

- 8.4 Einteilung organischer Moleküle nach funktionellen Gruppen
 Alkane, Alkene, Alkine, Alkohole, Ether, Amine, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren,
 Ester, Amide, Anhydride, Kohlensäuren

Siehe auch vorherige Kapitel

Alkane: Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan,

Alkene: Ethen (Ethylen), Propen (Propylen), 1-Buten, 2-Buten, ...

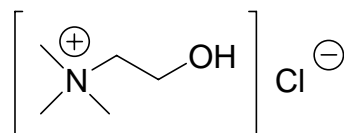
Alkine: Ethin (Acetylen)

Alkohole: R-OH (R=Alkyl- oder Arylrest)

Ether: R-O-R' (R,R'= Alkyl- oder Arylrest)

Amine: prim. Amine R-NH₂; sek. Amine R-NH-R'; tert. Amine R-NR'-R''

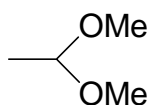
Ammoniumsalze : R₄N⁺ X⁻
 z.B. : Cholin (2-Hydroxyethyl-trimethylammoniumchlorid)



Aldehyde: R-CHO; z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd

Acetale: R-CH(OR')₂

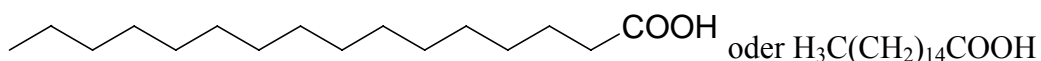
Acetaledehyd-dimethylacetal



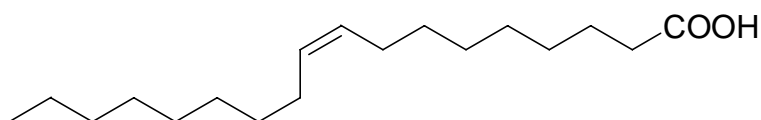
Ketone: R-CO-R'; z.B. Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Benzochinon

Carbonsäuren: R-COOH; z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Fettsäuren

Gesättigte Fettsäuren: z.B. Palmitinsäure C₁₆H₃₂O₂ (Hexadecansäure)



Ungesättigte Fettsäuren: z.B. Ölsäure C₁₈H₃₄O₂ (*cis*-9-Octadecensäure)



oder *cis*- H₃C(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH

Dicarbonsäuren: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure

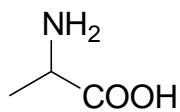
Hydroxycarbonsäuren: z.B.: Milchsäure $\text{H}_3\text{C-CHOH-COOH}$ (2-Hydroxy-propionsäure)

Weinsäure $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$
(2,3-Dihydroxybernsteinsäure)

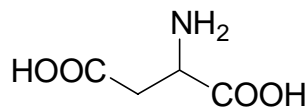
Ketocarbonsäuren: z.B.: Brenztraubensäure (pyruvic acid) $\text{H}_3\text{C-CO-COOH}$ (2-Oxopropionsäure)

Aminosäuren: $\text{R-CH(NH}_2\text{)-COOH}$

Alanin (2-Amino-propionsäure)

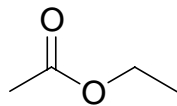


Asparaginsäure (2-Amino-bernsteinsäure)



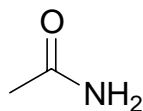
Ester: $\text{R-COOR}'$

Essigsäureethylester



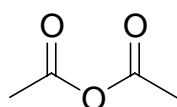
Amide : R-CONH_2

Acetamid



Anhydride : $\text{R-CO-O-CO-R}'$

Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid)

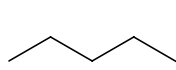


Kohlensäure: HO-CO-OH (instabil)

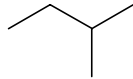
8.5 Isomerie, Konstitution, Konformation

Isomerie: gleiche Summenformel aber unterschiedliche Struktur

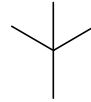
Konstitutionsisomerie: Art und Abfolge der Atome ist verschieden



n-Pentan
(C_5H_{12})



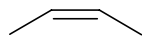
iso-Pentan
(2-Methylbutan)



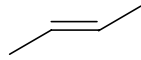
2,2-Dimethylpropan

Konformationsisomerie: räumliche Anordnung der Gruppen ist verschieden

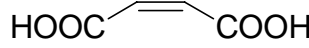
cis-trans-Isomerie



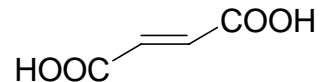
cis-2-Buten



trans-2-Buten



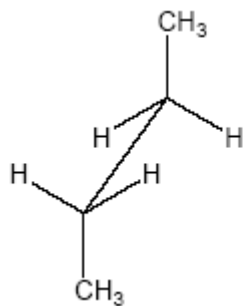
Maleinsäure



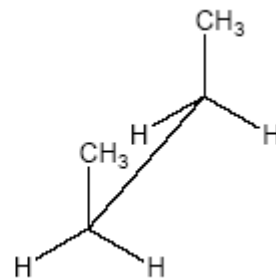
Fumarsäure

Rotationsisomerie: Drehung um eine σ -Bindung

Sägebockprojektion: n-Butan (gestaffelte Konformation)

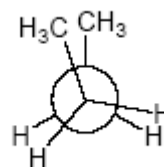
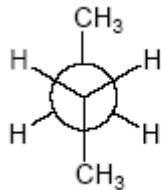


gestaffelt (staggered)
antiperiplanare Methylgruppen



ecliptisch
synperiplanare Methylgruppen

Newmanprojektion



Beachte!

Cis-trans-Isomere sind konformationsstabil (große Energiebarriere)
Rotationsisomere sind nicht konformationsstabil (kleine Energiebarriere)
Siehe auch: Cyclohexan!

9 Wichtige Reaktionen organischer Moleküle, allgemein

9.1 Additions-, Eliminierungs-, Substitutionsreaktion

Grundtypen: Additionsreaktion: $A=B + C \rightarrow A-B-C$ (nucleophil, elektrophil, radikalisch)

Eliminierung: $A-B-X \rightarrow A=B + X$ (Saytzeff, Hoffmann)

Substitution: $A-B-X + Y \rightarrow A-B-Y + X$ (nucleophil, elektrophil)

9.2 Beispiele: Hydrierung, Halogenierung von Alkanen, Bromaddition an Alkene, katalytische Hydrierung von Alkenen und Alkinen, HCl-Addition an Alkene, Eliminierung von HCl, Decarboxylierung

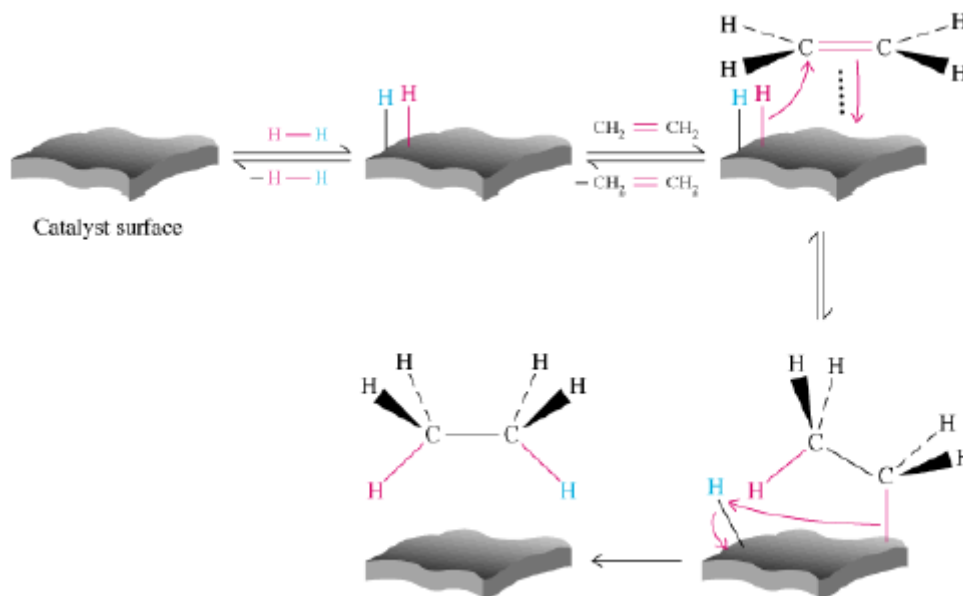
Katalytische Hydrierung

Die katalytische Hydrierung läuft auf der Oberfläche eines heterogenen Katalysators ab. Ohne Katalysator passiert nichts! Oft läuft die Hydrierung bei Normaldruck und Raumtemperatur ab.

Wichtige Hydrierkatalysatoren: Palladium auf Aktivkohle, Platin (wird als PtO_2 eingesetzt), Nickel (fein verteilt im Raney-Nickel).

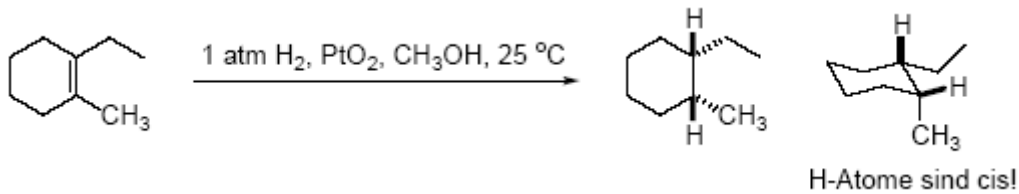
Lösungsmittel: Methanol, Ethanol, Essigsäure, Ethylacetat

Die Hauptfunktion des Katalysators besteht in der Aktivierung des Wasserstoffs, wobei an die Metalloberfläche gebundene Wasserstoffatome entstehen.

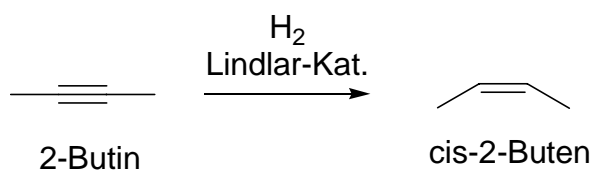


Die Hydrierung ist **stereospezifisch**. Das heißt, die beiden H-Atome addieren sich an die gleiche Seite der Doppelbindung.

Bsp.: 1-Ethyl-2-methylcyclohexen gibt ausschließlich die *cis*-Verbindung

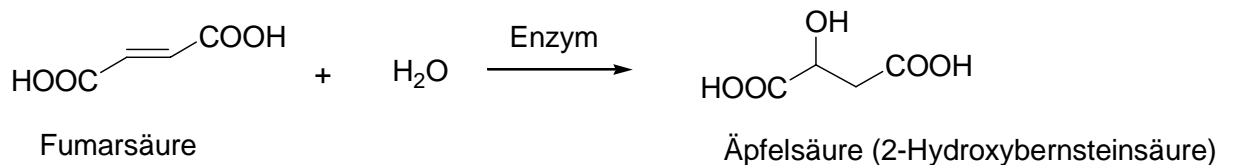


Analog lassen sich Alkine katalytisch hydrieren. Hierbei entstehen *cis*-Alkene mit speziellen Katalysatoren, die die Hydrierung der Dreifachbindung bewerkstelligen können, nicht jedoch die Hydrierung der Doppelbindung (Lindlar-Katalysator)



Hydratisierung

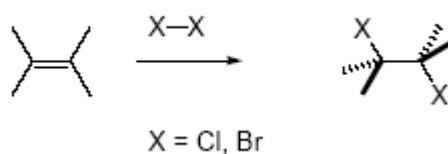
Anlagerung von Wasser an Alkene

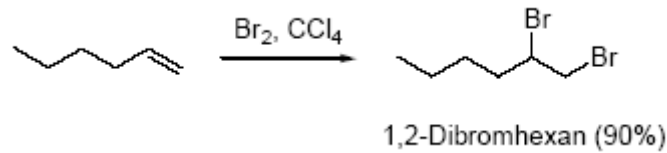


Die Anlagerung von Wasser an Fumarsäure ergibt Äpfelsäure und ist ein Schritt im Citratcyclus. Als Katalysator fungiert hierbei ein Enzym (Fumarathydratase). Das Wassermolekül addiert hierbei als Nucleophil (OH⁻).

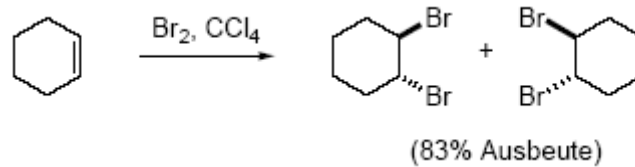
Elektrophile Bromaddition an Alkene

Zwar besitzen Halogene scheinbar kein elektrophiles Atom, doch können sie trotzdem Doppelbindungen im Sinne eines elektrophilen Angriffs angreifen. Fluor addiert explosionsartig, während Iod nicht addiert (Reaktion ist thermoneutral, $\Delta H^0 = 0$). Die Bromierung ist besonders leicht zu verfolgen, da die rot-braune Farbe von Brom bei Kontakt mit Alkenen unmittelbar verschwindet (wichtiger Test auf die Anwesenheit von Doppelbindungen).



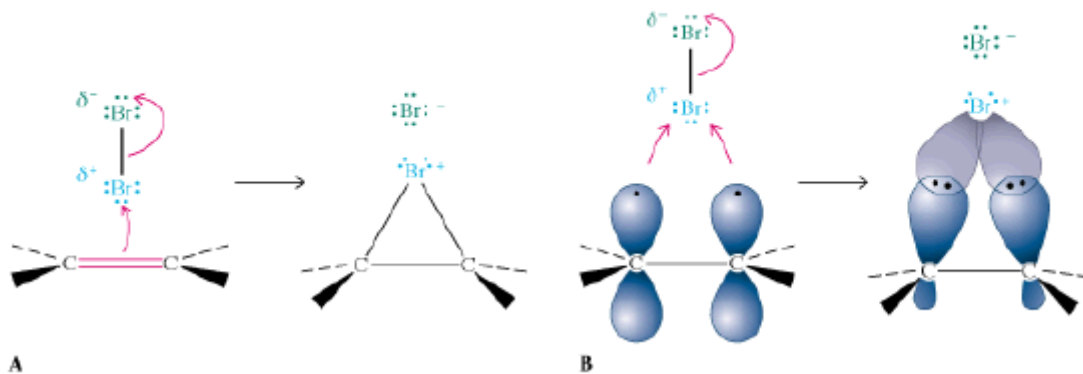


Die Bromierung von Alkenen verläuft über eine Anti-Addition Umsetzung von Cyclohexen mit Brom ergibt ausschließlich *trans*-1,2-Dibromcyclohexan.

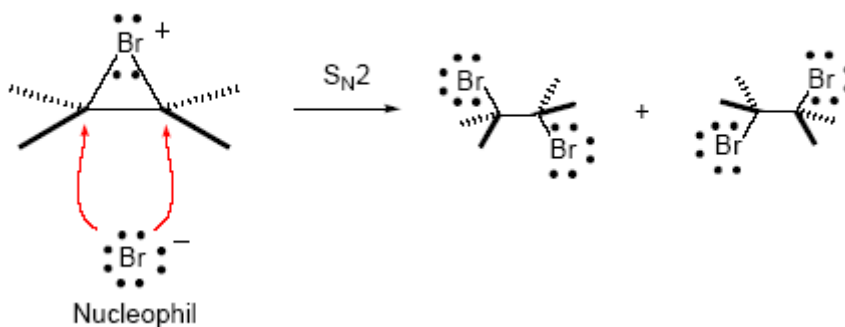


Cyclische Bromonium-Ionen erklären die anti-Selektivität. Die Br-Br-Bindung ist leicht polarisierbar. Das heißt, die nucleophile π -Bindung kann ein Ende des Brom-Moleküls angreifen, wobei das zweite Brom als Bromid (Br^-) verdrängt wird. Zunächst würde man ein Carbokation erwarten, doch wäre dies nicht mit dem *anti*-Produkt vereinbar. Ein Br^+ überbrückt in Form eines **Bromonium-Ions** die beiden C-Atome der ursprünglichen Doppelbindung. Diese cyclische Struktur ist relativ starr und sie kann vom Bromid nur von der anderen Seite angegriffen werden (ähnlich wie die nucleophile Öffnung eines Oxacyclopropan).

Abb.: Bildung eines cyclischen Bromoniumions



Nucleophile Öffnung eines cyclischen Bromonium-Ions

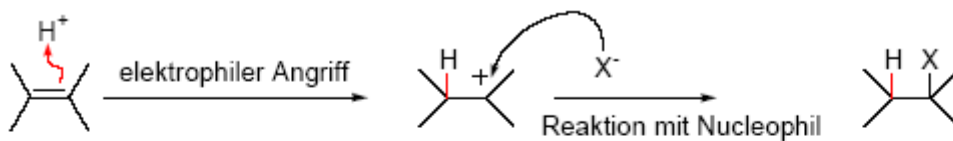


Elektrophile Addition von H-X (Halogenwasserstoffsäuren z.B. HCl)

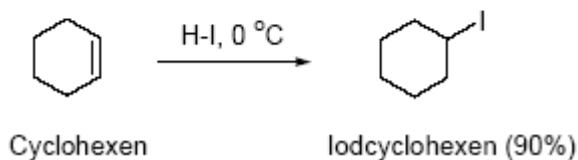
Die Elektronenwolke ober- und unterhalb der Molekülebene ist polarisierbar und lässt sich mit elektrophilen Teilchen angreifen, ähnlich wie ein Lone-Pair in einer Lewis-Base. Halogene, H-X und andere Reagenzien können π -Bindungen angreifen. Diese Art von Additionen werden als **Elektrophile Addition** bezeichnet.

Angriff eines Protons

Das Proton einer starken Säure addiert sich an die Doppelbindung unter Ausbildung eines Carbokations. Der Übergangszustand entspricht dem Deprotonierungsschritt der E1-Eliminierung. Das Carbokation kann mit einem nucleophilen Teilchen abgefangen werden.

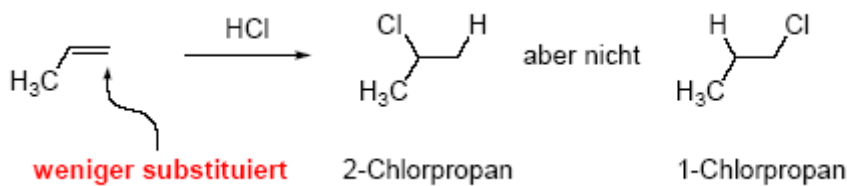


Geht besonders gut, wenn die Bildung sekundärer und tertiärer Kationen möglich ist.
Bsp.:



Regiochemie der Addition

Bei unsymmetrischen Alkenen erfolgt die Addition von H-X dergestalt, dass die stabileren Carbokationen durchlaufen werden (Markovnikoff-Regel)

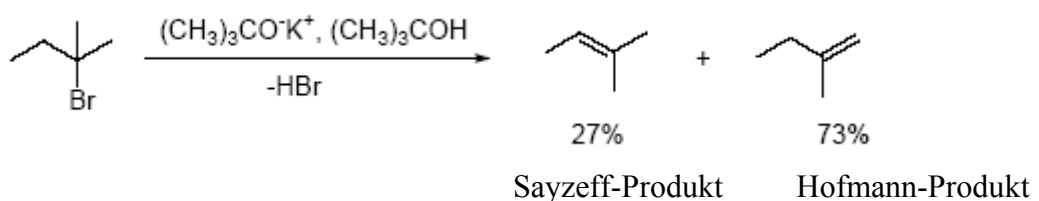


Markovnikoff-Regel: „wer hat, dem wird gegeben“

Protonierung erfolgt an dem sp^2 -C, das die meisten H-Atome trägt

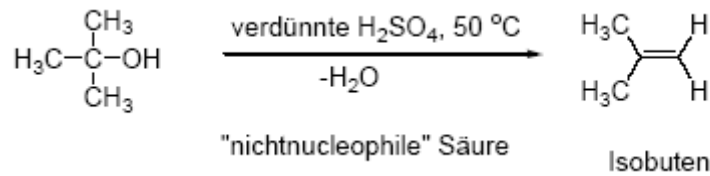
Eliminierungen

Bsp.: Verwendung einer sterisch gehinderten Base (Kalium *tert*-Butanolat)



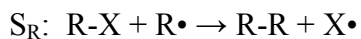
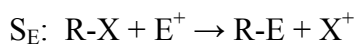
Dehydratisierung von Alkoholen in Gegenwart von Säuren

Bsp.:



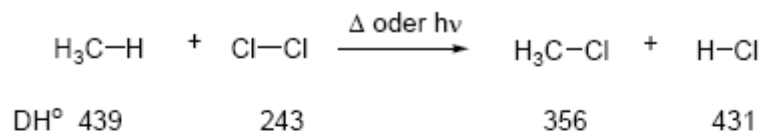
9.3 Substitutionsreaktion

Bei einer Substitutionsreaktion wird ein Atom oder eine Molekülteil durch ein anderes Atom oder eine andere Molekülgruppe ersetzt. Prinzipiell kann das „angreifende“ Teichen ein Nucleophil (Nu), ein Elektrophil (E) oder ein Radikal (R•) sein. Dementsprechend werden Substitutionen in nucleophile S_N, elektrophile S_E und radikalische Substitutionen S_R unterteilt.



Radikalische Substitution, Reaktionsverlauf

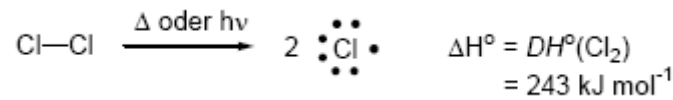
Chlorierung von Methan: Radikalkettenmechanismus



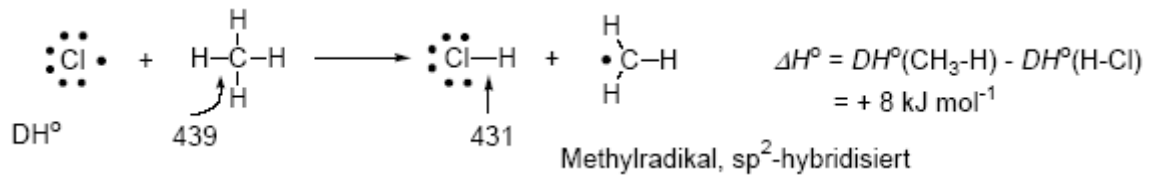
$$\begin{aligned}
 \Delta H^\circ &= \text{Energieaufwand} - \text{Energiegewinn} \\
 &= \Sigma DH^\circ (\text{gebrochene Bindg.}) - \Sigma DH^\circ (\text{gebildete Bindg.}) \\
 &= (439+243) - (356+431) \\
 &= -105 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Mechanismus: 3 Stufen: Initiierung, Propagierung, Terminierung

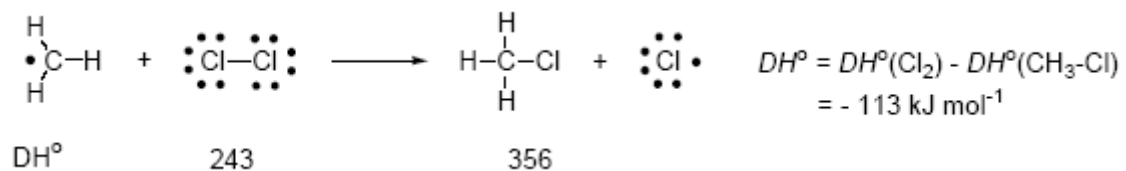
1) Initiierung:



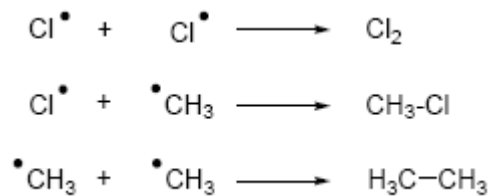
2a) Propagierungsschritt 1:



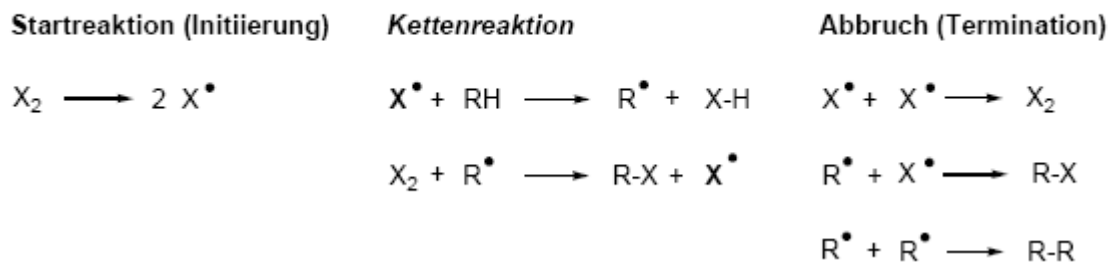
2b) Propagierungsschritt 2:



3) Terminierung:



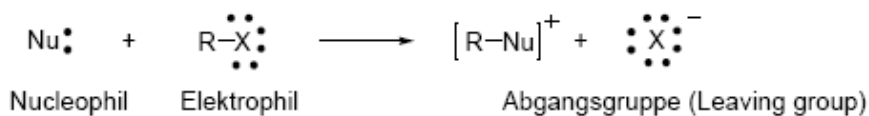
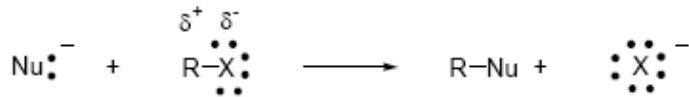
Prinzip einer Radikalkettenreaktion:











S_N1-, S_N2-Reaktion, Kinetik, Beeinflussung, Konkurrenz Substitution/Eliminierung

Nucleophile greifen elektrophile Zentren an
Polarisierung der C-X-Bindung: C wird partiell positiv. C wird dadurch elektrophil (elektronenliebend). Neigung mit einem Nucleophil zu reagieren erhöht sich.

Merke: Alle Nucleophile sind Lewis-Basen, Alle Elektrophile sind Lewis-Säuren.

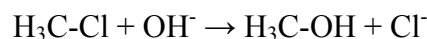


Beispiele für Nucleophile Substitution

Nummer	Substrat	Nucleophil	Produkt	Abgangs- gruppe	Bemerkung
1	CH ₃ -Cl	OH ⁻	CH ₃ OH	Cl ⁻	anionisches Nucleophil
2	CH ₃ CH ₂ -I	CH ₃ O ⁻	CH ₃ CH ₂ OCH ₃	I ⁻	anionisches Nucleophil
3		I ⁻		Br ⁻	Halogenid als Nucleophil
4		⁻ :C≡N:		I ⁻	Kettenverlängerung um 1 C-Atom, Kohlenstoffnucleophil
5		CH ₃ S ⁻		Br ⁻	Schwefel als Nucleophil
6	CH ₃ CH ₂ -I	:NH ₃		I ⁻	Verwendung neutraler Nucleophile
7	CH ₃ -Br	:P(CH ₃) ₃		Br ⁻	Nucleophile in einer Gruppe reagieren ähnlich

Mechanismus der Nucleophilen Substitution

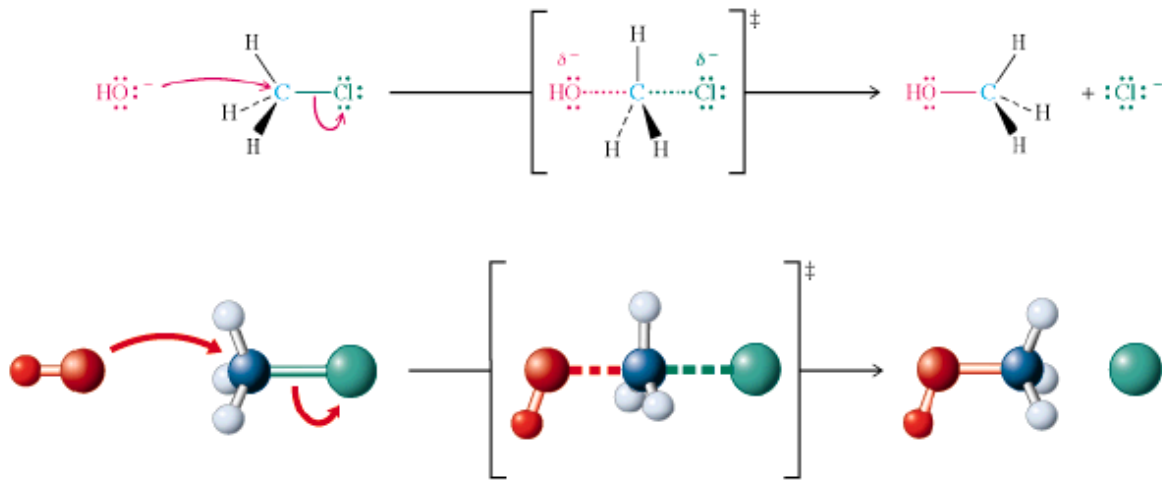
Befund: Reaktion von Chlormethan mit Natriumhydroxid in Wasser (Hydrolyse von Chlormethan) ist bimolekular.



Bsp.: Verdoppelung der Konzentration an Hydroxid-Ionen verdoppelt die Reaktionsrate. Den gleichen Effekt hat eine Verdoppelung der CH₃Cl-Konzentration bei konstanter OH⁻-Konzentration. Im Einklang mit einem **Prozess zweiter Ordnung**.

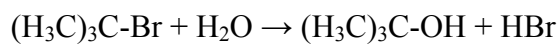
$$\text{Rate} = k [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{OH}^-] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**Mechanismus ist „konzentriert“
(Bindungen werden synchron gebrochen und gebildet)**



Merke: Solche Substitutionen werden S_N2 -Reaktionen genannt, da sie bimolekular ablaufen.

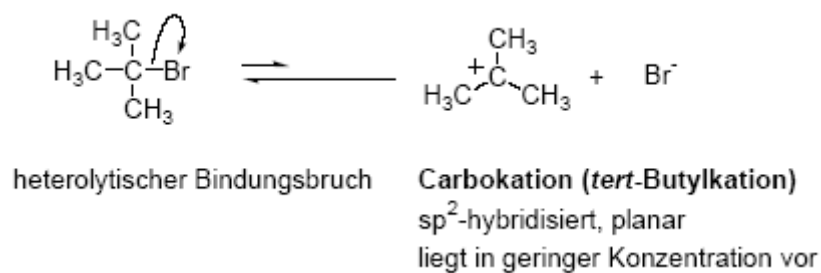
Befund: Rate der Solvolyse (2-Brom-2-methylpropan, Wasser, Ameisensäure) ist proportional zur Konzentration des Bromids und damit **monomolekular**.



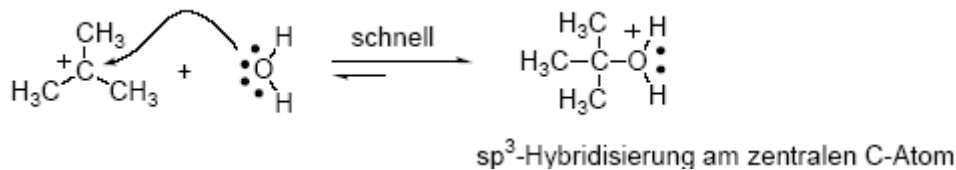
$$\text{Rate} = k \times [(CH_3)_3CBr] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Mechanismus der Solvolyse

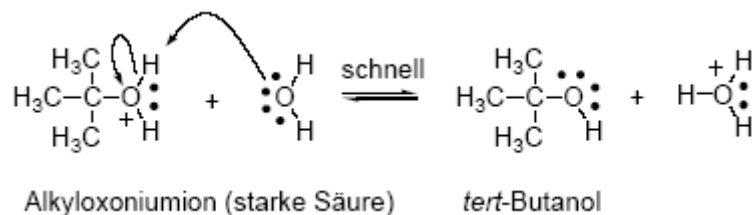
Schritt 1: Dissoziation des Substrates zu einem Carbokation (geschwindigkeitsbestimmend)



Schritt 2: Das Kation ist ein starkes Elektrophil, welches unmittelbar vom umgebenden Wasser (dem Nucleophil) abgefangen wird (Lewis-Säure – Lewis-Base Reaktion). Es bildet sich ein **Alkyloxoniumion**.



Schritt 3: **Deprotonierung;** Wie das Hydronium Ion, H_3O^+ , ist das Alkyloxoniumion eine starke Säure. Das Proton wird auf umgebendes Wasser übertragen.

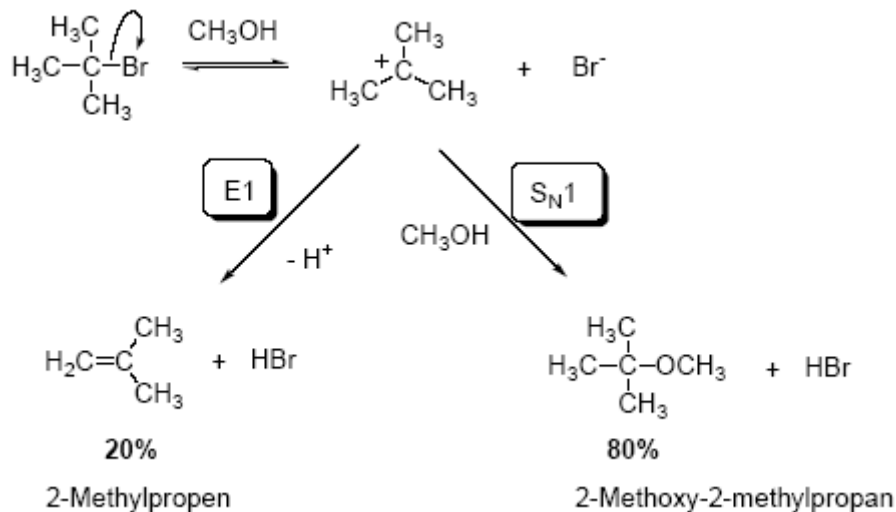


Merke: Solche Substitutionen werden $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen genannt, da sie monomolekular ablaufen.

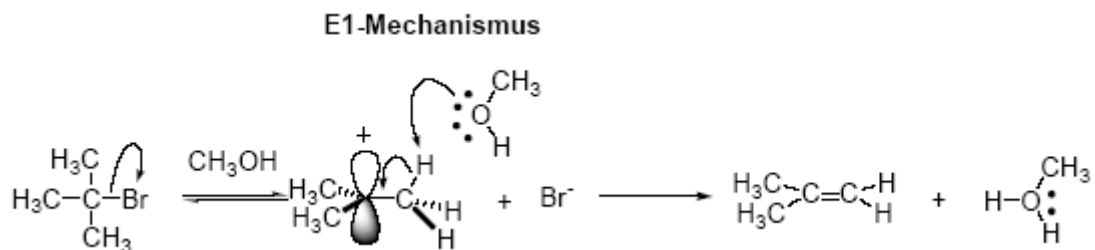
Monomolekulare Eliminierung (E1)

Carbokationen können nicht nur mit Nucleophilen abgefangen ($\text{S}_{\text{N}}1$), sondern auch durch **Deprotonierung** zu neutralen Spezies umgewandelt werden. In diesem Fall entstehen **Alkene** (Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen). Ausgehend vom Halogenalkan entspricht dies der Eliminierung von H-X. **Eliminierung** wird als **E** abgekürzt. Wie Substitutionen können Eliminierungen nach mehreren mechanistischen Varianten ablaufen.

Beobachtung: Löst man *tert*-Butylbromid in Methanol verschwindet es rasch. Als Hauptprodukt findet man **2-Methoxy-2-methylpropan**, welches durch Solvolyse gebildet wird. Darüber hinaus entsteht **2-Methylpropen**, das Produkt der Eliminierung von HBr. Das heißt, als Konkurrenz zum $\text{S}_{\text{N}}1$ -Prozess tritt E1-Eliminierung auf (E1: Rate hängt nur von der Konzentration des Eduktes ab; geschwindigkeitsbestimmend ist die Dissoziation zum Carbokation).



Mechanismus der Deprotonierung

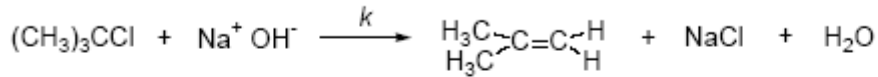


Bimolekulare Eliminierung (E2)

Neben der S_N2-, der S_N1- und der E1-Reaktion gibt es einen weiteren Reaktionspfad, über den Halogenalkane mit Nucleophilen reagieren können. Und zwar können Nucleophile, die starke Basen sind, eine Eliminierung über einen bimolekularen Mechanismus bewirken.

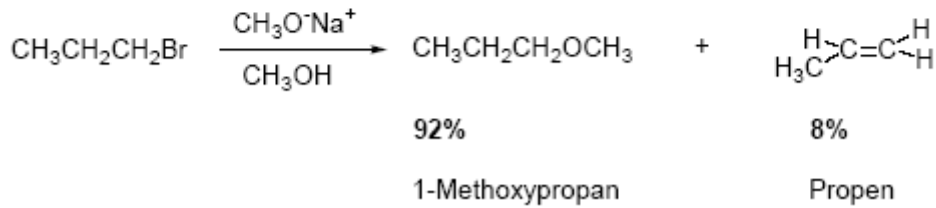
Bsp.: Starke Basen (z.B. Hydroxid, OH⁻) können Halogenalkane angreifen, bevor das Carbokation gebildet ist. Das Angriffsziel ist ein Proton neben dem C-Atom, welches die Abgangsgruppe trägt. Dieser Weg ist nicht auf tertiäre Halogenalkane beschränkt, obwohl bei primären und sekundären Halogenalkanen in der Regel die S_N2-Reaktion dominiert.

Kinetik der E2 Reaktion von 2-Chlor-2-methylpropan



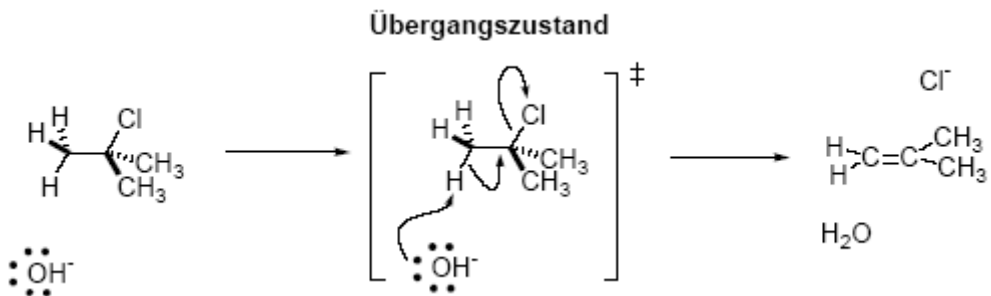
$$\text{Rate} = k \times [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}][\text{OH}^-] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Konkurrenz zwischen S_N2 und E2-Reaktion zeigt sich an folgender Umsetzung:

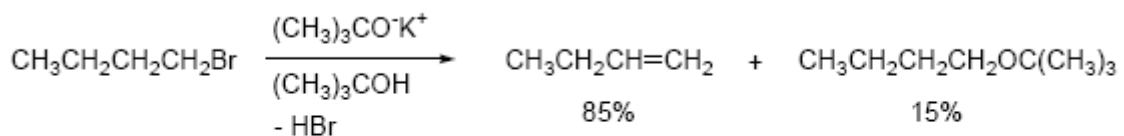
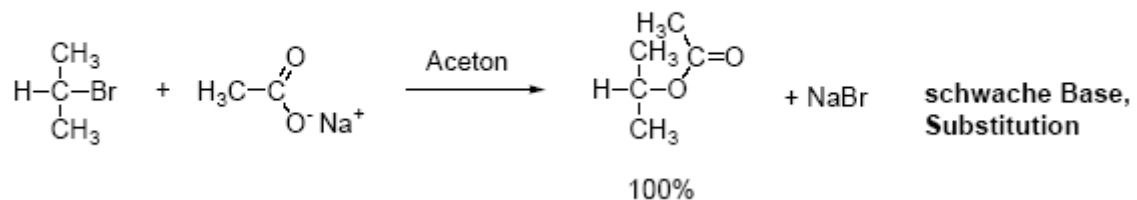


Mechanismus der E2 Reaktion

1. Deprotonierung durch die Base
2. Austritt der Leaving group
3. Umhybridisierung der beteiligten Kohlenstoffzentren von sp³ nach sp² unter Ausbildung der π-Bindung.



Bsp.:



sterisch gehinderte Base begünstigt Eliminierung, auch bei primären Halogenalkanen

Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung

Drei Faktoren haben diesbezüglich einen Einfluß:

1. Basenstärke des Nucleophils: Je stärker die Base, umso mehr nimmt die Eliminierung zu.

Schwache Basen	Starke Basen
H_2O , ROH , PR_3 , Halogenide, RS^- , N_3^- , CN^- , RCOO^-	OH^- , RO^- , H_2N^- , R_2N^-
<i>Substitution wahrscheinlicher</i>	<i>Wahrscheinlichkeit der Eliminierung nimmt zu</i>

2. Sterische Hinderung um das Reaktionszentrum

Ungehindert	Gehindert
Primäre Halogenalkane	verzweigte primäre, sekundäre, tertiäre Halogenalkane
<i>Substitution wahrscheinlicher</i>	<i>Wahrscheinlichkeit der Eliminierung nimmt zu</i>

3. Sterische Hinderung im Nucleophil

Ungehindert	Gehindert
OH^- , CH_3O^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, H_2N^-	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}^-$
<i>Substitution wahrscheinlicher</i>	<i>Eliminierung stark begünstigt</i>

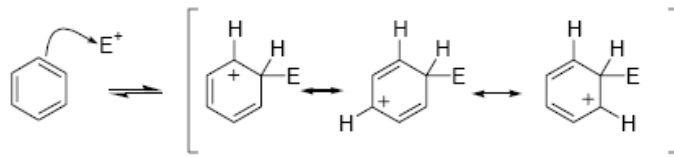
Aromatische Substitution am Benzol, Elektrophile aromatische Substitution

Benzol kann mit Elektrophilen angegriffen werden. Im Unterschied zur Reaktion von Alkenen mit Elektrophilen reagiert Benzol unter **Substitution** (Ersatz eines H-Atoms durch ein Elektrophil). Der Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution hat zwei Schritte:

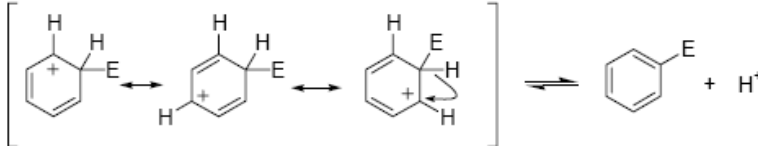
Schritt 1: Das kationische Elektrophil E^+ addiert sich an das π -System. Der erste Schritt ist allerdings thermodynamisch nicht begünstigt. Das sp^3 -hybridisierte C-Atom in der Zwischenstufe unterbricht die cyclische Konjugation. Es bildet sich ein kationisches, resonanzstabilisiertes **Pentadienyl-Kation**.

Schritt 2: Das kationische Intermediat verliert ein Proton, wobei der aromatische Ring regeneriert wird. Dieser Prozeß ist weitaus günstiger als eine Reaktion mit einem nucleophilen Zentrum. Die Abspaltung ist ebenfalls viel rascher.

Schritt 1: Elektrophiler Angriff



Schritt 2: Abspaltung eines Protons

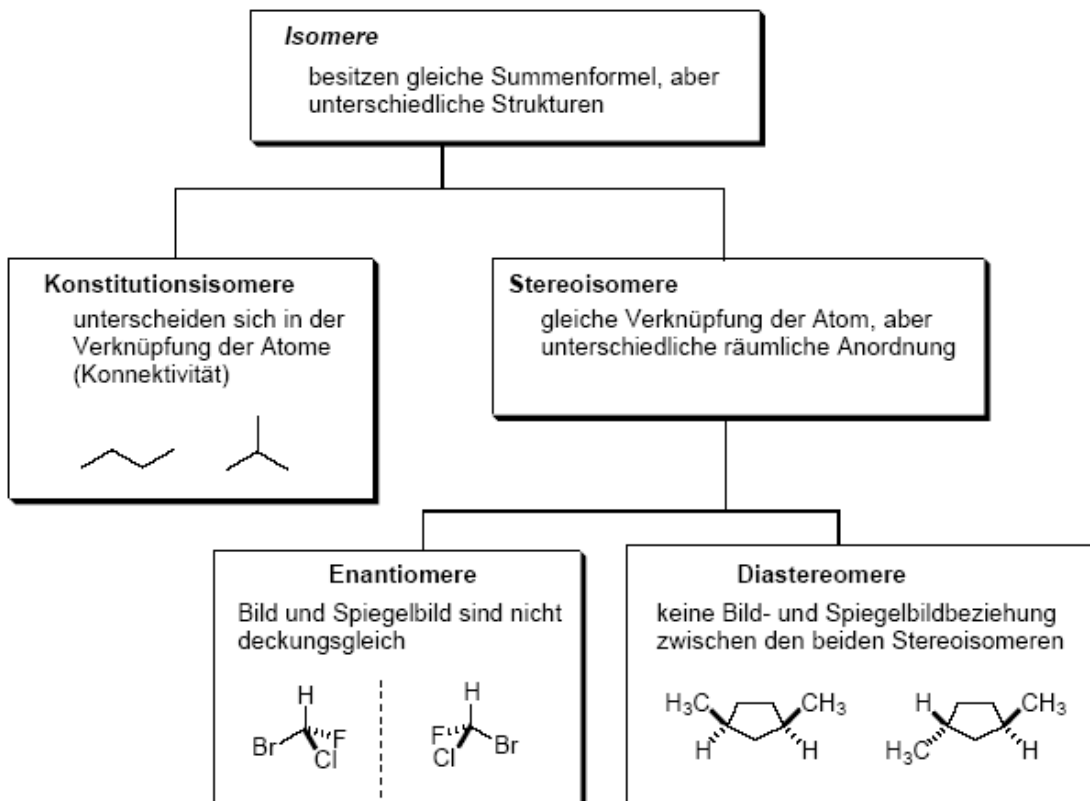


9.4 Beispiele (siehe oben und Lehrbücher der Organischen Chemie)

9.5 Stereochemie, Chiralität, D/L-, R/S-Nomenklatur, Waldensche Umkehr

STEREISOMERE

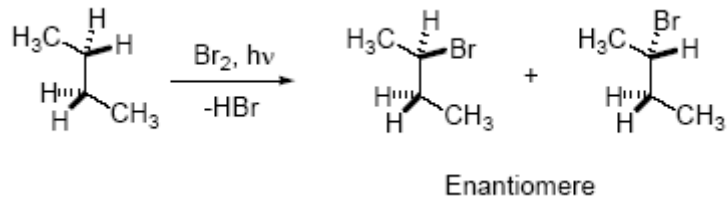
Bisher: **Konstitutionsisomere** (identische Summenformel, unterschiedliche Verknüpfung der Atome). **Stereoisomere**: Isomere, bei denen die Verknüpfung der Atome in der gleichen Weise erfolgt, die sich aber in der räumlichen Anordnung unterscheiden.



Merke!

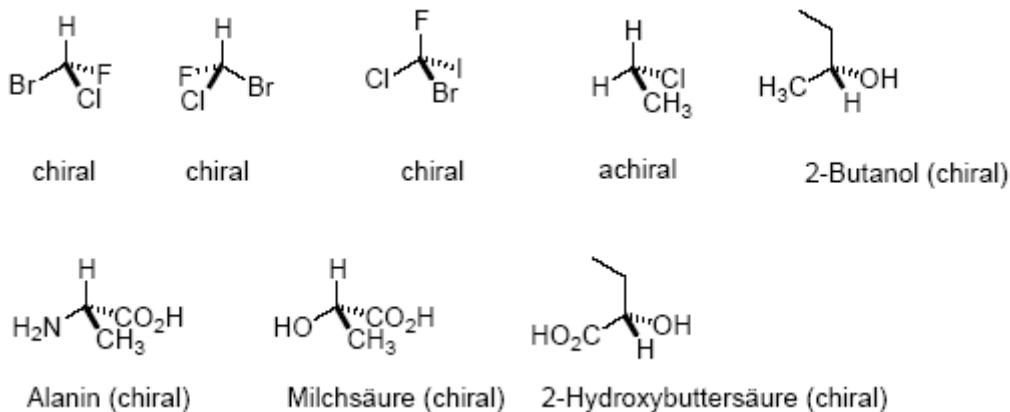
Enantiomere haben identische physikalische Eigenschaften (einziger Unterschied: Drehung des polarisierten Lichts). **Diastereomere** haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften (Fp, KP, Dichte, usw.).

Bildung von Enantiomeren z.B. bei der radikalischen Bromierung von Butan:



Weitere Verbindungen mit **chiralen** Zentren:

Ein Kohlenstoffatom, das mit vier verschiedenen Substituenten verbunden ist, bedingt eine chirale Verbindung. Man spricht dann von einem **asymmetrisch substituierten** oder einfach von einem **asymmetrischen C-Atom (chirales Zentrum)**.



Enantiomere haben identische Schmelz- und Siedepunkte, Dichte und Brechungsindex. Sie lassen sich nicht durch spektroskopische Methoden unterscheiden, wenn man nicht eine chirale Umgebung oder eine chirale Methode wählt. Sie drehen **linear polarisiertes Licht** um den gleichen Betrag, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen.

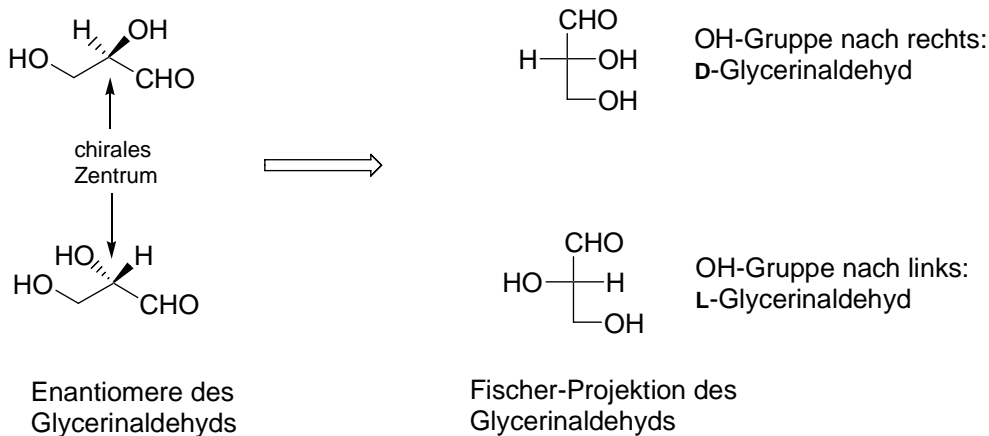
Nomenklatur von chiralen Verbindungen

- Alte Nomenklatur nach Fischer (heute nur noch für Aminosäuren und Zucker). Das Bezugssystem bei der Fischer-Nomenklatur ist der Glycerinaldehyd. Emil Fischer hat die rechtsdrehende Form als **D-Konfiguration** (dextro=rechts), die linksdrehende Form als die **L-Konfiguration** (levo=links) willkürlich definiert. Zur Bestimmung müssen die Moleküle in der Fischer-Projektion gezeichnet werden.

Deskriptoren für die beiden Enantiomere: **D**, **L** (verkleinerte Großbuchstaben)

Konstruktion der Fischer-Projektionsformel (Glycerinaldehyd):

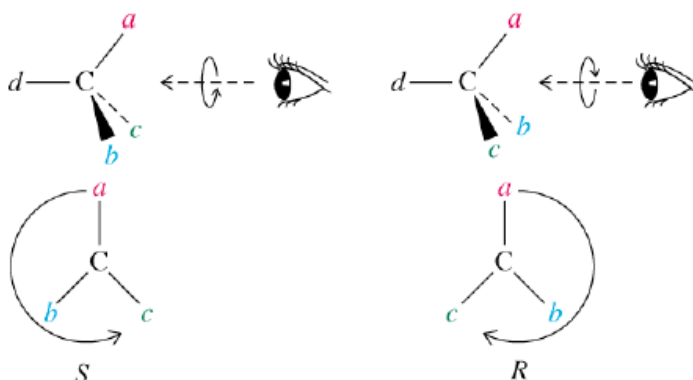
1. längste C-Kette vertikal ausrichten
2. Atom mit höchster Oxidationsstufe oben
3. Substituenten nach rechts oder links
4. Substituent nach rechts=**D** / Substituent nach links=**L**



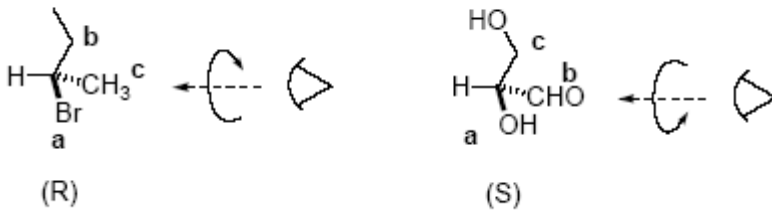
- **R,S-Nomenklatur.** Die Existenz von stereoisomeren Verbindungen machte eine Erweiterung der Nomenklatur erforderlich, die der unterschiedlichen räumlichen Anordnung Rechnung trägt.

Entwickelt von **Cahn, Ingold, Prelog** (1951) – deshalb **CIP-Nomenklatur**

Vorgehensweise: Die vier Substituenten werden nach fallender Priorität $A > B > C > D$ angeordnet. Das Molekül wird dann so positioniert, dass der Substituent mit der niedrigsten Priorität vom Betrachter weg zeigt. Sind die verbleibenden Substituenten gemäß der Prioritätsabfolge $A > B > C$ im Uhrzeigersinn (**Rechtsdrehung**) angeordnet, so wird die Konfiguration des Zentrums als **R** (rectus=rechts) bezeichnet. Sind dagegen die Substituenten entgegengesetzt zum Uhrzeigersinn (**Linksdrehung**) angeordnet, ist das Zentrum **S**-konfiguriert (sinister=links). Diese Symbole werden in Klammern dem Namen vorangestellt.

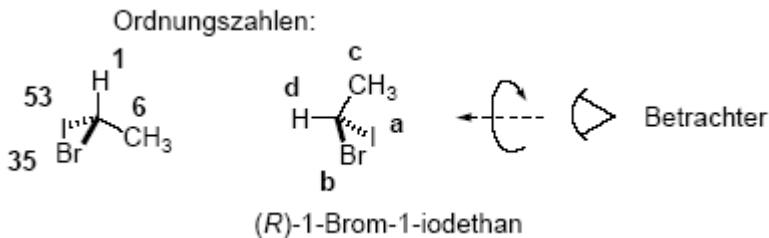


Bsp.: (R)-2-Brombutan; (S)-2,3-Dihydroxypropanal.

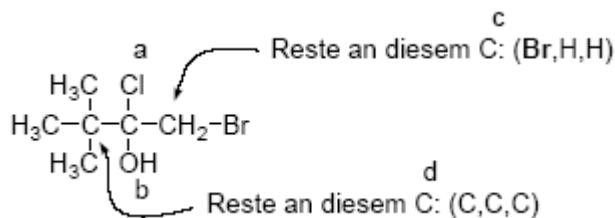
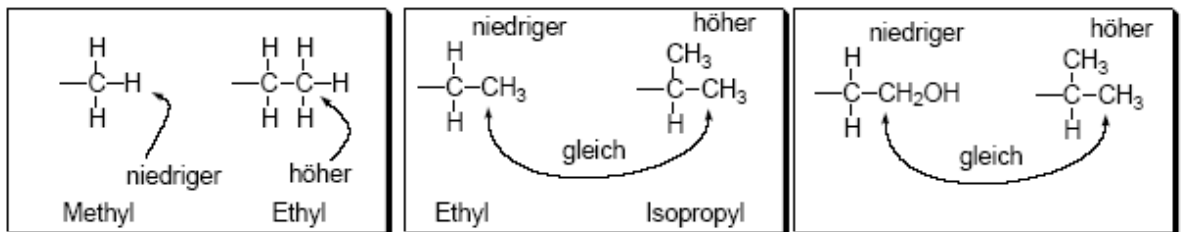


Sequenzregeln zur Bestimmung der Priorität

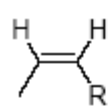
- Regel 1:** Zunächst werden Reste unmittelbar am zu untersuchenden C-Atom betrachtet. Priorität nimmt mit zunehmender Ordnungszahl (atomic number) zu. Dementsprechend besitzt Wasserstoff die niedrigste Priorität. Bei Isotopen haben diejenigen mit höherer Masse höhere Priorität ($D > H$; $^{15}N > ^{14}N$).



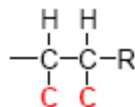
- Regel 2:** Haben zwei Reste der 1. Sphäre (direkt am Stereozentrum) die gleiche Priorität, werden die daran geknüpften Substituenten als nächstes betrachtet.



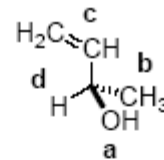
- Regel 3:** Doppel- oder Dreifachbindungen werden so behandelt, als wären sie Einfachbindungen. Die Atome an den Enden werden dafür ergänzt, bei einer Doppelbindung einfach, bei einer Dreifachbindung doppelt.



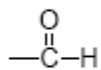
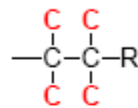
wird behandelt wie



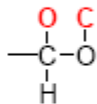
Bsp.:



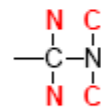
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ wird behandelt wie



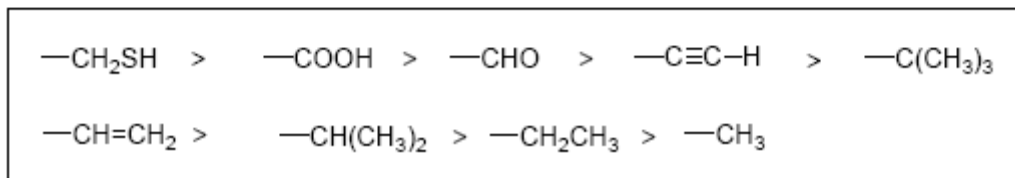
wird behandelt wie



$-\text{C}\equiv\text{N}$ wird behandelt wie



Prioritätsreihenfolge einiger Gruppen nach dem R,S-System:



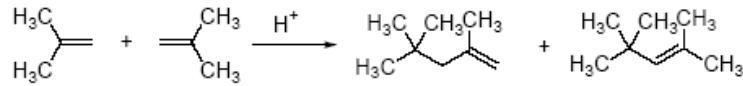
9.6 Polymerisation

Polymerisation von Alkenen

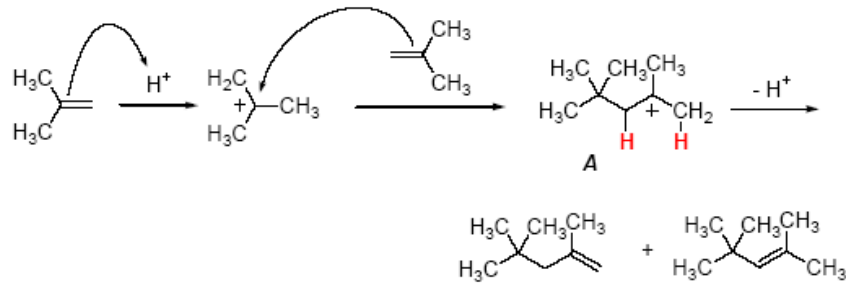
Alkene können miteinander reagieren, allerdings nur in Gegenwart einer Säure, Base, eines Radikals oder eines Übergangsmetallkatalysators. Die Monomere können zu Dimeren, Trimeren, Oligomeren (oligo, griechisch, wenige, klein), oder Polymeren reagieren. Letztere sind von großer industrieller Bedeutung.

Carbokationen können π -Bindungen angreifen

Behandlung von 2-Methylpropen mit heißer Schwefelsäure ergibt die beiden Dimere 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten. Zunächst bildet sich ein Carbokation, welches mit einem anderen Alken reagieren kann. Abschließend kommt es zur Deprotonierung.

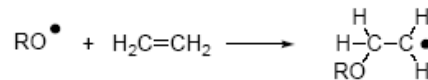


Mechanismus



Radikalische Polymerisation

Initiierung



Kettenfortpflanzung

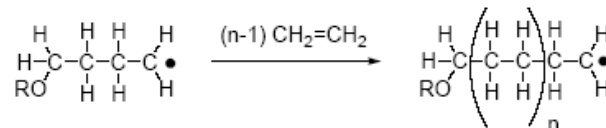
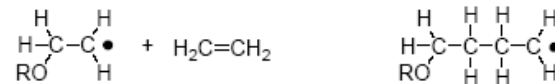
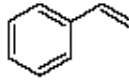



Tabelle: Häufige Polymere aus Alkenen

Monomer	Struktur	Polymer	Struktur	Verwendung
Ethen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Polyethylen	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$	Plastikbeutel, Behälter
Chlorethen (Vinylchlorid)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	Poly(vinylchlorid) (PVC)	$-(\text{CH}_2\text{CH})_n-$ Cl	Rohre, Vinylfasern
Tetrafluorethen	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Teflon	$-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$	Teflonpfannen
Ethenylbenzol (Styrol)		Polystyrol	$-(\text{CH}_2\text{CH})_n-$ 	Schaumpackungsmaterial
Propennitril	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N} \end{array}$	Orlon	$-(\text{CH}_2\text{CH})_n-$ CN	Kleidung, Synthetische Fasern
Methyl 2-methylpropenoat (Methyl methacrylat)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	Plexiglas	$-(\text{CH}_2\text{C})_n-$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CO}_2\text{Me} \end{array}$	stoßfeste Verkleidungen (anionische Polymerisation)
2-Methylpropen (Isobutylen)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Elastol	$-(\text{CH}_2\text{C})_n-$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Aufsaugen von Ölverschmutzungen (kationische Polymerisation)