radikalen als Zwischenstufen . . . . .	124
3.3.1.	Anlagerung elektronenreicher Reagenzien an Olefine . . . . .	86	4.4.3.1.	Radikalische Substitutionsreaktionen . . . . .	124
3.3.2.	Ablösung elektronenarmer Gruppen . . . . .	86	4.4.3.2.	Radikalische Additionen an $\pi$ -Systemen . . . . .	125
3.4.	Eigenschaften von Carbanionen . . . . .	88	4.4.3.3.	Radikalische Polymerisation . . . . .	126
3.4.1.	Physikalische Eigenschaften . . . . .	88	4.4.3.4.	Umlagerungsreaktionen . . . . .	129
3.4.2.	Chemische Charakterisierung und Nachweismöglichkeiten . . . . .	89	5.	Multivalente Zwischenstufen . . . . .	130
3.4.3.	Mediums- und Struktureffekte . . . . .	90	5.1.	Radikalanionen . . . . .	132
3.5.	Reaktionen mit Carbanionen und Carbanioniden als Zwischenstufen . . . . .	93	5.1.1.	Definition, Struktur und Darstellung . . . . .	132
3.5.1.	Reaktionen mit elektropositiven Zentren . . . . .	93	5.1.2.	Radikalanionen . . . . .	133
3.5.1.1.	Nucleophile Substitution . . . . .	94	5.1.2.1.	Darstellung . . . . .	133
3.5.1.2.	Addition an Mehrfachbindungen . . . . .	95	5.1.2.2.	Radikalanionen als Zwischenstufen chemischer Reaktionen . . . . .	135
3.5.1.3.	Umlagerungen . . . . .	95	5.1.3.	Reaktionen mit Radikalkationen als Zwischenstufen . . . . .	136
3.5.2.	Ambidente Anionen . . . . .	96			