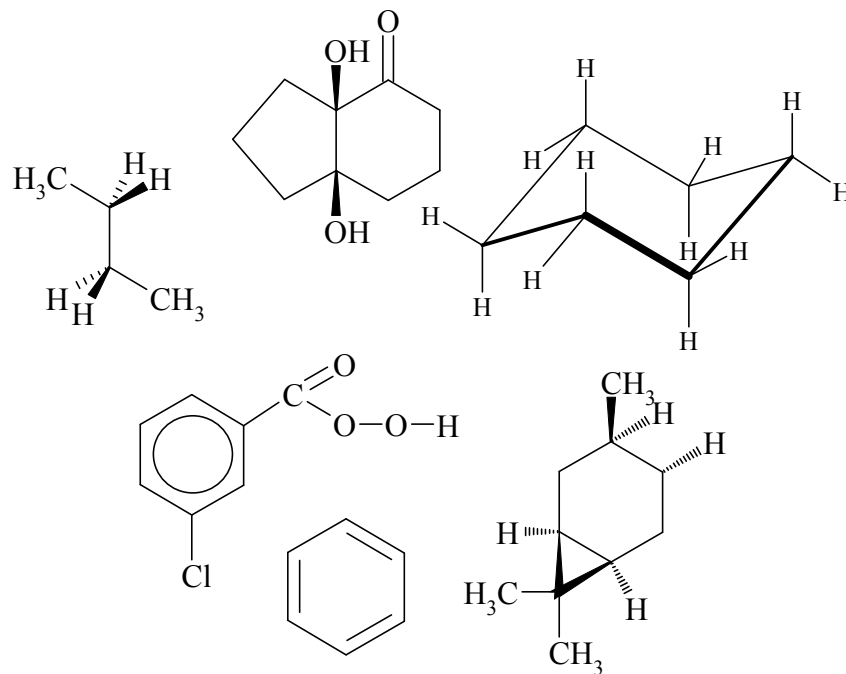


Prof. Martens
Vorlesung zu den
GRUNDLAGEN DER ORGANISCHEN CHEMIE
Wintersemester 2003 / 2004
Universität Oldenburg



Mitschrift verfasst von
Mika Nashan

Letzter Stand: 03. Juli 2004
1. korrigierte Fassung

Inhaltsverzeichnis

0. Vorbemerkungen	2
1. Einführung	3
1.1 Historische Entwicklungen	3
1.2 Allgemeine chemische Grundlagen	4
1.3 Stereochemie	6
2. Chemie der organischen Verbindungen	10
2.1 Alkane (Parafine)	10
2.2 Halogenalkane und Alkohole	16
2.3 Alkene	23
2.4 Hochmolekulare Stoffe (Makromoleküle)	44
2.5 Alkohole	49
2.6 Ether	58
2.7 Schwefelanaloga von Alkoholen und Ethern	60
2.8 Epoxide (Oxirane)	62
2.9 Alkine	65
2.10 Aromaten	68
2.11 Aldehyde & Ketone	79
2.12 Carbonsäuren und deren Derivate	91
2.13 Carbanionen I	101
2.14 Amine	103
2.15 Phenole	111
2.16 α – β ungesättigte Carbonylverbindungen	113
2.17 Carbanionen II	116
2.18 Zucker / Kohlenhydrate	120
2.19 Aminosäuren, Peptide und Proteine	123
A1 - Index	128

0. Vorbemerkungen

Folgende Mitschrift entstand im Verlauf der Vorlesung „Grundlagen der Organischen Chemie“, vorgetragen von Herrn Prof. Martens an der Universität Oldenburg im Wintersemester 2003 / 2004. Sie umfasst praktisch alle Tafelanschriften sowie einige von mir persönlich hinzugefügte Kommentare, die allerdings selten mehr als mündliche Erläuterungen seitens des Professors enthalten. In einigen Fällen habe ich mich zudem entschlossen, eng verwandte Absätze zusammenzufassen bzw. die Gliederung von der zeitlichen Abfolge in der Vorlesung abzukoppeln.

Obwohl ich bei der Digitalisierung auf einige Fehler in meiner handschriftlichen Abschrift aufmerksam wurde, können sich immer wieder einige Fehler eingeschlichen haben bzw. manches habe ich bestimmt auch wieder übersehen. Somit kann ich für die (absolute) Richtigkeit dieser Notizen keine Gewähr geben.

In Kooperation mit Herrn Prof. Martens habe ich diese Mitschrift durchgesehen und mehrmals korrigiert. An einigen Stellen wurden zudem kleine Veränderungen vorgenommen, die sich allerdings nicht auf den Inhalt auswirken.

Besonderer Dank gilt natürlich in aller erster Linie Herrn Prof. Martens für sein Engagement und der interessanten Gestaltung seiner Vorlesung, sowie für seine Mithilfe bei der Korrektur dieser Mitschrift. Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kommilitoninnen und Kommilitonen bedanken, die mich bei dieser Aufgabe unterstützten, indem sie ihrerseits mich auf Fehler aufmerksam machen oder auch meine Abwesenheit bei der Vorlesung durch ihre Mitschriften ermöglicht haben.

Bei der Erstellung der Mitschrift benutzte ich unter anderem ISISTM/Draw 2.5 von MDL.

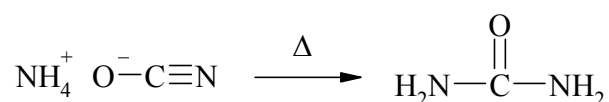
Mika Nashan,
im Juli 2004

1. Einführung

1.1 Historische Entwicklungen

Im 19. Jahrhundert beschreibt *Berzelius* die organischen Stoffe als nur durch die Natur erzeugbar, ermöglicht durch die sog. Lebenskraft („vis vitalis“). Die organische Chemie ist somit die Chemie der lebenden Materie.

1827 gelingt *Wöhler* die Harnstoffsynthese, und damit auch der Beweis, dass organische Stoffe sehr wohl chemisch herzustellen sind:



Heute versteht man unter der organischen Chemie die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, die neben Kohlenstoff auch noch aus weiteren Elementen wie H, O, N, P, S, Halogenen, usw. bestehen (können).

Unterschiede zwischen der Anorganischen Chemie (AC) und der Organischen Chemie (OC)

Anorganische Chemie	Organische Chemie
<ul style="list-style-type: none">• Anorganische Stoffe sind beständig gegenüber hohen Temperaturen• Meist erfolgen zwischen anorganischen Stoffen Ionenreaktionen, die deshalb recht schnell erfolgen	<ul style="list-style-type: none">• Organische Stoffe hingegen zersetzen sich bei Temperaturen über 300°C• Die Reaktionen sind meist langsamer Natur, und• der vorherrschende Bindungstyp ist der kovalente.

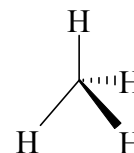
1.2 Allgemeine chemische Grundlagen

1.2.2 Hybridisierung des Kohlenstoffs

Das Element Kohlenstoff C weist 4 Valenzelektronen auf: ${}^{12}_6\text{C} : [\text{He}] \underbrace{2s^2 2p^2}_{4e^-}$

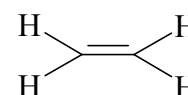
1. sp^3 - Hybridisierung

Das Kohlenstoffatom bildet hierbei mit seinen 4 Substituenten ein Tetraeder, wie er bei den Alkanen z.B. auftritt.



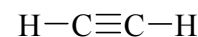
2. sp^2 - Hybridisierung

Es verbinden sich zwei p-Orbitale von zwei Kohlenstoffatomen zu einer π -Bindung, die zusammen mit der σ -Bindung eine planare Stellung ergibt. Dies ist z.B. bei Alkenen zu beobachten.

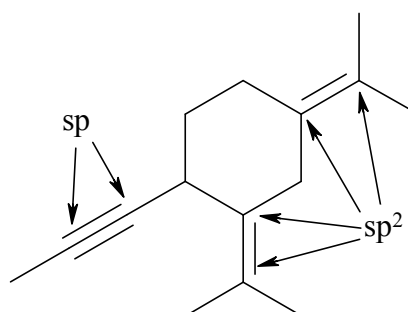


3. sp - Hybridisierung

Bei der sp -Hybridisierung binden sich jeweils zwei p-Orbitale pro C-Atom zu insgesamt zwei π -Bindungen, die zusammen eine lineare Koordination ergeben. Als Beispiel seien hier die Alkine zu nennen.



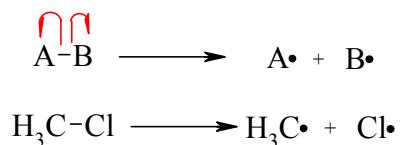
Beispiel:



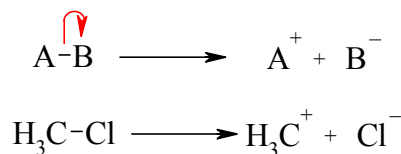
Alle weiteren Kohlenstoffatome sind sp^3 -hybridisiert.

1.2.3 Spaltung kovalenter Bindungen

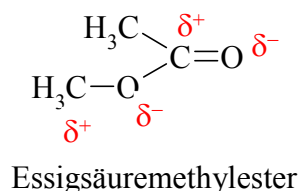
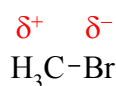
Homolyse



Heterolyse



1.2.4 Bindungspolarität



1.2.5 Isomerie

Isomere sind Verbindungen, die zwar dieselbe Summenformel besitzen, aber unterschiedlich aufgebaut sind, also sich in ihrer Strukturen unterscheiden. Bis auf die Ausnahme der Spiegelbildisomerie, sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften von isomeren Verbindungen verschieden.

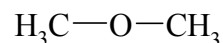
1. Strukturisomerie

Beispiel für die Summenformel C_2H_6O :



Ethanol

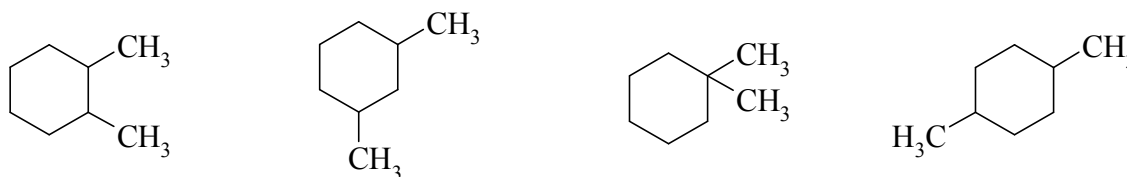
$K_p = 78\text{ °C}$



Dimethylester

$K_p = -24\text{ °C}$

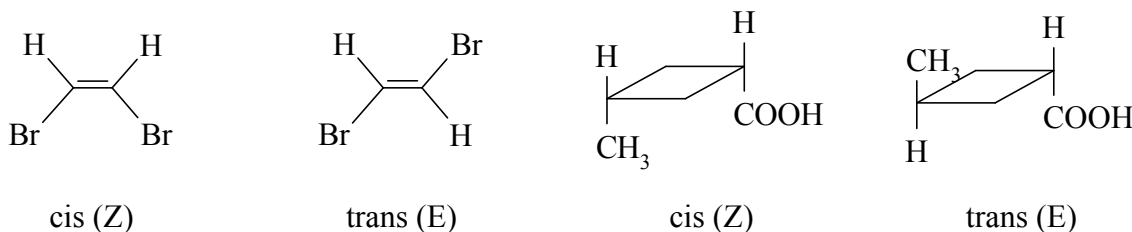
2. Stellungsisomerie



3. cis / trans – Isomerie (E / Z – Isomerie)

E = entgegen / Z = zusammen

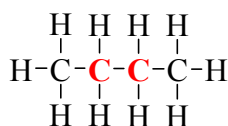
1,2 Dibromethen



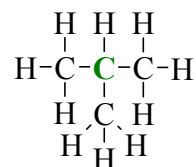
4. Spiegelbildisomerie

Hierbei gleichen sich alle physikalischen (z.B. Siede- und Schmelzpunkte, NMR-Spektrum uvm.) und chemischen Eigenschaften mit Ausnahme der *optischen Aktivität* (Drehung des polarisierten Lichtes) und den *physiologischen Eigenschaften*. (Siehe 1.3.1)

1.2.6 verschieden substituierte Kohlenstoffatome



Primäres C-Atom



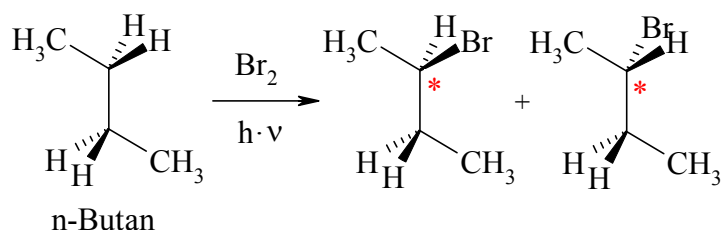
sekundäres C-Atom

tertiäres C-Atom

1.3 Stereochemie

1.3.1 Enantiomere

Bei folgender Reaktion entstehen zwei Produkte, die sich nur in ihrer räumlichen Struktur unterscheiden:



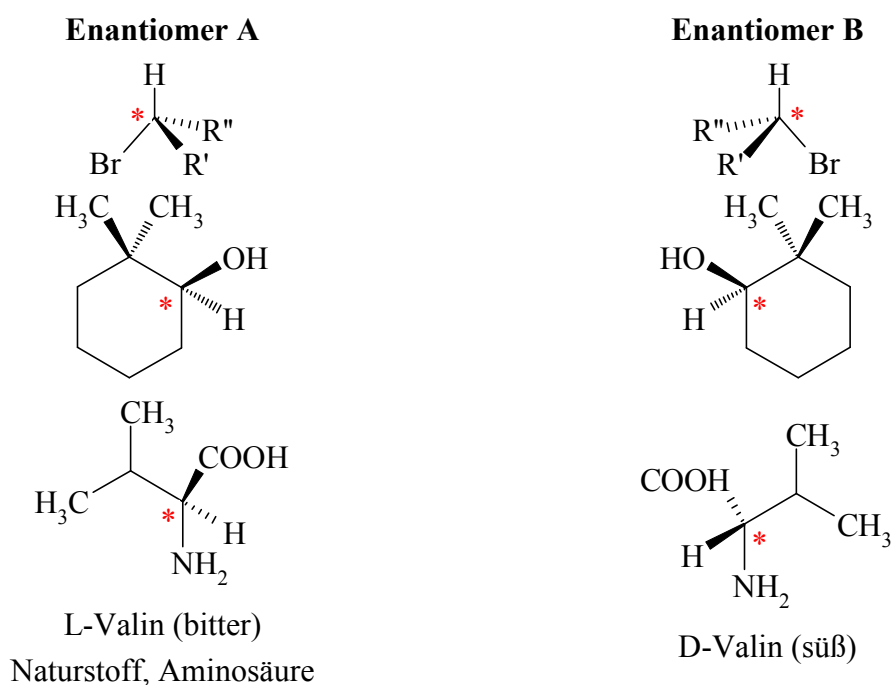
* C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten
(assymetrisches C-Atom, stereogenes Zentrum)

Die beiden Produkte entstehen im Verhältnis 1:1, und bilden als 1:1 Gemisch eines Enantiomerenpaares ein *Racemat*.

Enantiomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild, ähnlich wie rechte und linke Hand. Sie haben identische physikalische Eigenschaften mit Ausnahme der *optischen Aktivität*. D.h., sie drehen den Winkel des polarisierten Lichtes um denselben Betrag, aber in entgegengesetzter Richtung. Dreht das eine Enantiomer das Licht im Uhrzeigersinn, so bezeichnet man es als rechtsdrehend und wird (+)-Enantiomer genannt. Das andere linksdrehende Enantiomer nennt man dementsprechend (-)-Enantiomer.

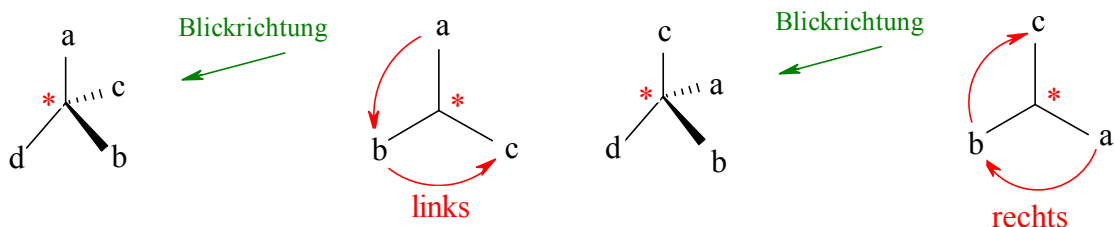
Auch das Verhalten in chemischen Reaktionen ist dasselbe, allerdings gilt dies nicht bei Reaktionen mit Stoffen, die ihrerseits Enantiomere sind, wodurch auch Unterschiede in den *physiologischen Eigenschaften*, wie im Geruch und Geschmack, bedingt werden.

1. Beispiele



2. R, S – Nomenklatur (CIP-Nomenklatur nach Cahn, Ingold und Prelog)

Mit den Substituenten a, b, c und d in absteigender Priorität ergibt sich folgendes Bild:



(S)-Konfiguration

Die Abfolge verläuft entgegen dem Uhrzeigersinn, also linksherum.

Sinister (lat.) = links

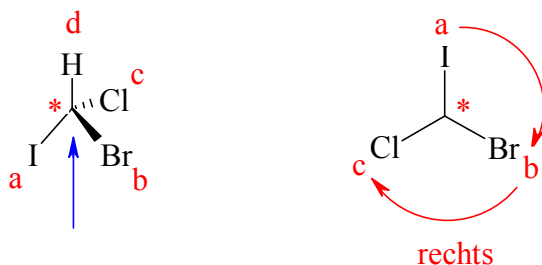
(R)-Konfiguration

Die Abfolge verläuft mit dem Uhrzeigersinn, also rechtsherum.

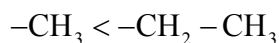
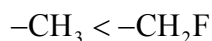
Rectus (lat.) = rechts

Festlegung der Prioritäten der Substituenten am stereogenen Zentrum:

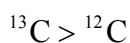
1. Regel Hohe Ordnungszahl vor niedriger Ordnungszahl



2. Regel Bei gleicher Ordnungszahl geht man die Kette entlang, bis ein Unterschied erkennbar wird.

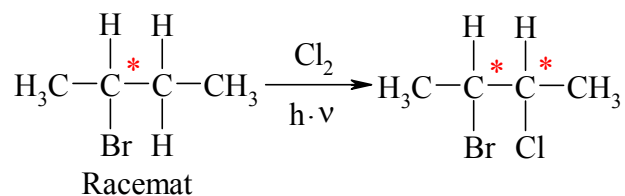


3. Regel ‚schwere‘ Isotope vor leichten:



1.3.2 Diastereomere

Diastereomere weisen neben einem stereogenen Zentrum noch mindestens ein weiteres auf:



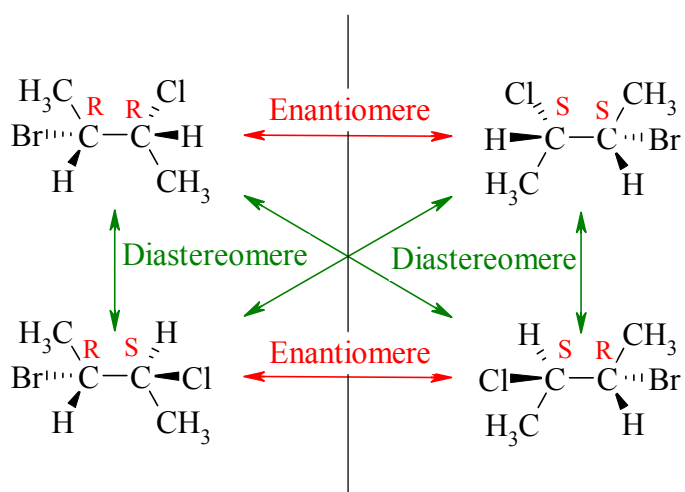
Aus dem Racemat mit seinen beiden Enantiomeren in der (R)- und der (S)-Konfiguration bilden sich bei Halogenierung also vier Stereoisomere in den Konfigurationen (R)-(R), (R)-(S), (S)-(R) und (S)-(S).

Diastereomere weisen unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften auf. Die Anzahl der Stereoisomere einer Verbindung berechnet sich mit der Formel:

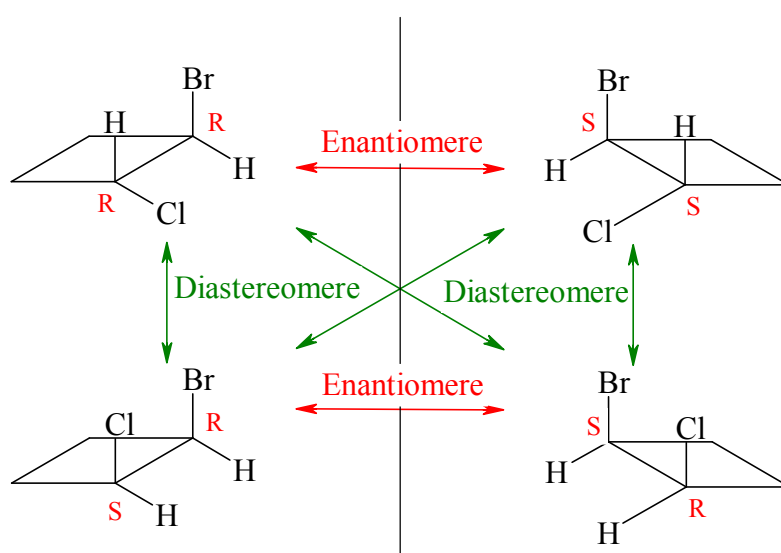
$$\Sigma_{\text{Stereoisomere}} = 2^n \quad n = \text{Anzahl der stereogenen Zentren}$$

1. Beispiele

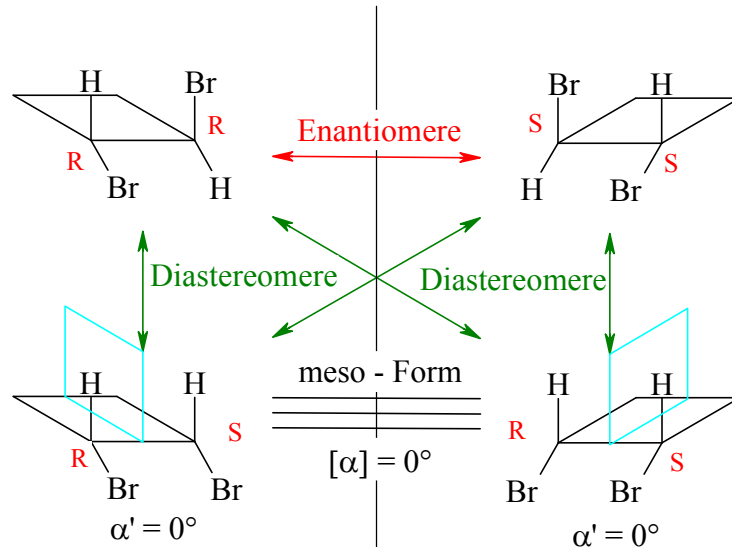
a)



b)

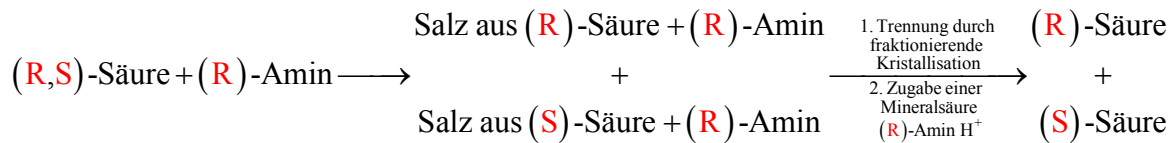


c)

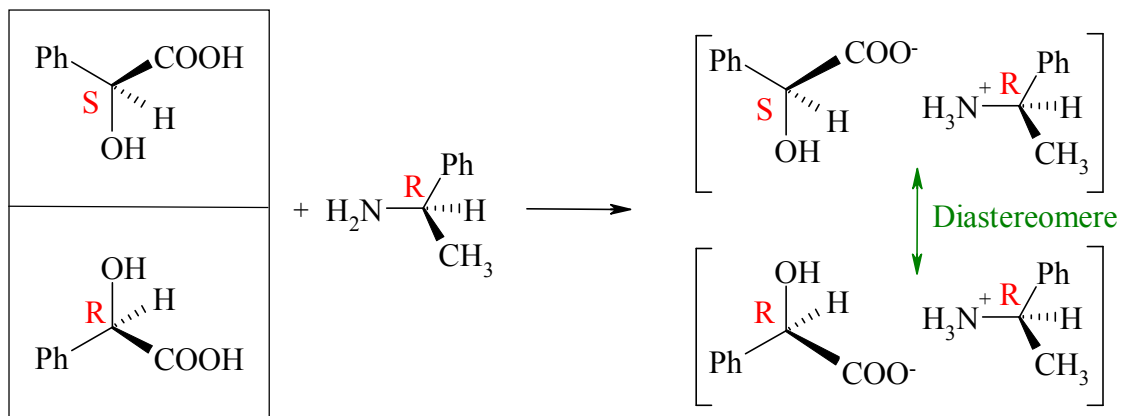


Die beiden unteren Moleküle besitzen eine innere Symmetrie, d.h. eine Spiegelachse. Sie sind daher nach außen optisch inaktiv, haben also einen spezifischen Drehwert $[\alpha] = 0$. So besitzen zwei gleich substituierte Moleküle mit zwei stereogenen Zentren nur 3 Stereoisomere.

2. Racematspaltung einer Säure

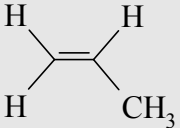
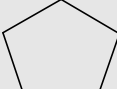
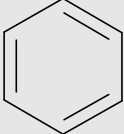


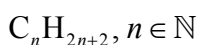
Beispiel:



Die entstehenden Salze sind Diastereomere und können dementsprechend mit chemischen und physikalischen Methoden getrennt werden.

2. Chemie der organischen Verbindungen

Kohlenwasserstoffe				
Aliphaten				Aromaten ¹
Alkane	Alkene	Alkine	Cycloaliphate	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$		
Propan	Propen	Propin	Cylopentan	Benzol



2.1 Alkane (Parafine)

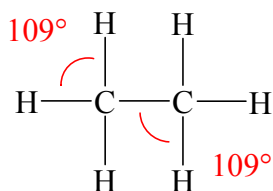
2.1.1 Beispiele

Summenformel	Alkan	Anzahl der Strukturisomeren
CH_4	Methan (Erdgas)	1
CH_3-CH_3	Ethan	1
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Propan	1
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	Butan	2
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	Pentan	3
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	Hexan	6
⋮	⋮	⋮
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	Oktan	18
⋮	⋮	⋮
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$	Eicosan	366.319

¹ Aus den Bezeichnungen Aliphaten und Aromaten leitet sich auch der Name eines bekannten Erdöllieferanten ab.

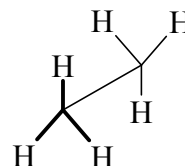
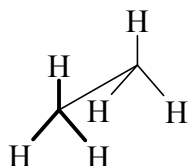
2.1.2 Beispiele zu Strukturisomeren

1. Ethan C_2H_6

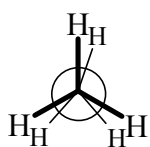


H_3C-CH_3
 σ -Bindung
 (frei drehbar)

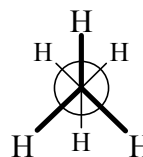
Sägeböckschreibweise



Newman-Projektion

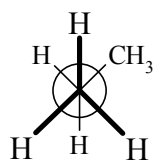


verdeckte Konformation
 (eclipsed)

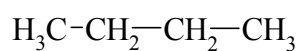


gestaffelte Konformation
 (staggered)

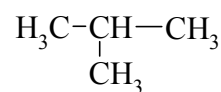
2. Propan C_3H_8



4. Butan C_4H_{10}

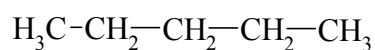


n-Butan
 (normal)
 $K_p = 0\text{ }^\circ C$

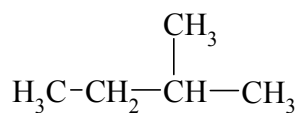


i-Butan
 (iso)
 $K_p = -12\text{ }^\circ C$

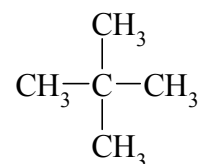
5. Pentan C_5H_{12}



n-Pentan

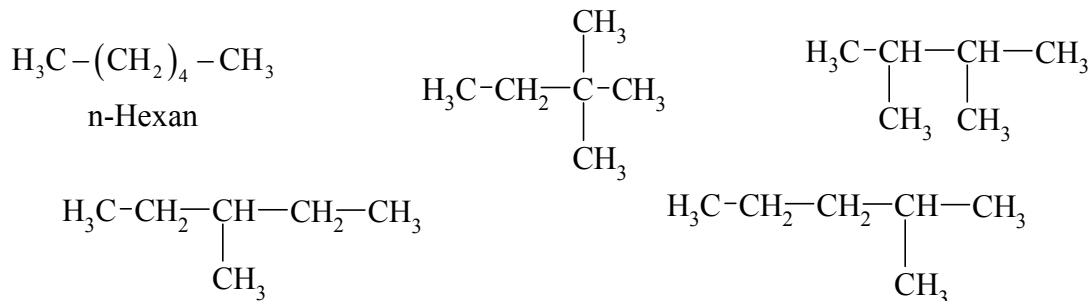


i-Pentan

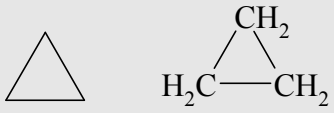

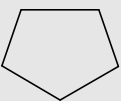
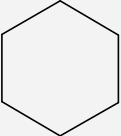
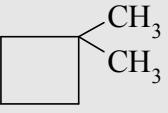
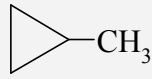


neo-Pentan

6. Hexan C₆H₁₄

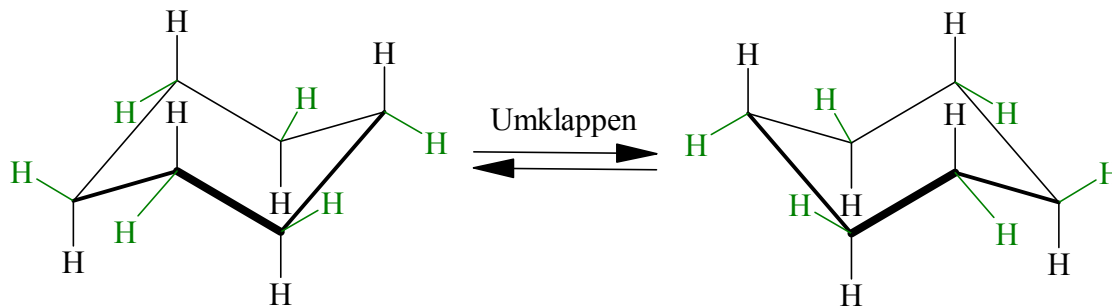


2.1.2 Cycloalkane

Struktur	Name
	Cyclopropan
	Cyclobutan
	Cyclopentan
	Cyclohexan
	1,1-Dimethylcyclobutan
	Methylcyclopropan

Darstellungen des Cyclohexans

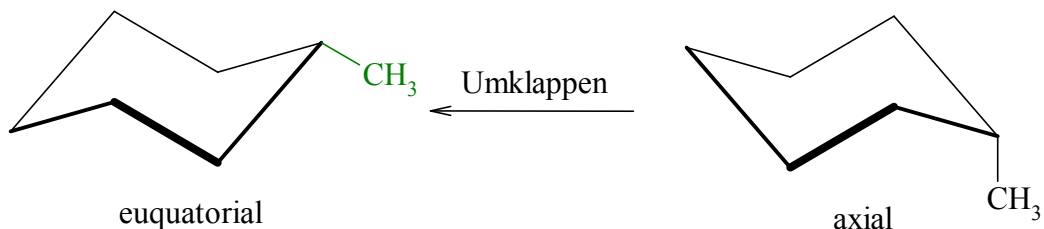
Sesselkonformationen



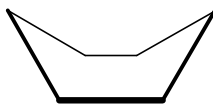
axiale H-Atome / equatoriale H-Atome

Beim Umklappen werden aus axialen (equatorialen) H-Atomen equatoriale (axiale) H-Atome.

Die equatoriale Stellung wird von (größeren) Substituenten bevorzugt:

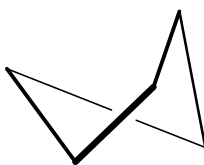


Wannenkonformation



(energiereicher)

Twistkonformation

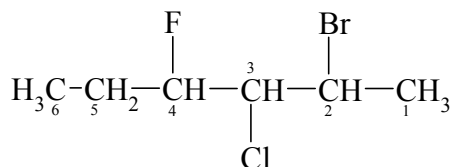


2.1.4 Nomenklatur nach UIPAC

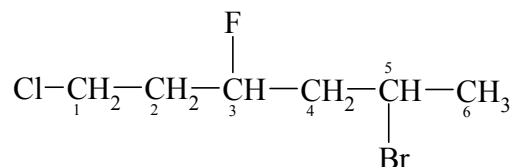
(International Union of Pure and Applied Chemistry)

Alkan	Alkylrest	Beispiel
Methan	Methyl	$\text{CH}_3 - \text{Br}$ (Mono-) Brommethan
Ethan	Ethyl	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ Ethanol
n-Propan	n-Propyl	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{Cl}$ (1-) Chlorpropan
i-Propan	i-Propyl	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 2-Chlorpropan
Butan	Butyl	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{SH}$ (Butanthiol)

Beispiele zur Nomenklatur:



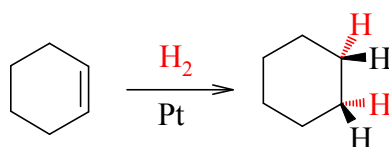
2-Brom-3-chlor-4-fluorohexan



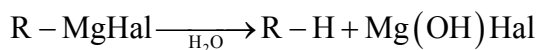
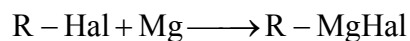
5-Brom-1-chlor-3-fluorohexan

2.1.5 Labormethoden zur Alkansynthese

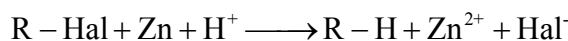
1. Hydrierung von Alkenen



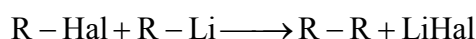
2. Hydrolyse von Grignard-Verbindungen



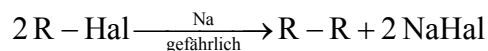
3. Reduktion mit naszierendem Wasserstoff



4. Reaktion mit Organometallverbindungen



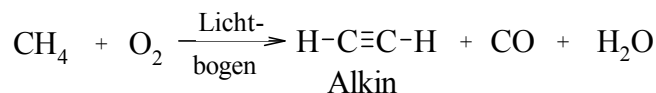
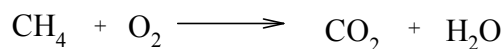
5. Wurtz-Synthese



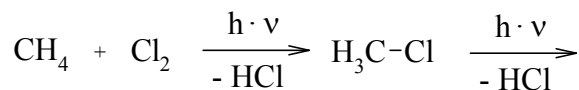
2.1.6 Reaktionen der Alkane

Die Alkane sind im Allgemeinen reaktionsträge.

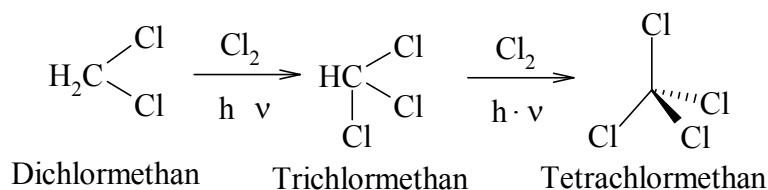
1. Verbrennungsreaktion (wichtigste Reaktion)



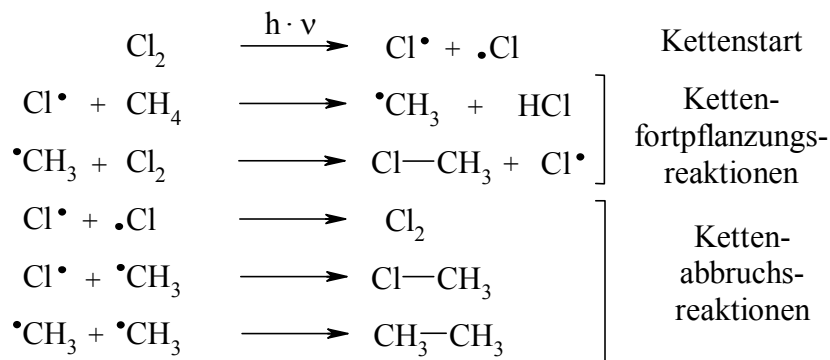
2. Photochlorierung von Methan



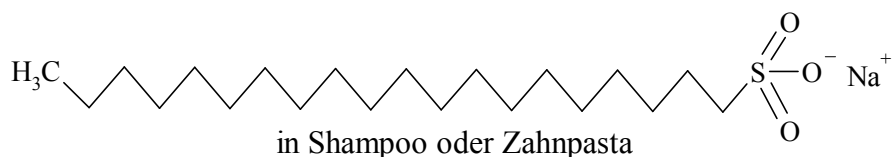
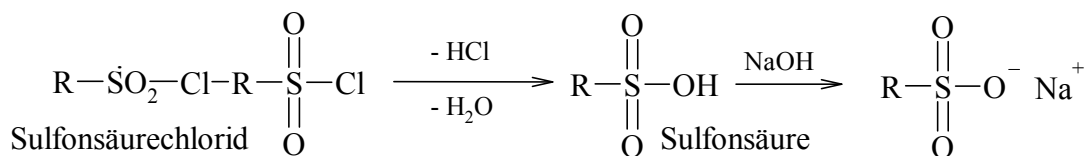
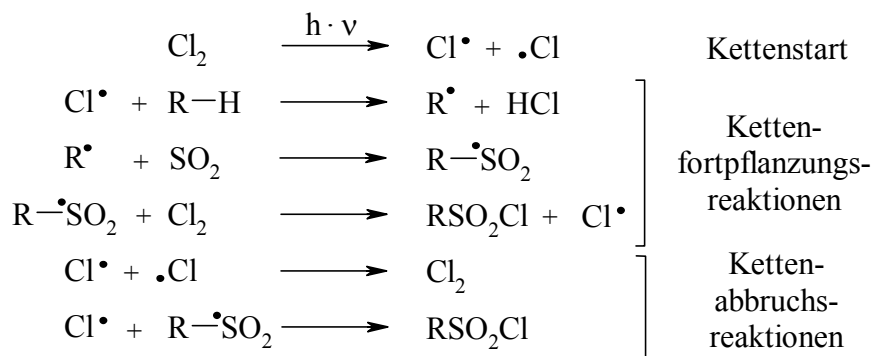
Monochlormethan



Es folgt der Reaktionsmechanismus der *Radikalkettenreaktion*:



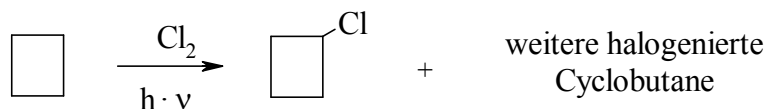
3. Sulfochlorierung mit $\text{Cl}_2 / \text{SO}_2$



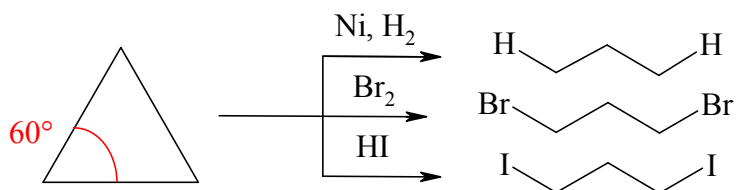
2.1.7 Reaktionen der Cycloalkane

Die Reaktionen der Cycloalkane ähneln denen der kettenförmigen Alkane.

1. Photohalogenierung

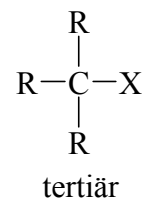
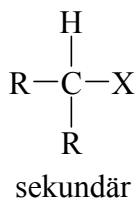
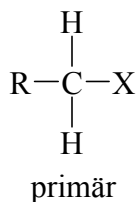


2. Besondere Reaktionen des Cyclopropan



Das Cyclopropan ist deshalb so reaktiv, weil der Bindungswinkel C-C 60° beträgt, und somit stark von dem idealen Bindungswinkel im Tetraeder von 109° abweicht. Daraus resultiert eine recht hohe Ringspannung.

2.2 Halogenalkane und Alkohole



2.2.1 Beispiele

1. Halogenalkane

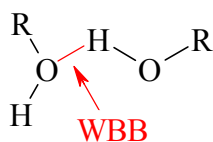
$\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$	CCl_4
Dichlormethan	Tetrachlormethan

2. Alkohole

CH_3-OH	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Methanol	Ethanol	n-Propanol (Propan-1-ol)	i-Propanol (Propan-2-ol)

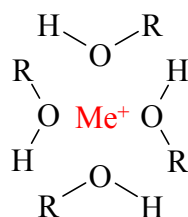
2.2.2 Eigenschaften der Alkohole

1. Wasserstoffbrückenbindungen

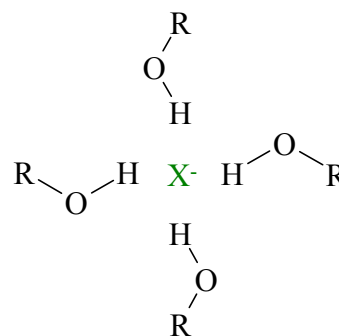


Alkohole weisen aufgrund der sich bildenden Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) relativ hohe Siedepunkte auf.

2. Solvatisierung von Ionen



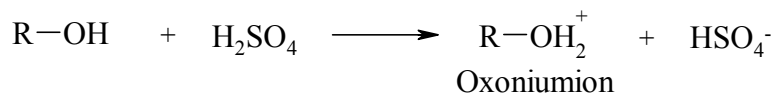
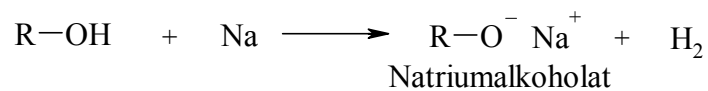
Kationen



Anionen

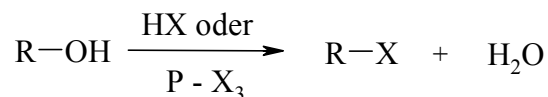
Aufgrund dieser Eigenschaften vermögen die Alkohole Ionen zu solvatisieren.

3. Alkohole als Säuren und Basen

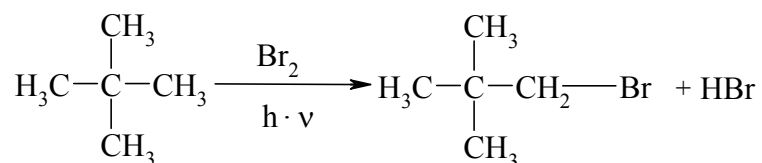
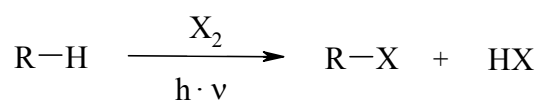


2.2.3 Synthese von Halogenalkanen

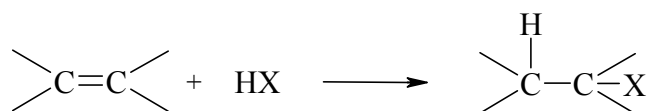
1. aus Alkoholen



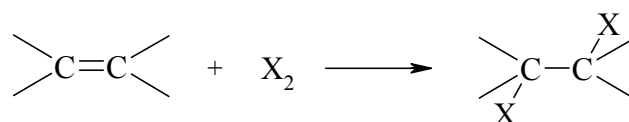
2. Photohalogenierung



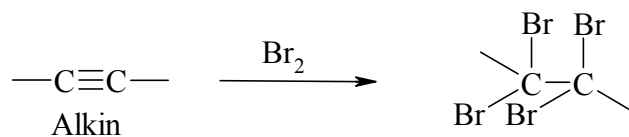
3. Addition von H-X an Alkene



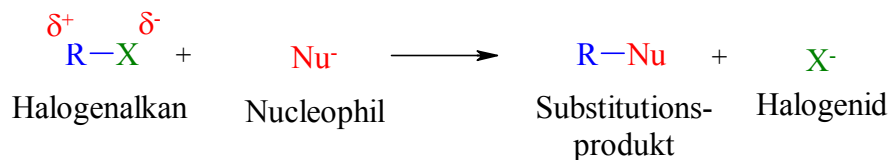
4. Addition von Halogenen



5. Addition von Halogenen an Alkine



2.2.4 Nucleophile Substitution



Halogenalkan	+	Nucleophil	→	Substitutionsprodukt	+	Abgangsgruppe
R-X	+	Nu ⁻	→	R-Nu	+	X ⁻
R-X	+	HO ⁻	→	R-OH	+	X ⁻
R-X	+	R'O ⁻	→	R-O-R' (Ether)	+	X ⁻
R-X	+	R'≡C ⁻ (Acetylit)	→	R-C≡R' (Alkin)	+	X ⁻
R-X	+	$\delta^- \quad \delta^+$ R'-Li	→	R-R (Alkan)	+	X ⁻
R-X	+	N≡C ⁻	→	R-C≡N (Nitril)	+	X ⁻
R-X	+	NH ₃	→	R-NH ₂ (Amin)	+	H ⁺ + X ⁻ + Nebenprodukte
R-X	+	HNR' ₂	→	R-NR' ₂	+	H ⁺ + X ⁻
R-X	+	P(Ph) ₃ Triphenylphosphan	→	R- ⁺ P(Ph) ₃ (Phosphoniumsalz)	+	X ⁻
R-X	+	HS ⁻	→	R-SH (Thioalkohol, Mercaptan)	+	X ⁻
R-X	+	⁻ SR' (Thiolat)	→	R-S-R' (Sulfid)	+	X ⁻
R-X	+	H-Ar ²	$\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$	R-Ar	+	H ⁺ + X ⁻
R-X	+	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}^- - \text{C} - \text{R}' \end{array}$	→	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{O} - \text{C} - \text{R}' \end{array}$ (Ester)	+	X ⁻
R-X	+	$\begin{array}{c} \text{COOR}' \\ \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \\ \text{COOR}'' \end{array}$	→	$\begin{array}{c} \text{COOR}' \\ \diagdown \\ \text{R} - \text{CH} \\ \diagup \\ \text{COOR}'' \end{array}$	+	X ⁻

² Ar = Aromat

1. S_N^2 - Mechanismus

Beispiel:

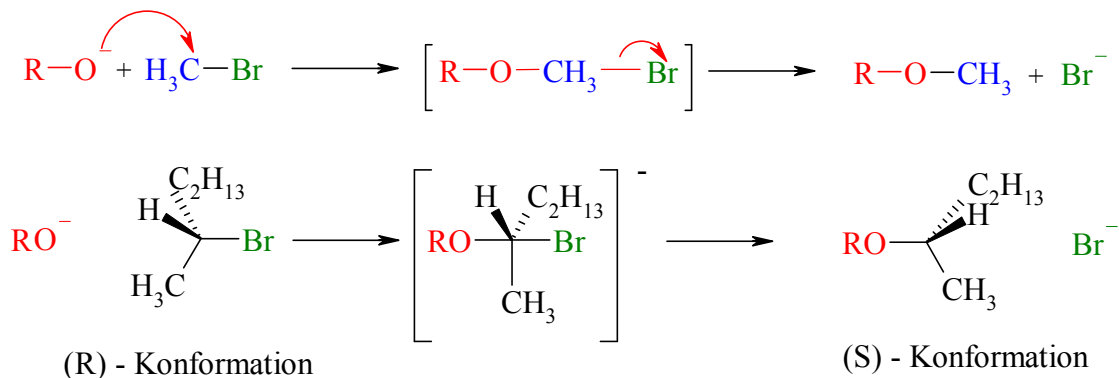


Kinetik:

(Reaktionskinetik 2. Ordnung)

$$\text{RG} = K \cdot [\text{CH}_3 - \text{Br}] \cdot [\text{-OR}]$$

Mechanismus:

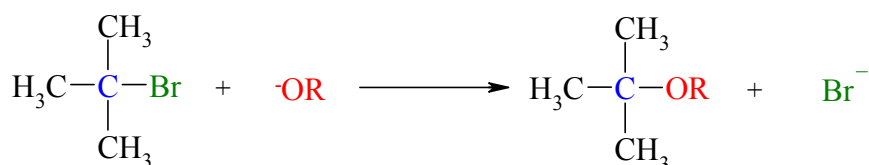


Walden'sche Umkehr (Regenschirmmechanismus)

Man spricht hierbei von einer *vollständigen Inversion der Konfiguration*. Demzufolge verlaufen S_N^2 -Reaktionen *stereospezifisch* ab, d.h., ein reines Stereoisomer reagiert zu einem reinen Stereoisomer mit der entgegengesetzten Konfiguration.

2. S_N^1 - Mechanismus

Beispiel:

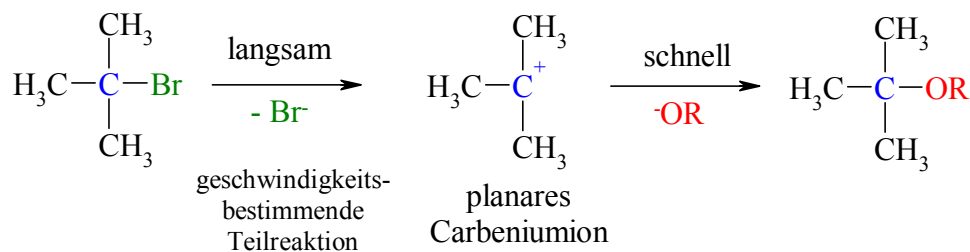


Kinetik:

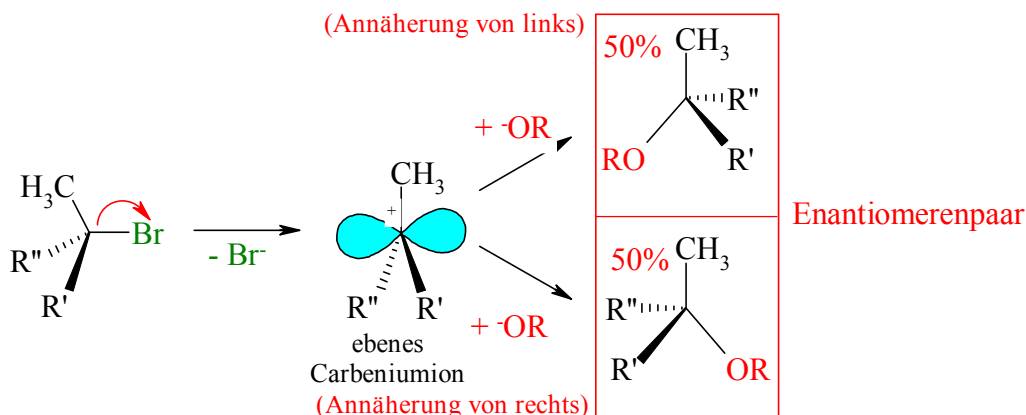
(Reaktionskinetik 1. Ordnung)

$$\text{RG} = K \cdot \left[\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Br} \right]$$

Mechanismus:



Die S_N^1 - Reaktion verläuft nicht stereospezifisch und liefert als Produkte immer Racemate:

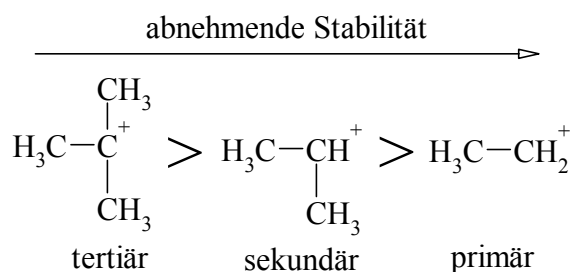


3. Konkurrenz zwischen S_N^1 und S_N^2

Es stellt sich nun die Frage, wann welcher Mechanismus auftritt.

Einfluss des Halogenalkans

Bei tertiären Halogenalkanen wird der S_N^1 - Mechanismus bevorzugt, während bei primären der S_N^2 -Mechanismus auftritt. Bei sekundären Halogenalkanen können sowohl S_N^1 als auch S_N^2 vorkommen. Entscheidend ist die Stabilität der zwischenzeitlich entstehenden positiv geladenen Carbeniumionen:



Verantwortlich hierfür ist der (+)-*I-Effekt* (Elektronenspendender, d.h. positiv induktiver Effekt), bei dem die Methylgruppen wie auch andere Alkylgruppen stabilisierend auf das betroffene C-Atom wirken. Darüber hinaus sind manche Carbeniumion zusätzlich mesomeriestabilisiert, die im Vergleich zu anderen noch stabiler sind.

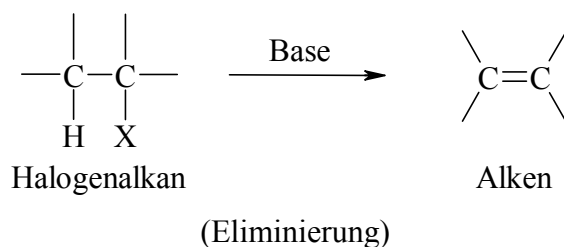
Einfluss des Lösungsmittels

Aufgrund der starken Dipolwirkung begünstigen polare Lösungsmittel einen Ablauf nach S_N^1 , indem die negativ geladenen Pole der Lösungsmittelmoleküle das positiv geladene Carbeniumion stabilisieren.

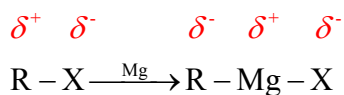
Unpolare Lösungsmittel hingegen führen zu Reaktionsabläufen nach S_N^2 .

2.2.5 Reaktionen der Halogenalkane

1. Abspaltung von H-X

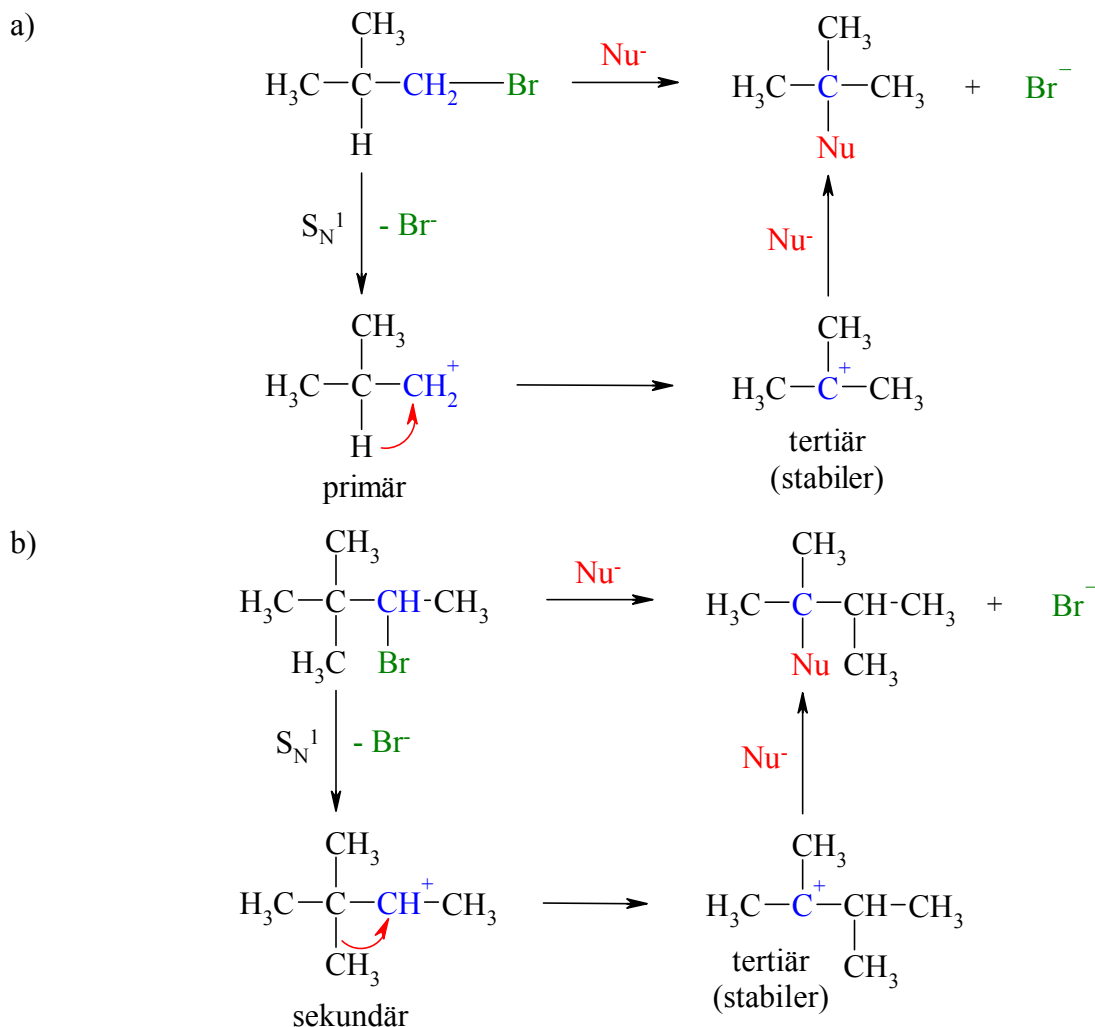


2. Bildung von Grignard-Verbindungen

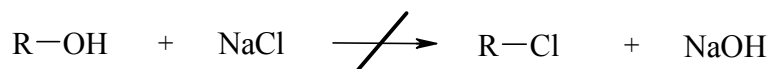
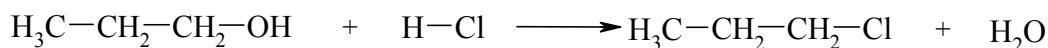
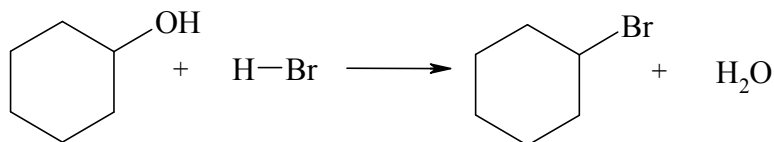
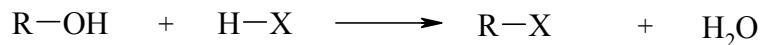


Ersichtlich an den Partialladungen erfolgt eine Umpolung, bei der sich die Vorzeichen der Ladungsverteilung ändern.

3. Umlagerung von Carbeniumionen

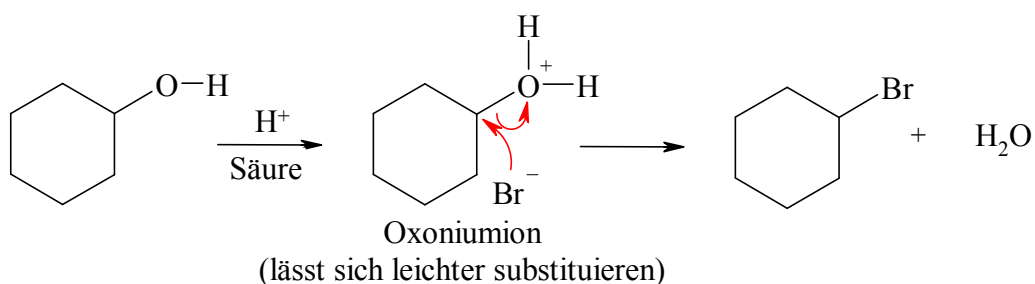


4. Reaktionen zwischen Alkoholen und Halogenalkanen



nicht direkt möglich, da sich OH-Gruppen nur schlecht substituieren lassen

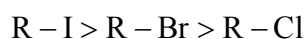
Reaktionsmechanismus:



5. Analyse der Halogenalkane

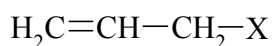


Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Halogenalkan und dessen Struktur abhängig:

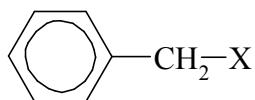


tertiäres > sekundäres > primäres Halogenalkan

Folgende Verbindungen sind besonders reaktiv:

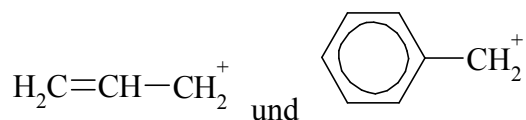


Allylhalogenid



Benzylhalogenid

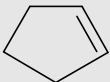
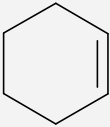
Der Grund für die erhöhte Reaktivität liegt darin, dass die bei Halogenidabspaltung entstehenden Carbanionen



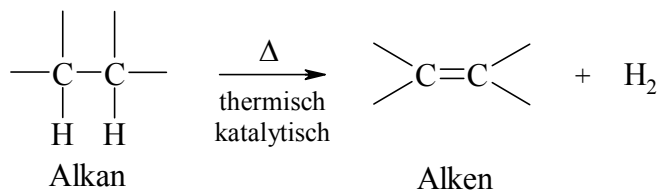
mesomeriestabilisiert sind damit stabiler sind als z.B. Carbanionen, die sich aus tertiären Halogenalkanen gebildet haben.

2.3 Alkene

2.3.1 Beispiele

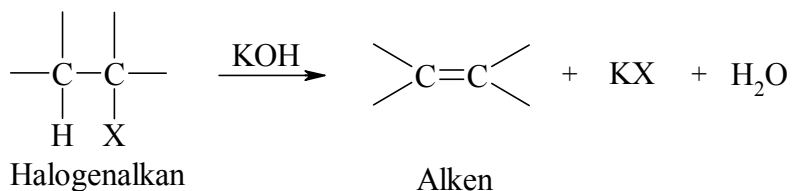
Strukturformel	Name (und weitere Verwendung)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Ethen (Ethylen \rightarrow Polyethylen PE)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Propen (Propylen \rightarrow Polypropylen PP)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	cis-2-Buten
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \end{array}$	trans-2-Buten
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-Buten
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Isobuten
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Butadien
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	Isopren 2-Methyl-1,3-butadien (\rightarrow Terpene, Terpentin, Steroide)
	Cyclopenten
	Cyclohexen
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Chlorethen, Vinylchlorid (\rightarrow Polyvinylchlorid PVC)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$	Allylbromid
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Allylalkohol

2.3.2 Industrielle Herstellung von Alkenen

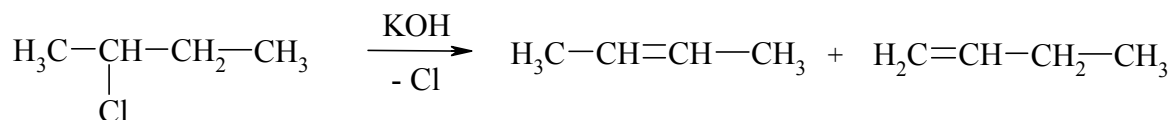


2.3.3 Laborverfahren zur Synthese von Alkenen

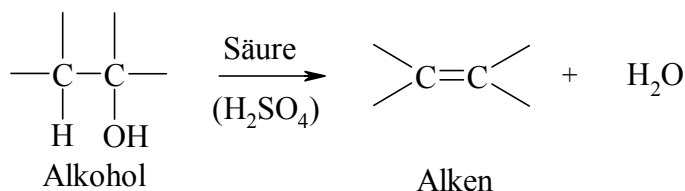
1. Abspaltung von Halogenwasserstoff



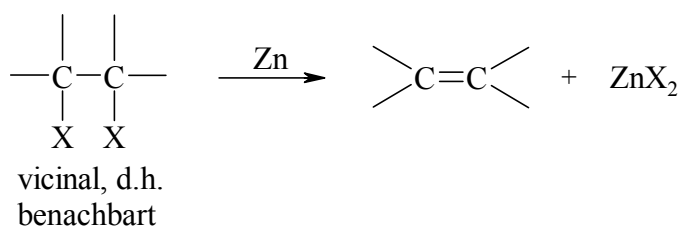
Beispiel



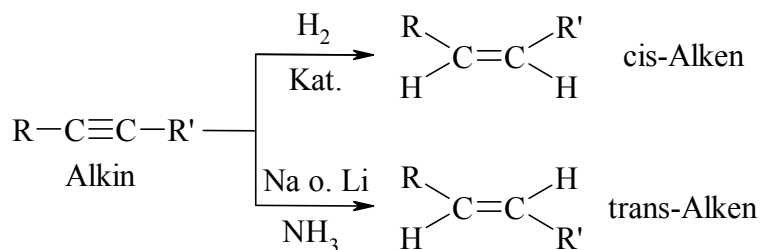
2. Wasserabspaltung aus Alkoholen



3. Abspaltung von Halogenen aus vicinalen Dihalogenen



4. Reduktion von Alkinen

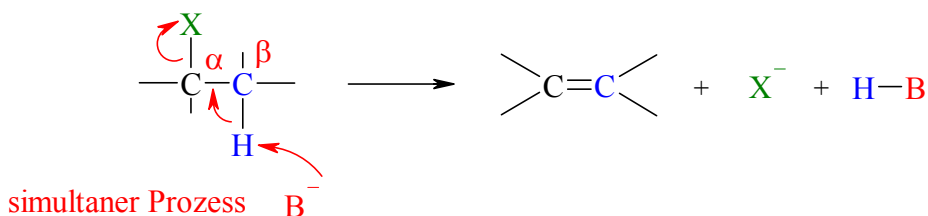


5. Wittig-Reaktion

später in VL (siehe 2.11.4.8)

2.3.4 Eliminierungsreaktionen

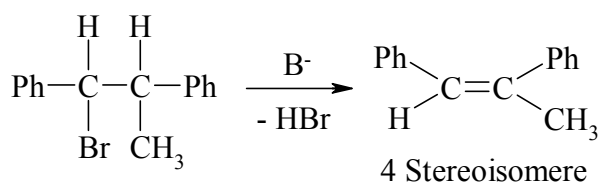
1. E_2 – Mechanismus (detaillierte Darstellung) (zu 2.3.3.1)



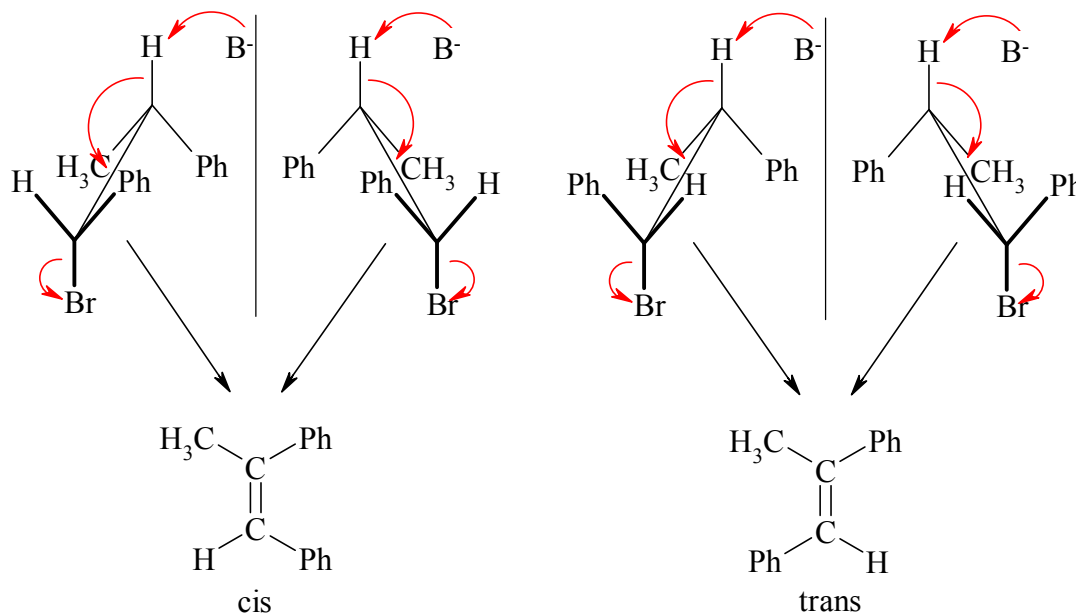
Kinetik zweiter Ordnung: $RG = K \cdot [\text{Halogenalkan}] \cdot [B^-]$

Eliminierungsreaktionen konkurrieren mit Substitutionsreaktionen, da die Base B^- ($B \in \{OH^-, \dots\}$) neben dem H-Atom auch natürlich am halogenierten C-Atom angreifen kann.

Stereochemie der E_2 – Eliminierung

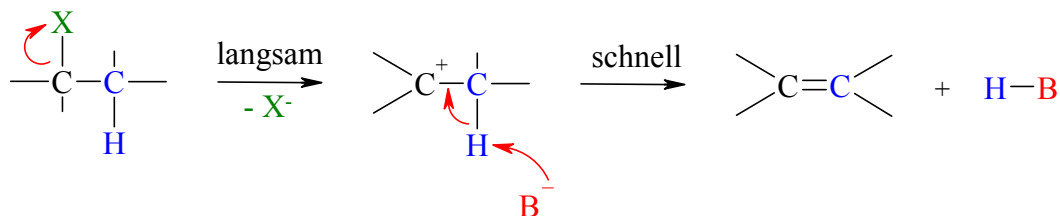


In der Sägebockschreibweise ergeben sich die vier Stereoisomere wie folgt:



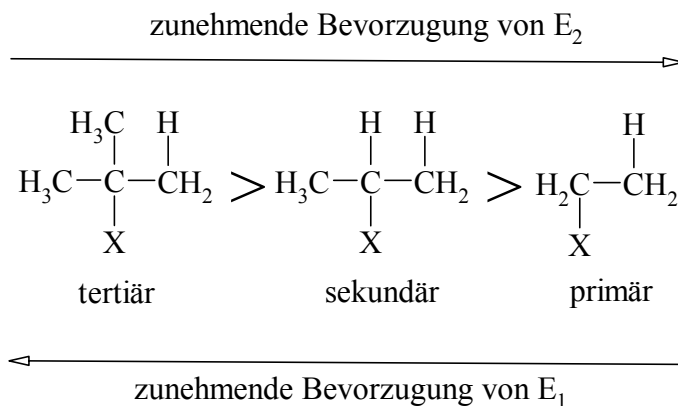
H und Br müssen *antiperiplanar* vorliegen, d.h. sie stehen sich in einer Ebene gegenüber.

2. E_1 – Mechanismus (detaillierte Darstellung) (zu 2.3.3.1)



Kinetik erster Ordnung: $RG = K \cdot [\text{Halogenalkan}]$

3. Möglichkeiten zur Fallunterscheidung zwischen E_1 und E_2

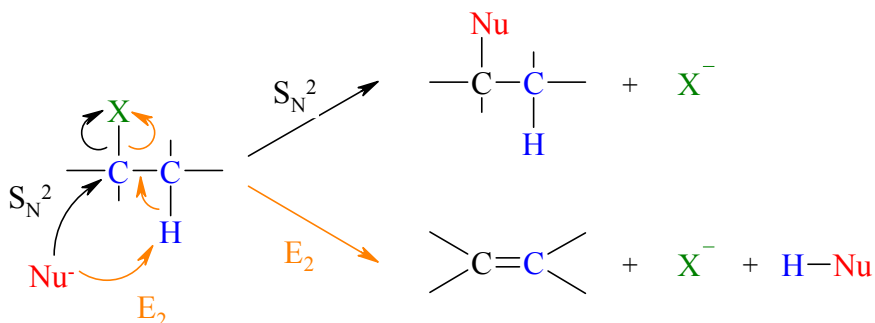


4. Konkurrenz zwischen Eliminierung und Substitution

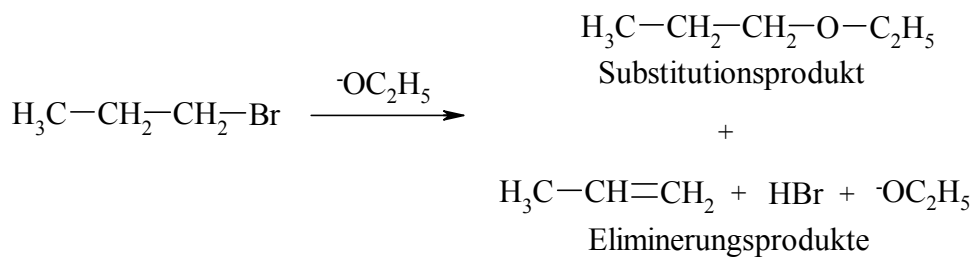
Halogenalkan	Substitution		Eliminierung	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (primär)	91%	Sterische Hinderung ³ nimmt zu	9%	Stabilität der Carbeniumionen nimmt zu
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ (sekundär)	20%		80%	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (tertiär)	3%		97%	
Halogenalkan	Substitution		Eliminierung	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	99%	Sterische Hinderung ¹ nimmt zu	1%	Stabilität der Carbeniumionen nimmt zu
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	91%		9%	
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	40%		60%	

³ Geometrie der Reste behindert eine Annäherung

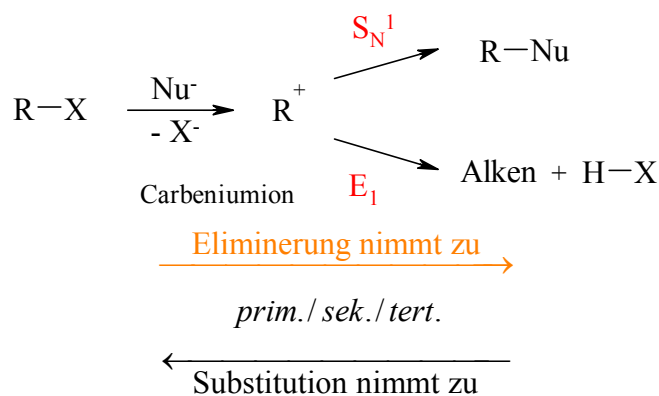
a) Vergleich E₂ gegen S_N²



Beispiel:



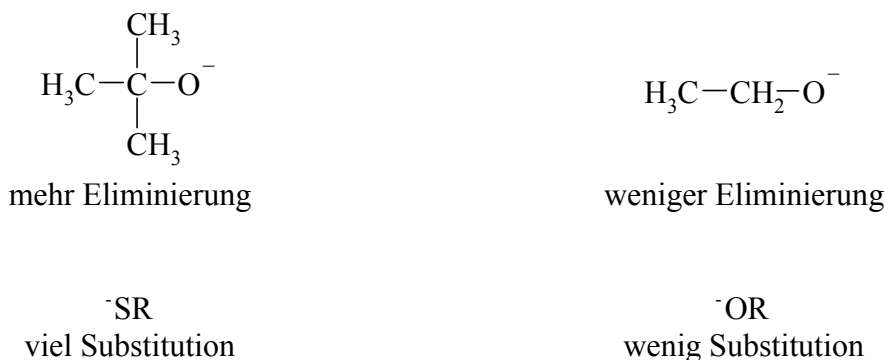
b) Vergleich E₁ gegen S_N¹



c) Abhängigkeit vom Lösungsmittel

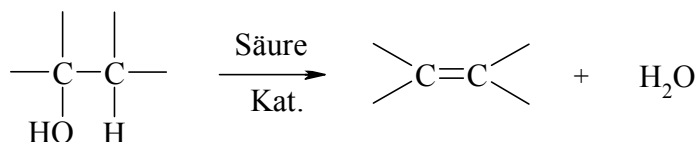
Während polare Lösungsmittel sowie niedrige Reaktionstemperaturen die Substitution begünstigen, führen unpolare Lösungsmittel und / oder hohe Reaktionstemperaturen zu einem vermehrten Auftreten der Eliminierung.

d) Abhängigkeit vom Nucleophil



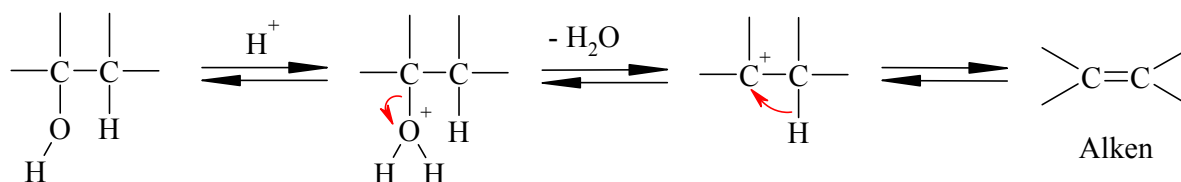
Sterisch gehinderte Nucleophile gehen bevorzugt Eliminierungsreaktionen ein.

2.3.5 Dehydratisierung von Alkoholen (1,2 – Eliminierung von H₂O)



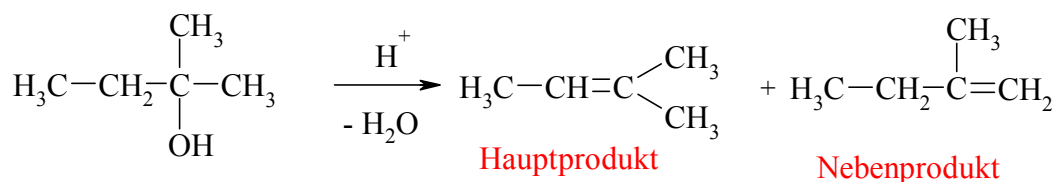
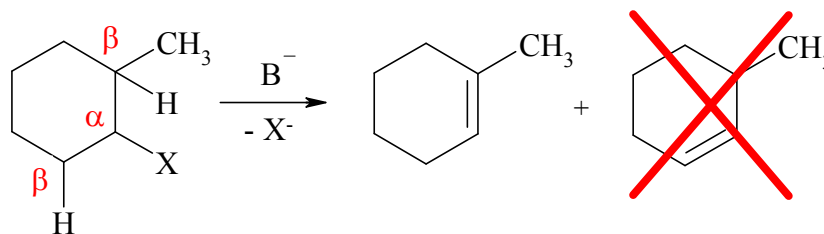
Die Dehydratisierungsneigung nimmt mit in der Reihenfolge primärer, sekundärer, tertiärer Alkohol ab.

Mechanismus



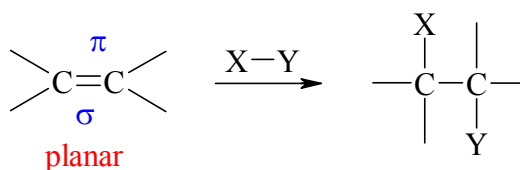
2.3.6 Saytzeff-Regel

Bei zwei β-C-Atomen wird bevorzugt das höher substituierte Alken entstehen.



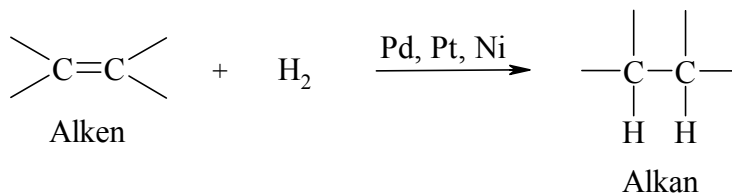
2.3.7 Reaktionen der Alkene

Generell sind Alkene reaktionsfreudiger als die Alkane.

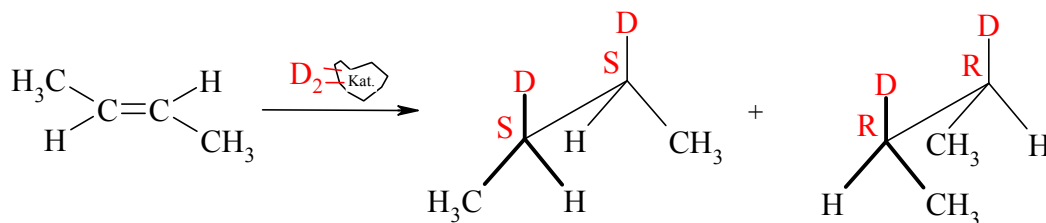
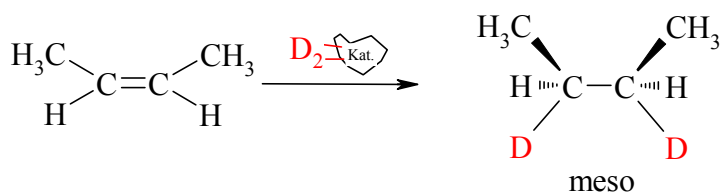
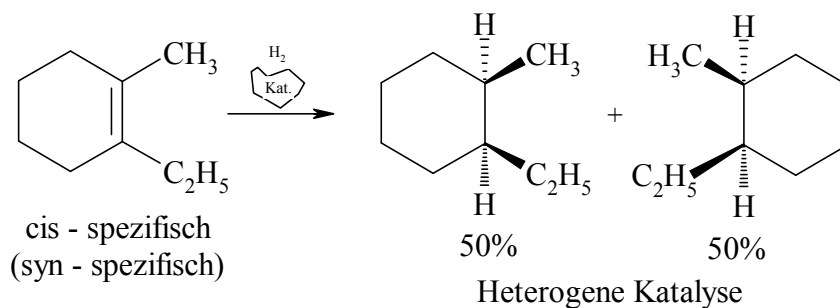
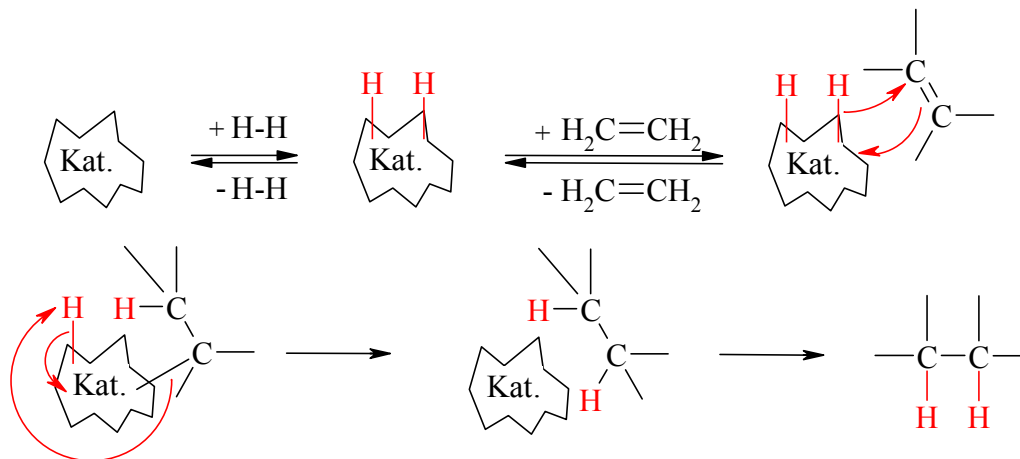


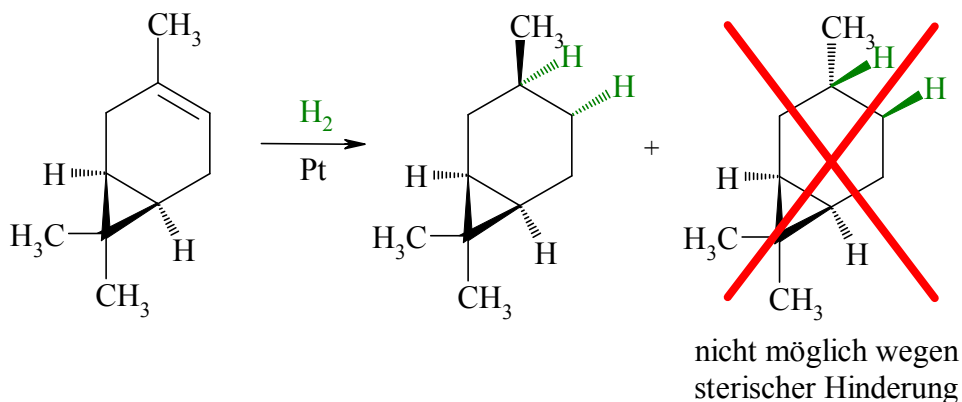
π-Elektronen stehen senkrecht zur Ebene

1. Katalytische Hydrierung (Addition von Wasserstoff)

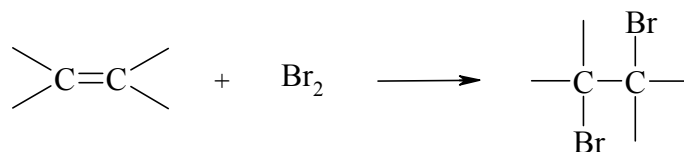


Details

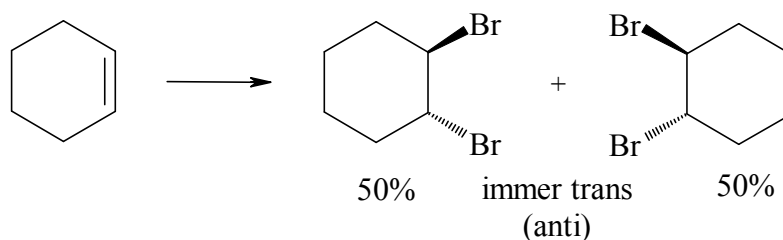
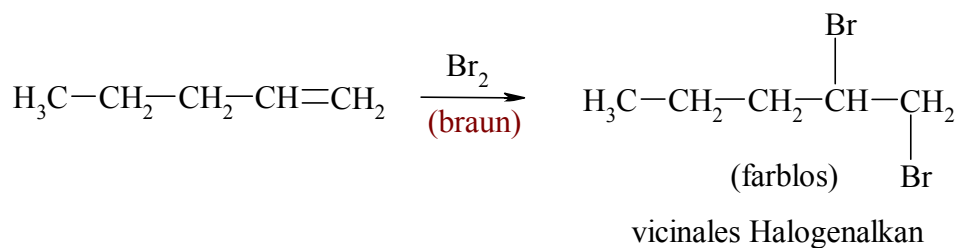




2. Halogenierung

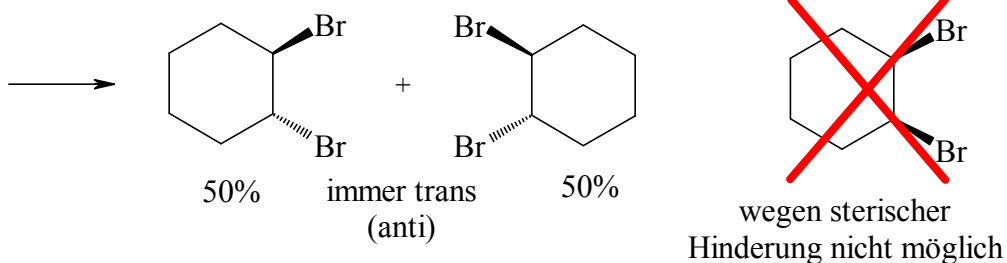
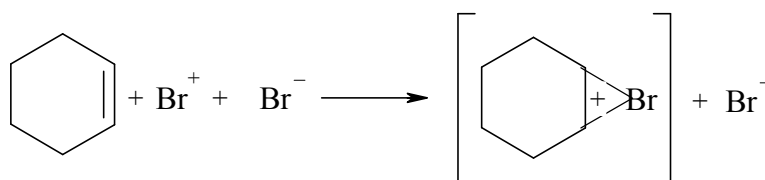
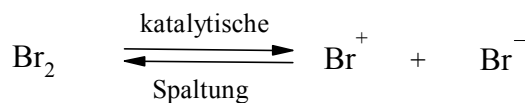


Beispiel



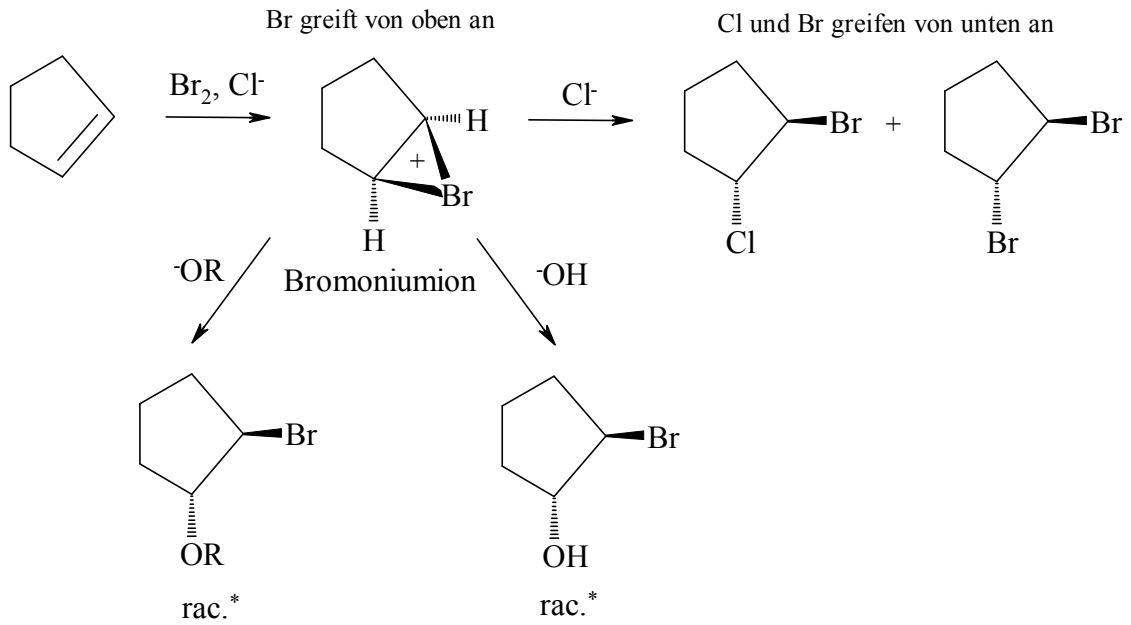
Details

In Lösungen mit Brom besteht folgendes Gleichgewicht:



Belege für die Existenz des Bromoniumions:

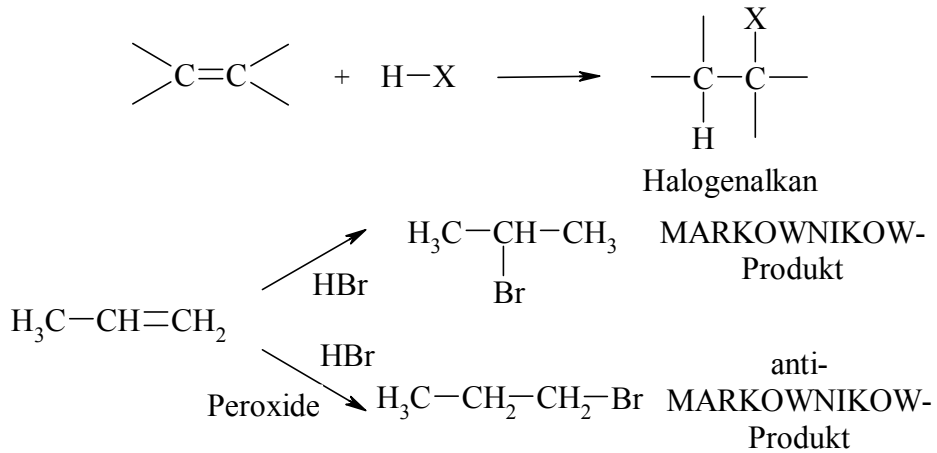
Man fängt das Bromoniumion durch andere Nucleophile ab.



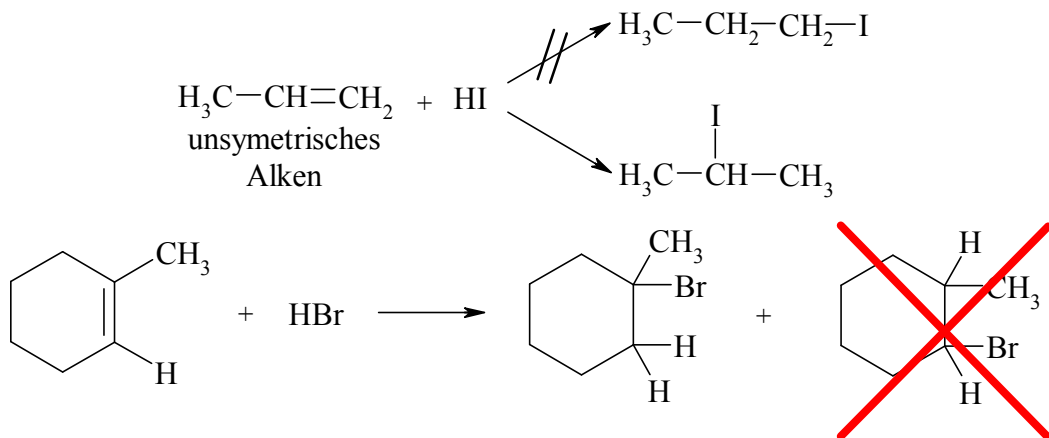
* rac. = racematisch

Das Gemischprodukt ist ein Hinweis auf das Vorhandensein des Bromoniumions.

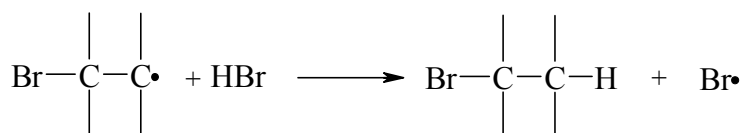
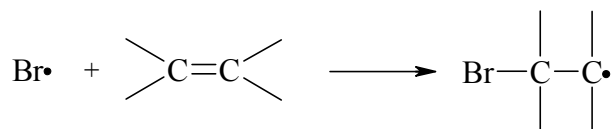
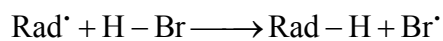
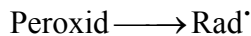
3. Addition von Halogenwasserstoff



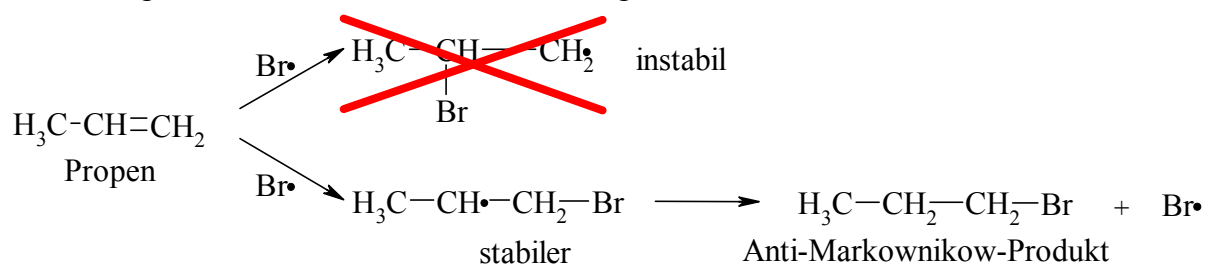
Details



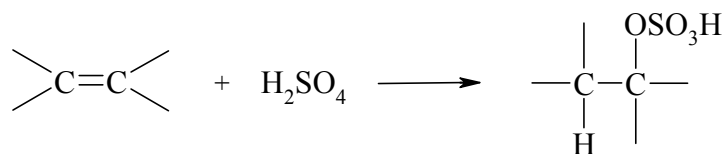
Radikalische H-Br – Addition



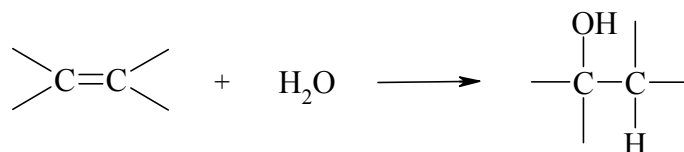
Andere Regioselektivität beobachtet man im folgenden Fall:



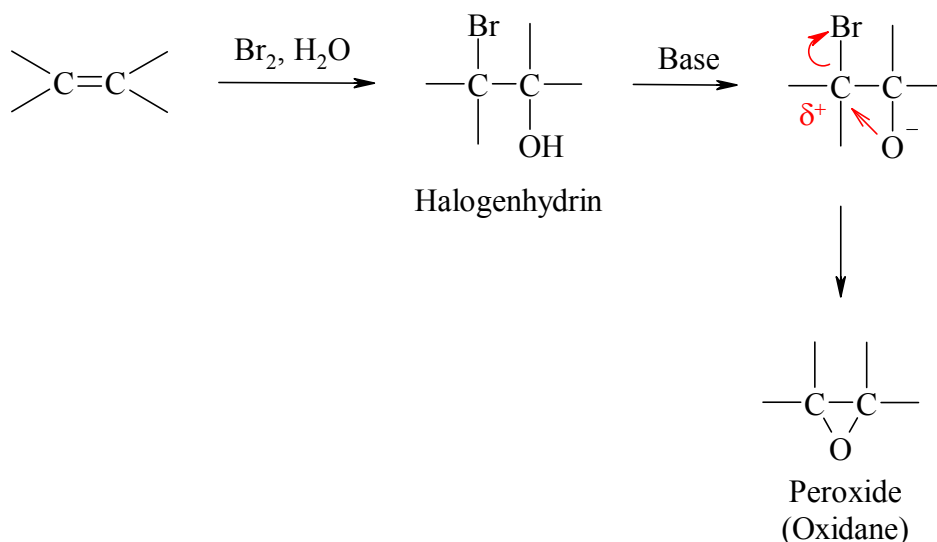
4. Addition von Schwefelsäure



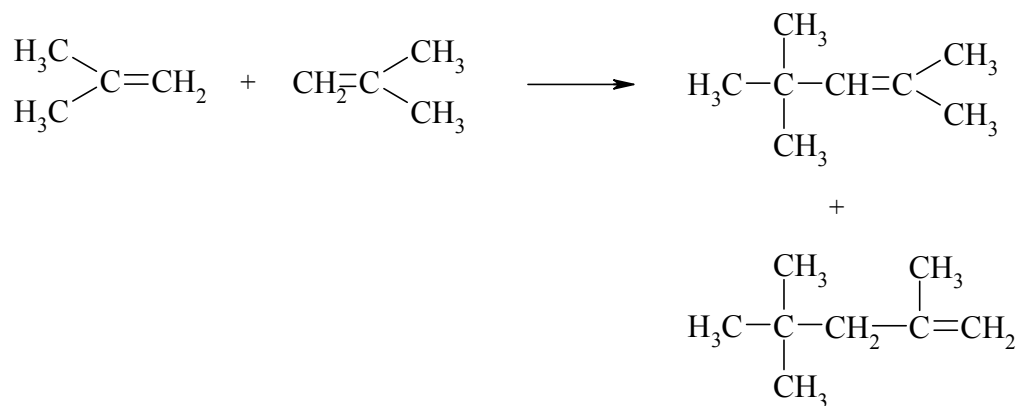
5. Addition von Wasser



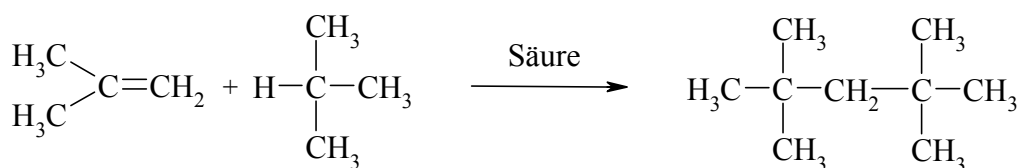
6. Halogenhydrinbildung



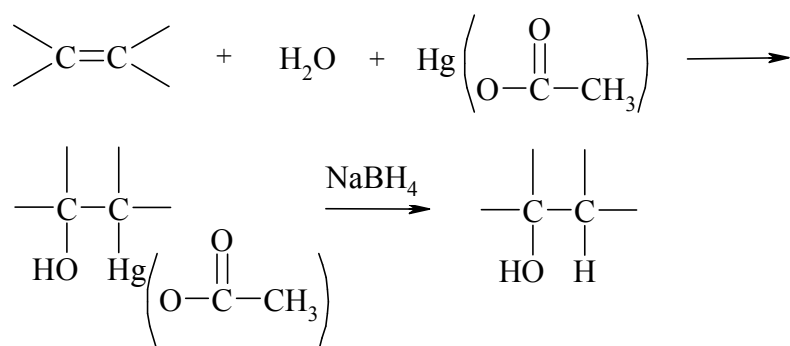
7. Dimerisierung



8. Alkylierung

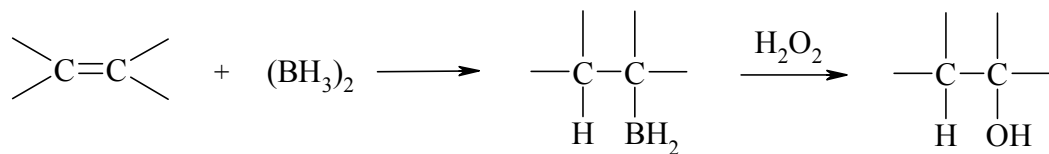


9. Addition von Quecksilberacetat (veraltet)

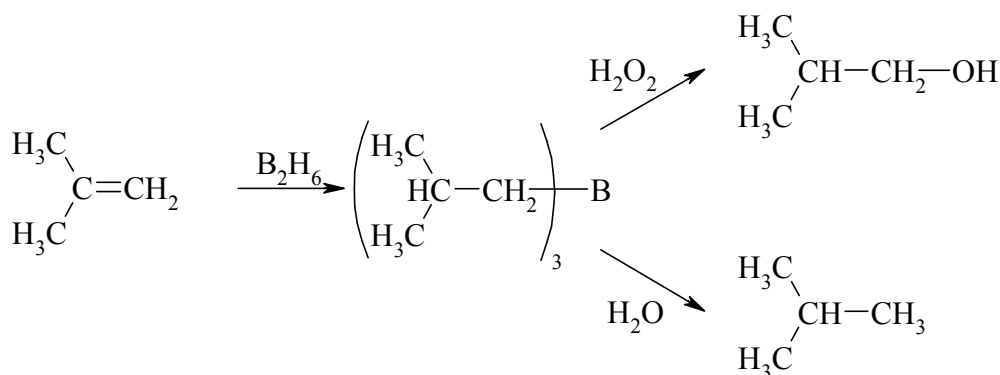


Aus Umweltschutzgründen ist dieses Verfahren selbstverständlich nicht mehr gängig.

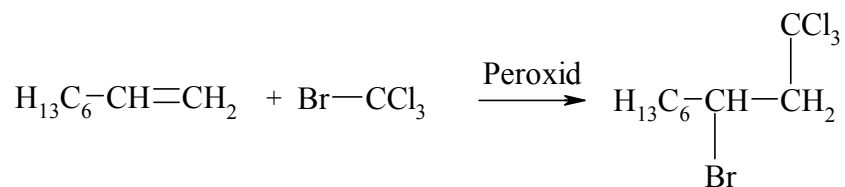
10. Hydroborierung



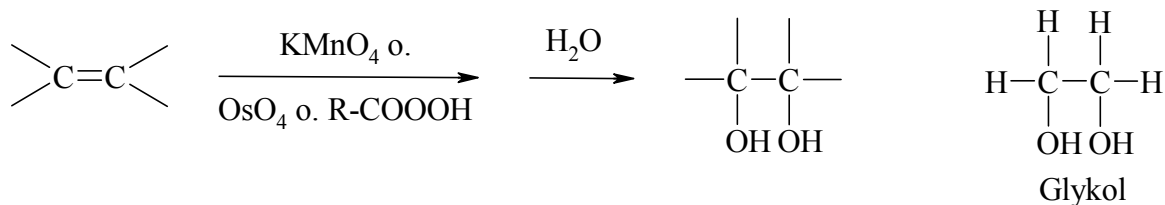
Details



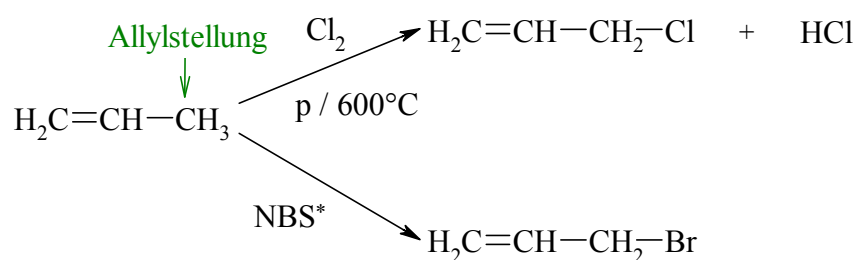
11. Addition von Radikalen



12. vicinale Dihydroxylierung (Glykolbildung)

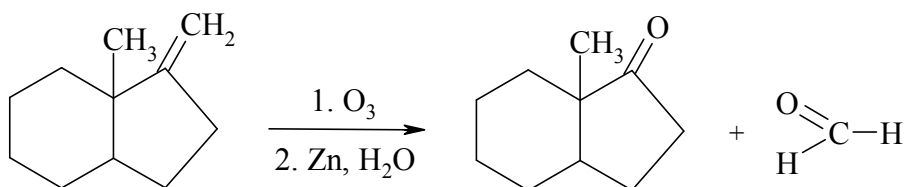
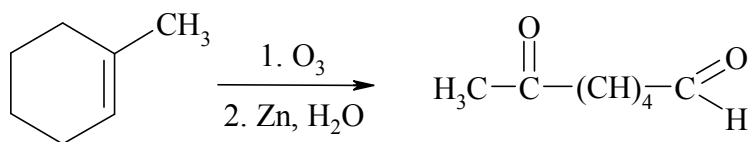
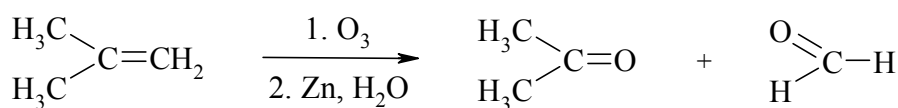
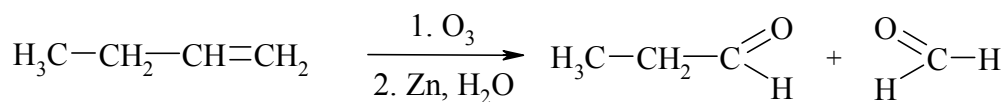
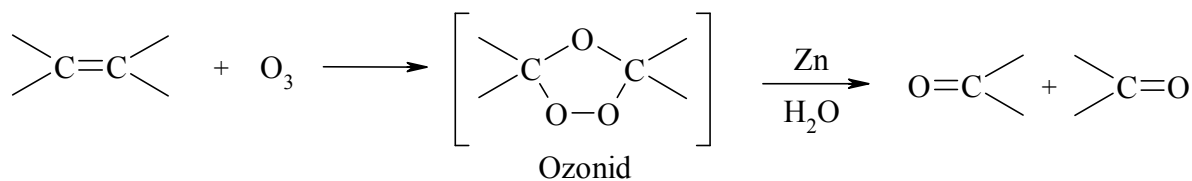


13. Halogenierung in Allylstellung

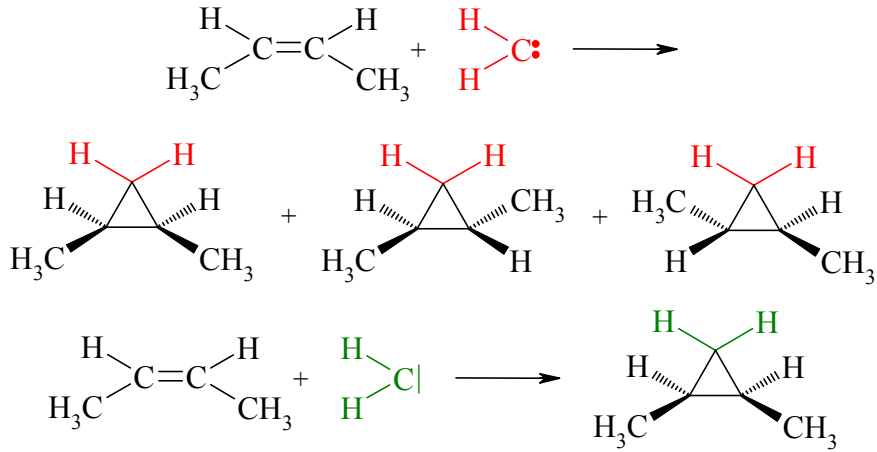


*NBS = N-Brom-succinimid

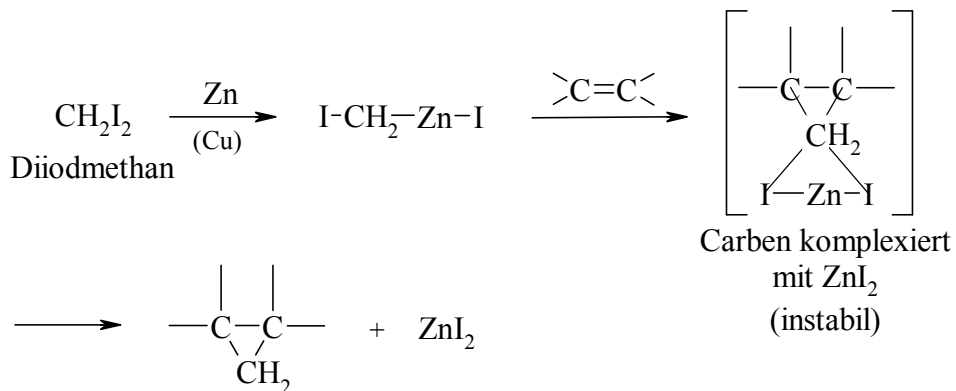
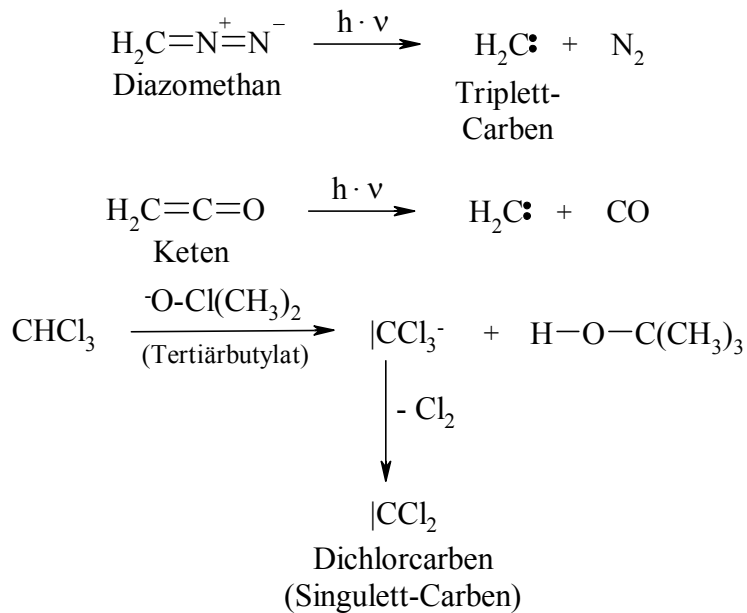
14. Ozonolyse



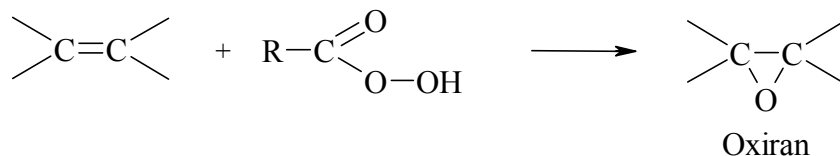
15. Carbenübertragung



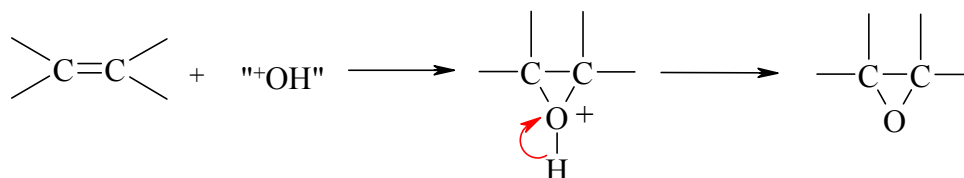
Details



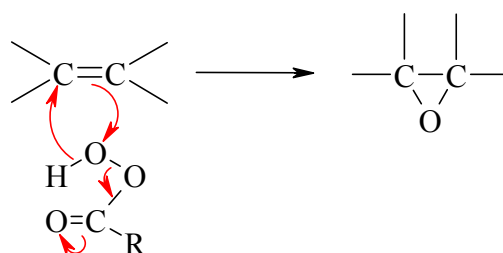
16. Reaktion mit Percarbonsäuren



Details zur Bildung von Oxiranen durch Oxidation von Alkenen mit elektrophilen Oxidationsmitteln

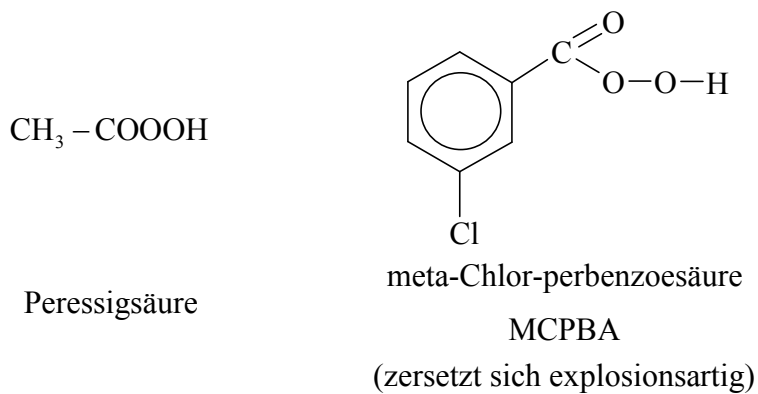


Alternativ dazu ist folgende Überlegung möglich:

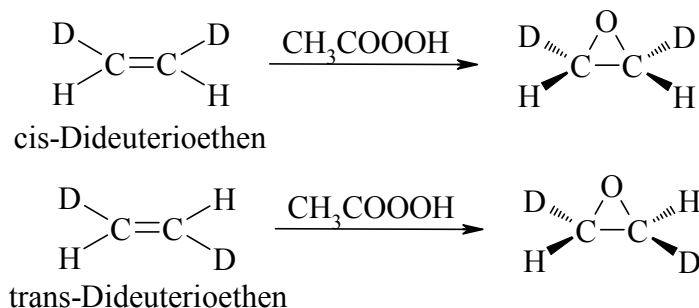


Percarbonsäure

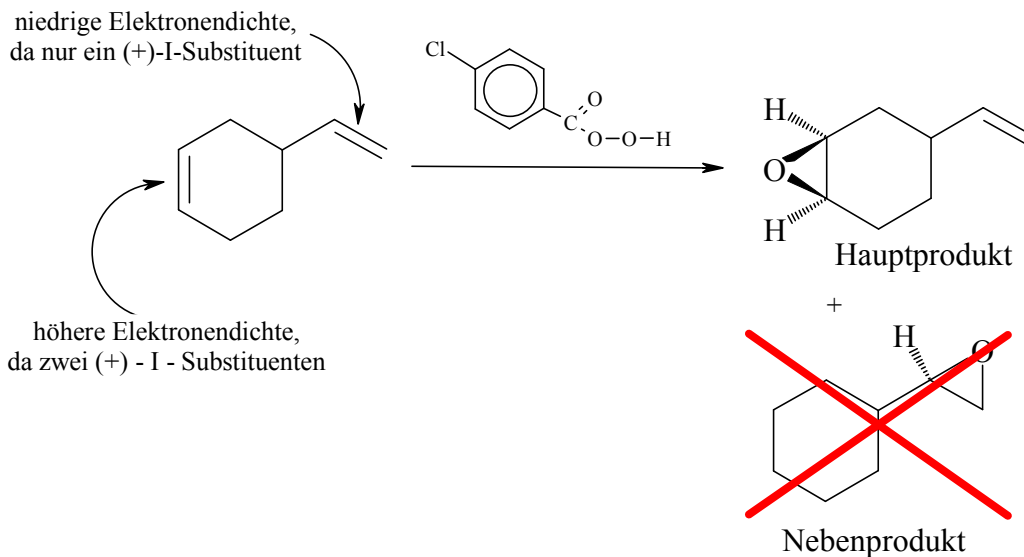
verwendete Carbonsäuren



Viele Percarbonsäuren zersetzen sich explosionsartig, wobei MCPBA relativ stabil und daher im Labor Verwendung findet. In der chemischen Industrie verwendet man aus Sicherheitsgründen dementsprechend die Peressigsäure, die man zur Risikominimierung direkt nach der Herstellung weiter umsetzt und nie größere Mengen lagert.



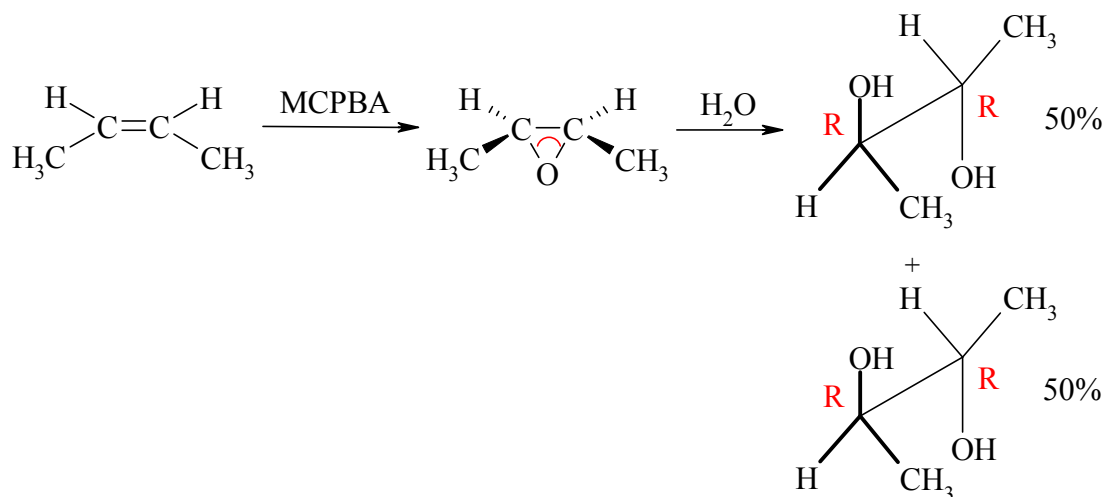
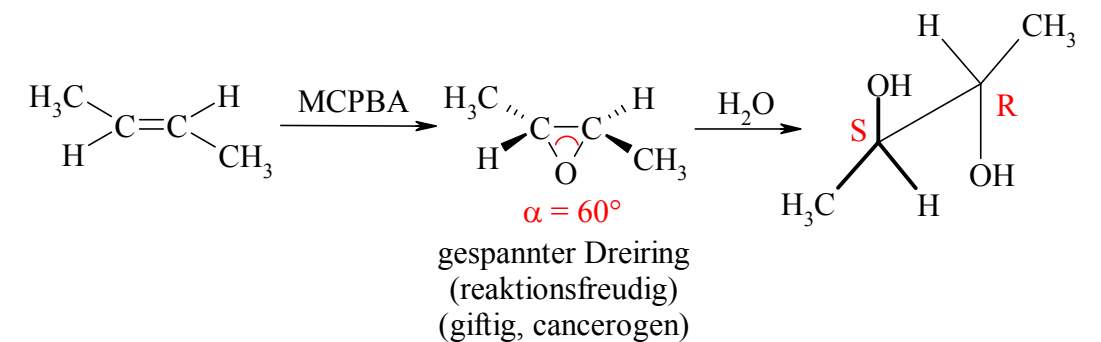
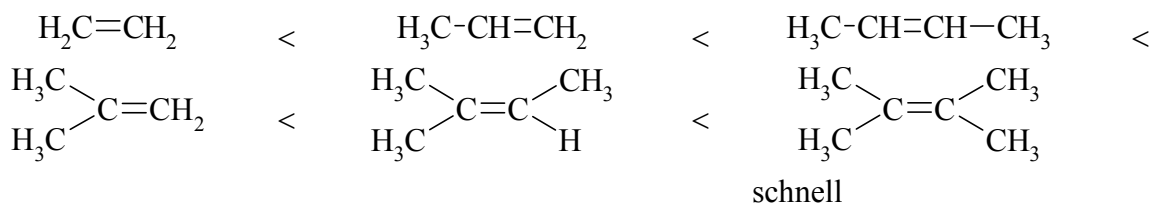
Relative Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidation



Die beiden aus der Reaktion hervorgehenden Oxirane entstehen nicht im Verhältnis 1:1.

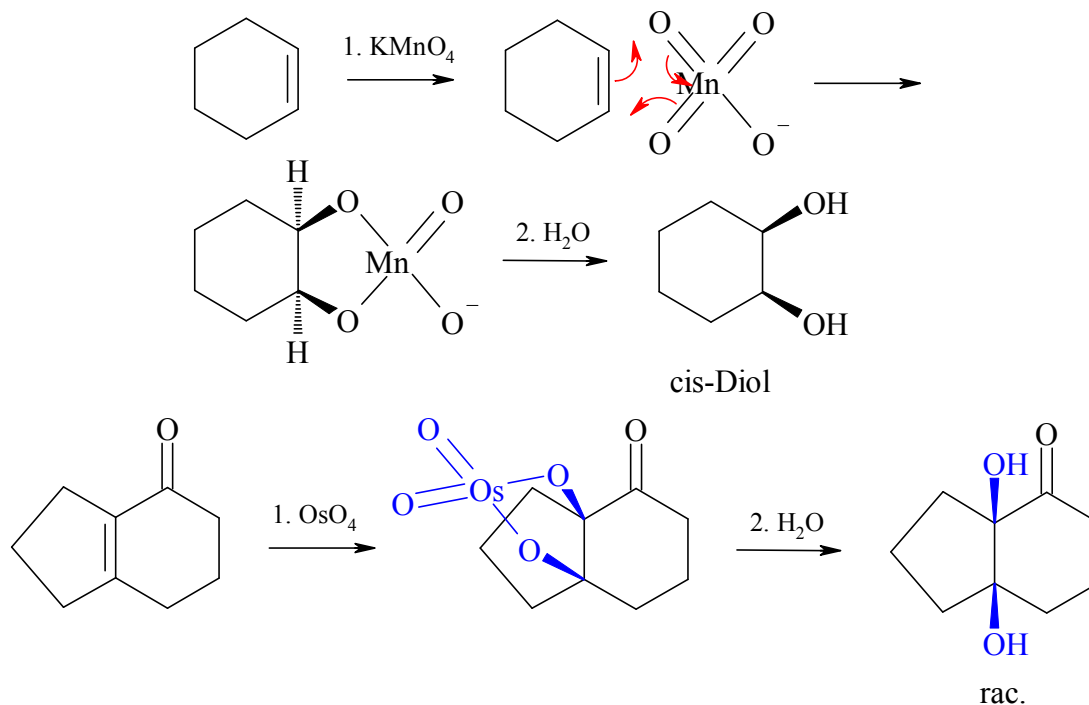
Die Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben sich nach der folgenden Reihenfolge.

langsam



Details zur Herstellung der cis-Diole

- a) Man kann das Reaktionsprodukt eindeutig herstellen, und zwar mit KMnO_4 oder OsO_4 , so dass cis-1,2-Diole bzw. durch
 b) Epoxidation mit Percarbonsäuren und anschließend H_2O (mit Säure), wodurch dann trans-1,2-Diole entstehen.



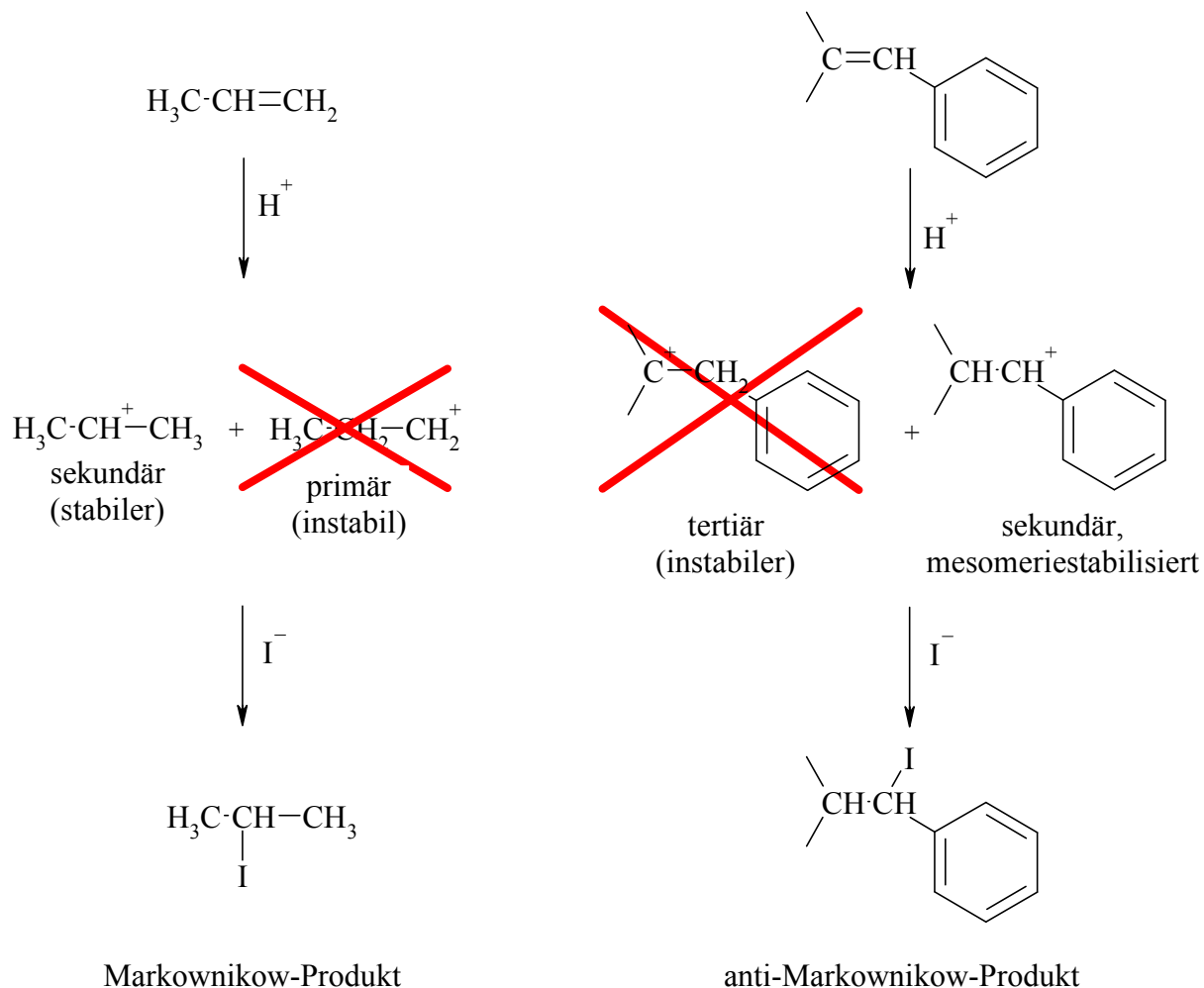
2.3.8 Markownikow-Regel (1900)

„Addiert man H-X an eine C=C -Doppelbindung, so lagert sich der Wasserstoff an das Kohlenstoffatom, welches am meisten H-Atome besitzt.“

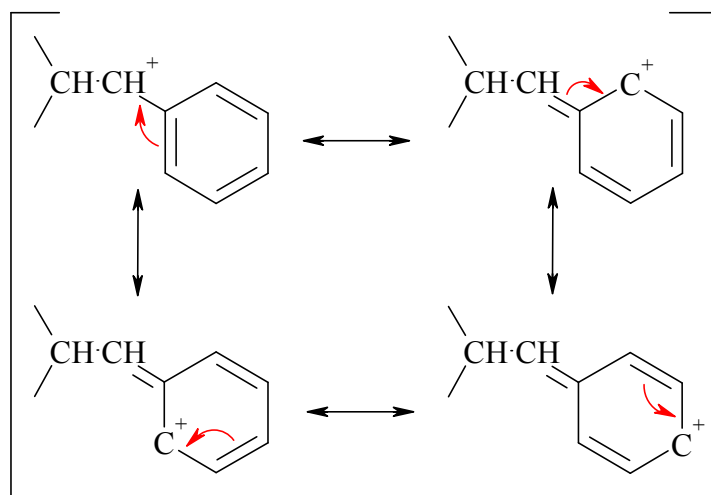
Diese Regel jedoch mehr als Definition des Markownikow-Produktes zu verstehen, da sie in vielen Fällen verletzt wird und dann mehrheitlich oder einzig und allein das anti-Markownikow-Produkt entsteht.

Stattdessen ist die Stabilität der zwischenzeitlich entstehenden Carbeniumionen bzw. Radikale von Bedeutung. Durch stabilisierende Einflüsse wie z.B. einem mit einer Phenylgruppe ausgeübten M-Effekt werden hierbei auch anti-Markownikow-Produkte bevorzugt gebildet.

Vergleich: Markownikow-Produkt – anti-Markownikow-Produkt

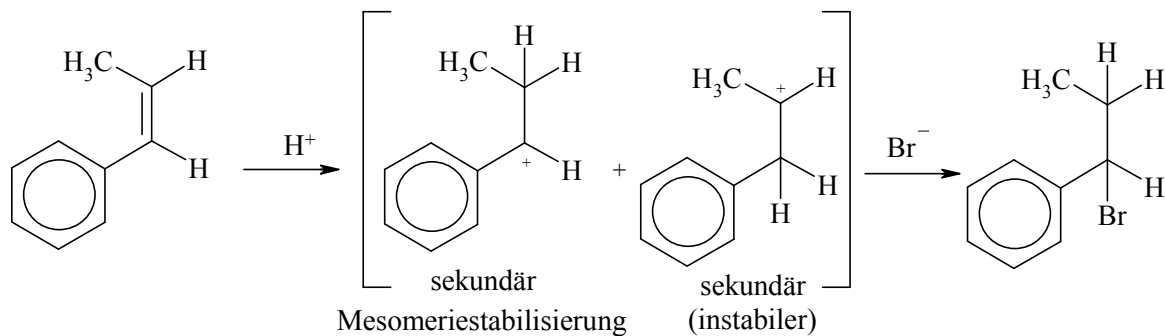
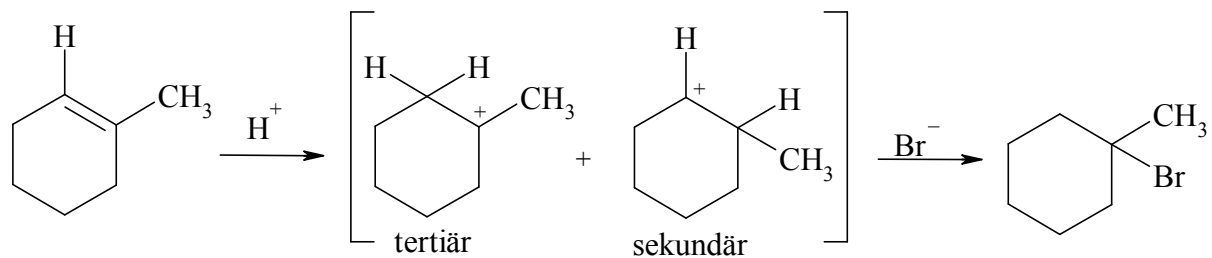


Der Grund für das Auftreten des anti-Markownikow-Produktes ist der +M-Effekt, der von dem Phenylring ausübt wird:



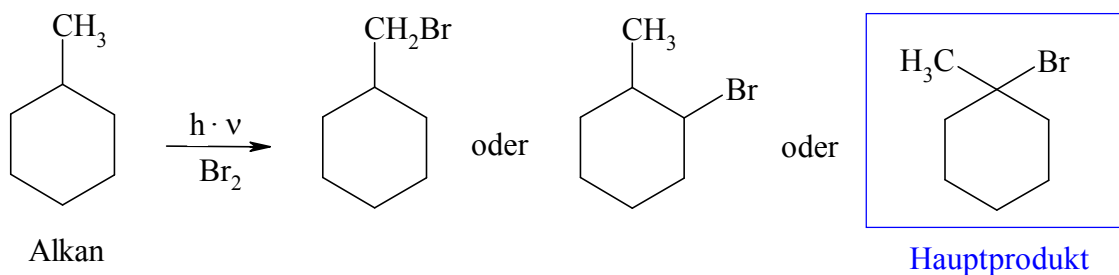
Im Allgemeinen gilt, dass geladene Atome wie auch Radikale durch mesomere Effekte stärker stabilisiert werden als solche, die mehrfach substituiert sind. Unter letzteren gilt die Reihenfolge, dass Teilchen mit sekundär substituierten Kohlenstoffatomen eine größere Stabilität aufweisen als primäre, tertiäre stabiler als sekundäre sind, usw.

Beispiele für Markownikow-Produkte:

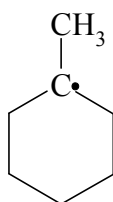


Man beachte bei der *radikalischen Addition von Halogenwasserstoffen* die Bildung von anti-Markownikow-Produkten (2.3.7.3).

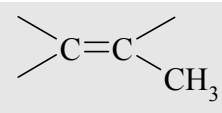
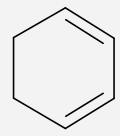
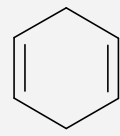
Zur Wiederholung:



Letzteres Produkt entsteht bei dieser Reaktion am meisten, da das hierbei zwischenzeitlich entstehende Radikal das stabilste ist:

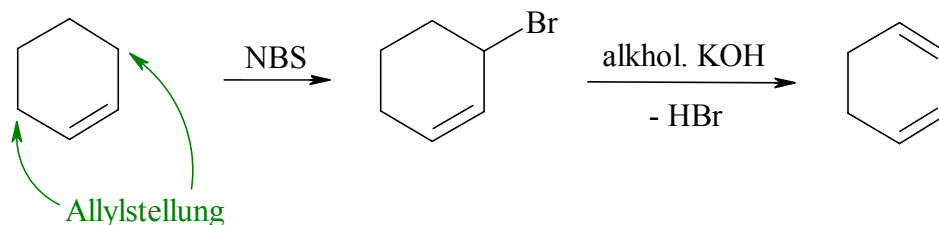


2.3.9 Chemie der konjugierten Doppelbindungen

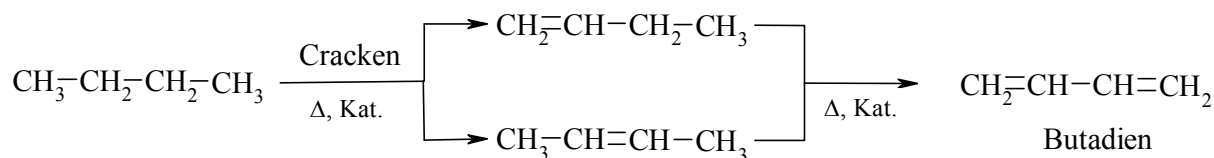
kumulierte Doppelbindungen	konjugierte Doppelbindungen	isolierte Doppelbindungen
$H_2C=C=CH_2$	$CH_2=CH-CH=CH_2$	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$
Allen (nicht besonderes relevante Verbindung)	1,3-Butadien	(normale Chemie der Alkene)
		
		

Herstellung konjugierter Diene

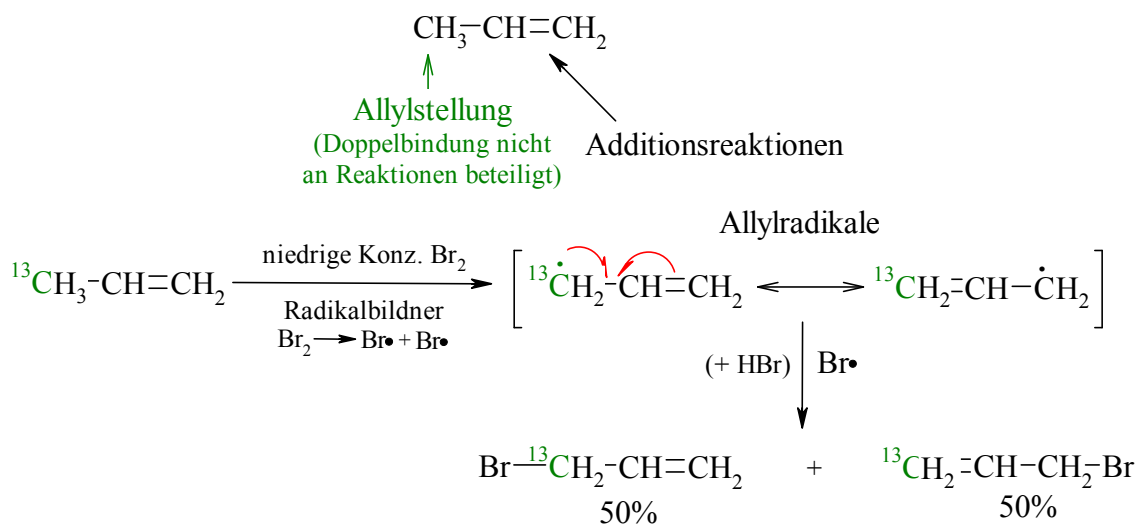
Laborsynthese:



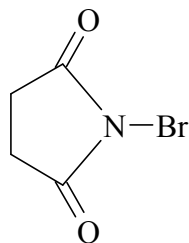
Industrielle Herstellung:



Reaktionen in Allylstellung

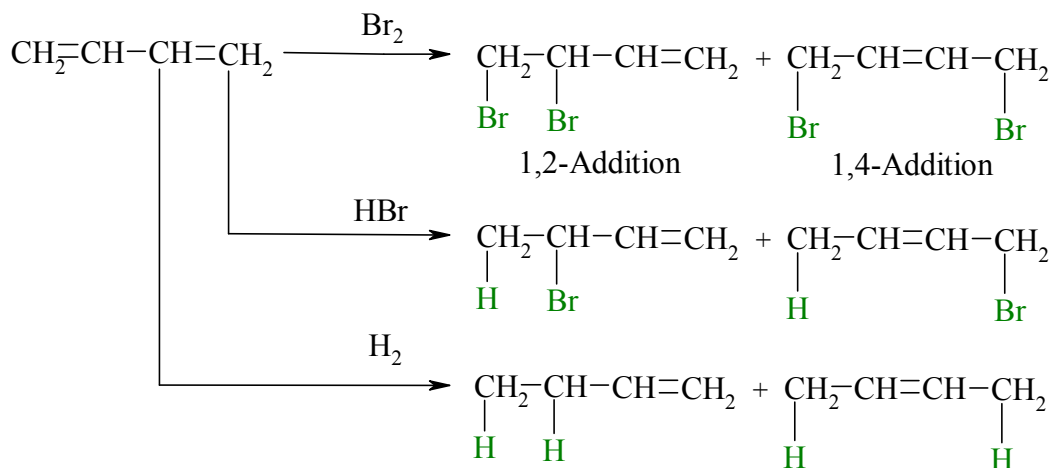


Halogenierungsmittel (Radikalbildner)

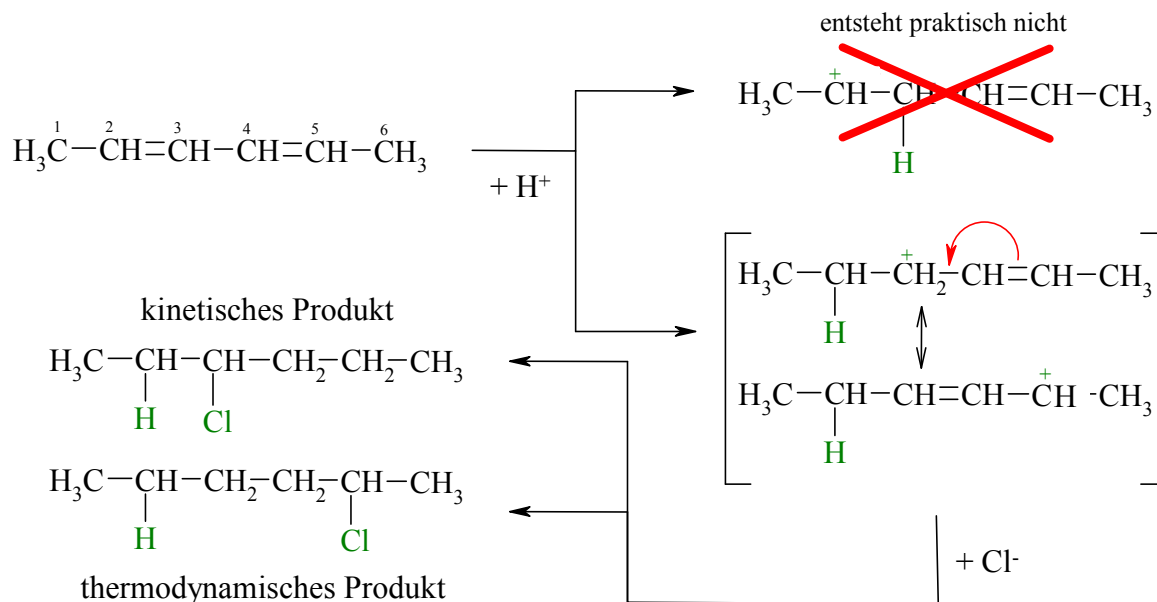


N-Brom-succinimid (NBS)

Reaktivität konjugierter Diene

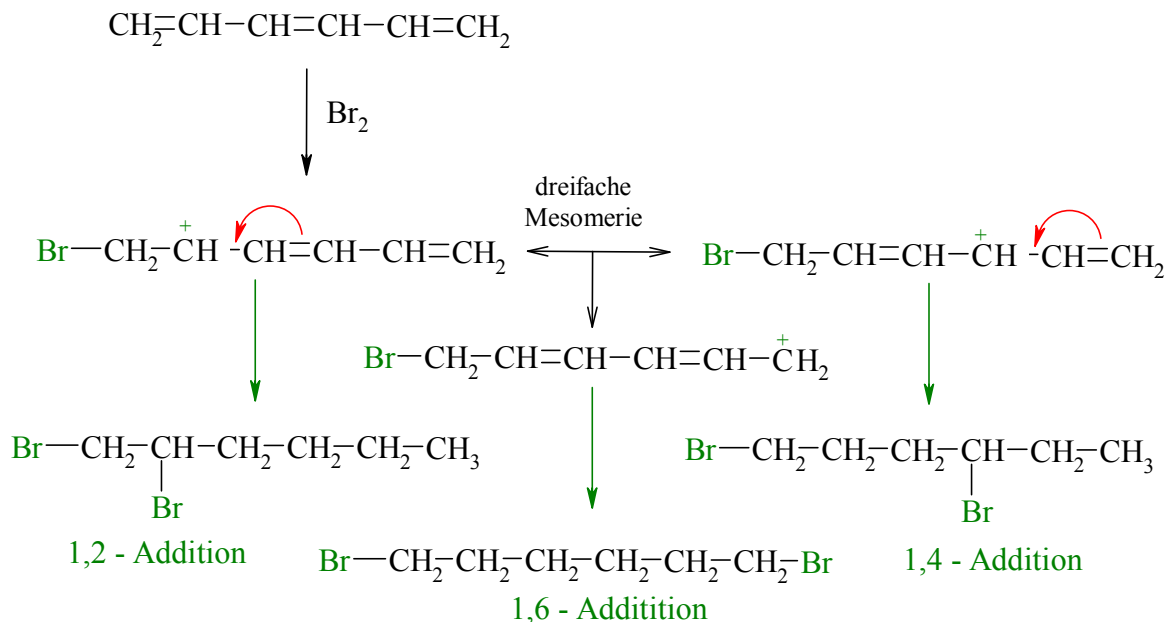


Details

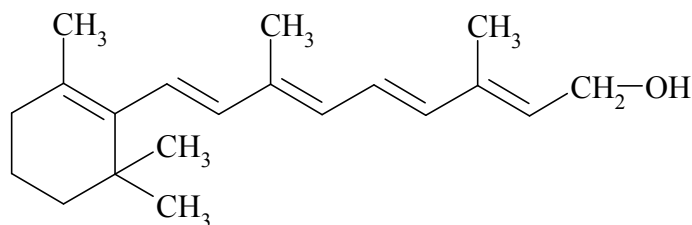


Das bei der 1,2-Addition entstandene *kinetische Produkt*, welches bei -80°C fast ausschließlich entsteht, kann durch Umlagerung bei hohen Temperaturen in das *thermodynamische Produkt* überführt werden, dass bei der 1,4-Addition gebildet wird.

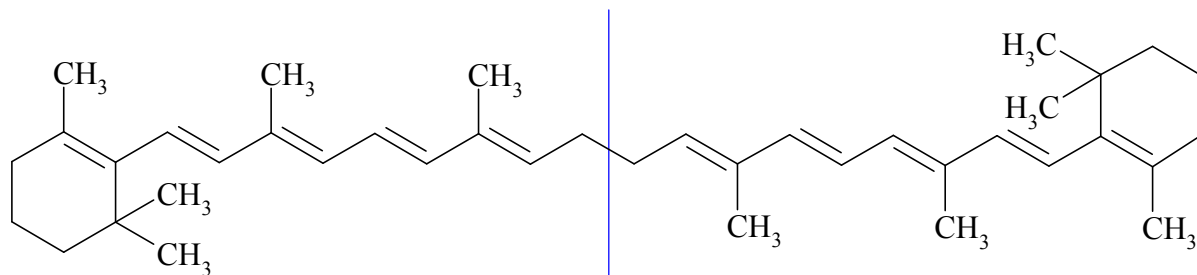
Bromierung von 1,3,5-Hexatrien



Beispiel der konjugierten Doppelbindungen in der Natur



Vitamin A



β-Carotin

(bestehend aus 2 Vitamin-A-Molekülen)

2.4 Hochmolekulare Stoffe (Makromoleküle)

2.4.1 Vorkommen und Verwendung

in der Natur

- Polysaccharide: Stärke, Zellulose
- Proteine (Eiweiß in Pflanzen und Tieren)
- Nucleinsäuren, z.B. DNS
- Naturkautschuk

industriell erzeugte Produkte

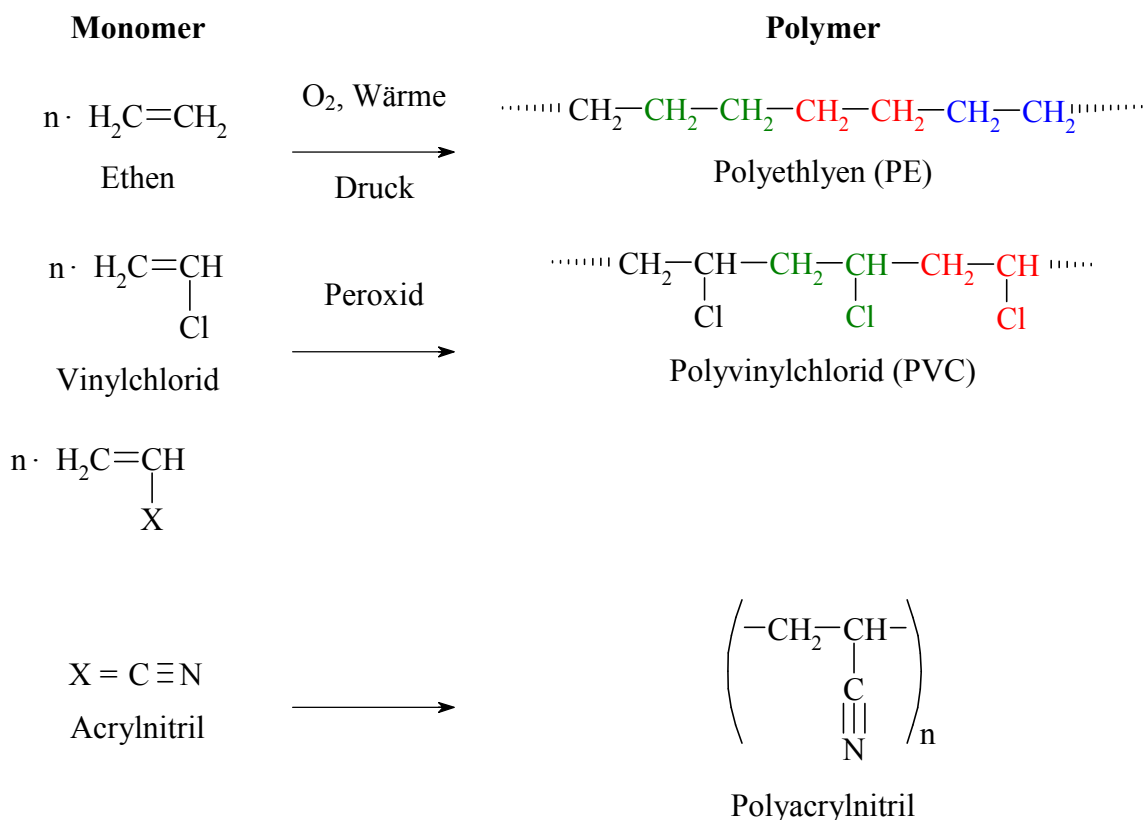
Einteilung nach Gebrauchseigenschaften

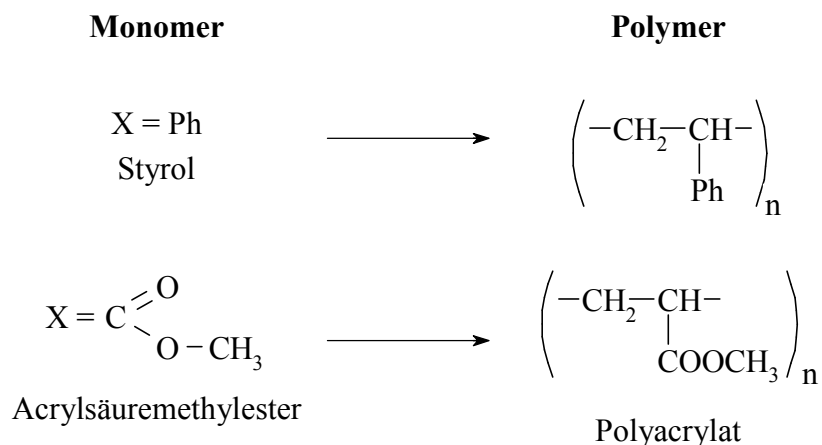
- Elastomere (dehnbar)
- Thermoplaste (durch Wärme verformbar)
- Duroplaste (irreversibel vernetzt, d.h. nach Vernetzung der Ketten nicht mehr verformbar)
- Kunstfasern (geringe Dehnbarkeit sowie hoher Ordnungsgrad)

Einteilung nach Herstellungsmethode

- Polymere (Polymerisation)
- Polykondensate (Polykondensation)
- Polyaddukte (Polyaddition)

2.4.2 Polymere





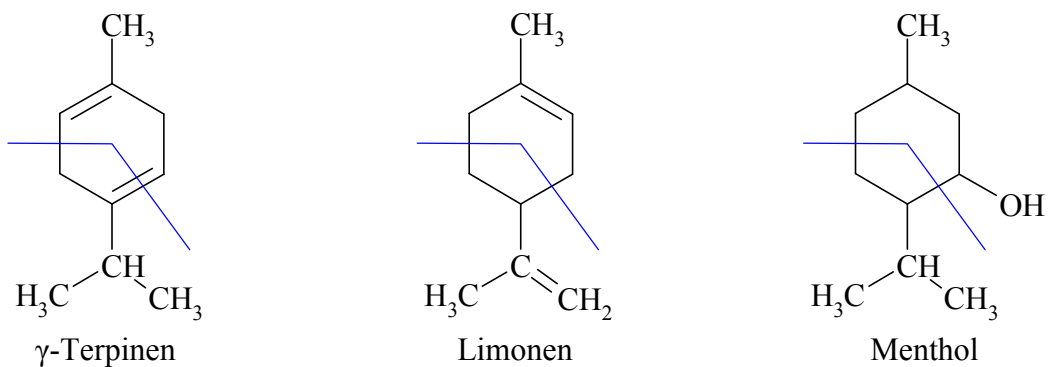
Regelmäßigkeiten bei Polymeren

Struktur	Bezeichnung
$-\text{CH}_2-\underset{\uparrow \text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\uparrow \text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\uparrow \text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\uparrow \text{X}}{\text{CH}}-$	isotaktisch (auf einer Seite)
$-\text{CH}_2-\underset{\uparrow \text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{X}}{\underset{\vdots}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\uparrow \text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{X}}{\underset{\vdots}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$	syndiotaktisch
$-\text{CH}_2-\underset{\uparrow \text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{X}}{\underset{\vdots}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{X}}{\underset{\vdots}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{X}}{\underset{\vdots}{\text{CH}}}-$	Ataktisch (unregelmäßig)

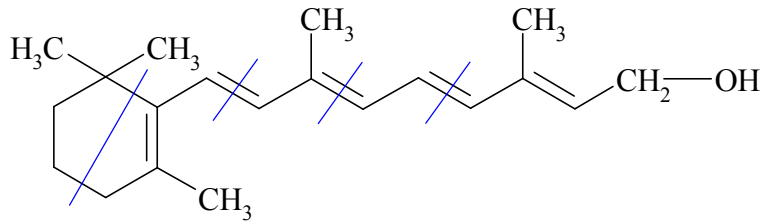
Regelmäßige Polymere können einen fast kristallinen Charakter besitzen.

Monoterpene

Monoterpene sind aus zwei Isopren-Einheiten aufgebaut.



Demgegenüber sind Sequiterpene aus drei und Diterpene aus 4 Isopren-Einheiten aufgebaut.



Vitamin A1

Auch die Sexualhormone sind Diterpene.

2.4.3 Polymerisationsreaktionen

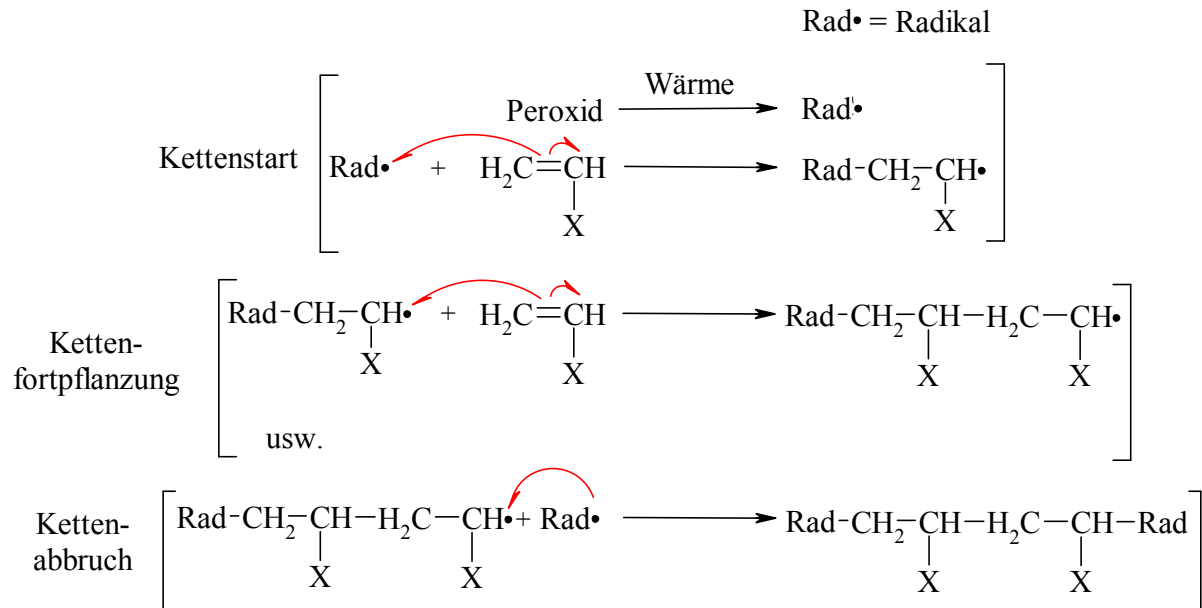
a) Homopolymerisation

Nur ein Monomer reagiert.

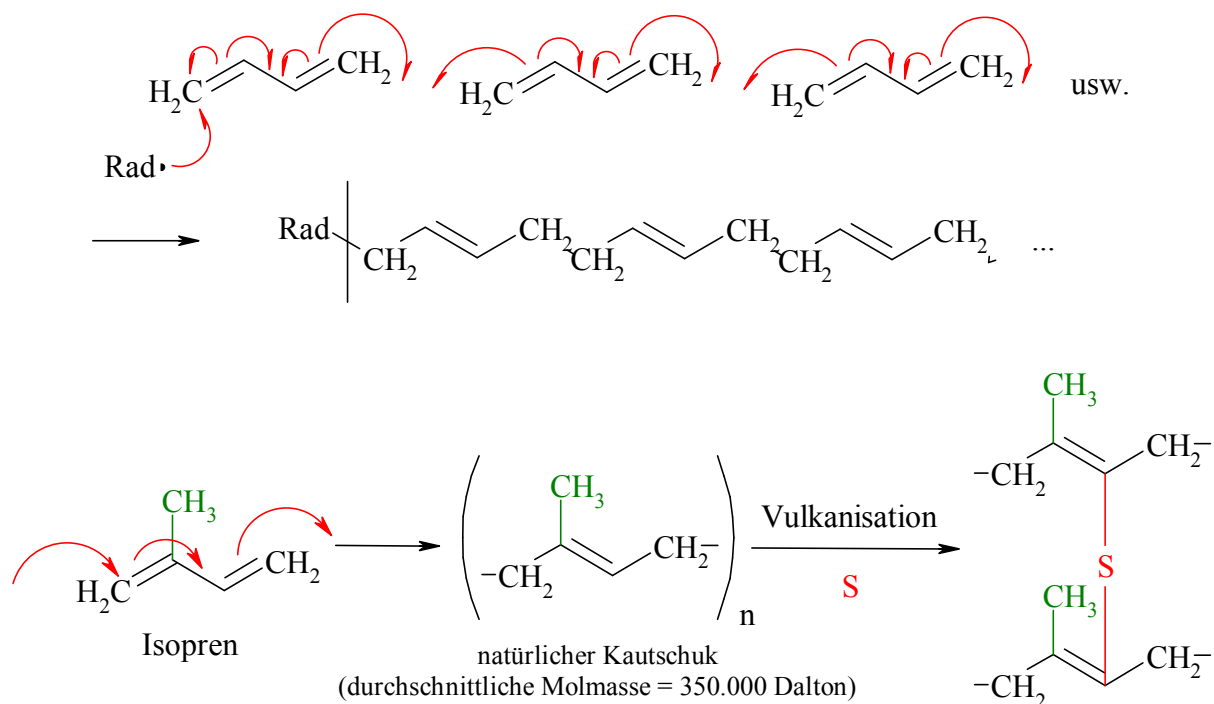
b) Copolymerisation

Man geht von zwei oder mehr verschiedenen Monomeren aus.

1. Radikalische Polymerisation



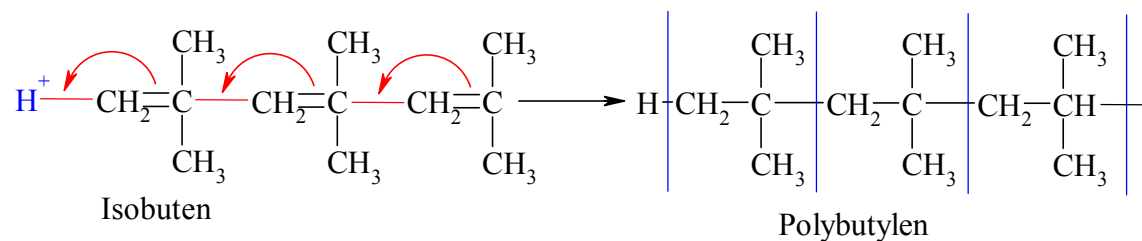
Beispiele



Kautschuk altert, indem die S-Brücken oxidiert werden, und somit der Kautschuk brüchig wird.

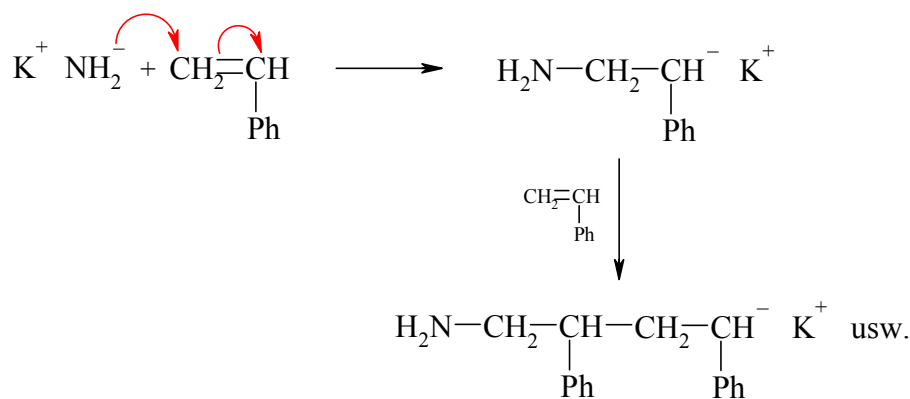
2. Ionische Polymerisation

Kationische Polymerisation (durch Säuren)

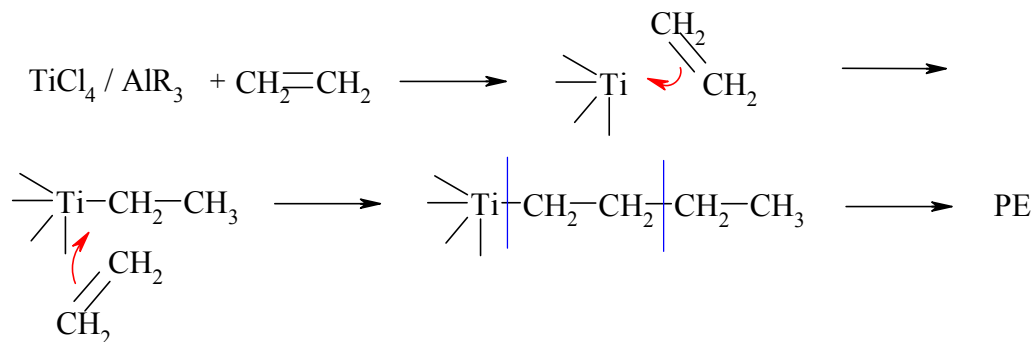


Anionische Polymerisation (durch Basen).

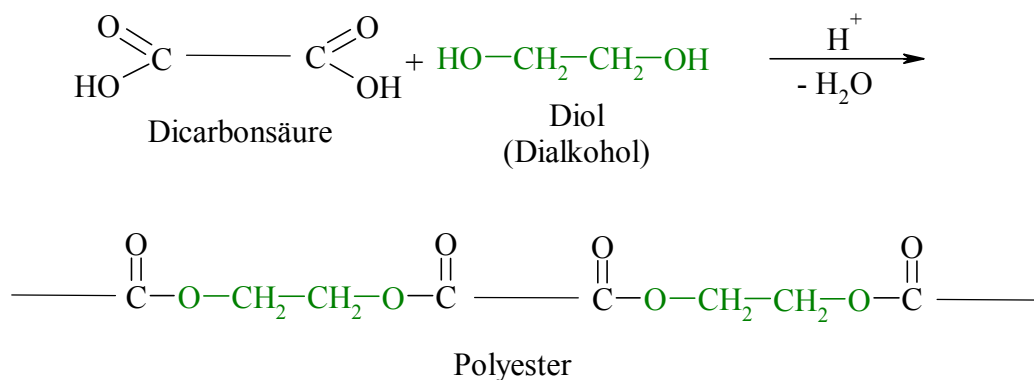
(z.B. Li⁺-NH₂ oder K⁺-NH₂)



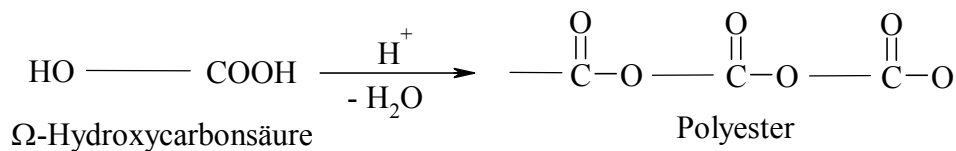
Koordinationspolymerisation / Ziegler-Natta-Katalyse



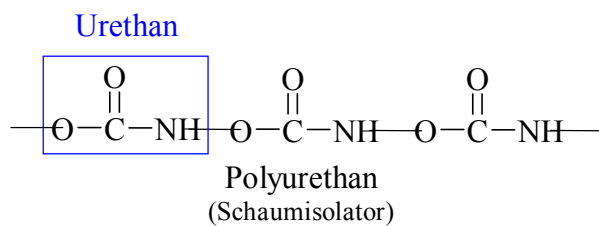
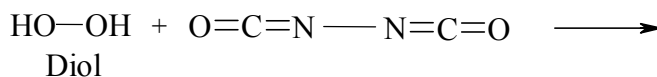
2.4.4 Polykondensate



Alternativ:



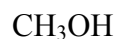
2.4.5 Polyaddukte



2.5 Alkohole

2.5.1 Einteilung der Alkohole

Primäre Alkohole

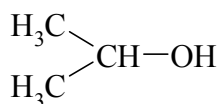


Methanol



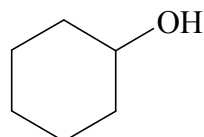
Ethanol

Sekundäre Alkohole



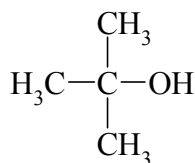
Isopropanol

(iso-Propanol / 2-Propanol)



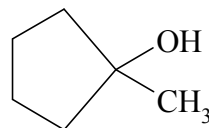
Cyclohexanol

Tertiäre Alkohole



t-Butanol

(tertiär-Butanol / 2-Methyl-2-Propanol)



1-Methyl-1-cyclopentanol

Die Eigenschaften der Alkohole liegen zwischen denen des Wassers und den Alkanen, wobei kürzere Ketten deutlich den dem Wasser ähnlichen polaren Charakter bewirken, während längere Ketten eher zu einem hydrophoben Verhalten analog zu den Alkanen führen.



Alkan



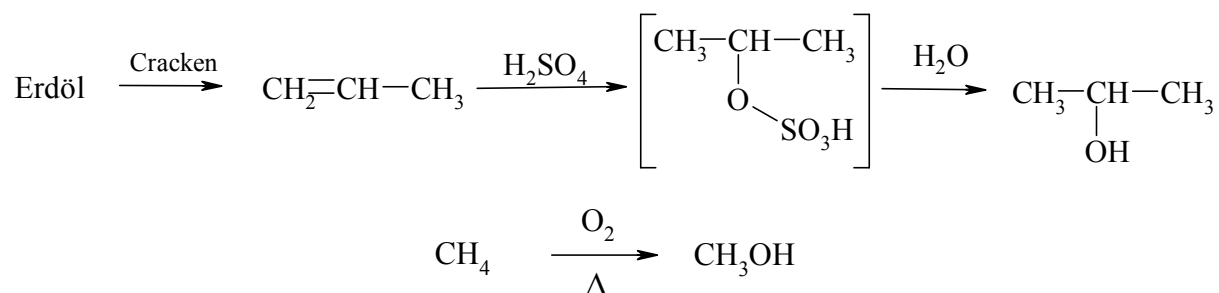
Alkohol



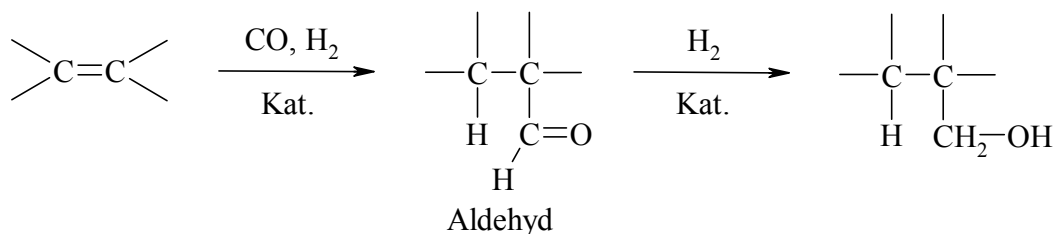
Wasser

2.5.2 Industrielle Herstellung von Alkoholen

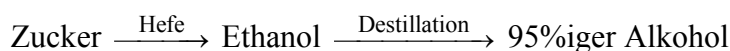
1.



2. Oxosynthese

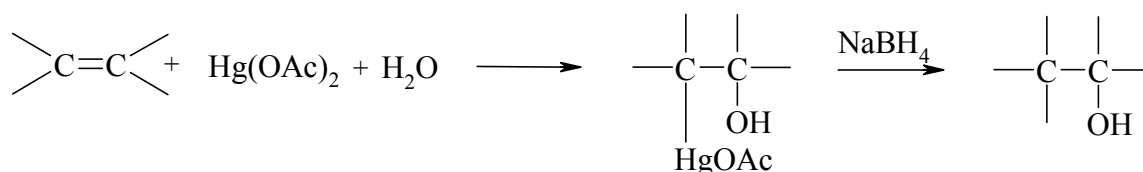


3. Alkoholische Gärung

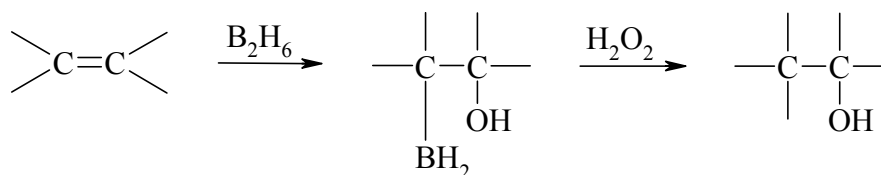


2.5.3 Laborsynthesen

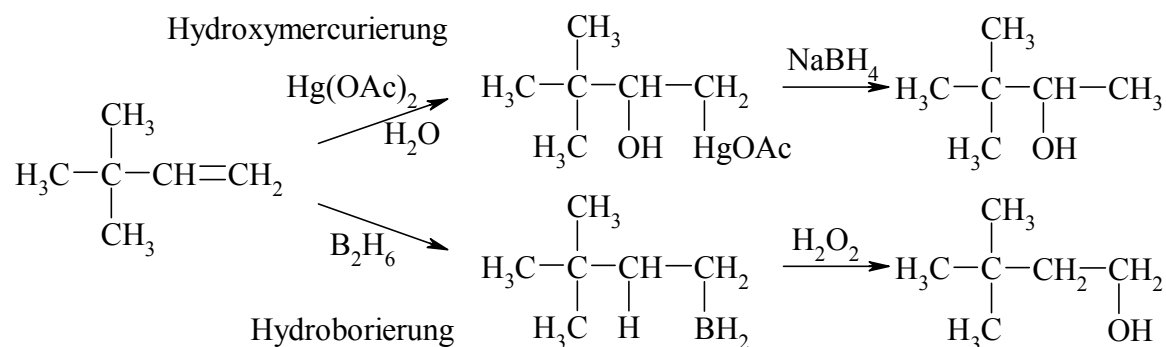
1. Hydroxymercurierung



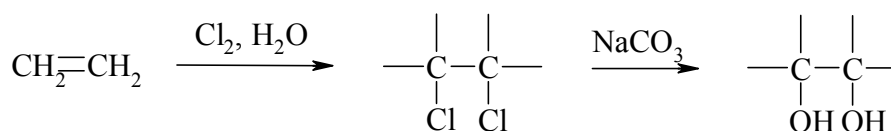
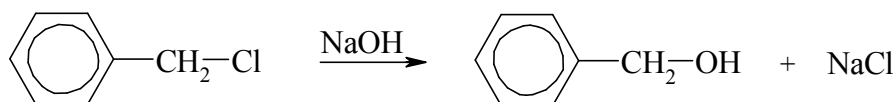
2. Hydroborierung + Oxidation



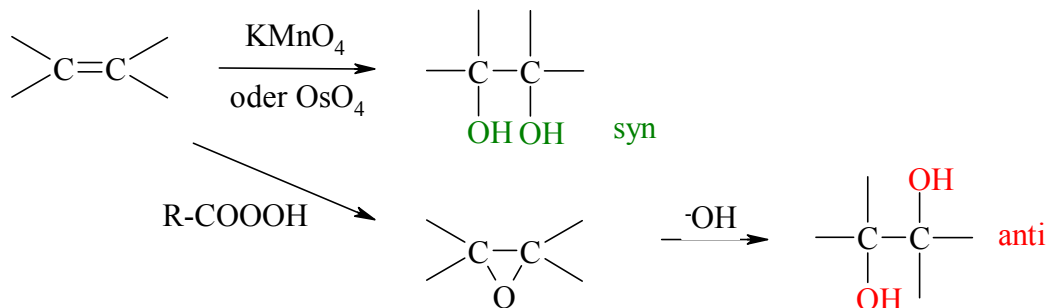
Vergleich zwischen der Hydroxymercurierung und der Hydroborierung



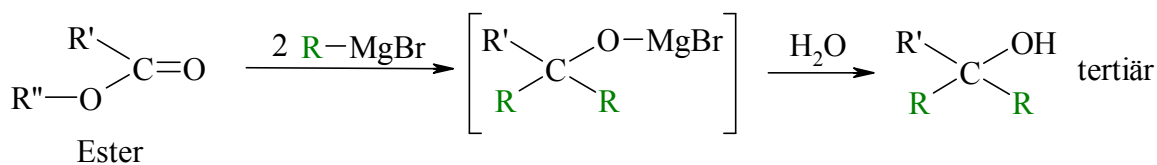
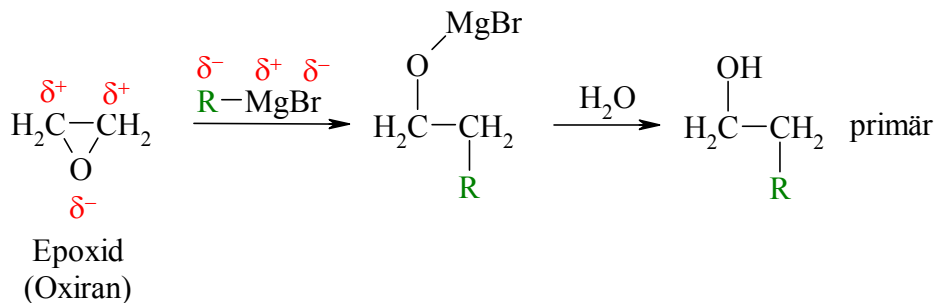
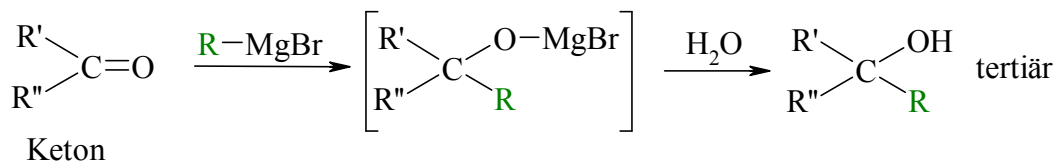
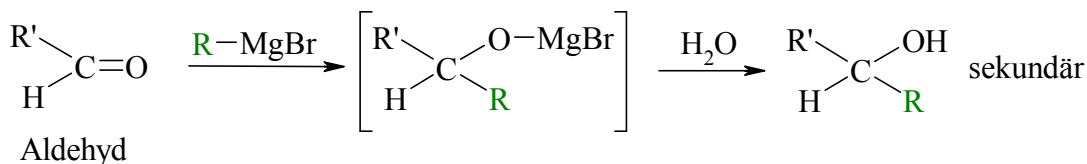
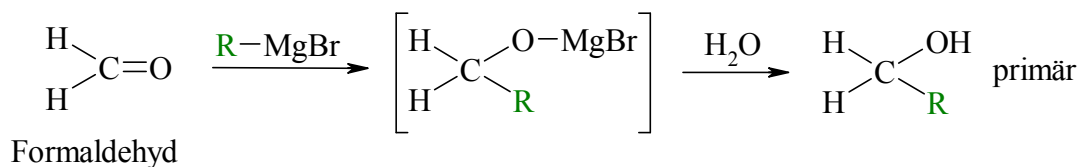
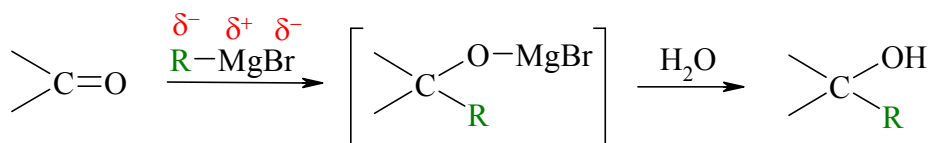
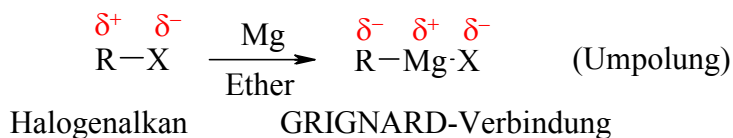
3. Verfahren der nucleophilen Substitution (S_N)



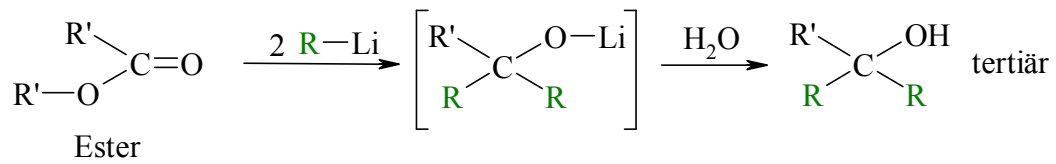
4. Hydroxylierung von Alkanen



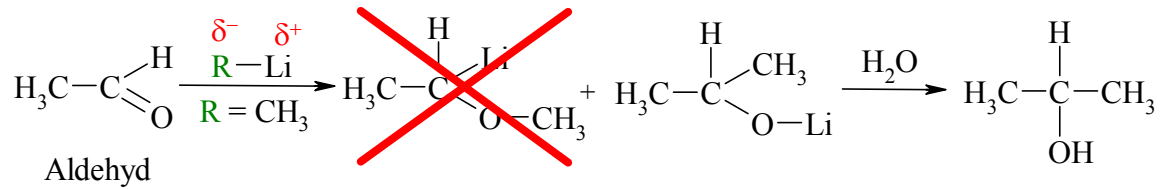
5. Grignard-Reaktion (Organomagnesiumverbindungen)



Statt Grignard-Verbindungen lassen sich auch andere metallorganische Verbindungen wie z.B. Lithiumorganyle einsetzen:



Zur Wiederholung:



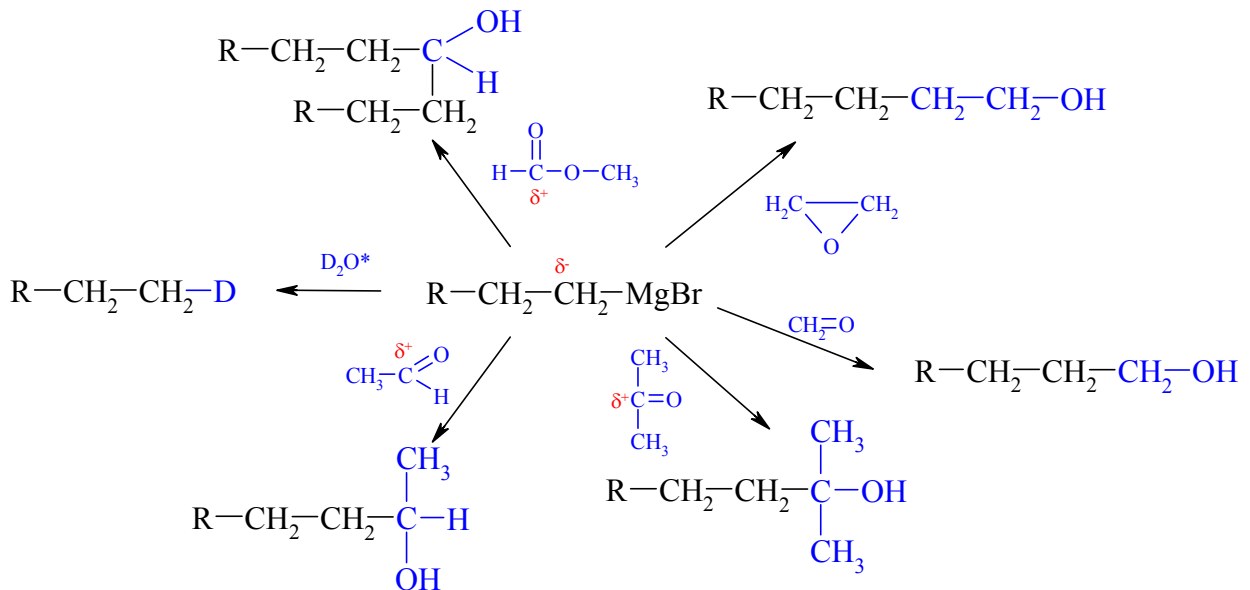
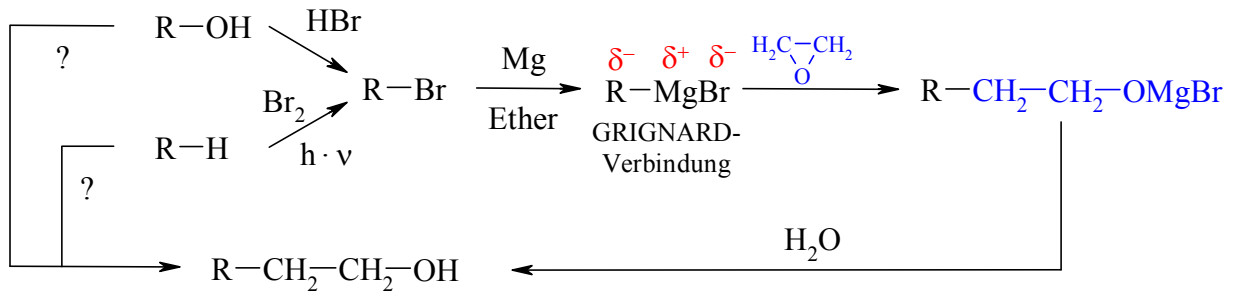
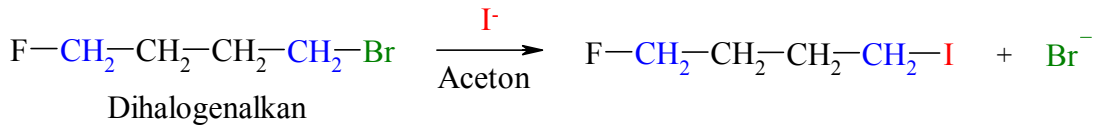
6. Aldolkondensation

7. Reduktion von Carboxylverbindungen (siehe 2.13.1.1)

8. Reduktion von Säuren oder Estern

2.5.4 Einführung in Synthesestrategien

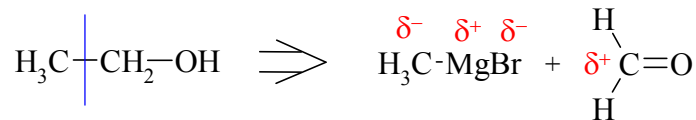
Nucleophile Substitution S_N



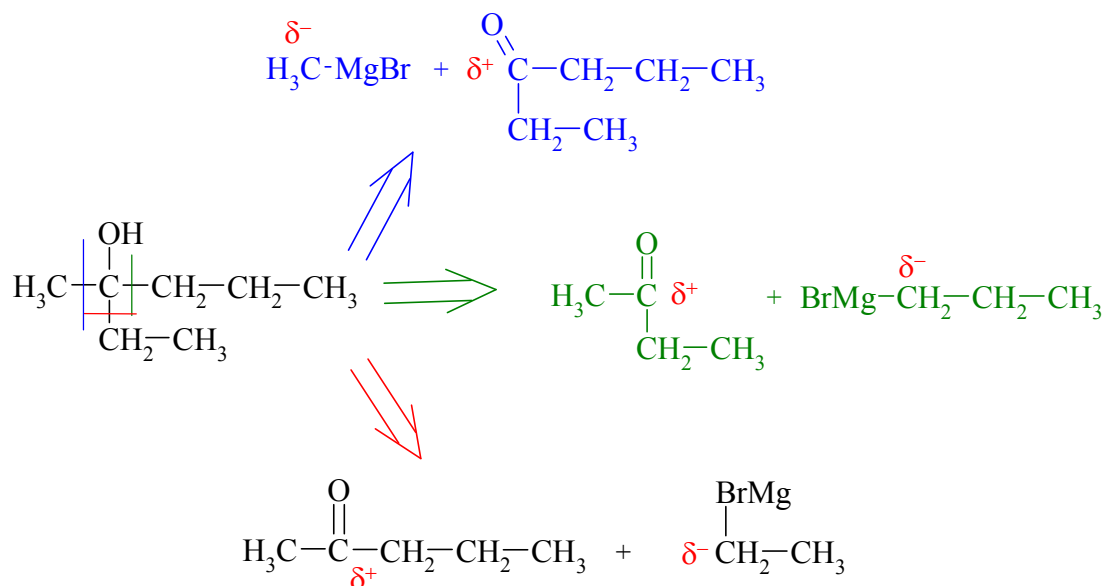
* = Deuterierung zur Erforschung von Metabolismen

2.5.5 Retrosynthetische Analyse

1. Beispiel



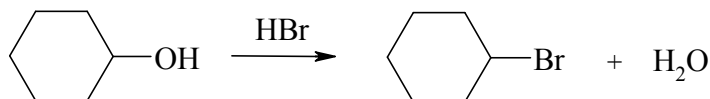
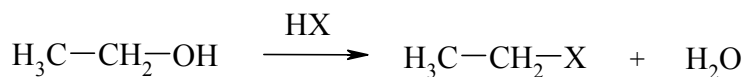
2. Beispiel



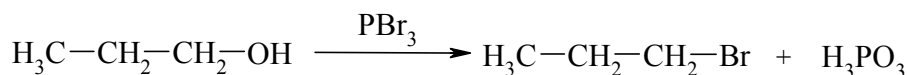
2.5.6 Reaktionen der Alkohole

1. Spaltung der R-OH-Bindung

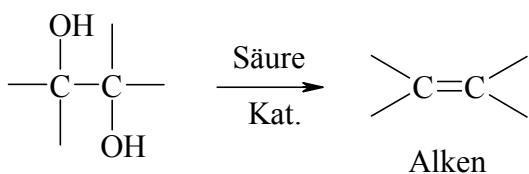
Reaktion mit Halogenwasserstoff



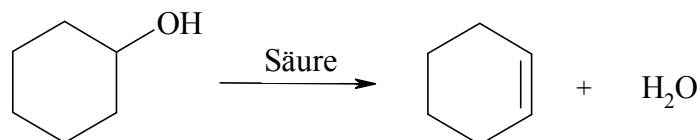
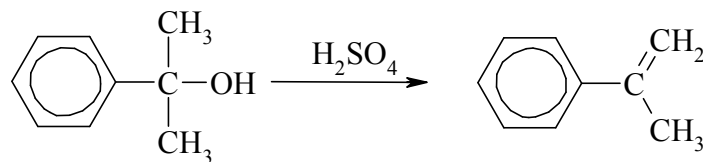
2. Reaktion mit PX_3 ($\text{X} = \text{Halogen}$)



3. Abspaltung von H_2O (Eliminierung)

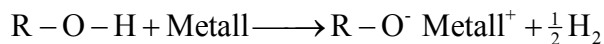


Bei Wärme reicht eine schwache Säure, bei Kälte muss eine stärkere Säure verwendet werden.



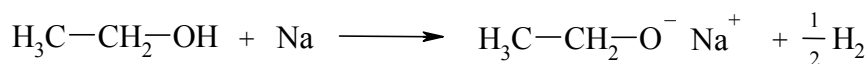
Spaltung der O-H-Bindung

4. Reaktion mit Metallen

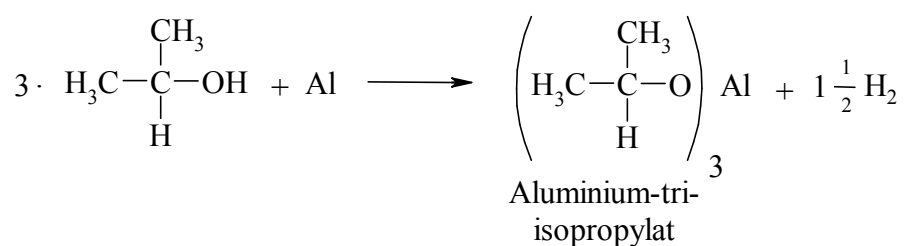


schnelle Reaktion langsame Reaktion

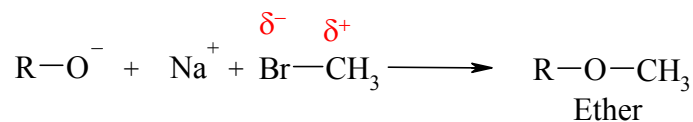
primär > sekundär > tertiär



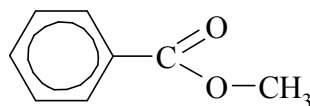
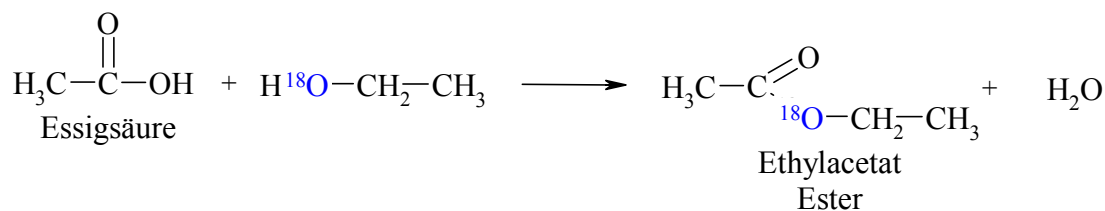
Natriumethylat



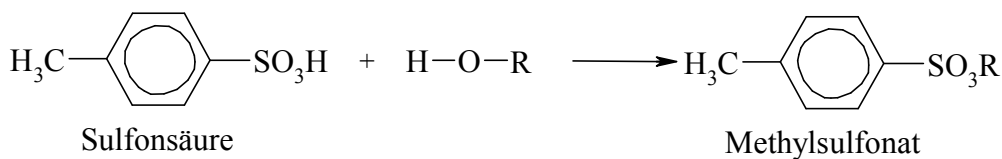
Verwendung der Alkoholate z.B. bei der *WILLIAMSON'schen Ethersynthese*:



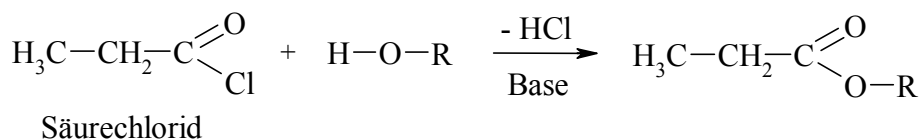
5. Veresterung



Methylbenzoat
(Duftstoff in unbestäubten Blüten)

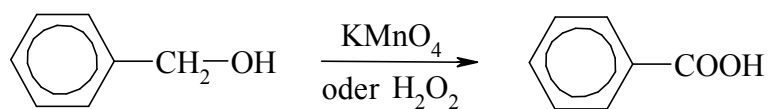
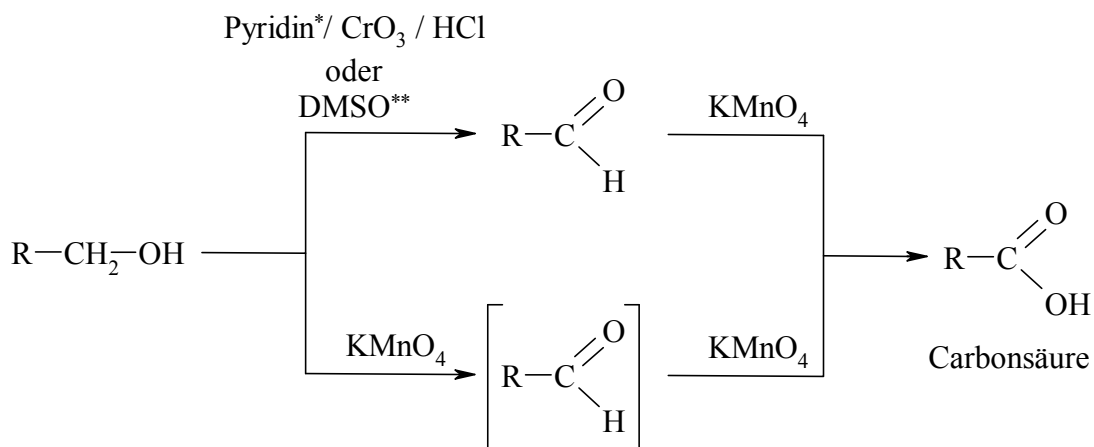


Laborverfahren:

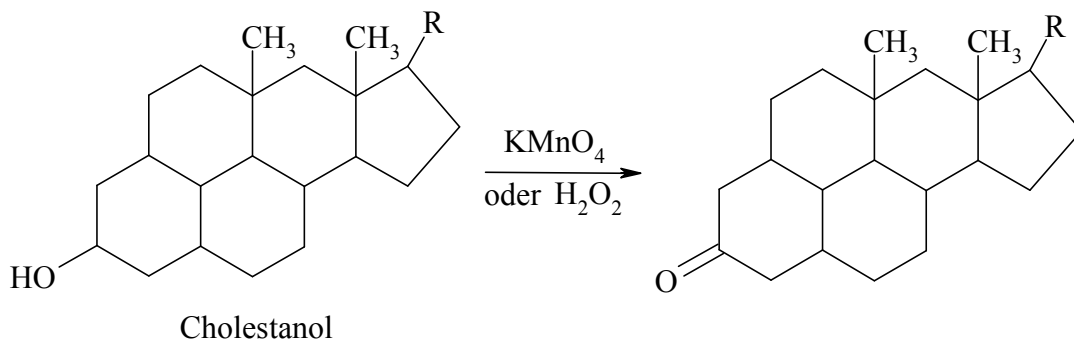
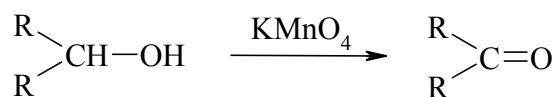


6. Oxidation

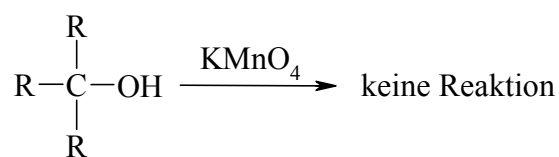
Primäre Alkohole



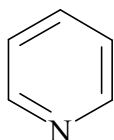
Sekundäre Alkohole



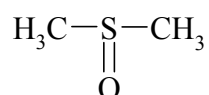
Tertiäre Alkohole



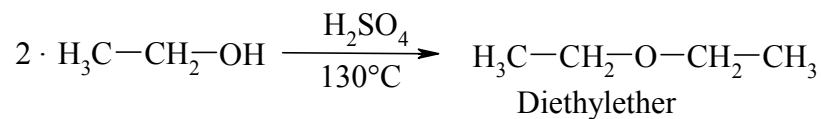
* Pyridin:



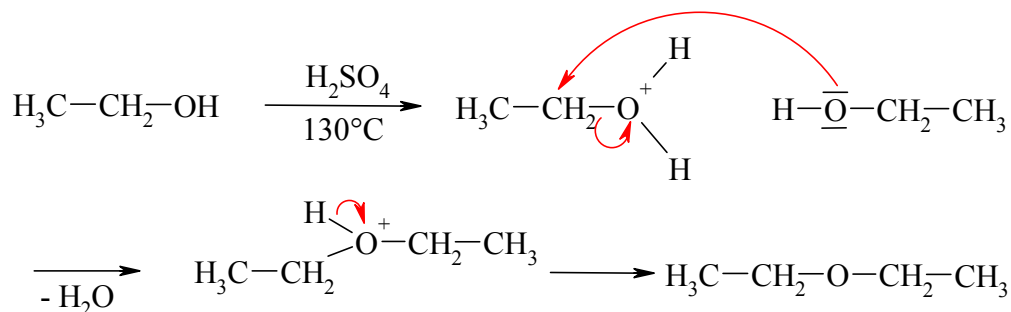
** DMSO = Dimethylsulfoxid



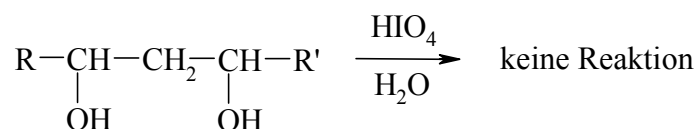
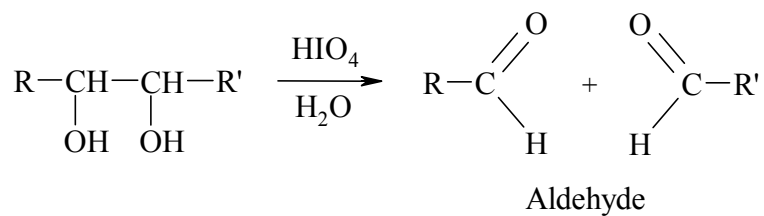
7. Ether aus Alkoholen und Mineralsäuren



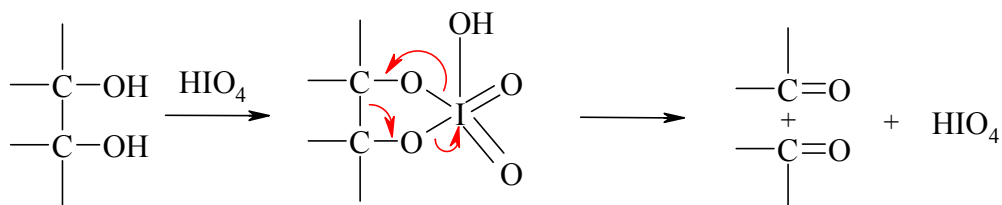
Mechanismus:



8. Periodsäurespaltung von 1,2-Diolen



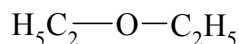
Anhand letzter Reaktion bzw. ‚Nicht-Reaktion‘ lassen sich Dirole auf das Vorhandensein von vicinalen, d.h. aneinander liegenden OH-Gruppen, analysieren.



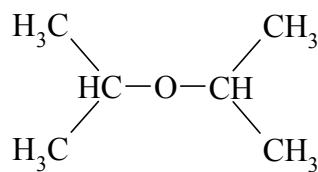
2.6 Ether

2.6.1 Einteilung der Ether

Symmetrische Ether

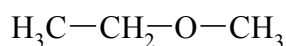


Diethylether



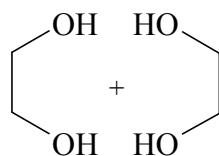
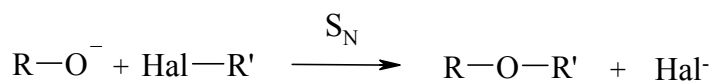
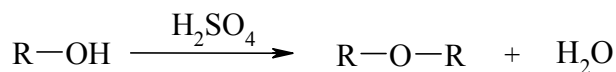
Diisopropylether

Unsymmetrische Ether

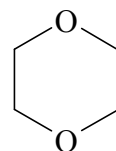
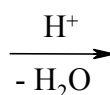


Ethylmethylether

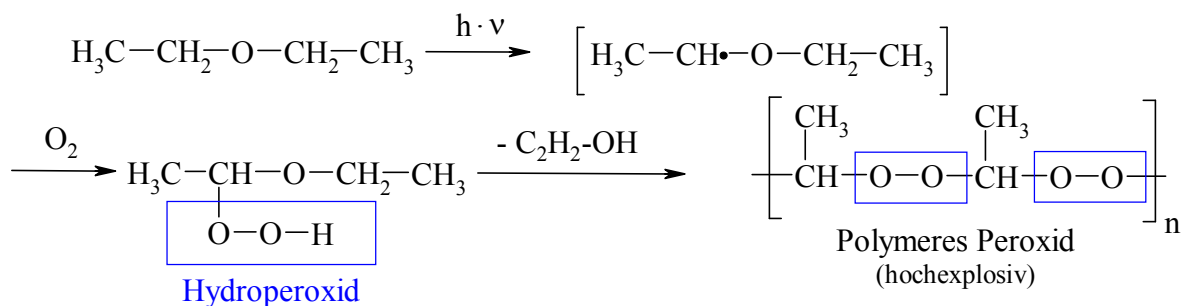
2.6.2 Industrielle Herstellung von Ethern



Glykol



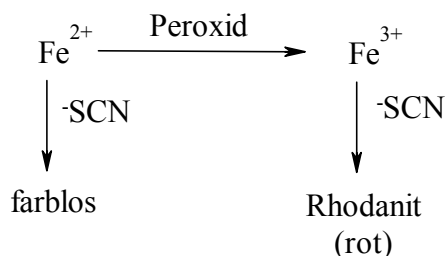
1,3-Dioxan
(Dioxan)



Sicherheitsmaßnahmen zum Diethylether

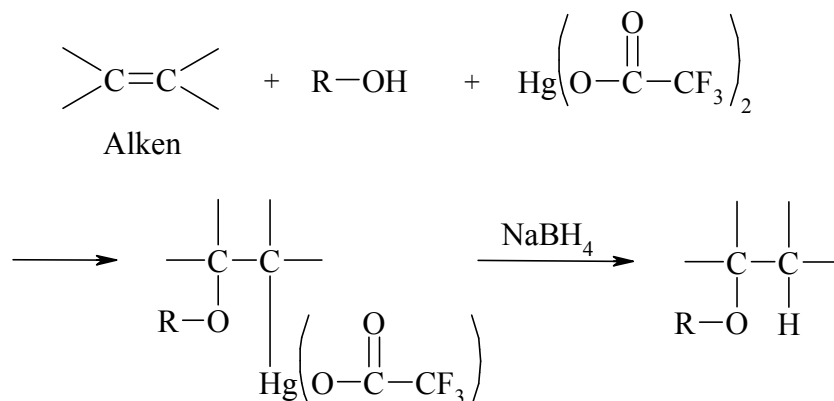
1. Lagerung nur in (lichtundurchlässigen) braunen Flaschen oder Metallbehältern
2. Behälter nicht über längere Zeiträume offen stehen lassen
3. Analyse des Diethylethers auf Anwesenheit von polymeren Peroxiden mittels

Peroxidnachweis:



Das Zerstören von Peroxiden erfolgt durch Ausschütteln mit einer FeSO₄-Lösung.

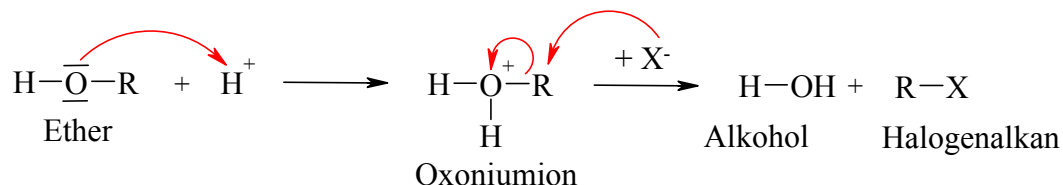
2.6.3 Laborverfahren zu Ethersynthese



2.6.4 Reaktionen der Ether

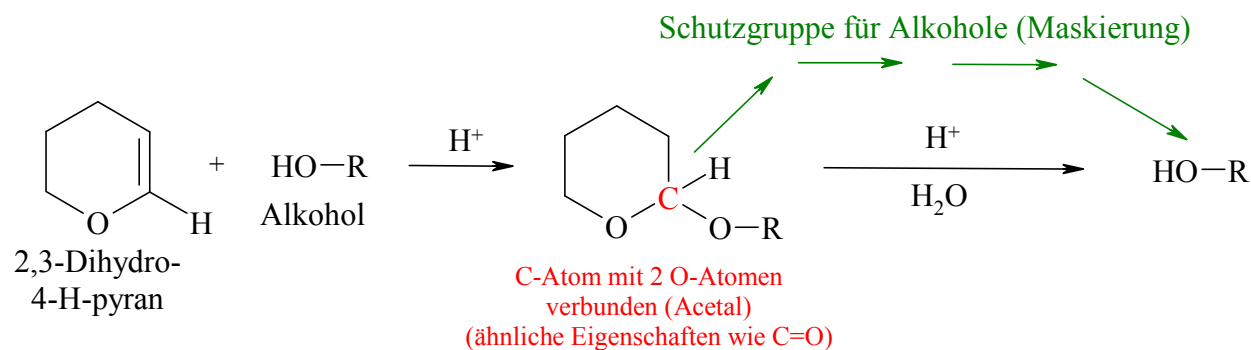
Die meisten Ether sind relativ reaktionsträge und werden deshalb unter anderem als Lösungsmittel in der organischen Chemie verwendet.

Spaltung durch Halogenwasserstoffsäuren H-X



Bei unsymmetrischen Ethern stellt sich dann natürlich die Frage, welcher Alkohol bzw. Halogenalkan entsteht.

Anwendung von cyclischen Ethern:

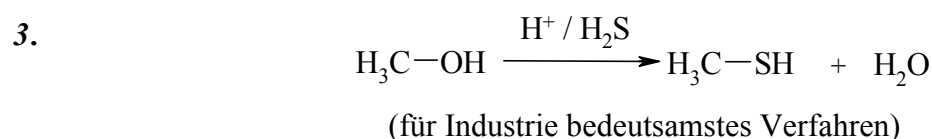
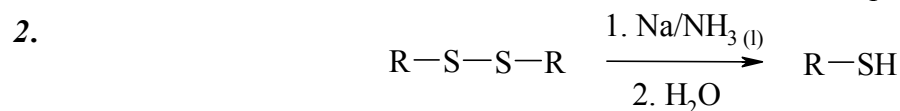
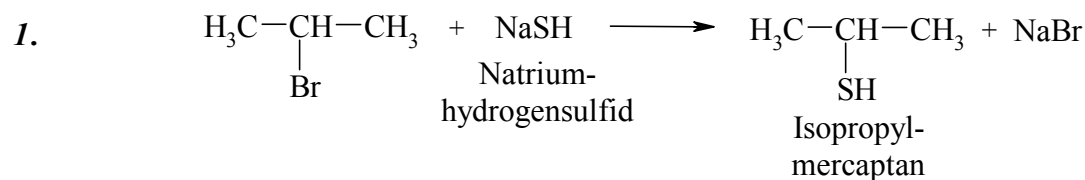


2.7 Schwefelanaloga von Alkoholen und Ethern

2.7.1 Beispiele

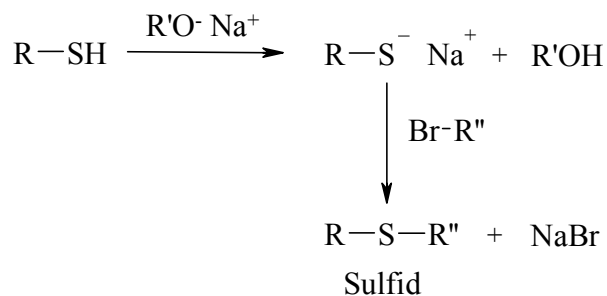
Struktur	Name
CH_3SH	Methanthiol, Methylmercaptan
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	3-Pentanthiol
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$	Ethylmethylsulfid
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}^-$	Methoxylat-Anion
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}^-$	Methanthiolat-Anion (sehr starkes Nucleophil)

2.7.2 Synthesen



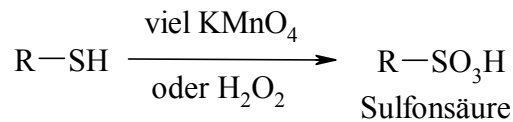
2.7.3 Reaktionen

1. Herstellung von Sulfiden

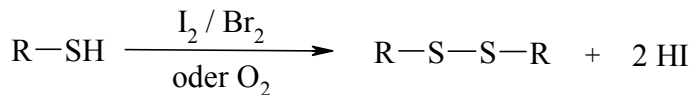


2. Oxidation von Mercaptanen

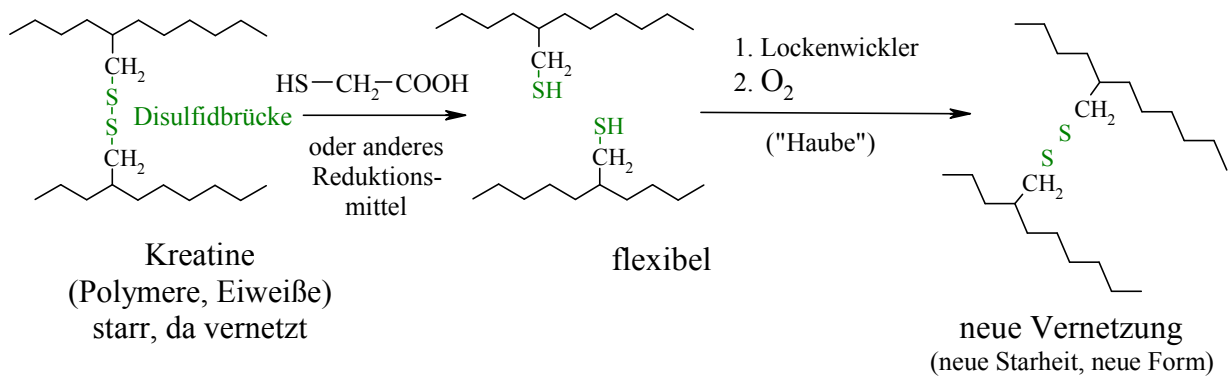
a)



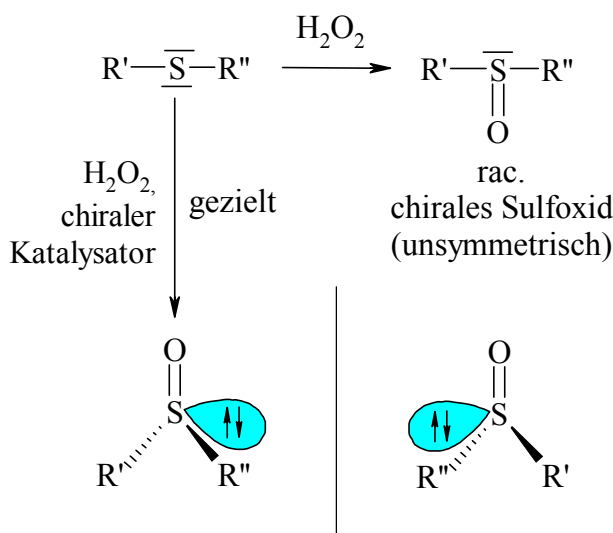
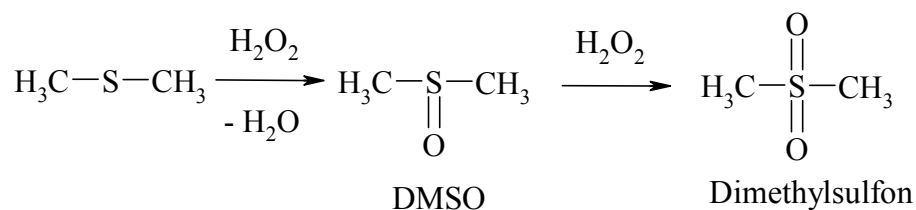
b)



Natürliches Vorkommen in Haaren, Nägeln und Hörnern in Form von Kreatin

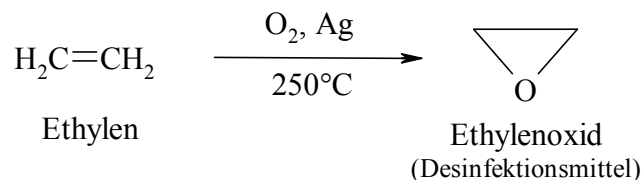


3. Oxidation der Sulfide



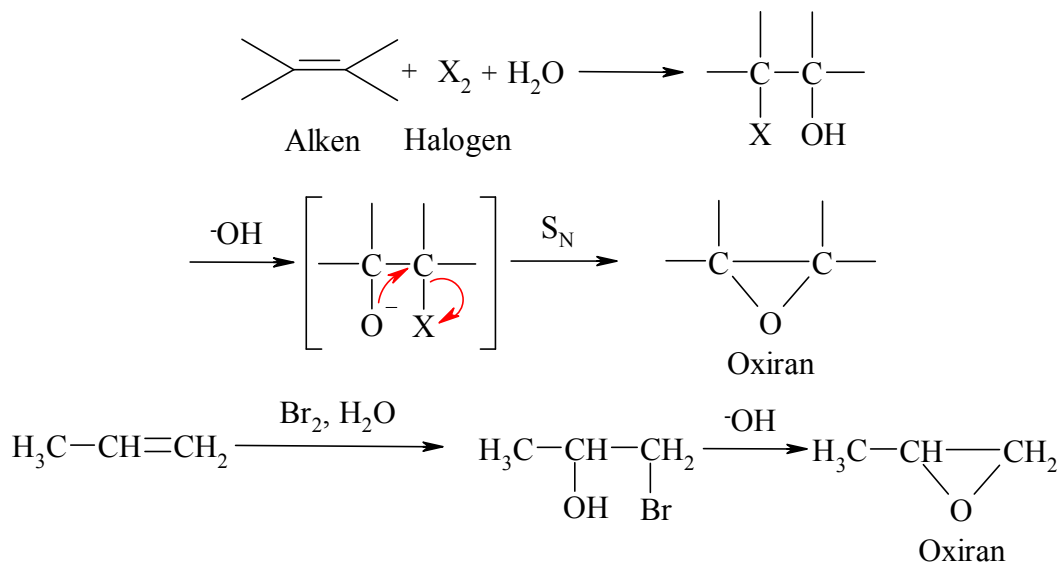
2.8 Epoxide (Oxirane)

2.8.1 Industrielle Herstellung

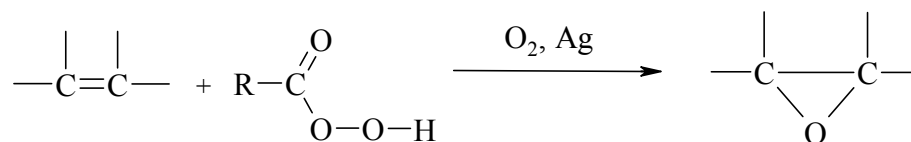


2.8.2 Labormethoden

1. über Halogenhydrine

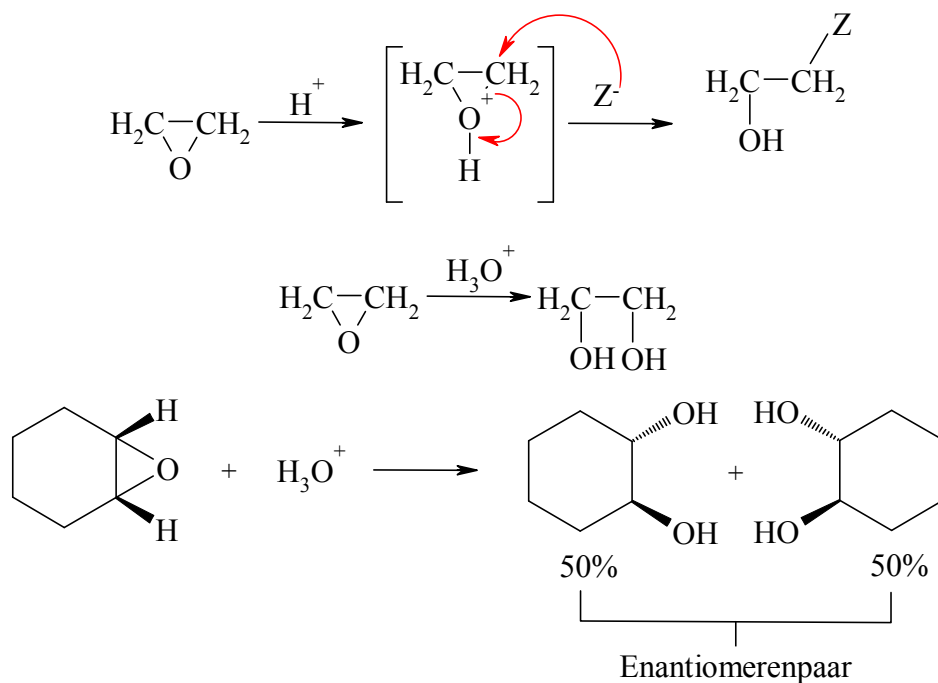


2. mit Percarbonsäuren



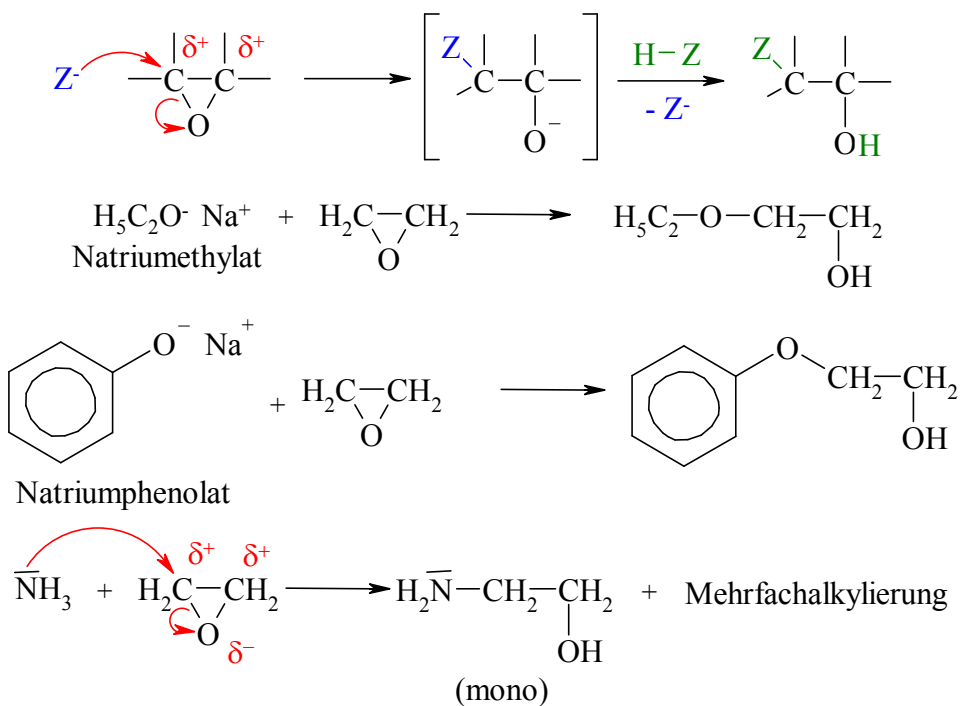
2.8.3 Reaktionen der Oxirane

1. Säurekatalysierte Ringöffnung

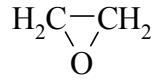


Über Oxirane lassen sich demnach trans-Diole als Enantiomergemisch darstellen.

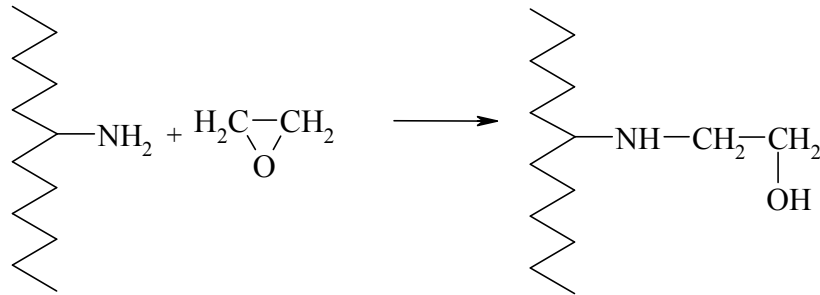
2. Basenkatalysierte Ringöffnung



Alkylantien:



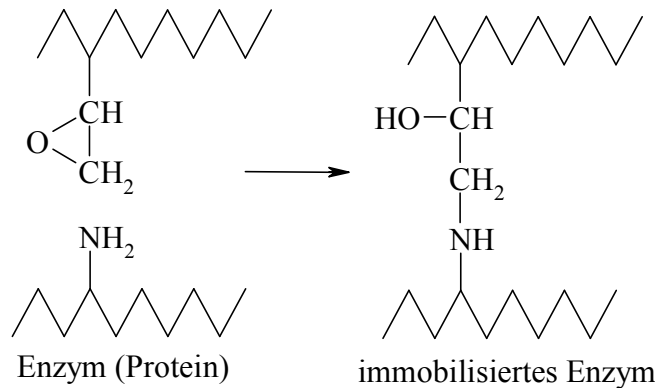
ist ein Alkylanz (Alkylierungsmittel), die in der Regel giftig sind. Diese Stoffgruppe wird wegen folgendem Mechanismus für die Chemotherapie verwendet:



Protein

Zusätzlich dazu verwendet man diese Reaktion in der Biotechnologie, um an Makromoleküle Enzyme zu binden, wodurch diese immobilisiert werden:

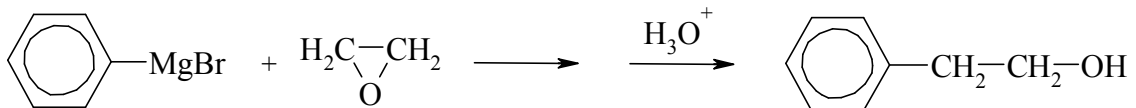
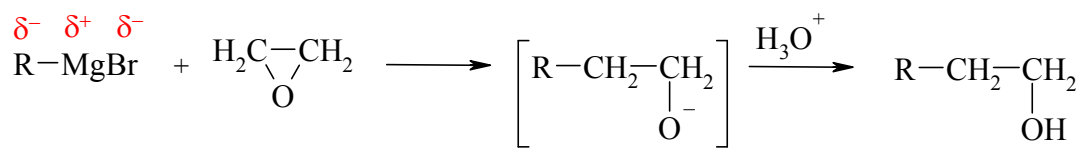
Makromolekül mit Epoxidgruppen in der Seitenkette



Enzym (Protein)

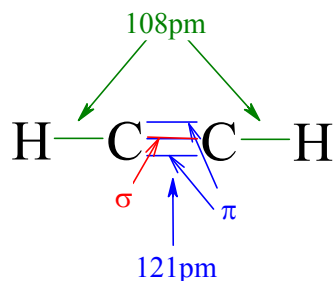
immobilisiertes Enzym

3. Reaktionen mit Grignard-Verbindungen



2.9 Alkine

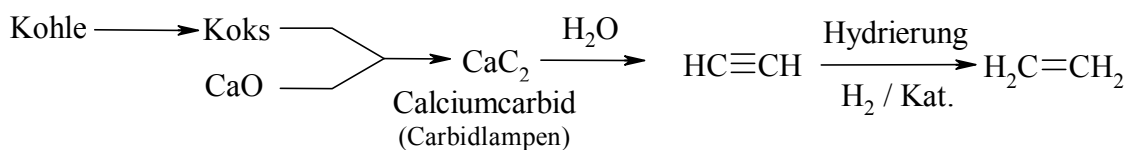
2.9.1 Aufbau



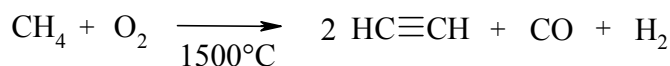
Ethin / Acetylen
(Schweißgas)
Linearer Aufbau

2.9.2 Industrielle Herstellung

1. veraltetes Verfahren

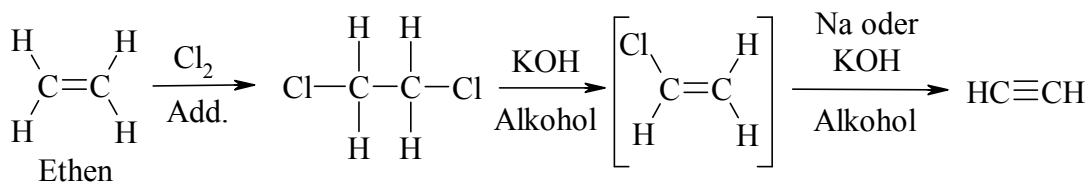


2. modernes Verfahren

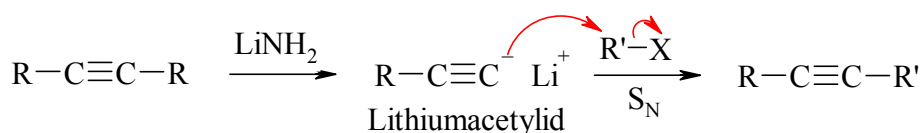


2.9.3 Labormethoden

1. Halogenwasserstoffabspaltung

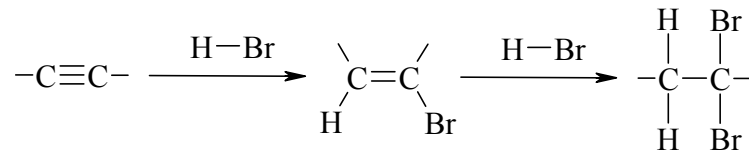


2. Reaktionen von Metallacetylid

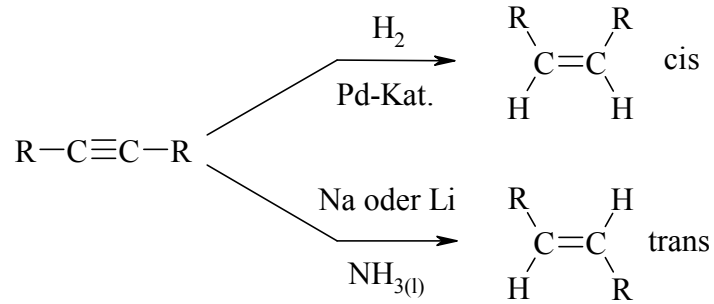


2.9.4 Reaktionen der Alkine

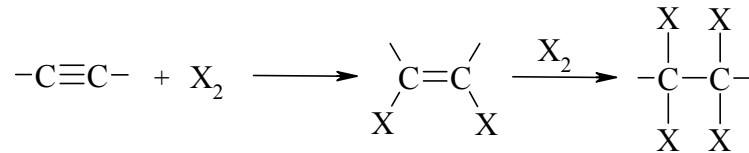
1. Addition von Halogenwasserstoff



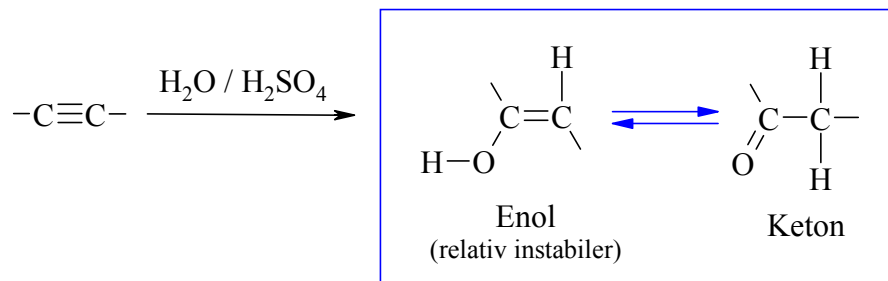
2. Addition von Wasserstoff



3. Addition von Halogenen

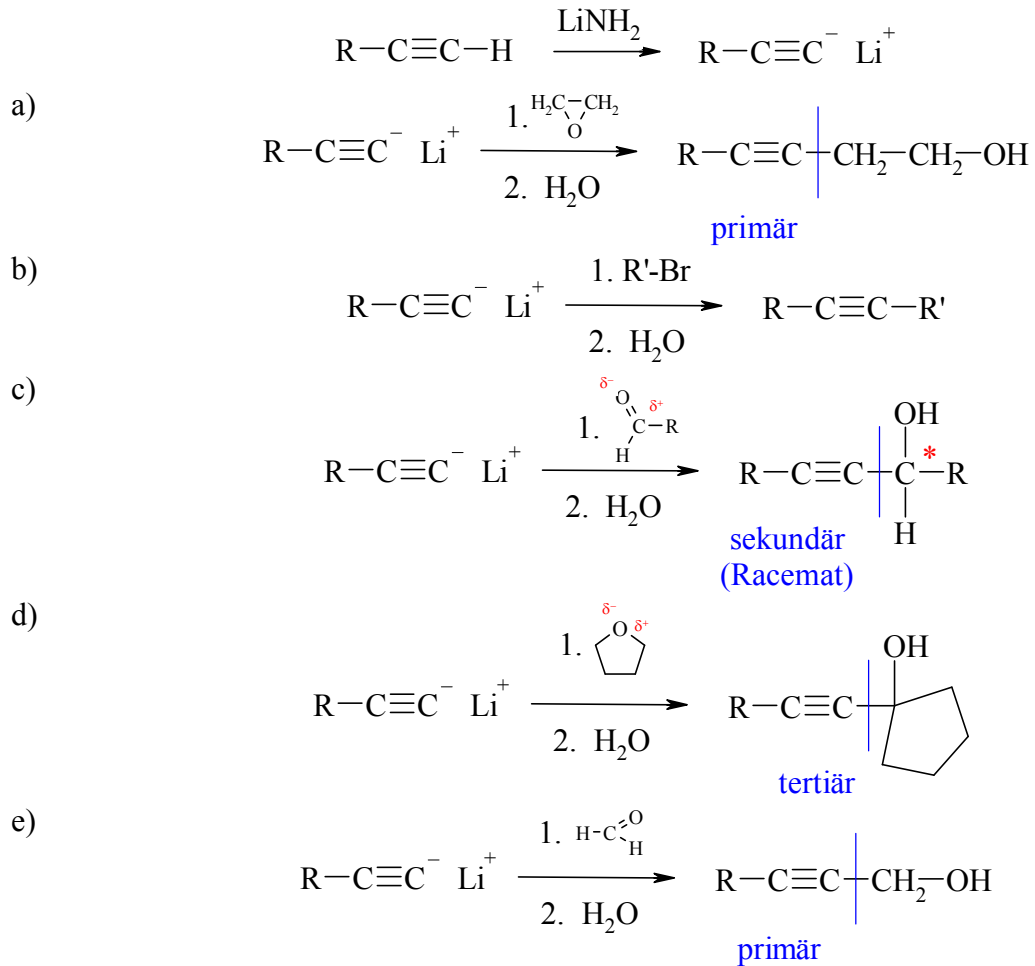


4. Addition von H₂O



Keto – Enol - Tautomerie

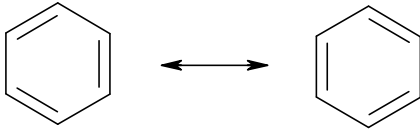
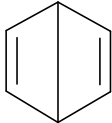
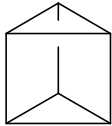
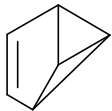
5. Metallacetylide



2.10 Aromaten

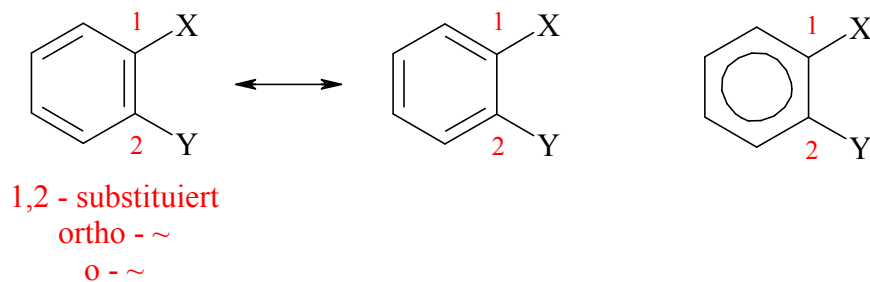
Der Name der Aromaten leitet sich ab von der Beschreibung der „wohlriechenden Verbindungen.“

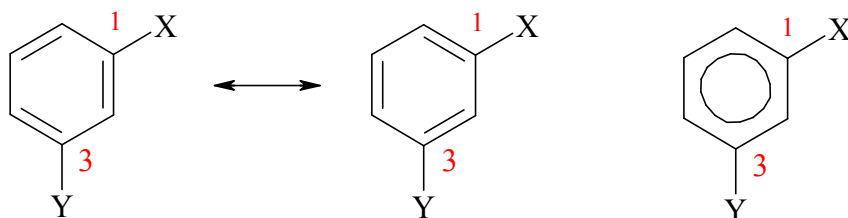
2.10.1 Schreibweisen des Benzols

	Strukturformel	Entdecker (Bezeichnung)
korrekte Formel		Schreibweise nach Kekulé
synthetisierte Verbindungen (instabil)		... DEWAR
		... LADENBURG (Prisma)
		(Benzvalen)

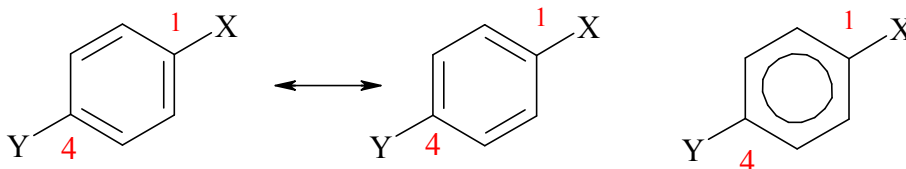
Belege für die Kekulé-Formel:

1. Es gibt nur ein Monosubstitutionsprodukt (C_6H_5X)
2. Benzol liefert drei Disubstitutionsprodukte (C_6H_4XY)



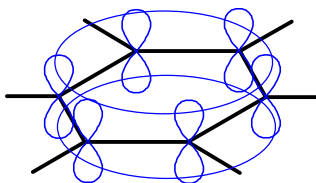


1,3 - substituiert
meta - ~
m - ~



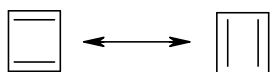
1,4 - substituiert
para - ~
p - ~

Das Benzolmolekül ist mit π -Elektronen oberhalb und unterhalb der Ringebene planar:



2.10.2 Kriterien des aromatischen Zustandes

1. Gegenbeispiele

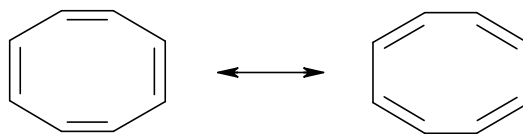
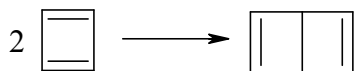


Cyclobutadien

kein Aromat

< 20K stabil

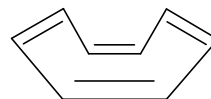
> 35K:



Cyclooctatetraen

kein Aromat

reagiert wie ein Alken



2. Hückel-Regel für Aromaten

Ein Aromat muss nach Definition folgende Eigenschaften aufweisen:

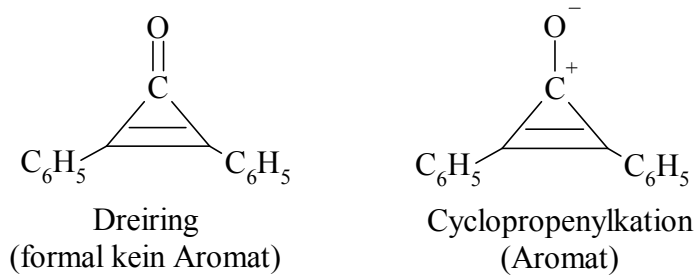
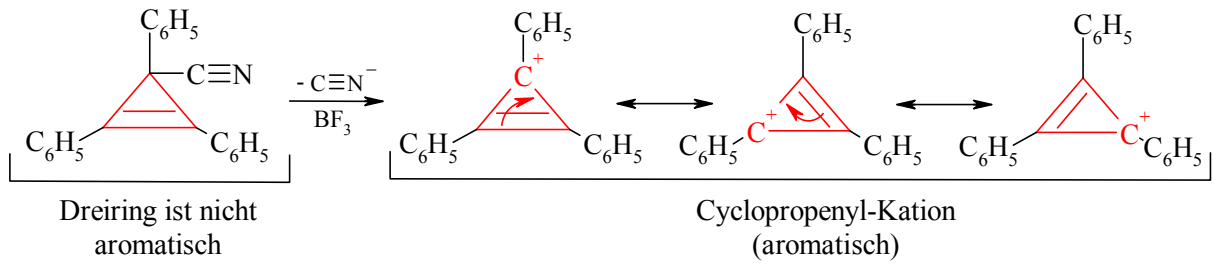
Das Molekül muss eben und

ringförmig aufgebaut sein, und

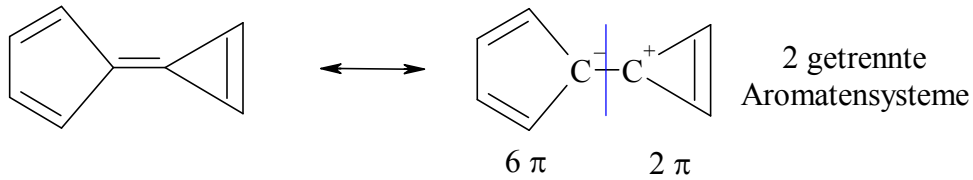
$(4n + 2)$ delokalisierte π - Elektronen aufweisen. ($n \in \mathbb{N}$).

3. Beispiele für Aromaten mit $n = 0$

$4 \cdot 0 + 2 = 2$ delokalisierte π -Elektronen

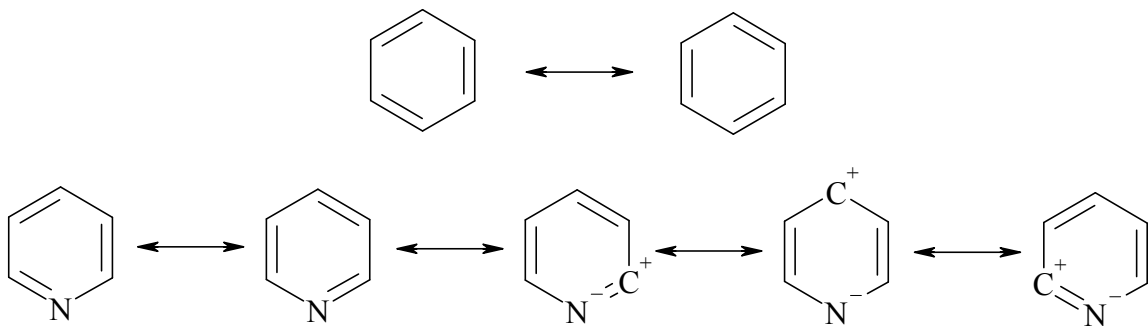


Hierbei ist die Carbonylgruppe nicht experimentell bestimmbar.

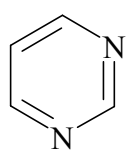


4. Beispiele für Aromaten mit $n = 1$

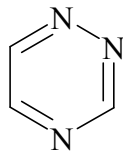
$4 \cdot 1 + 2 = 6$ delokalisierte π -Elektronen



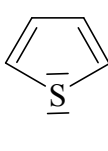
Pyridin



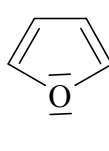
Pyrimidin



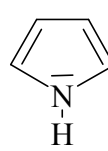
Pyrazin



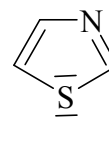
Thiophen



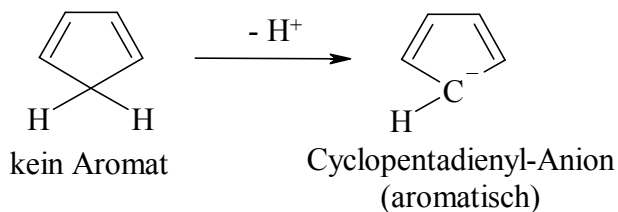
Furan



Pyrrol

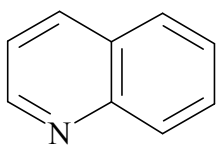
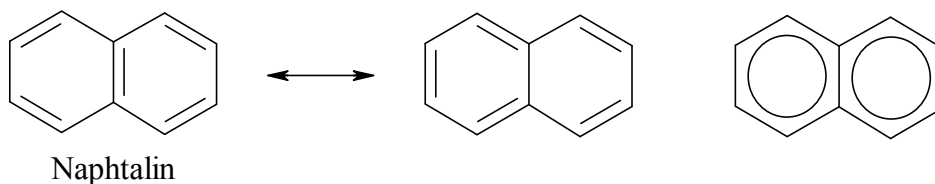


Thiazol

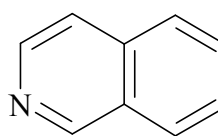


5. Beispiele für Aromaten mit $n = 2$

10 delokalisierte π – Elektronen



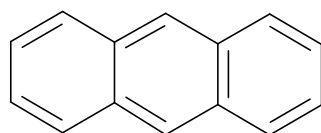
Chinolin



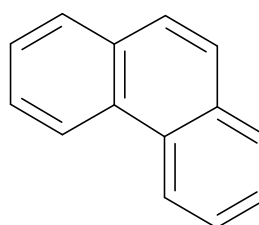
Isochinolin

6. Beispiele für Aromaten mit $n = 3$

14 delokalisierte π – Elektronen

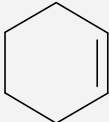
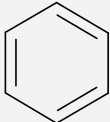


Anthacen



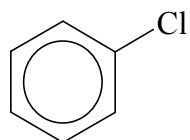
Phenanthren

2.10.3 Reaktivitätsvergleich

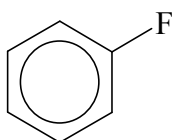
		
	Cyclohexen	Benzol
+ KMnO_4	rasche Oxidation	keine Reaktion
+ Br_2	Entfärbung durch Addition	keine Reaktion
+ HI	Addition	keine Reaktion
+ H_2 (Ni-Kat.)	rasche Hydrierung bei 25°C / 1 – 1,5bar	langsame Hydrierung bei $100\text{-}200^\circ\text{C}$

2.10.4 Nomenklatur von Benzolderivaten und der Einfluss der Substituenten

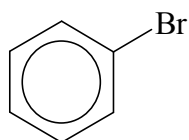
1. Nomenklatur



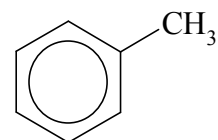
Chlorbenzol



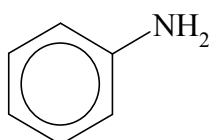
Fluorbenzol



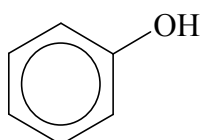
Brombenzol



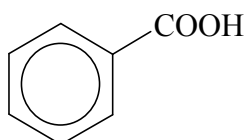
Toluol



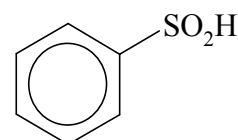
Anilin



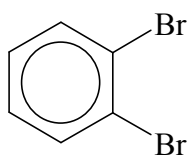
Phenol



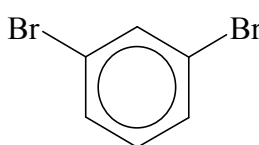
Benzoessäure



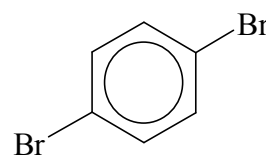
Benzenesulfonsäure



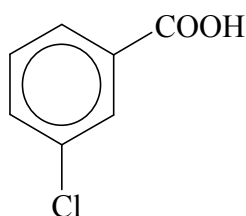
1,2 - / o - Dibrombenzol



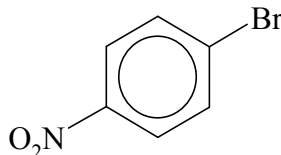
1,3 - / m - Dibrombenzol



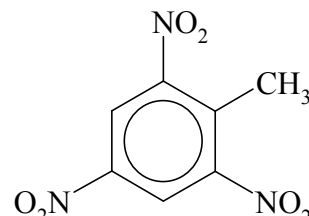
1,4 - / p - Dibrombenzol



m - Chlorbenzoessäure

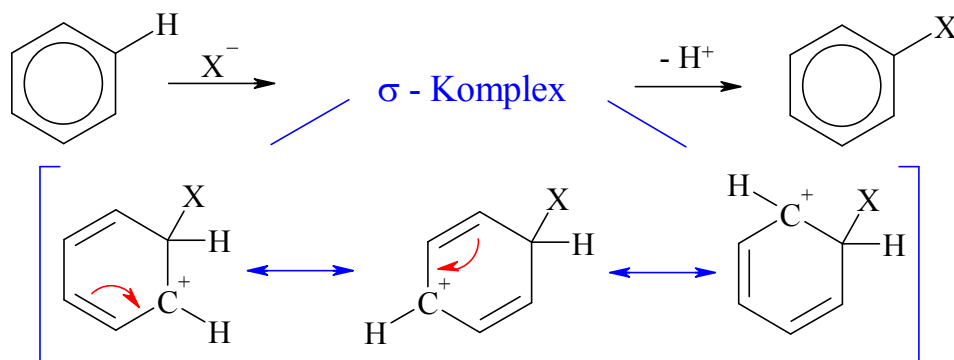


p - Bromnitrobenzol

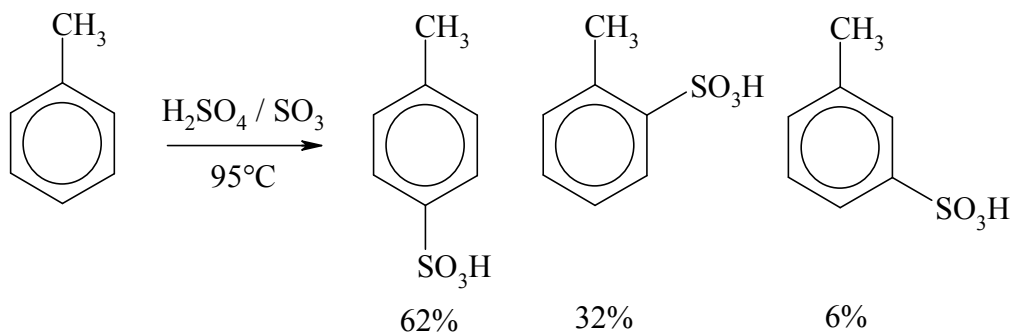


2,4,6 - Trinitrotoluol (TNT)

2. Elektrophile Substitution am Aromaten

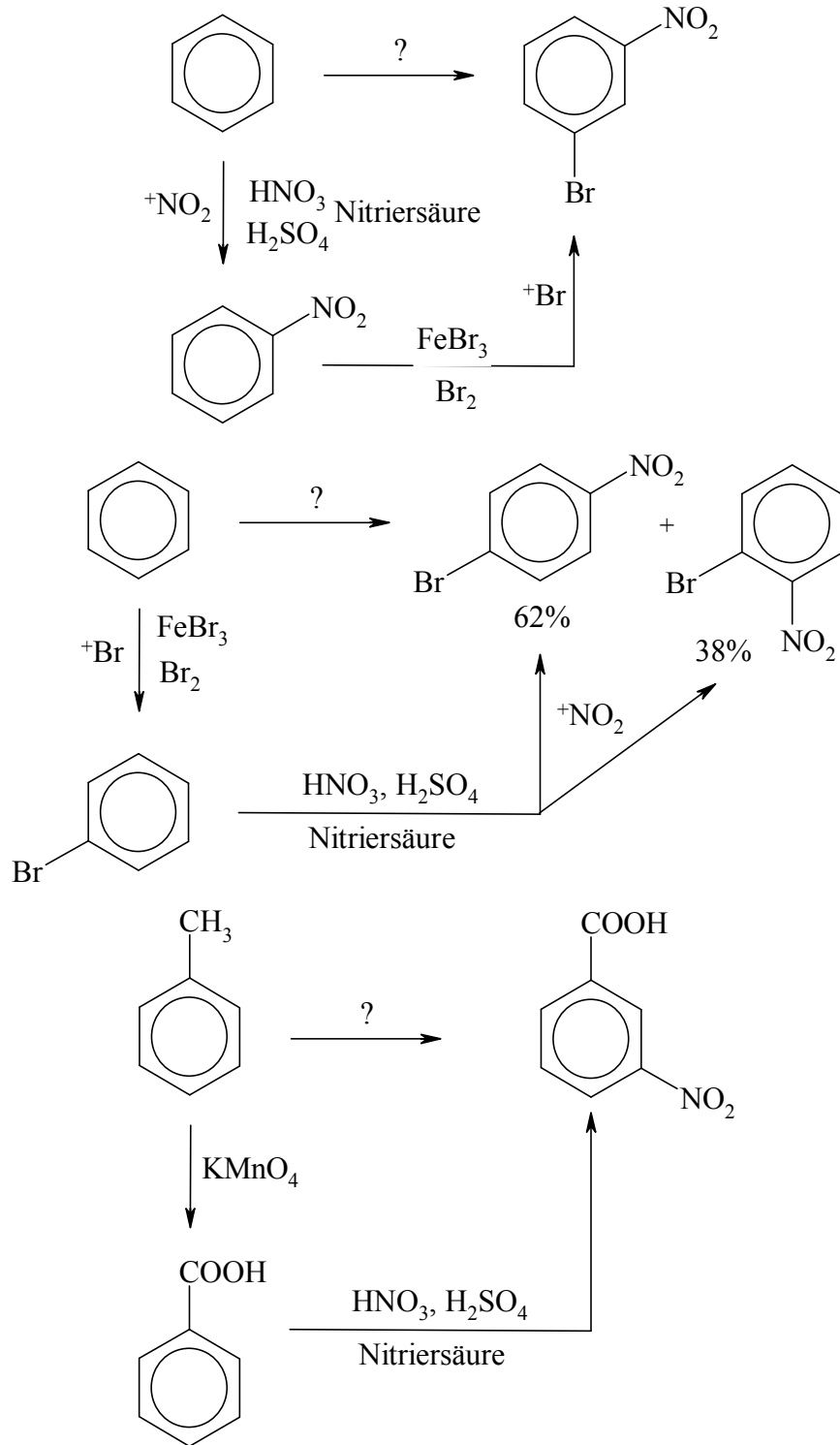


3. Substituenteneinfluss



Substituent	Verhalten bei weiterer Substitution	
CH ₃ , C ₂ H ₅ , Alkyl,	(-) - I – Effekt	Der Substituent dirigiert in ortho- und para-Stellung, und erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Benzol. Es liegt zwischenzeitlich der Mesomeriestabilisierte σ – Komplex vor.
-OH, -O-CH ₃ , -NH ₂	(+) – M – Effekt	
Cl, Br,	(+) – M – Effekt	Diese Substituenten dirigieren in o- und para-Stellung, wobei sie die Reaktion im Vergleich zum Benzol verlangsamen, da eine elektrophile Substitution erfolgt.
CH ₂ Cl	(-) - I – Effekt	
-NO ₂ , -COOC ₂ H ₅ , $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$, -CF ₃ , -N ⁺ (CH ₃) ₂	Der elektronenziehende Substituent dirigiert in m-Stellung und verringert die Reaktivität.	

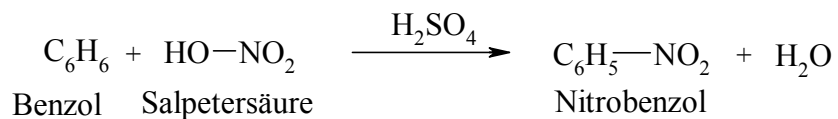
4. Beispielreaktionen



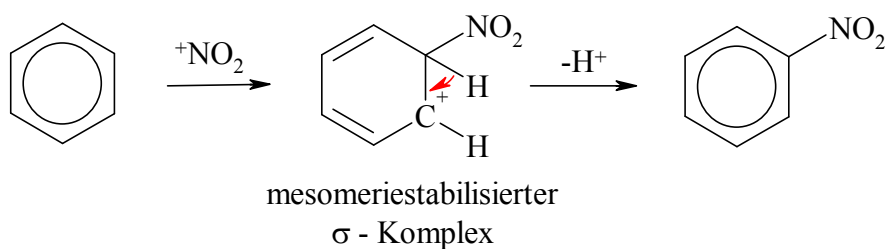
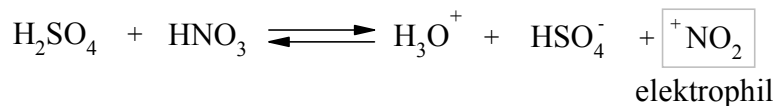
2.10.5 Reaktionen des Benzols

Benzol geht bevorzugt Substitutionsreaktionen ein.

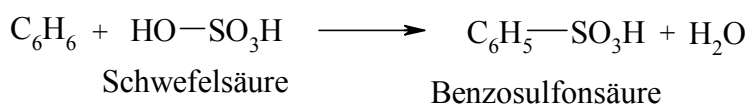
1. Nitrierung



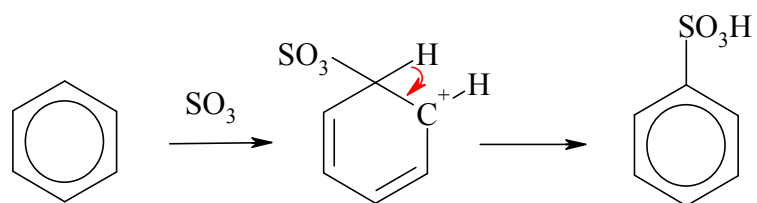
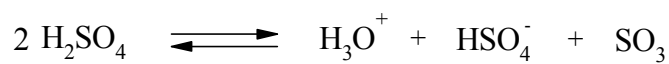
Mechanismus:



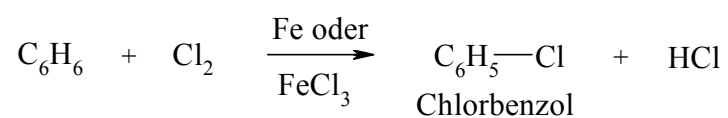
2. Sulfonierung



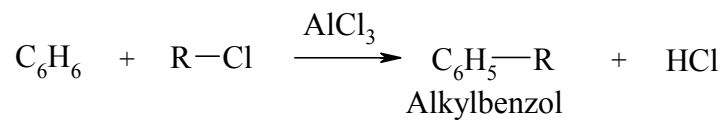
Mechanismus:



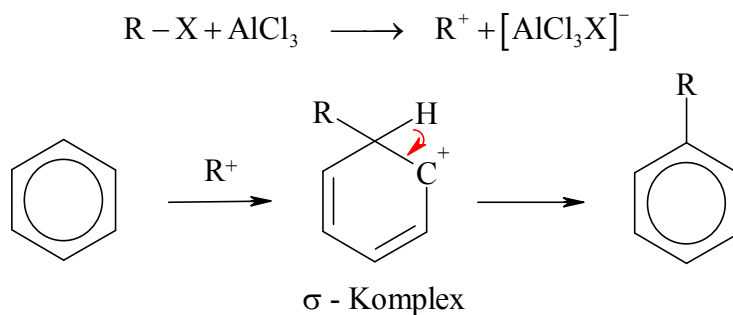
3. Halogenierung



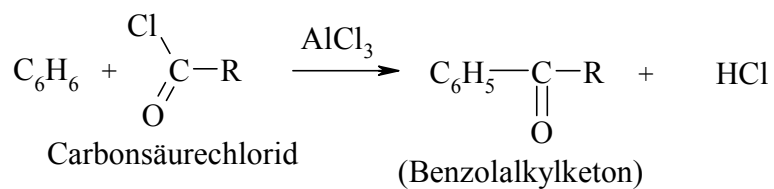
4. Friedel-Crafts-Alkylierung



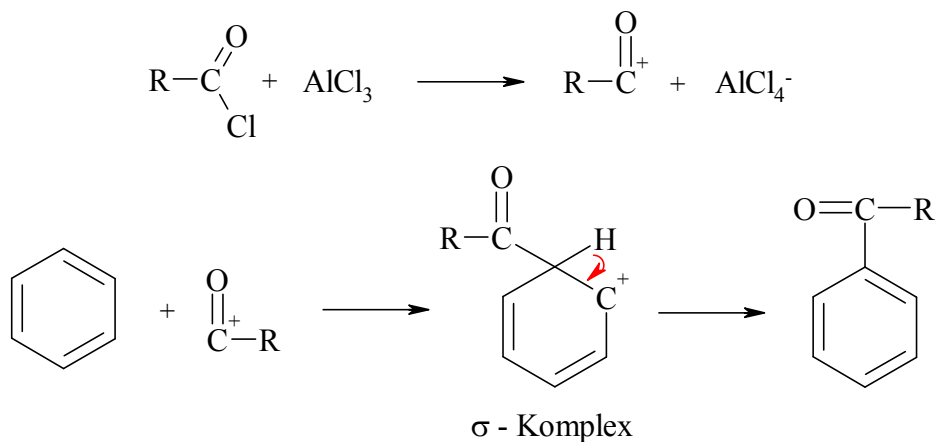
Mechanismus:



5. Friedel-Crafts-Acylierung

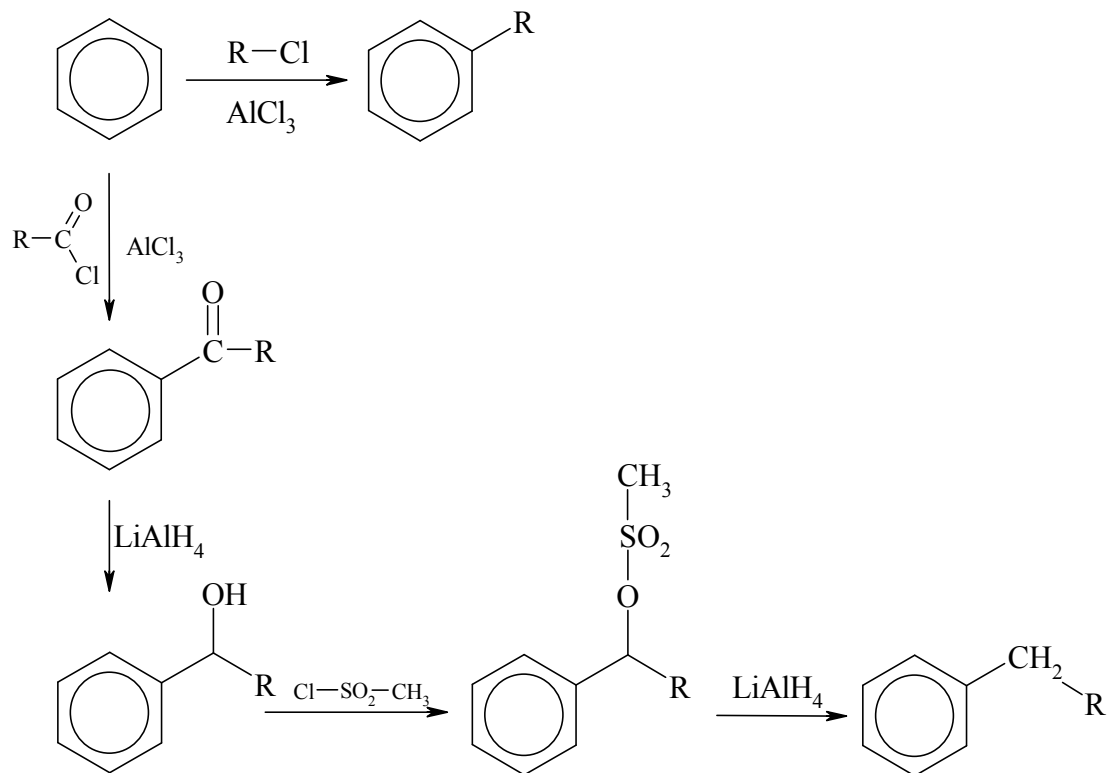


Mechanismus:



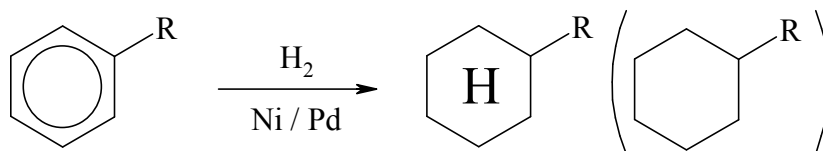
2.10.6 Alkylbenzole

1. Darstellung

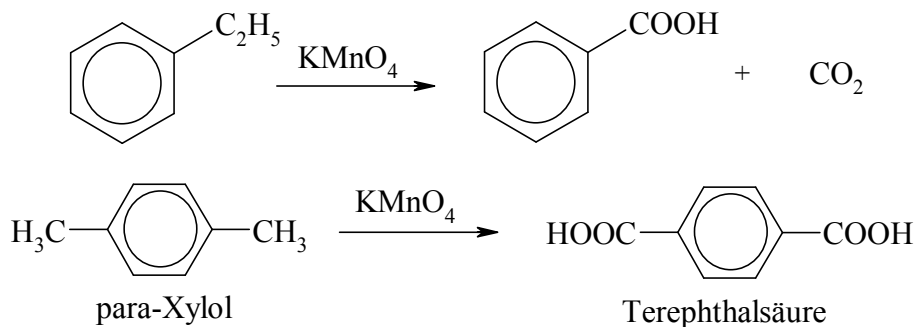


2. Reaktionen

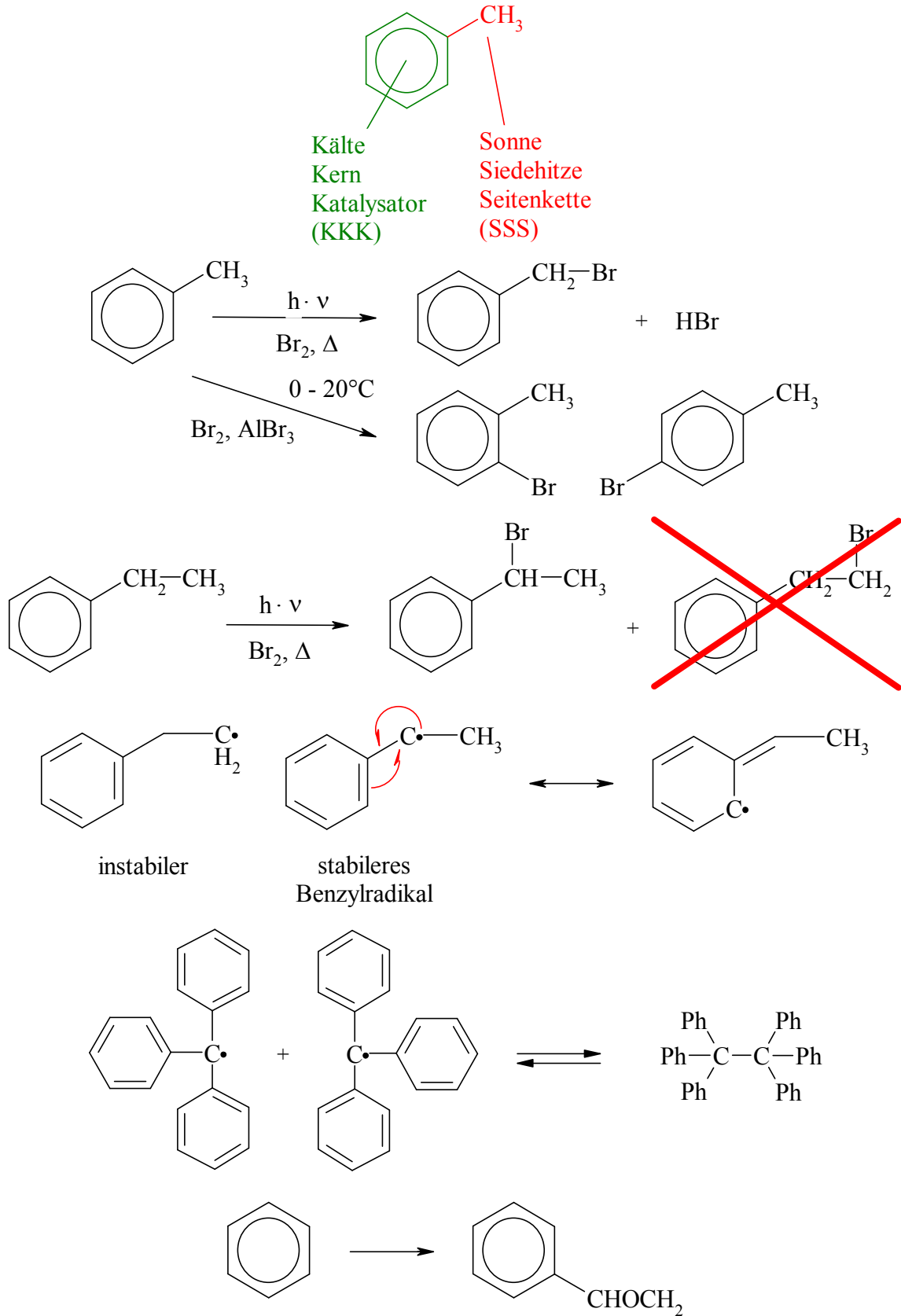
a) Hydrierung



b) Oxidation



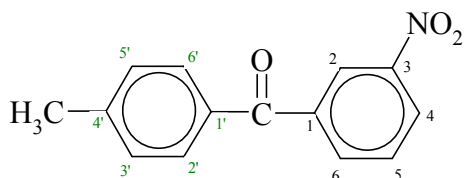
c) Halogenierung



2.11 Aldehyde & Ketone

2.11.1 Beispiele

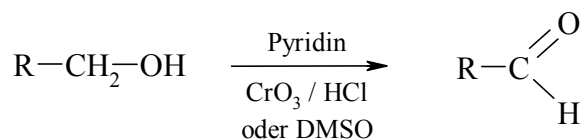
Strukturformel	Name	Strukturformel	Name
	Formaldehyd (Methanal, Biozid)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Aceton
	Acetaldehyd (Ethanal)	$\text{H}_3\overset{4}{\text{C}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}}-\overset{1}{\text{CH}_3}$	Methylethylketen (2-Butanon)
	Benzaldehyd		Cyclohexanon
	Trioxan ⁴ (• = C-Atom mit zwei O-Atomen verbunden)		Acetophenon



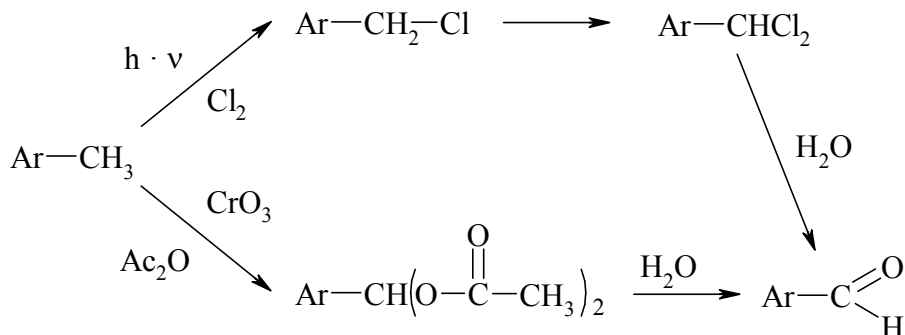
3-Nitro-4'-methylbenzophenon

2.11.2 Darstellung der Aldehyde

1. Oxidation primärer Alkohole



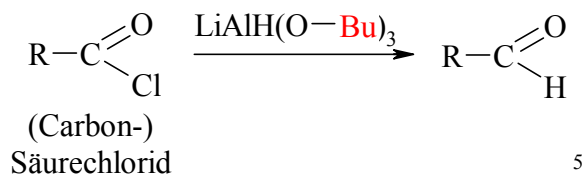
2. Oxidation von Methylbenzolen



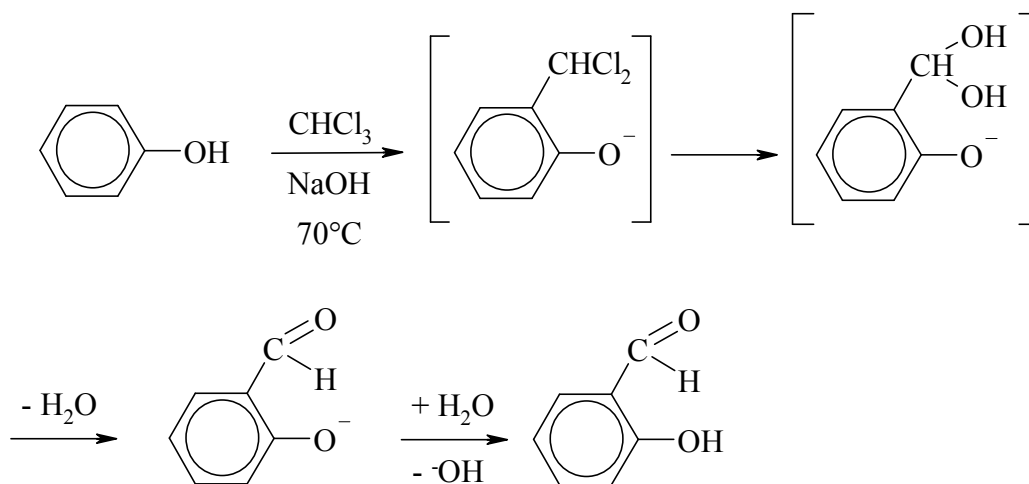
Ar = aromatischer Rest

⁴ Trimeres des Formaldehyds

3. Reduktion von Säurechloriden

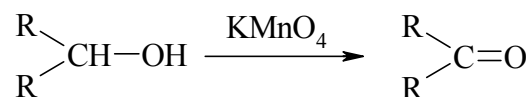


4. Reimer-Thiemann-Reaktion

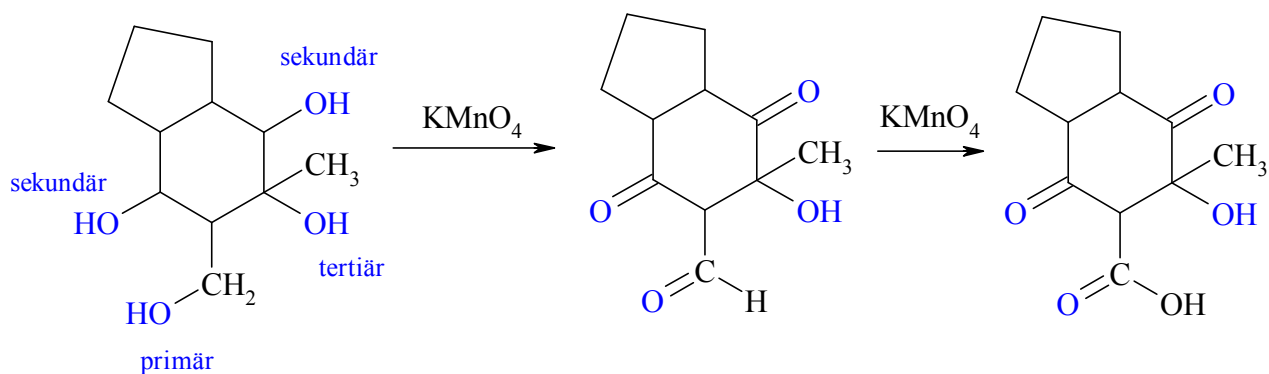


2.11.3 Darstellung der Ketone

1. Oxidation sekundärer Alkohole

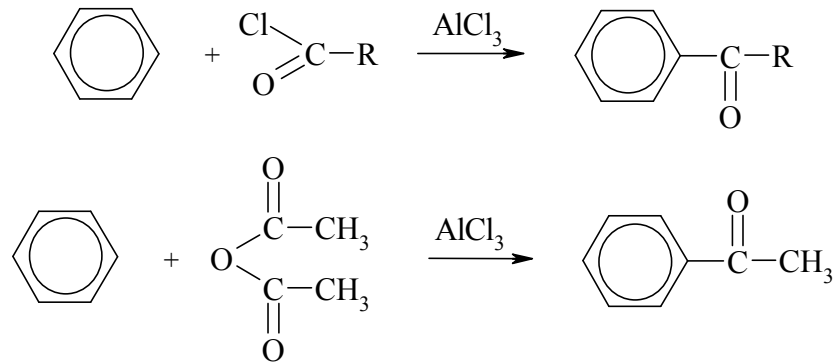


Beispiel

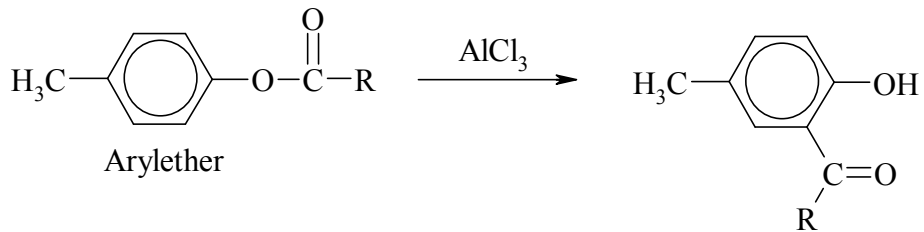


⁵ Bu = Butylrest

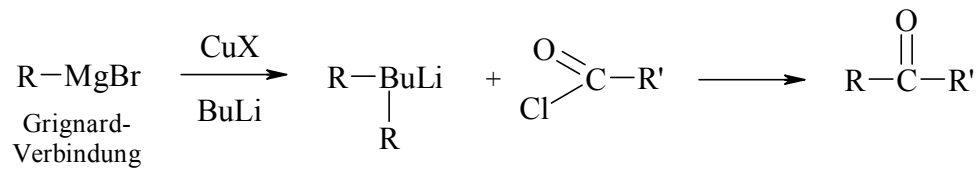
2. Friedel-Crafts-Acylierung



3. Fries'sche Verschiebung



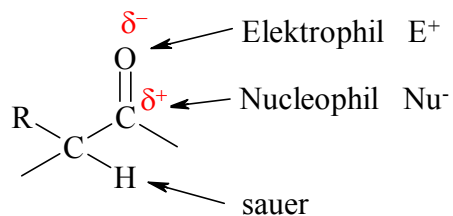
4. Säurechloride + Organokupferverbindungen



5. Acetessigestersynthese

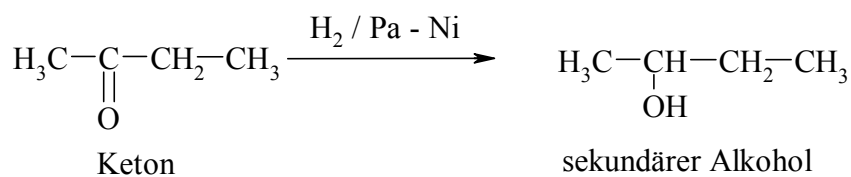
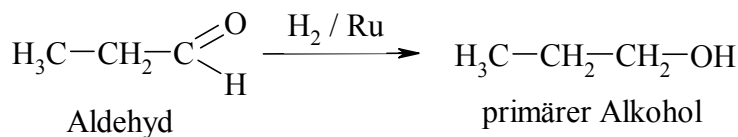
später in VL

2.11.4 Reaktionen der Aldehyde und Ketone

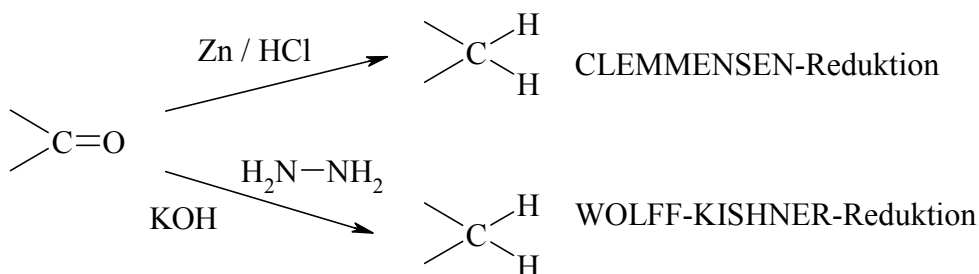


1. Reduktion

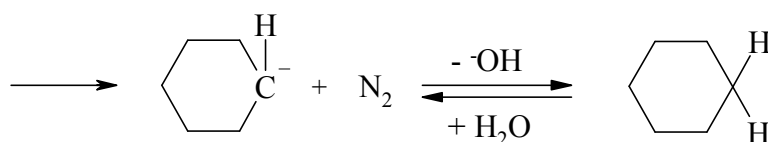
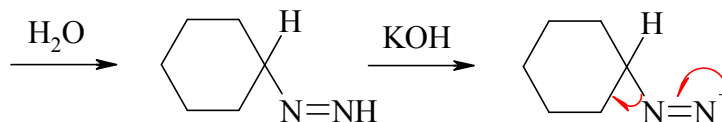
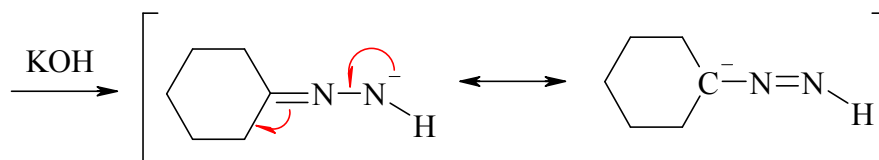
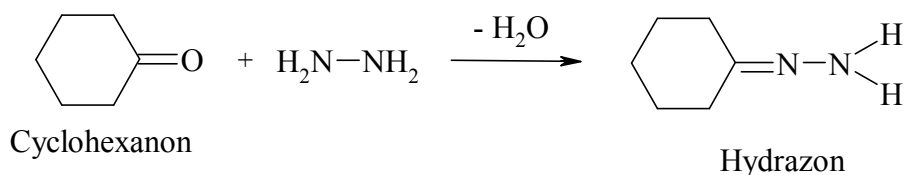
a) katalytische Hydrierung



b) Reduktion zu Kohlenwasserstoffen



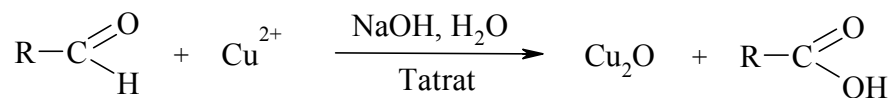
Reaktionsmechanismus:



2. Oxidation

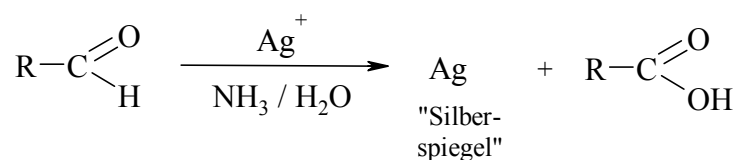
Aldehydnachweis

a) Fehling-Test

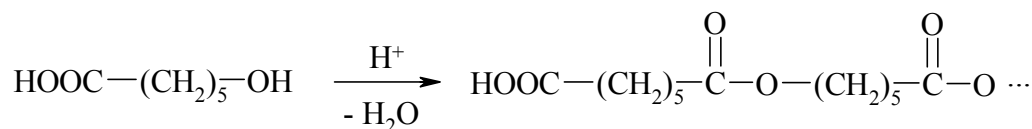
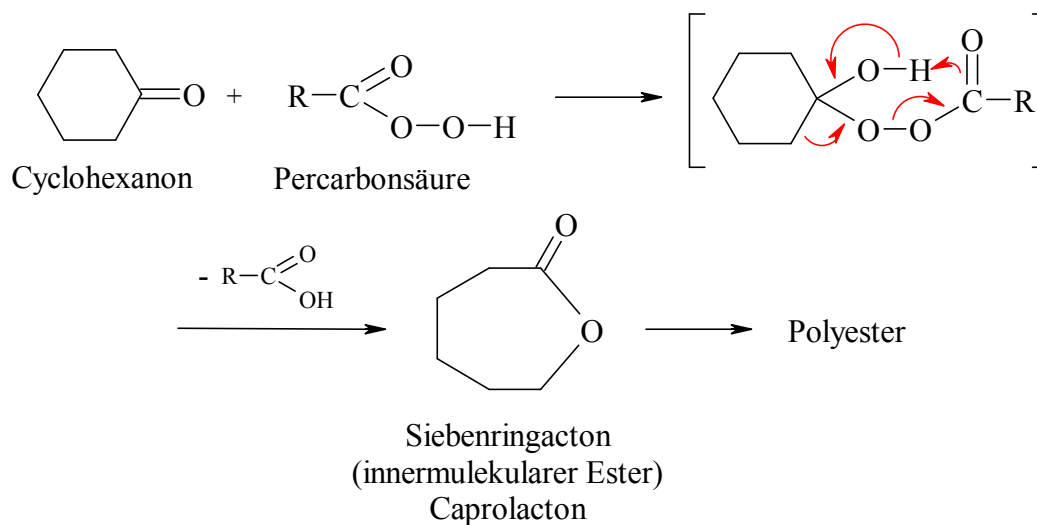


Das Kupfer wird also von dem Aldehyd reduziert.

b) Tollens-Nachweis (Silberspiegel)

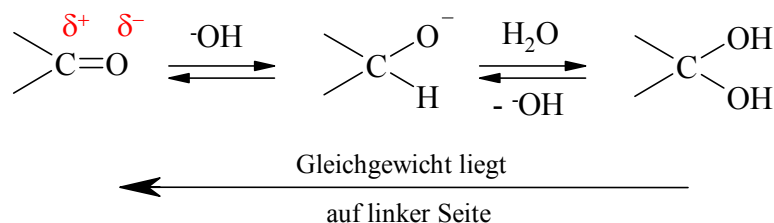


c) Baeyer-Villiger - Oxidation

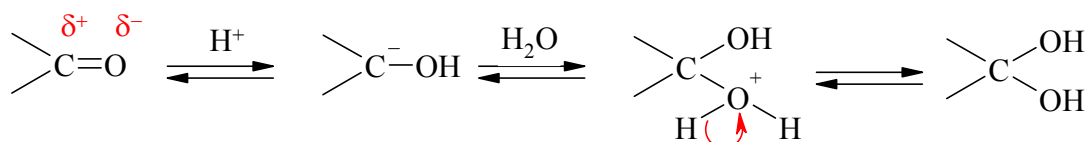


3. Reaktionen mit Wasser und / oder Alkoholen

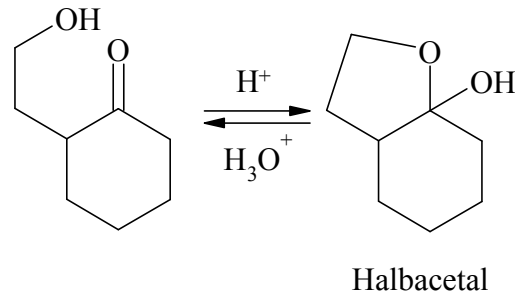
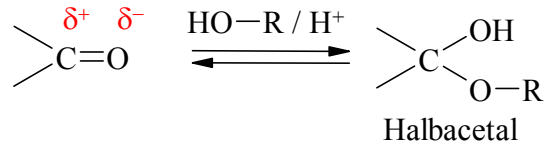
a) Basenkatalysierte Hydratisierung



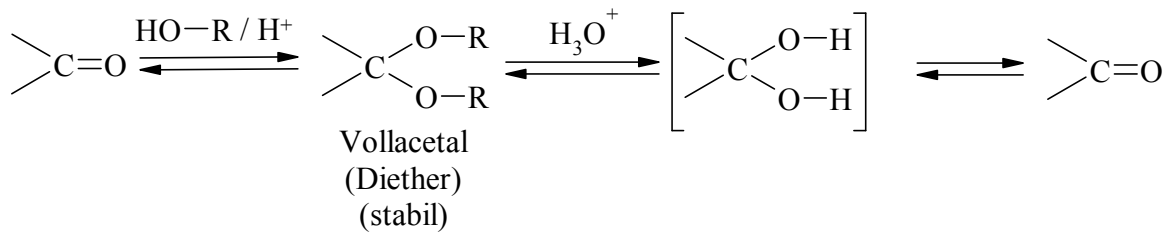
b) Säurekatalysierte Hydratisierung



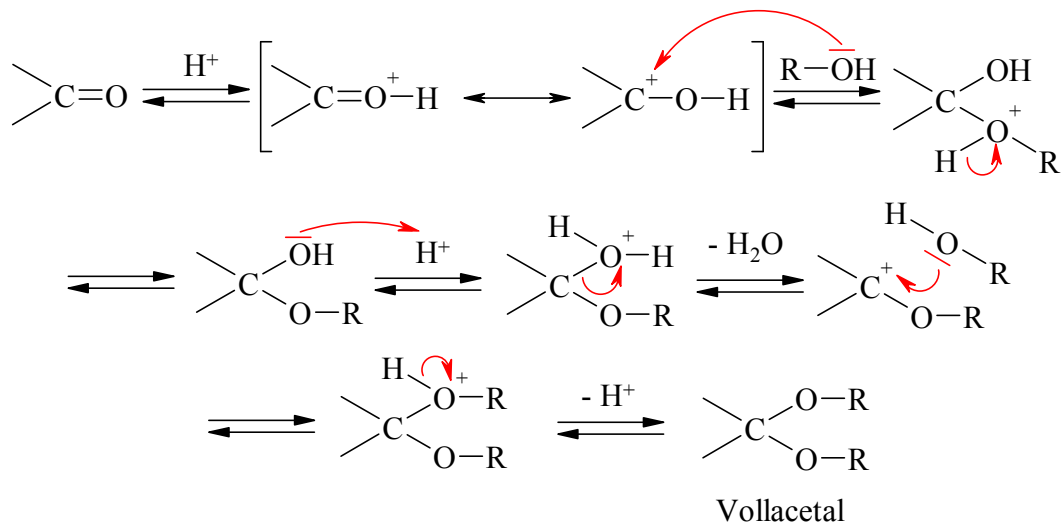
c) Bildung von Halbacetalen



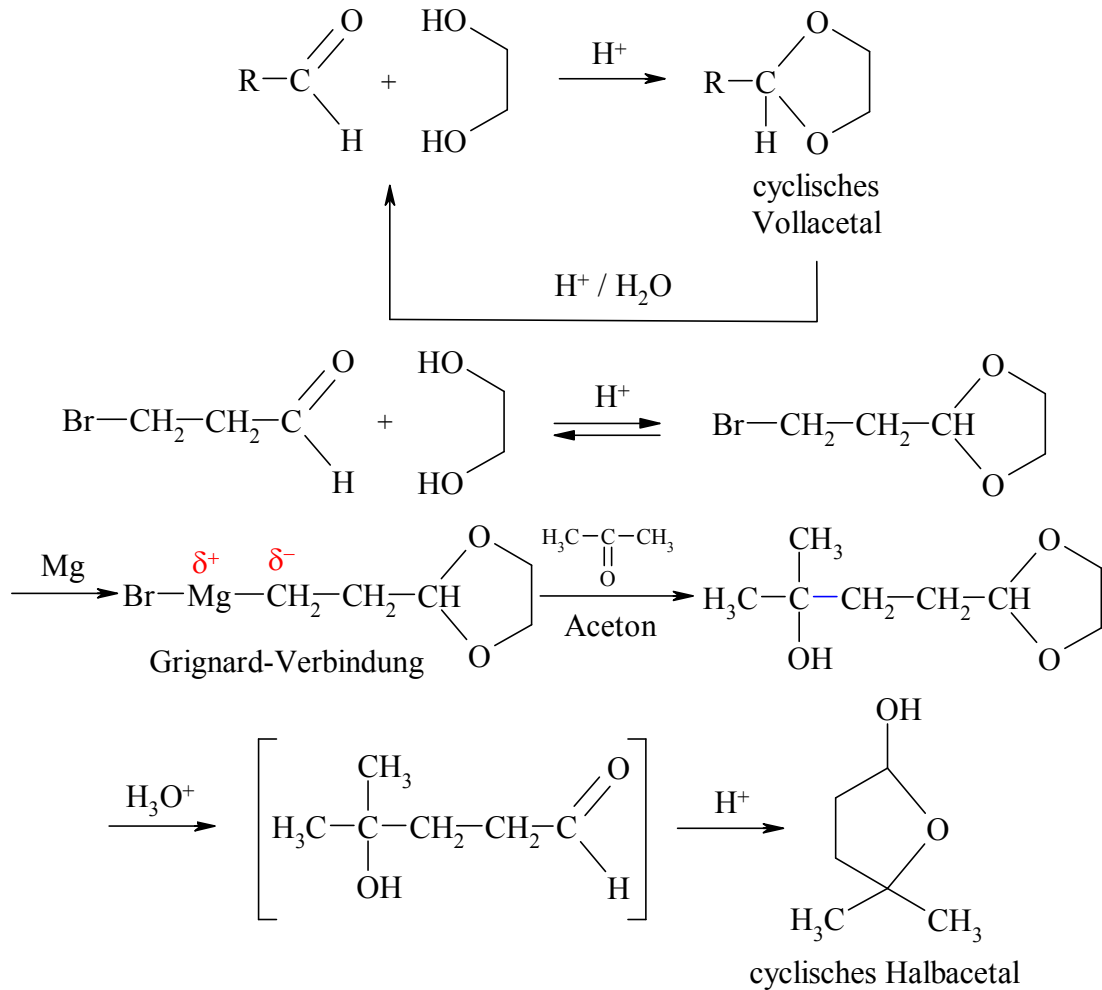
d) Acetale, Vollacetale



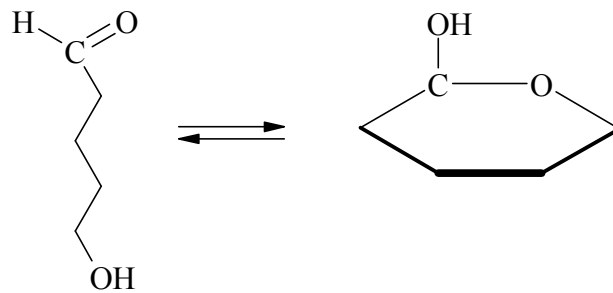
Mechanismus



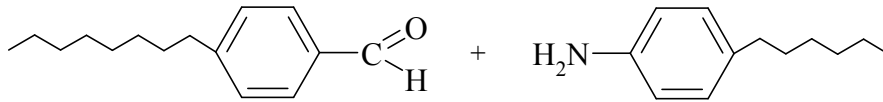
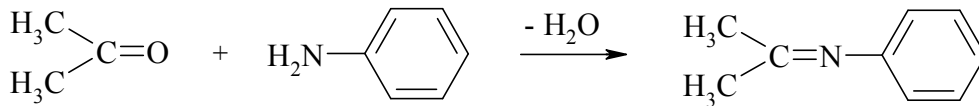
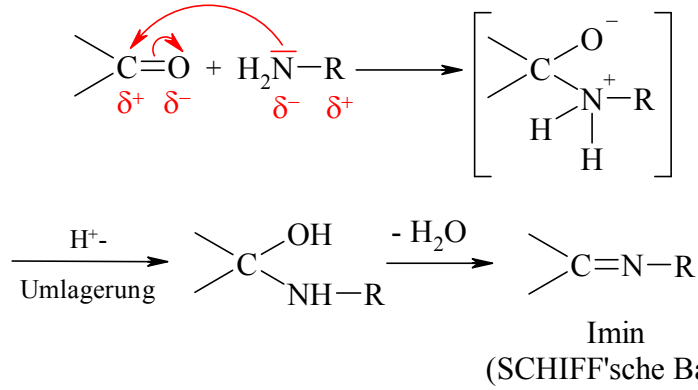
4. Reaktionen mit Grignard-Verbindungen



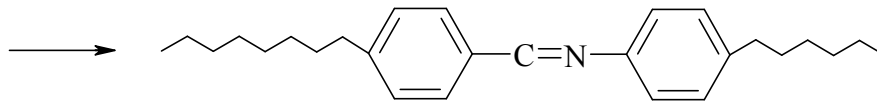
Cyclische Halbacetale bilden sich auch bei Aldosen (Zucker):



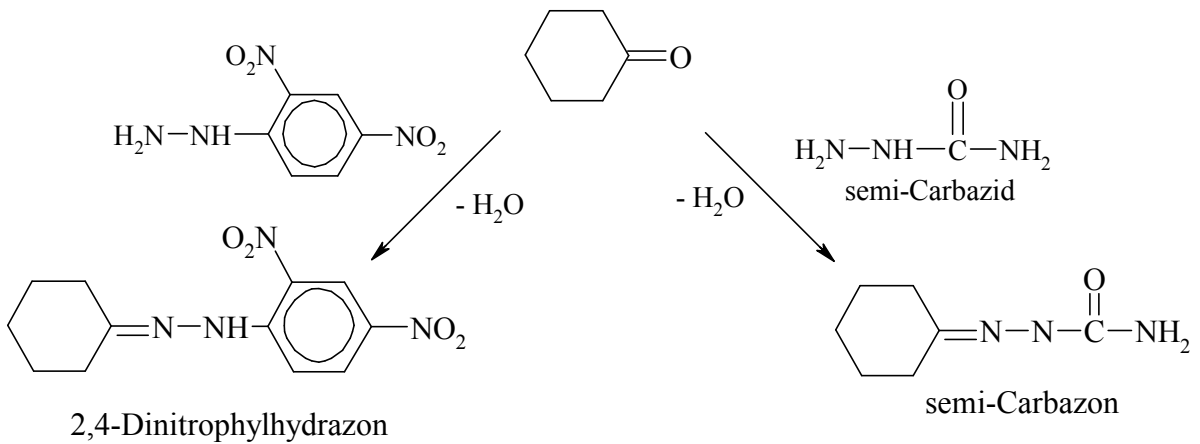
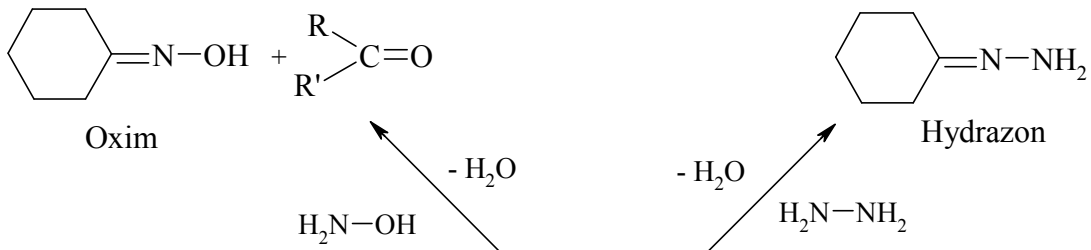
5. Reaktionen mit primären Aminen



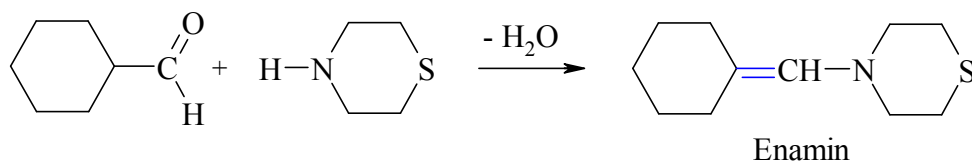
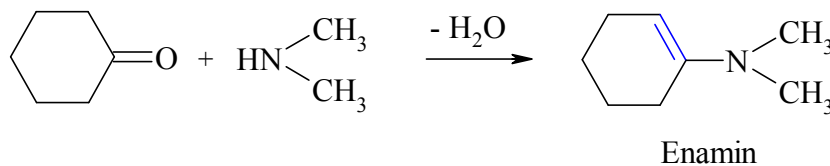
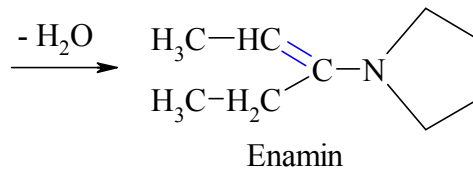
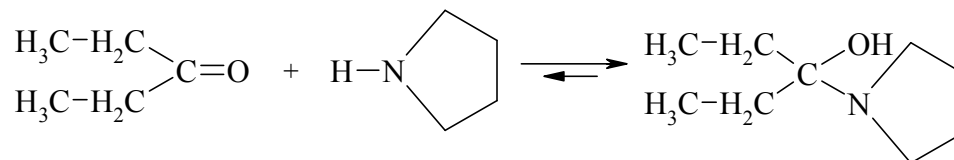
Benzaldehyd mit Ring
in para-Stellung



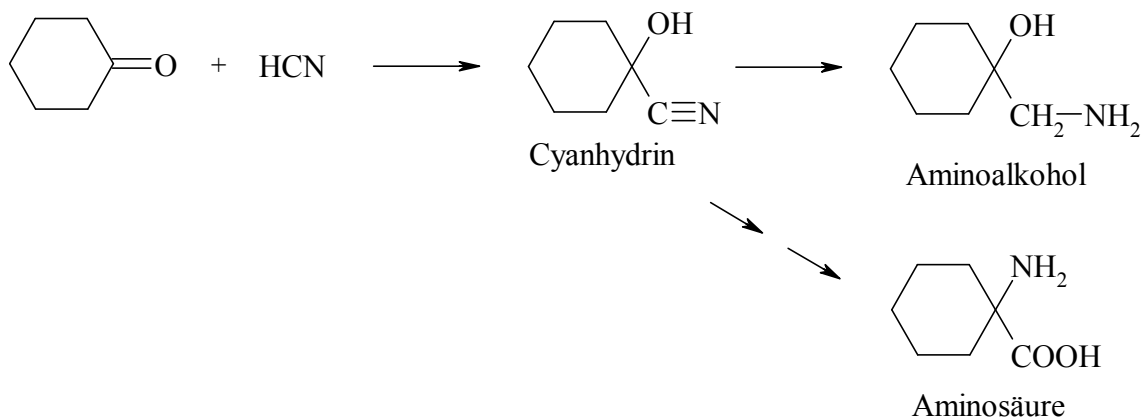
Flüssigkristalle
(Flüssigkeit mit Ordnungsstruktur)



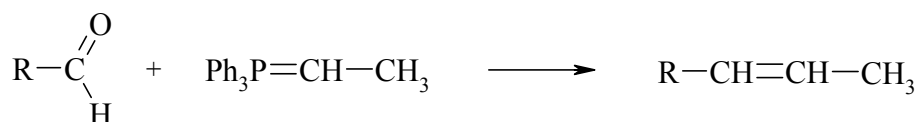
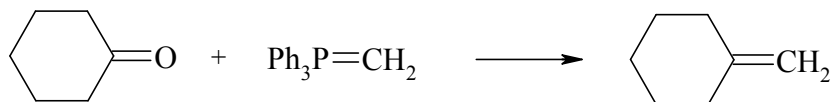
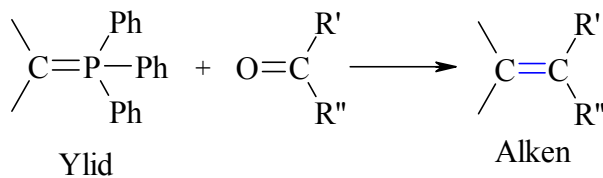
6. Reaktionen mit sekundären Aminen



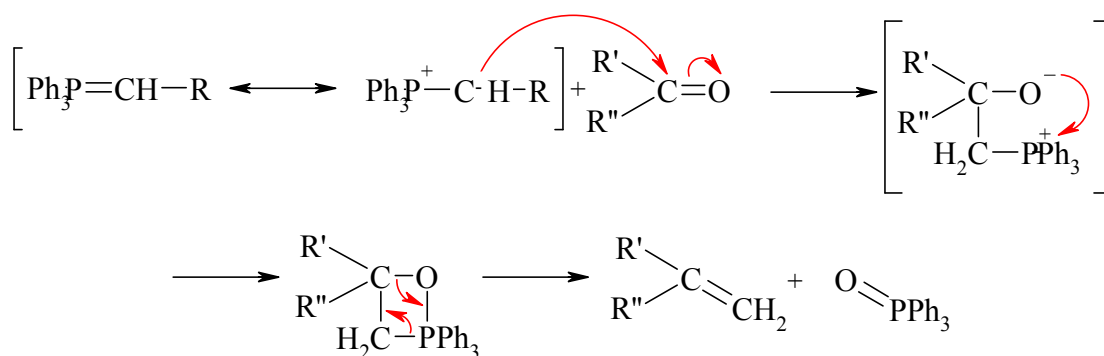
7. Addition von Blausäure



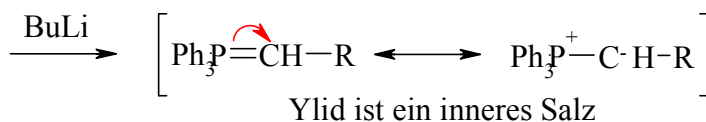
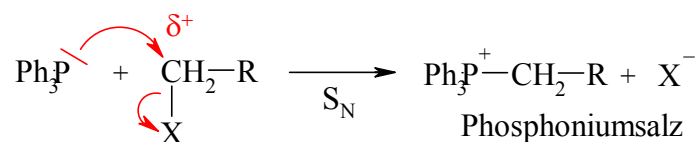
8. Wittig-Reaktion



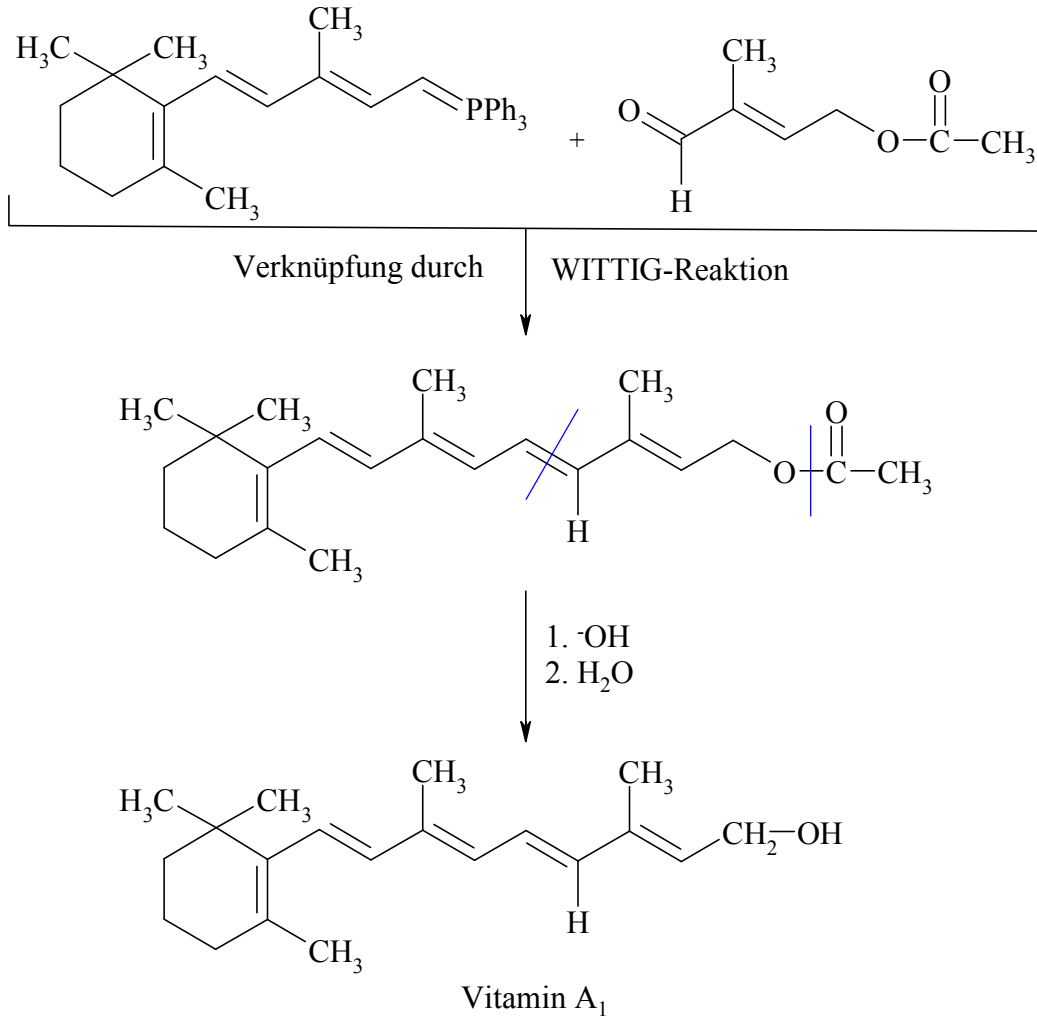
Mechanismus:



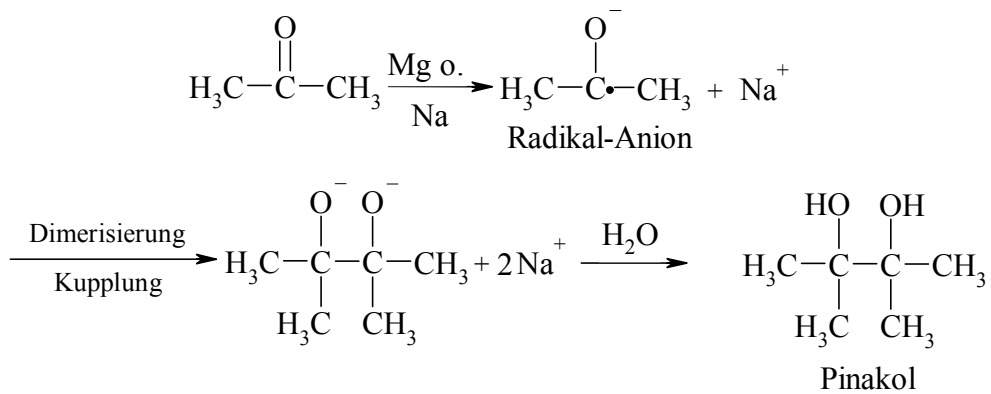
Zur Herstellung des Ylids:



9. Industrielle Vitamin-A₁-Synthese

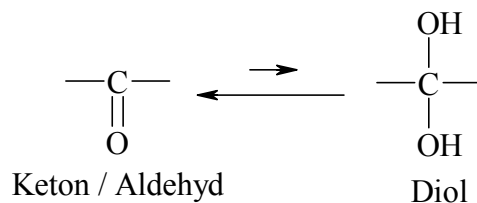


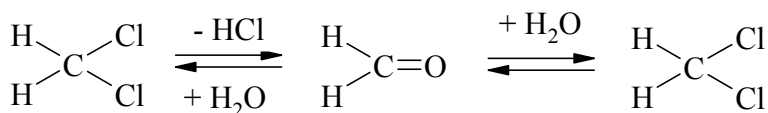
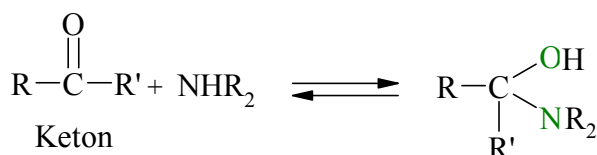
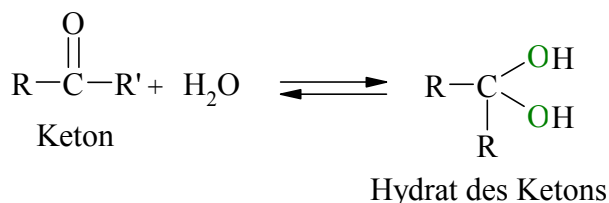
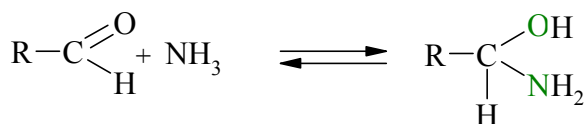
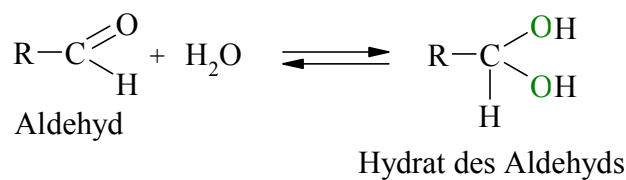
10. Pinakol-Kupplung



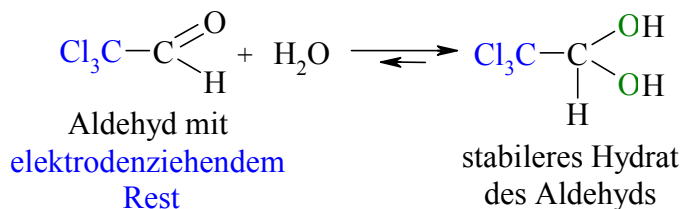
11. Bildung von Hydraten

Aldehyde und Ketone bilden in Wasser geringe Konzentrationen an Diolen.



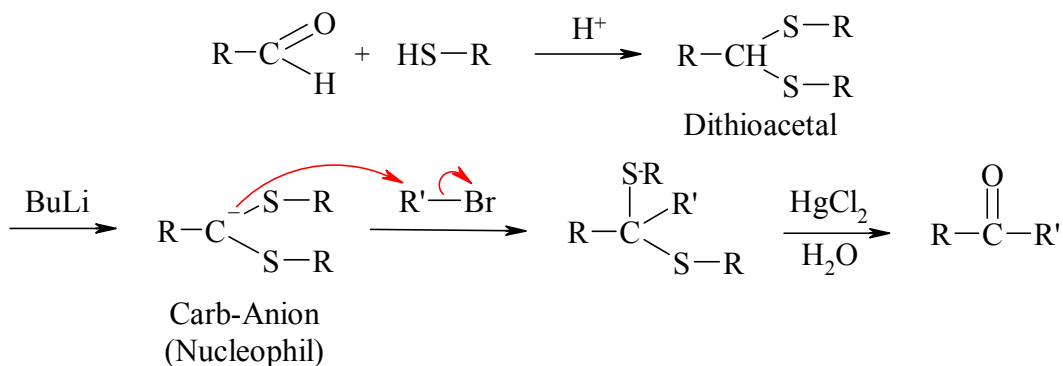


Normalerweise sind die hydratisierten bzw. mehrfach mit **Heteroatomen** substituierten Aldehyde nicht so stabil wie der eigentliche Aldehyd, allerdings gibt es Ausnahmen, falls es sich um einen elektronenziehenden Rest handelt:

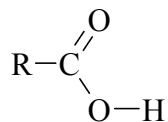


2.11.5 Acetale der Mercaptane

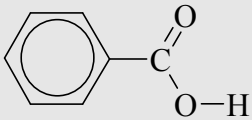
Mercaptane (R-SH) reagieren wie Alkohole (R-OH):

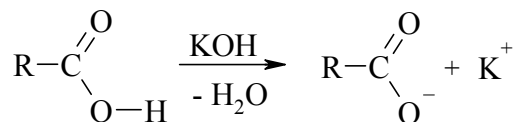
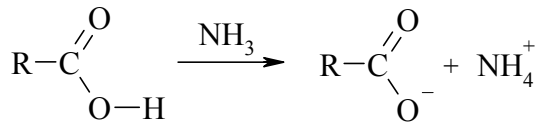
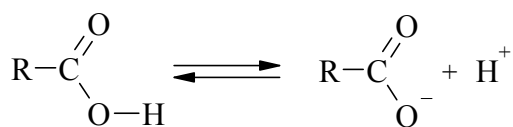


2.12 Carbonsäuren und deren Derivate



2.12.1 Beispiele

Strukturformel	Name
$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Ameisensäure (Methansäure)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Essigsäure (Ethansäure)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Propionsäure
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Buttersäure
	Benzoessäure
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Acrylsäure



2.12.2 Industrielle Herstellung

Carbonsäuren werden industriell aus

- Kohlenwasserstoffen,
- Aldehyden,
- Alkoholen sowie
- Alkoholen mit Kohlenmonoxid

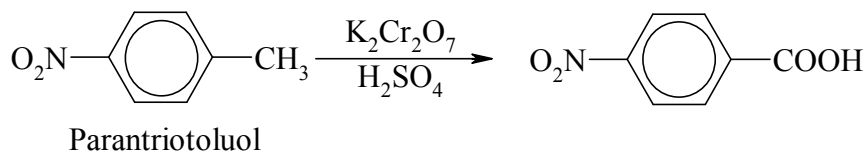
hergestellt.

2.12.3 Laborsynthesen

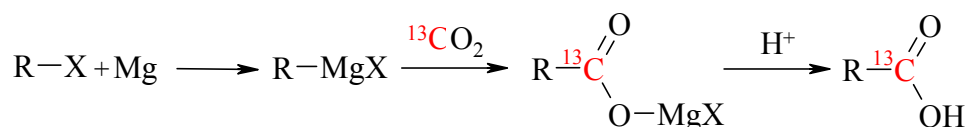
1. Oxidation primärer Alkohole



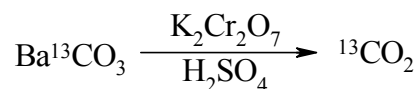
2. Oxidation von Alkylbenzolen



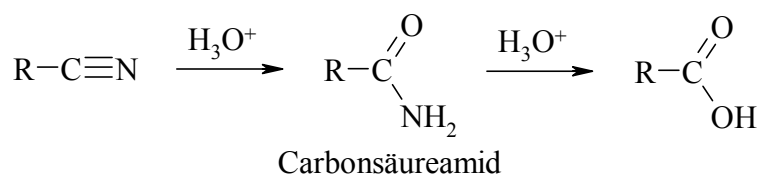
3. Grignard-Verbindungen + CO₂



Dies ist eine wichtige Methode zur Markierung, um zum Beispiel Metabolismen in der Natur zu erforschen.

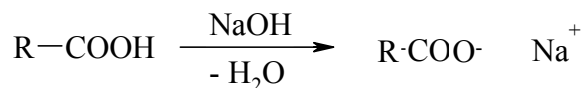


4. Hydrolyse von Nitrilen

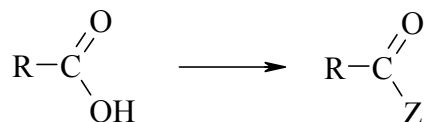


2.12.4 Reaktionen der Carbonsäuren

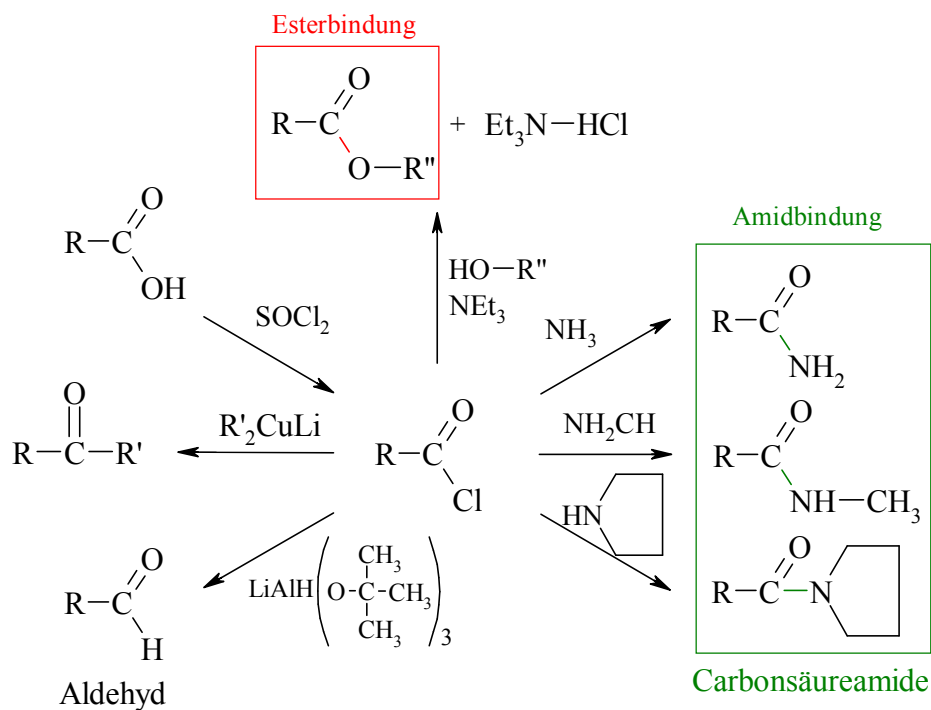
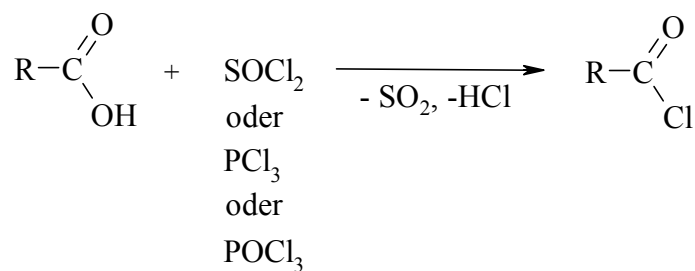
1. Salzbildung



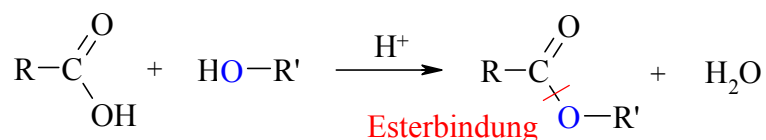
2. Ersatz der OH-Gruppe



Säurechloride

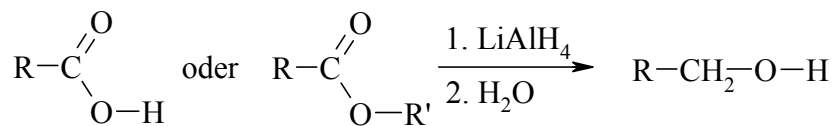


3. Reaktionen mit Estern und Amiden



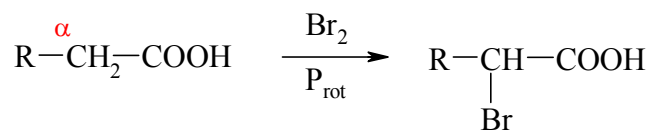
Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt hierbei mit zunehmendem Substitutionsgrad ab:
 primär > sekundär > tertiär.

4. Reduktion

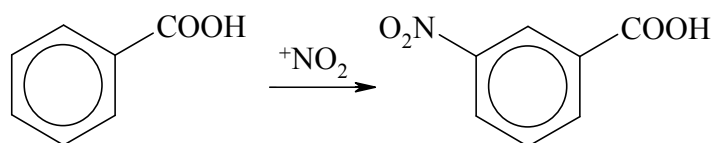


5. Substitutionsreaktionen

a) Halogenierung in α -Stellung

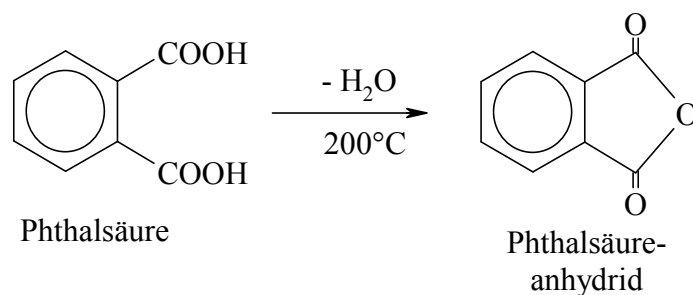
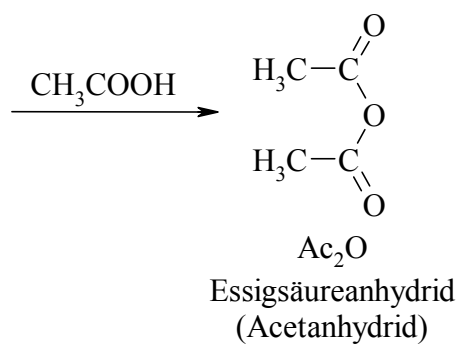
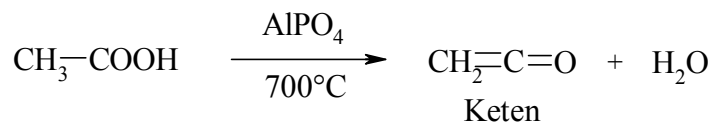


b) aromatische Carbonsäuren

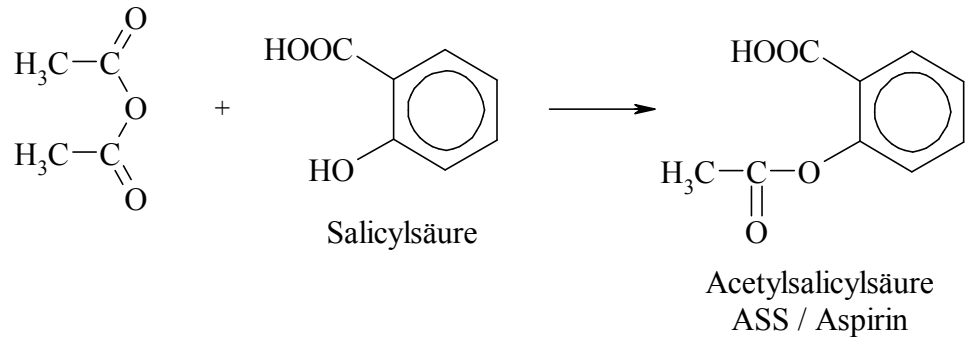


2.12.5 Carbonsäureanhydride

1. Industrielle Herstellung

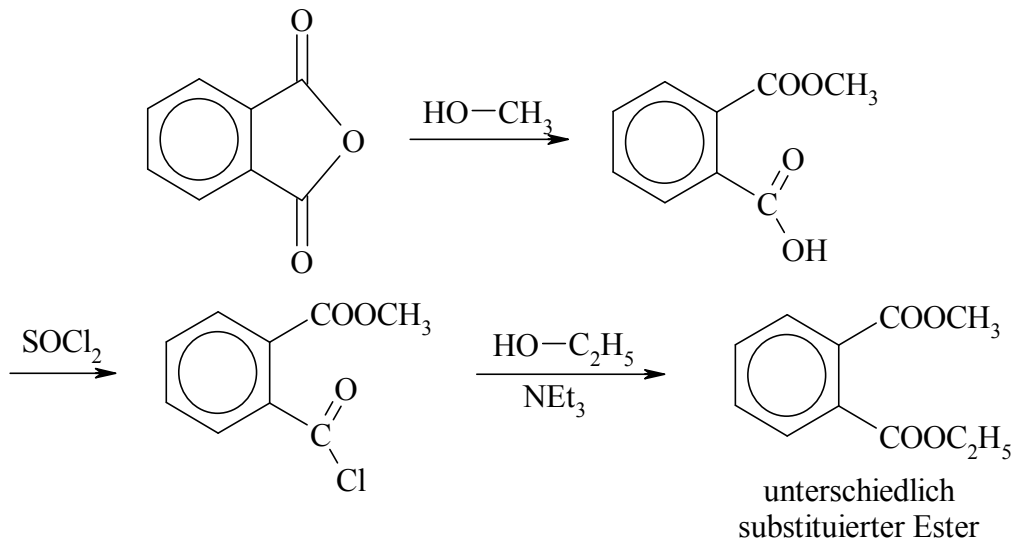
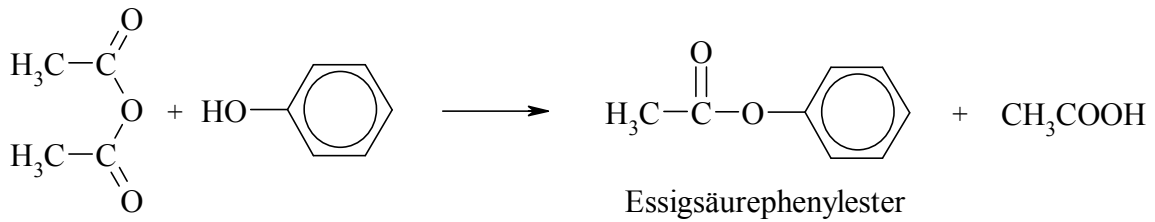


Aspirin®-Herstellung

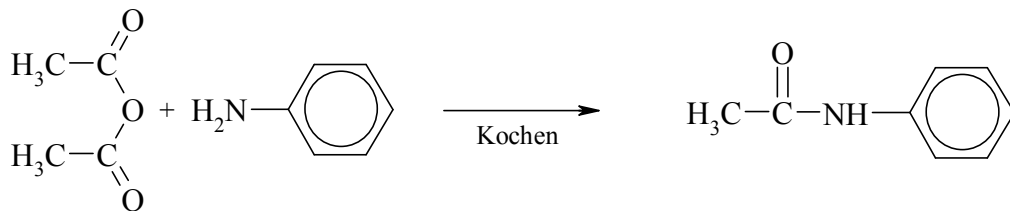


2. Reaktionen

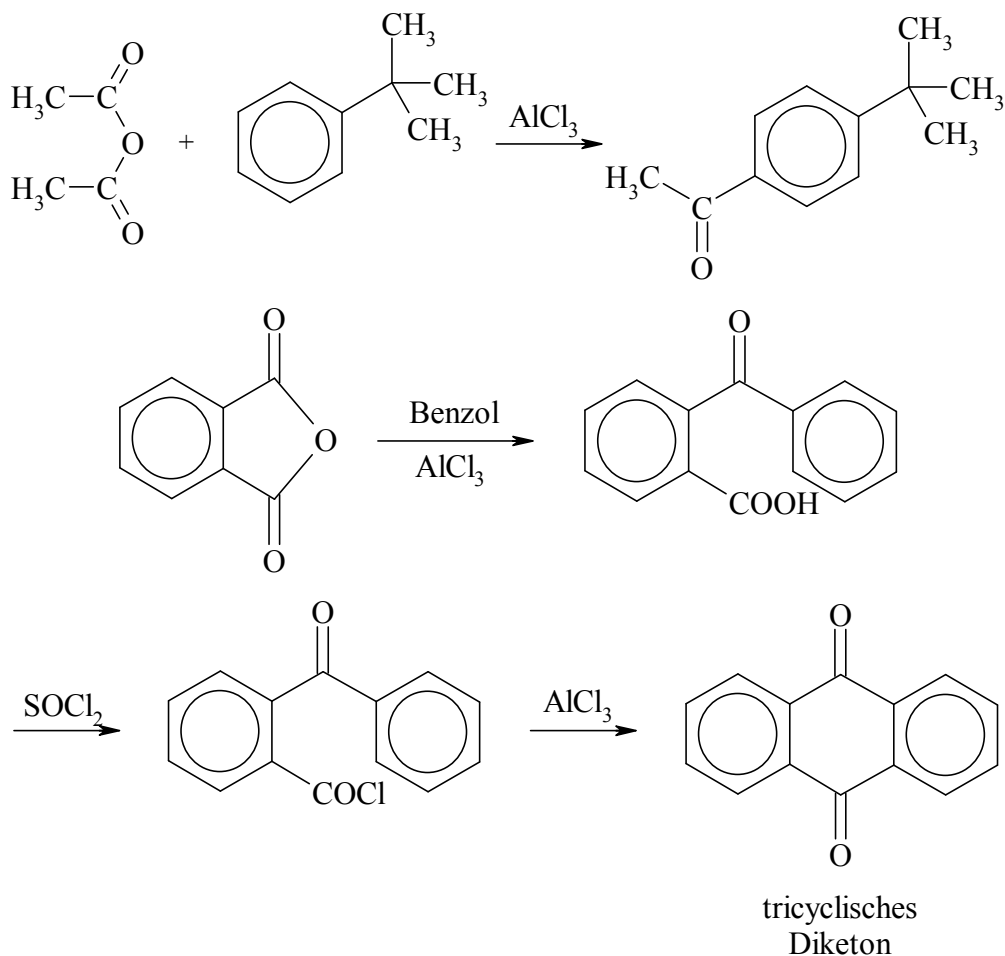
a) Esterbildung



b) Reaktion mit Amiden

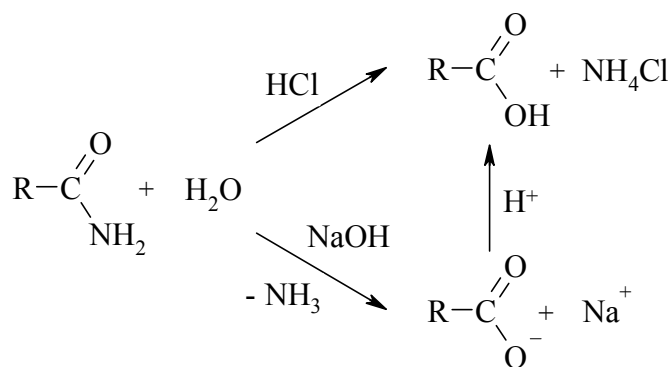


c) Friedel-Crafts-Acylierung



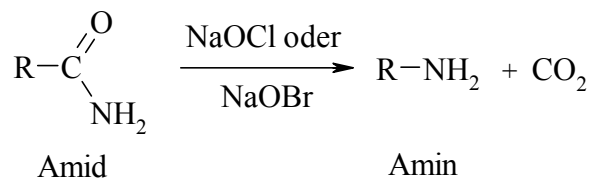
2.12.6 Reaktionen der Carbonsäureamide

1. Hydrolyse



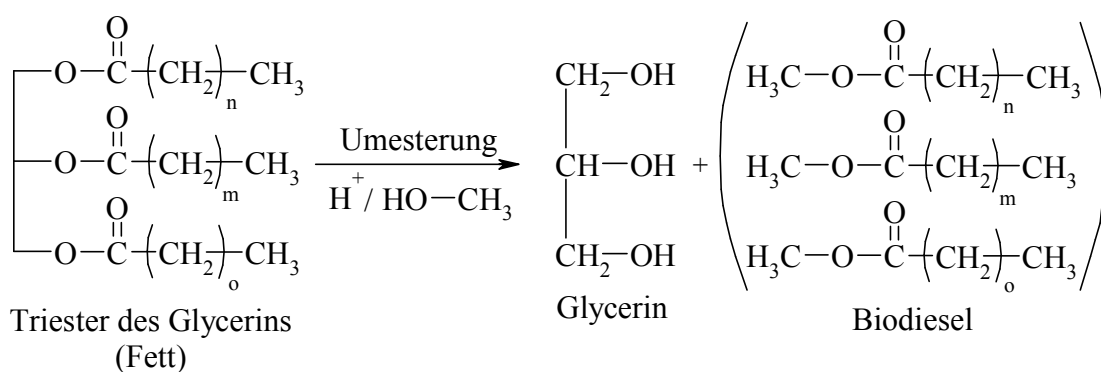
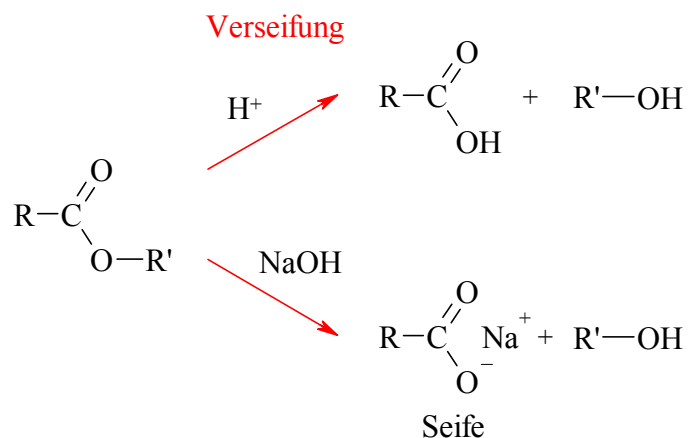
2. Hofmann-Abbau

Die Kohlenstoffkette wird an der funktionellen Gruppe um ein C-Atom verkürzt.



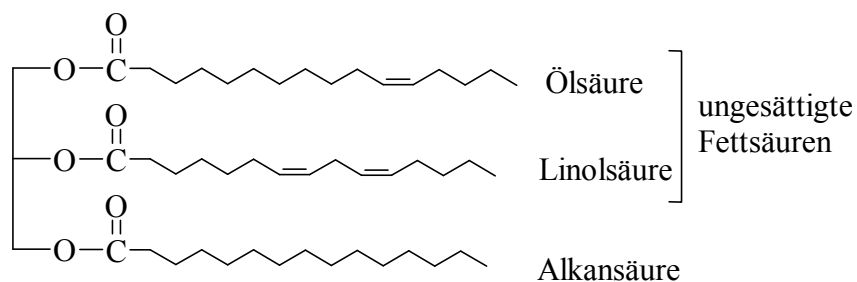
2.12.7 Reaktionen der Ester

1. Hydrolyse



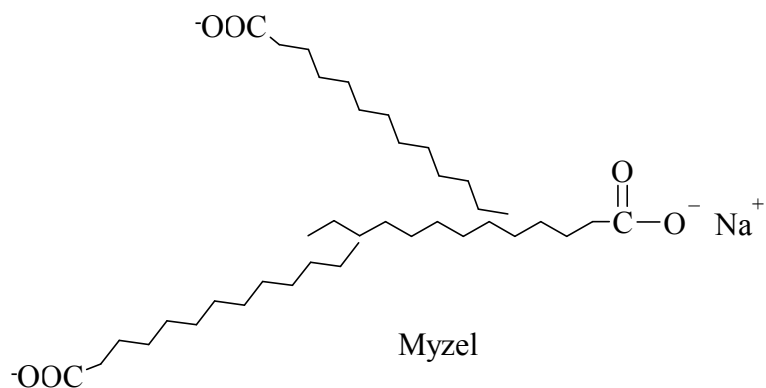
12 < n,m,o < 20
n,m,o gerade

Interessant hierbei ist, dass infolge der vermehrten Erzeugung von Biodiesel der Preis des ‚Nebenproduktes‘ Glycerins von 1 €/kg im Jahre 2003 auf 0,5 €/kg gesunken ist.

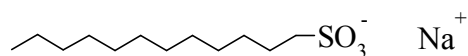


Exkurs - Warum man Seife nicht für die Haare benutzt

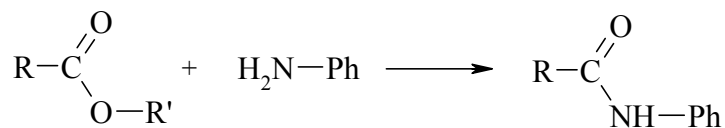
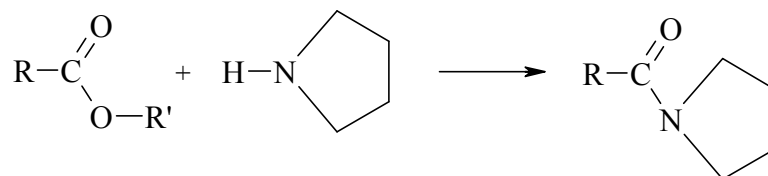
Seife ist zum einen alkalisch (Brennen in den Augen), und bildet außerdem noch wasserunlösliche Calcium- und Magnesiumsalze der Fettsäuren:



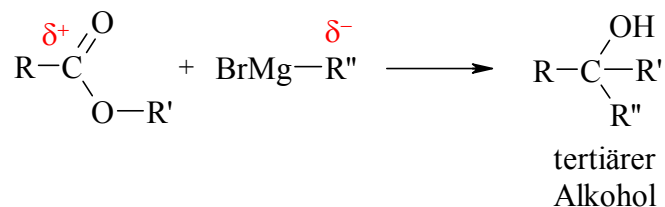
Dies wird bei Emulgatoren zur Homogenisierung von organischen Verbindungen in Wasser benutzt. Statt Fettsäuren bzw. deren Salzen verwendet man stattdessen Alkylsulfonate (Tenside), deren Ca- / Mg- Salze wasserlöslich sind:



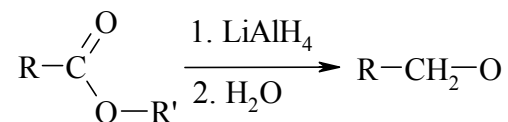
2. Aminolyse



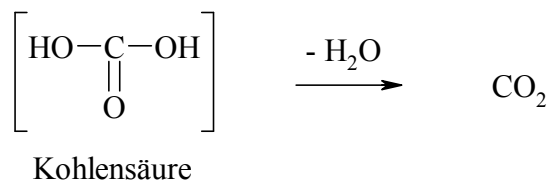
3. Reaktion mit Grignard-Verbindungen



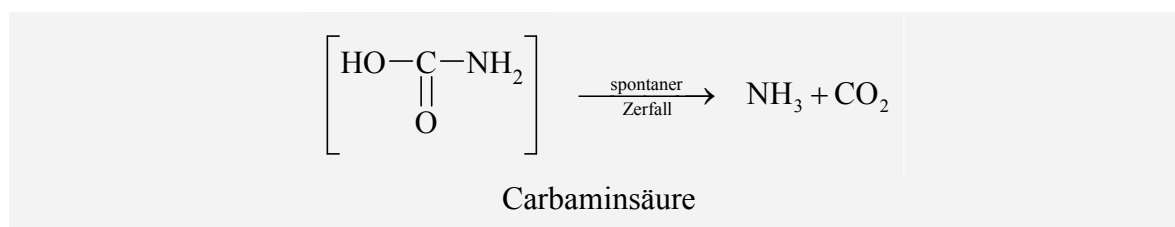
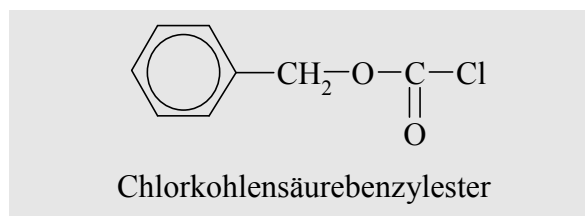
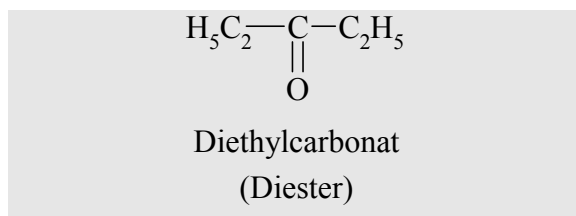
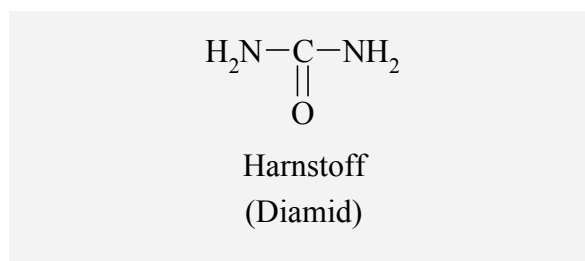
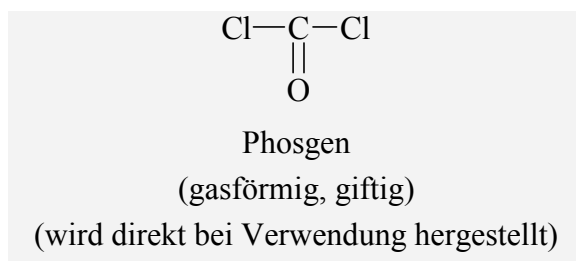
4. Reduktion mit LiAlH_4



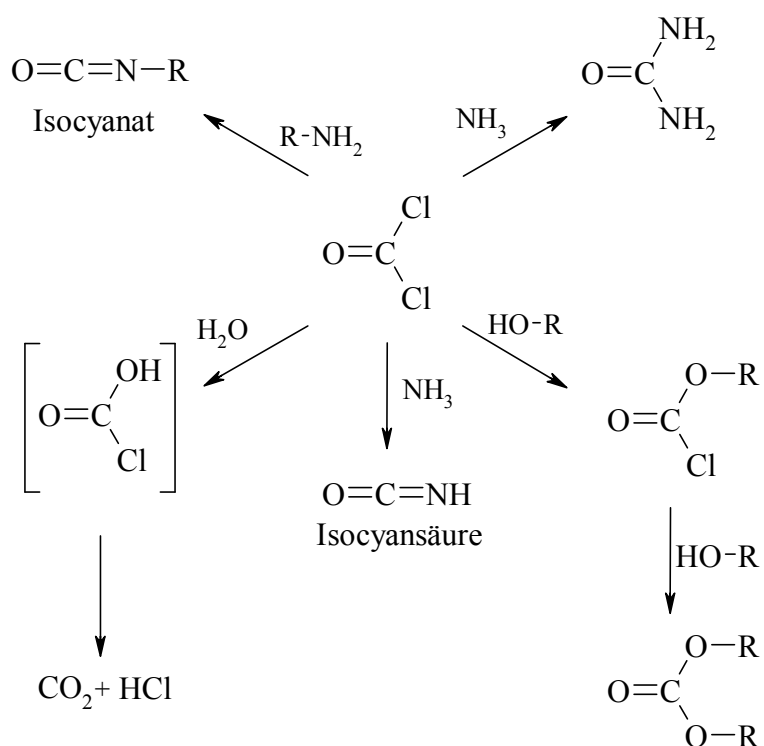
2.12.8 Kohlensäurederivate



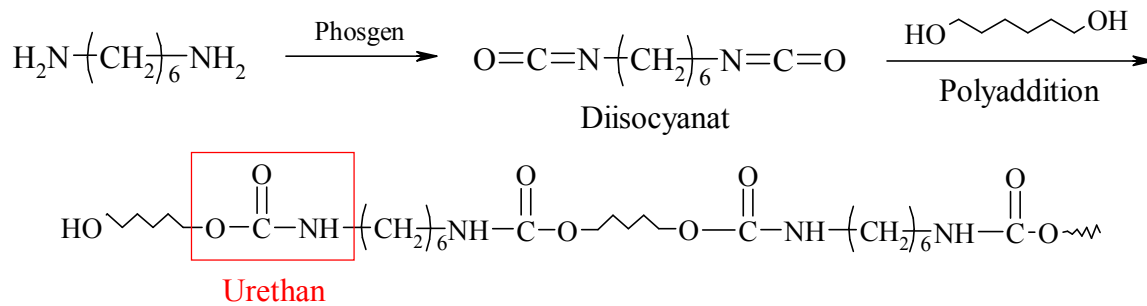
1. Beispiele



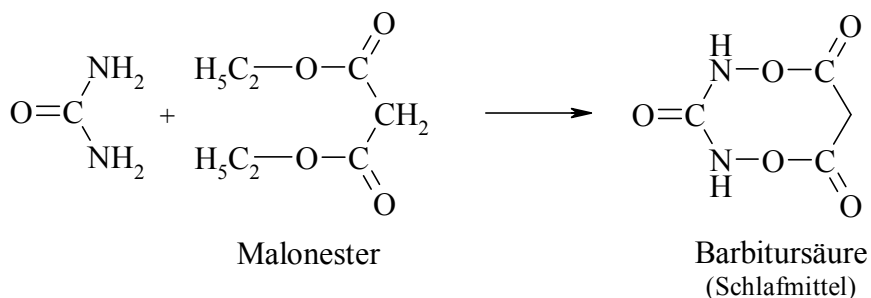
Isocyanat, Isocyansäure



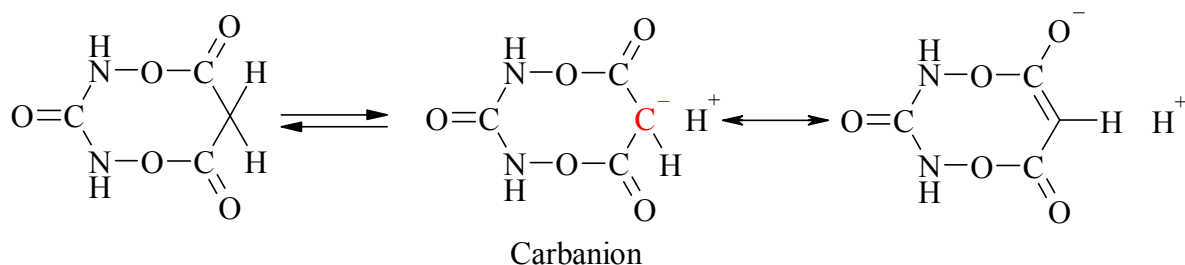
2. Anwendungsbeispiele



Polyurethan
(Verwendung u.a. als Bauschaum)

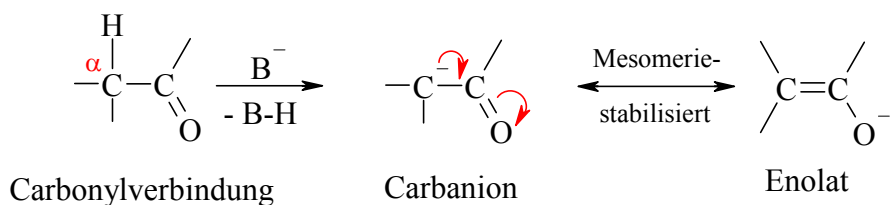


Warum Barbitur-,Säure'? Urethan, Polyurethan, Malonester, Barbitursäure



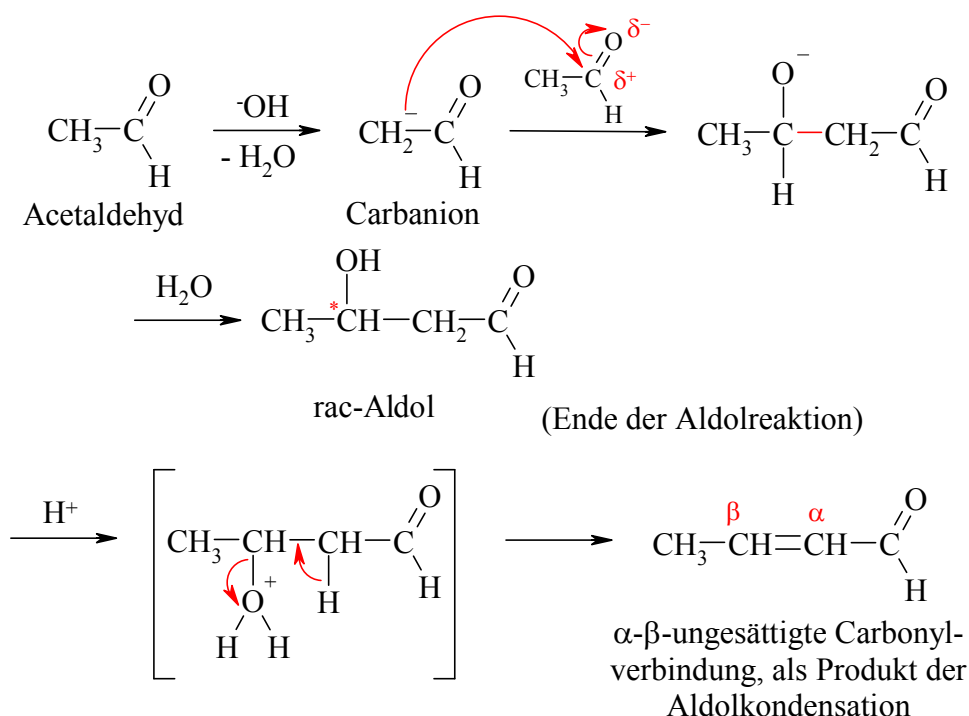
Das rote C-Atom besitzt zwei Carbonylgruppen als Substituenten, wodurch ein (-)-I-Effekt resultiert.

2.13 Carbanionen I

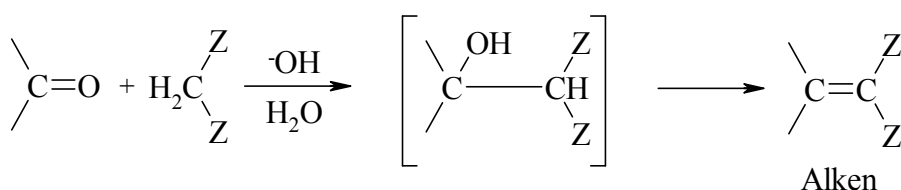


2.13.1 Anwendungen

1. Aldolreaktion, Aldolkondensation



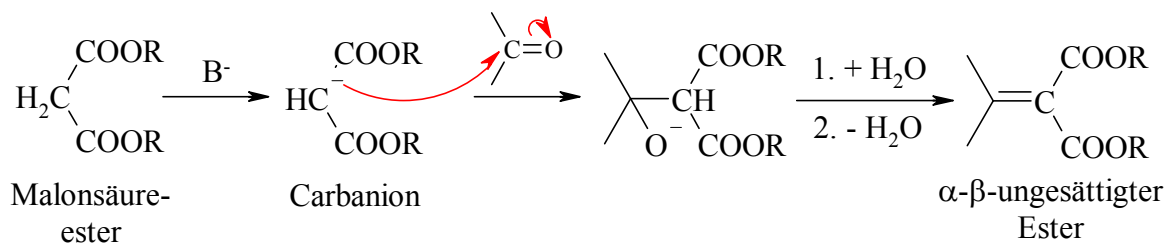
2. Knoevenagel-Kondensation



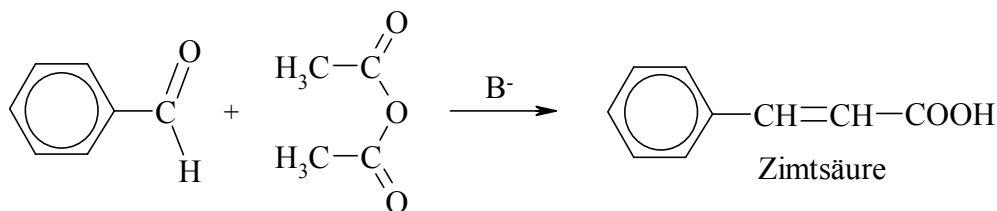
Es entsteht das analoge Reaktionsprodukt des rac-Aldols.

Z ist ein elektronenziehender Substituent wie z.B. $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$

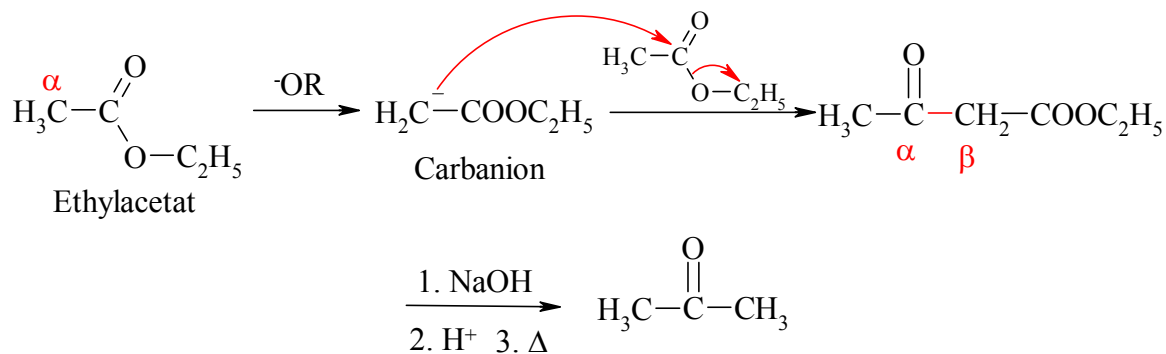
Mechanismus



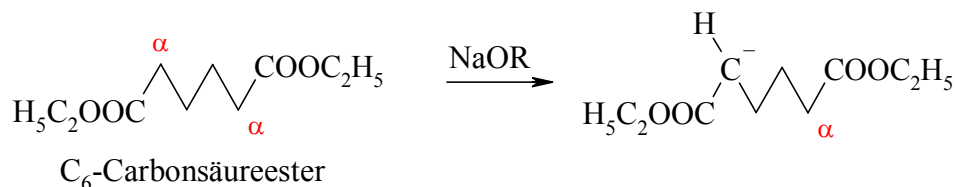
3. Perkin-Kondensation



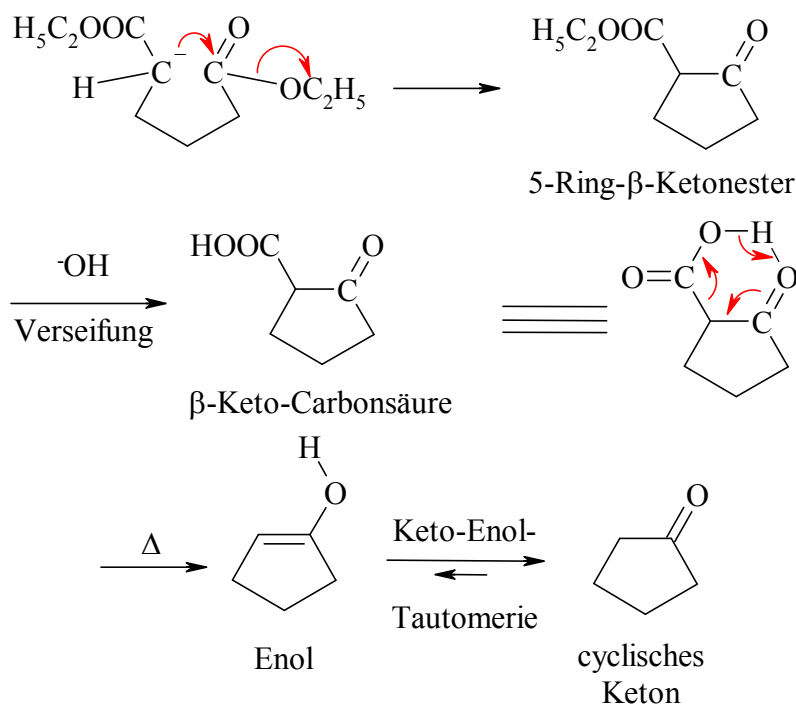
4. Claisen-Kondensation



5. Dieckmann-Kondensation (innermolekulare Claisen-Kondensation)



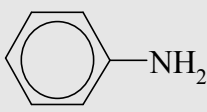
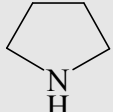
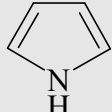
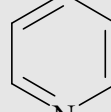
Letzteres Produkt lässt sich auch folgendermaßen aufschreiben:

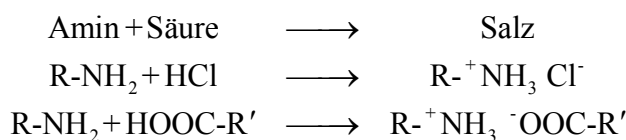


In der Regel sind OH-Gruppen an C-C-Doppelbindungen instabil.

2.14 Amine

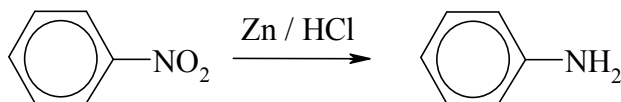
2.14.1 Beispiele

$\text{CH}_3\text{-NH}_2$ Methylamin (primär)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ Dimethylamin (sekundär)	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ Trimethylamin (tertiär)	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ Tetramethyl- ammoniumchlorid (quartär)
 Anilin	 Pyrrolidin	 Pyrrol	 Pyridin

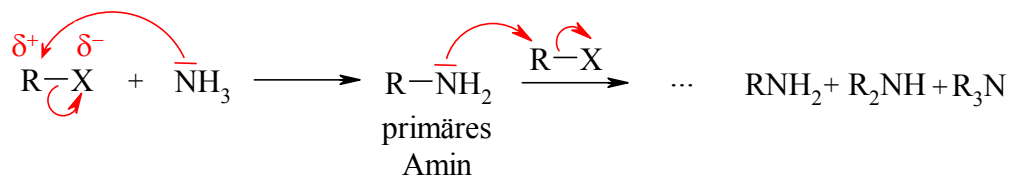


2.14.2 Darstellung der Amine

1. Reduktion von Nitroverbindungen

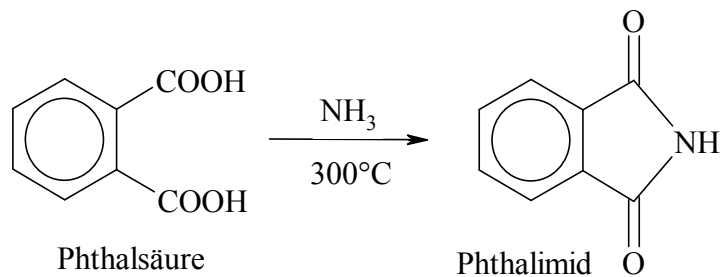


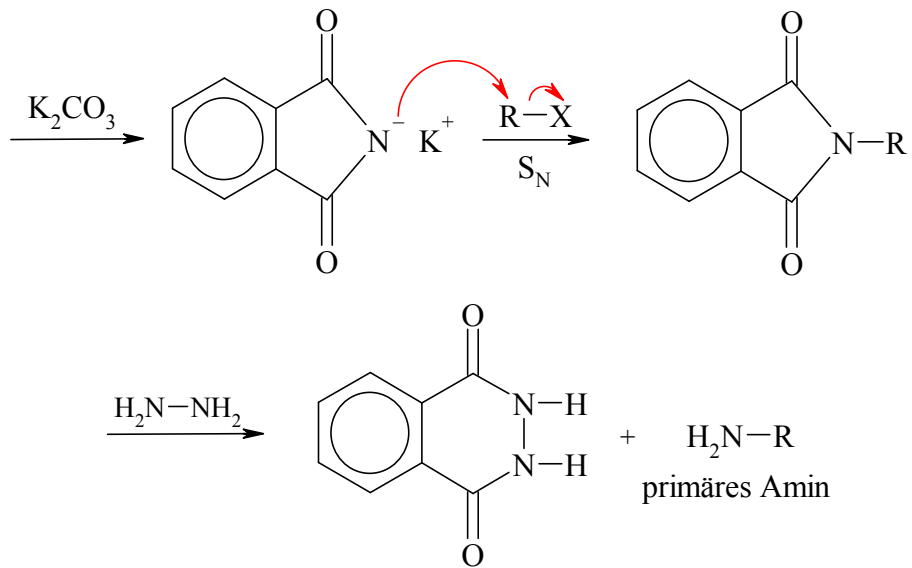
2. Alkylhalogenide + NH_3 (ergibt Gemische)



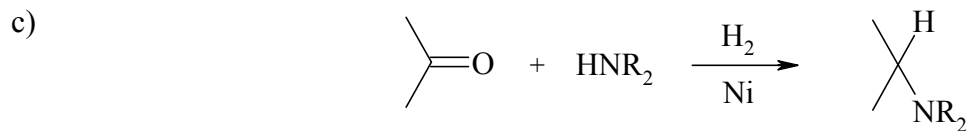
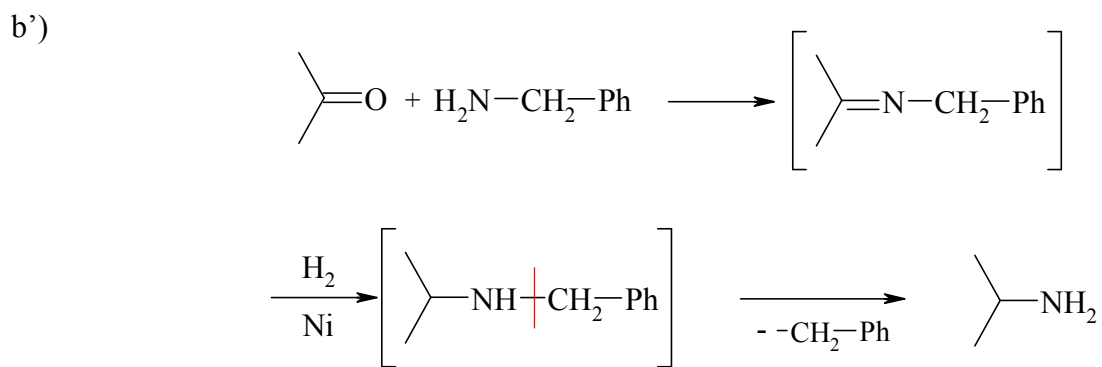
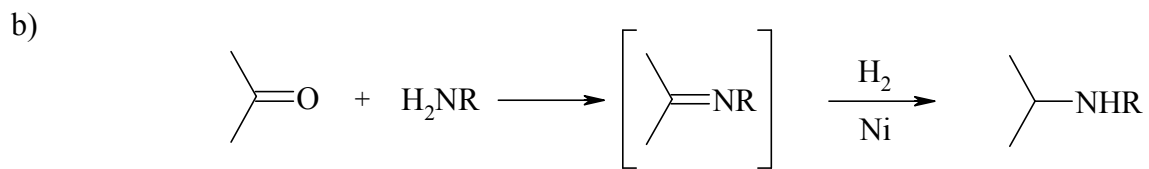
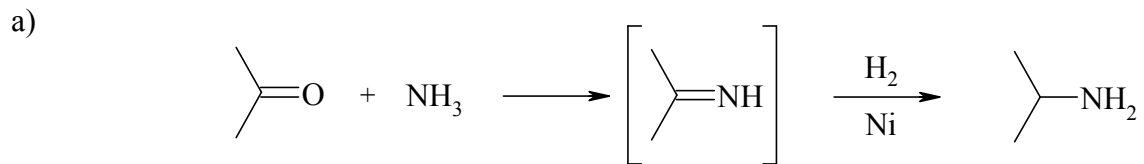
Das Stickstoffatom ist hierbei durch den (+)-I-Effekt elektronenreicher.

gezielte Herstellung primärer Amine durch Gabriel-Synthese

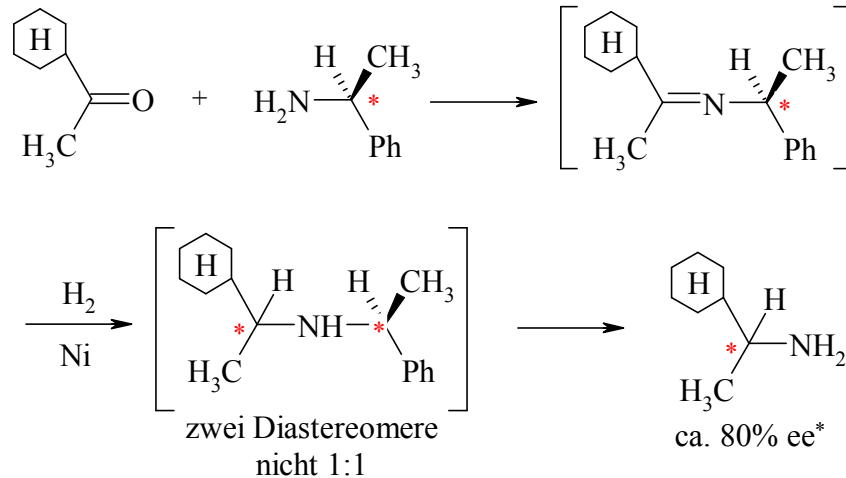




3. Reduktive Aminierung

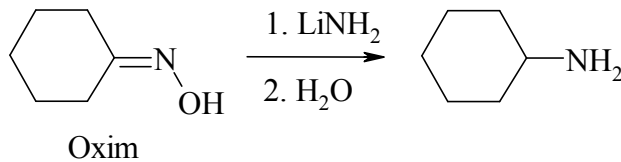


Modernes Beispiel für b').

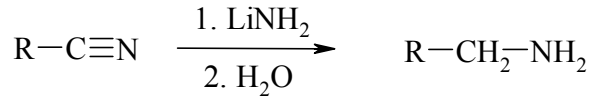


*ee = Enantiomerenüberschuss

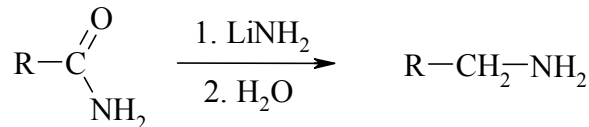
4. Reduktion von Oximen



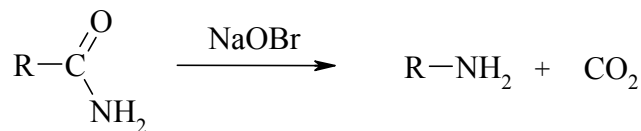
5. Reduktion von Nitrilen



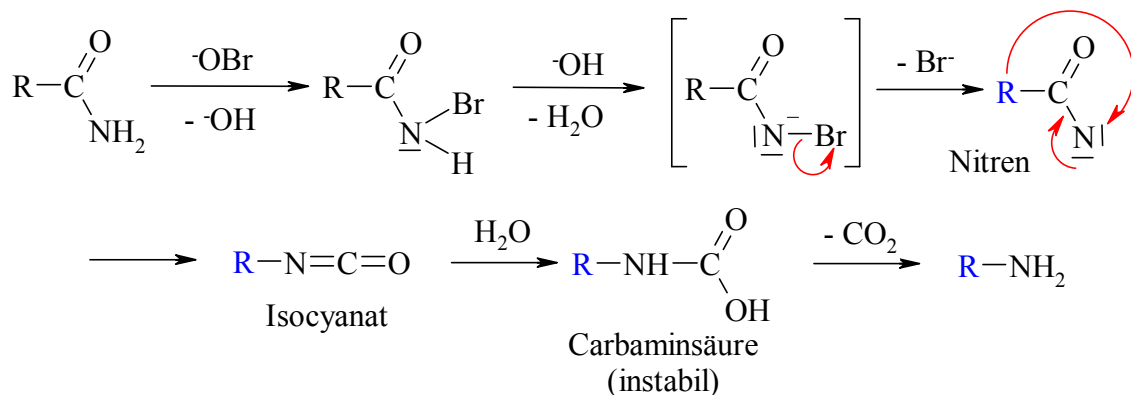
6. Reduktion von (Carbonsäure-) Amiden



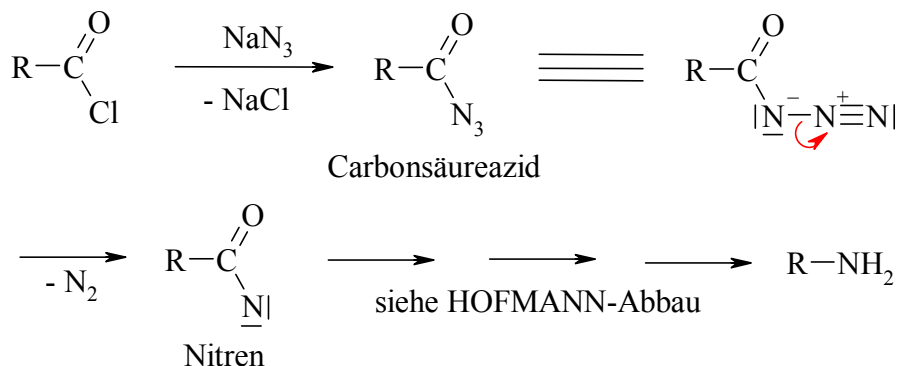
7. Hofmann-Abbau



Mechanismus

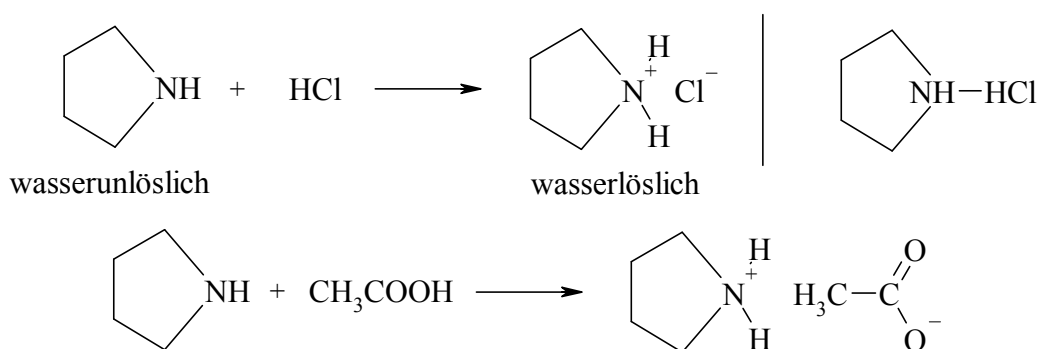


8. Curtius-Abbau



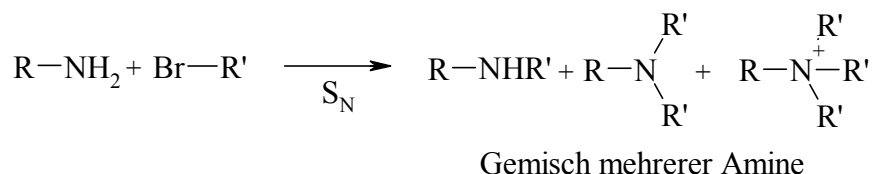
2.14.3 Reaktionen der Amine

1. Salzbildung



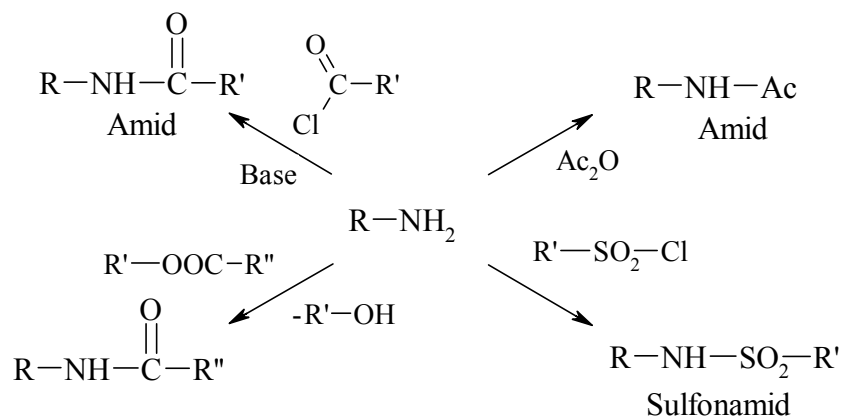
Diese Salzbildung wird bei Pharmazeutika ausgenutzt, um an sich wasserunlösliche Stoffe durch ihre Salze in Wasser lösen zu können.

2. Alkylierung

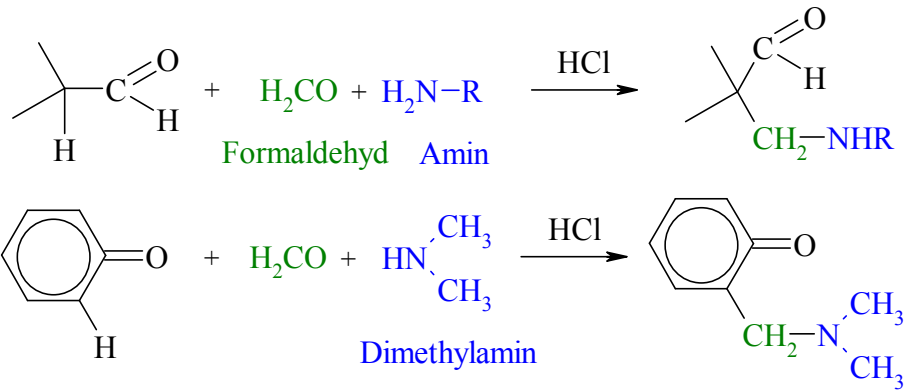


Bei großen Resten können manche der entstehenden Amine aufgrund sterischer Hinderung nicht gebildet werden.

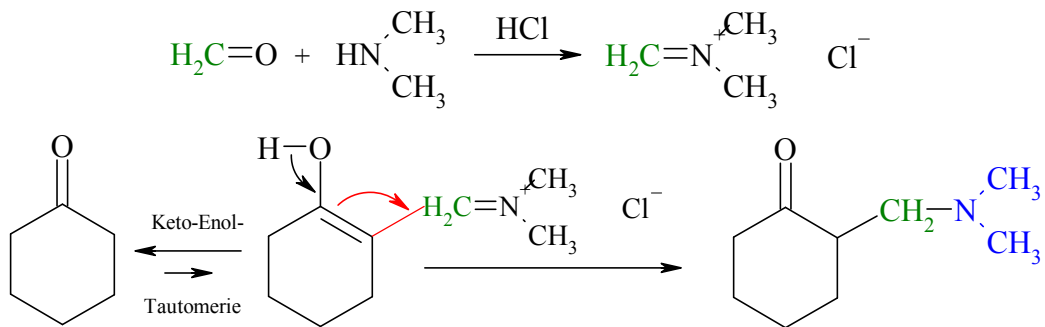
3. Umwandlung zu Amiden



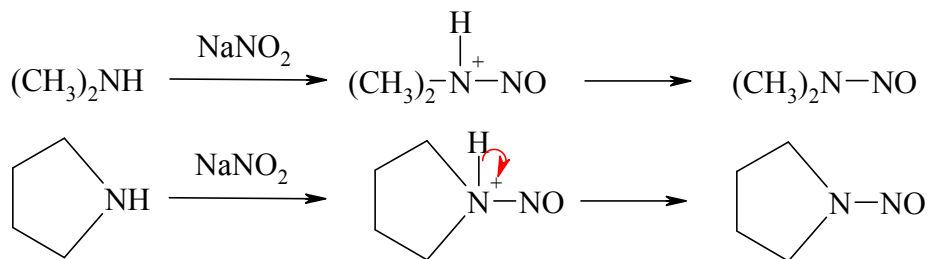
6. Mannich-Reaktion



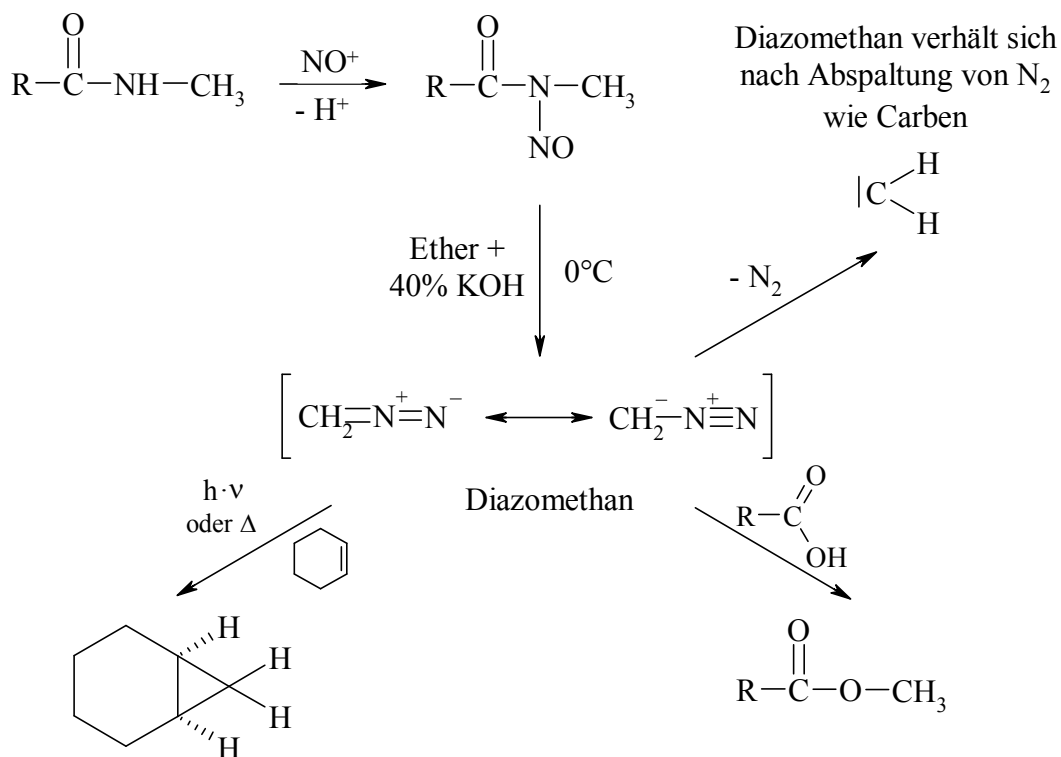
Mechanismus



7. Nitrosamine

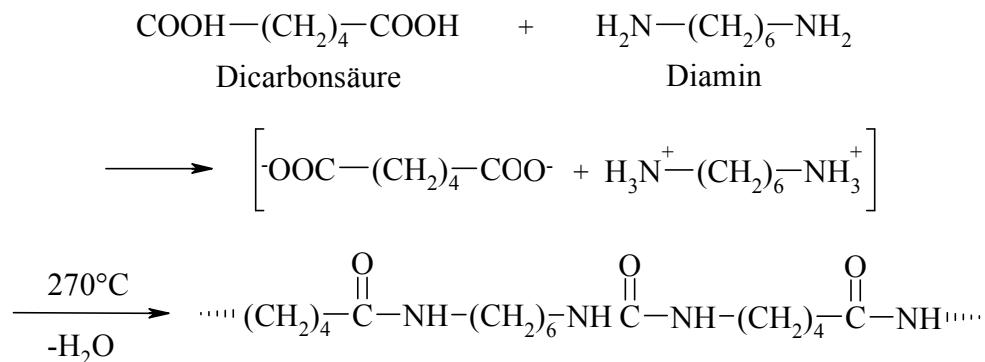


Beide Endprodukte sind krebserregend, und tauchen teilweise in Lebensmitteln wie z.B. gebratenem Fleisch auf.

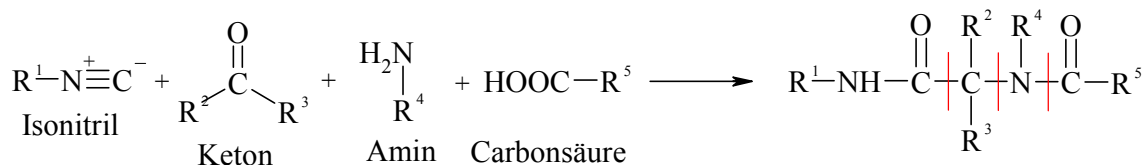


Die hier dargestellte Estersynthese ist eine besonders ‚milde‘ Variante, da sie ohne starke Säuren und Hitze auskommt.

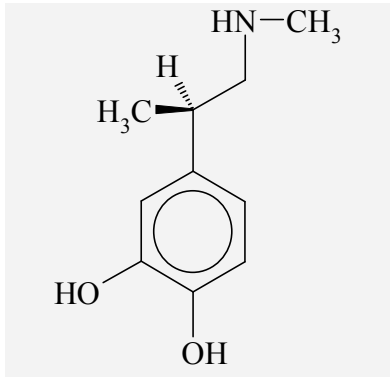
8. Herstellung von Nylon 66 (Polyamid)



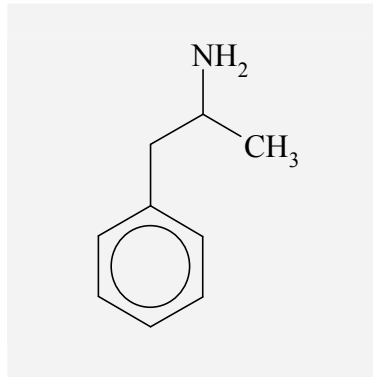
9. UGI-Reaktion



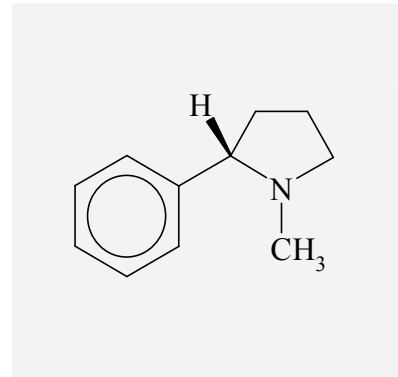
2.14.4 Physiologisch wichtige Amine



Adrenalin



Amphetamin
(Verwendung als
Dopingmittel)

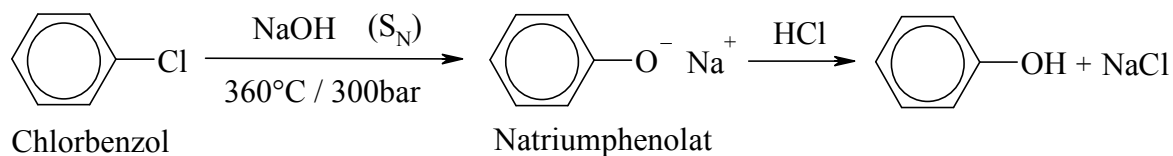


Nikotin
(ein Alkaloid, reagieren
schwach basisch)

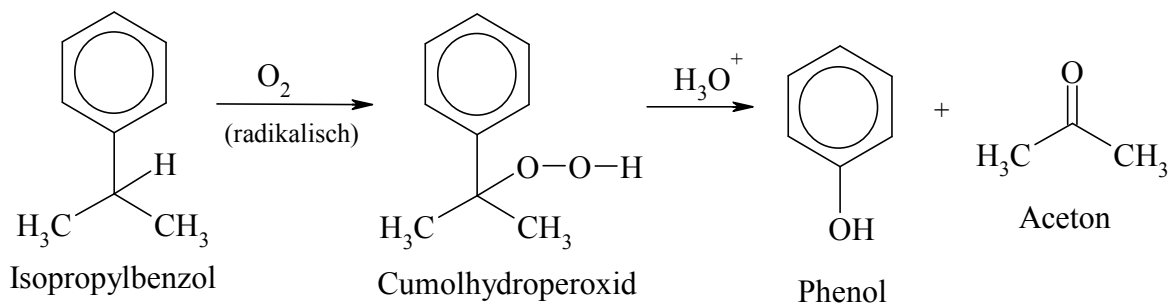
2.15 Phenole

2.15.1 Synthesen

1.

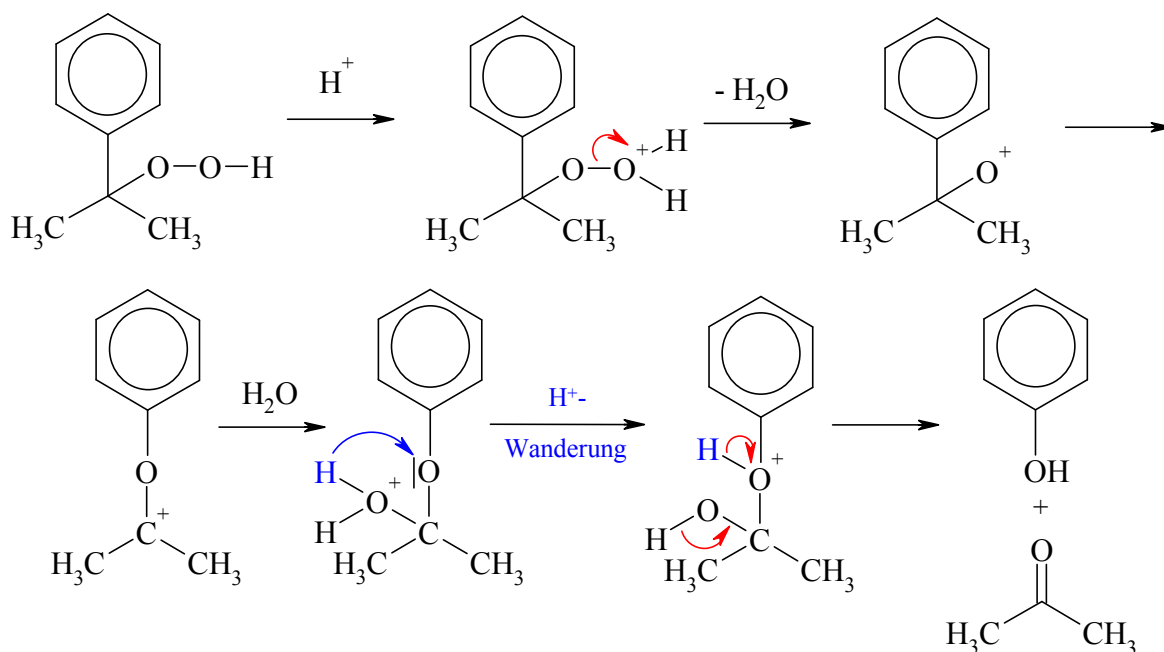


2. Cumol-Verfahren

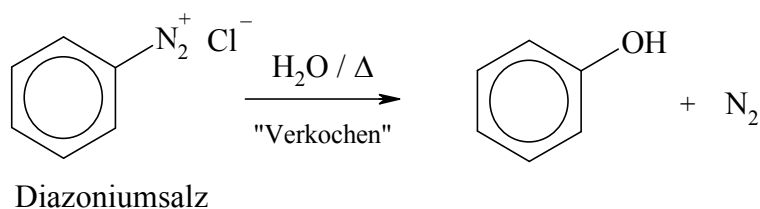


Das hierbei entstehende Kopplungsprodukt Aceton deckt ca. 90% des Bedarfs in Laboratorien.

Mechanismus

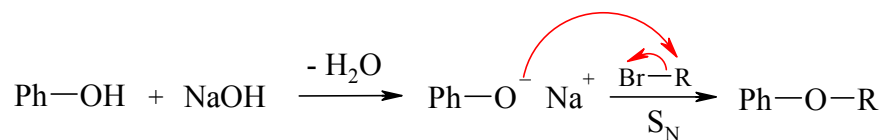


3. Hydrolyse von Diazoniumsalzen

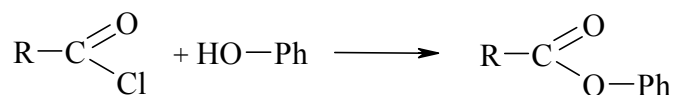
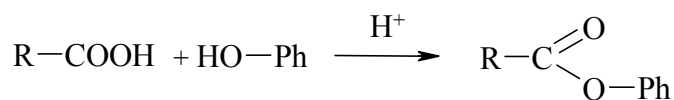


2.15.2 Reaktionen der Phenole

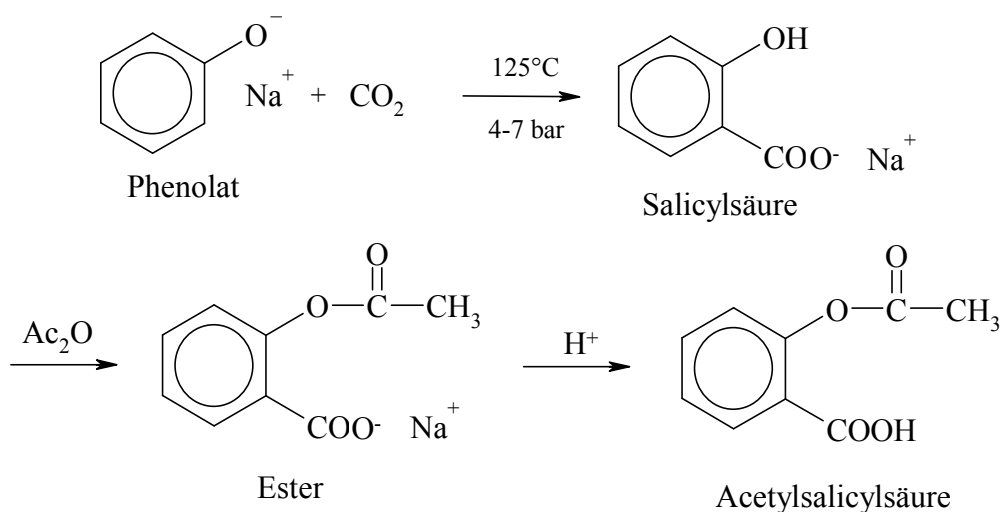
1. Salzbildung



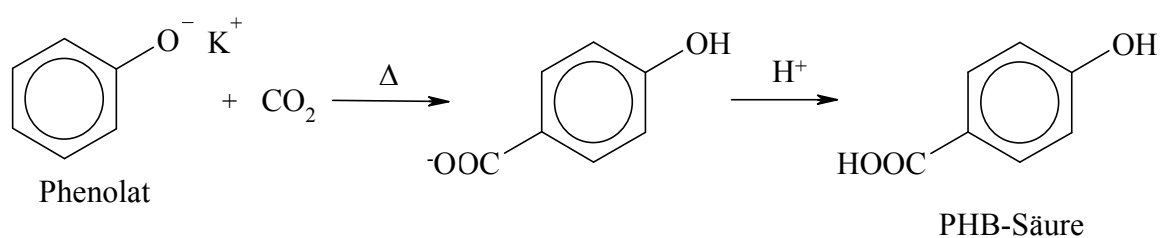
2. Esterbildung



3. Ringsubstitution

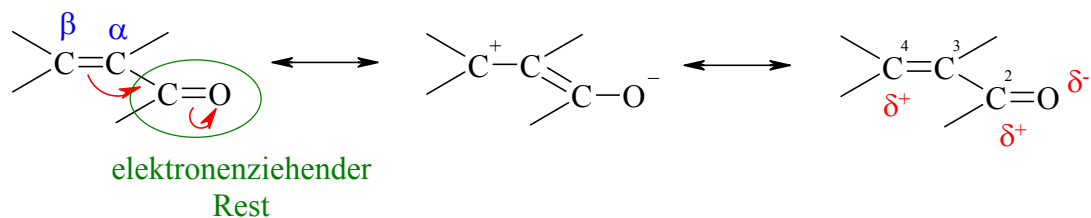


Die OH-Gruppe dirigiert in diesem Fall in ortho- bzw. para-Stellung. Ersteres wird zum Beispiel durch Kaliumionen sterisch verhindert.

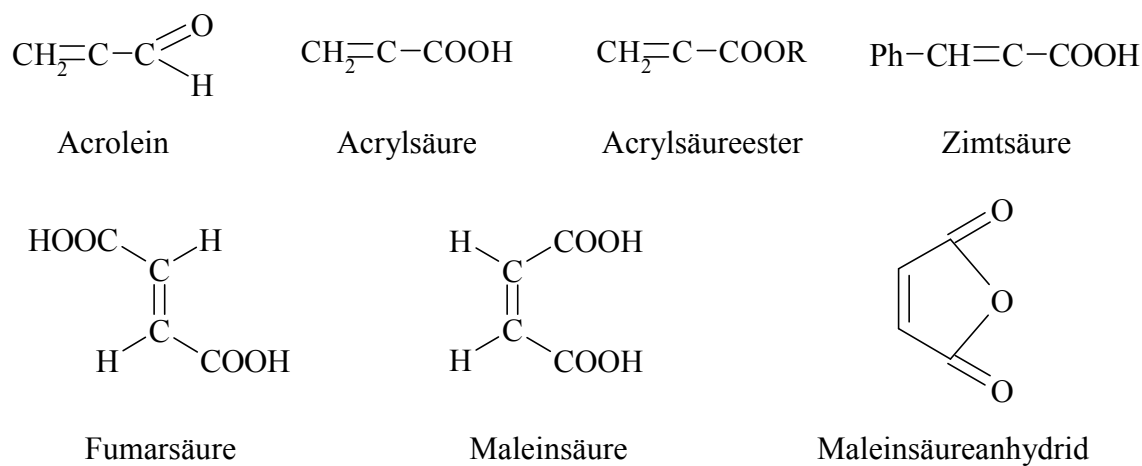


Die PHB-Säure wird weiter zu PHB-Estern umgewandelt, die als Konservierungsmittel verwendet werden.

2.16 $\alpha - \beta$ ungesättigte Carbonylverbindungen

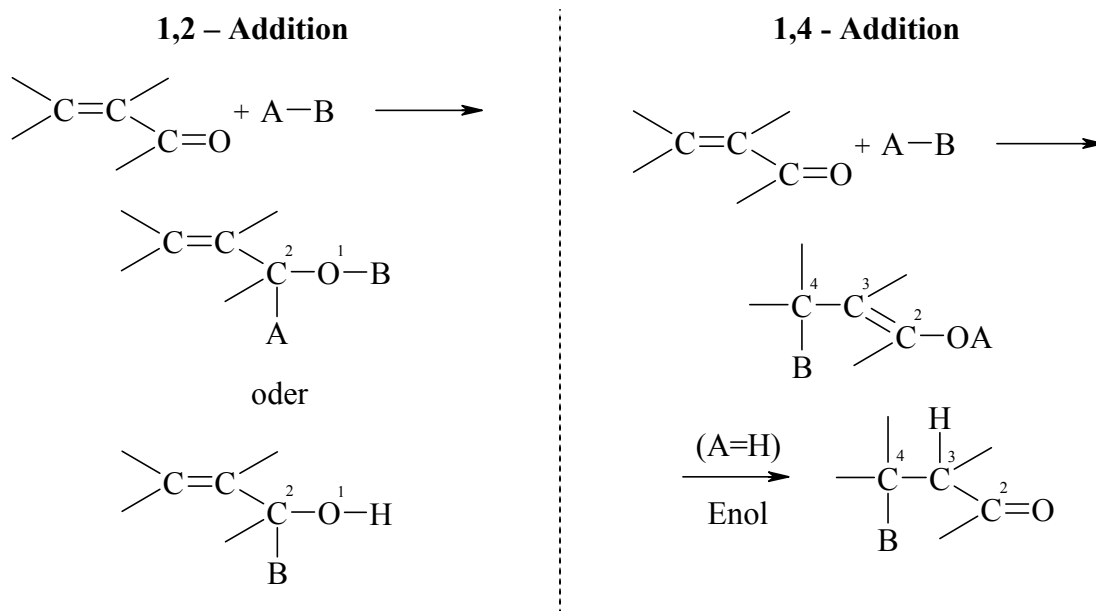


2.16.1 Beispiele

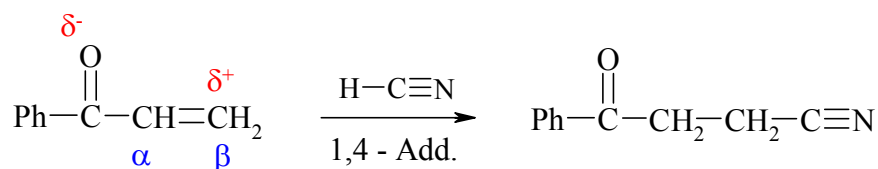


2.16.2 Reaktionen von $\alpha - \beta$ ungesättigten Carbonylverbindungen

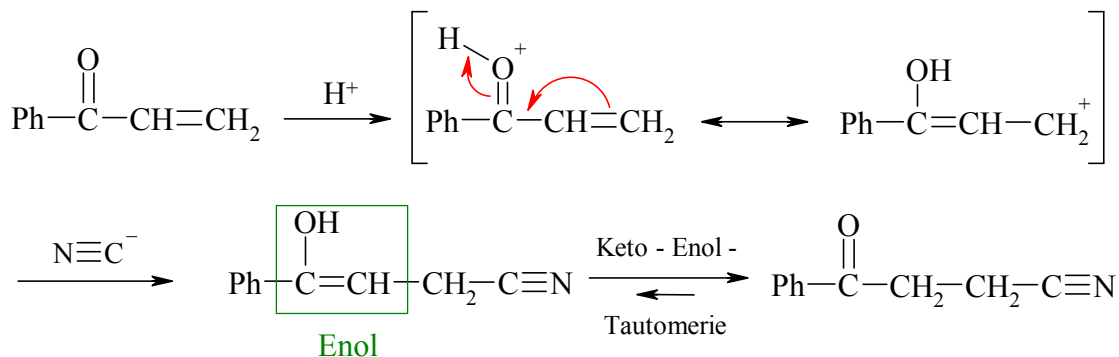
Konkurrenz zwischen 1,2- und 1,4- Addition



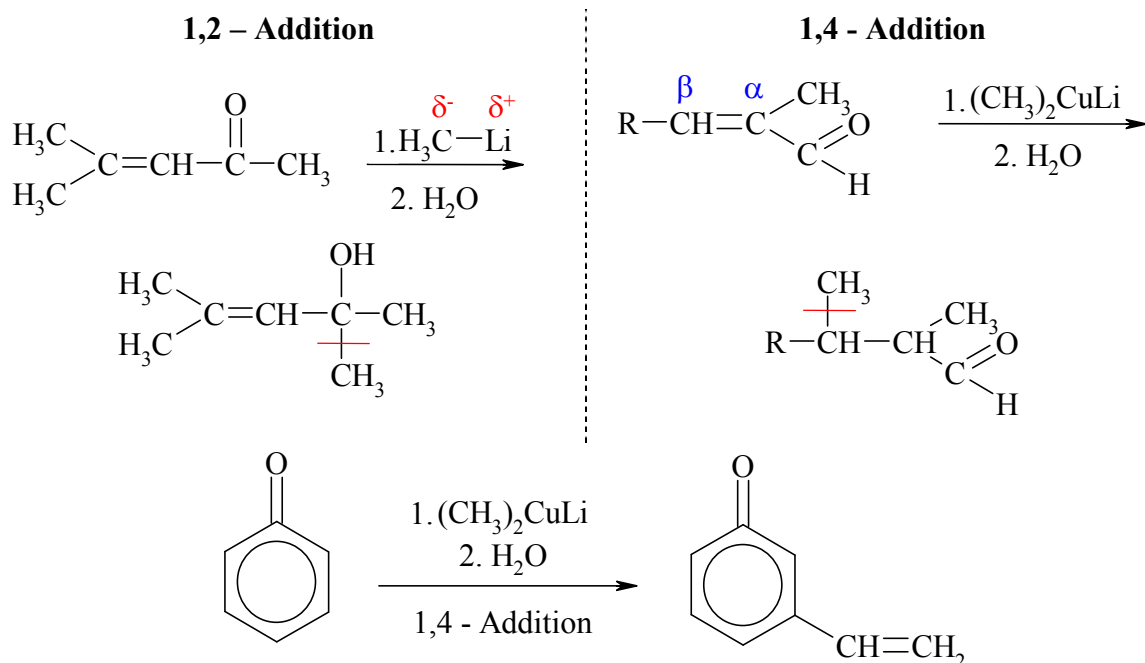
1. Blausäureaddition



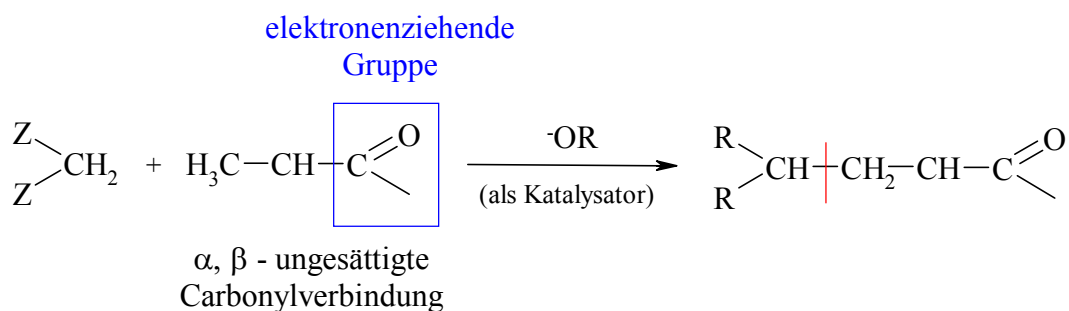
Mechanismus



2. Metallorganische Reagenzien

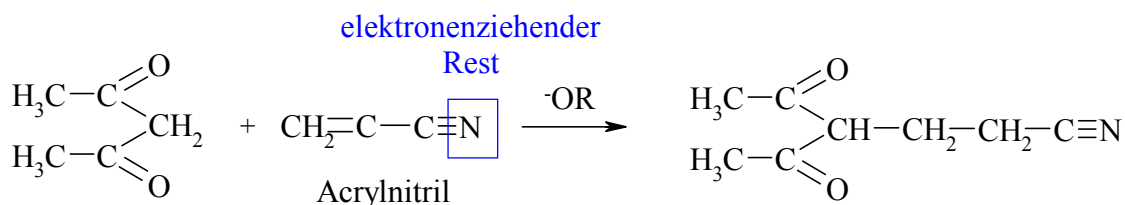


4. Michael-Addition



Beim Z₂CH₂ kann leicht ein Proton abgespalten werden, wodurch sich leicht ein Carbanion bilden kann.

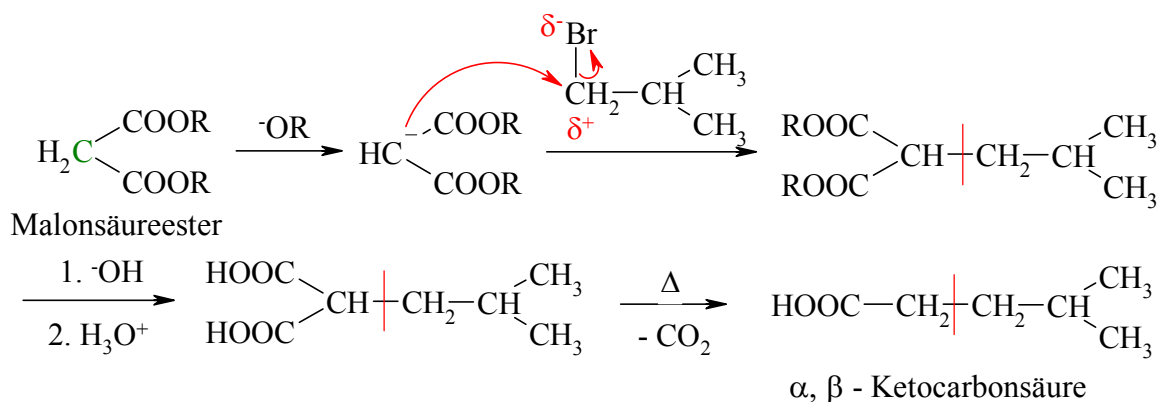
Beispiele



2.17 Carbanionen II

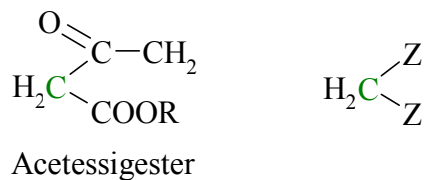
2.17.1 Reaktionen

1. Decarboxylierung

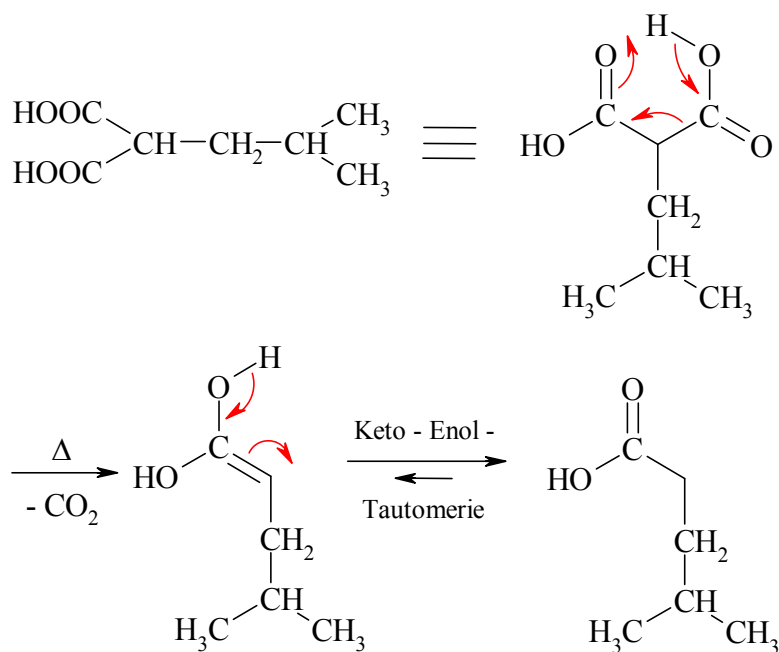


Es erfolgt also eine Verseifung der Estergruppe COOR mit anschließender Abspaltung von CO₂ (Decarboxylierung) von der Malonsäure durch das Erhitzen.

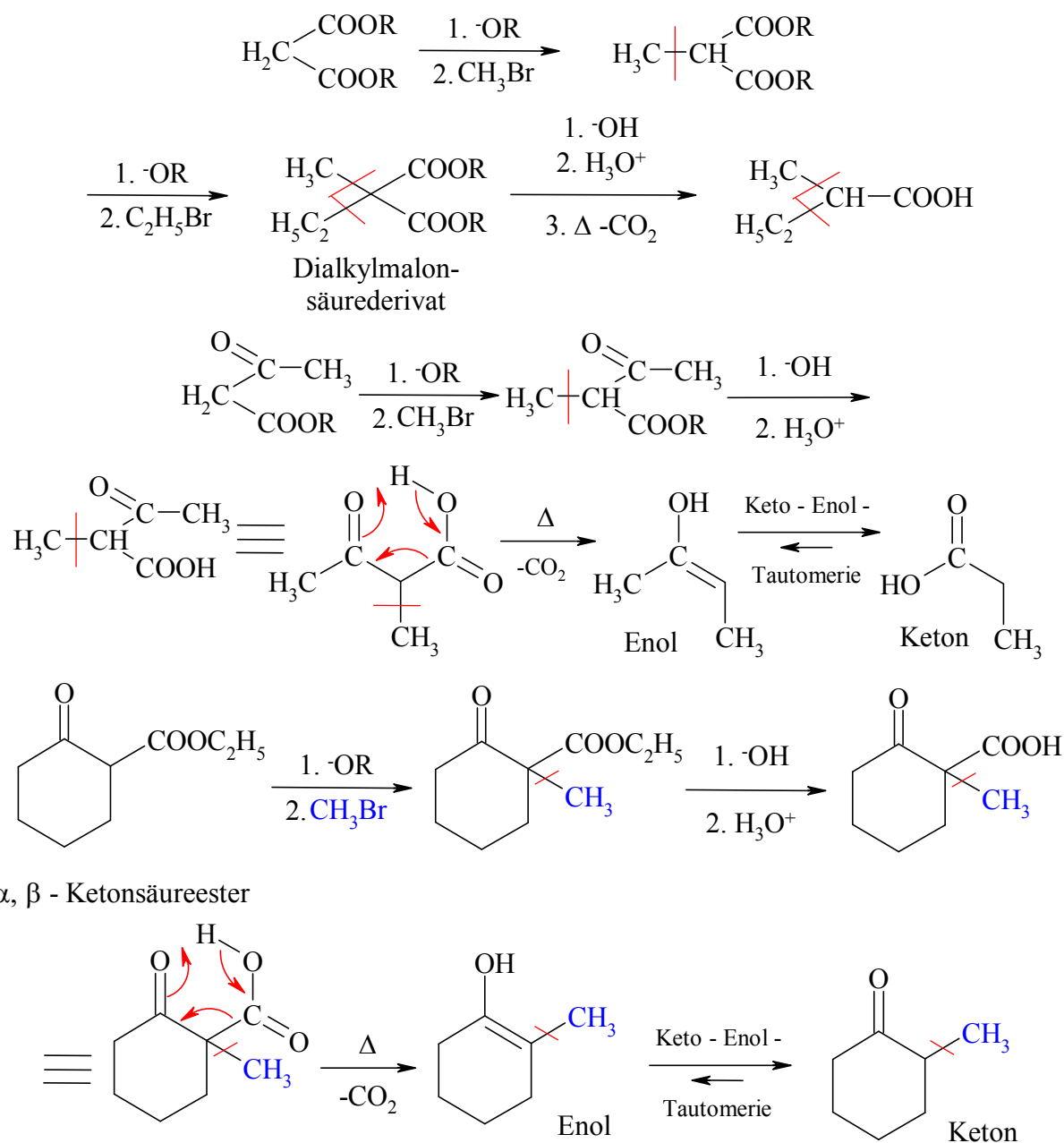
Weitere Verbindungen, bei denen sich leicht Protonen substituieren lassen, sind



Mechanismus der Decarboxylierung

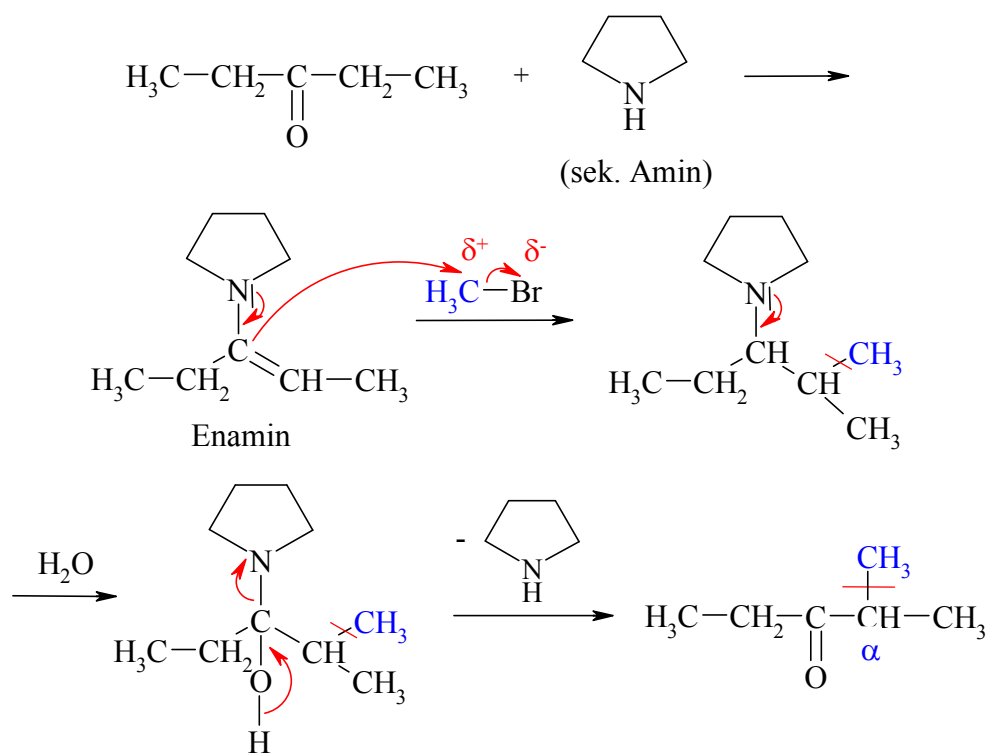


Beispiele

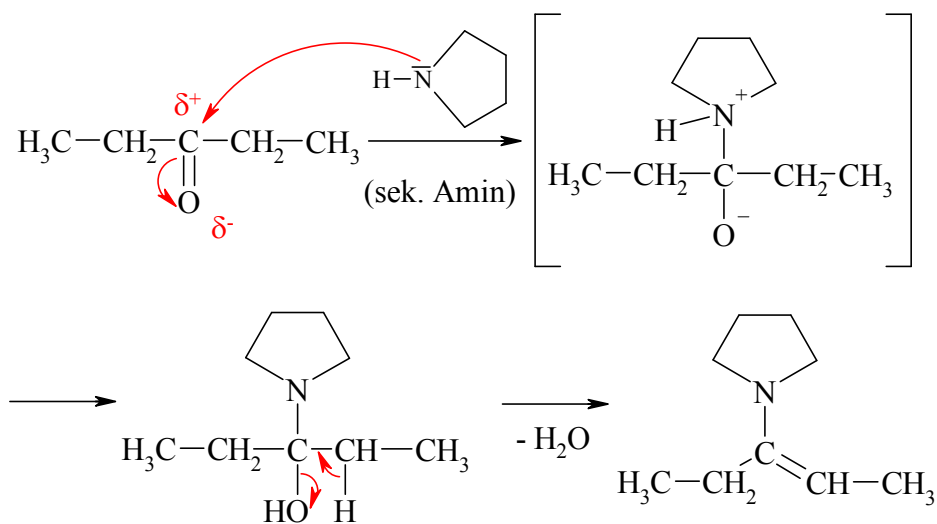


Die Bezeichnung des α - Kohlenstoffatoms richtet sich nach der am höchsten oxidierten Carbonylgruppe der jeweiligen α - β ungesättigten Carbonylverbindung.

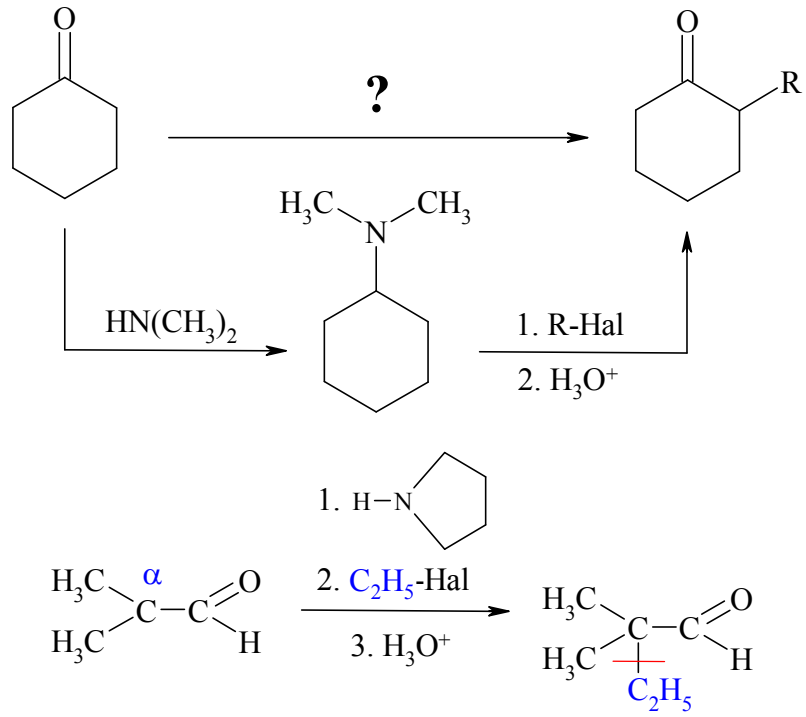
2. α - Alkylierung von Ketonen in α - Stellung über Enamine
(Storck-Verfahren)



Mechanismus



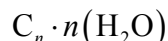
Beispiele



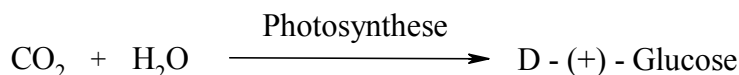
2.18 Zucker / Kohlenhydrate

2.18.1 Allgemeines

Die allgemeine Summenformel für Kohlenhydrate bzw. Zucker lautet:



Ein C-6-Zucker wäre demnach $C_6(H_2O)_6$. Zucker werden in der Natur bei Pflanzen durch Photosynthese hergestellt:



Reagieren diese Produkte weiter in Form von Polymerisation, können Stärke oder Cellulose entstehen.

2.18.2 Einteilungsmöglichkeiten

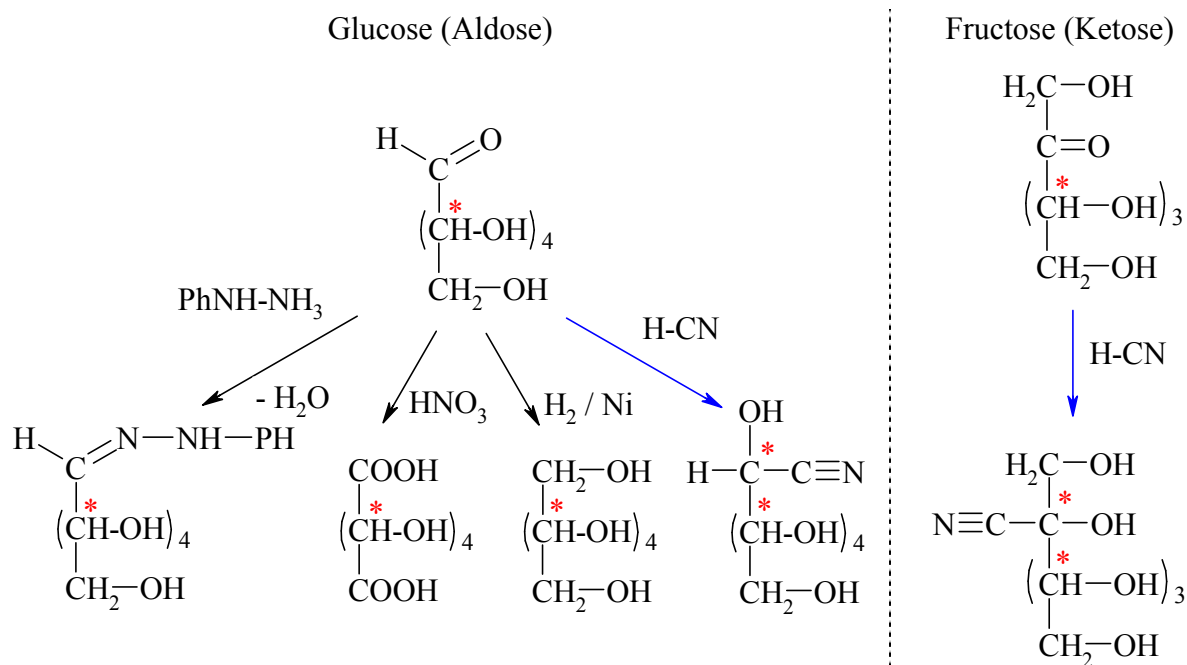
a) Nach Anzahl der Kohlenstoffatome

Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen, usw.

b) Anzahl der Zuckereinheiten

Mono-, Di-, Trisaccharide

c) Aldosen / Ketosen



Es handelt sich hier bei beiden Kohlenhydraten Glucose und Fructose um Monosaccharide mit 6 Kohlenstoffatomen (Hexosen).

Die Reaktionen mit den blauen Pfeilen wurden von Emil Fischer untersucht.

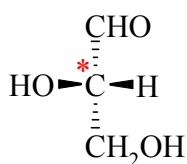
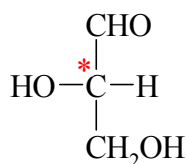
d) Ringgrößen

Anzahl C-Atome	5	6
Name des Rings	Furanoid	Pyranoid

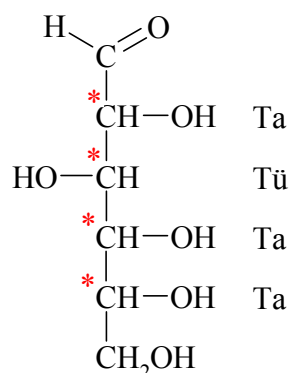
2.18.3 Stereochemie für Glucose

Fischer-Projektion (nach Emil Fischer)

Das höchst oxidierte Kohlenstoffatom wird in der der Strukturformel ganz oben geschrieben, das mit dem niedrigsten Oxidationsgrad unten.



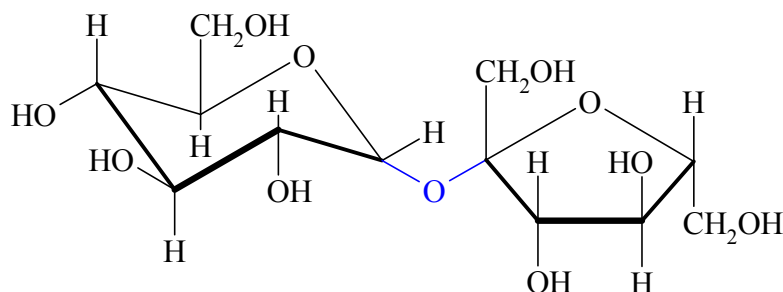
Glycerinaldehyd
(Triose)



D – (+) - Glucose

2.18.4 Bildung von Polysacchariden

Bei einem Disaccharid haben sich zwei Monosaccharide unter Wasserabspaltung über eine Sauerstoffbrücke verbunden, in diesem Fall der Saccharose („Zucker“):



α - (D) – Glucopyranosil – β - (D) - Fructofuranosid

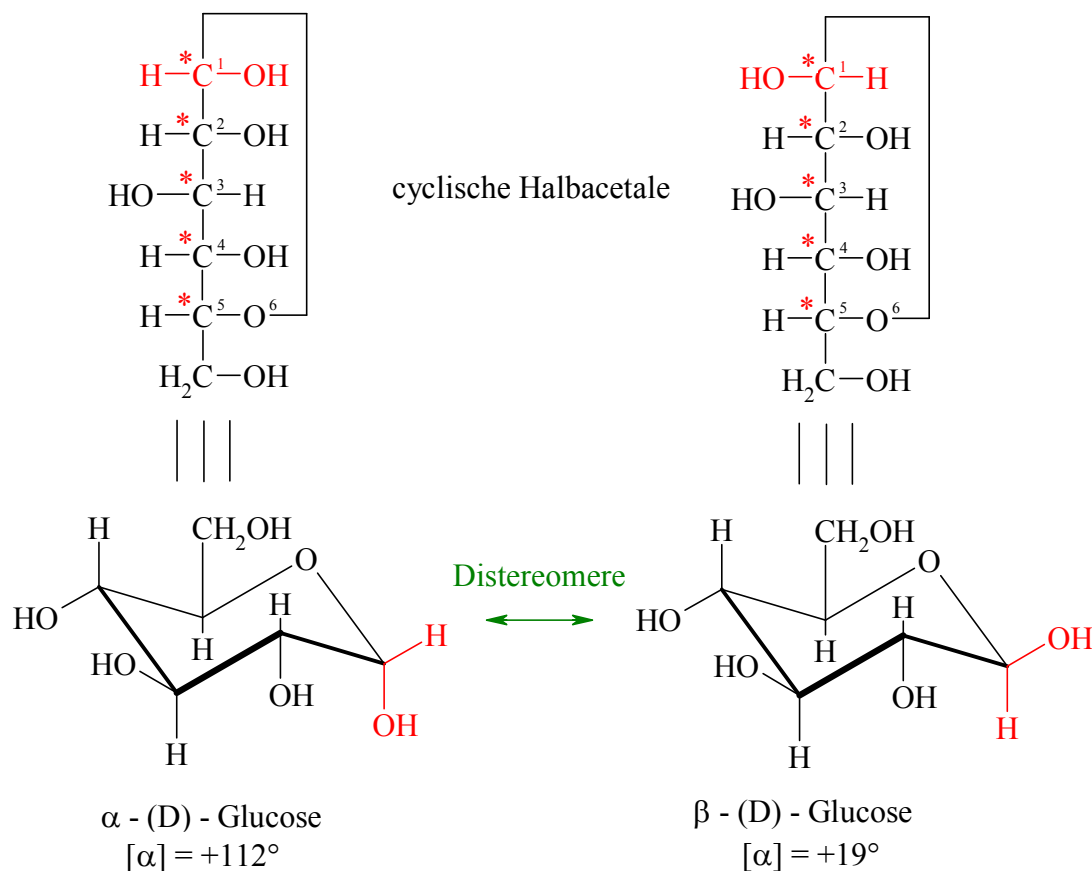
2.18.5 Spezielle Reaktionen der Zucker

Bei Betrachtung der Zucker fällt auf, dass

manche typischen Aldehydreaktionen nicht ablaufen

Es gibt α - (D)- Glucose und β - (D) - Glucose, d.h. es gibt Diastereomere durch eine innermolekulare Halbacetalbildung

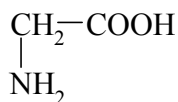
Es bilden sich dabei zwei isomere Methyl-D-Glucoside



Durch diesen, als *Mutarotation* bezeichnete Gleichgewichtsreaktion zwischen α - und β -Glucose ist zu sehen, dass beide Zucker in Form von Halbacetalen keine Carbonylfunktion mehr besitzen.

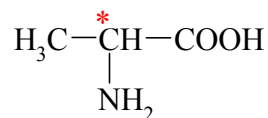
2.19 Aminosäuren, Peptide und Proteine

2.19.1 Einteilung und Beispiele



Glycin (Gly)

Aminoessigsäure (nicht chiral)

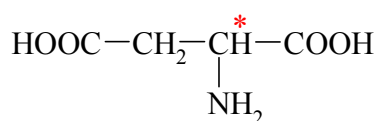


Alanin (Ala)

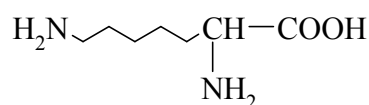
1. *essentielle / nichtessentiell*

Während nichtessentielle Aminosäuren vom Körper selbst hergestellt werden können, ist er auf eine Aufnahme von nicht selber synthetisierbaren essentiellen Aminosäuren angewiesen.

2. *neutral / sauer / basisch*

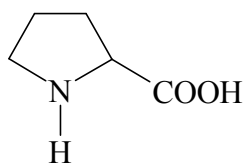


Asparaginsäure (Asp) (sauer)



Lysin (Lys) (basisch)

3. *offenkettige / cyclische*



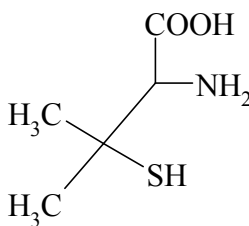
Prolin (Pro)



Zwitterion (Betain)

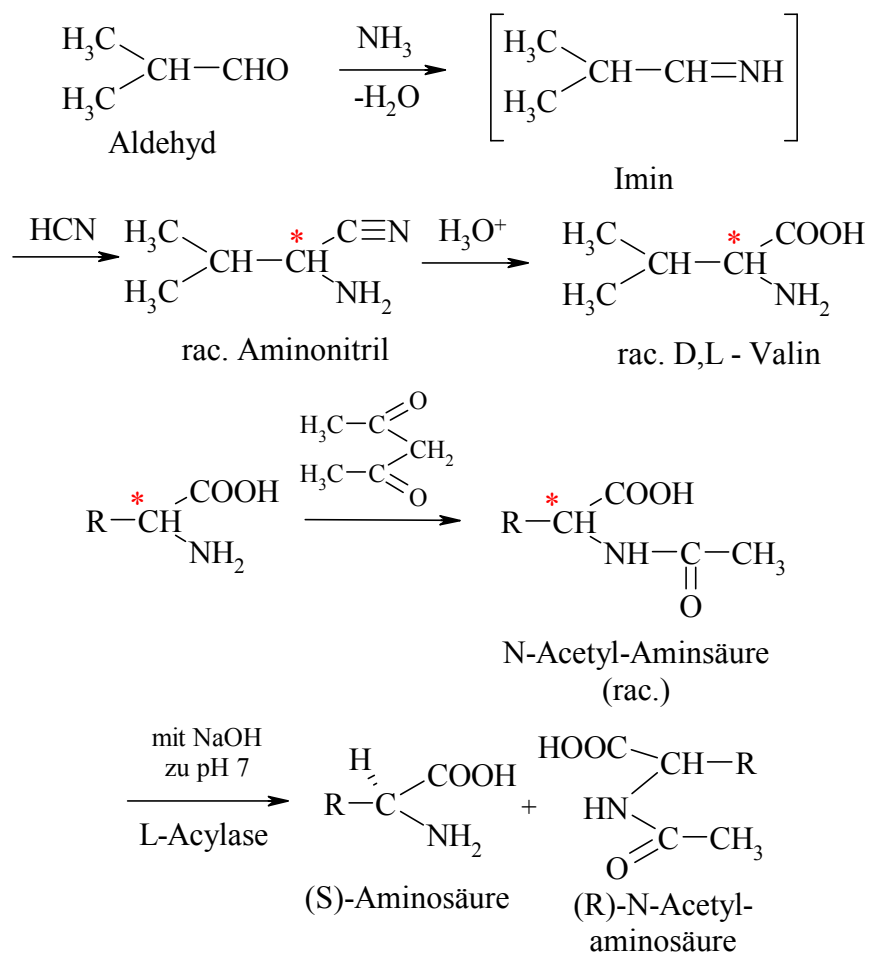
4. *proteinogene / nichtproteinogene*

Es gibt ca. 20 proteinogene Aminosäuren, aus denen die Proteine in der Natur aufgebaut sind. Ein Beispiel für eine nichtproteinogene Aminosäure ist das Penicillamin

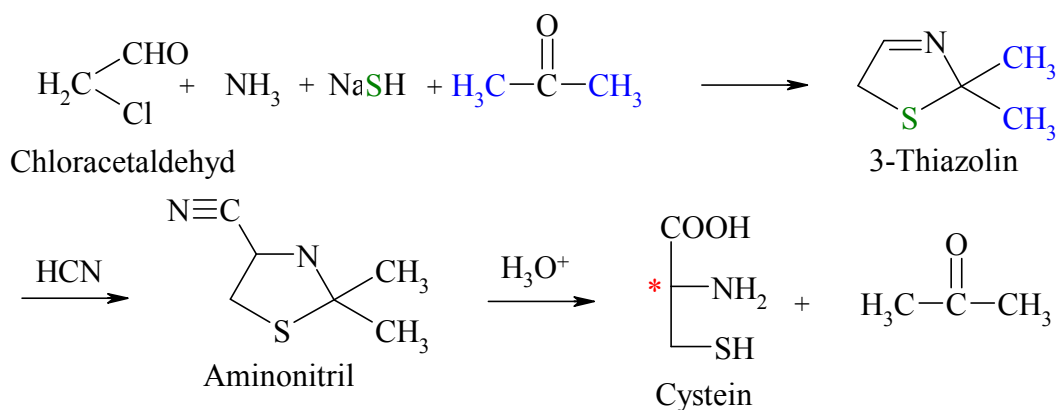


2.19.2 Synthesen

1. Strecker-Synthese

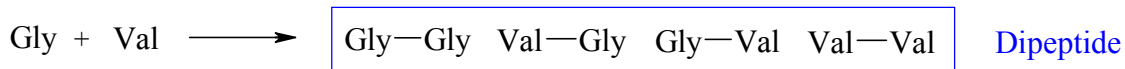


2. Cystein-Synthese



Cystein wird insbesondere in der Tierfutterindustrie benötigt, und wurde früher aus Haaren gewonnen.

3. Peptidsynthese



Tripeptid

Zur Unterscheidung bei der Reihenfolge hat man sich auf folgende Nomenklatur geeinigt:

(links) N-terminal

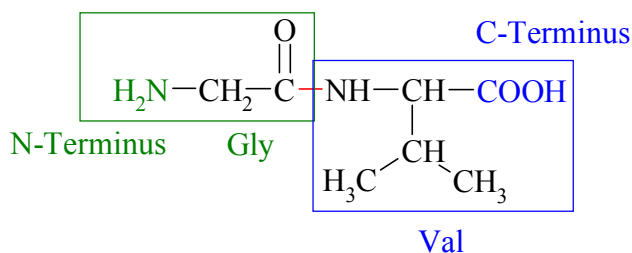
C-terminal (rechts)

Val

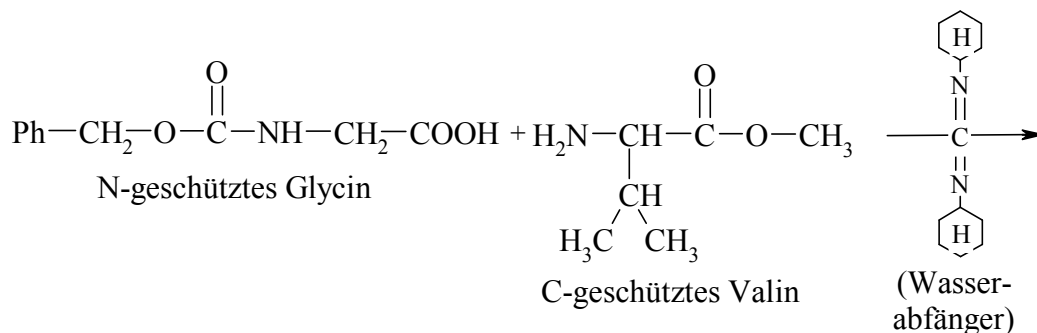
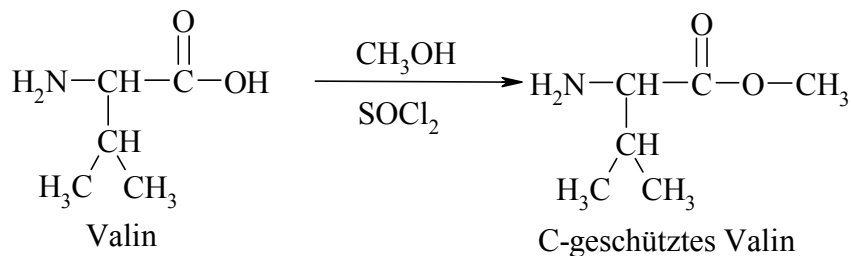
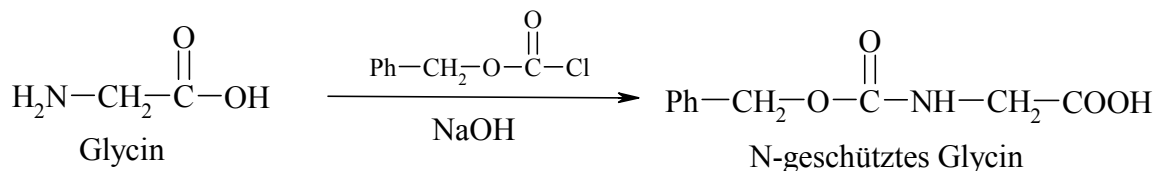
-

Gly

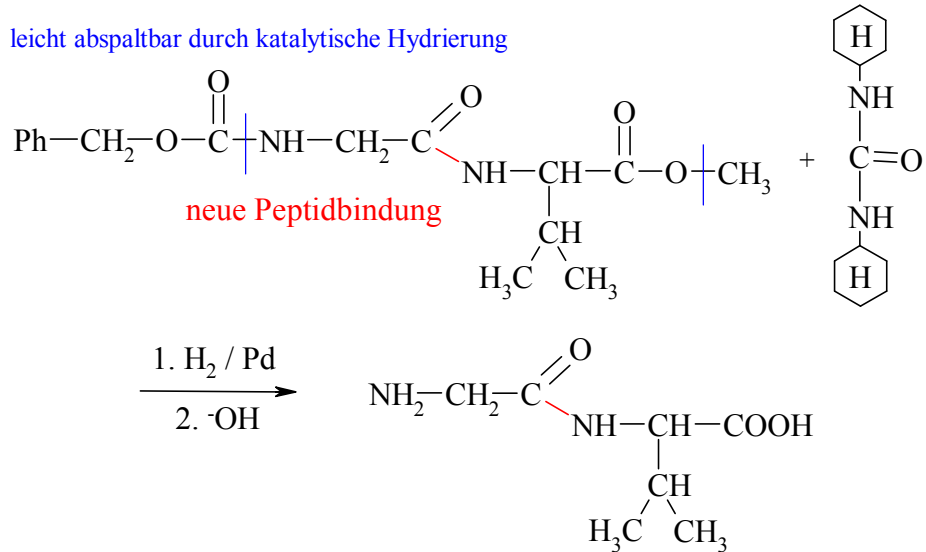
Peptidbindung



Beispiel - Anwendung der Schutzgruppenchemie zur Peptidsynthese

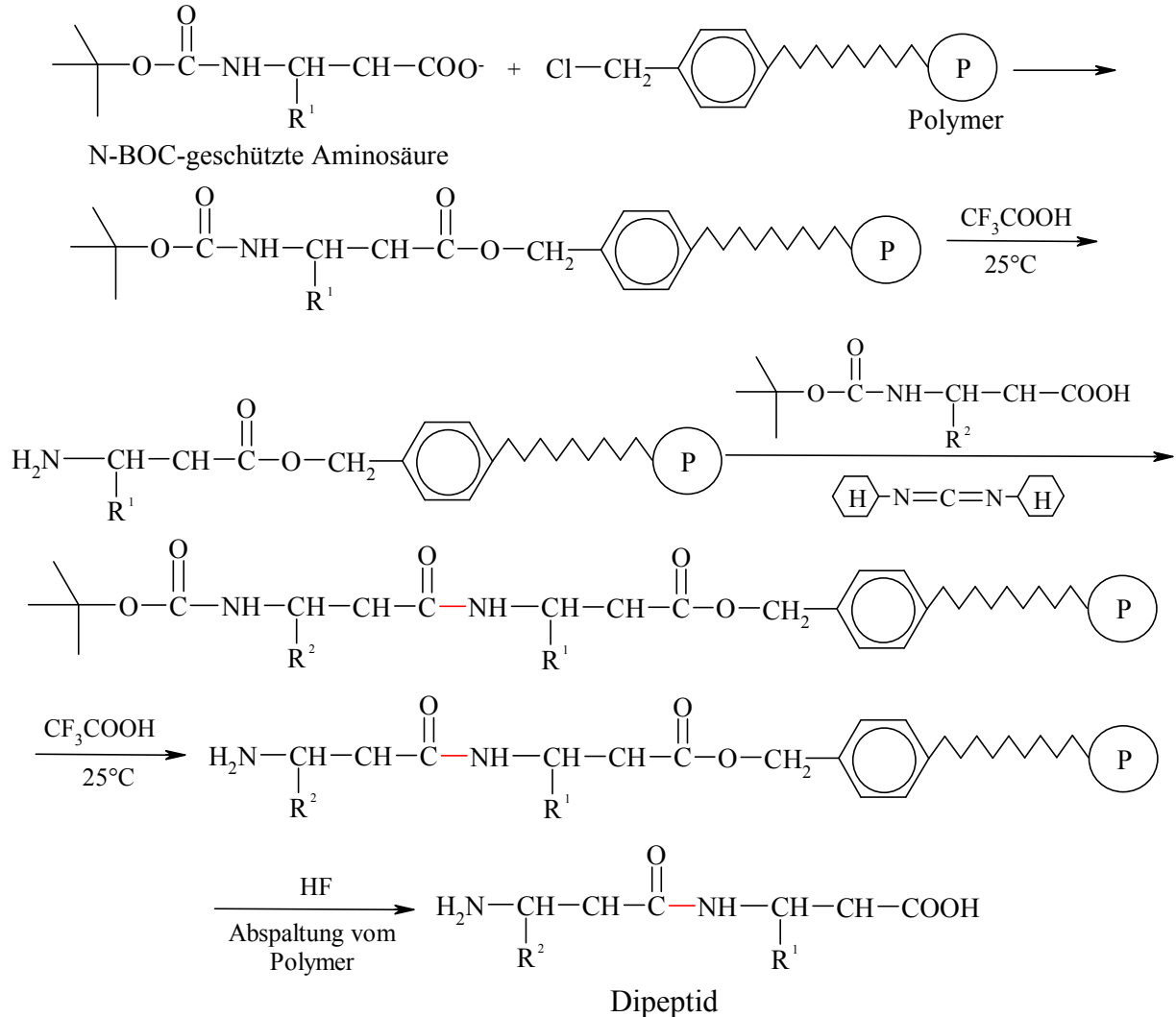


leicht abspaltbar durch katalytische Hydrierung

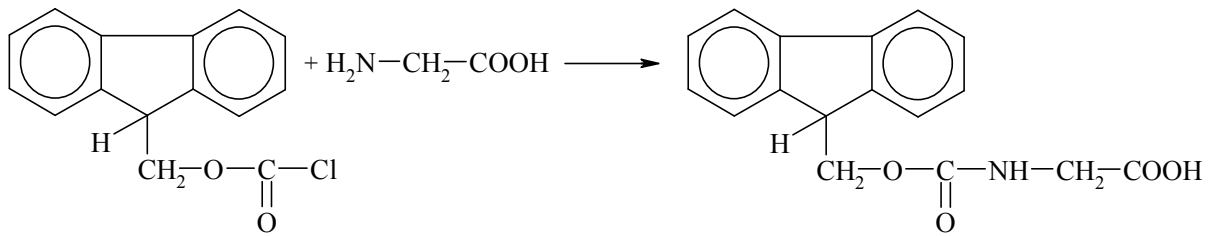


Auf diese Art und Weise erreicht man Ketten mit Längen mit bis zu 120 Aminosäuren.

Festphasensynthese eine Dipetids nach Merrifield



Bei der Festphasensynthese erhält man hohe Ausbeuten, bis zu 99,9%, wegen dem vielfachen Abtrennens des CF₃COOH durch das Abspülen mit Wasser.

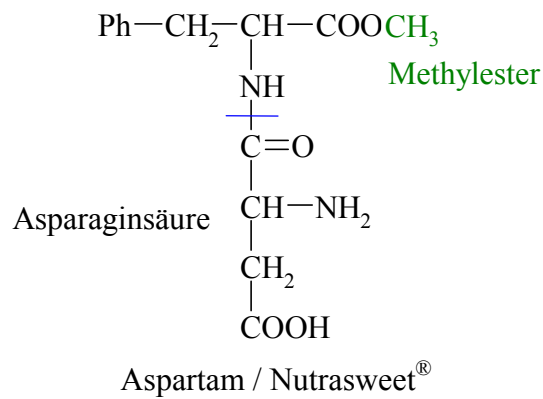


Das hier verwendete Fmoc-Cl ist besonders leicht wieder abspaltbar, sogar unter basischen Bedingungen.

2.19.3 Anwendungen

1. Süßstoff

Phenylalanin



A1 - Index

A		F		Oxime 105
Acetale 84, 90	Acetessigestersynthese 81	Festphasensynthese nach Merrifield 126	Fischer-Projektion 121	P
Addition 17, 29, 31, 32, 33, 34, 40, 42, 66, 71, 87, 113, 114	Aldehyde 2, 79, 82, 83, 89, 90, 92	Friedel-Crafts-Acylierung 76, 81, 96	Friedel-Crafts-Alkylierung 76	Peptide 2, 123
Aldehydnachweis 83	Aldolkondensation 52, 101	Fries'sche Verschiebung 81	Gabriel-Synthese 103	Peptidsynthese 125
Aldolreaktion 101	Aliphate 10	G	Grignard-Verbindungen 14, 21, 52, 64, 85, 92, 98	Percarbonsäuren 36, 38, 62
Alkane 2, 4, 10, 13, 14, 15, 18, 28, 49, 51	Alkene 2, 4, 10, 14, 17, 23, 24, 26, 28, 36, 41, 69	H	Halbacetale 84, 85, 122	Perkin-Kondensation 102
Alkine 2, 4, 10, 17, 18, 24, 65, 66	Alkohole 2, 16, 17, 22, 24, 28, 49, 54, 56, 57, 60, 79, 80, 83, 90, 92	Halogenalkan 2, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 26, 59	Halogenierung 8, 30, 34, 75, 78, 94	Phenole 2, 72, 111, 112
Alkoholische Gärung 50	Alkylanz 64	Harnstoff 99	Heterolyse 4	Phosgen 99
Alkylbenzole 77, 92	Allylstellung 34, 41	Hofmann-Abbau 96, 105	Hofmann-Eliminierung 107	Photohalogenierung 15, 17
Amide 93, 95, 105, 106	Amine 2, 18, 86, 87, 103, 106, 110	Homolyse 4	Hückel-Regel 69	Pinakol-Kupplung 89
Aminonolyse 98	Aminosäuren 2, 6, 123, 126	Hybridisierung 4	Hydratisierung 83	Polyaddukte 44, 48
Aromat 2, 10, 68, 69, 70, 71, 72, 107	axial 12	basenkatalysiert 83	säurekatalysiert 83	Polykondensate 44, 48
B	Bindungspolarität 4	Hydrierung 14, 29, 71, 77, 82	Hydrolyse 14, 92, 96, 97, 111	Polymere 44, 45
Blausäureaddition 113	C	Hydroxymercurierung 50	I	Polymerisation 44, 47, 120
Carbaminsäure 99	Carbanion 114	I	innermolekulare Halbacetalbildung 122	ionische 47
Carbanionen 2, 22, 101, 114, 116	Carbonsäureamide 96	Isomerie 5	K	radikalische 46
Carbonsäureanhydride 94	Carbonsäuren 2, 36, 91, 92, 93, 94, 105	Keto-Enol-Tautomerie 66, 102	Ketone 2, 79, 80, 82, 89, 118	Proteine 2, 44, 123
Chlorierung 14	CIP-Nomenklatur 7	Knövenagel-Kondensation 101	Kohlenhydrate 2, 50, 85, 120, 121, 122	R
Claisen-Kondensation 102	Cumol-Verfahren 111	Kohlensäurederivate 99	Kriterien des aromatischen Zustandes 69	R, S - Nomenklatur 7
Curtius-Abbau 106	Cycloalkane 12, 15	M	Makromolekül 2, 44, 64	Racemate 6, 8, 20
Cystein-Synthese 124	D	Mannich-Reaktion 108	Markownikow-Regel 38	Racematspaltung 9
Decarboxylierung 116	Diastereomere 8, 9, 115, 122	MARKOWNIKOW-Regel 38	Mercaptane 18, 61, 90	Radikalkettenreaktion 15
Diazoniumsalze 107, 111	Dieckmann-Kondensation 102	Metallacetylde 65, 67	Metallorganische Reagenzien 114	Reduktion 14, 24, 52, 80, 82, 94, 98, 103, 105
Diene 41, 42	Diethylcarbonat 99	Methylamin 103	Michael-Addition 114	Reduktive Aminierung 104
Diethylether 58	Doppelbindung 38, 41, 43, 102	Monomere 44, 45, 46	Monoterpene 45	Reimer-Thiemann-Reaktion 80
E	elektrophil 36	Mutarotation 122	N	Retrosynthetische Analyse 53
Eliminierungsreaktion 25, 27	E ₁ 25, 26, 27	Newman-Projektion 11	Nitrierung 75	Ringöffnung 63
E ₂ 25, 26, 27	Enantiomere 6	Nitrile 18, 92, 105	Nitrosamine 108	Robinson-Anelierung 115
Epoxidation 37, 38	Epoxide / Oxirane 2, 36, 37, 62, 63	Nucleophil 18, 27, 60	Nucleophile Substitution 18, 53	S
equatorial 12	Ester 18, 52, 93, 97, 112	SN1 19, 20, 27	SN2 19, 20, 27	Sägebockschreibweise 11, 25
Esterbildung 95, 112	Ether 2, 18, 57, 58, 59, 60	O	optische Aktivität 5, 6	Säurechloride 80, 81, 93
		Oxidation 36, 50, 56, 61, 71, 77, 79, 80, 83, 92		Saytzeff-Regel 28
				Schutzgruppenchemie 125
				Sesselkonformation 12
				Stereochemie 2, 6, 25, 121
				Storck-Verfahren 118
				Strecker-Synthese 124
				Sulfide 18, 60, 61
				Sulfochlorierung 15
				Sulfonierung 75
				Synthesen 53
				Harnstoff 3
				T
				Twistkonformation 13
				U
				UGI-Reaktion 109
				V
				Veresterung 55
				W
				Walden'sche Umkehr 19
				Wannenkonformation 13
				Wittig-Reaktion 24, 88
				Wöhler 3
				Wurtz-Synthese 14
				Z
				Ziegler-Natta-Katalyse /
				Koordinationspolymerisation 48
				Zucker 2, 50, 85, 120, 121, 122
				A
				α - Alkylierung 118
				α - β ungesättigte
				Carbonylverbindungen 2, 113