

Bachelorstudiengang Chemie

Modul Organische Chemie 1
Teil OC1a Grundlagen der Organischen Chemie

Grundlagen der Organischen Chemie

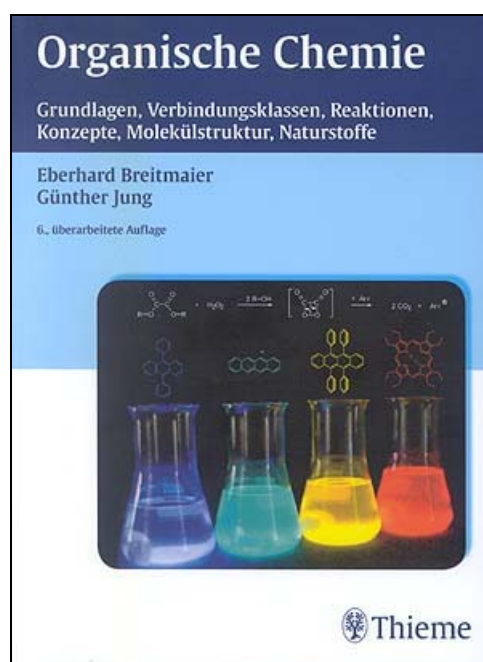
Prof. Dr. Thomas Ziegler

Institut für Organische Chemie
Universität Tübingen

Erstmals gehalten im Sommersemester 2010

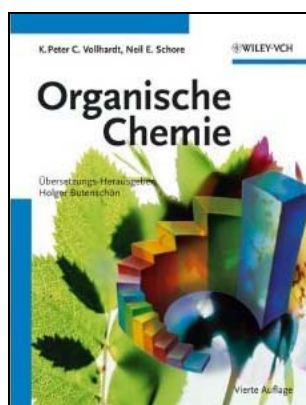
- Kapitel 1 Besonderheiten der chemischen Bindung in organischen Molekülen
- Kapitel 2 Alkane (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)
- Kapitel 3 Alkene (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)
- Kapitel 4 Alkine (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)
- Kapitel 5 Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe (Eigenschaften, Reaktionen)
- Kapitel 6 Chiralität
- Kapitel 7 Halogenalkane (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)
- Kapitel 8 Alkohole, Ether, Amine
- Kapitel 9 Carbonylverbindungen (Carbonsäuren, Aldehyde)
- Kapitel 10 Heterocyclen
- Kapitel 11 Naturstoffe

Die Vorlesung beruht auf dem Lehrbuch „Organische Chemie“ (Breitmaier, Jung)

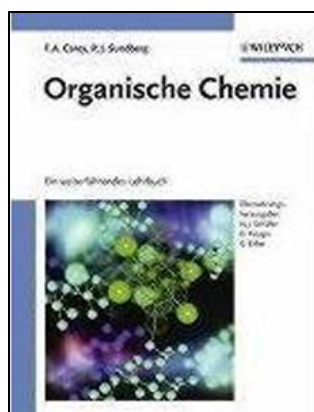


Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur von Eberhard Breitmaier und Günther Jung von Thieme, Stuttgart (Broschiert - 27. Mai 2009); Eur 49,95; ISBN-13: 978-3135415062

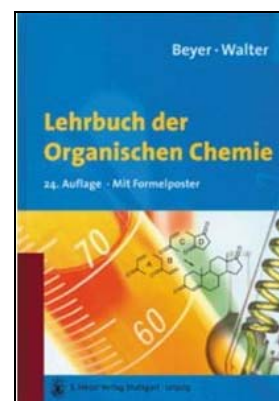
Weitere Lehrbücher



Organische Chemie: K. P. C. Vollhardt, Neil E. Schore, und K. Peter von Wiley-VCH; Eur 89,00



Organische Chemie: Ein weiterführendes Lehrbuch von Francis A. Carey, Richard J. Sundberg, Hans J. Schäfer, und Dieter Hoppe von Wiley-VCH; Eur 99,00



Lehrbuch der Organischen Chemie von Hans Beyer, Wolfgang Walter, und Wittko Francke von Hirzel, S; Eur 49,90

ACHTUNG

Dieses Skript ersetzt kein Lehrbuch! Es dient lediglich als Stoffkatalog und Stichwortverzeichnis für die Themen dieser Vorlesung.

Kapitel 1

Besonderheiten der chemischen Bindung in organischen Molekülen

Quantenzahlen

1. Hauptquantenzahl (Energieniveaus der Orbitale): $n = 1, 2, 3, \dots$
2. Nebenquantenzahl (Bahndrehimpuls): $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ oder s, p, d, ...
3. Magnetische Quantenzahl (z-Komponente): $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$
4. Spinquantenzahl (Eigendrehimpuls): $-1/2$ oder $+1/2$

Beispiele:

$n=1 \quad l=0 \quad m=0 \quad s=+1/2 \text{ oder } -1/2 \quad \rightarrow$ ein 1s Orbital mit max. 2 Elektronen

$n=2 \quad l=0 \quad m=0 \quad s=+1/2 \text{ oder } -1/2 \quad \rightarrow$ ein 2s Orbital mit max. 2 Elektronen

$l=1 \quad m=-1 \quad s=+1/2 \text{ oder } -1/2$
 $m=0 \quad s=+1/2 \text{ oder } -1/2$
 $m=+1 \quad s=+1/2 \text{ oder } -1/2$ } \rightarrow drei 2p Orbitale mit max. 6 Elektronen

Energieniveaus

Die **SCHRÖDINGER-GLEICHUNG** beschreibt das Verhalten von Elektronen im Feld von Atomkernen:

Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}\Psi = \varepsilon\Psi$$

\mathbf{H} Hamiltonoperator

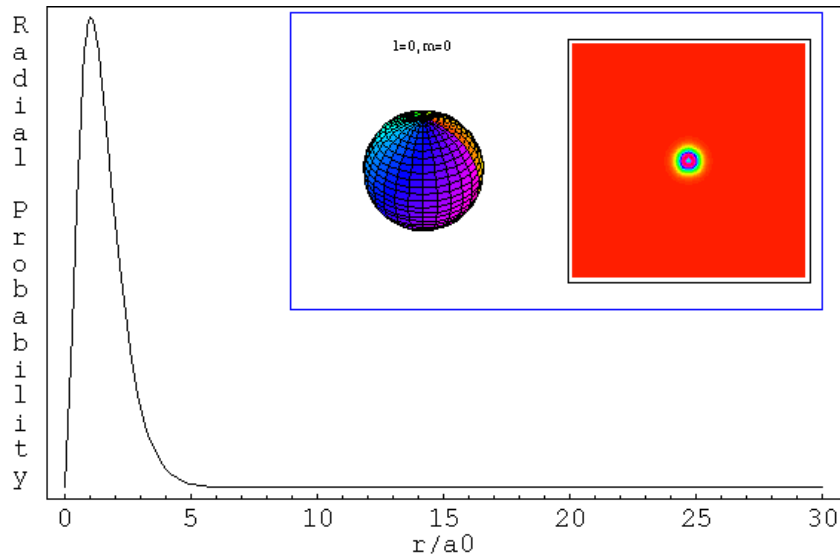
Ψ Wellenfunktion

ε Energieniveaus

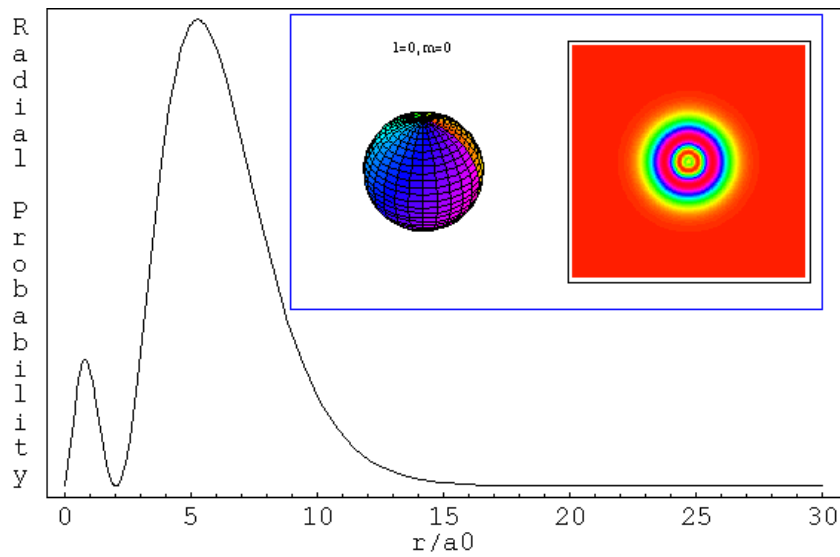
Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Wasserstoffatom ergibt die möglichen **ATOMORBITALE** und deren geometrische Form als räumliche Bereiche, in denen das Elektron „vorzugsweise“ aufgefunden werden kann. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in einem bestimmten Raumabschnitt wird dabei als Quadrat der Wellenfunktion ausgedrückt.

Atomorbitale (s-, p-Orbitale)

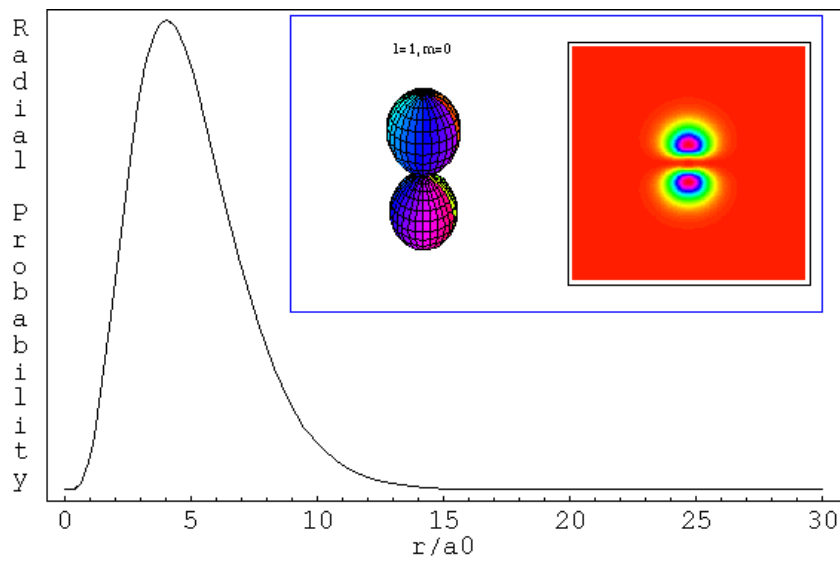
ATOMORBITALE gleicher Energie (gleiche Haupt- und Nebenquantenzahl) heißen **ENTARTET!**



1s Atomorbital



2s Atomorbital



2p Atomorbital (es gibt 3 2p AO, ausgerichtet in den 3 Achsen des kartesischen Achsenkreuzes: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$)

Pauli-Prinzip

Höchstens 2 Elektronen mit antiparallelem Spin können ein Orbital besetzen

Valenzelektronen

VALENZELEKTRONEN sind diejenigen Elektronen eines Atoms, die mit der höchsten Hauptquantenzahl charakterisiert sind (Elektronen der „äußeren Schale“).

Elektronenkonfigurationen

Konfiguration des Kohlenstoff im Grundzustand: ${}^6\text{C}^{12,01}$ 6 Elektronen

$n=1, l=0, m=0, s=\pm 1/2$

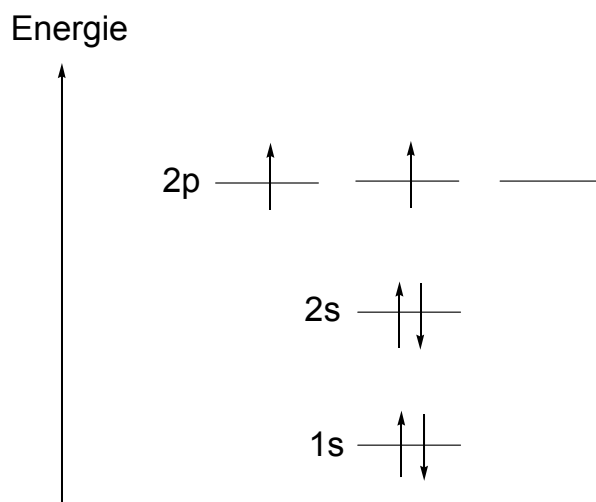
1s-Orbital mit 2 Elektronen

$n=2, l=0, m=0, s=\pm 1/2$

2s-Orbital mit 2 Elektronen

$n=2, l=1, m=-1,0,+1, s=\pm 1/2$

2p-Orbitale mit 2 Elektronen



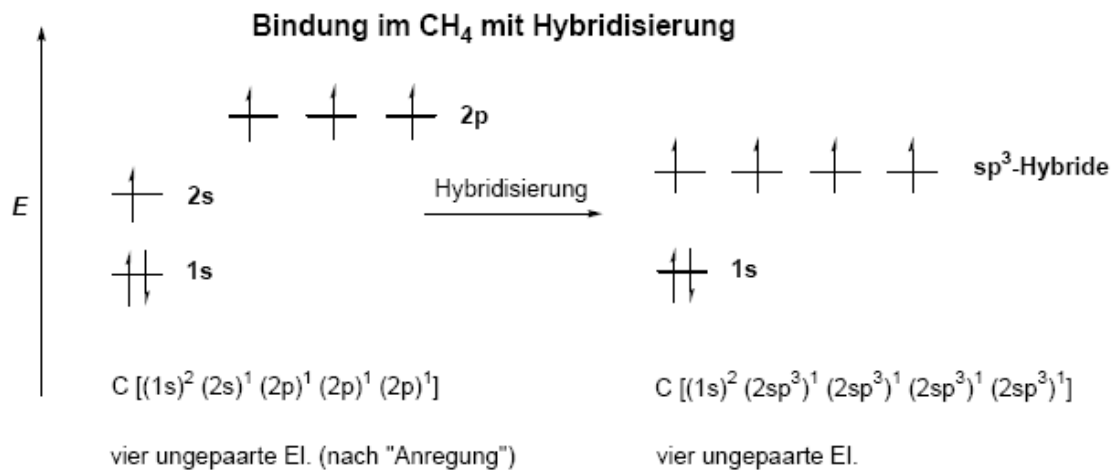
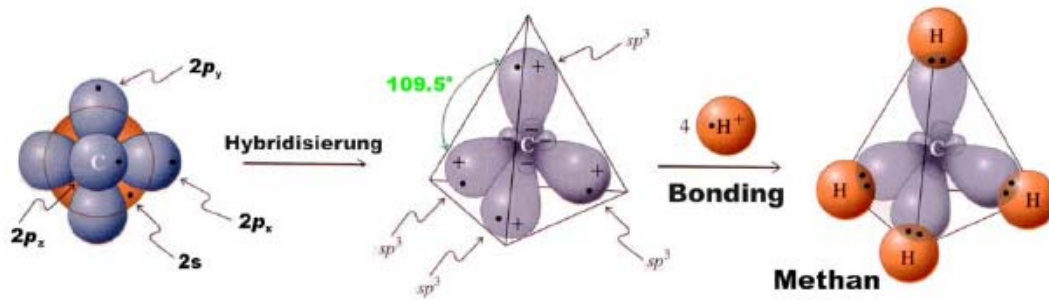
Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms: $1s^2 2s^2 2p^2$

Hybridisierung

Unter **HYBRIDISIERUNG** versteht man die mathematische Kombination von x Atomorbitalen mit gleicher Hauptquantenzahl zu x entarteten Hybridorbitalen (L. Pauling 1931). Mit der Hybridisierung ist meist ein Energiegewinn verbunden.

Die Hybridisierung ist notwendig, da die „Formen“ der berechneten AO meist nicht mit den aus den chemischen Eigenschaften abgeleiteten „Formen“ übereinstimmen.

BEISPIEL: Methan CH_4 müßte zwei unterschiedliche CH-Bindungen haben. Jedoch sind alle CH-Bindungen im Methan gleich.

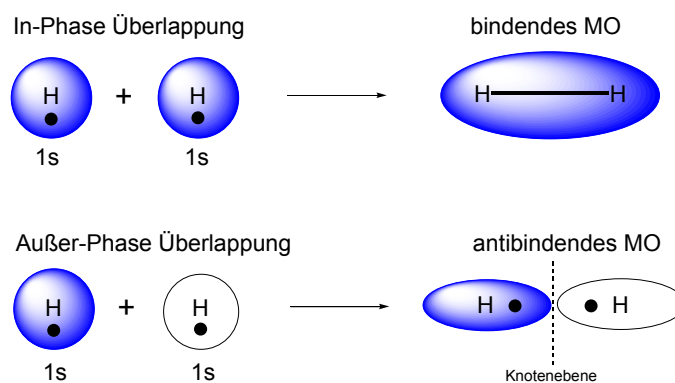


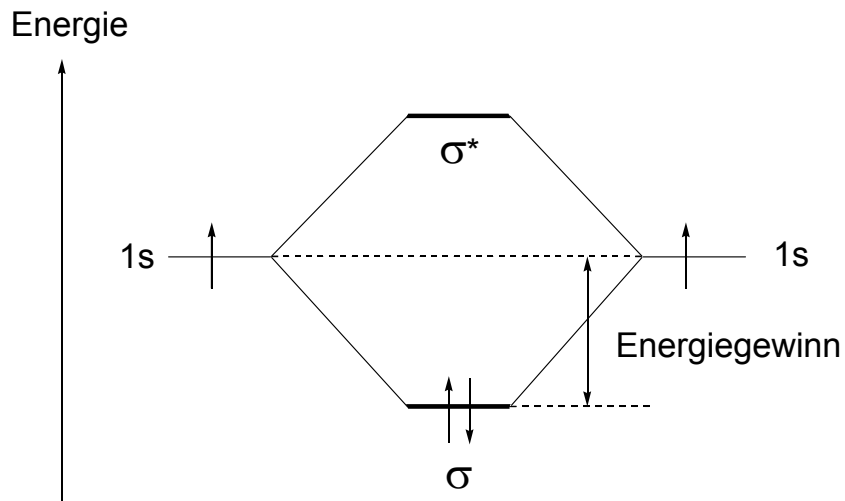
Molekülorbitale

Eine chemische Bindung zwischen zwei Atomen wird als Austausch zweier Elektronen zwischen den Atomen aufgefasst. Ein Bindungsstrich in einer chemischen Formel bedeutet immer ein Elektronenpaar!

Aus den Atomorbitalen werden durch Überlappung neue **Molekülorbitale** gebildet. Mathematisch bedeutet dies, dass Molekülorbitale (**MO**) als Linearkombination von Atomorbitalen (AO) aufgefasst werden können. Die Wellenfunktion für ein MO setzt sich damit aus der Summe der gewichteten AO zusammen.

Beispiel: Wasserstoff-Molekül H₂





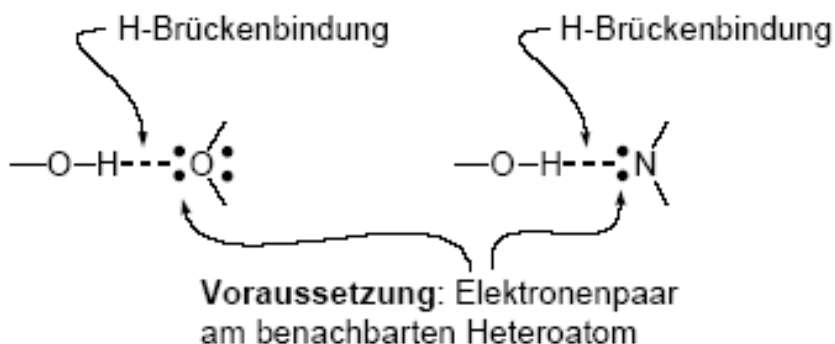
MO im H_2 Molekül: σ = bindendes, σ^* = antibindendes MO

kovalente Bindung

Die **KOVALENTE BINDUNG** oder **ATOMBINDUNG** wird durch ein Elektronenpaar vermittelt. Das Bindungselektronenpaar besetzt dabei ein Molekülorbital, das durch Überlappung entsprechender AO gebildet wird.

andere Arten der chemischen Bindung (nicht-kovalente Bindungen)

WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNG entsteht durch „Vermittlung“ der Bindung durch ein PROTON (Wasserstoffkern). Sie spielt v.a. bei biochemischen Molekülen eine wichtige Rolle. Eine H-Brückenbindung bildet sich, wenn eine OH, NH, oder SH-Gruppe nahe genug zu einem anderen Heteroatom, normalerweise O oder N zu liegen kommt. Dadurch ergibt sich eine Anziehung zwischen dem Elektronenpaar am Heteroatom und dem Kern des H-Atoms. Optimal ist eine lineare Anordnung der 3 Atome.



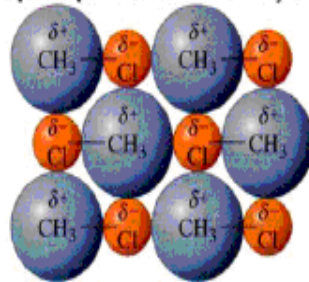
IONENBINDUNG entsteht durch starke Coulomb-Kräfte zwischen geladenen Teilchen (Ionen).

Coulomb Anziehung im Natriumacetat



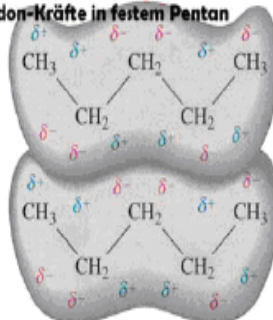
DIPOL-DIPOL-WECHSELWIRKUNG entsteht zwischen Molekülen mit **POLARISIERTEN KOVALENTEN BINDUNGEN**

Dipol-Dipol-WW in festem CH₃Cl



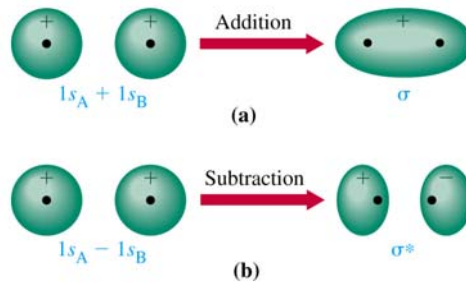
VAN-DER-WAALS-BINDUNG entsteht durch **INDUZIERTE DIPOLE** (Londonsche Kräfte).

London-Kräfte in festem Pentan

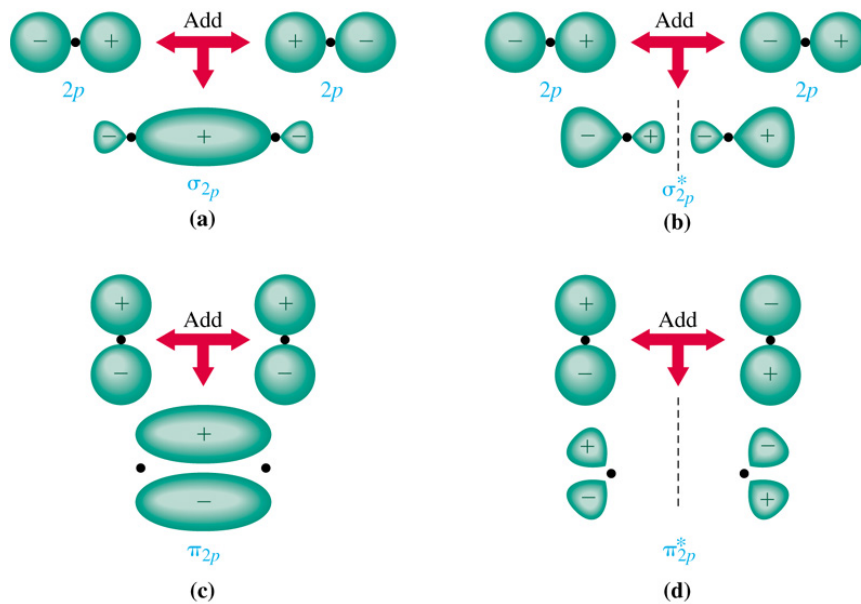


Überlappung von Orbitalen

AO können auf zwei unterschiedliche Art und Weise miteinander zu MO überlappen:
 σ -Bindungen und π -Bindungen



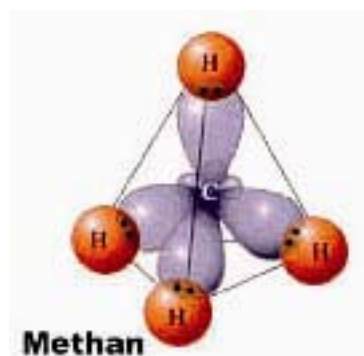
Überlappung von zwei s-AO zu einem bindenden σ -MO (a) und einem antibindenden σ^* -MO (b)



Überlappung von zwei p-AO zu einem bindenden σ -MO (a) und einem antibindenden σ^* -MO (b) oder zu einem bindenden π -MO (c) und einem antibindenden π^* -MO (d)

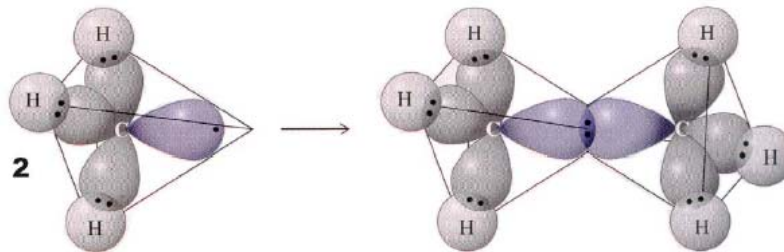
CH-Bindungen

CH-BINDUNGEN sind immer σ -Bindungen; der Kohlenstoff ist sp^3 hybridisiert.
z.B. Methan CH_4



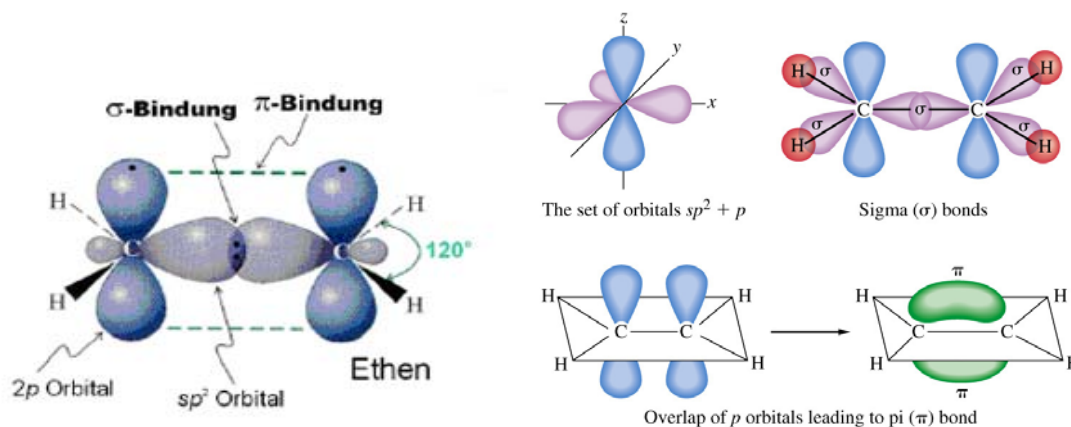
CC-Einfachbindungen

CC-EINFACHBINDUNGEN sind immer σ -Bindungen; der Kohlenstoff ist sp^3 hybridisiert
z.B. Ethan C_2H_6



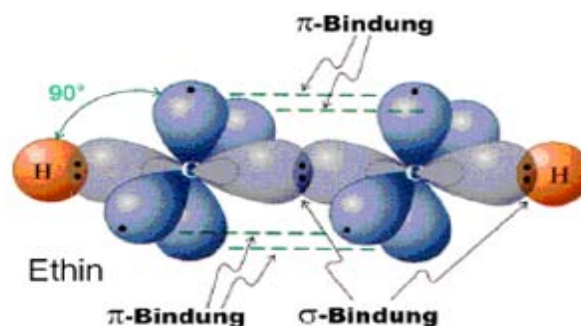
CC-Doppelbindungen

CC-DOPPELBINDUNGEN sind immer aus einer σ -Bindung und einer π -Bindung aufgebaut; der Kohlenstoff ist sp^2 hybridisiert
z.B. Ethen C_2H_4 (auch: Ethylen) $H_2C=CH_2$



CC-Dreifachbindungen

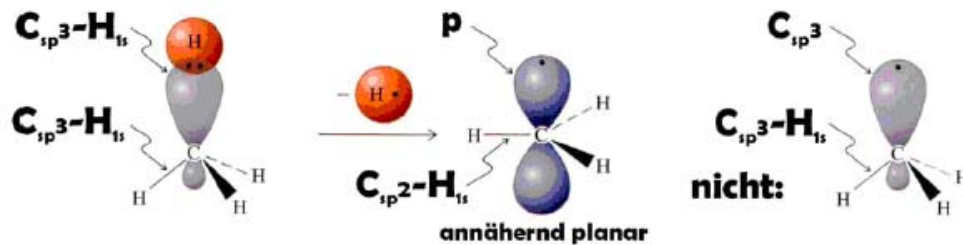
CC-DREIFACHBINDUNGEN sind immer aus einer σ -Bindung und zwei π -Bindungen aufgebaut; der Kohlenstoff ist sp hybridisiert
z.B. Ethin C_2H_2 (auch: Acetylen) $H-C\equiv C-H$



Reaktive Zwischenstufen: Radikale

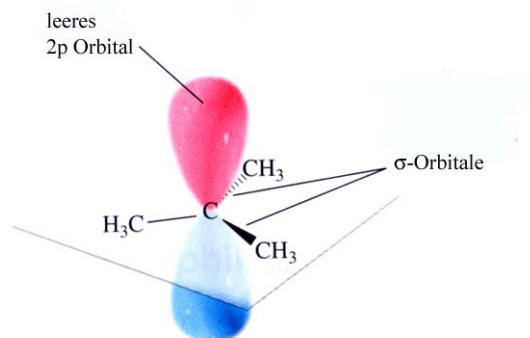
RADIKALE sind Moleküle mit einem ungepaartem Elektron. Sie werden mit einem Punkt gekennzeichnet. Kohlenstoffradikale $C\cdot$ sind sp^2 -hybridisiert.
z.B. Methylradikal $H_3C\cdot$

Abbildung: Änderung der Hybridisierung bei der Bildung eines Methylradikals aus Methan

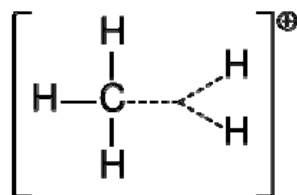


Reaktive Zwischenstufen: Carbokationen (Carbenium-, Carboniumionen)

CARBENIUMIONEN (klassische Carbokationen) sind Kationen des Kohlenstoffs, die durch „Abspaltung“ eines Atoms oder Molekülteils entstehen. Carbeniumionen sind sp^2 -hybridisiert
z.B. Methyl-Kation oder Methenium H_3C^+ (aus CH_4 durch Abspaltung von Hydrid H^-)



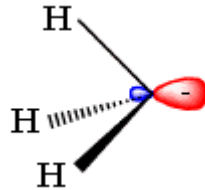
CARBONIUMIONEN (nicht-klassische Carbokationen; G. Olah 1972) sind Kationen des Kohlenstoffs, die durch „Anlagerung“ eines Atoms entstehen. Carboniumionen haben 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen (ein Elektronenpaar bindet 3 Atome zusammen).
z.B. Methanium H_5C^+ (durch Anlagerung von H_2 an Methenium; kommt im Weltall vor).



Reaktive Zwischenstufen: Carbanionen

CARBANIONEN sind meist sp^3 -hybridisiert. Sie entstehen durch Deprotonierung von CH-Bindungen.

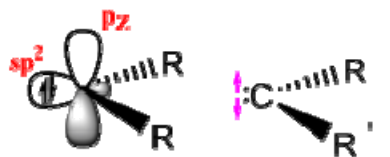
z.B. Methylanion H_3C^-



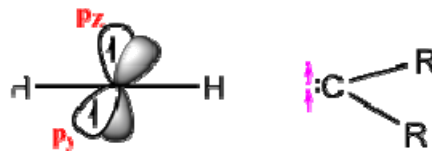
Reaktive Zwischenstufen: Carbene

CARBENE sind Elektronenmangelverbindungen, die in zwei elektronischen Zuständen vorliegen können (Singulett-Carben und Triplett-Carben).

z.B. Methylen CH_2



Singulett-Carbens
(Spins sind entgegengesetzt und gepaart)
 sp^2 -Geometrie



Triplett-Carbens
(Spins sind ungepaart und parallel)
"Diradikal"
 sp -Geometrie

Vielfältigkeit der Bindungen in Organischen Molekülen

FUNKTIONELLE GRUPPEN sind Atomgruppen in organischen Molekülen, die die chemischen Eigenschaften und das Reaktionsverhalten maßgeblich bestimmen. Stoffe mit gleichen Funktionellen Gruppen werden zu **STOFFKLASSEN** zusammengefasst.

Beispiel:

Alle Stoffe mit der funktionellen Gruppe $-COOH$ verhalten sich wie Säuren und werden in der Stoffklasse der Carbonsäuren zusammengefasst.

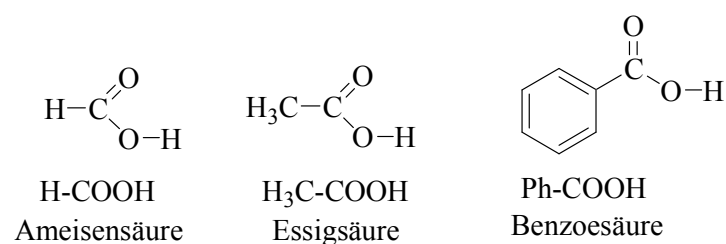

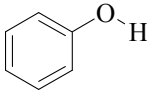


Tabelle: Funktionelle Gruppen

Stoffklasse	Konstitutionsformel	Charakteristisches Strukturelement Der funktionellen Gruppe	
A. Kohlenwasserstoffe			
Alkane (Paraffine)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	Einfachbindung
Alkene (Olefine)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \end{array}$	Doppelbindung
Alkine (Acetylene)	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Dreifachbindung
Cycloalkane	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} \Bigg)_n$		Ringstruktur
Aromaten			aromatischer Ring
B. Sauerstoffhaltige Verbindungen			
Alkohole (Alkanole)	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$	$-\text{O}-\text{H}$	Hydroxygruppe
Phenole		$-\text{O}-\text{H}$	Hydroxygruppe anaromatischem Ring
Ether	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	Ethergruppe RO- wird als Alkoxygruppe bezeichnet
Aldehyde (Alkanale)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Formylgruppe
Ketone (Alkanone)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	Keto- oder Carbonyl- gruppe
Acetale, Ketale	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O}-\text{R} \quad \text{R} \quad \text{O}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{O}-\text{R} \quad \text{R} \quad \text{O}-\text{R} \\ \text{Acetal} \quad \quad \text{Ketal} \end{array}$		Acetalgruppe
Carbonsäuren (Alkansäuren)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Carboxygruppe

Säureanhydride	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{---C}-\text{O}-\text{C---} \end{array}$	Carboxylaxycarbonylgruppe
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	Alkoxy-carbonylgruppe
Lactone	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n \\ \\ \text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$		Estergruppe im Ring
Hydroxycarbonsäuren	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$		Hydroxy- und Carboxygruppe im Molekül
Ketocarbonsäuren	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$		Carbonyl- und Carboxygruppe im Molekül

C. Halogenverbindungen

Halogenalkane (Alkylhalogenide)	$\text{R}-\text{X}$		X = -F, -Cl, -Br, -I
Halogen-carbonsäuren	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{X} \quad \quad \quad \text{O}-\text{H} \end{array}$		Halogen und Carboxylgruppe im Molekül
Säurehalogenide (Alkanoylhalogenide, Acyhalogenide)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C}-\text{X} \end{array}$	Halogen-carbonylgruppe

D. Stickstoffverbindungen

primäre Amine	$\text{R}-\text{NH}_2$	---NH_2	Aminogruppe
sekundäre Amine	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{H} \end{array}$		
tertiäre Amine	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$		
quartäre Ammoniumsalze	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array} \quad \text{X}^{\ominus}$		
Säureamide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Aminocarboxylgruppe (Carbamoylgruppe)
Urethane	$\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}$		Alkoxy-carbamoylgruppe

Aminosäuren	$\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}(\text{CH}_2)_n\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$		Amino- und Carboxygruppe im Molekül
Nitroalkane	$\text{R}-\text{NO}_2$	$-\text{NO}_2$	Nitrogruppe
Nitrosoalkane	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{O}$	$-\text{N}=\text{O}$	Nitrosogruppe
Aldimine	$\text{R}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}}{\text{C}}}$	$-\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}}{\text{C}}}$	Iminogruppe
Diazoniumsalze	$\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{N} \quad \text{X}^{\ominus}$	$-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{N}$	Diazoniumgruppe Ar = Arylgruppe
Azoverbindungen	$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$	$-\text{N}=\text{N}-$	Azogruppe
Nitrile, Cyanide	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitril-, Cyanogruppe
Isonitrile	$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}$	$-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}$	Isonitrilgruppe
E- Schwefelverbindungen			
Mercaptane (Thiole)	$\text{R}-\text{S}-\text{H}$	$-\text{S}-\text{H}$	Mercaptogruppe
Disulfide	$\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$	$-\text{S}-\text{S}-$	Disulfidgruppe
Thioether	$\text{R}-\text{S}-\text{R}$	$-\text{S}-\text{R}$	Alkylthiogruppe
Sulfone	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-$	Sulfonylgruppe
Sulfensäuren	$\text{R}-\text{S}-\text{OH}$	$\text{R}-\text{S}-\text{OH}$	Sulfengruppe
Sulfinsäuren	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$	Sulfingruppe
Sulfonsäuren	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{OH})_2$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{OH})_2$	Sulfogruppe

Kapitel 2

Alkane (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)

Homologe Reihe

Eine **HOMOLOGE REIHE** ist eine Reihe von Stoffen mit einer allgemeinen Summenformel, bei der sich ein Stoff der Reihe (höheres Homolog) durch „Hinzufügen“ eines „Kettengliedes“ zum vorherigen Stoff (niederes Homolog) der Reihe ergibt.

z.B. Alkane: C_nH_{2n+2} Kettenglied: CH_2
Phosphane: P_nH_{n+2} Kettenglied: PH

Kohlenwasserstoffe / Alkane

KOHLWASSERSTOFFE sind Stoffe, die nur C und H enthalten.

ALKANE sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, die nur CC-Einfachbindungen enthalten.


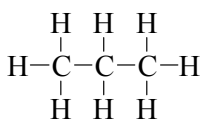
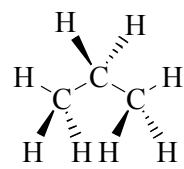
Homologe Reihe der Alkane

Die **NOMENKLATUR** chemischer Stoffe wird durch die **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) festgelegt (siehe auch: Seminarstunde).

Merke: Alkan (D) Alkane (GB)
Methan (D) Methane (GB)

<u><i>n</i> Name</u>	<u><i>n</i> Name</u>
1 Methan	22 Docosan
2 Ethan	23 Tricosan
3 Propan	24 Tetracosan
4 Butan	25 Pentacosan
5 Pentan	26 Hexacosan
6 Hexan	27 Heptacosan
7 Heptan	28 Octacosan
8 Octan	29 Nonacosan
9 Nonan	30 Triacontan
10 Decan	31 Hentriacontan
11 Undecan	32 Dotriacontan
12 Dodecan	33 Tritriacontan
13 Tridecan	40 Tetracontan
14 Tetradecan	50 Pentacontan
15 Pentadecan	60 Hexacontan
16 Hexadecan	70 Heptacontan
17 Heptadecan	80 Octacontan
18 Octadecan	90 Nonacontan
19 Nonadecan	100 Hectan
20 Icosan	132 Dotriacontahectan
21 Henicosan	

Formelschreibweise

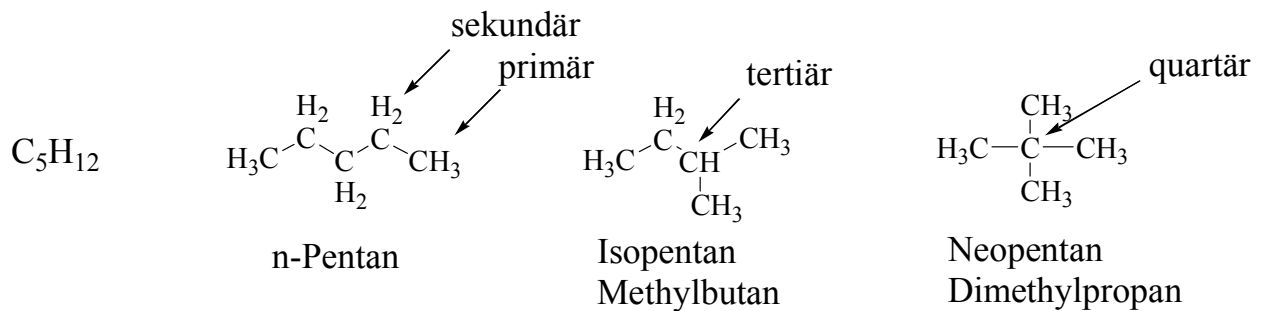
	Summenformel	komprimierte Schreibweise	Valenzstrich Schreibweise	Keilstrich
Propan	C_3H_8			

Isomere

ISOMERE sind Stoffe mit gleicher Summenformel aber unterschiedlicher Struktur. Es gibt verschiedene Typen von Isomere.

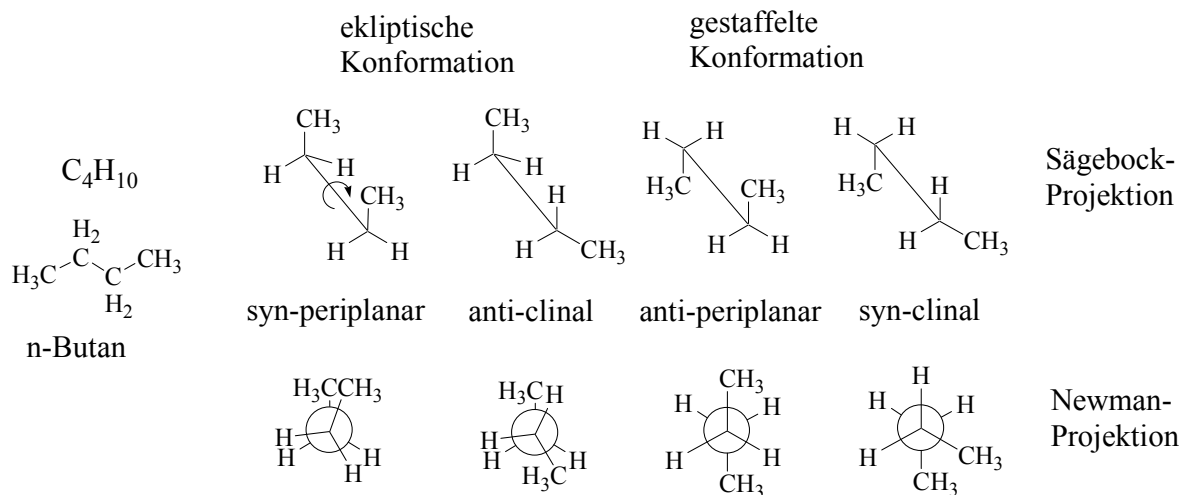
Konstitutionsisomere

KONSTITUTIONSISOMERE sind Isomere, die sich in der Art und Abfolge der Atome (Atomverknüpfung) unterscheiden. Bei Alkanen sind dies *unverzweigte* und *verzweigte* Alkane.



Konformationsisomere

KONFORMATIONISISOMERE sind Isomere, die durch Rotation um eine σ -Bindung entstehen.

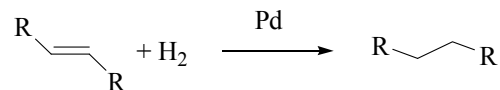


Gewinnung / Darstellung

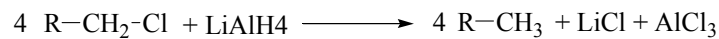
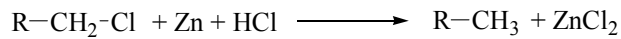
GEWINNUNG der Alkane durch Raffinierung von Erdöl und **CRACKEN** und katalytische Hydrierung oder durch **KOHLEVERFLÜSSIGUNG** (Fischer-Tropsch-Verfahren)

DARSTELLUNG der Alkane durch verschiedene chemische Reaktionen.

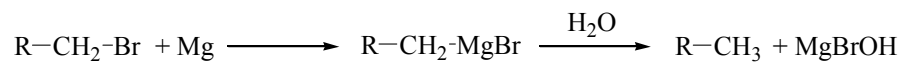
Katalytische Hydrierung von Alkenen



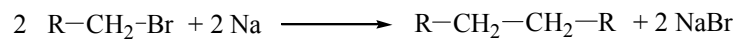
Reduktion von Halogenalkanen



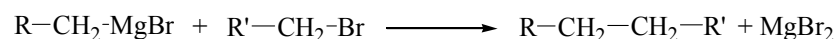
Hydrolyse von Grignardverbindungen



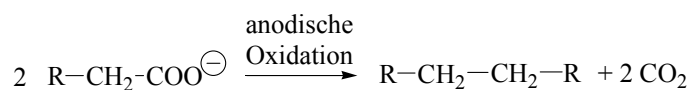
Wurtz-Synthese



Alkylierung von Grignardverbindungen

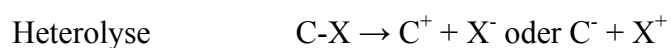


Kolbe-Elektrolyse



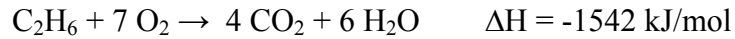
Reaktionen (allgemein)

CHEMISCHE REAKTIONEN bedingen einen Bruch einer Bindung. Es sind zwei Arten eines Bindungsbruchs einer kovalenten Bindung möglich.

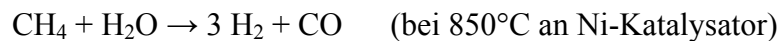


Reaktionen (Alkane)

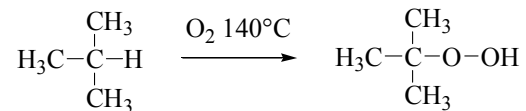
Vollständige Oxidation (Verbrennung)



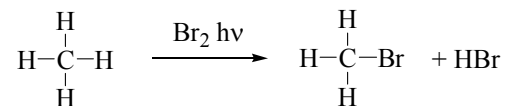
Partielle Oxidation



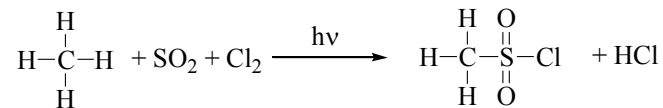
Autoxidation



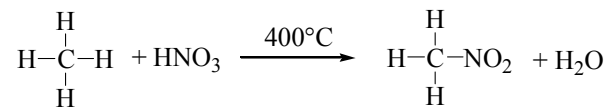
Photohalogenierung



Photosulfochlorierung

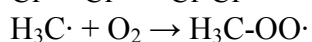
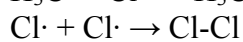
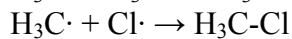
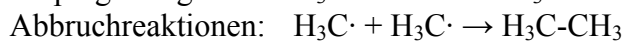
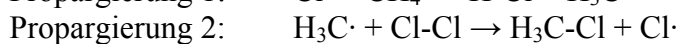
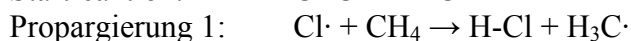


Nitrierung



Radikalische Substitution (Photohalogenierung)

Die **RADIKALISCHE SUBSTITUTION S_R** ist eine **KETTENREAKTION**



Struktur von Radikalen

RADIKALE sind sp^2 hybridisiert

Stabilität von Radikalen

Radikale werden durch **HYPERKONJUGATION**, **HYBRIDISIERUNGSWECHSEL**, **INDUKTIVE** und **MESOMERE EFFEKTE** stabilisiert.

Merke: je höher stabilisiert desto stabiler ist ein Radikal

Stabilität: $H_3C\cdot < R-H_2C\cdot < H-R_2C\cdot < R_3C\cdot < H_2C=CH-CH_2\cdot \approx C_6H_5-CH_2\cdot$
Methyl Primär Sekundär Tertiär Allyl Benzyl

Cycloalkane

Klassifizierung

Man unterscheidet **CYCLOALIPHATEN** und **AROMATEN** (siehe Kap. 5). Cycloaliphaten werden weiter unterteilt in **CYCLOALKANE**, **CYCLOALKENE** und **CYCLOALKINE**. Die einzelnen Vertreter werden dann nach **RINGGRÖSSE** unterteilt. Darüber hinaus gibt es noch **POLYCYCLISCHE KOHLENWASSERSTOFFE**.

Nomenklatur

Name = Cyclo-KW-Stammname



Cyclopropan



Cyclobutan



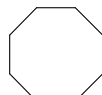
Cyclopentan



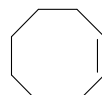
Cyclohexan



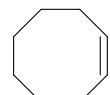
Cycloheptan



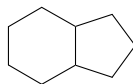
Cycloocan



Cycloocten

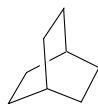


Cyclooctin



annelierte Ringe

Bicyclo[4.3.0]nonan



verbrückte Ringe

Bicyclo[2.2.2]octan



Spiro-annelierte Ringe

Spiro[4.5]decan

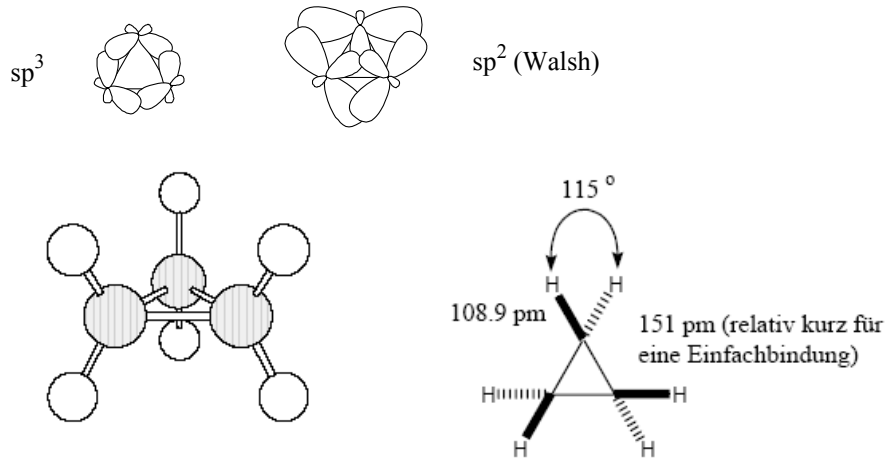
Struktur und Konformation

Wegen der Ringstruktur der Cycloalkane können Ringspannungen bei kleinen und großen Ringen auftreten. Man unterscheidet:

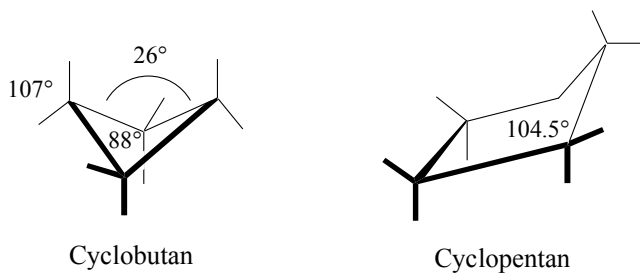
BAYER-SPANNUNG (Winkelspannung) / Abweichung vom Tetraederwinkel 109.5°
PITZER-SPANNUNG (Torsionsspannung) / Abweichung von der gestaffelten Konf.
TRANSANULARE SPANNUNG / van-der-Waals Abstoßung „über den Raum“
DIPOL-DIPOL-WECHSELWIRKUNGEN

Cyclopropan

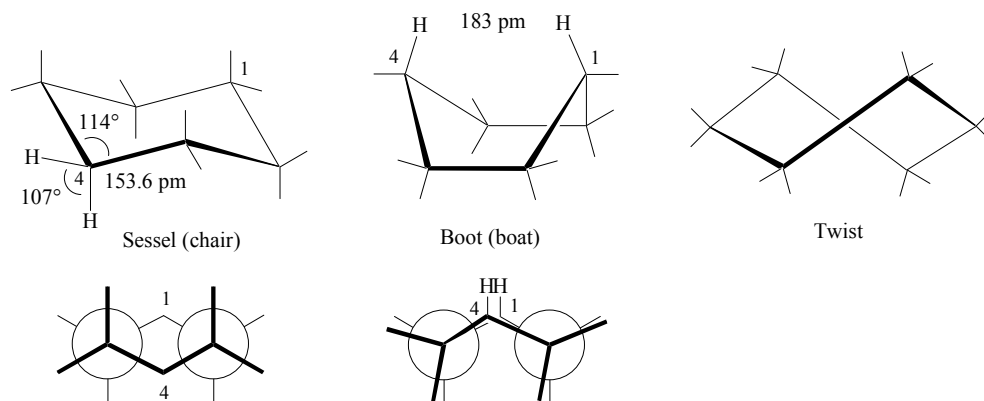
Entweder sp^3 hybridisiert (Bananenbindungen) oder sp^2 hybridisiert (Walsh-Modell)

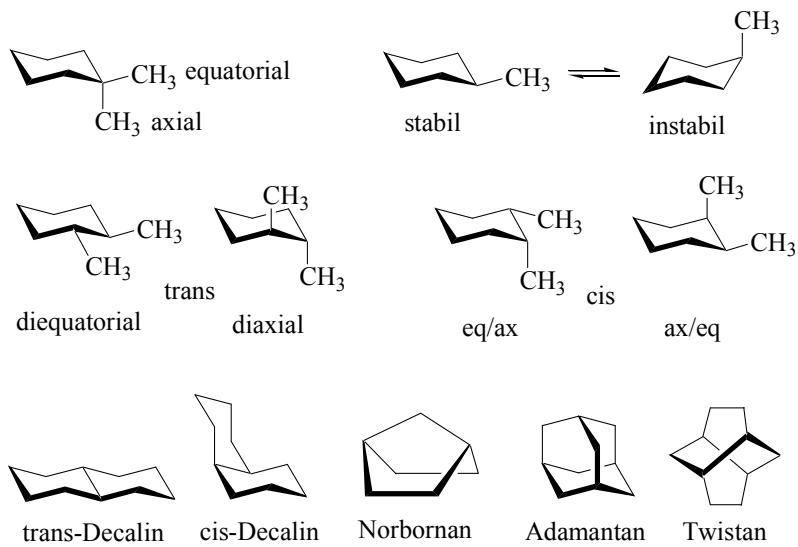


Cyclobutan / Cyclopentan



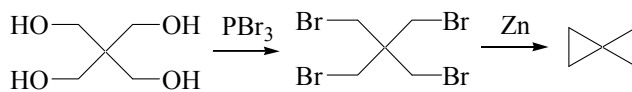
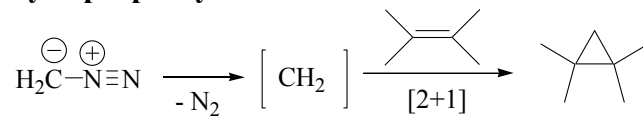
Cyclohexan



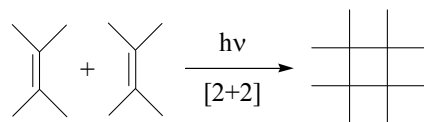


Synthesen

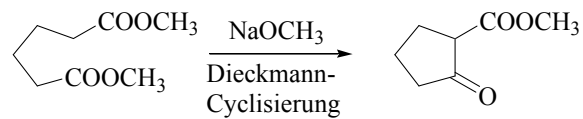
Cyclopropansynthesen



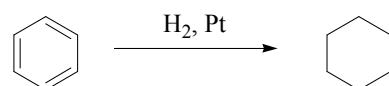
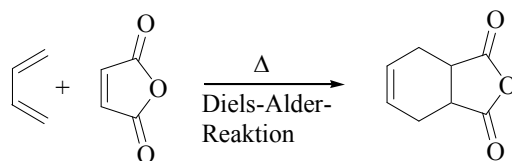
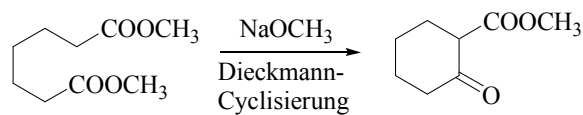
Cyclobutansynthesen



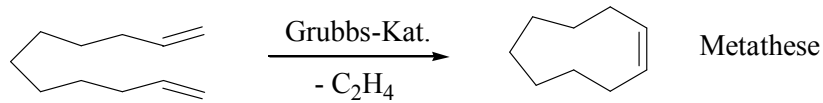
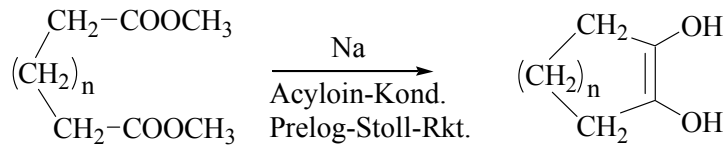
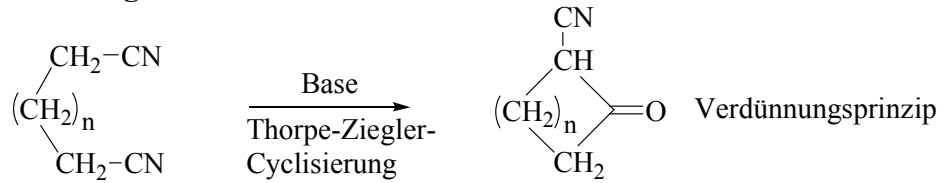
Cyclopentansynthesen



Cyclohexansynthesen



Große Ringe



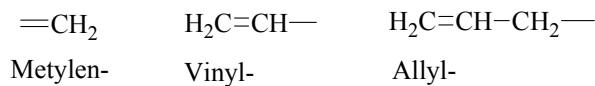
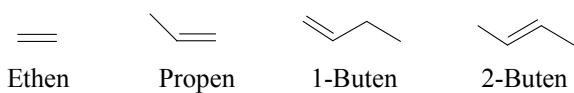
Kapitel 3

Alkene (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)

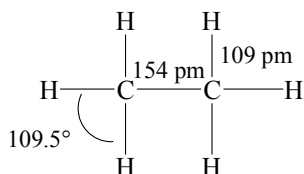
Merke: cis-trans-Isomere sind weder Konstitutions- noch Konformationsisomere. Sie sind Diastereomere.

Nomenklatur

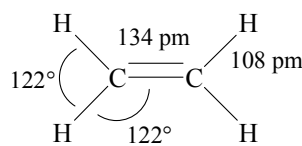
Name = [Position Doppelbindung]-KW-Stamm + „en“



Allgemeines

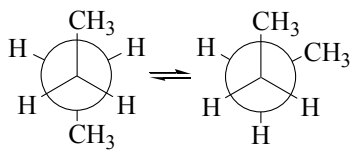


CC-Einfachbindung
 $\Delta H = 335 \text{ kJ/mol}$

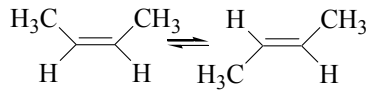


CC-Doppelbindung
 $\Delta H = 595 \text{ kJ/mol}$

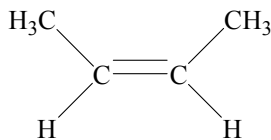
Cis-Trans-Isomerie (Diastereomerie)



$$E_a = 14 \text{ kJ/mol}$$



$$E_a = 150 \text{ kJ/mol}$$



cis-2-Buten

(Z)-2-Buten

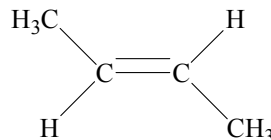
Fp.: -139°C

Kp.: 3.7°C

ρ : 0.6213 g/L

n_D : 1.3931

$\mu > 0$



trans-2-Buten

(E)-2-Buten

Fp.: -106°C

Kp.: 1.0°C

ρ : 0.6042 g/L

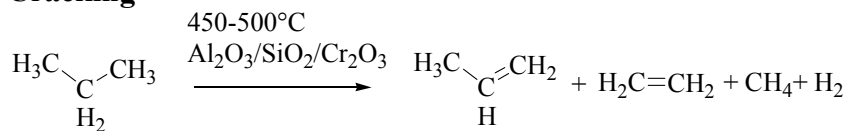
n_D : 1.3848

$\mu = 0$

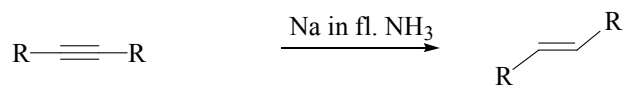
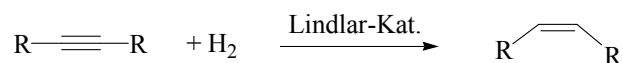
Darstellung / Gewinnung

DARSTELLUNG der Alkene durch verschiedene chemische Reaktionen.

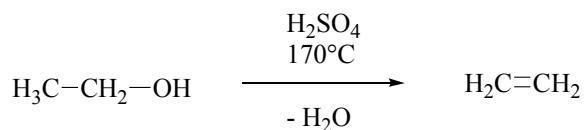
Cracking



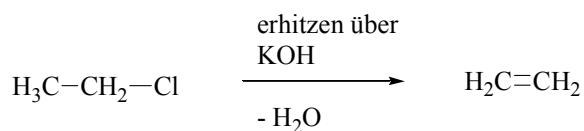
Hydrierung von Alkinen



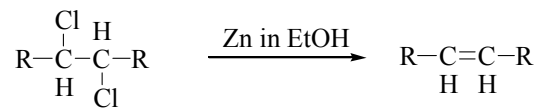
Dehydratisierung von Alkoholen



Dehydrohalogenierung von Halogenalkanen



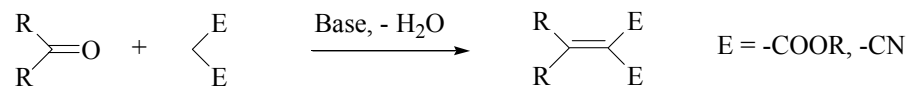
Dehalogenierung von 1,2-Dihalogenalkanen



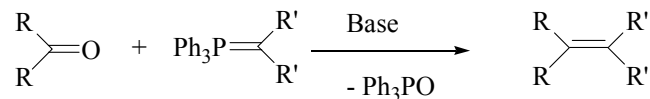
McMurry-Reaktion



Knoevenagel-Reaktion



Wittig-Reaktion

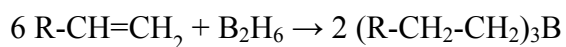
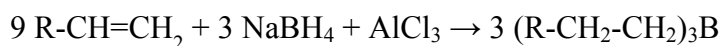


Reaktionen

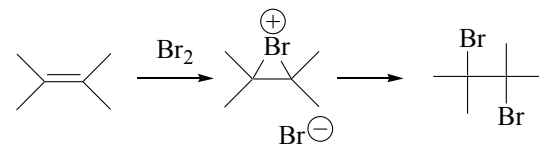
Katalytische Hydrierung (siehe auch Darstellung von Alkanen)

Katalysatoren: Cu, Fe, Co, Pt, Pd, Ni (Raney-Ni), Rh-, Ru-Komplexe
Hydrierwärme pro Doppelbindung: $\Delta H = -125 \text{ kJ/mol}$
cis-2-Buten: $\Delta H = -120 \text{ kJ/mol}$; trans-2-Buten: $\Delta H = -116 \text{ kJ/mol}$

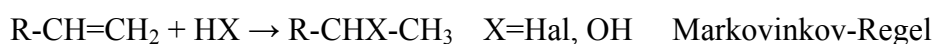
Hydroborierung



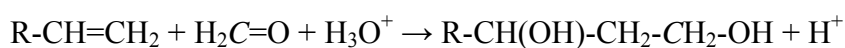
Halogenaddition



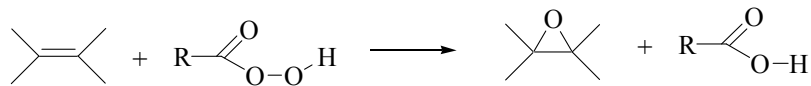
Halogenwasserstoffaddition / Hydratisierung



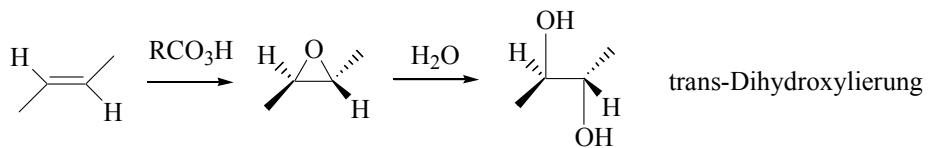
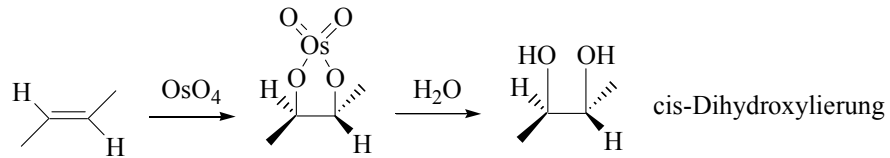
Prins-Reaktion



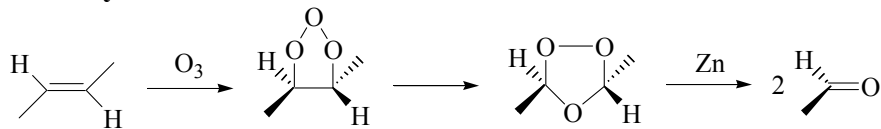
Epoxidierung



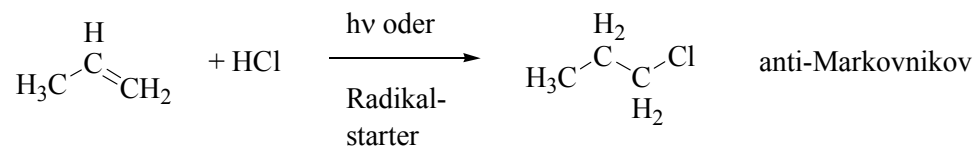
Dihydroxylierung



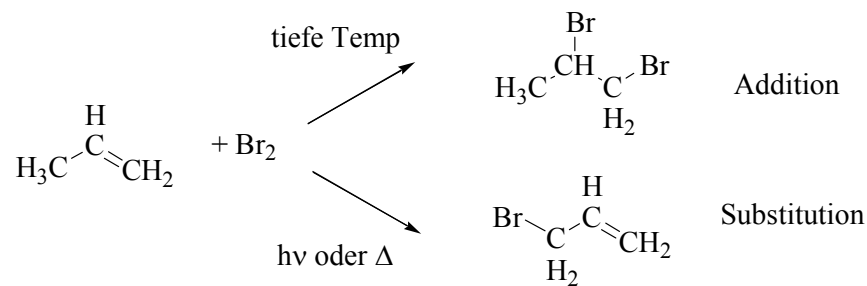
Ozonolyse



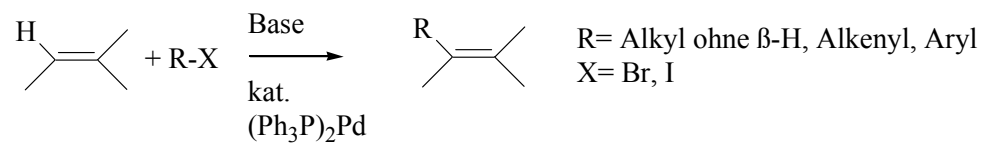
Radikalische Addition



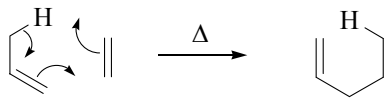
Radikalische Substitution (Allylposition)



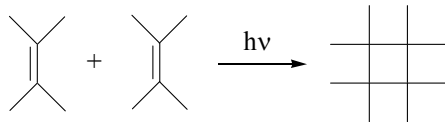
Heck-Reaktion



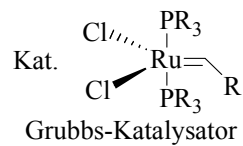
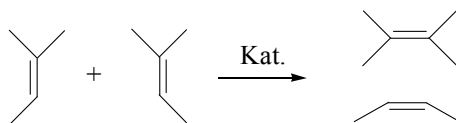
En-Reaktion



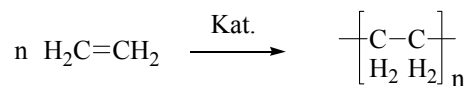
Photodimerisierung



Metathese-Reaktion



Polymerisation



Eliminierung

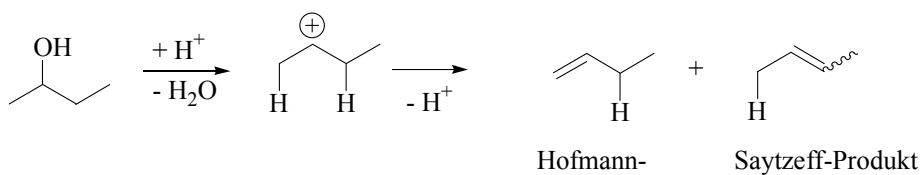
Die **ELIMINIERUNG** kann über verschiedene **REAKTIONSMECHANISMEN** ablaufen und zu verschiedenen Produkten (Alkene) führen.

Die **E₁-ELIMINIERUNG** erfolgt **MONOMOLEKULAR** mit der Reaktionsordnung 1

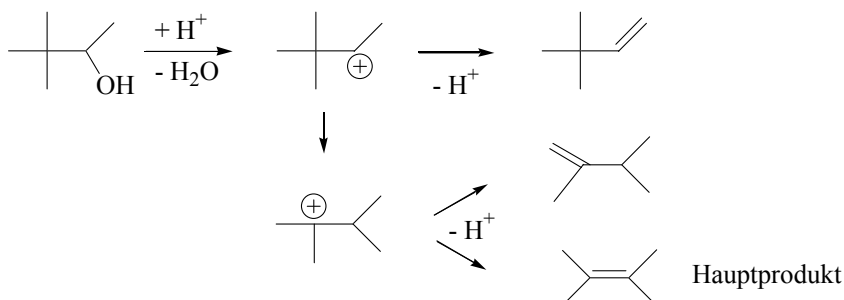
Die **E₂-ELIMINIERUNG** erfolgt **BIMOLEKULAR** mit der Reaktionsordnung 2

Die **E_{1CB}-ELIMINIERUNG** erfolgt über die **KONJUGIERTE BASE**

Regioselektivität



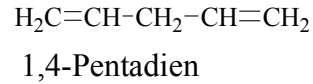
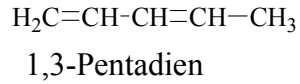
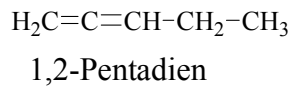
Wagner-Meerwein-Umlagerung



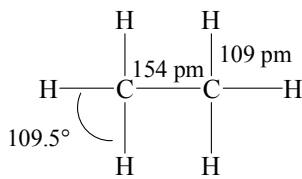
Diene

Konstitutionsisomere

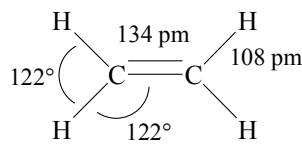
KUMULIERTE DIENE sind z.B. 1,2-Diene; **KONJUGIERTE DIENE** sind z.B. 1,3-Diene; **ISOLIERTE DIENE** sind z.B. 1,4-Diene



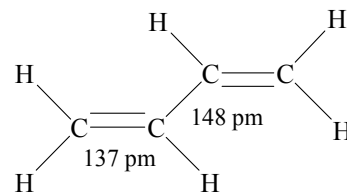
Struktur



CC-Einfachbindung



CC-Doppelbindung

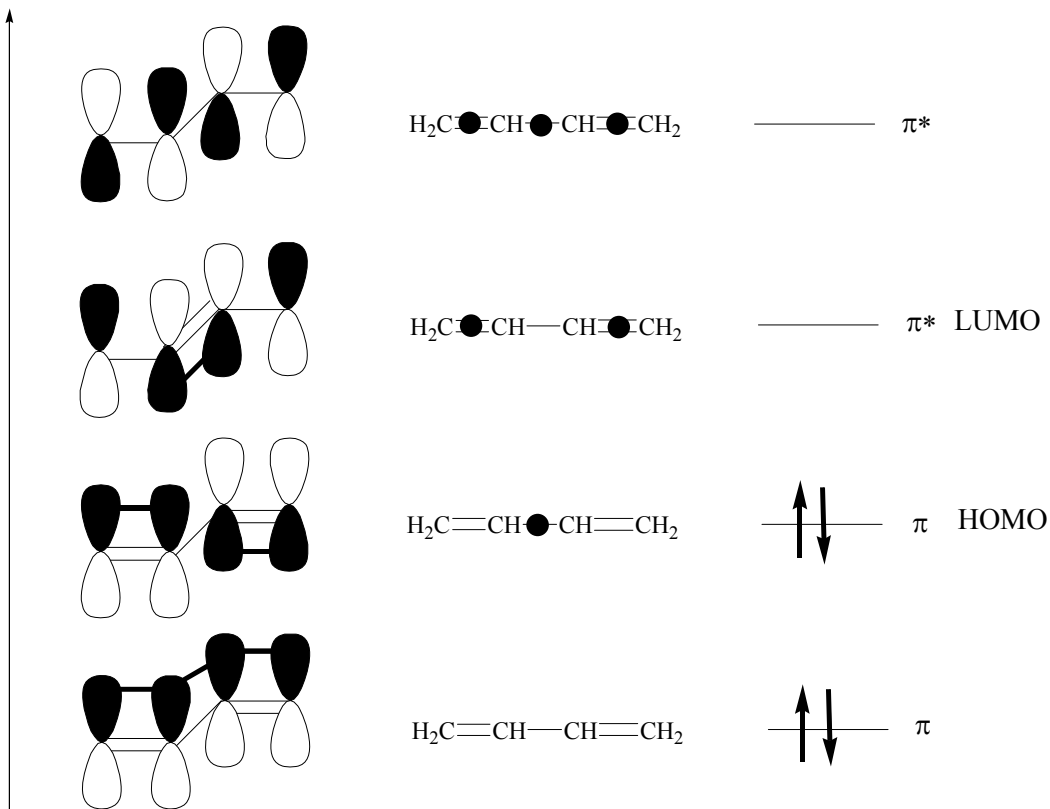


1,2-Dien

Molekülorbitale

HOMO = highest occupied molecular Orbital; **LUMO** = lowest unoccupied molecular orbital. **RESONANZ-, MESOMERIE-STABILISIERUNG**

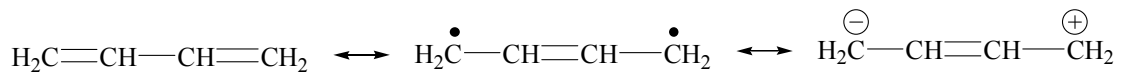
Energie



Mesomerie

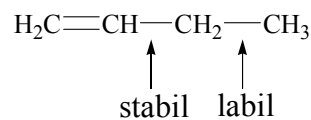
Die π -Elektronen sind über das gesamte Molekül „verteilt“. Es können mehrere **MESOMERE GRENZFORMELN** gezeichnet werden.

Merke: Bei mesomeren Grenzformeln werden nur Elektronen „verschoben“; die Atome bleiben auf ihrem Platz, und die Abfolge ihrer Bindung bleibt unverändert.

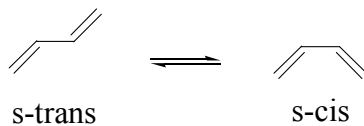


Die **RESONANZSTABILISIERUNG** des Butadiens beträgt ca. 15 kJ/mol

SCHMIDT-STAUDINGER REGEL: σ -Bindungen neben π -Bindungen sind durch σ - π -Kopplung stabilisiert.

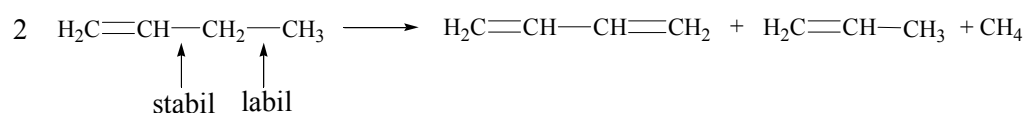


Konformation

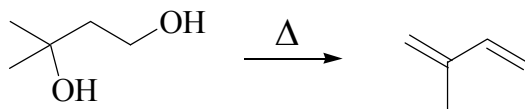


Synthese

Dehydrierung von Alkanen

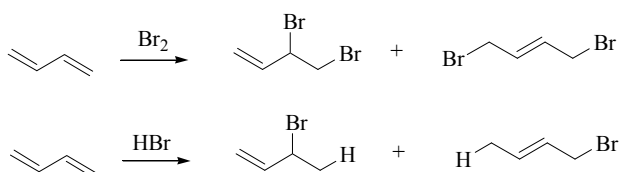


Dehydratisierung von Diolen

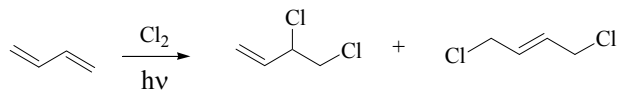


Reaktionen

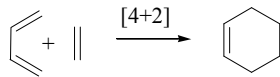
Elektrophile 1,2 und 1,4-Addition



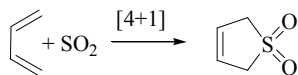
Radikalische Addition



Diels-Alder-Reaktion



Chelotrope Reaktion

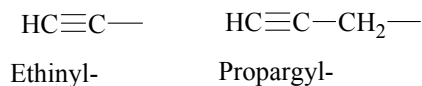
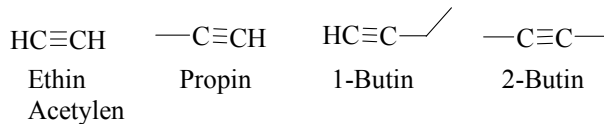


Kapitel 4

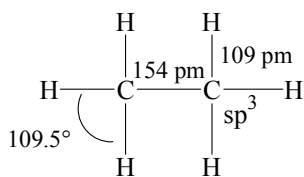
Alkine (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)

Nomenklatur

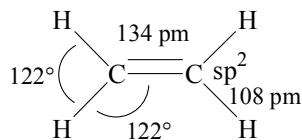
Name = [Position Dreifachbindung]-KW-Stamm + „in“



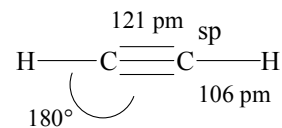
Allgemeines



CC-Einfachbindung
 $\Delta H = 335 \text{ kJ/mol}$

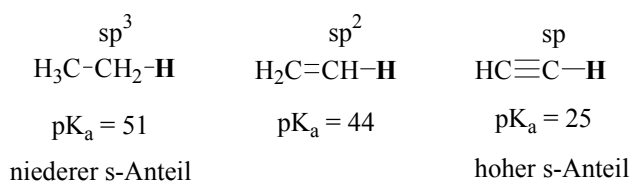


CC-Doppelbindung
 $\Delta H = 595 \text{ kJ/mol}$



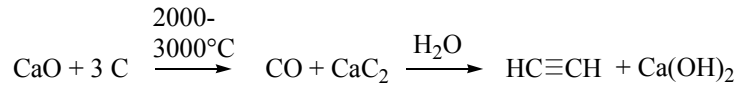
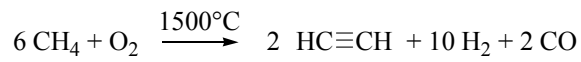
CC-Dreifachbindung
 $\Delta H = 1257 \text{ kJ/mol}$

Acidität

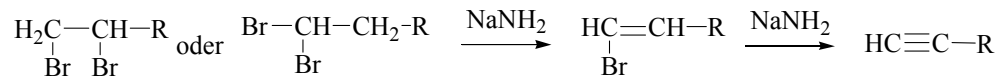


Darstellung

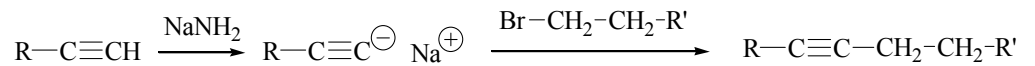
Technisch



Dehydrohalogenierung

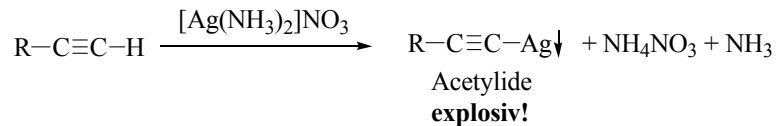


Alkinylierung

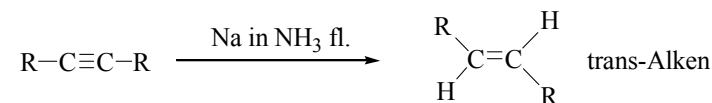
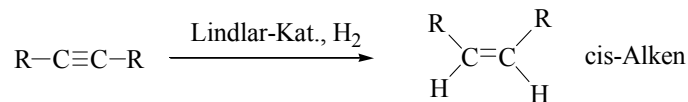


Reaktionen

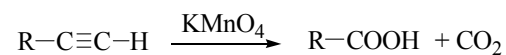
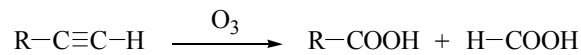
Salzbildung



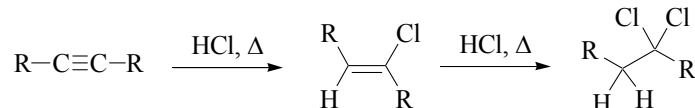
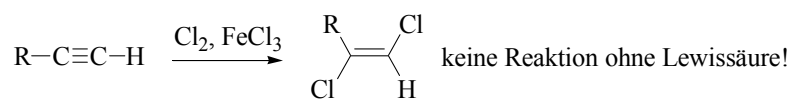
Reduktion



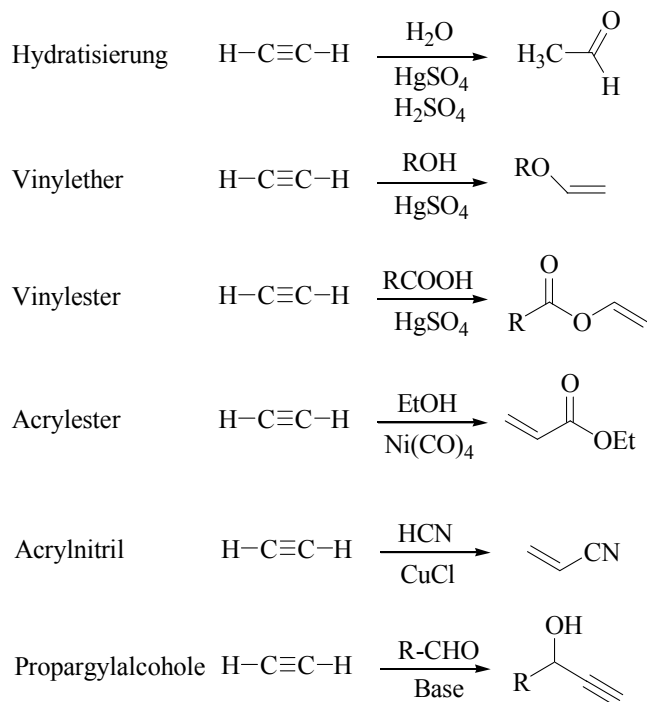
Oxidation



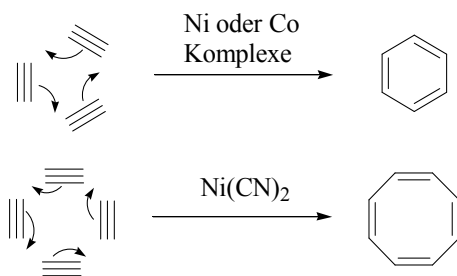
Elektrophile Addition



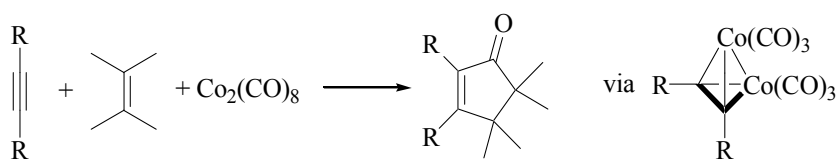
Reppe-Synthesen



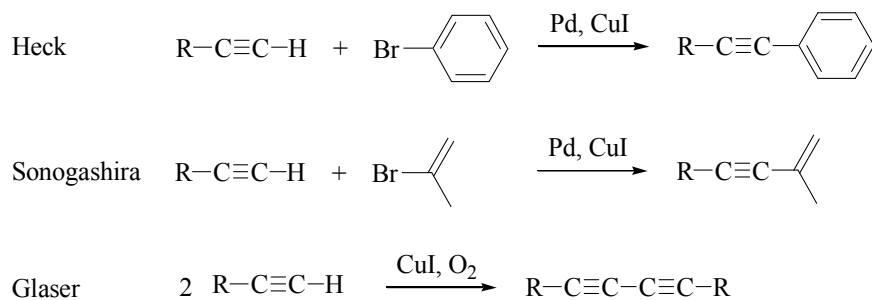
Cyclooligomerisierung



Pauson-Khand-Reaktion



Kupplungen



Kapitel 5

Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe (Eigenschaften, Reaktionen)

Aromatische Kohlenwasserstoffe wie das Benzol sind Stoffe mit außergewöhnlichen Eigenschaften, die sich von denen der Alkene unterscheiden. Die Summe dieser Eigenschaften wird **AROMATIZITÄT** genannt.

Besondere Eigenschaften

Ebene Molekülstruktur

Cyclisch konjugierte Doppelbindungen

Alle C sind sp^2 hybridisiert

Alle CC-Abstände sind im Benzol identisch

Wenig reaktiv (keine spontane Addition von Halogenen)

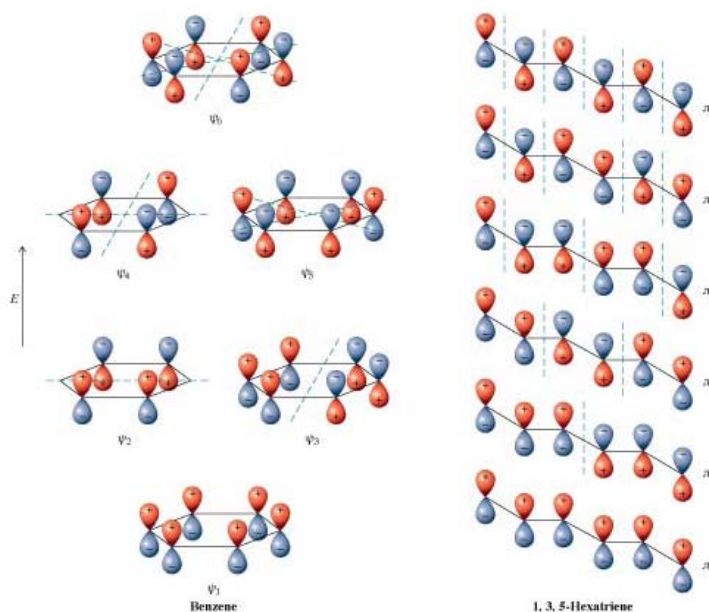
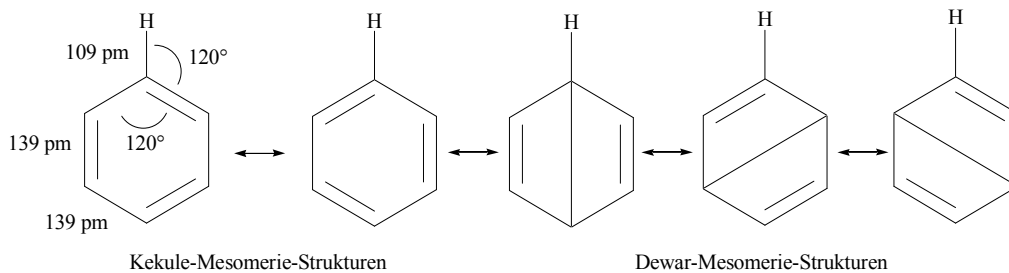
Kleinere Hydrierwärme als erwartet (**RESONANZSTABILISIERUNG** 151 kJ/mol)

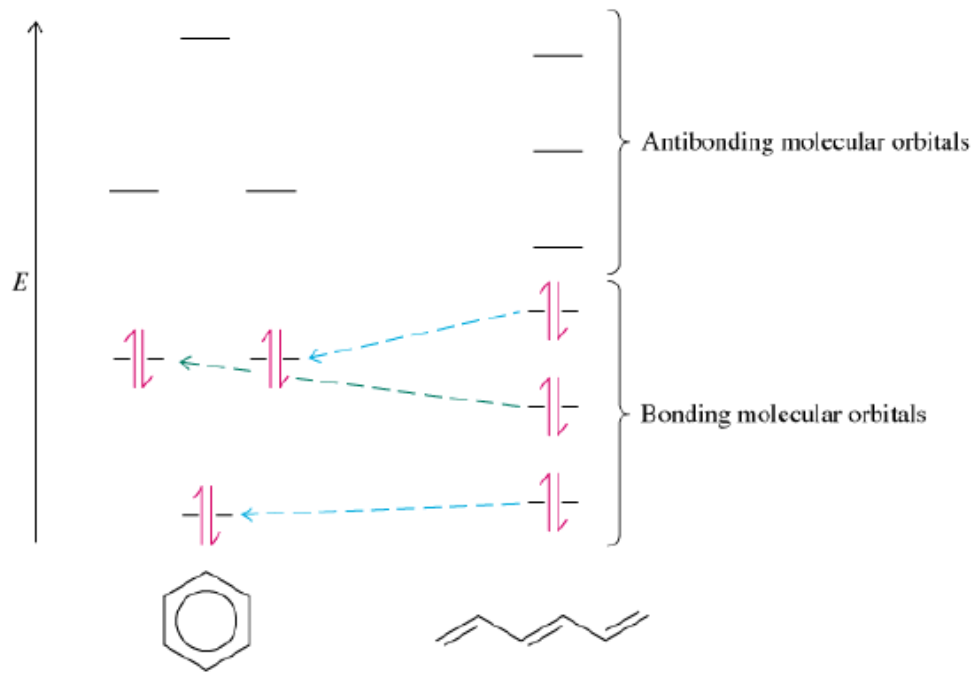
Substitutionsreaktionen nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus

Charakteristische Tieffeldverschiebung im Protonen-NMR

Struktur / Molekülorbitale

HÜCKEL-REGEL $(4n+2)$ π -Elektronen in ebenem, cyclisch konjugiertem System

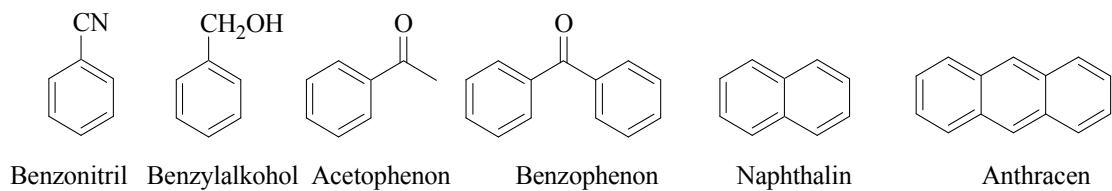
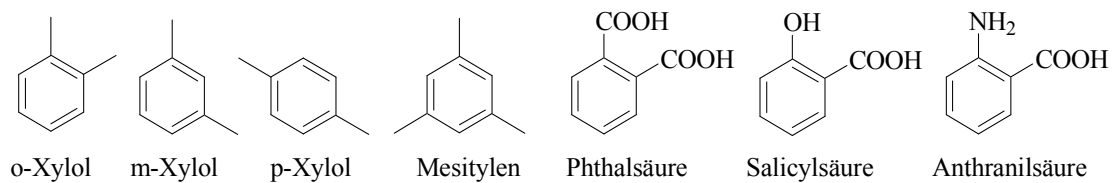
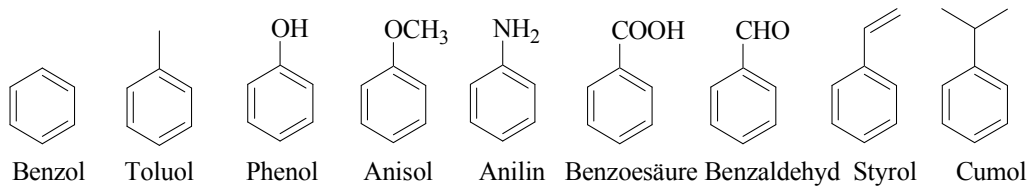




Nomenklatur

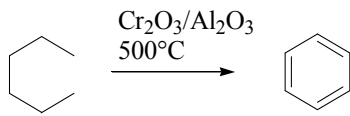
NAME = [Substituenten]-Stammname Stammname ist meist Trivialname

Als **SUBSTITUTENT**: Phenyl-; Benzo



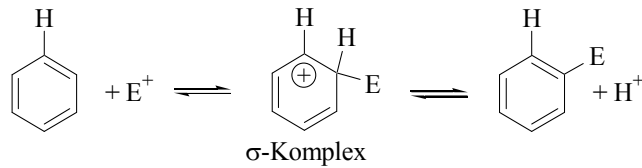
Gewinnung

Aus Steinkohleteer und Erdöl oder aus n-Hexan durch **PLATFORMING**

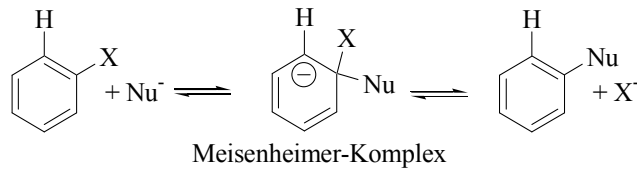


Reaktionen

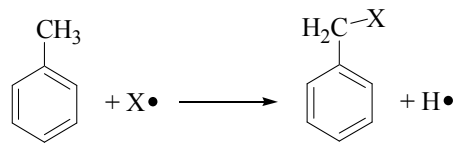
Elektrophile Substitution



Nucleophile Substitution



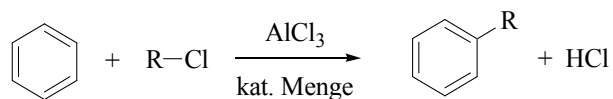
Radikalische Substitution (Seitenkette)



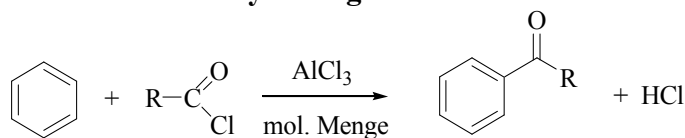
Merke: SSS = Sonne, Siedehitze, Seitenkette (radikalisch)
KKK = Kälte, Katalysator, Kern (electrophil)

Elektrophile Substitution

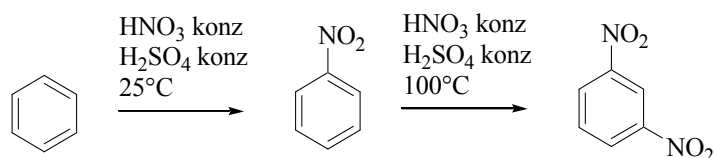
Friedel-Crafts-Alkylierung



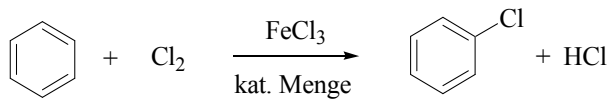
Friedel-Crafts-Acylierung



Nitrierung



Halogenierung



Substituenteneinflüsse

Bereits am Benzol vorhandene Substituenten beeinflussen die Reaktivität und die **REGIOSELEKTIVITÄT** der Substitution. Man unterscheidet 3 Arten von Substituenten:

SUBSTITUENTEN ERSTER ORDNUNG:

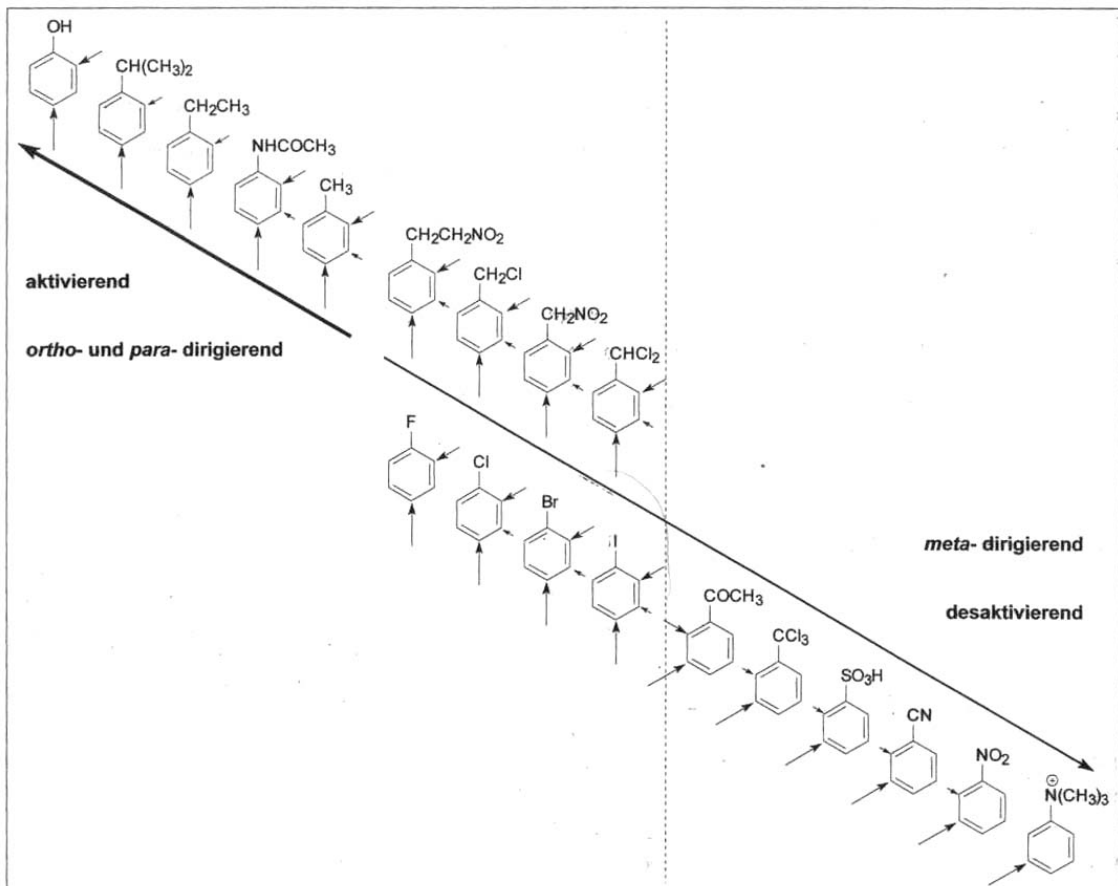
-OH, -OMe, -NH₂, Alkyl
 +M-Effekt +I-Effekt
 Erhöhen die Reaktivität
 Dirigieren S_E nach *ortho*, *para*

SUBSTITUENTEN ZWEITER ORDNUNG:

-NO₂, -CN, -CHO, -COOR, -CF₃
 -M-Effekt -I-Effekt
 Erniedrigen die Reaktivität
 Dirigieren S_E nach *meta*

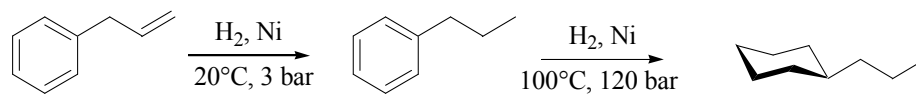
SUBSTITUENTEN DRITTER ORDNUNG:

Halogene
 +M-Effekt und starker -I-Effekt
 Erniedrigen leicht die Reaktivität
 Dirigieren S_E nach *ortho*, *para*

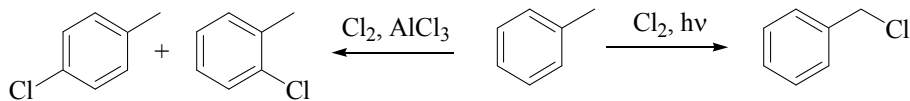


Beispiele für Aromatenreaktionen

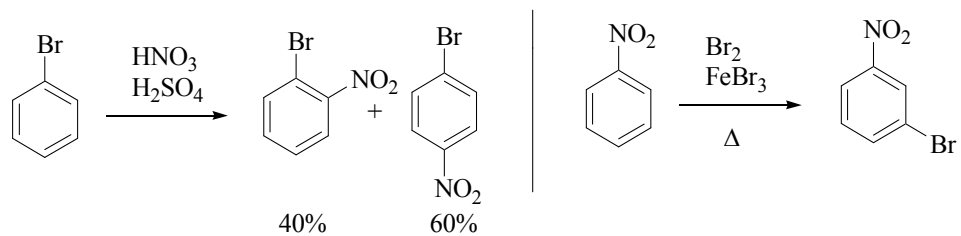
Reduktion



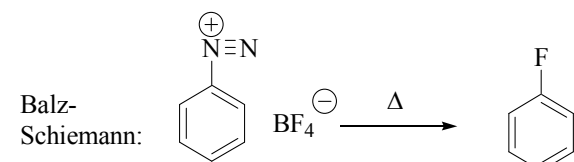
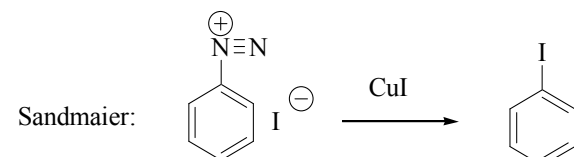
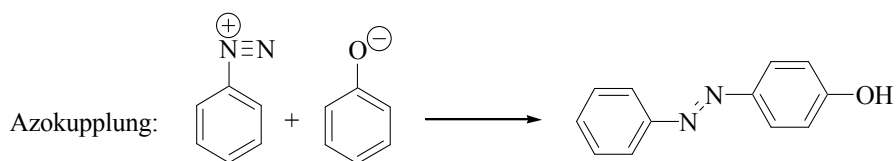
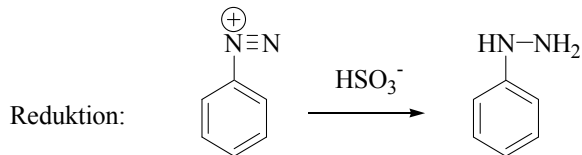
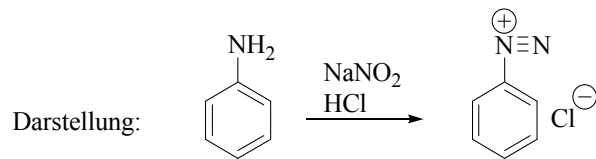
Seitenkettenhalogenierung (SSS), Kernhalogenierung (KKK)



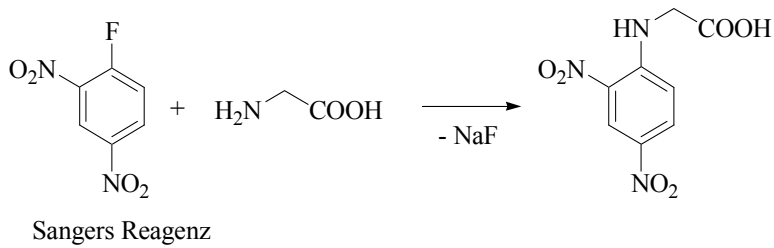
Bromierung/Nitrierung



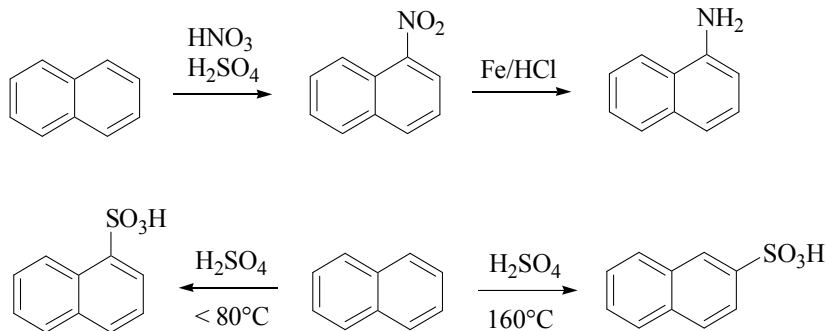
Diazoniumsalze



Nucleophile Reaktion



Polycyclische Aromaten



Kapitel 6 Chiralität

CHIRALITÄT: Verbindungen deren Bild und Spiegelbild nicht deckungsgleich sind heißen **CHIRAL**

Ein Stoff mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom, das 4 unterschiedliche Substituenten trägt ist chiral. Dieses C-Atom heißt **CHIRALITÄTSSZENTRUM**

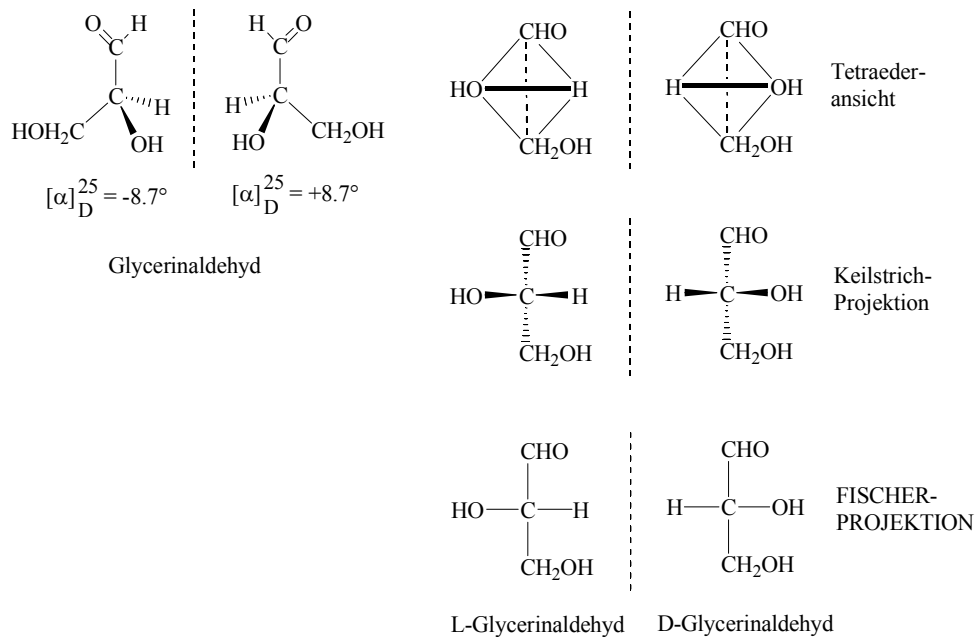
ENANTIOMERE heißen die beiden Isomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten

Ein **RACEMAT** ist eine 1:1 Mischung der beiden Enantiomeren

OPTISCHE AKTIVITÄT: Enantiomere unterscheiden sich nur in ihrer Fähigkeit, die Polarisationssebene von polarisiertem Licht zu drehen (Cotton Effekt). Alle anderen physikalischen Eigenschaften sind identisch.

DIASTEREOMERE sind Stoffe mit zwei Chiralitätszentren, die sich nicht mehr wie Bild und Spiegelbild verhalten. Auch cis/trans-Isomere sind Diastereomere. Diastereomere sind „echte“ Isomere, die sich in allen physikalischen Eigenschaften unterscheiden.

Glycerinaldehyd, Fischer-Projektion, D,L-Nomenklatur



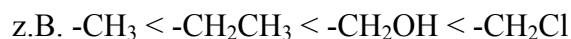
Cahn-Ingold-Prelog-System (CIP), R,S-Nomenklatur

Priorität der Substituenten

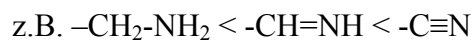
1) Ordnungszahl oder Atomgewicht bei Isotopen der direkt am Chiralitätszentrum gebundenen Atome (1. Sphäre).



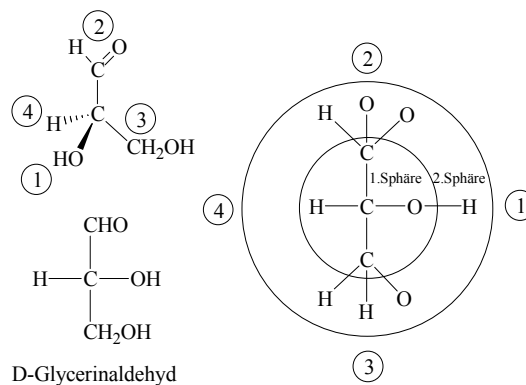
2) Anzahl und Ordnungszahl der benachbarten Atome (2. Sphäre).



3) Doppelt und dreifach gebundene Zeitatome zählen doppelt bzw. dreifach

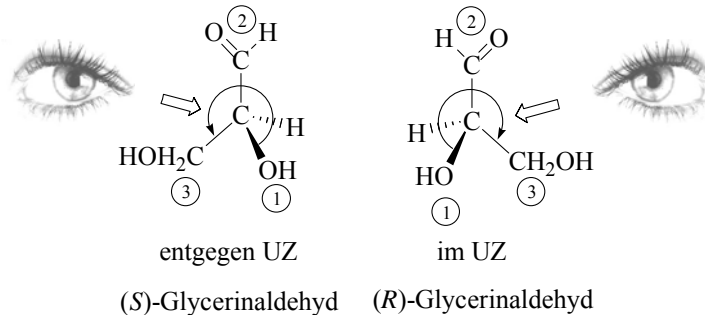


Beispiel D-Glycerinaldehyd



Bestimmung der Drehrichtung folgend der Priorität

In Richtung des Substituenten niedrigster Priorität blicken und Drehsinn der übrigen Substituenten ihrer Priorität folgend bestimmen. Im Uhrzeigersinn = (*R*); entgegen Uhrzeigersinn = (*S*)



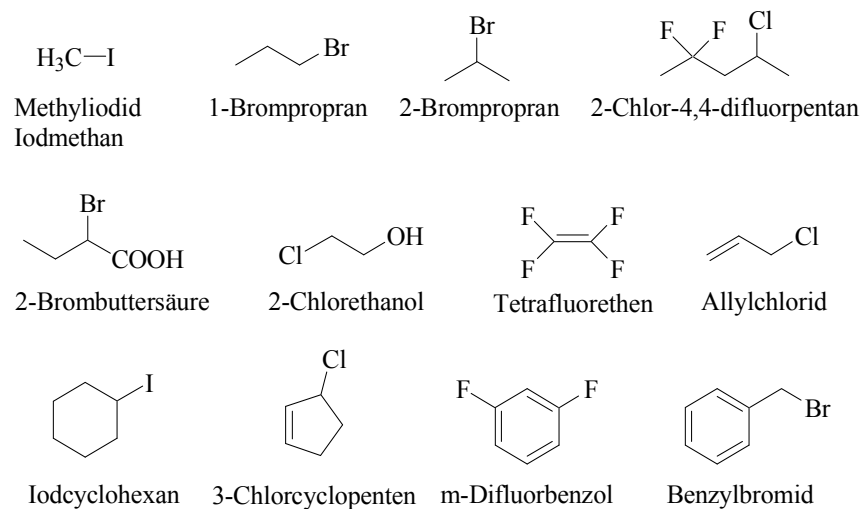
Kapitel 7

Halogenalkane (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)

Nomenklatur

Name = [Position Halogen]-Halogen + KW-Stamm

Beispiele



Allgemeines

Bindungslängen [pm]

-C-F 136	=C-F 133	≡C-F 130
-C-Cl 179	=C-Cl 172	≡C-Cl 164
-C-Br 195	=C-Br 188	≡C-Br 180
-C-I 214	=C-I 209	≡C-I 199

ELEKTRONEGATIVITÄT ist die Fähigkeit von Atomen, Bindungselektronen anzuziehen oder abzustößen (**INDUKTIVER EFFEKT, +I oder -I**). Eine kovalente Bindung zwischen zwei unterschiedlichen Atomen ist deshalb polarisiert und wird **POLARE KOVALENTE BINDUNG** genannt.

Je größer die Elektronegativität, desto stärker der induktive Effekt. Halogene haben große Elektronegativitäten und „ziehen“ Bindungselektronen besonders stark an. Die C-Hal-Bindung ist deshalb stark polarisiert und es entsteht ein **DIPOL** mit einer **PARTIELLEN POSITIVEN LADUNG** (δ^+) am C-Atom und einer **PARTIELLEN NEGATIVEN LADUNG** (δ^-) am Halogenatom.

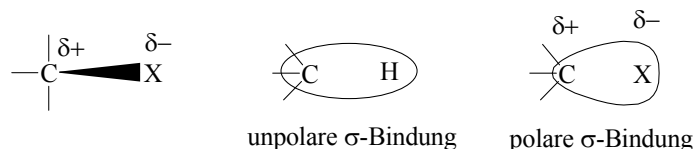
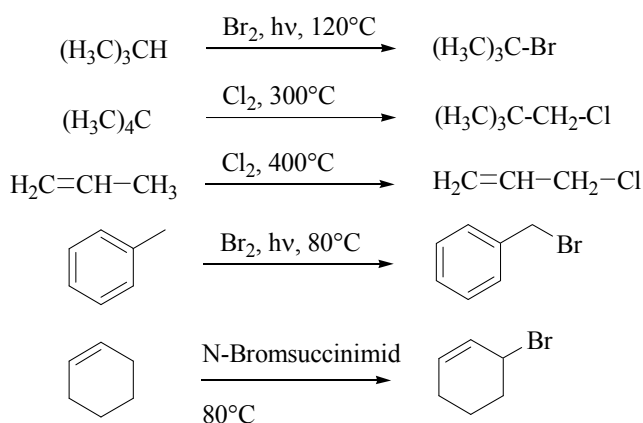


Tabelle: Elektronegativitäten nach Pauling

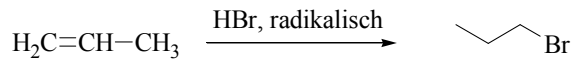
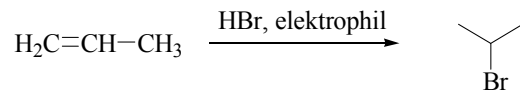
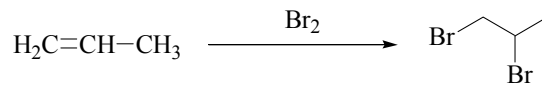
Hauptgruppen							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 2.2							He -
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne -
Na 0.5	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar -

Darstellung

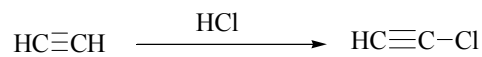
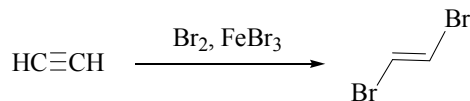
Radikalische Halogenierung von Alkanen



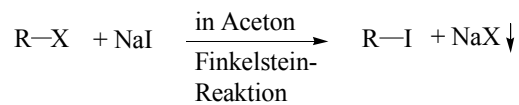
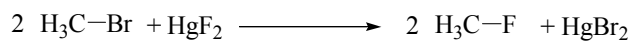
Addition an Alkene



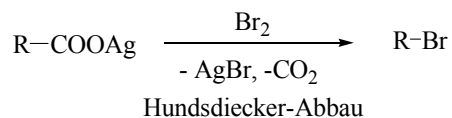
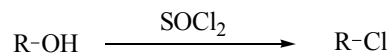
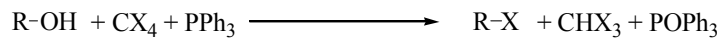
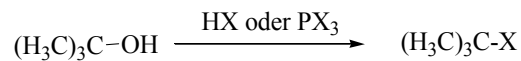
Addition an Alkine



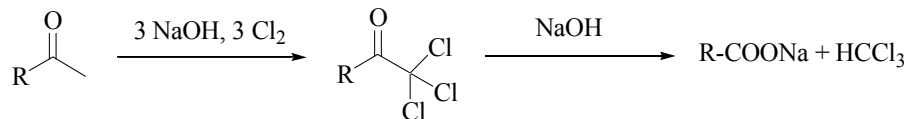
Durch Halogenaustausch



Aus Alkoholen

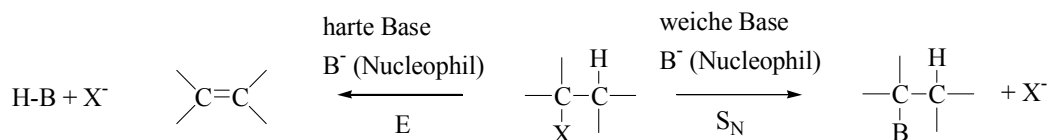


Haloformreaktion

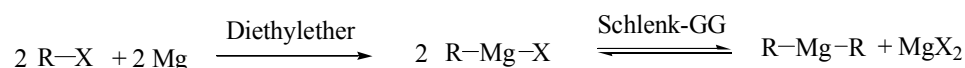


Reaktionen

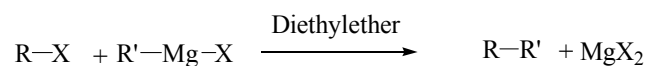
Nucleophile Substitution und Eliminierung (siehe unten)



Grignard-Reaktion

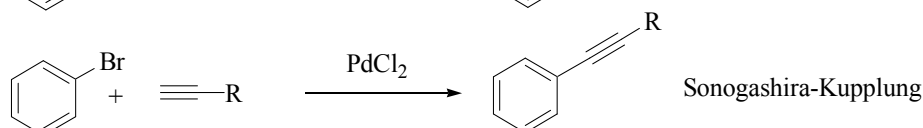
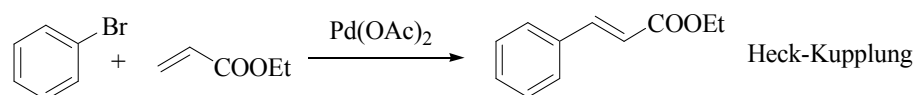
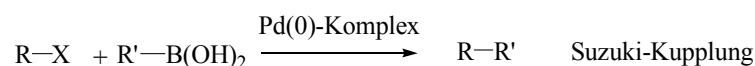


Grignard-Kupplung



mit Ni(II)-Komplex als Katalysator: Kumada-Kupplung

Übergangsmetall-katalysierte Kupplungen



Nucleophile Substitution und Eliminierung

HSAB-PRINZIP (hard soft acid base). Basen (Nucleophile, Lewis-Basen) und Säuren (Elektrophile, Lewis-Säuren) können hart (klein, kompakt, schlecht polarisierbar) oder weich (voluminös, gut polarisierbar) sein. Weiche Basen sind gute **NUCLEOPHILE**. Das HSAB-Prinzip besagt, dass bevorzugt harte Säuren mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen reagieren.

Merke: Nucleophile (HSAB-Prinzip) hat nichts mit pK_a -Werten zu tun!
Nucleophilie ist eine *kinetische* Größe
 pK_a -Wert ist eine *thermodynamische* Größe

Tabelle. Harte und weiche Basen und Säuren

Nucleophile (Lewis-Basen)		Elektrophile (Lewis-Säuren)
$\text{H}_2\text{O}, \text{HO}^-, \text{ROH}, \text{RO}^-, \text{AcO}^-, \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{N}_2\text{H}_4, \text{NO}_3^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-$	hart	$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{BF}_3, \text{B(OR)}_3, \text{AlCl}_3, \text{SO}_3, \text{RCO}^+, \text{CO}_2$
$\text{H}^-, \text{R}^-, \text{CN}^-, \text{RNC}, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{Ph}^-, \text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{RS}^-, \text{R}_3\text{P}, \text{I}^-$	weich	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{R in RX}, \text{BH}_3, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{ICN}, \text{CR}_2, \text{R}^{\cdot}$
$\text{ArNH}_2, \text{Pyridin}, \text{N}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{Br}^-$	Grenzfälle	$\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{NO}^+, \text{R}_3\text{C}^+, \text{SO}_2$

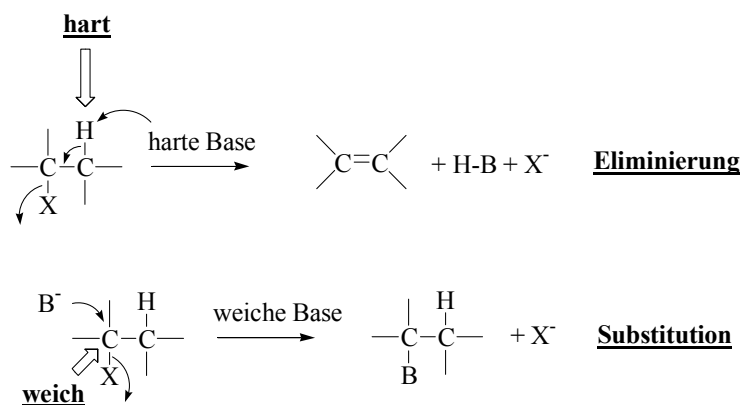


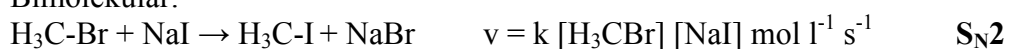
Tabelle: Nucleophile Substitution (S_N) von Halogenalkanen (R-X)

	Nucleophil		Reaktionsprodukt	
Sauerstoff	HO ⁻	Hydroxid	R-OH	Alkohol
	H ₂ O	Wasser	ROH	Alkohol
	RO ⁻	Alkoholat (Alkoxid)	R-O-R	Ether
	R-COO ⁻	Carboxylat	R-COOR	Ester
Schwefel	HS ⁻	Hydrosulfid	R-SH	Mercaptan (Thiol)
	RS ⁻	Thiolat	R-S-R	Thioether
	NCS ⁻	Thiocyanat	R-SCN	Thiocyanat
Stickstoff	H ₂ N ⁻	Amid	R-NH ₂	Amin
	NH ₃	Ammoniak	R-NH ₂	Amin
	N ₃ ⁻	Azid	R-N ₃	Alkylazid
	NO ₂ ⁻	Nitrit	R-NO ₂	Nitroalkan
Kohlenstoff	N≡C ⁻	Cyanid	R-C≡N	Nitril
	HC≡C ⁻	Acetylid	R-C≡CH	Alkin
	R ⁻	Carbanion	R-R	Alkan
	⁻ CH(COOEt) ₂	Malonatanion	R-CH(COOEt) ₂	Alkylmalonat
	Ar-H (AlCl ₃)	Aren	Ar-R	Alkylaren
Halogen	I ⁻	Iodid	R-I	Iodalkan
Phosphor	PR ₃	Phosphin	R-PR ₃ ⁺	Phosphoniumsalz

Mechanismus Substitution

GESCHWINDIGKEITSGESETZE

Bimolekular:

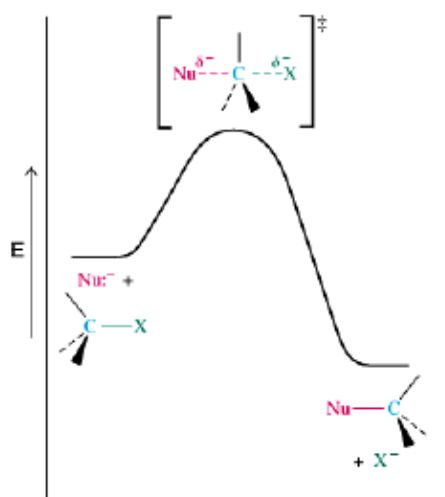
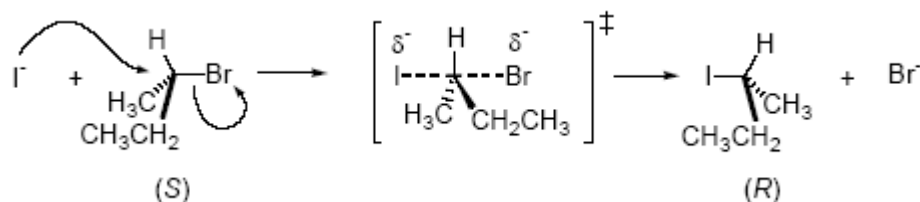


Monomolekular:

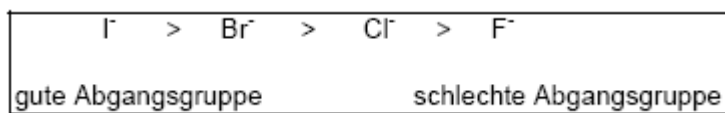


S_N2-Reaktionen verlaufen stereospezifisch. Reaktion von (*S*)-2-Brombutan mit Iodid ergibt praktisch ausschließlich (*R*)-2-Iodbutan. Das heißt, die S_N2-Reaktion verläuft unter Inversion der Konfiguration (=Waldensche Umkehr). Ein Prozess, bei dem ein Stereoisomer spezifisch in ein Stereoisomer des Produktes transformiert wird, nennt man stereospezifisch.

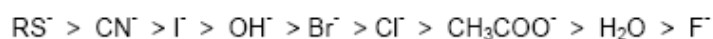
ÜBERGANGSZUSTAND ÜZ (‡) ist der Punkt höchster Energie im Reaktionsverlauf. ÜZ ist keine ZWISCHENSTUFE!



ABGANGSGRUPPE (NUCLEOFUG) Die Abgangsgruppe muß das Elektronenpaar der C-X-Bindung mitnehmen. Man findet in der Tat, dass die Leichtigkeit des Austritts einer Gruppe X mit der Eigenschaft, eine negative Ladung zu stabilisieren, korreliert. Die Spaltung der C-X-Bindung erfolgt umso leichter, je stabiler das austretende Ion oder je stärker die korrespondierende Säure H-X ist.

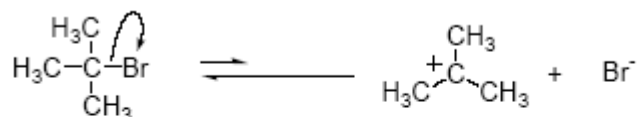


NUCLEOPHILIE Die Geschwindigkeit einer S_N2-Reaktion wird mit zunehmender Nucleophilie der eintretenden Gruppe erhöht. Für die nucleophile Kraft verschiedener Teilchen in einem protischen Lösungsmittel (z.B. Methanol) gilt etwa:



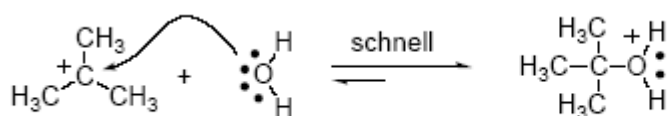
S_N1-Reaktionen verlaufen in drei Schritten über ein Carbeniumion als **ZWISCHENSTUFE** und sind nicht stereospezifisch. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des Carbeniumions.

Schritt 1:



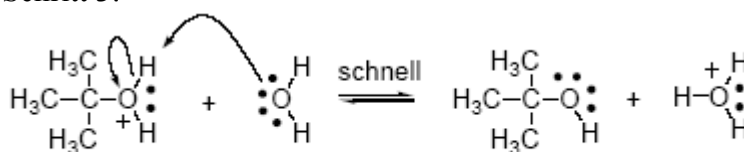
heterolytischer Bindungsbruch **Carbokation (*tert*-Butylkation)**
 sp^2 -hybridisiert, planar
 liegt in geringer Konzentration vor

Schritt 2:

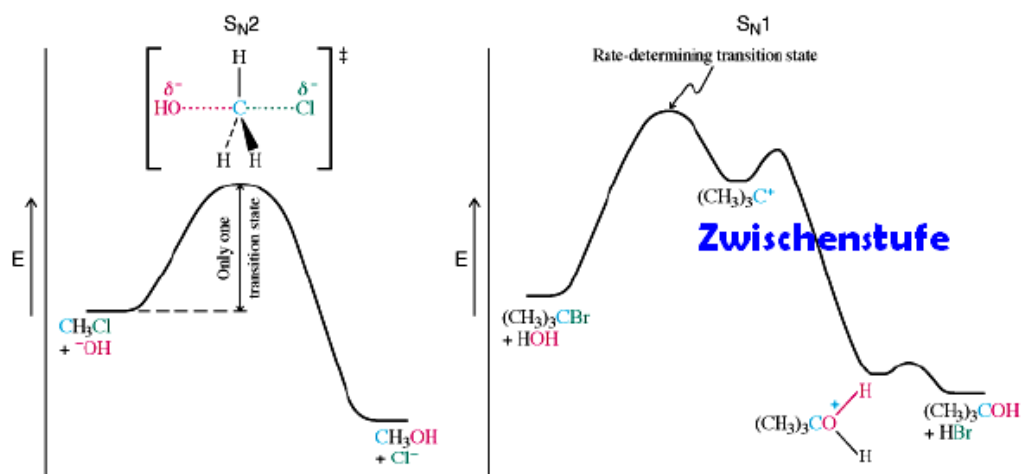


sp^3 -Hybridisierung am zentralen C-Atom

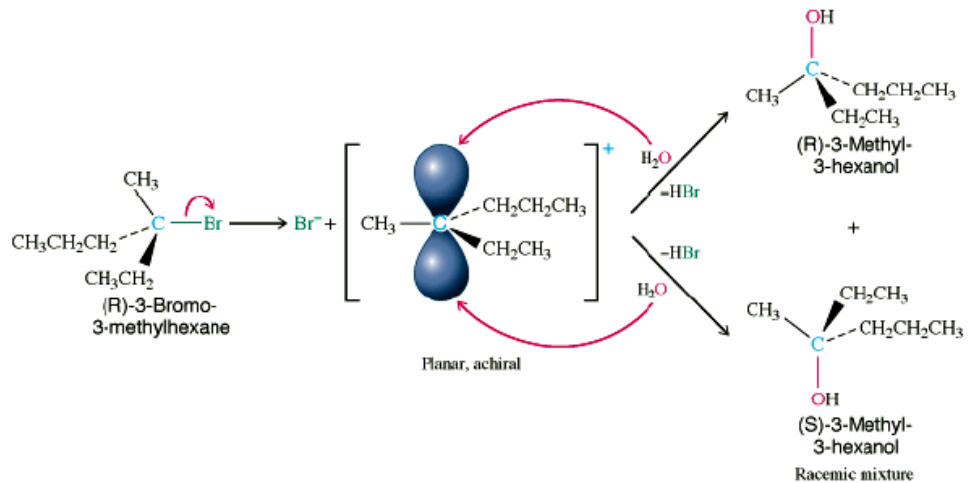
Schritt 3:



Alkyloxoniumion (starke Säure) *tert*-Butanol



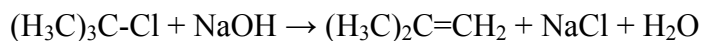
Um die Abstoßung zu minimieren (Bindungswinkel 120° und nicht 109°), nimmt das Carbokation eine planare sp^2 -Hybridisierung ein. Das Carbokation ist **achiral**. Beginnt man mit einem optisch aktiven Halogenalkan, geht die stereochemische Information verloren und man erhält racemische S_N1-Produkte. Dies kann auch als starker Hinweis auf den Mechanismus dienen.



Mechanismus Eliminierung

GESCHWINDIGKEITSGESETZE

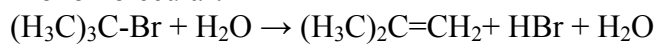
Bimolekular:



$$v = k [(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCl}] [\text{NaOH}] \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

E2

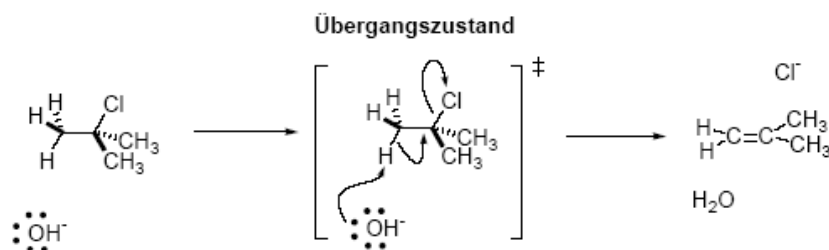
Monomolekular:



$$v = k [(\text{H}_3\text{C})_3\text{CBr}] \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

E1

E2-Eliminierung verläuft "synchron" wie S_N2-Reaktion



E1-Eliminierung verläuft über Carbeniumion wie S_N1-Reaktion

