

Bachelorstudiengang Chemie

Modul Organische Chemie 1
Teil OC1a Grundlagen der Organischen Chemie

Grundlagen der Organischen Chemie

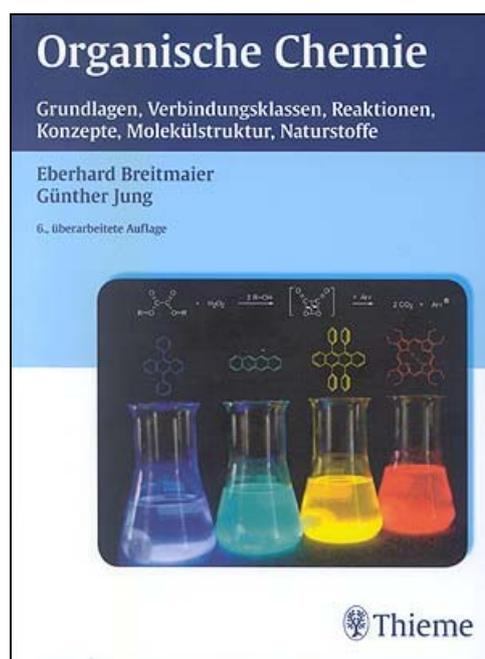
Prof. Dr. Thomas Ziegler

Institut für Organische Chemie
Universität Tübingen

Erstmals gehalten im Sommersemester 2010

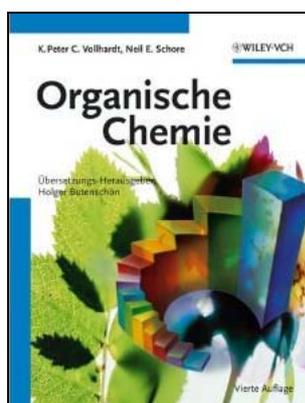
- Kapitel 1** Besonderheiten der chemischen Bindung in organischen Molekülen
- Kapitel 2** Alkane (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)
- Kapitel 3** Alkene (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)
- Kapitel 4** Alkine (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)
- Kapitel 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)

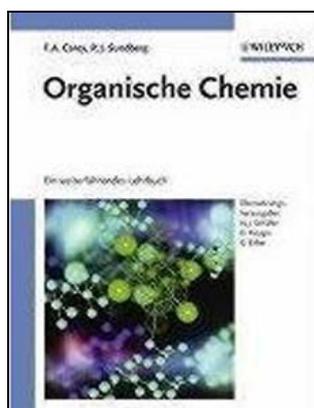


Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur von Eberhard Breitmaier und Günther Jung von Thieme, Stuttgart (Broschiert - 27. Mai 2009); Eur 49,95; ISBN-13: 978-3135415062

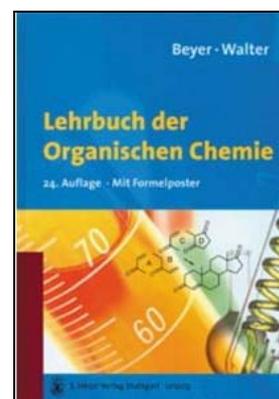
Weitere Lehrbücher



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:

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

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

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

Energieniveaus

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

Schrödinger-Gleichung

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

\mathbf{H} Hamiltonoperator

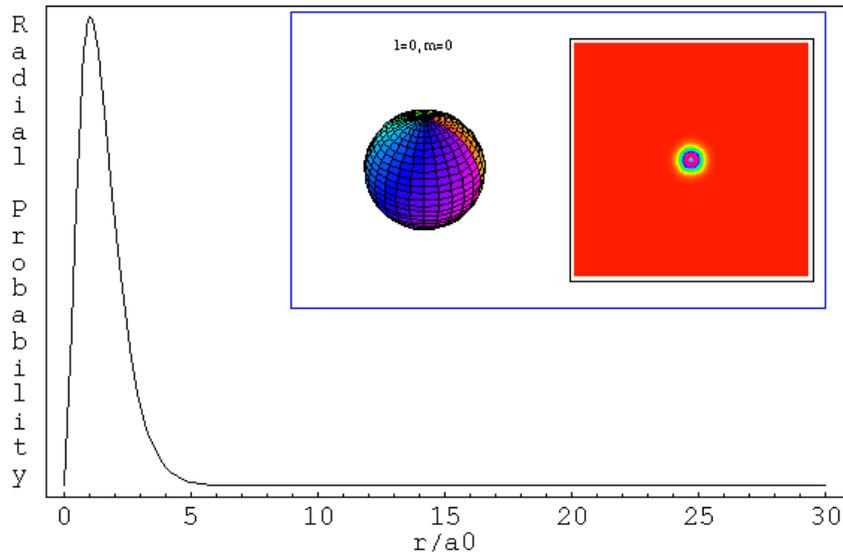
Ψ Wellenfunktion

ε Energieniveaus

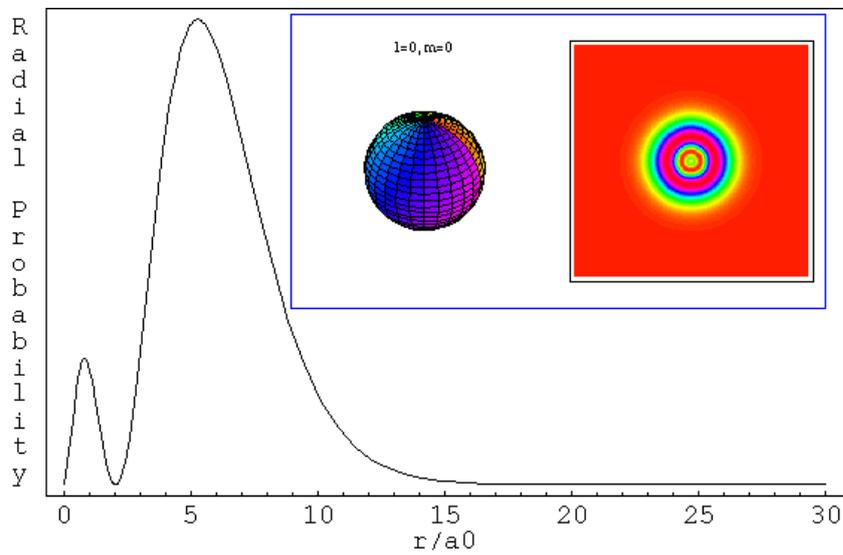
Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Wasserstoffatom ergibt die möglichen **ATOMORBITALE** und deren geometrische Form als räumliche Bereiche, in denen das Elektron „vorzugsweise“ aufgefunden werden kann. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in einem bestimmten Raumabschnitt wird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

Atomorbitale (s-, p-Orbitale)

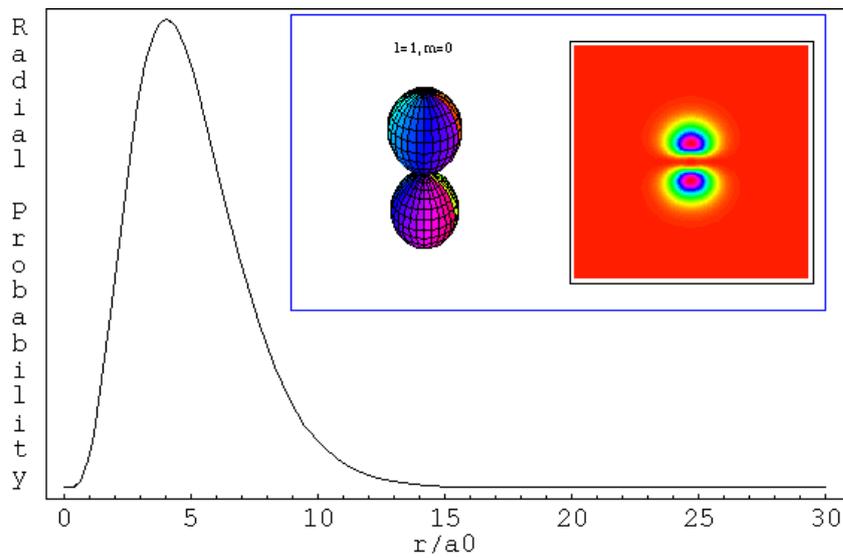
ATOMORBITALE gleicher Energie (gleiche Haupt- und Nebenquantenzahl) heißen **ENTARTET!**



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

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

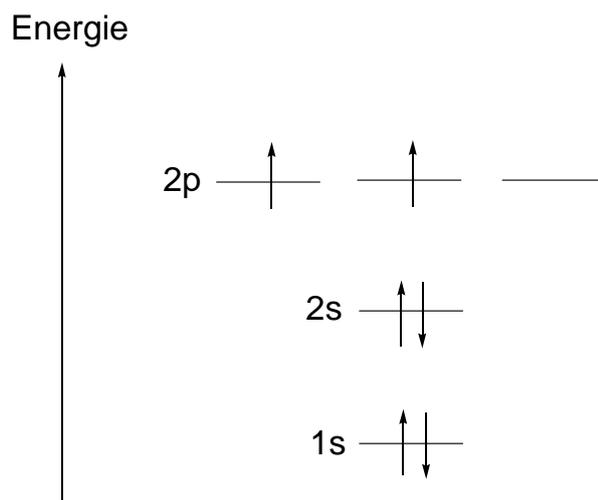
1s-Orbital mit 2 Elektronen

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

2s-Orbital mit 2 Elektronen

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

2p-Orbitale mit 2 Elektronen



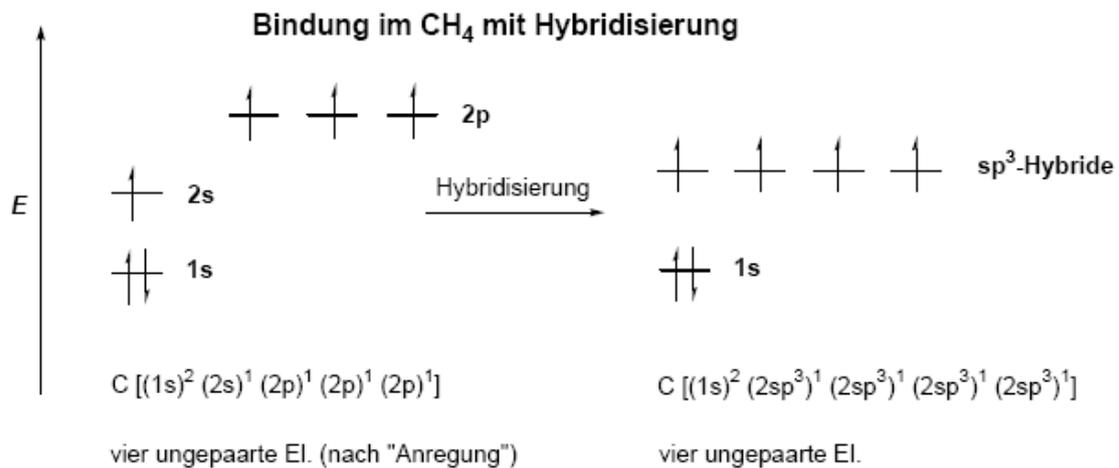
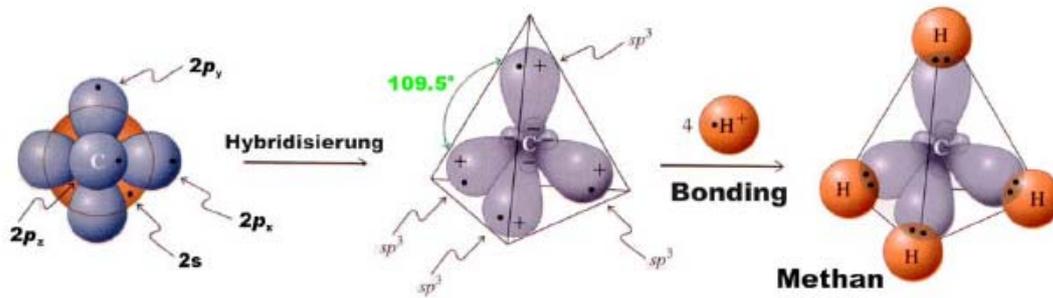
Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms: $1s^2 2s^2 2p^2$

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.

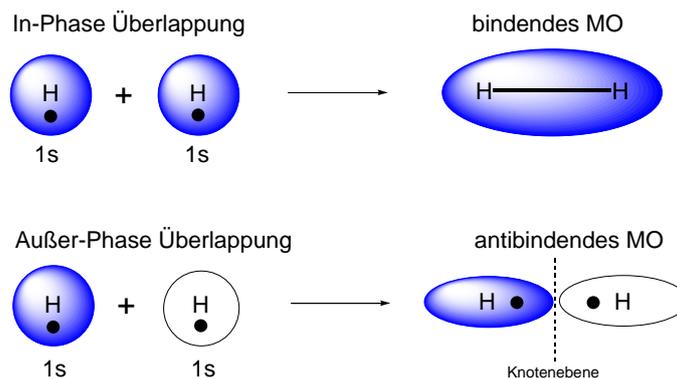


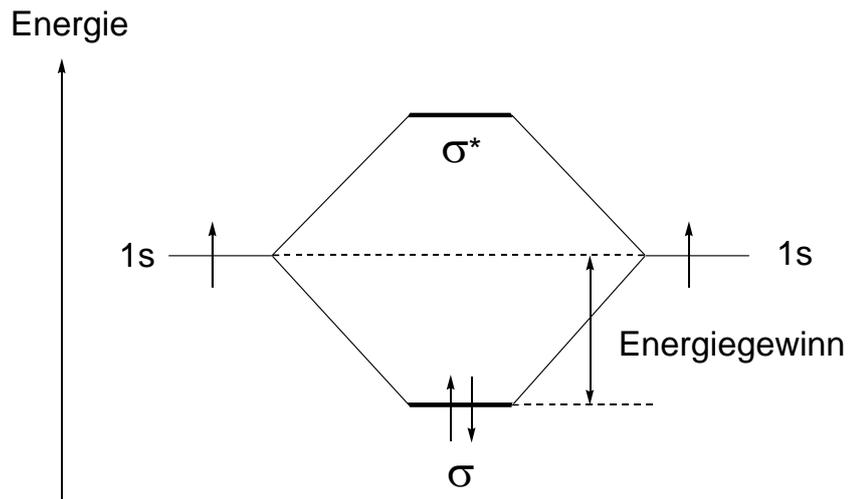
Molekülorbitale

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





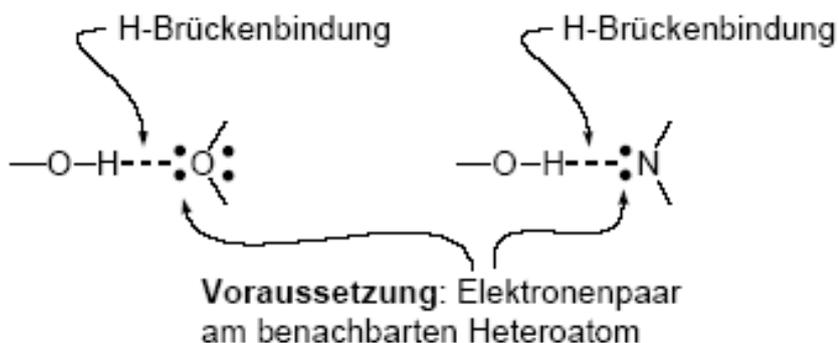
MO im H_2 Molekül: σ = bindendes, σ^* = antibindendes MO

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.



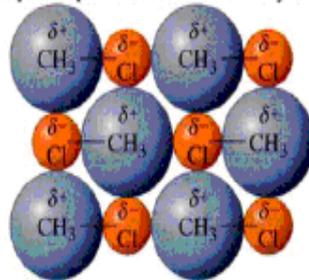
IONENBINDUNG entsteht durch starke Coulomb-Kräfte zwischen geladenen Teilchen (Ionen).

Coulomb Anziehung im Natriumacetat



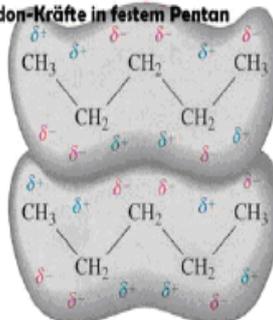
DIPOL-DIPOL-WECHSELWIRKUNG entsteht zwischen Molekülen mit **POLARISIERTEN KOVALENTEN BINDUNGEN**

Dipol-Dipol-WW in festem CH₃Cl



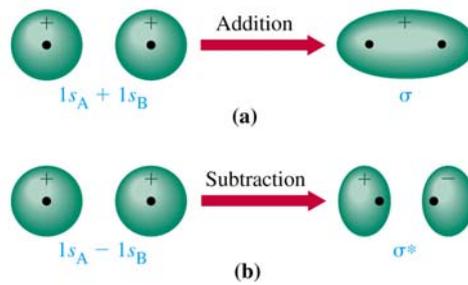
VAN-DER-WAALS-BINDUNG entsteht durch **INDUZIERTER DIPOLE** (Londonsche Kräfte).

London-Kräfte in festem Pentan

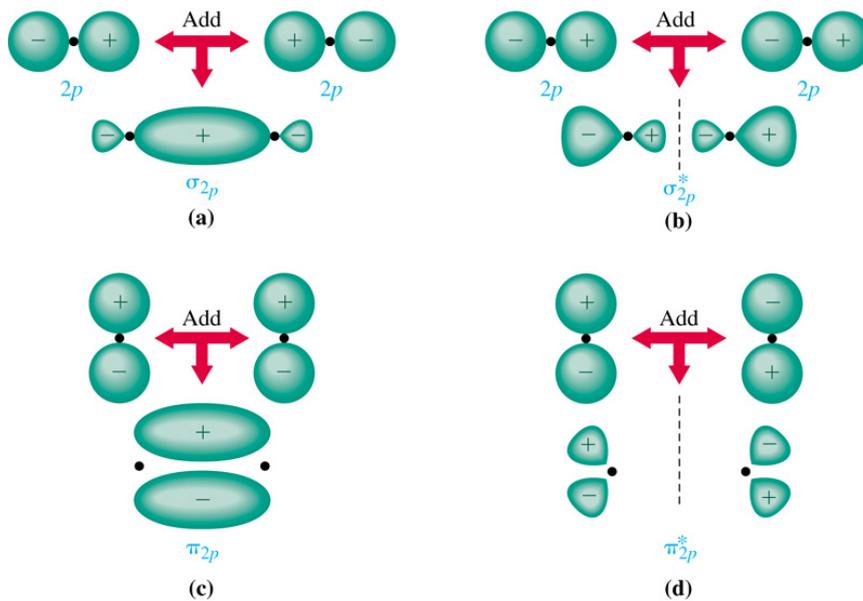


Überlappung von Orbitalen

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



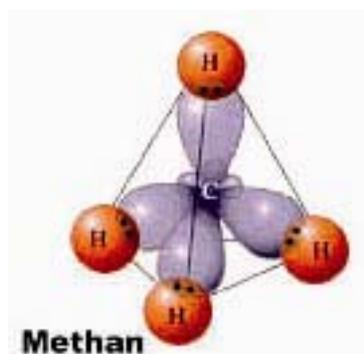
Überlappung von zwei s-AO zu einem bindenden σ -MO (a) und einem antibindenden σ^* -MO (b)



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)

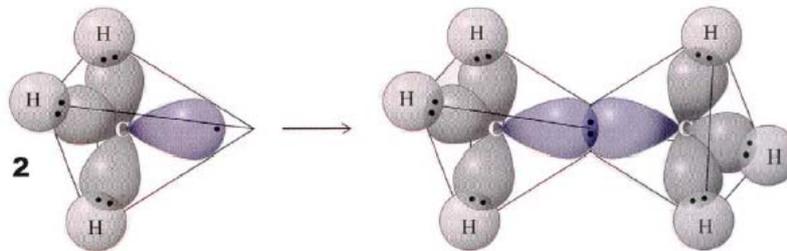
CH-Bindungen

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



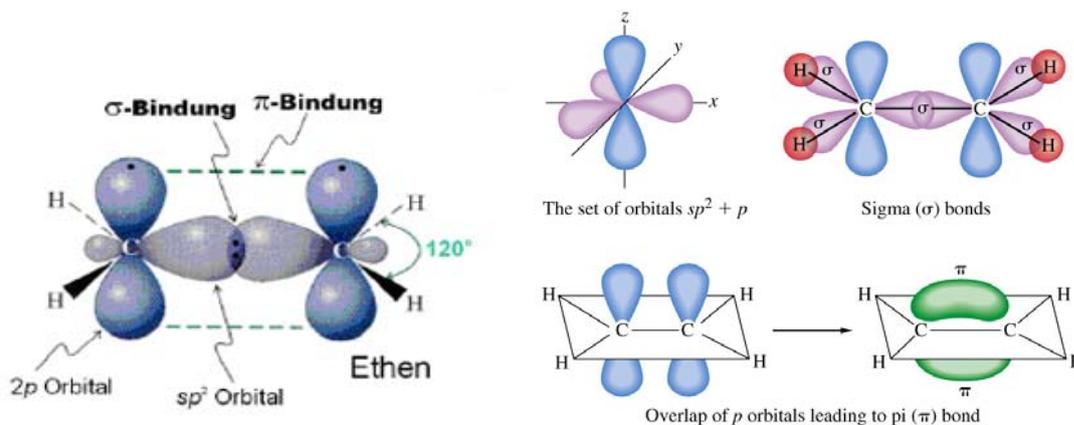
CC-Einfachbindungen

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



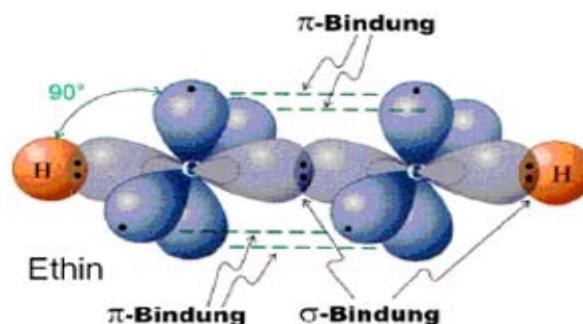
CC-Doppelbindungen

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

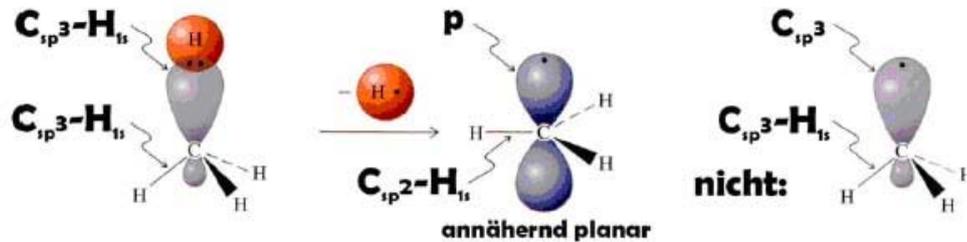
CC-DREIFACHBINDUNGEN sind immer aus einer σ -Bindung und zwei π -Bindungen aufgebaut; der Kohlenstoff ist sp hybridisiert
z.B. Ethin C_2H_2 (auch: Acetylen) $H-C\equiv C-H$



Reaktive Zwischenstufen: Radikale

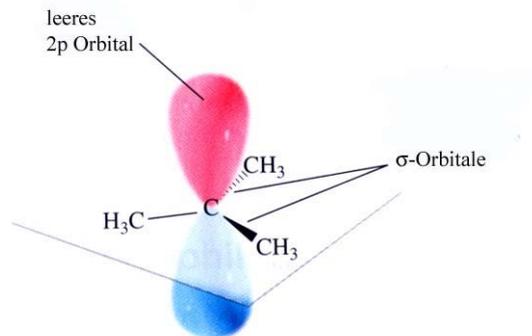
RADIKALE sind Moleküle mit einem ungepaartem Elektron. Sie werden mit einem Punkt gekennzeichnet. Kohlenstoffradikale $C\cdot$ sind sp^2 -hybridisiert.
z.B. Methylradikal $H_3C\cdot$

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

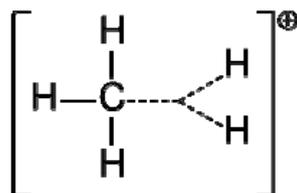


Reaktive Zwischenstufen: Carbokationen (Carbenium-, Carboniumionen)

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^-)



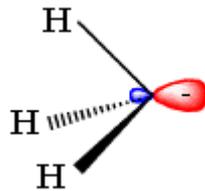
CARBONIUMIONEN (nicht-klassische Carbokationen; G. Olah 1972) sind Kationen des Kohlenstoffs, die durch „Anlagerung“ eines Atoms entstehen. Carboniumionen haben 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen (ein Elektronenpaar bindet 3 Atome zusammen).
z.B. Methanium H_5C^+ (durch Anlagerung von H_2 an Methenium;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



Reaktive Zwischenstufen: Carbanionen

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

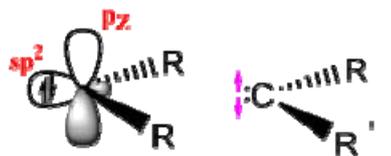
z.B. Methylanion H_3C^-



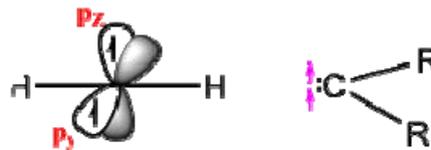
Reaktive Zwischenstufen: Carbene

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



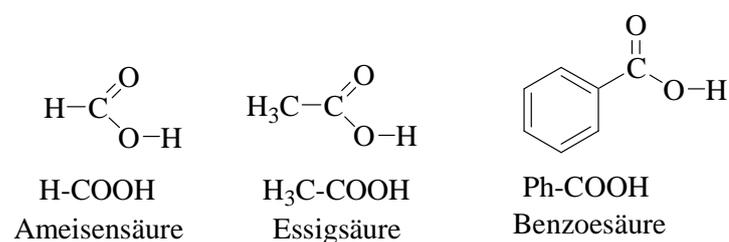
Triplett-Carbens
(Spins sind ungepaart und parallel)
"Diradikal"
 sp -Geometrie

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.



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

C. Halogenverbindungen

Halogenalkane (Alkylhalogenide)	$\text{R}-\text{X}$		X = -F, -Cl, -Br, -I
Halogen-carbonsäuren	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{(CH}_2\text{)}_n-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{X} \quad \quad \quad \text{O}-\text{H} \end{array}$		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	$\text{R}-\text{NH}_2$	$-\text{NH}_2$	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

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)

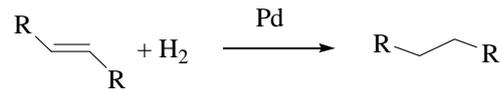
<u><i>n</i> Name</u>	<u><i>n</i> Name</u>
1 Methan	22 Docosan
2 Ethan	23 Tricosan
3 Propan	24 Tetracosan
4 Butan	25 Pentacosan
5 Pentan	26 Hexacosan
6 Hexan	27 Heptacosan
7 Heptan	28 Octacosan
8 Octan	29 Nonacosan
9 Nonan	30 Triacontan
10 Decan	31 Hentriacontan
11 Undecan	32 Dotriacontan
12 Dodecan	33 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	

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.

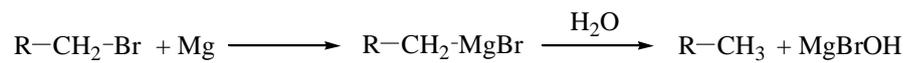
Katalytische Hydrierung von Alkenen



Reduktion von Halogenalkanen



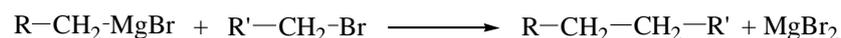
Hydrolyse von Grignardverbindungen



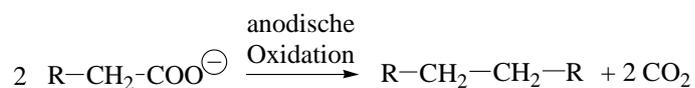
Wurtz-Synthese



Alkylierung von Grignardverbindungen

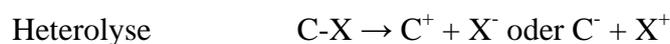


Kolbe-Elektrolyse



Reaktionen (allgemein)

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

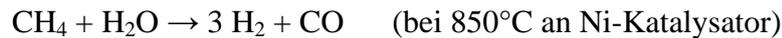


Reaktionen (Alkane)

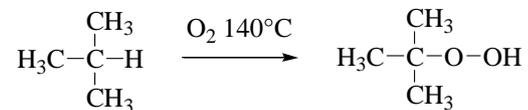
Vollständige Oxidation (Verbrennung)



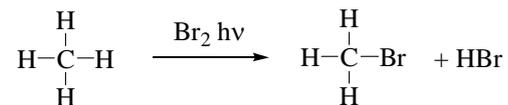
Partielle Oxidation



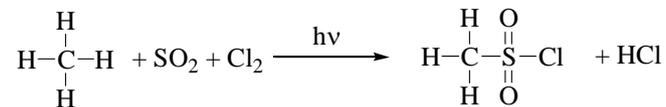
Autoxidation



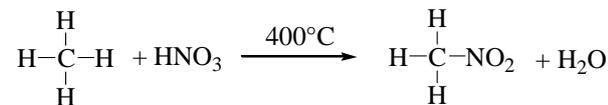
Photohalogenierung



Photosulfochlorierung

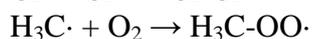
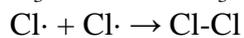
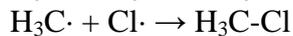
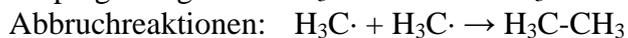
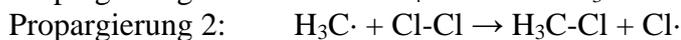


Nitrierung



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



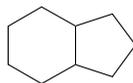
Cycloocan



Cycloocten



Cyclooctin



annelierte Ringe
Bicyclo[4.3.0]nonan



verbrückte Ringe
Bicyclo[2.2.2]octan



Spiro-annelierte Ringe
Spiro[4.5]decan

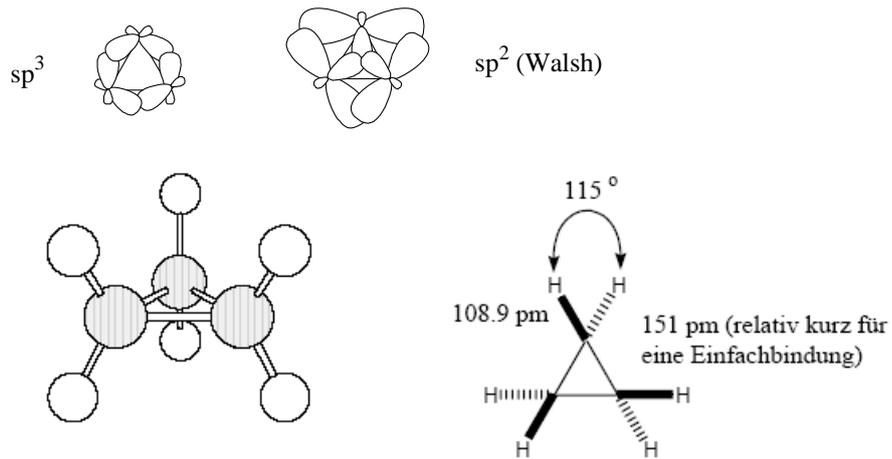
Struktur und Konformation

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

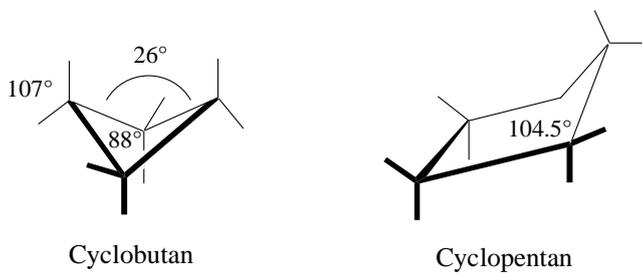
BAYER-SPANNUNG (Winkelspannung) / Abweichung vom Tetraederwinkel 109.5°
PITZER-SPANNUNG (Torsionsspannung) / Abweichung von der gestaffelten Konf.
TRANSANULARE SPANNUNG / van-der-Waals Abstoßung „über den Raum“
DIPOL-DIPOL-WECHSELWIRKUNGEN

Cyclopropan

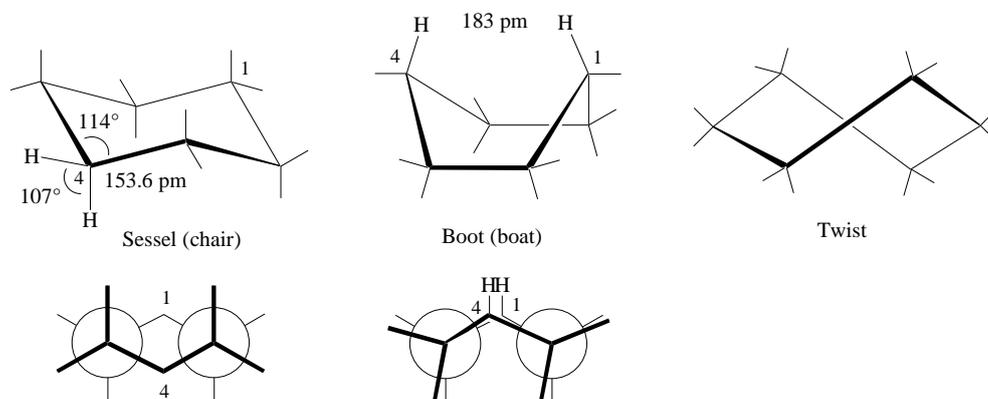
Entweder sp^3 hybridisiert (Bananenbindungen) oder sp^2 hybridisiert (Walsh-Modell)

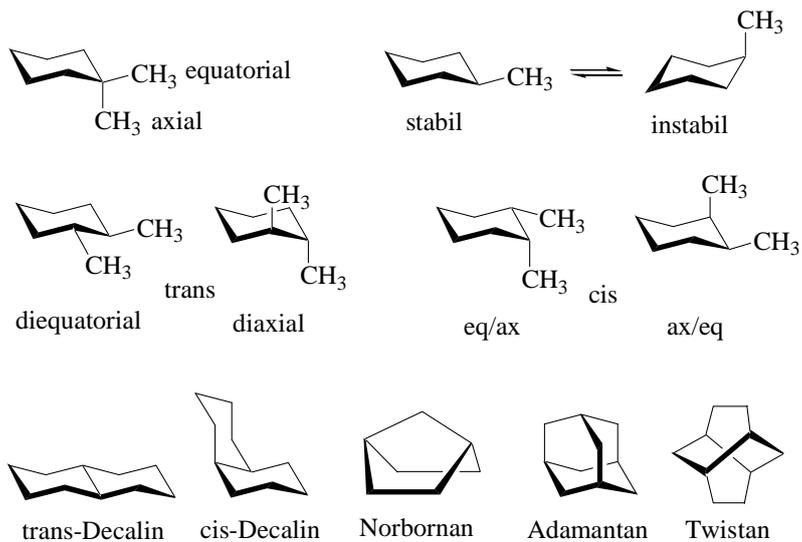


Cyclobutan / Cyclopentan



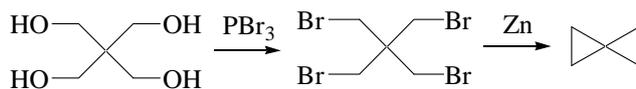
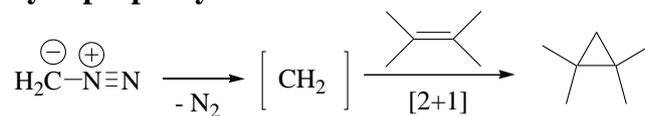
Cyclohexan



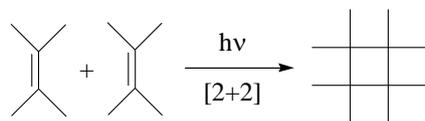


Synthesen

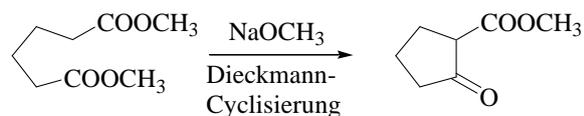
Cyclopropansynthesen



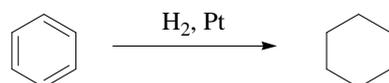
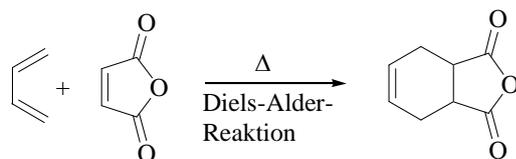
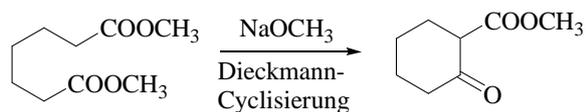
Cyclobutansynthesen



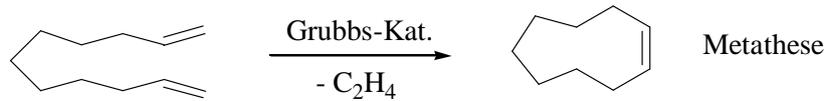
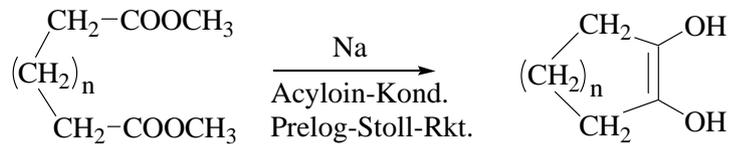
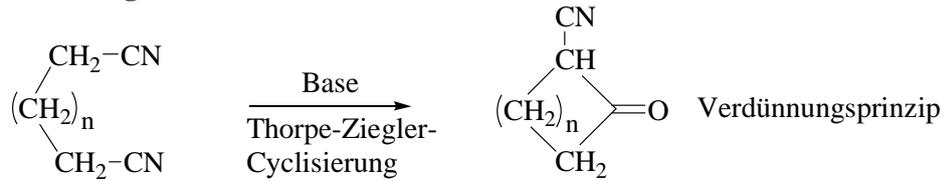
Cyclopentansynthesen



Cyclohexansynthesen



Große Ringe



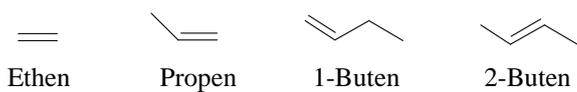
Kapitel 3

Alkene (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)

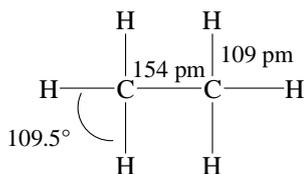
Merke: cis-trans-Isomere sind weder Konstitutions- noch Konformationsisomere. Sie sind Diastereomere.

Nomenklatur

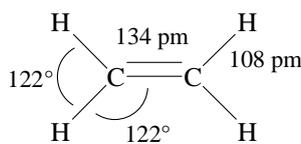
Name = [Position Doppelbindung]-KW-Stamm + „en“



Allgemeines

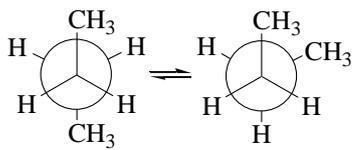


CC-Einfachbindung
 $\Delta H = 335 \text{ kJ/mol}$

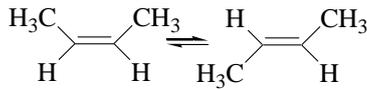


CC-Doppelbindung
 $\Delta H = 595 \text{ kJ/mol}$

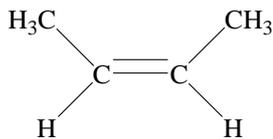
Cis-Trans-Isomerie (Diastereomerie)



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



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



cis-2-Buten

(Z)-2-Buten

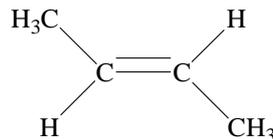
Fp.: -139°C

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

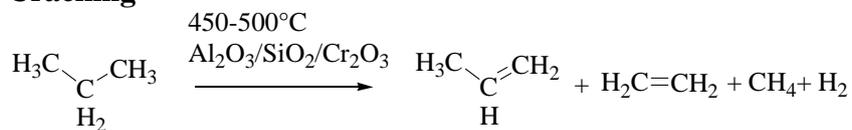
n_D : 1.3848

$\mu = 0$

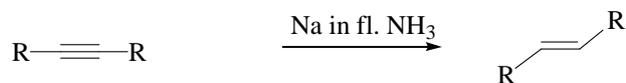
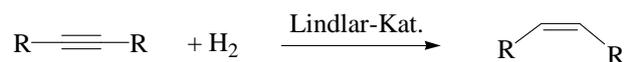
Darstellung / Gewinnung

DARSTELLUNG der Alkene durch verschiedene chemische Reaktionen.

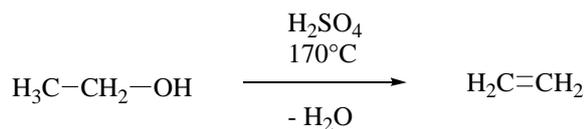
Cracking



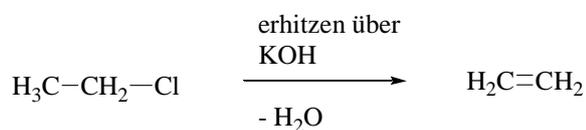
Hydrierung von Alkinen



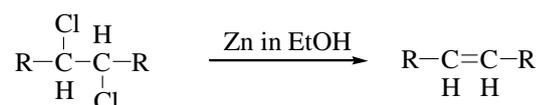
Dehydratisierung von Alkoholen



Dehydrohalogenierung von Halogenalkanen



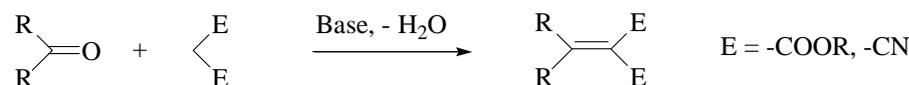
Dehalogenierung von 1,2-Dihalogenalkanen



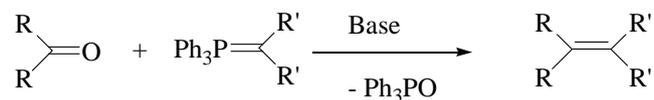
McMurry-Reaktion



Knoevenagel-Reaktion



Wittig-Reaktion

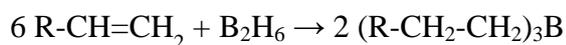
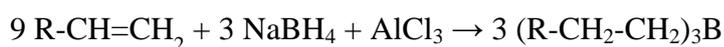


Reaktionen

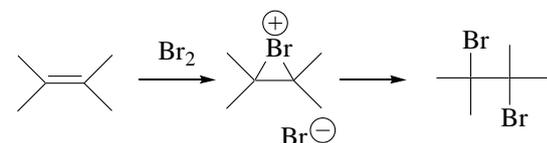
Katalytische Hydrierung (siehe auch Darstellung von Alkanen)

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: $\Delta H = -116 \text{ kJ/mol}$

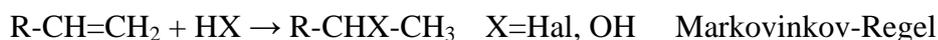
Hydroborierung



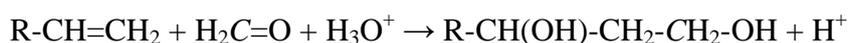
Halogenaddition



Halogenwasserstoffaddition / Hydratisierung



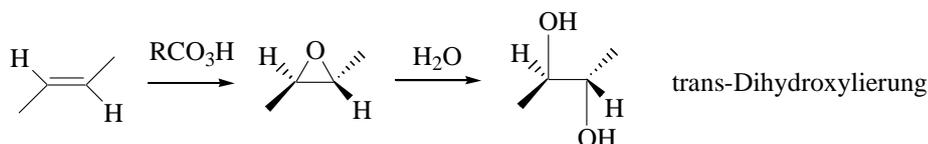
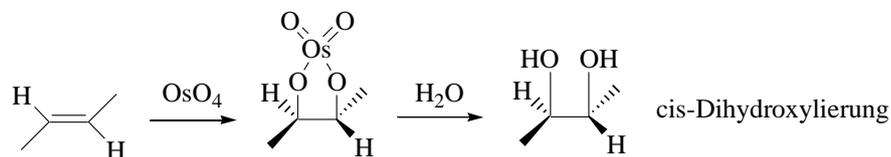
Prins-Reaktion



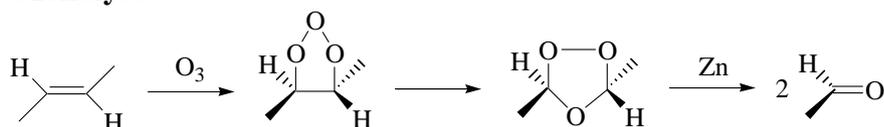
Epoxidierung



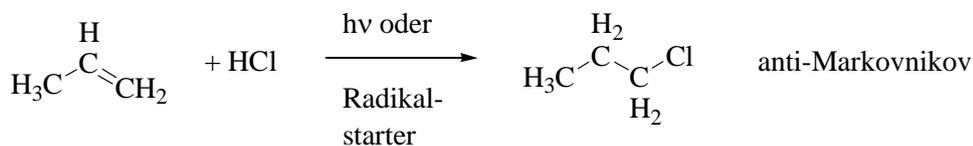
Dihydroxylierung



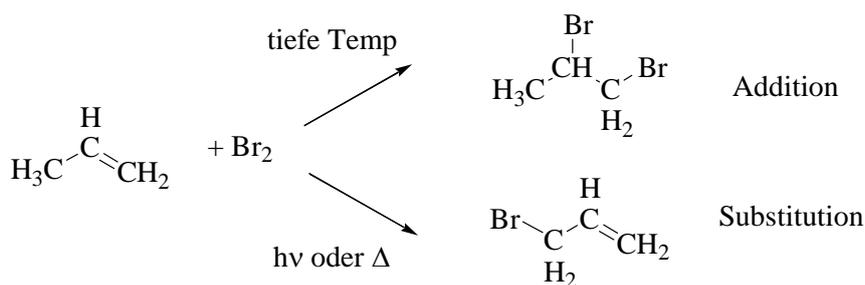
Ozonolyse



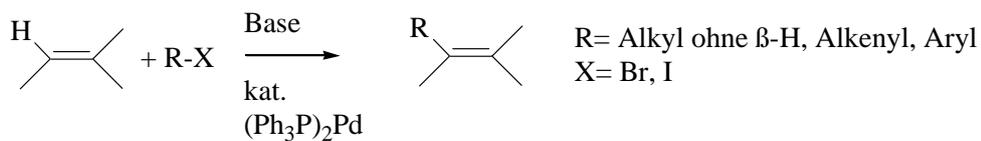
Radikalische Addition



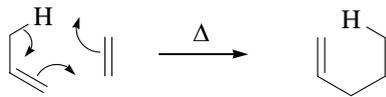
Radikalische Substitution (Allylposition)



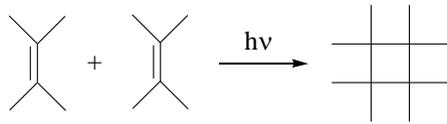
Heck-Reaktion



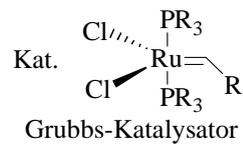
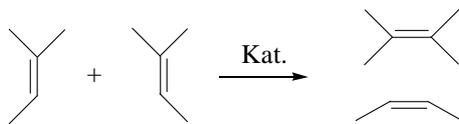
En-Reaktion



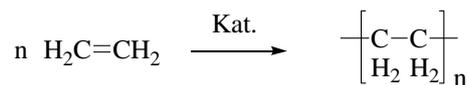
Photodimerisierung



Metathese-Reaktion



Polymerisation



Eliminierung

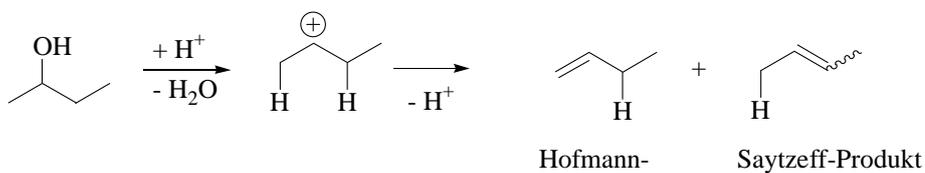
Die **ELIMINIERUNG** kann über verschiedene **REAKTIONSMECHANISMEN** ablaufen und zu verschiedenen Produkten (Alkene) führen.

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

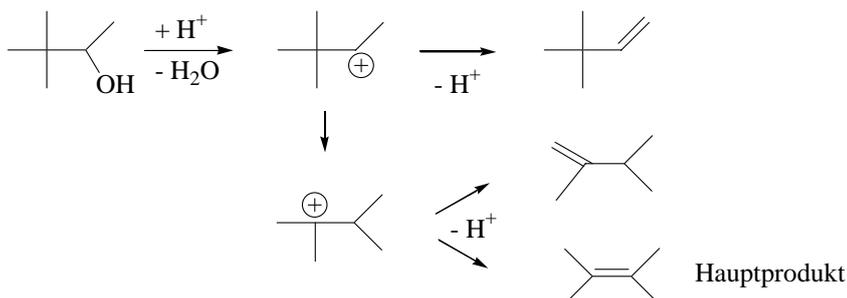
Die **E₂-ELIMINIERUNG** erfolgt **BIMOLEKULAR** mit der Reaktionsordnung 2

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

Regioselektivität



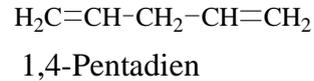
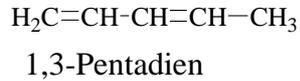
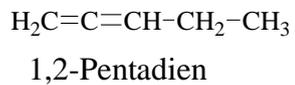
Wagner-Meerwein-Umlagerung



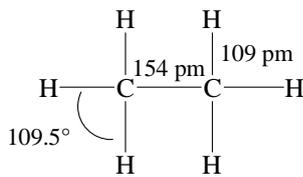
Diene

Konstitutionsisomere

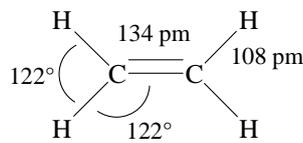
KUMULIERTE DIENE sind z.B. 1,2-Diene; **KONJUGIERTE DIENE** sind z.B. 1,3-Diene; **ISOLIERTE DIENE** sind z.B. 1,4-Diene



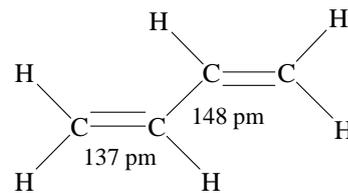
Struktur



CC-Einfachbindung



CC-Doppelbindung

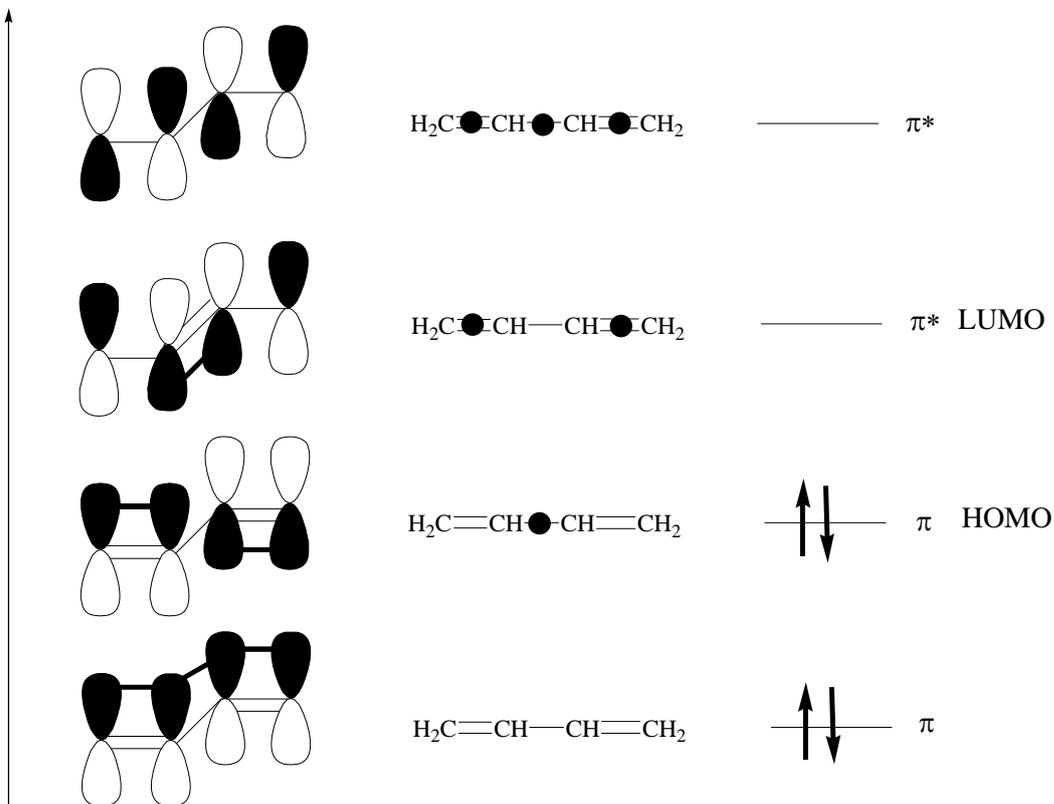


1,2-Dien

Molekülorbitale

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

Energie



Mesomerie

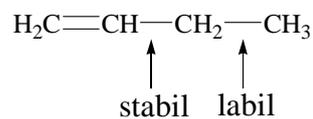
Die π -Elektronen sind über das gesamte Molekül „verteilt“. Es können mehrere **MESOMERE GRENZFORMELN** gezeichnet werden.

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

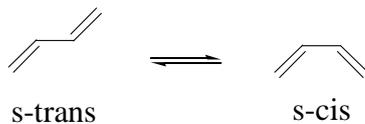


Die **RESONANZSTABILISIERUNG** des Butadiens beträgt ca. 15 kJ/mol

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

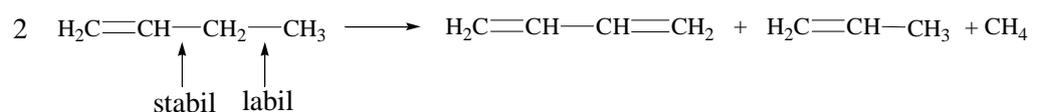


Konformation



Synthese

Dehydrierung von Alkanen

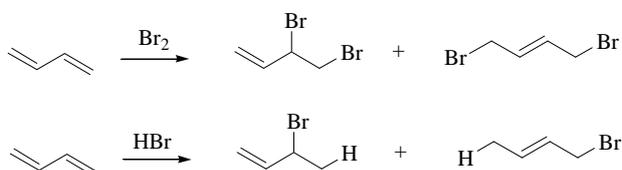


Dehydratisierung von Diolen

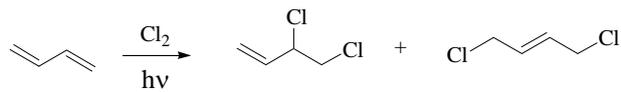


Reaktionen

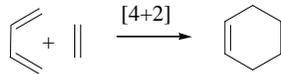
Elektrophile 1,2 und 1,4-Addition



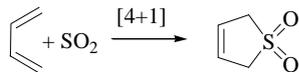
Radikalische Addition



Diels-Alder-Reaktion



Chelotrope Reaktion

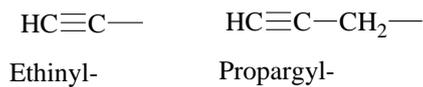
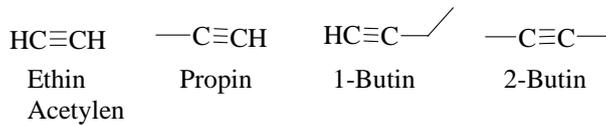


Kapitel 4

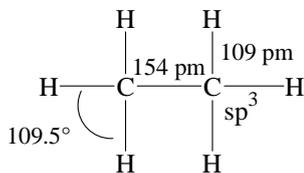
Alkine (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)

Nomenklatur

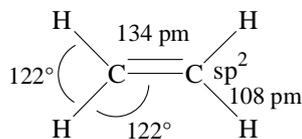
Name = [Position Dreifachbindung]-KW-Stamm + „in“



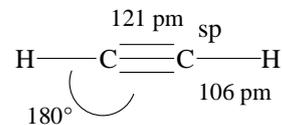
Allgemeines



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

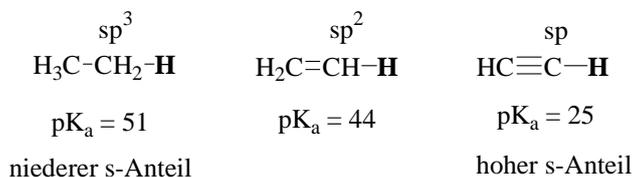


CC-Doppelbindung
 $\Delta H = 595 \text{ kJ/mol}$



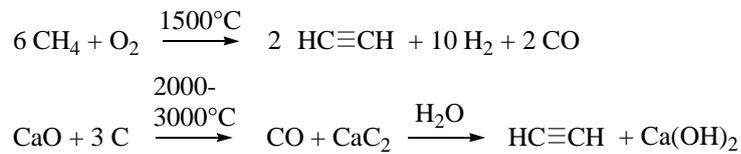
CC-Dreifachbindung
 $\Delta H = 1257 \text{ kJ/mol}$

Acidität

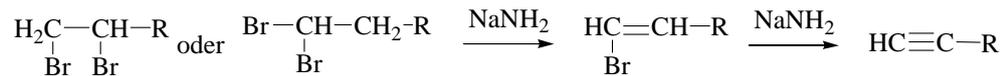


Darstellung

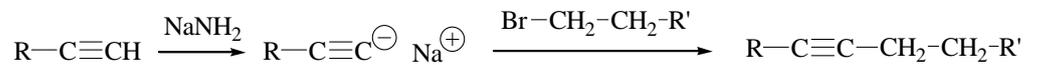
Technisch



Dehydrohalogenierung

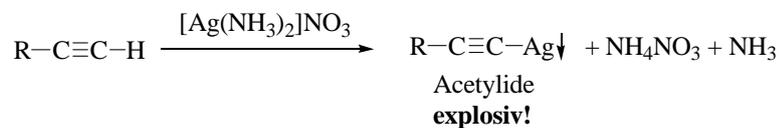


Alkinylierung

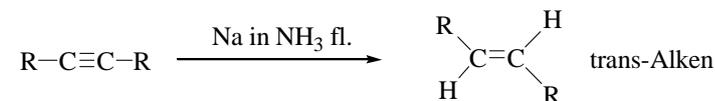
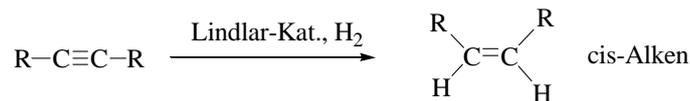


Reaktionen

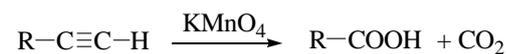
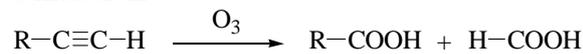
Salzbildung



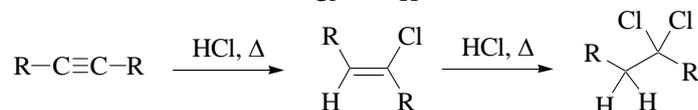
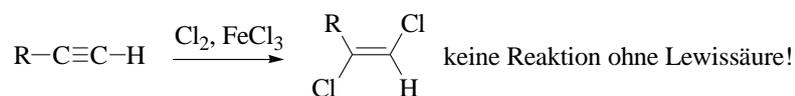
Reduktion



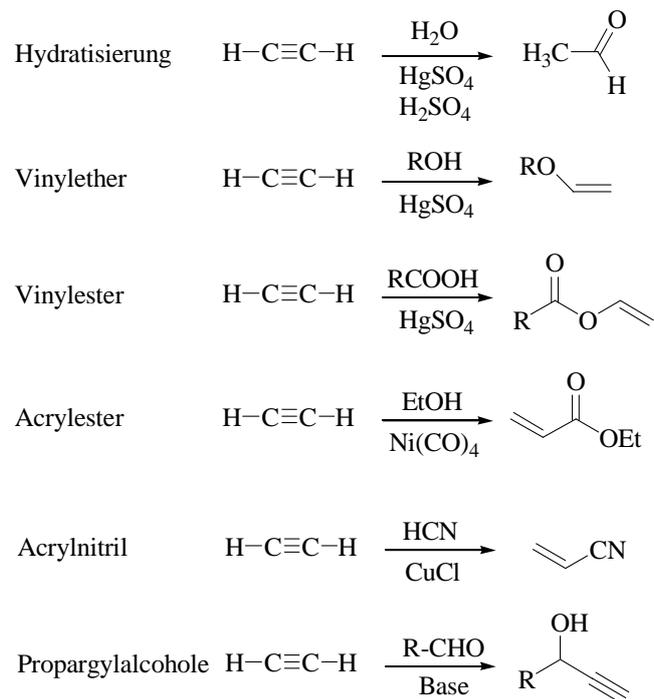
Oxidation



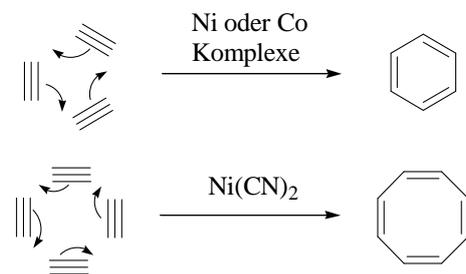
Elektrophile Addition



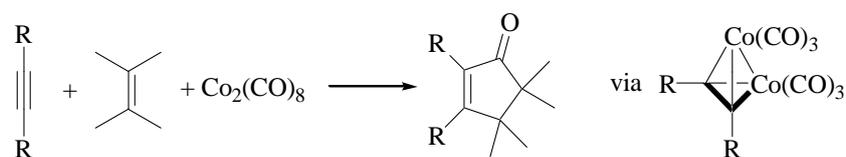
Reppe-Synthesen



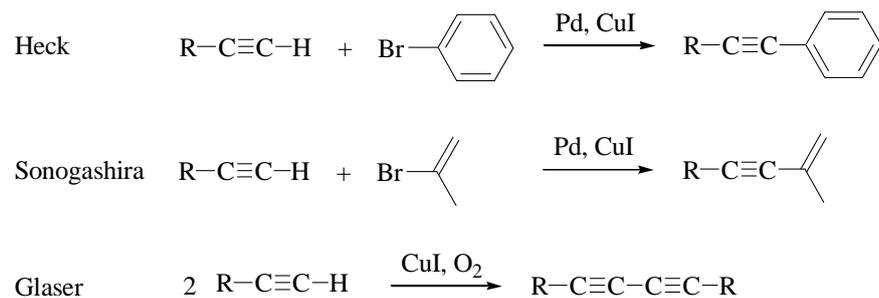
Cyclooligomerisierung



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)

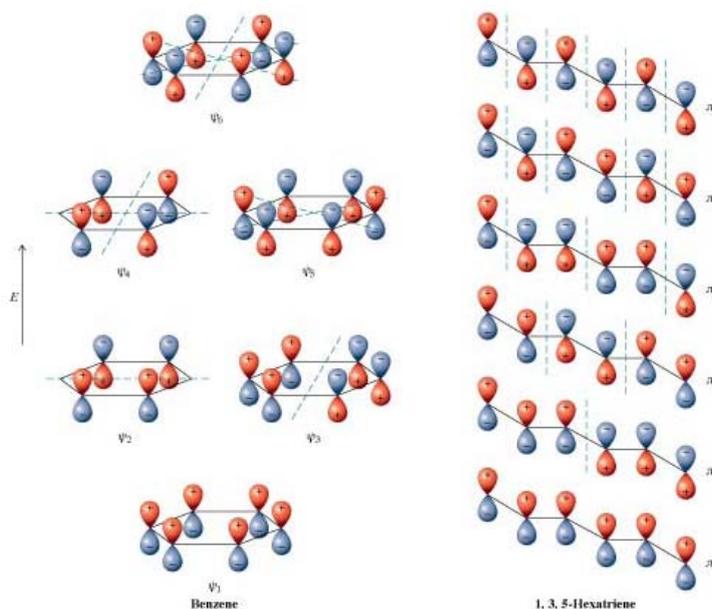
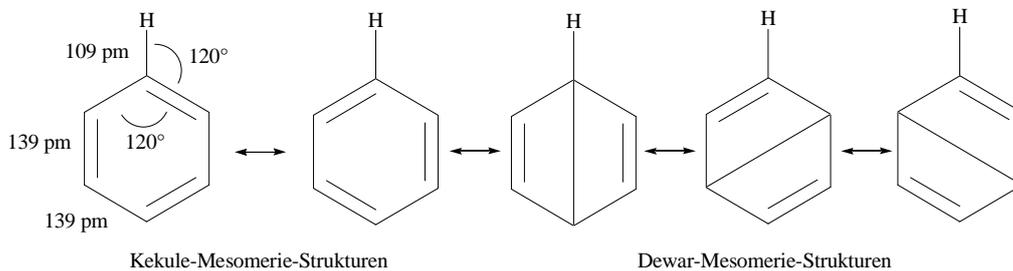
Kleinere Hydrierwärme als erwartet (**RESONANZSTABILISIERUNG** 151 kJ/mol)

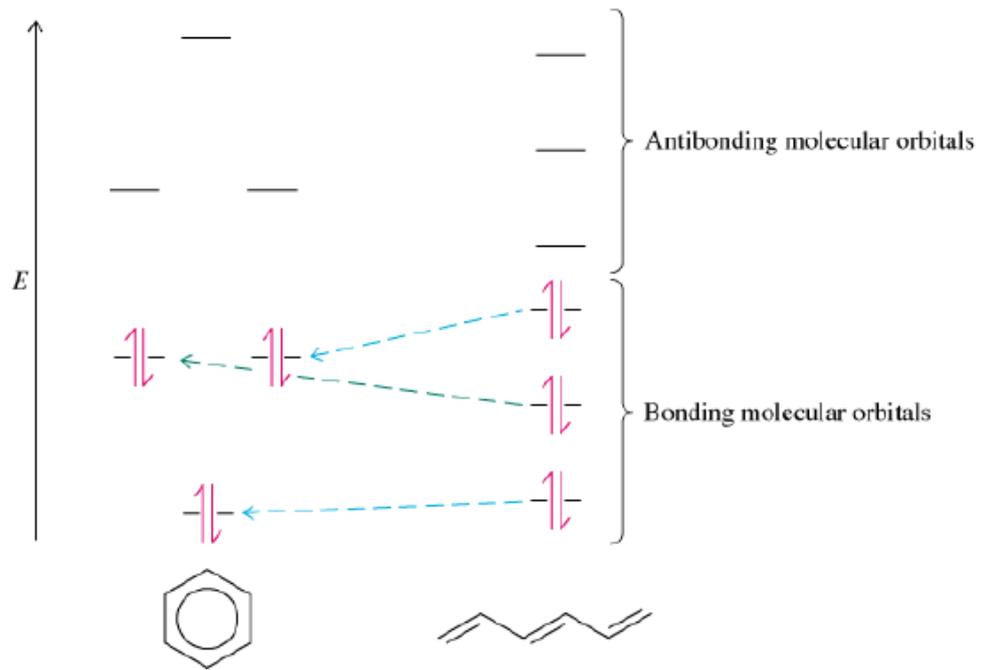
Substitutionsreaktionen nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus

Charakteristische Tieffeldverschiebung im Protonen-NMR

Struktur / Molekülorbitale

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

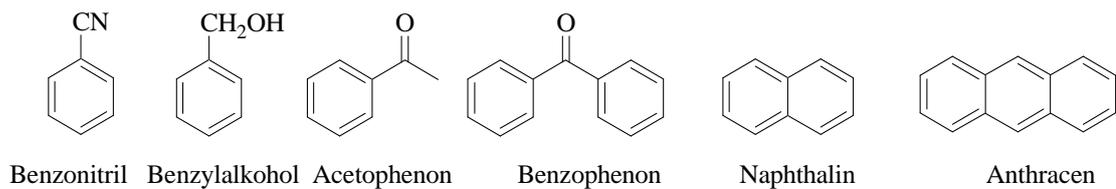
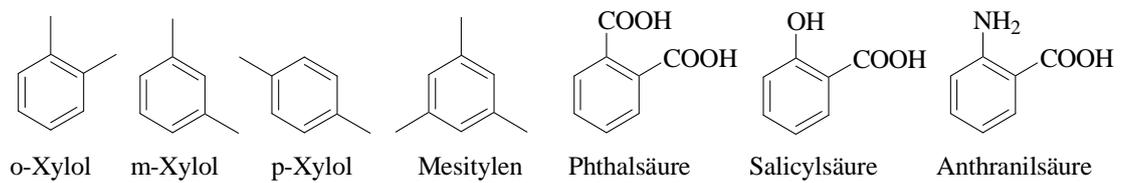
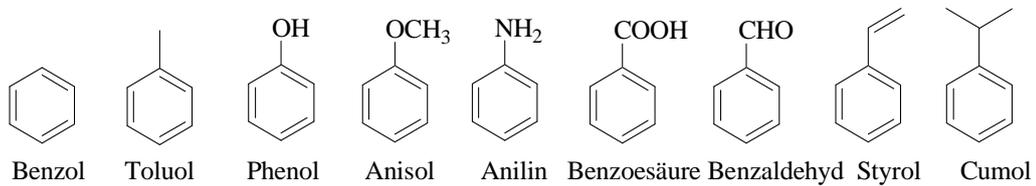




Nomenklatur

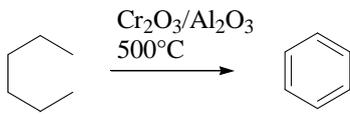
NAME = [Substituenten]-Stammname Stammname ist meist Trivialname

Als **SUBSTITUTENT**: Phenyl-; Benzo



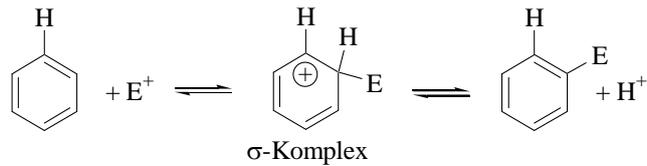
Gewinnung

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

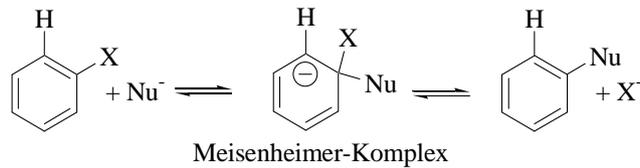


Reaktionen

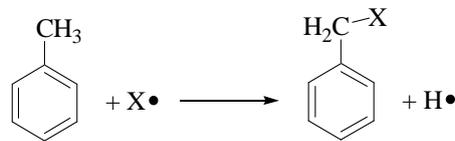
Elektrophile Substitution



Nucleophile Substitution



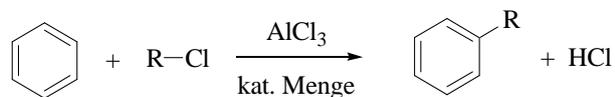
Radikalische Substitution (Seitenkette)



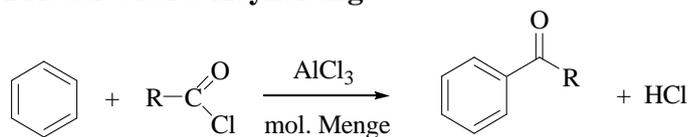
Merke: SSS = Sonne, Siedehitze, Seitenkette (radikalisch)
KKK = Kälte, Katalysator, Kern (electrophil)

Elektrophile Substitution

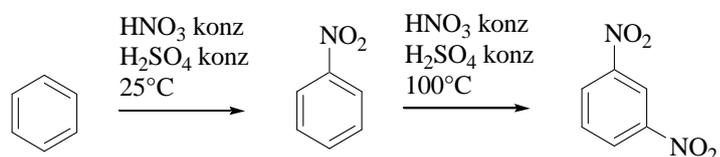
Friedel-Crafts-Alkylierung



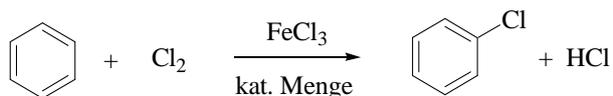
Friedel-Crafts-Acylierung



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:

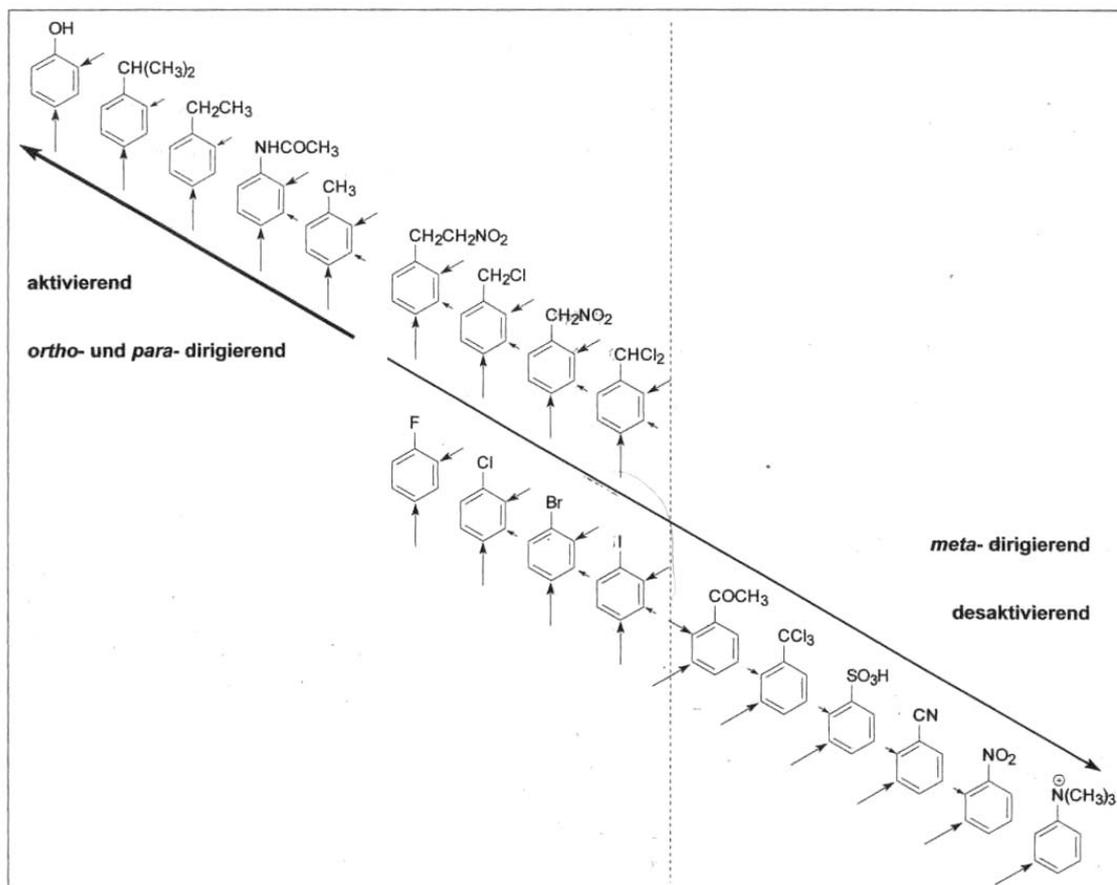
-OH, -OMe, -NH₂, Alkyl
 +M-Effekt +I-Effekt
 Erhöhen die Reaktivität
 Dirigieren S_E nach *ortho*, *para*

SUBSTITUENTEN ZWEITER ORDNUNG:

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

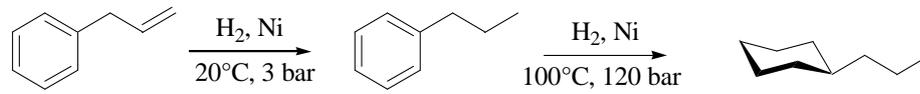
SUBSTITUENTEN DRITTER ORDNUNG:

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

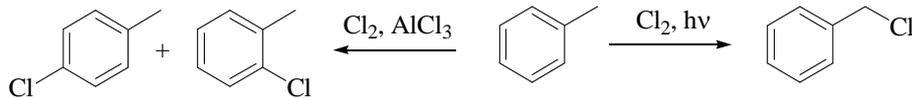


Beispiele für Aromatenreaktionen

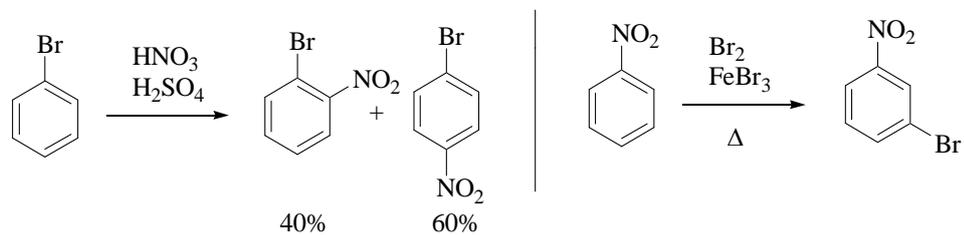
Reduktion



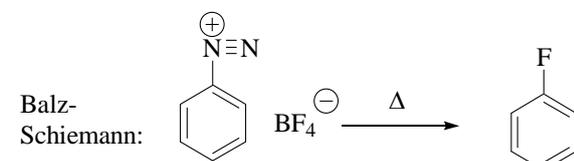
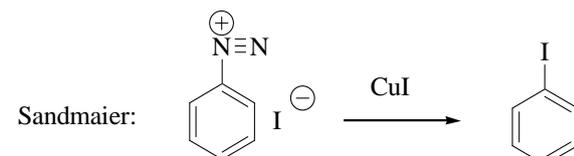
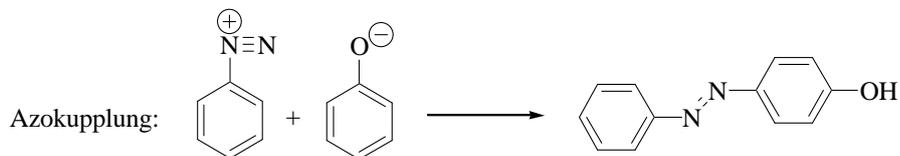
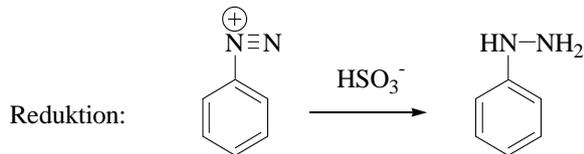
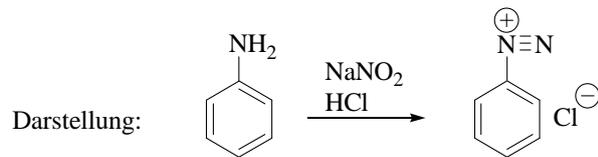
Seitenkettenhalogenierung (SSS), Kernhalogenierung (KKK)



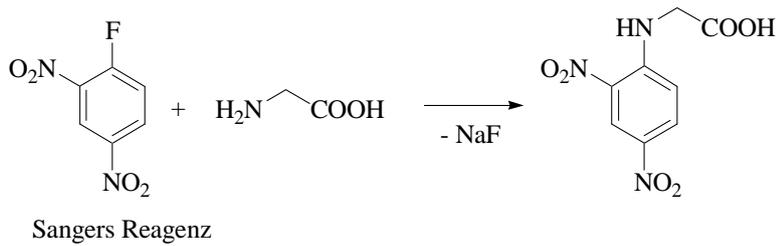
Bromierung/Nitrierung



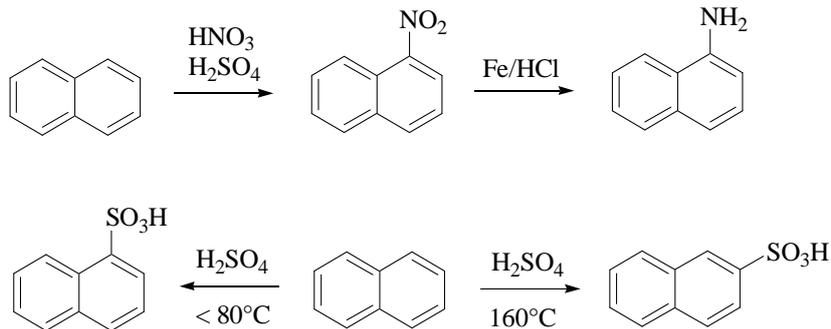
Diazoniumsalze



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**

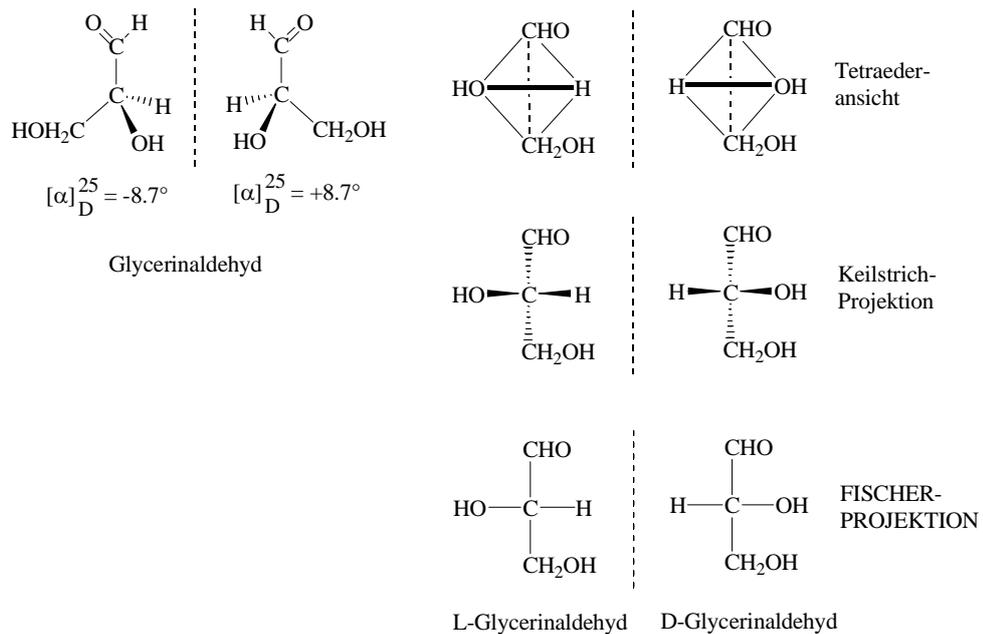
ENANTIOMERE heißen die beiden Isomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten

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



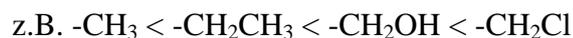
Cahn-Ingold-Prelog-System (CIP), R,S-Nomenklatur

Priorität der Substituenten

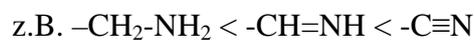
1) Ordnungszahl oder Atomgewicht bei Isotopen der direkt am Chiralitätszentrum gebundenen Atome (1. Sphäre).



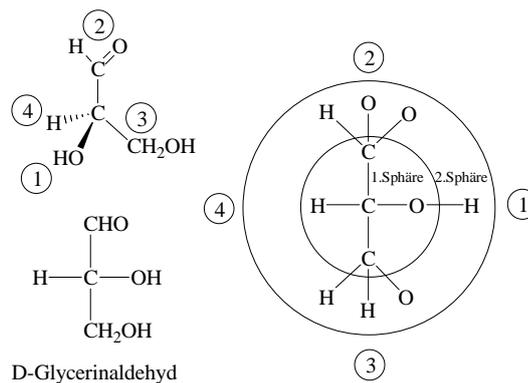
2) Anzahl und Ordnungszahl der benachbarten Atome (2. Sphäre).



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

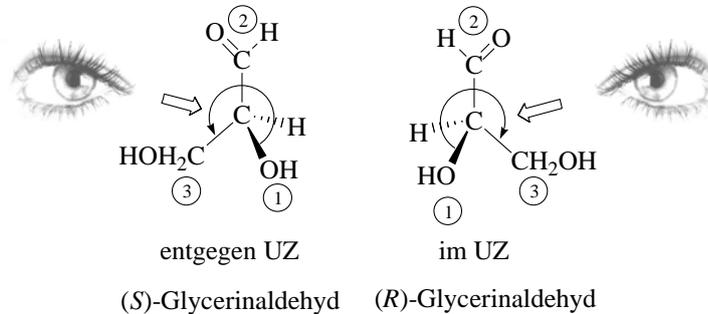


Beispiel D-Glycerinaldehyd



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)



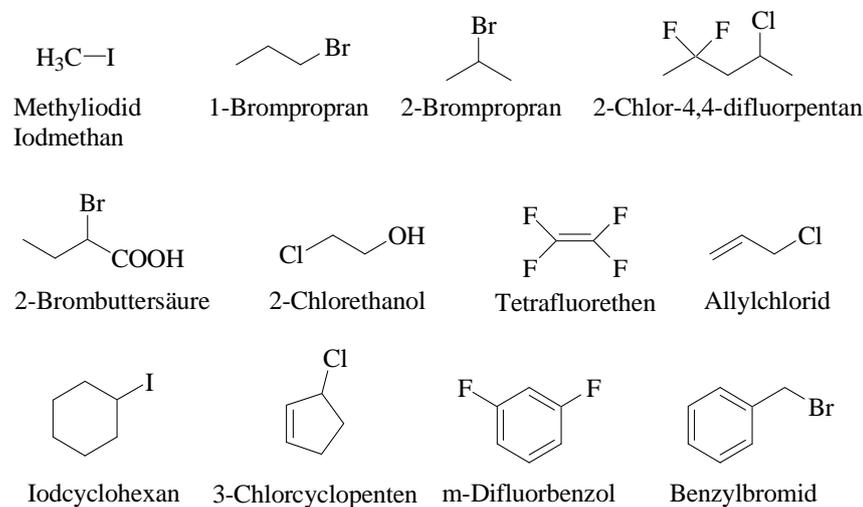
Kapitel 7

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.

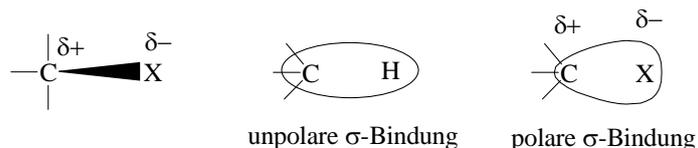
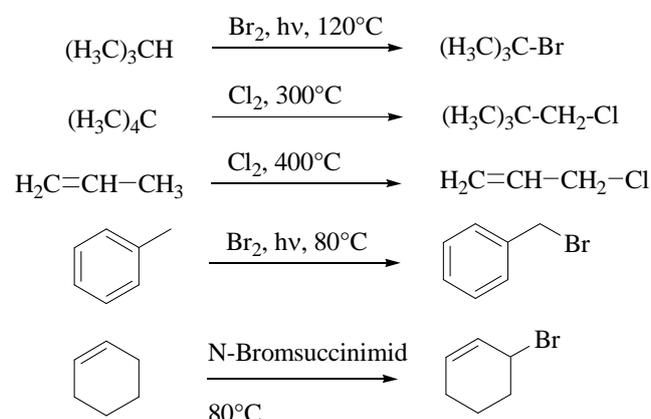


Tabelle: Elektronegativitäten nach Pauling

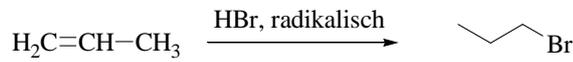
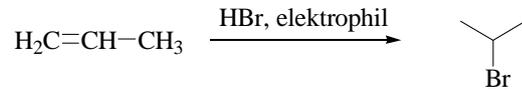
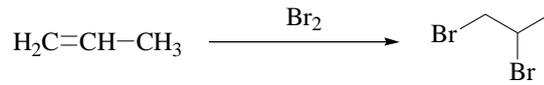
Hauptgruppen							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 2.2							He -
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne -
Na 0.5	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar -

Darstellung

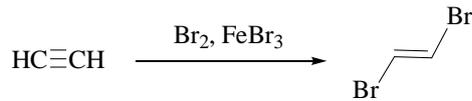
Radikalische Halogenierung von Alkanen



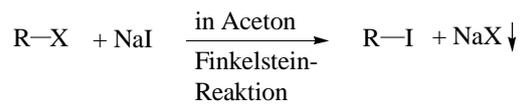
Addition an Alkene



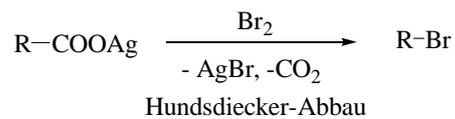
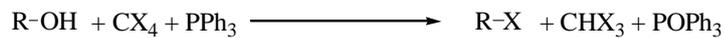
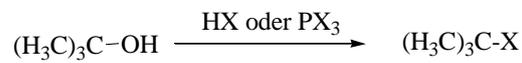
Addition an Alkine



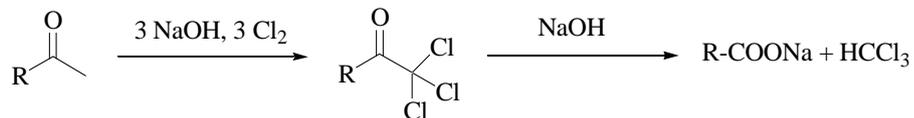
Durch Halogenaustausch



Aus Alkoholen

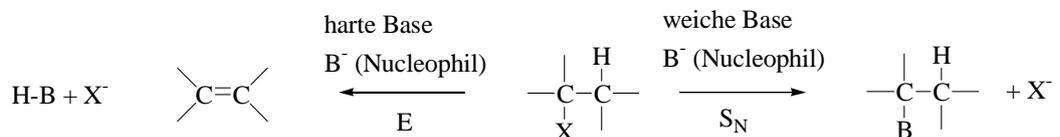


Haloformreaktion

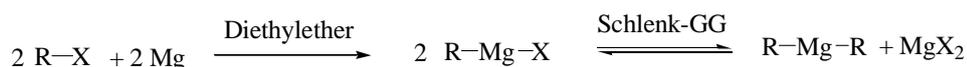


Reaktionen

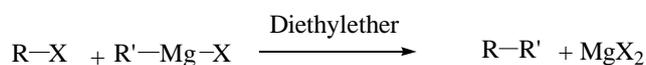
Nucleophile Substitution und Eliminierung (siehe unten)



Grignard-Reaktion

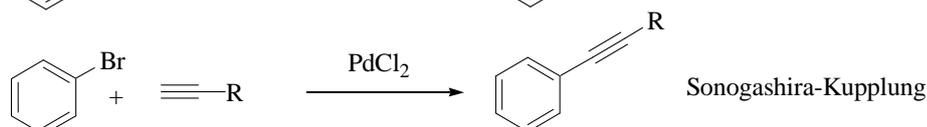
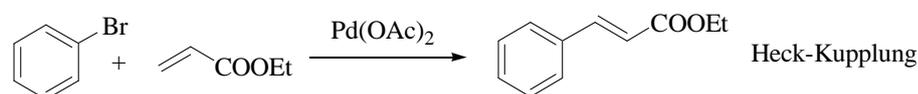
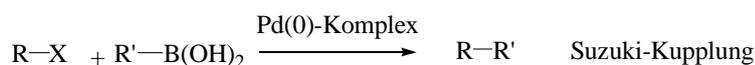


Grignard-Kupplung



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	$\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{NO}^+, \text{R}_3\text{C}^+, \text{SO}_2$

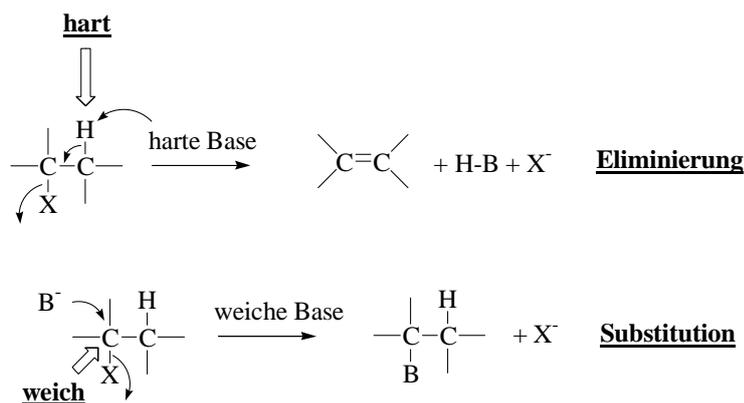


Tabelle: Nucleophile Substitution (S_N) von Halogenalkanen (R-X)

	Nucleophil		Reaktionsprodukt	
Sauerstoff	HO^-	Hydroxid	R-OH	Alkohol
	H_2O	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_2N^-	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	$\text{N}\equiv\text{C}^-$	Cyanid	R-C≡N	Nitril
	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	Acetylid	R-C≡CH	Alkin
	R^-	Carbanion	R-R	Alkan
	$\text{CH}(\text{COOEt})_2^-$	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:

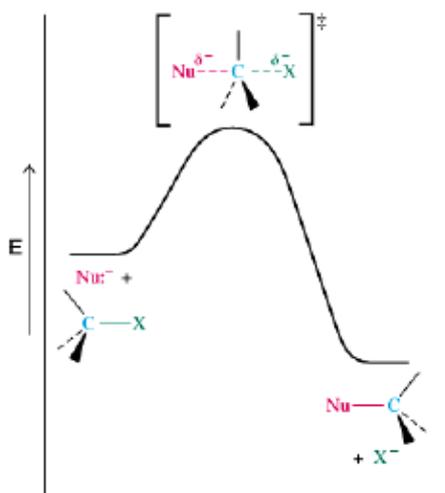
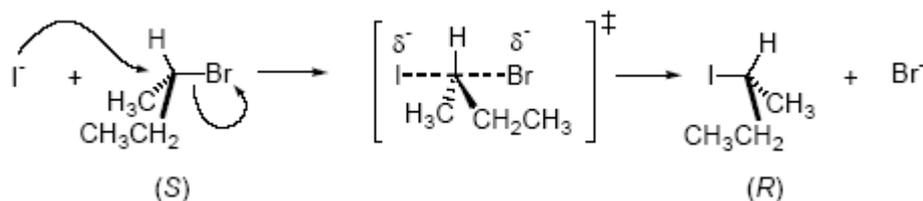


Monomolekular:

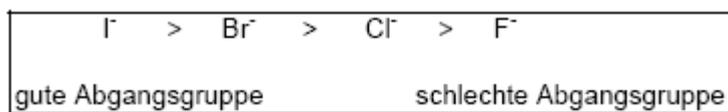


S_N2-Reaktionen verlaufen stereospezifisch. Reaktion von (*S*)-2-Brombutan mit Iodid ergibt praktisch ausschließlich (*R*)-2-Iodbutan. Das heißt, die S_N2-Reaktion verläuft unter Inversion der Konfiguration (=Waldensche Umkehr). Ein Prozess, bei dem ein Stereoisomer spezifisch in ein Stereoisomer des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

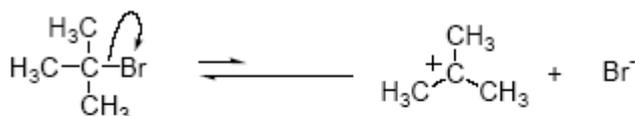


NUCLEOPHILIE Die Geschwindigkeit einer S_N2-Reaktion wird mit zunehmender Nucleophilie der eintretenden Gruppe erhöht. Für die nucleophile Kraft verschiedener Teilchen in einem protischen Lösungsmittel (z.B. Methanol) gilt etwa:



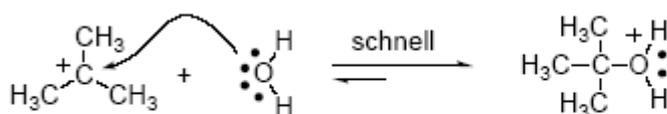
S_N1-Reaktionen verlaufen in drei Schritten über ein Carbeniumion als **ZWISCHENSTUFE** und sind nicht stereospezifisch. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des Carbeniumions.

Schritt 1:



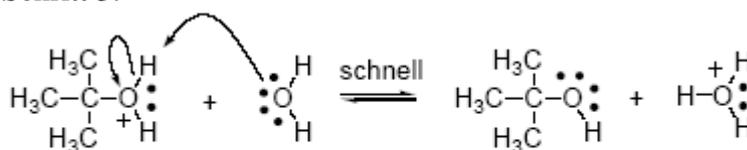
heterolytischer Bindungsbruch Carbokation (*tert*-Butylkation)
 sp^2 -hybridisiert, planar
 liegt in geringer Konzentration vor

Schritt 2:

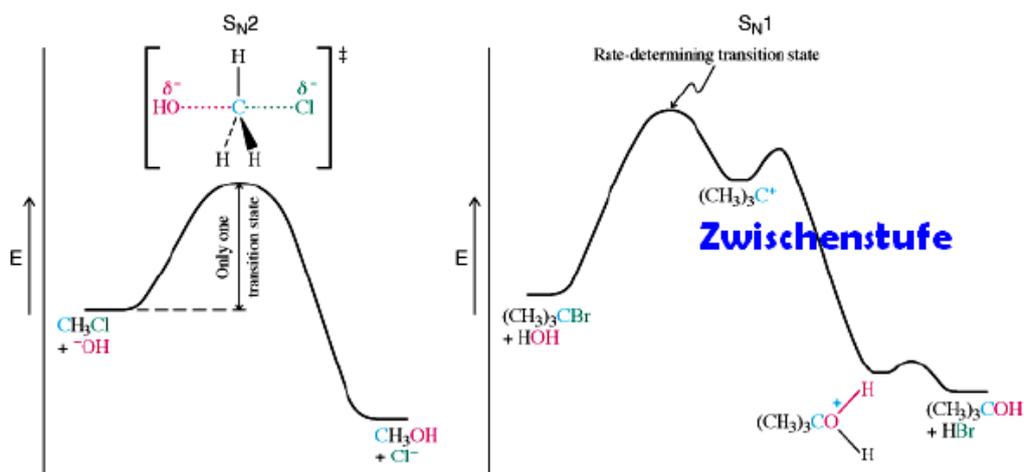


sp^3 -Hybridisierung am zentralen C-Atom

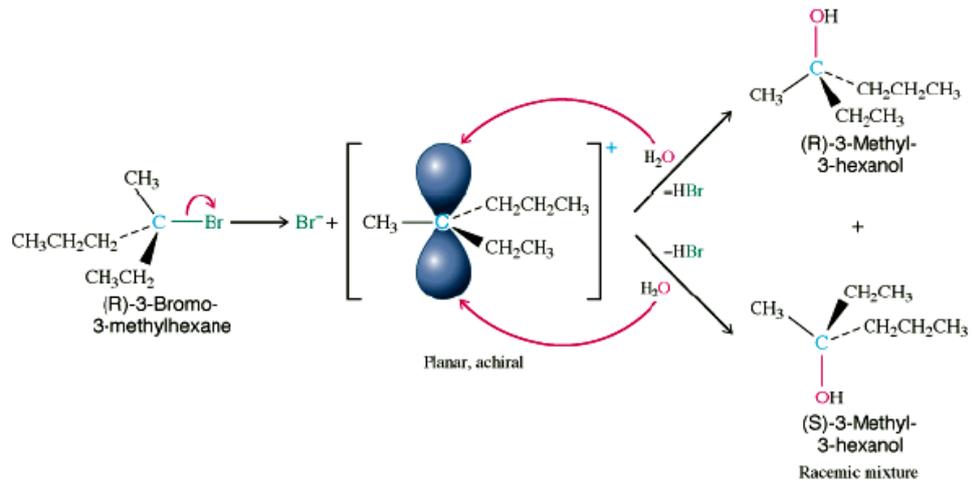
Schritt 3:



Alkyloxoniumion (starke Säure) *tert*-Butanol



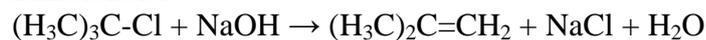
Um die Abstoßung zu minimieren (Bindungswinkel 120° und nicht 109°), nimmt das Carbokation eine planare sp^2 -Hybridisierung ein. Das Carbokation ist **achiral**. Beginnt man mit einem optisch aktiven Halogenalkan, geht die stereochemische Information verloren und man erhält racemische S_N1-Produkte.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



Mechanismus Eliminierung

GESCHWINDIGKEITSGESETZE

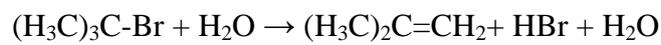
Bimolekular:



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

E2

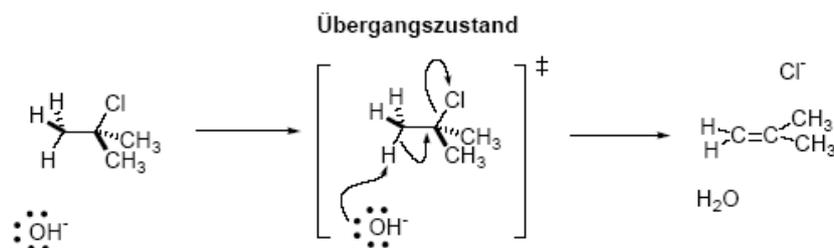
Monomolekular:



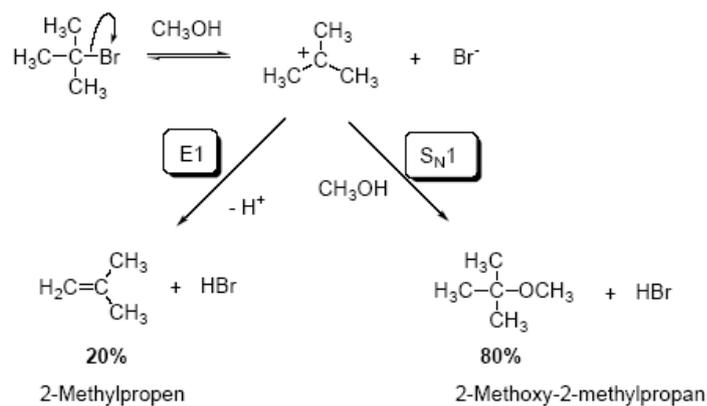
$$v = k [(\text{H}_3\text{C})_3\text{CBr}] \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

E1

E2-Eliminierung verläuft "synchron" wie S_N2-Reaktion



E1-Eliminierung verläuft über Carbeniumion wie S_N1-Reaktion



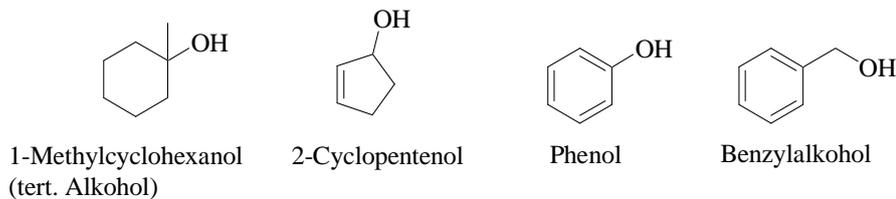
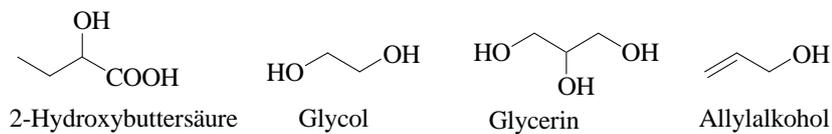
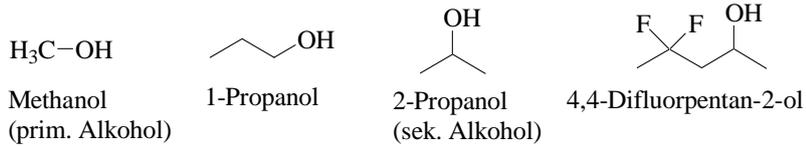
Kapitel 8 Alkohole, Ether, Amine

Nomenklatur Alkohole

Name = KW-Stamm + [Position OH-Gruppe]-ol

Name = [Position OH-Gruppe]-,Hydroxy“ + KW-Stamm

Beispiele

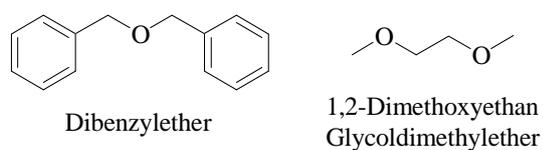
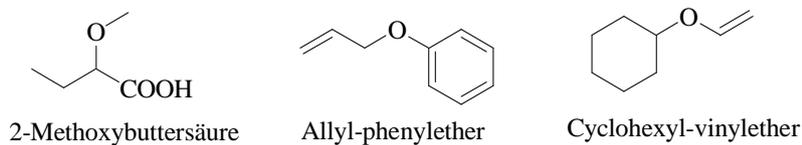
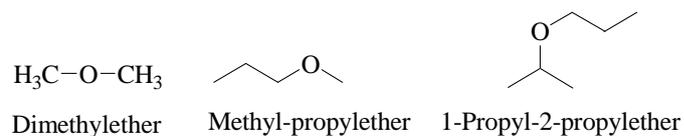


Nomenklatur Ether

Name = KW-Stämme + „yl“ + ether

Name = [Position RO-Gruppe]-Alkoxy + KW-Stamm

Beispiele

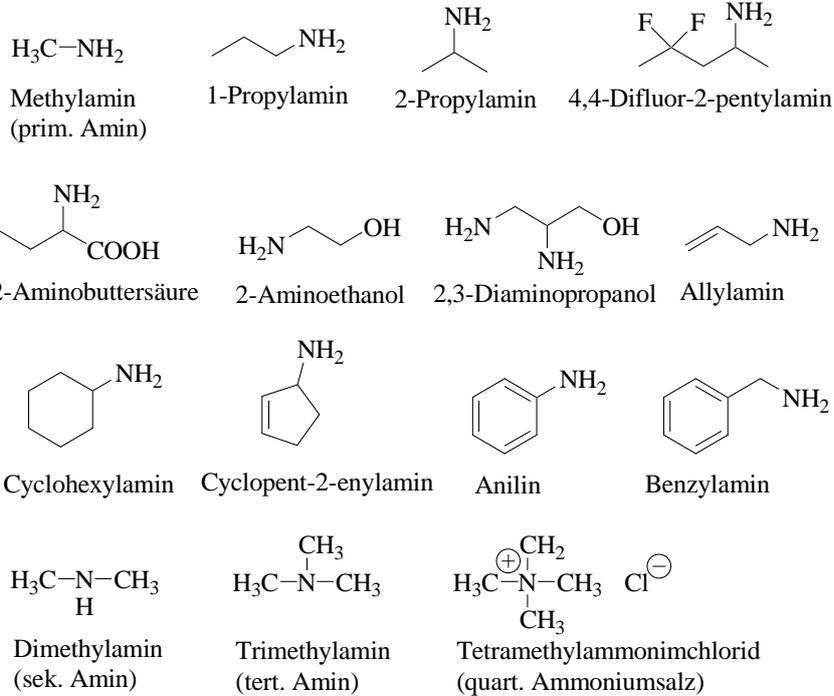


Nomenklatur Amine

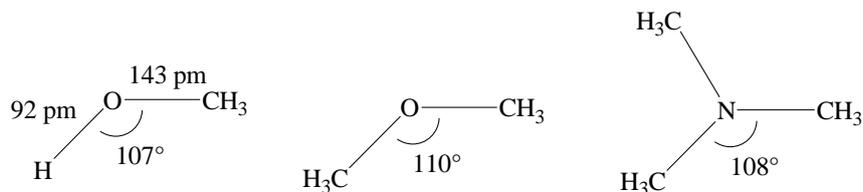
Name = KW-Stamm + [Position NH₂-Gruppe]-amin

Name = [Position NH₂-Gruppe]-,„Amino“ + KW-Stamm

Beispiele



Allgemeine Eigenschaften



Alkohole: hohe Siedepunkte wg. H-Brücken

Ether: niedrige Siedepunkte

Amine: mittlere Siedepunkte

MeOH Kp 64.7°C

Me₂O Kp -24.0°C

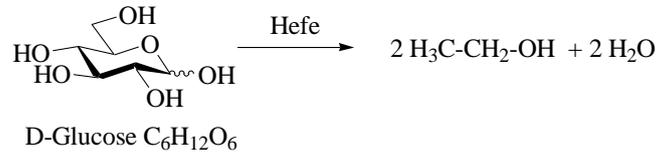
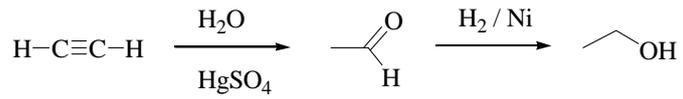
Me₂NH Kp 6.9°C

Alkohole

pK _S -Werte	aliphatische Alkohole: 16-18	MeOH 16
	aromatische Alkohole: 10-16	Phenol 10

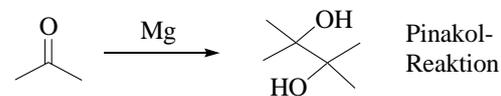
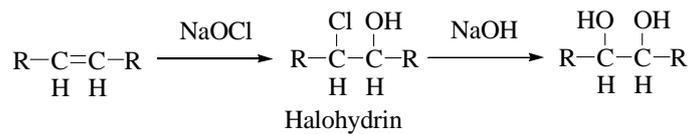
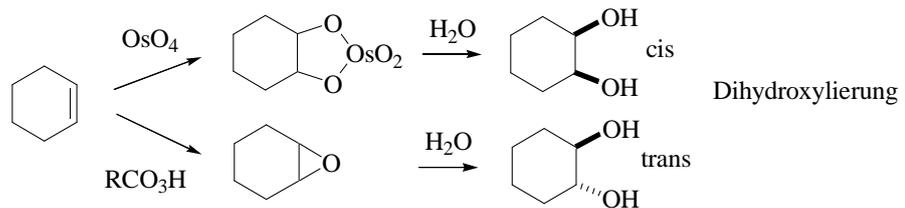
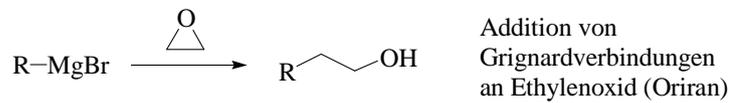
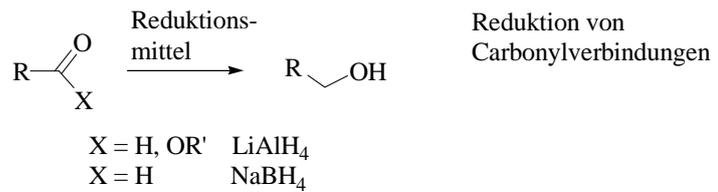
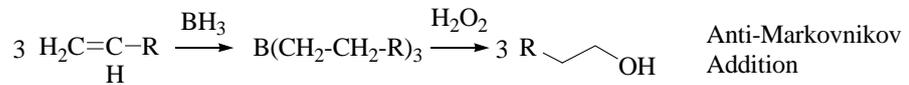
Darstellung

Technische Synthesen: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{MeOH}$ (Kat. ZnO)

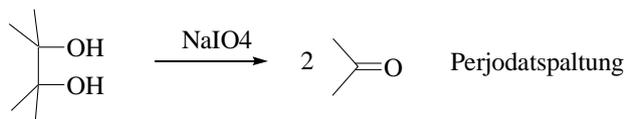
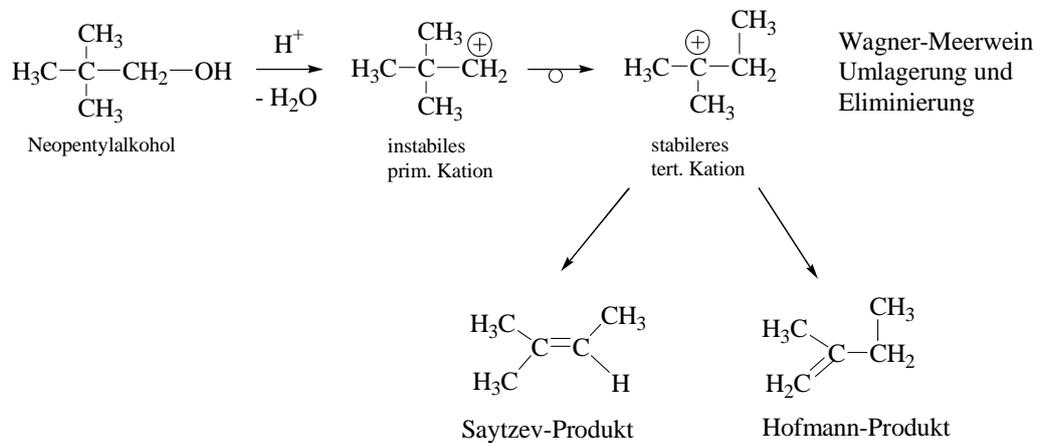
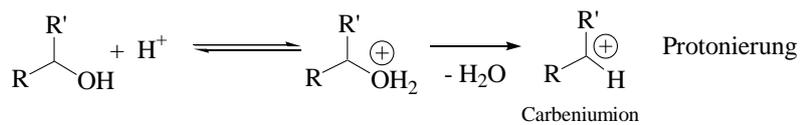
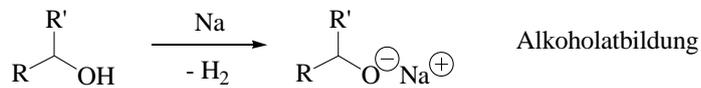
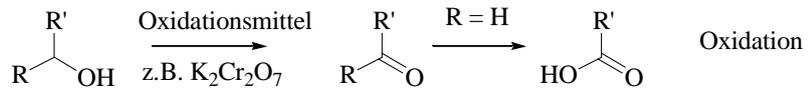


Gärung:

Chemische Synthesen:

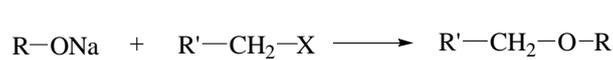


Reaktionen

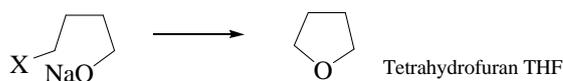


Ether

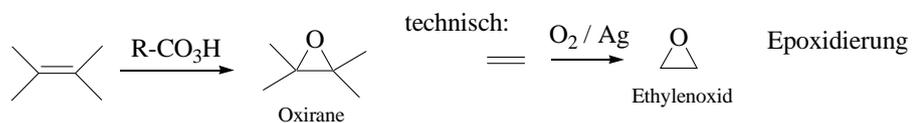
Darstellung

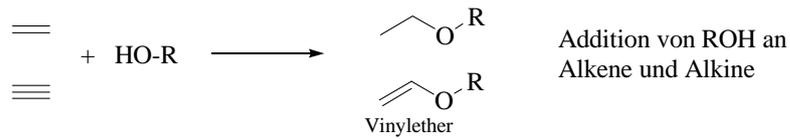


auch cyclische Ether:



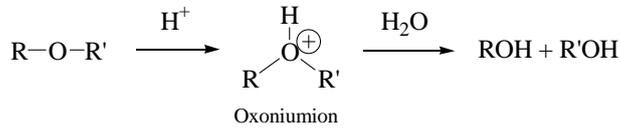
X = Halogen oder andere Abgangsgruppe



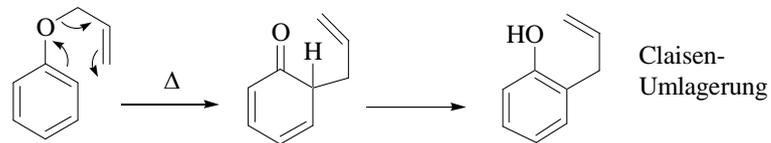
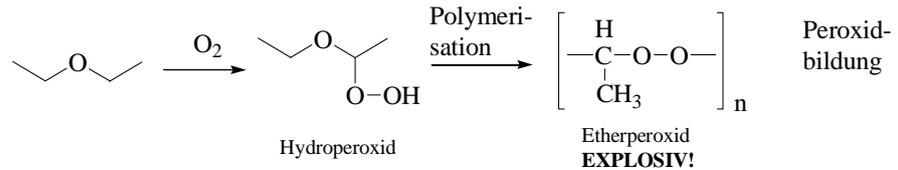


Etherspaltung

Ether sind im alkalischen stabil aber werden mit Säuren gespalten

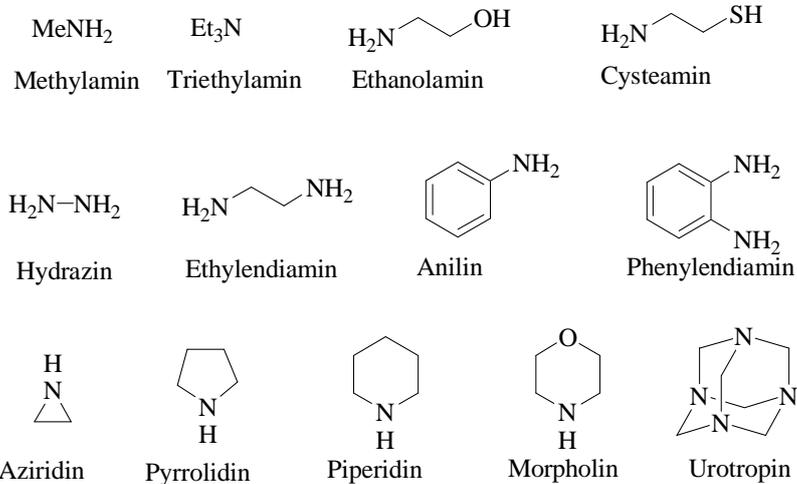


Reaktionen

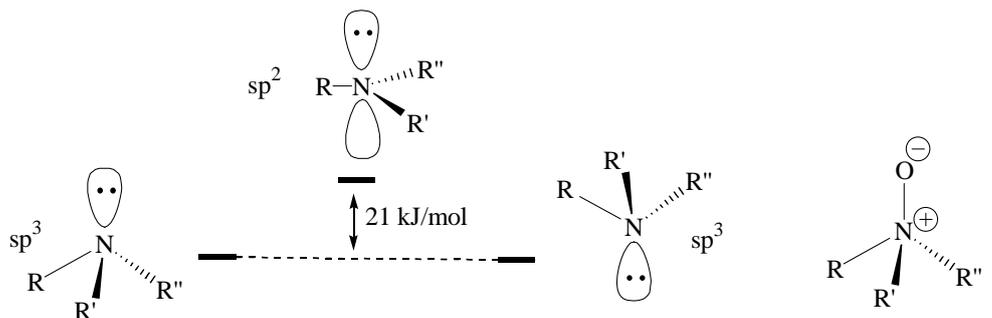


Amine

Wichtige Amine



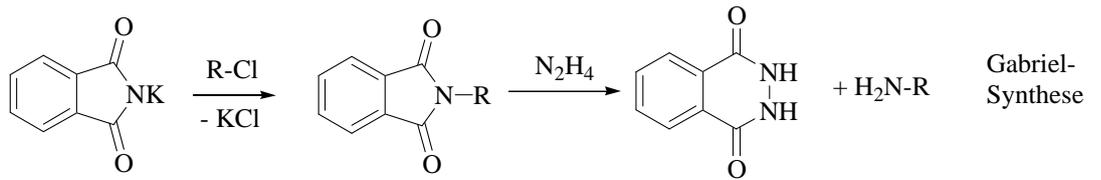
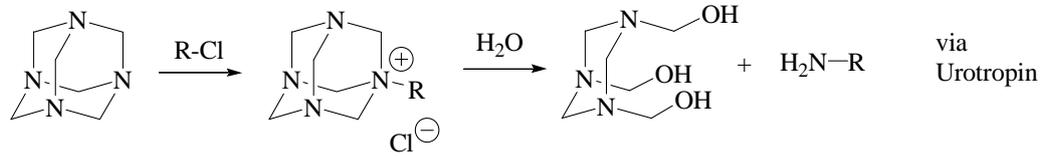
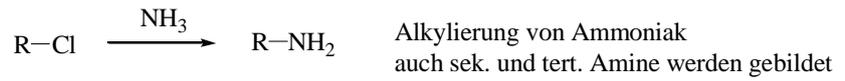
Struktur



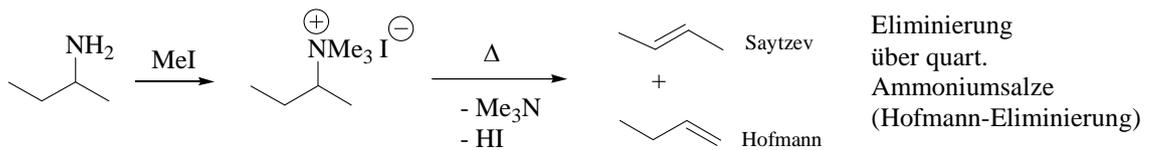
Amine können chiral sein, sind jedoch wegen der geringen Konversionsbarriere nicht konfigurationsstabil

Amin-N-oxide sind konfigurationsstabil

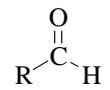
Darstellung



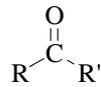
Reaktionen



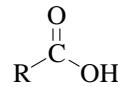
Kapitel 9 Carbonylverbindungen (Carbonsäuren, Aldehyde)



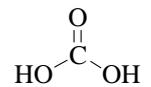
Aldehyde



Ketone



Carbonsäuren

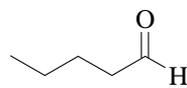


Kohlensäuren

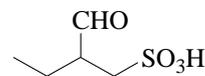
Nomenklatur

Aldehyde: NAME = KW-Stamm + „al“
-CHO als Substituent: Formyl-

Beispiel:



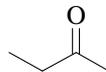
Pentanal



2-Formyl-butansulfonsäure

Ketone: NAME = KW-Stamm 1 + „yl“ + KW-Stamm 2 + „yl“ + „keton“
NAME = KW-Stamm + Pos + „on“
=O als Substituent: Oxo

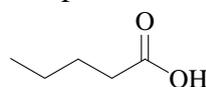
Beispiel:



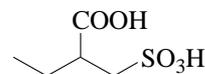
Ethylmethylketon
2-Butanon
2-Oxobutan

Carbonsäuren: NAME = KW-Stamm + „säure“
-COOH als Substituent: Hydroxycarbonyl

Beispiel:



(Pentanensäure)
Valeriansäure



2-Hydroxycarbonyl-
butansulfonsäure

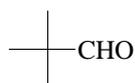
Wichtige Aldehyde

H-CHO
Formaldehyd

H₃C-CHO
Acetaldehyd

H₃C-CH₂-CHO
Propionaldehyd

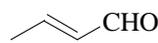
H₃C-CH₂-CH₂-CHO
Butyraldehyd



Pivalaldehyd



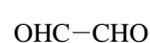
Acrolein



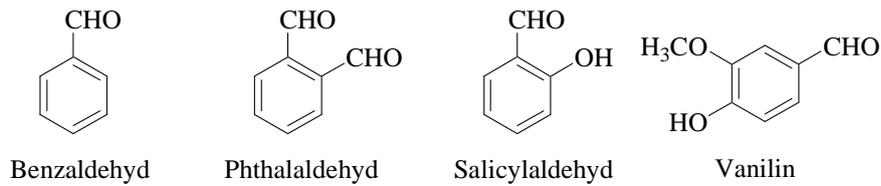
Crotonaldehyd



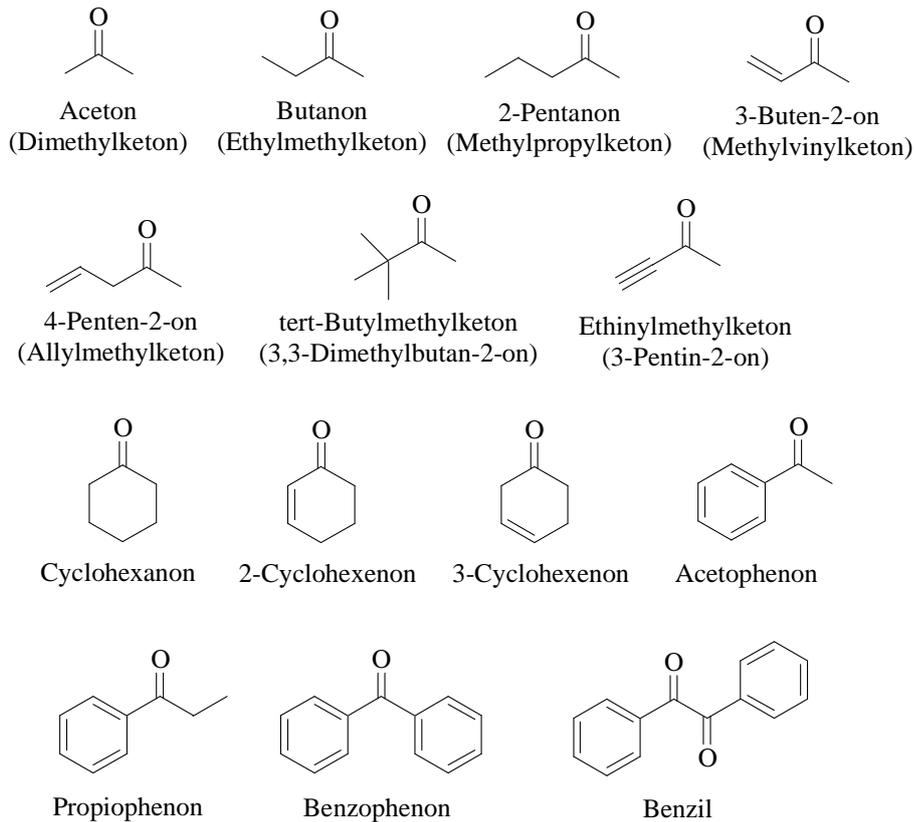
Propionaldehyd



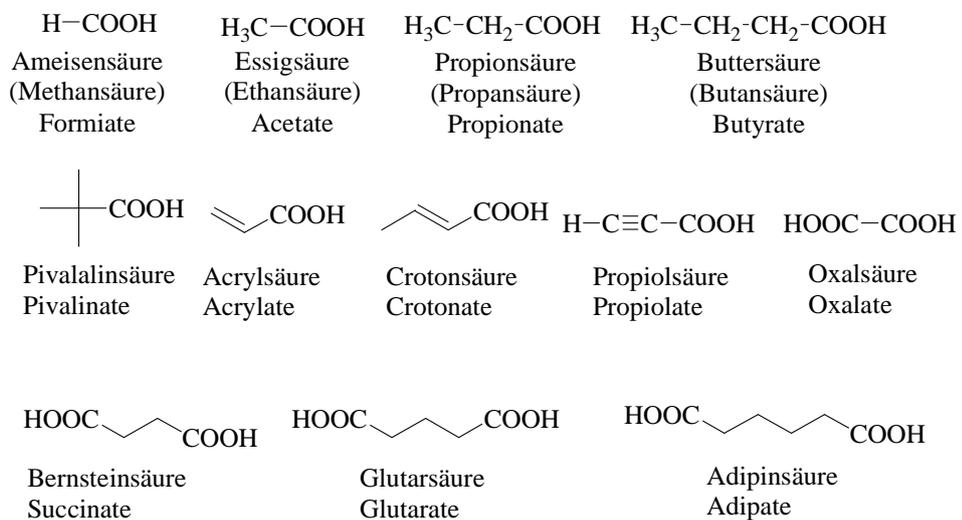
Glyoxal

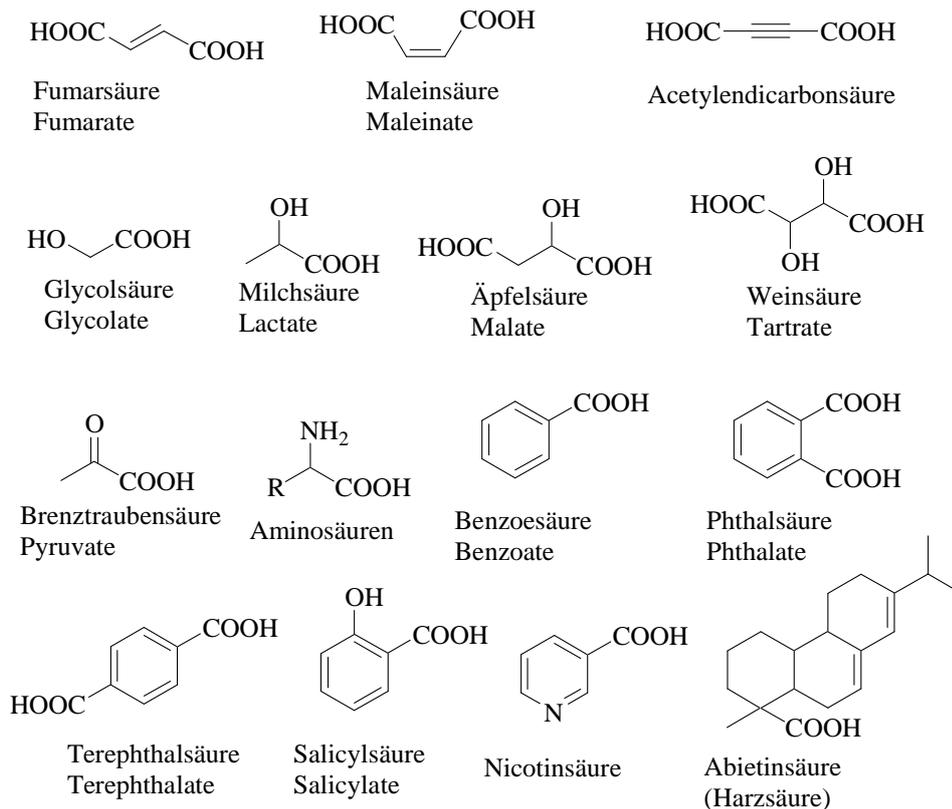


Wichtige Ketone

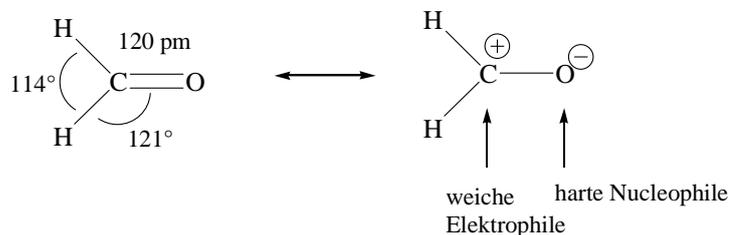


Wichtige Carbonsäuren (Namen der Salze)





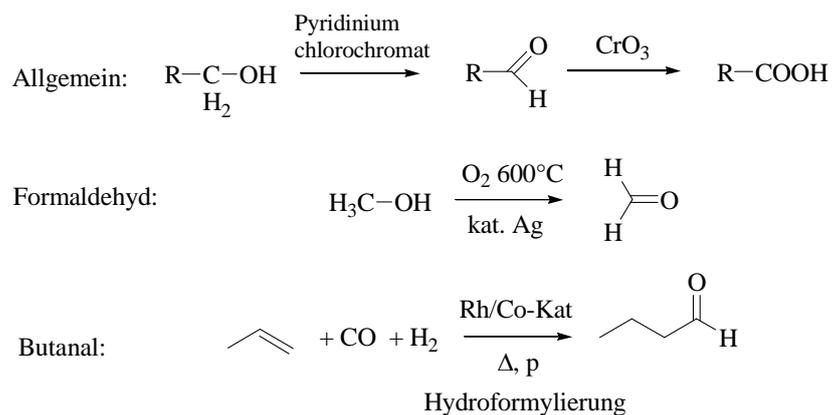
Struktur

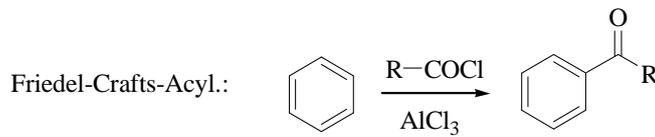
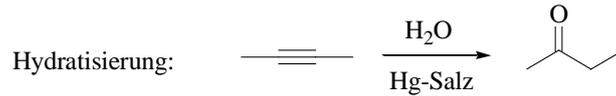
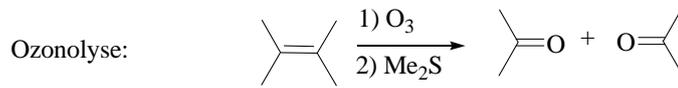
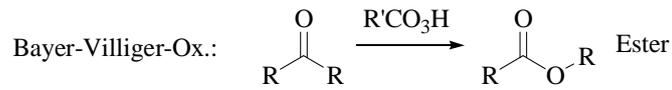
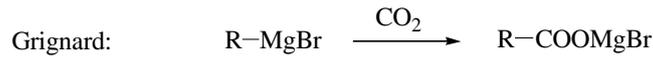


Allg. Eigenschaften

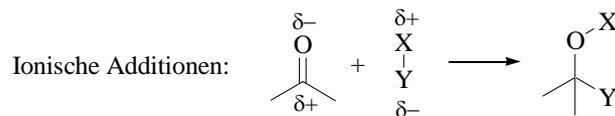
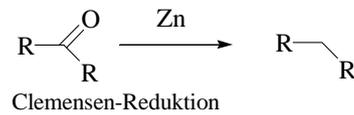
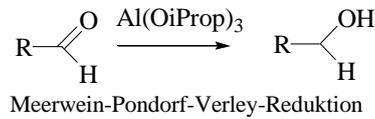
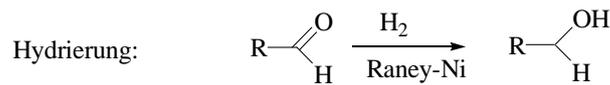
Höhere Siedepunkte als KW:	H-CHO	-21°C
	Me-CHO	+21°C
	Aceton	+56°C
	H-COOH	100°C

Darstellung



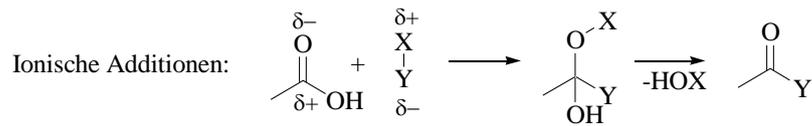


Reaktionen



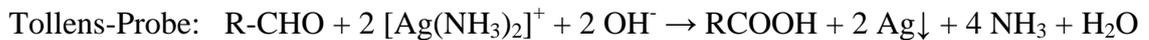
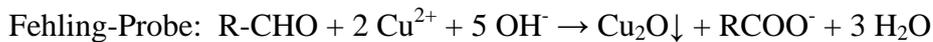
Reagenz	Typ/Name	Produkt
---------	----------	---------

X-Y: B-H (NaBH ₄)	Reduktion	Alkohole
H-OH	Hydratisierung	Hydrate
BrMg-R	Grignard-Rkt.	Alkohole
H-OR	Addition/Konden.	Acetale
H-CN	Addition	Canhydrine
H-NHR	Kondensation	Imine
H-NHOH	Kondensation	Oxime
H-N ₂ H ₃	Kondensation	Hydrazone

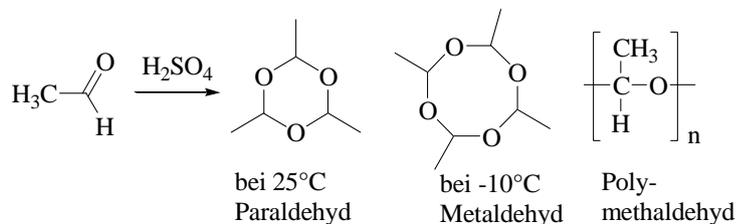
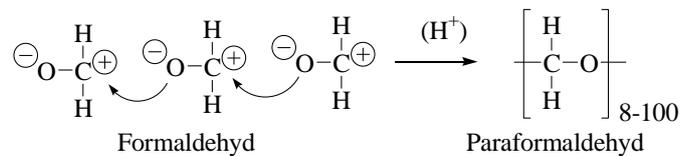


Reagenz	Typ/Name	Produkt
X-Y: B-H (LiAlH ₄)	Reduktion	Alkohole
H-OR (H ⁺)	Veresterung	Ester
H-NHR	Kondensation	Amide
H-Cl (SOCl ₂)	Add./Elimin.	Säurechloride
H-OOCR	Kondensation	Anhydride

Nachweisreaktionen:

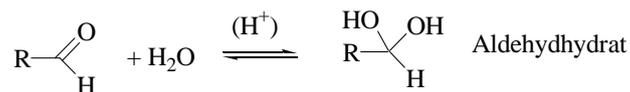


Oligomerisierung / Polymerisierung:



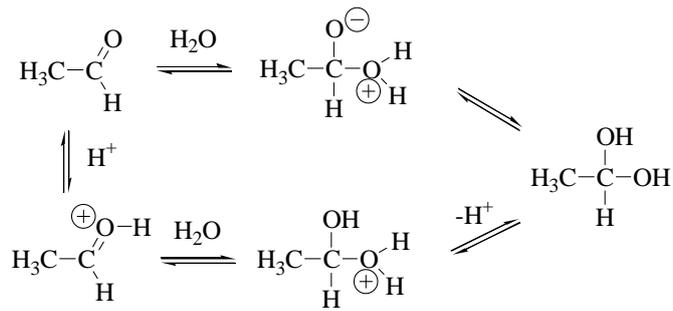
Carbonylaktivität / Hydratbildung

Je weniger gut das Carbeniumion in der zwitterionischen mesomeren Grenzstruktur stabilisiert ist, desto höher ist die Carbonylaktivität!



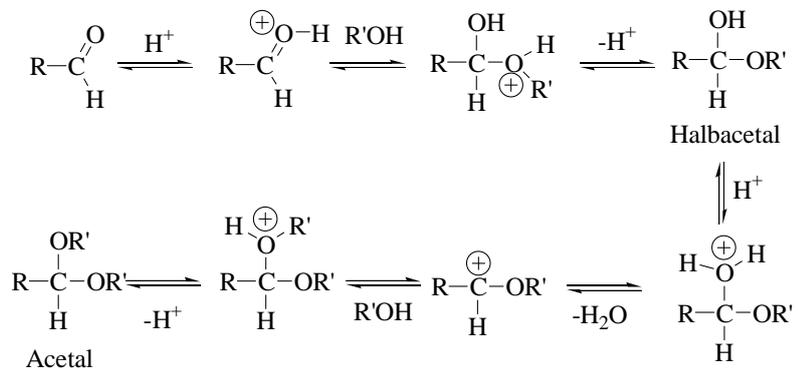
R=H	hohe Carbonylaktivität	98% Hydrat
R=CH ₃	mittlere Carbonylaktivität	58% Hydrat
R=Ph	niedrige Carbonylaktivität	<1% Hydrat
R=CCl ₃	sehr hohe Carbonylakt.	100% Chloralhydrat (stabil)

Erlenmeyer-Regel: keine 2 OH-Gruppen gleichzeitig an einem C



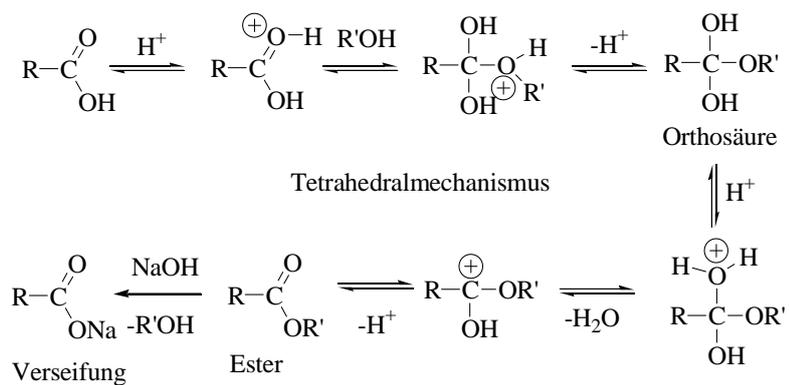
allg. Säurekatalyse / Tetrahedralmechanismus

Halbacetal-/Acetalbildung



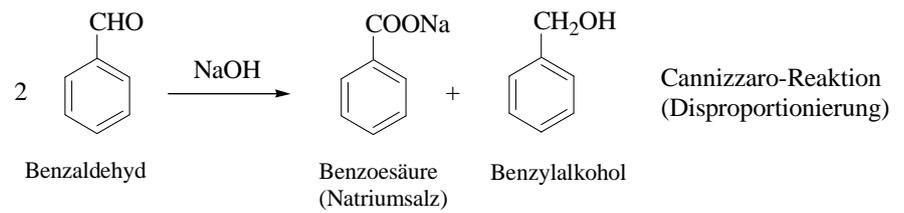
Merke! Acetale sind im Basischen stabil
 Acetale spalten im Sauren (saure Hydrolyse)
 Acetale sind Schutzgruppen für Carbonyle

Esterbildung / Verseifung

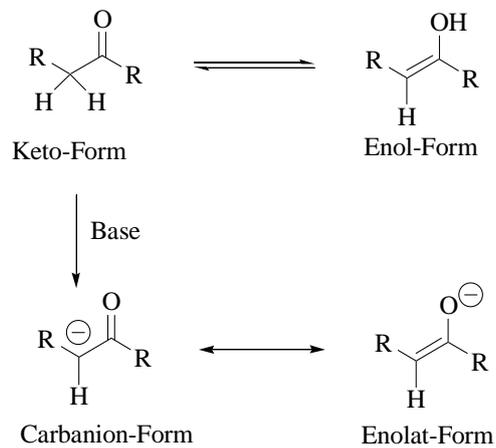


Merke! Ester bilden sich unter Säurekatalyse
 Ester hydrolysieren im Sauren
 Ester spalten im Alkalischen (Verseifung)

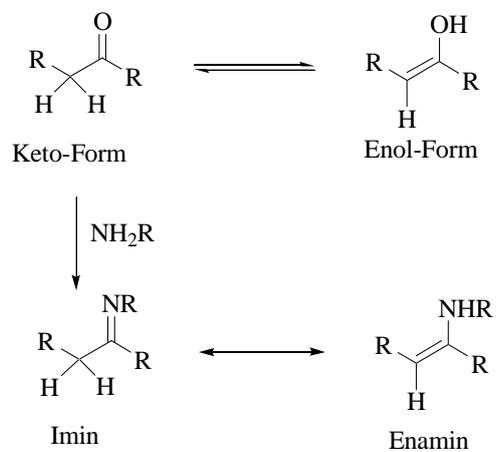
Spezielle Reaktionen



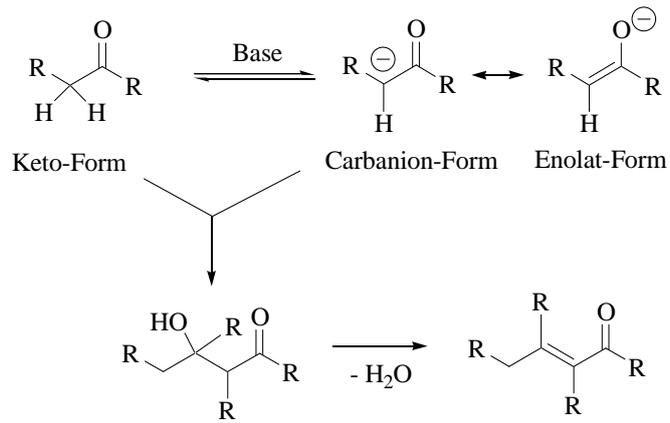
Keto-Enol-Tautomerie: α -CH-Gruppe in Carbonylen ist sauer ($\text{pK}_\text{S} = 11\text{-}25$)



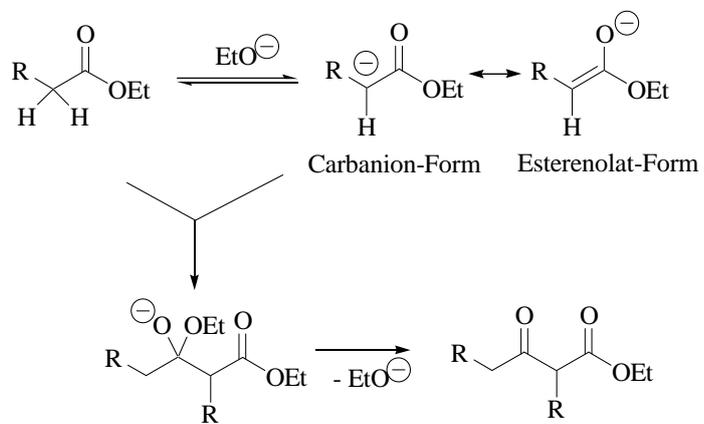
Enaminbildung:



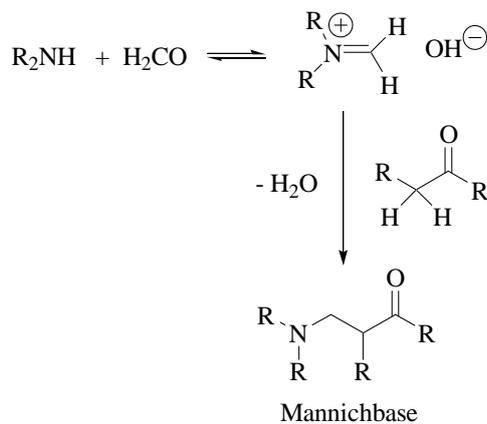
Aldol-Reaktion, -Kondensation



Claisen-Kondensation

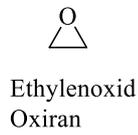


Mannich-Reaktion (Aminomethylierung)



Kapitel 10 Heterocyclen

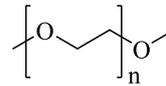
Wichtige Heterocyclen



Substanzgruppe:
Epoxide

Darstellung:
Alken+Persäure

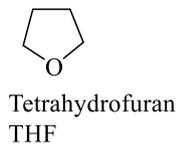
Polyethylenglycol (PEG):



Substanzgruppe:
Episulfide



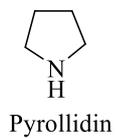
Substanzgruppe:
Aziridine



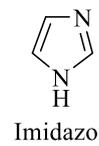
Substanzgruppe:
Furane



Substanzgruppe:
Thiophene



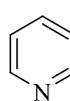
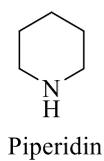
Substanzgruppe:
Pyrrole



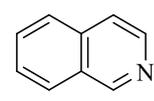
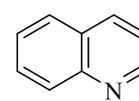
Imidazol

Oxazol

Thiazol

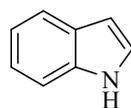


Substanzgruppe:
Piperidine

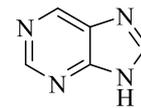
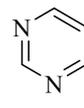


Chinolin

Isochinolin



Bestandteil von
Tryptophan



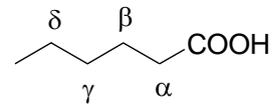
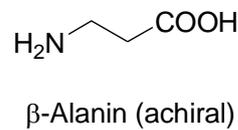
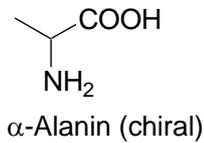
Bestandteil
von DNA

Pyrimidin

Purin

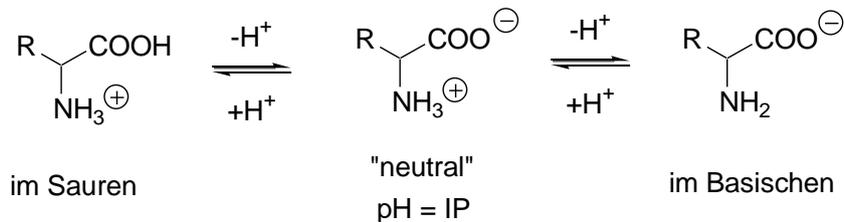
Kapitel 11 Naturstoffe

Aminosäuren



Chemische Eigenschaften

Aminosäuren sind meist kristalline Feststoffe und liegen als Zwitterionen vor. Den pH-Wert, bei dem eine Aminosäure in der (nach außen ungeladenen) zwitterionischen Form vorliegt wird Isoelektrischer Punkt (IP) genannt. Der IP ist für jede Aminosäure charakteristisch.



Einteilung der Aminosäuren:

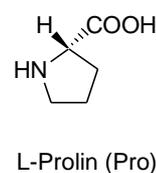
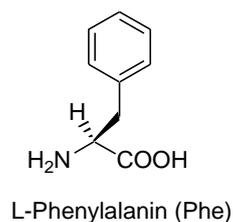
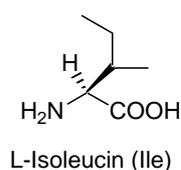
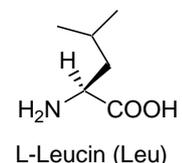
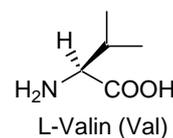
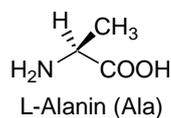
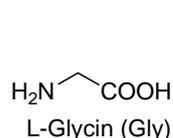
Chiralität: In der Natur fast ausschließlich L-AS

Proteinogene Aminosäuren: Aminosäuren, die in Proteine eingebaut werden.

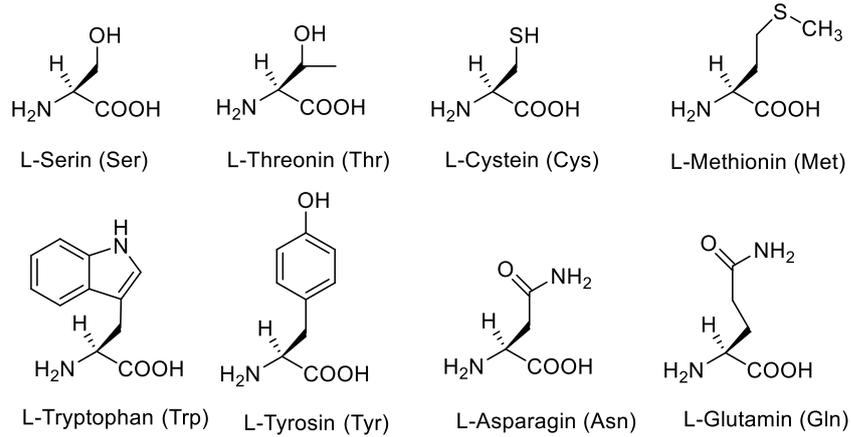
Essentielle Aminosäuren: Aminosäuren, die mit der Nahrung aufgenommen werden müssen (Mensch).

L-Valin, L-Leucin, L-Isoleucin, L-Phenylalanin,
L-Threonin, L-Methionin, L-Tryptophan, L-Lysin

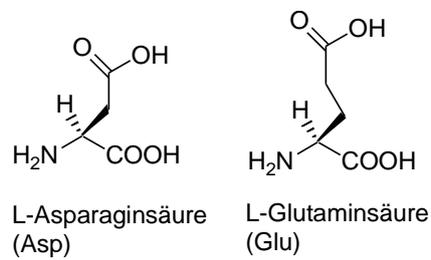
a) AS mit unpolarem Rest:



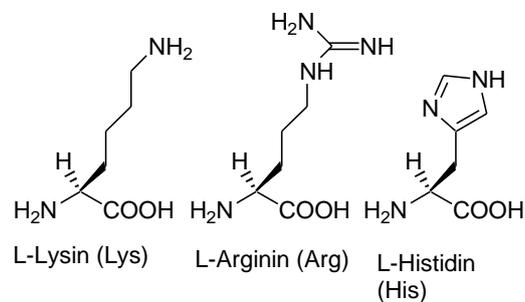
b) AS mit polarem, nicht ionisierbarem Rest:



c) polare saure AS mit ionisierbarem Rest:



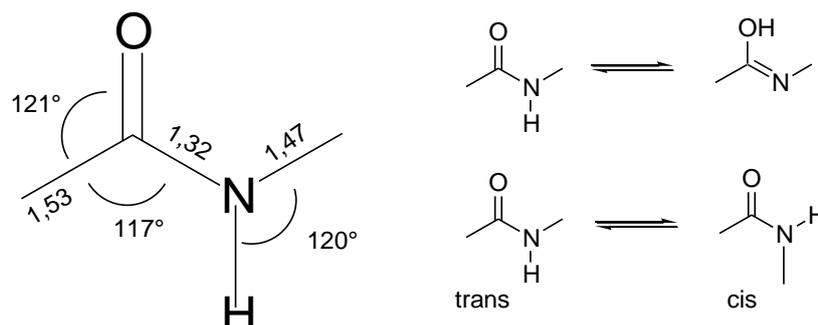
d) polare basische AS mit ionisierbarem Rest:



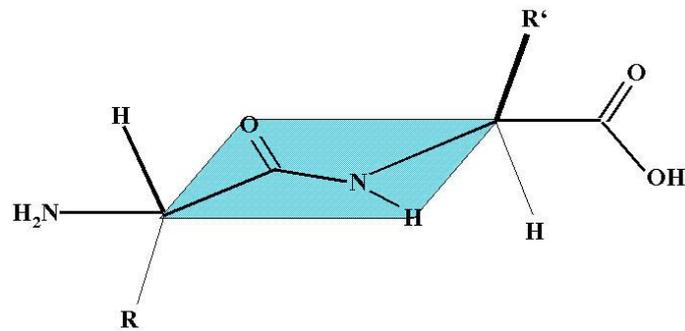
Peptide, Proteine

Eigenschaften, Basizität, Konformation, Bildung und Hydrolyse

Peptidbindung: Peptide sind Amide aus zwei Aminosäuren:



Die Peptidgruppe ist fast eben gebaut.



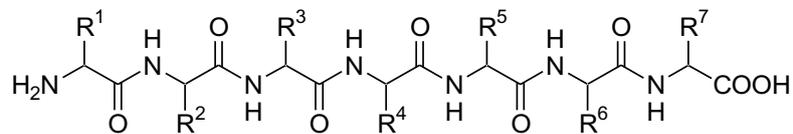
Proteine

Die Bezeichnung Protein kommt aus dem Griechischen: (proteuo) = „ich nehme den ersten Platz ein“

Einteilung: Skleroproteine (faserartig, Stützstrukturen, wasserunlöslich)
z.B.: Keratin (Fingernägel)

Sphäropoteine (sphärisch gebaut, wasserlöslich,
denaturierbar) z.B.: Eiklarproteine

Chemische Struktur



□□□

β-Faltblatt (antiparallel oder parallel), α-Helix

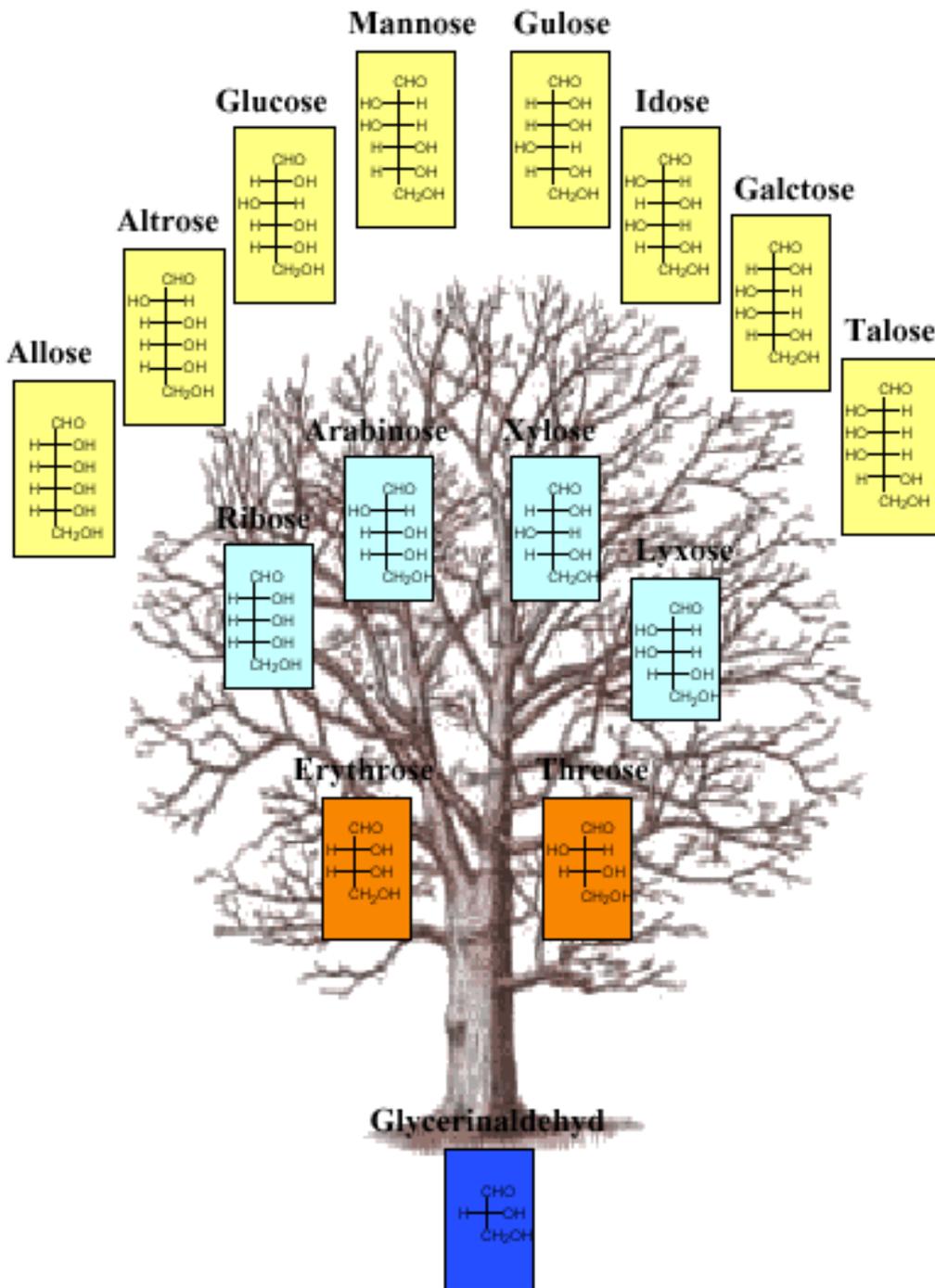
Strukturen von Proteinen:

1. Primärstruktur: Aminosäuresequenz
2. Sekundärstruktur: räumliche Anordnung der Kette (Flatblatt, Helix)
nur peptidisches Rückgrat, nicht räuml.
Anordnung der AS Seitenketten
3. Tertiärstruktur: Gestalt des Proteins (räuml. Anordnung aller
Atome)
4. Quartärstruktur: Aggregate aus mehreren Proteinen (Dimere,
Trimere, etc.)

Kohlenhydrate

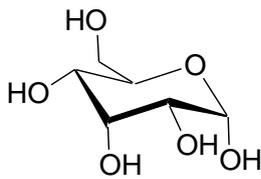
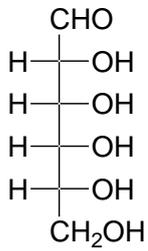
Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen,
Aldosen, Ketosen,
Pyranosen, Furanosen,
Aminozucker, Anomere, Onsäuren, Uronsäuren,

Schreibweisen: Fischer, Haworth, sterische Schreibweise, Konformation

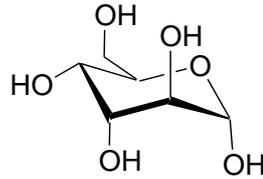
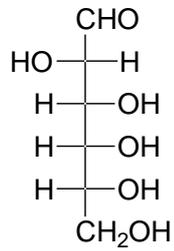


Hexosen

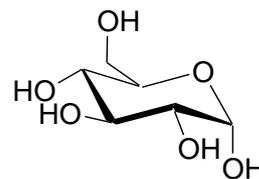
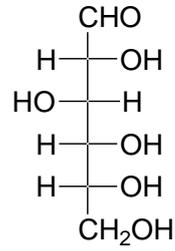
D-Allose



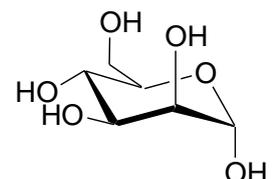
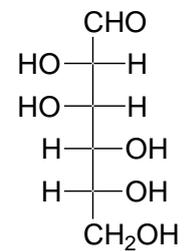
D-Altrose



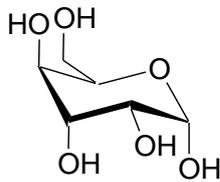
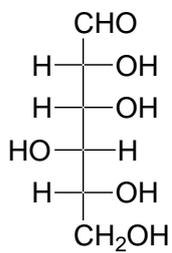
D-Glucose



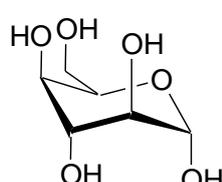
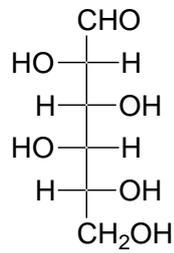
D-Mannose



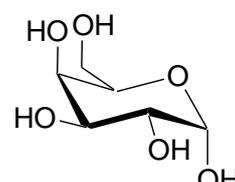
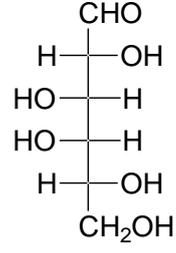
D-Gulose



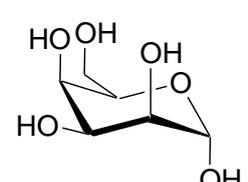
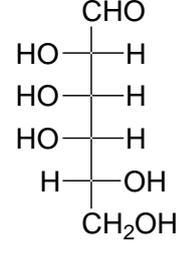
D-Idose



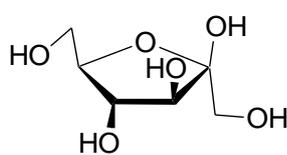
D-Galactose



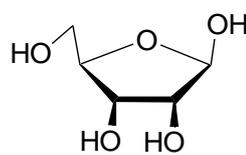
D-Talose



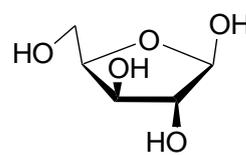
Furanosen



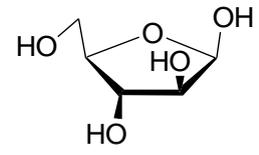
Fructose



Ribose



Xylose

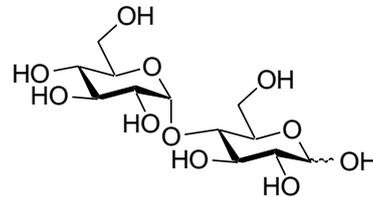


Arabinose

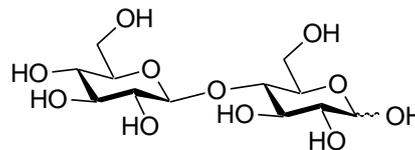
Saccharide, Glycoside

1,4-, 1,6-Verknüpfung, Saccharose, Lactose, Maltose, Isomaltose, Cyclodextrine, Bildung und Hydrolyse von Sacchariden

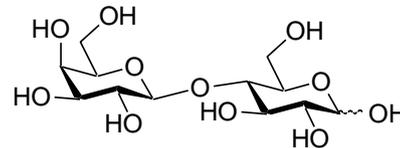
Maltose
4-O-(α -D-Glucopyranosyl)-D-glucopyranose



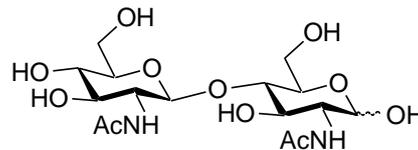
Cellobiose
4-O-(β -D-Glucopyranosyl)-D-glucopyranose



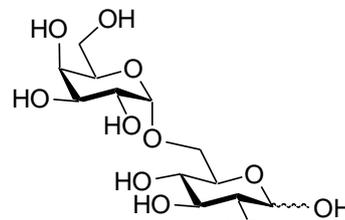
Lactose (Milchzucker)
4-O-(β -D-Galactopyranosyl)-D-glucopyranose



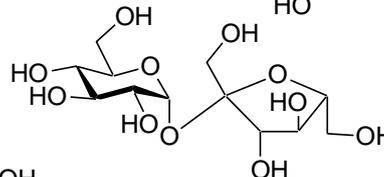
Chitobiose (Chitin)



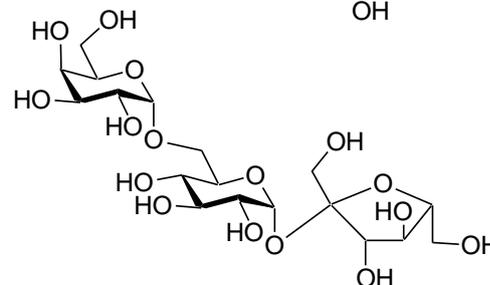
Melibiose



Saccharose (Rohrzucker)



Raffinose (Rübenzucker)



Fette und Lipide

Klassifizierung: Wachse, Sphingolipide, Terpene, Steroide

Stoffklassen

A. nicht hydrolysierbar

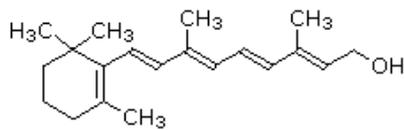
Langkettige Alkane, Carotinoide, Vitamine

Terpene, Steroide

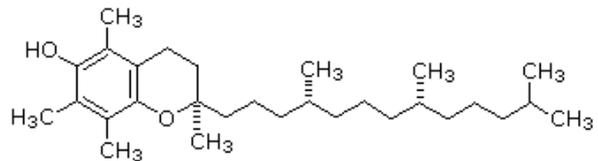
Fettalkohole >C10

Fettsäuren >C10

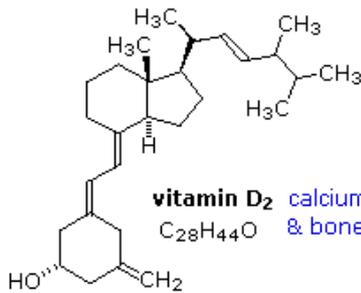
Lipid Soluble Vitamins



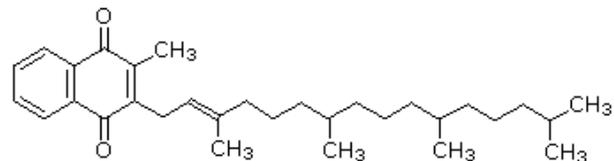
vitamin A
C₂₀H₃₀O part of the visual pigment



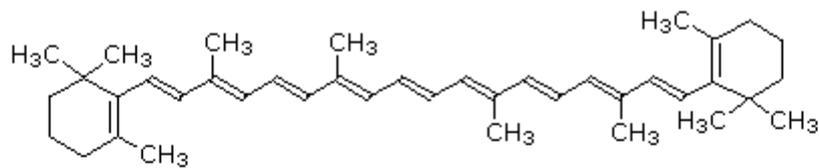
C₂₉H₅₀O₂ **vitamin E** an antioxidant



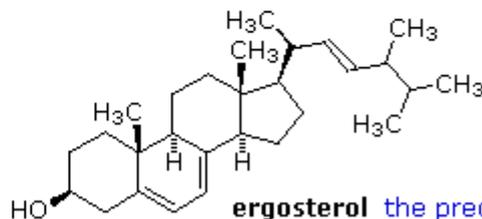
vitamin D₂ calcium metabolism & bone growth
C₂₈H₄₄O



vitamin K₁ a blood clotting factor
C₃₁H₄₆O₂

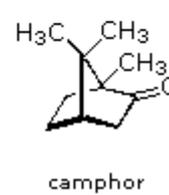
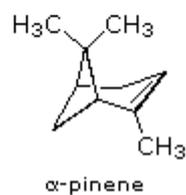
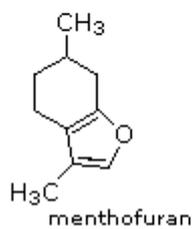
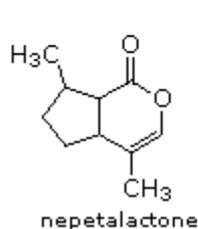
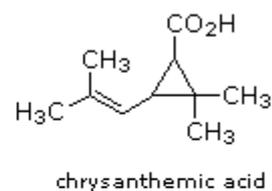
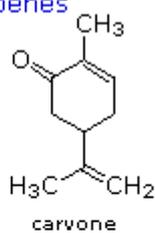
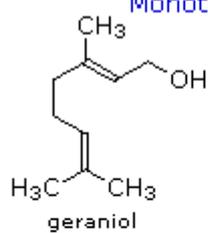
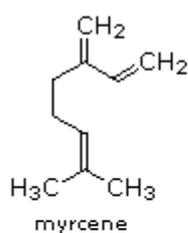


β-carotene the precursor to vitamin A

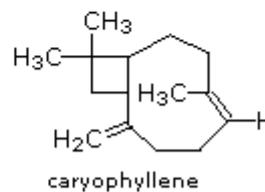
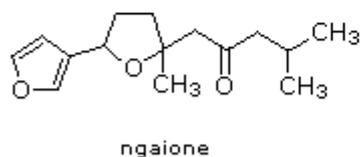
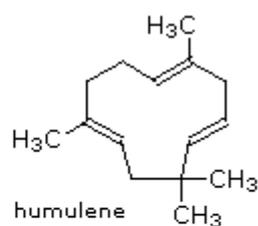
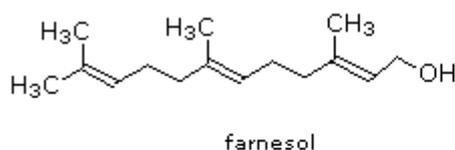


ergosterol the precursor to vitamin D₂

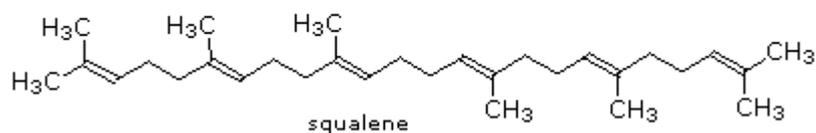
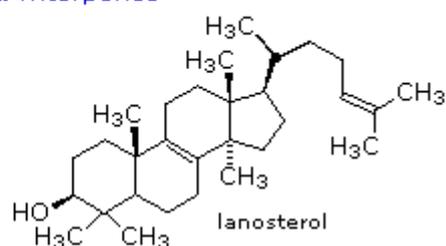
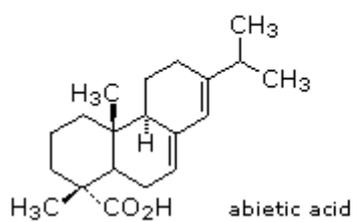
Monoterpenes

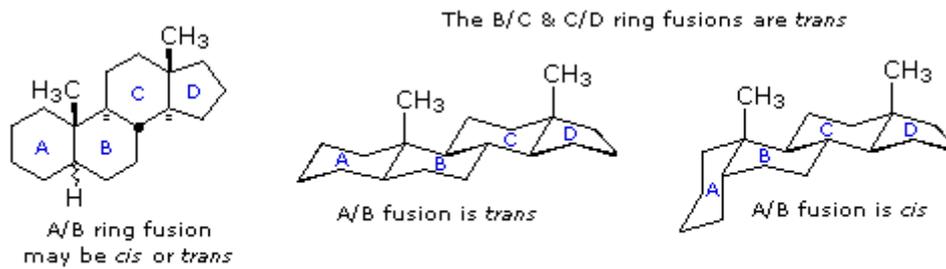
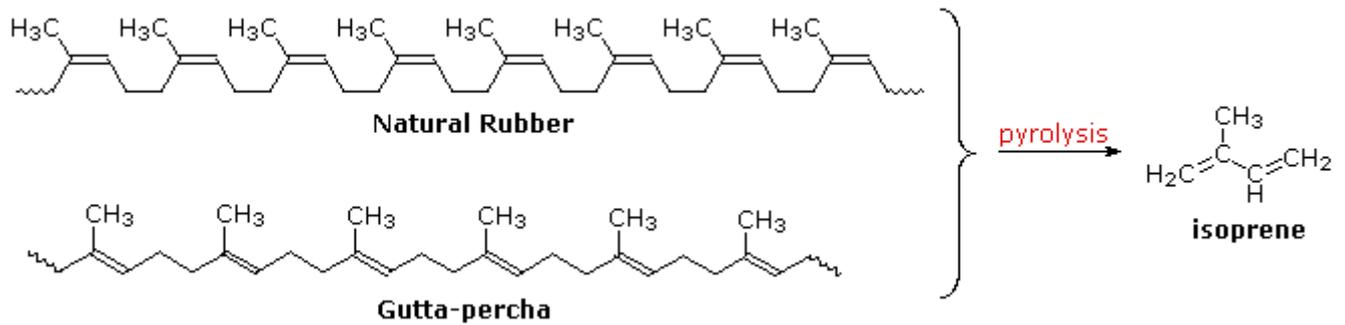


Sesquiterpenes

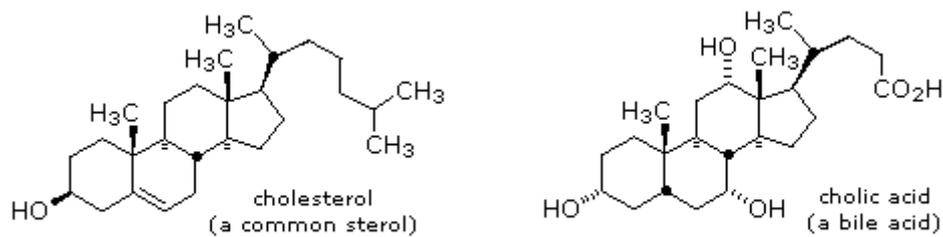


Diterpenes & Triterpenes

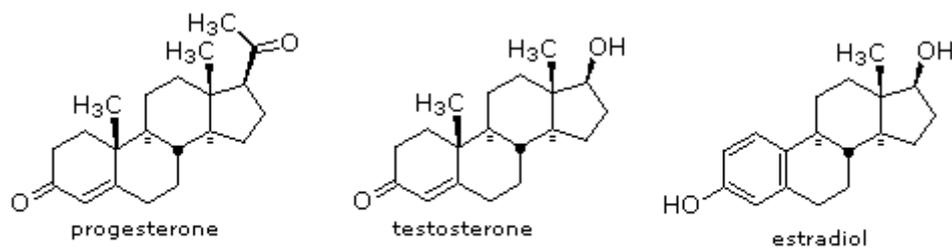




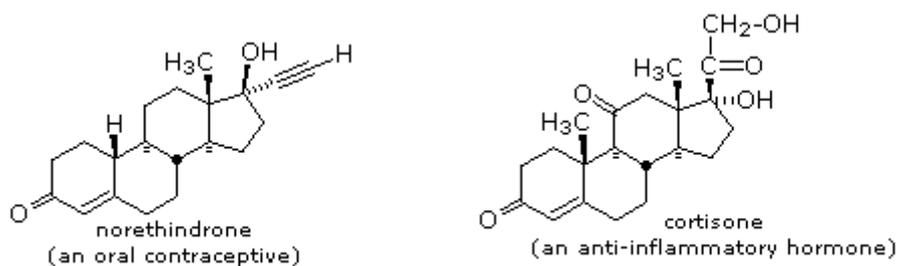
Common Steroid Conformations



Typical Animal Steroids



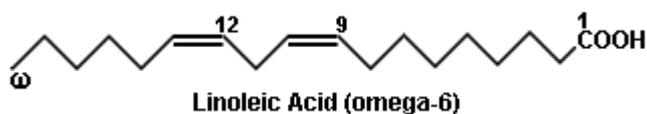
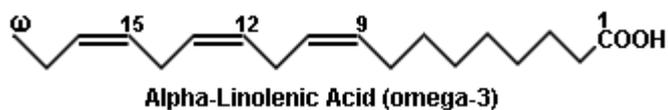
Steroid Sex Hormones



Medicinally Useful Steroids

Common Fatty Acids

Chemical Names and Descriptions of some Common Fatty Acids				
Common Name	Carbon Atoms	Double Bonds	Scientific Name	Sources
Butyric acid	4	0	butanoic acid	butterfat
Caproic Acid	6	0	hexanoic acid	butterfat
Caprylic Acid	8	0	octanoic acid	coconut oil
Capric Acid	10	0	decanoic acid	coconut oil
Lauric Acid	12	0	dodecanoic acid	coconut oil
Myristic Acid	14	0	tetradecanoic acid	palm kernel oil
Palmitic Acid	16	0	hexadecanoic acid	palm oil
Palmitoleic Acid	16	1	9-hexadecenoic acid	animal fats
Stearic Acid	18	0	octadecanoic acid	animal fats
Oleic Acid	18	1	9-octadecenoic acid	olive oil
Vaccenic Acid	18	1	11-octadecenoic acid	butterfat
Linoleic Acid	18	2	9,12-octadecadienoic acid	safflower oil
Alpha-Linolenic Acid (ALA)	18	3	9,12,15-octadecatrienoic acid	flaxseed (linseed) oil
Gamma-Linolenic Acid (GLA)	18	3	6,9,12-octadecatrienoic acid	borage oil
Arachidic Acid	20	0	eicosanoic acid	peanut oil, fish oil
Gadoleic Acid	20	1	9-eicosenoic acid	fish oil
Arachidonic Acid (AA)	20	4	5,8,11,14-eicosatetraenoic acid	liver fats
EPA	20	5	5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid	fish oil
Behenic acid	22	0	docosanoic acid	rapeseed oil
Erucic acid	22	1	13-docosenoic acid	rapeseed oil
DHA	22	6	4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid	fish oil
Lignoceric acid	24	0	tetracosanoic acid	small amounts in most fats

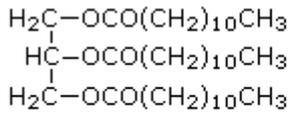


B. hydrolysierbar

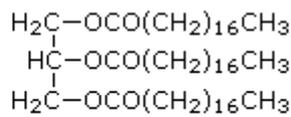
Fette (Fettsäure + Glycerin)

Waxe (Fettsäure + Fettalkohol)

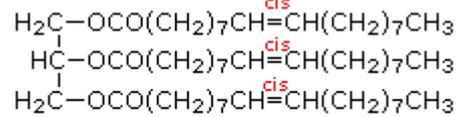
Sterolester (Fettsäure + Cholesterin s.o.)



trilaurin
mp 45° C



tristearin
mp 71° C



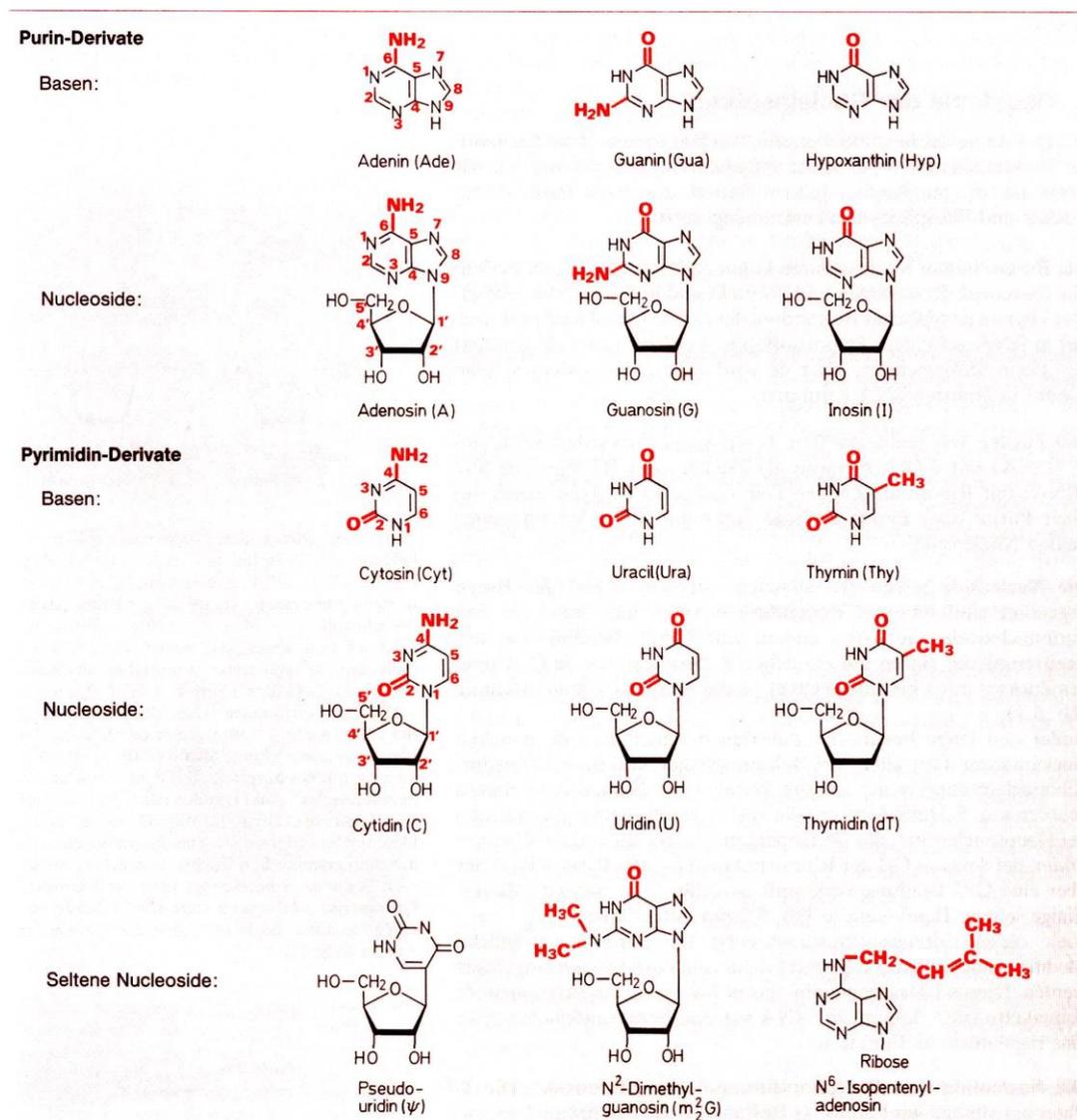
triolein
mp -4° C

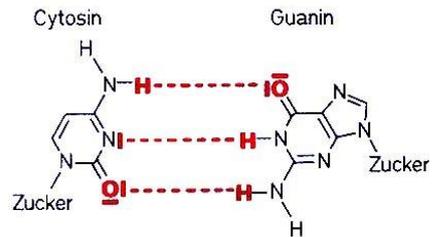
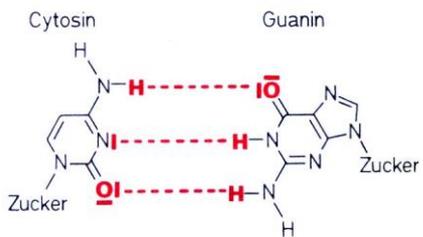
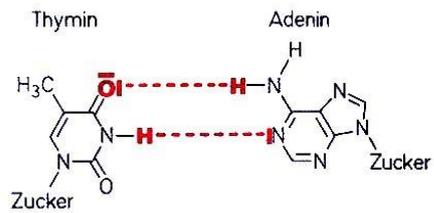
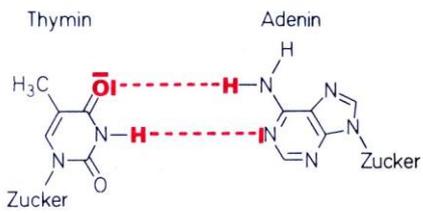
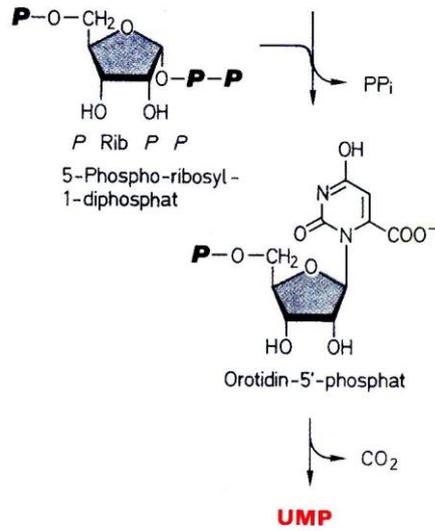
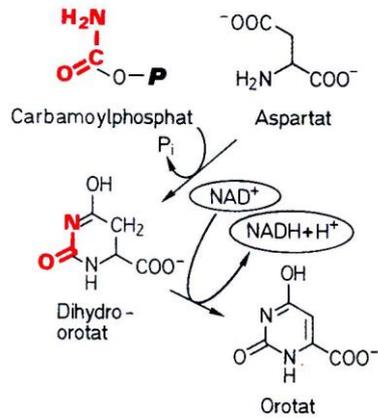
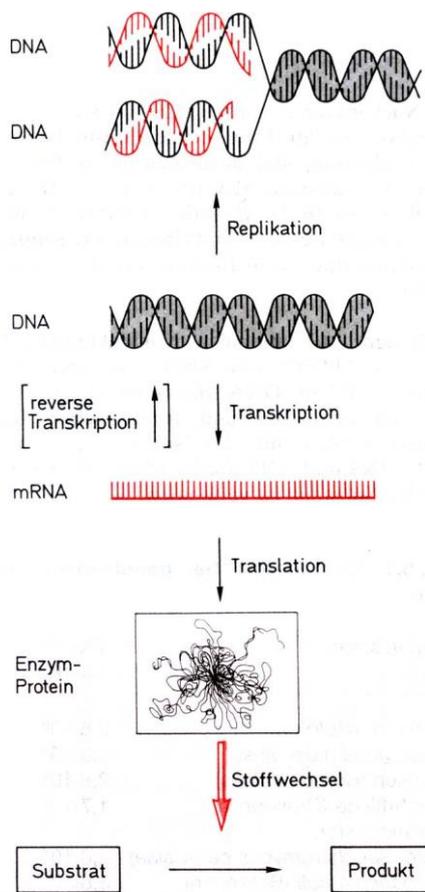
spermaceti: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$

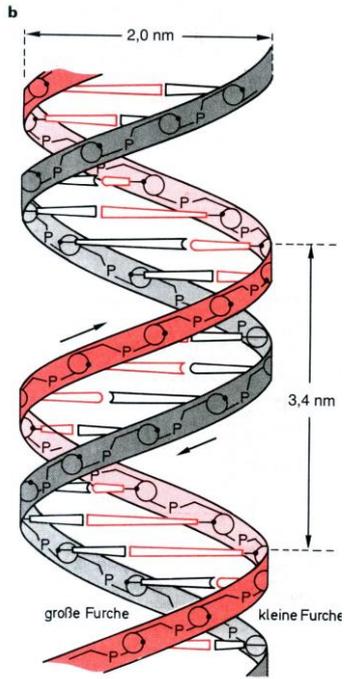
beeswax: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$

carnuba wax: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_{33}\text{CH}_3$

Nucleinsäuren, Purin-, Pyrimidinbasen, Nucleoside, Nucleotide, DNA, RNA



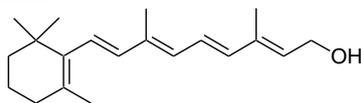




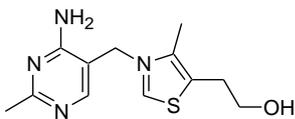
1. Base	2. Base				3. Base
	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	„Stop“	„Stop“	A
	Leu	Ser	„Stop“	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gin	Arg	A
	Leu	Pro	Gin	Arg	G
A	lie	Thr	Asn	Ser	U
	lie	Thr	Asn	Ser	C
	lie	Thr	Lys	Arg	A
	Met (Start)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

Vitamine, Alkaloide, Hormone, Antibiotika

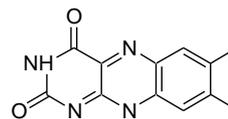
Vitamine



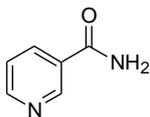
Vitamin A (Retinol)
Sehpigment, Immunsystem



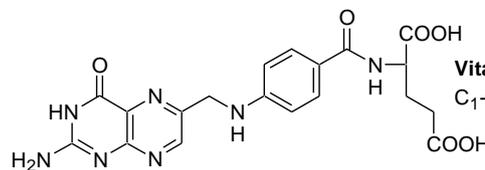
Vitamin B₁ (Thiamin)
Vorstufe für Coenzyme
Decarboxylasen



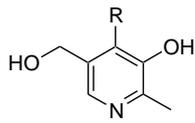
Vitamin B₂ (Riboflavin)
FAD für Oxidoreduktasen



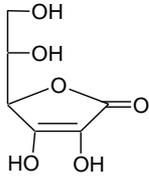
Vitamin B₃ (Nicotinamid)
NAD für Oxidoreduktasen



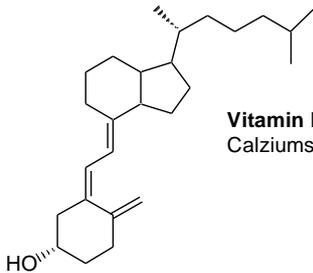
Vitamin B₄ (Folsäure)
C₁-Gruppentransfer



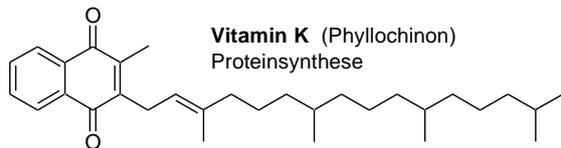
Vitamin B₆
 Aminosäurestoffwechsel
 R = CH₂OH Pyridoxol
 R = CHO Pyridoxal
 R = CH₂NH₂ Pyridoxamin



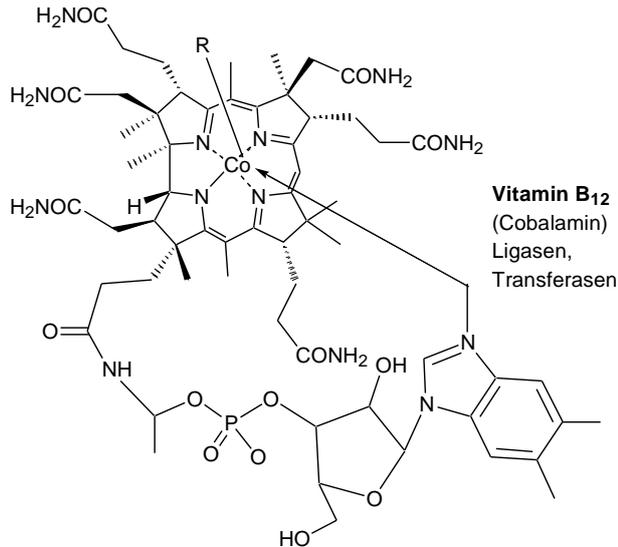
Vitamin C (Ascorbinsäure)
 Radikalfänger
 Immunsystem



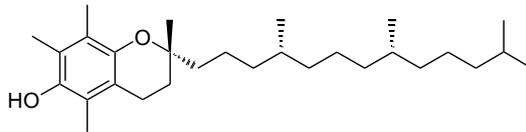
Vitamin D (Calciferol)
 Calciumstoffwechsel



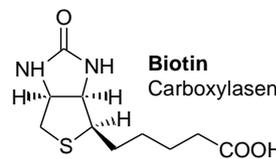
Vitamin K (Phyllochinon)
 Proteinsynthese



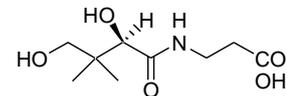
Vitamin B₁₂
 (Cobalamin)
 Ligasen,
 Transferasen



Vitamin E (Tocopherol)
 Antioxidans

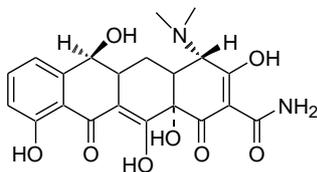


Biotin
 Carboxylasen

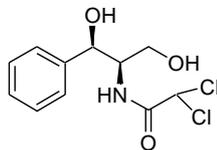


Pantoic acid
 Coenzym A

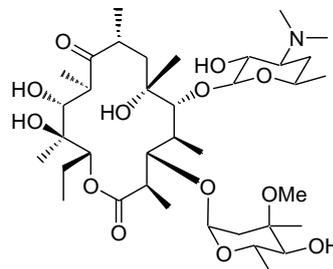
Antibiotika



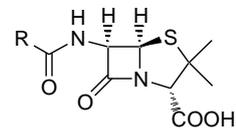
Tetracycline



Chloramphenicol



Erythromycin



Penicilline

Alkaloide

Wortbildung aus arabisch *al qualja*: „Pflanzenasche“ und griechisch *-oides*: „ähnlich“) sind natürlich vorkommende, chemisch heterogene, meist basische, stickstoffhaltige organische Verbindungen des Sekundärstoffwechsels, die auf den tierischen oder menschlichen Organismus wirken. Über 10000 verschiedene pflanzlichen, tierische oder von Mikroorganismen produzierte Substanzen werden dieser Stoffgruppe zugeordnet.

Einteilung nach chemischer Struktur

Die in der Literatur am häufigsten verwendete Einteilung der Alkaloide ist die Kategorisierung entsprechend ihrer chemischen Struktur. Namensgebend ist der Teil des Moleküls, der einen Stickstoff enthält.

Alkaloide mit heterocyclischem Stickstoff

Pyrrolidin-Alkaloide: z. B. Hygrin

Steroid-Alkaloide: z. B. Solanin

Pyridin-Alkaloide: z. B. Nicotin, Anabasin

Tropan-Alkaloide: z. B. Hyoscyamin, Scopolamin, Cocain

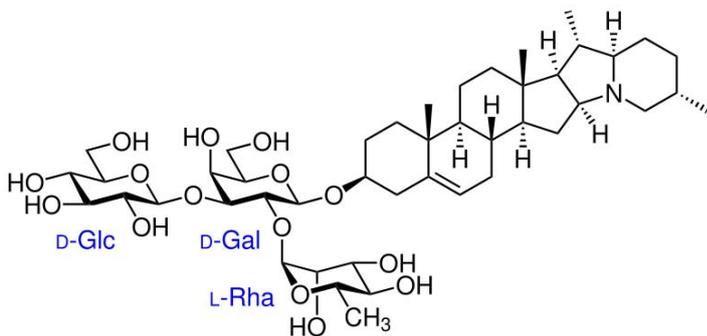
Chinolin-Alkaloide: z. B. Chinin, Chinidin

Isochinolin-Alkaloide: z. B. Morphin, Codein, Papaverin,
Berberin, Tubocurarin

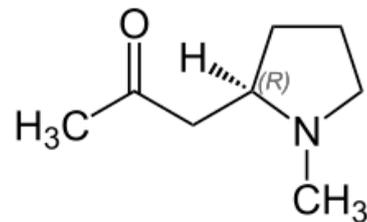
Indol-Alkaloide: z. B. Ajmalin, Ergotamin, Yohimbin, Reserpin,
Strychnin

Purin-Alkaloide: z. B. Coffein, Theophyllin, Theobromin

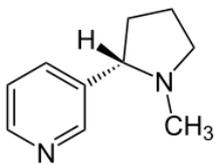
Alkaloide mit acyclischem Stickstoff: z. B. Ephedrin, Mescalin



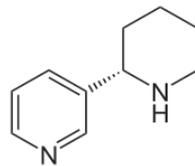
Solanin



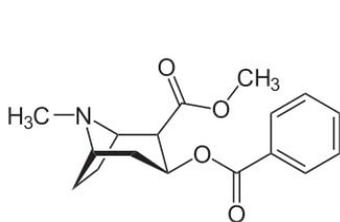
Hygrin



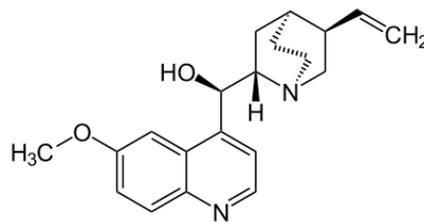
Nikotin



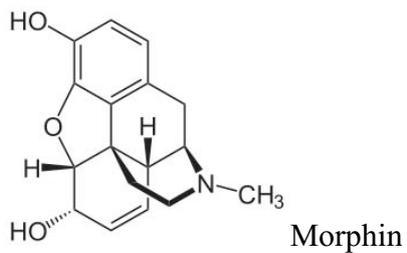
Anabasin



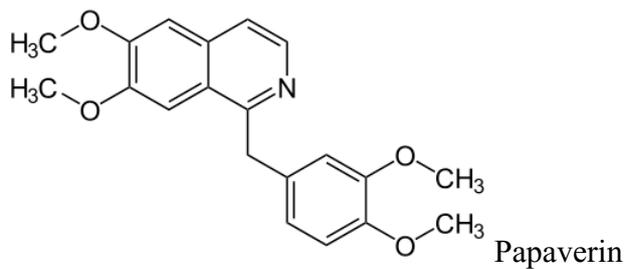
Cocain



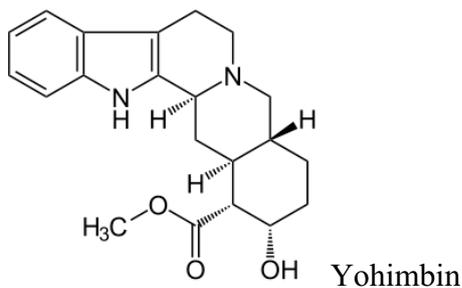
Chinin



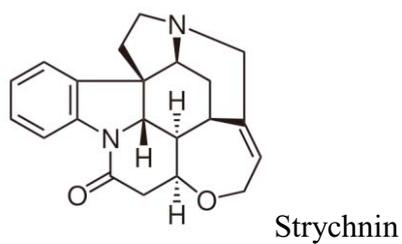
Morphin



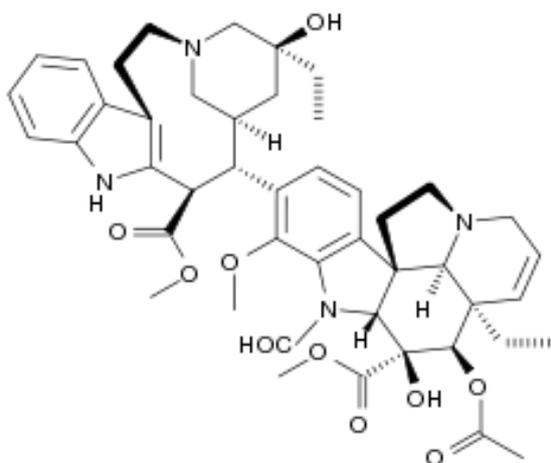
Papaverin



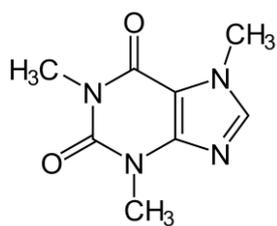
Yohimbin



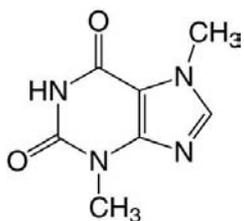
Strychnin



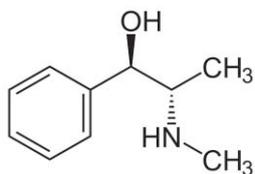
Vincristin



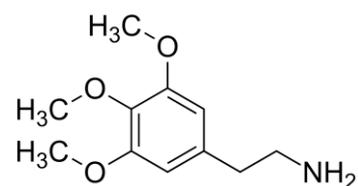
Coffein



Theobromin



Ephedrin



Mescalin