

# Literatur

Breitmeier, Jung: Organische Chemie (Thieme)

Hart, Craine, Hart: Organische Chemie (Wiley-VCH)

Vollhardt: Organische Chemie (Wiley-VCH)

Weiterführend: „Organikum“ (Wiley-VCH) Brückner „Reaktionsmechanismen“ (Spektrum)

Beyer-Walter: „Lehrbuch der Organischen Chemie“ (Hirzel) „Carey-Sundberg“, „March“ („Advanced Organic Chemistry“)

Hesse, Meier, Zeeh: Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie (Thieme)

## Organische Chemie - Chemie der Kohlenstoffverbindungen

Wöhler: Ammoniumcyanat zu Harnstoff: erste „Organische Verbindung“ aus mineralischer Vorstufe ohne „vis vitalis“

Heute: ca  $15 \cdot 10^6$  Organische Verbindungen dokumentiert (Chemical Abstracts)

Typisch vorkommende Elemente: CHNOPS Halogene

seltener: B, Si, As, Se sowie: Organometall-Chemie / Metallorganische Chemie

Molekulargewichte: 14 - ca  $10^7$  g / mol Lebensdauern Organischer Spezies:  $10^{-15}$  s -  $> 10^6$  Jahre

# Bindung in Organischen Verbindungen - Orbitale

Atomkern - Elektronen - Schrödinger-Gleichung - Wellenfunktionen  $\Psi$ -  
Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $\Psi\Psi^*$  - Orbitale **s**, **p**, **d**, ..

Das s-Orbital: kugelsymmetrisch

Die p-Orbitale: hantelförmig, orthogonal - 3 Raumrichtungen x,y,z, Atomkern  
in „Knotenebene“ , Knotenebene trennt Hantelteile mit „positivem“ und  
„negativem“ Vorzeichen

Besetzung von Orbitalen: nach steigender Energie, Pauli-Prinzip, 2 e- / Orbital

# Bindungen am Kohlenstoffatom

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

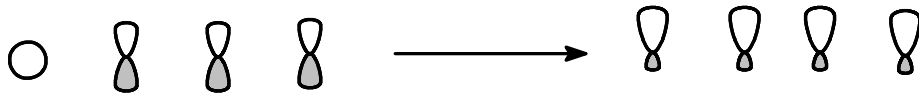
Wenn nur von einfach besetzten Orbitalen Bindungen ausgehen könnten wäre ein Kohlenstoff zweibindig und in einem Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_2$  stünden die CH-Bindungen orthogonal

van't Hoff (1874): Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms

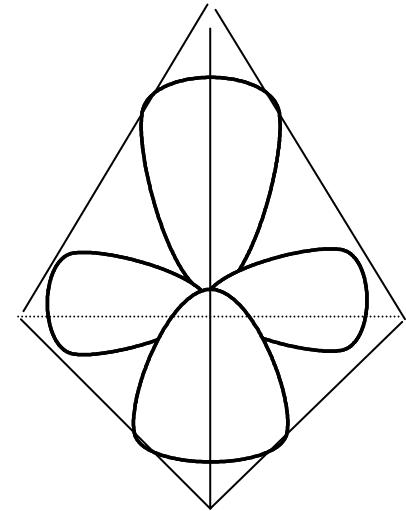
von einem C-Atom gehen vier gleichartige Bindungen in die Richtungen eines Tetraeders aus, die **Bindungswinkel** betragen  **$109^\circ 28'$**

Pauling, Slater: Orbitalhybridisierung

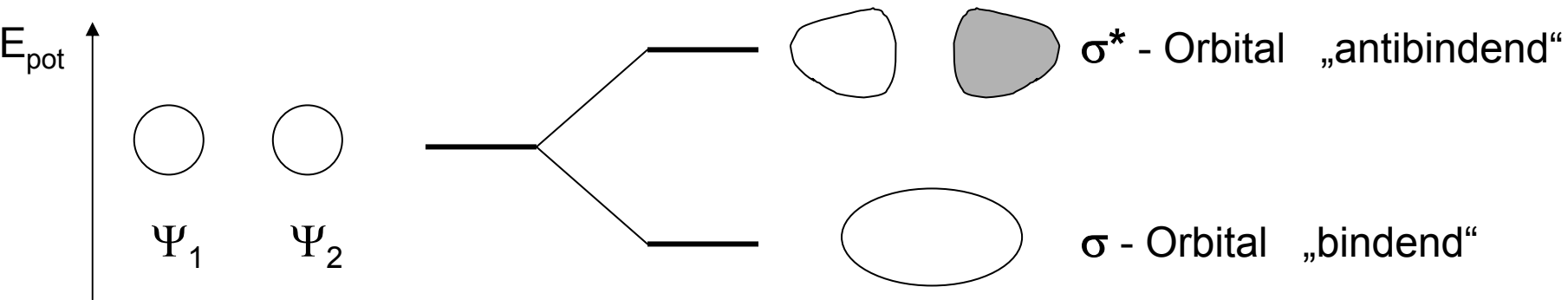
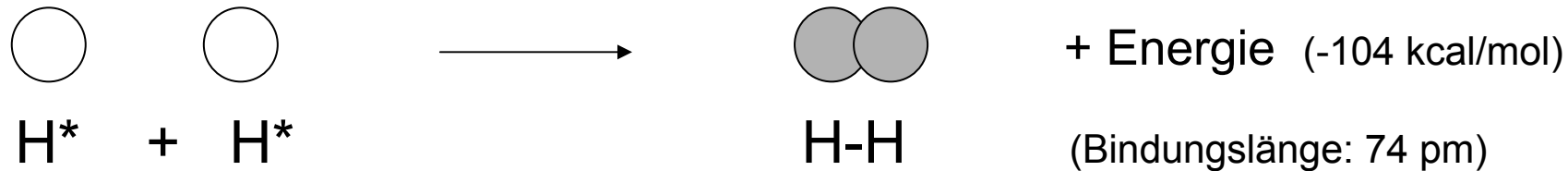
Durch Kombination des 2s-Orbitals mit den drei 2p-Orbitalen können vier energetisch gleiche (entartete) Hybridorbitale erzeugt werden



Diese Orbitale heißen **sp<sup>3</sup>-Orbitale**; jedes sp<sup>3</sup>-Orbital hat 25% s-Charakter und 75% p-Charakter, das C-Atom ist „sp<sup>3</sup>-hybridisiert“



# Chemische Bindung ionisch - polar - kovalent



Kombination zweier Atomorbitale  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$  führt zu zwei Molekülorbitalen  $\sigma$ ,  $\sigma^*$

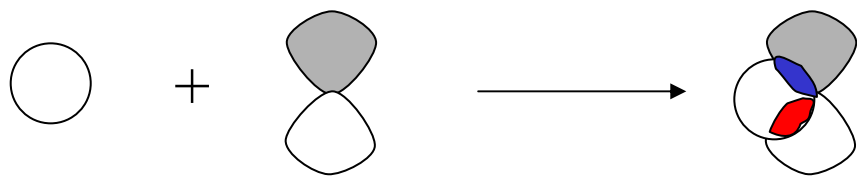
Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen: am isolierten Atom:  $(\Psi_1)^2$ ;  $(\Psi_2)^2$

im bindenden  $\sigma$  - Orbital  $\Psi_{\sigma} = [\mathbf{N}(\Psi_1 + \Psi_2)^2] = \mathbf{N}^2 (\Psi_1^2 + \Psi_2^2 + 2\Psi_1 \Psi_2)$

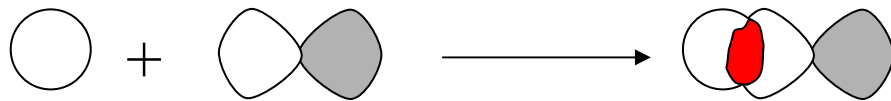
im antibindenden  $\sigma^*$  - Orbital  $\Psi_{\sigma} = [\mathbf{N}(\Psi_1 - \Psi_2)^2] = \mathbf{N}^2 (\Psi_1^2 + \Psi_2^2 - 2\Psi_1 \Psi_2)$

Im Grundzustand ist das  $\sigma$ -Orbital mit 2 e<sup>-</sup> antiparallelen Spins besetzt - Die (gegenüber freien Atomen) um  $2(\Psi_1\Psi_2)$  erhöhte Elektronendichte zwischen den Kernen vermittelt die Bindung

# Kovalente Bindungen aus s- und p-Orbitalen

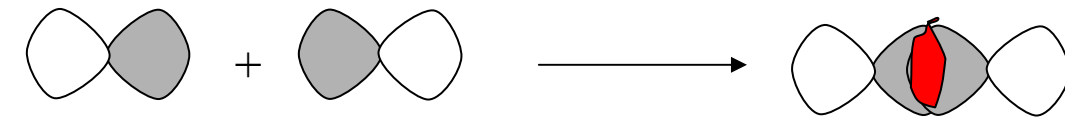


Seitliche Annäherung: keine Bindung, konstruktive Überlappung (gleiche „Vorzeichen“ rot) gleich stark wie destruktive Überlappung (entgegengesetzte Vorzeichen, blau)



Endüberlappung von s und p-Orbital - konstruktiv, bindend Beispiel: H-F

Analog können p-Orbitale mit p-Orbitalen zu einer Bindung führen. Beispiel: F-F



Darüber hinaus können p-Orbitale mit p-Orbitalen wechselwirken:



Eine Bindung, die durch seitliche Überlappung zweier p-Orbitale entsteht heißt  $\pi$ -Bindung. Diese  $\pi$ -Bindungen haben eine Knotenebene in der die Atomkerne liegen und die den Anteil von  $\Psi$  mit positivem Vorzeichen und den von  $\Psi$  mit negativem Vorzeichen trennt. I.a. sind  $\pi$ -Bindungen schwächer als  $\sigma$ -Bindungen

Wie ein  $\sigma$ -Orbital kann ein  $\pi$ -Orbital maximal zwei Elektronen aufnehmen.

Doppelt besetzte Atomorbitale können keine Bindung ausbilden, sie heißen nichtbindende oder freie Orbitale (s- oder p-Typ) (z. B. an O, N, Halogenen)

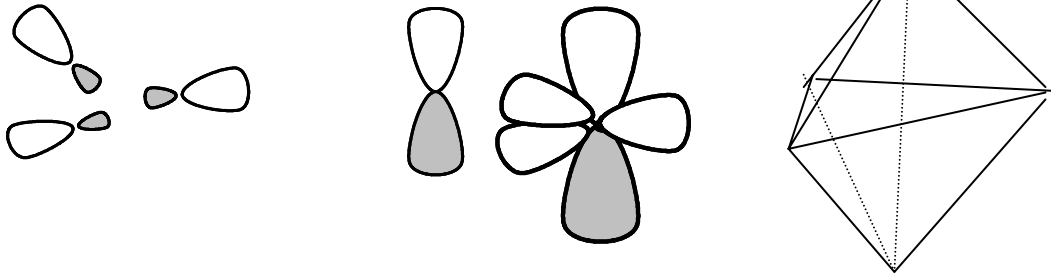
# Hybridisierung am Kohlenstoffatom

Kohlenstoff in gesättigten Verbindungen (Methan, Chloroform, Tetrachlormethan)

$sp^3$ -Hybridisierung

Andere Möglichkeiten: Kreuzung des 2s-Orbitals mit zwei p-Orbitalen:

**$sp^2$ -Hybridisierung:** 3  $sp^2$ -Orbitale die entartet sind, in einer Ebene liegen und Winkel von  $120^\circ$  einschließen. Jedes  $sp^2$ -Orbital hat 33,3% s- und 66,6% p-Charakter. Das übrige p-Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Die Orbitale zeigen in die Ecken einer trigonalen Bipyramide.

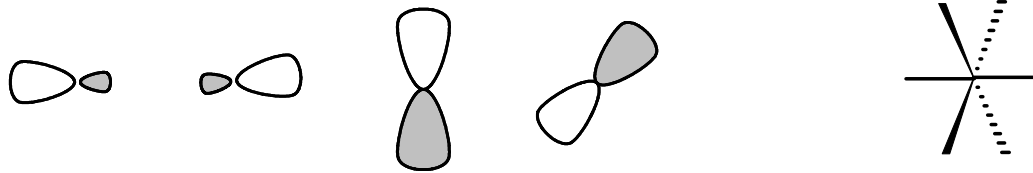


3  $sp^2$ -Hybridorbitale und ein p-Orbital

# Hybridisierung am Kohlenstoffatom

Kreuzung eines 2s-Orbitals mit einem p-Orbital:

**sp-Hybridisierung:** 2 sp-Orbitale die entartet sind, mit dem Atomkern auf einer Achse liegen und einen Winkel von  $180^\circ$  einschließen. Jedes  $sp^2$ -Orbital hat 50% s- und 50% p-Charakter. Die übrigen p-Orbitale stehen senkrecht auf dieser Achse und senkrecht zueinander. Die Orbitale zeigen in die Ecken eines Oktaeders.



## Hybridisierung an Sauerstoff- und Stickstoffatomen

### Wasser

Sauerstoff:  $(1s^2) 2s^2 2p^4 \Rightarrow 4 sp^3$

2  $sp^3$  je 2  $e^-$  - nichtbindend

2  $sp^3$  zur Bindung mit 1s des H

Bindungswinkel  $105^\circ$

### Ammoniak

Stickstoff:  $(1s^2) 2s^2 2p^3 \Rightarrow 4 sp^3$

1  $sp^3$  mit 2  $e^-$  - nichtbindend

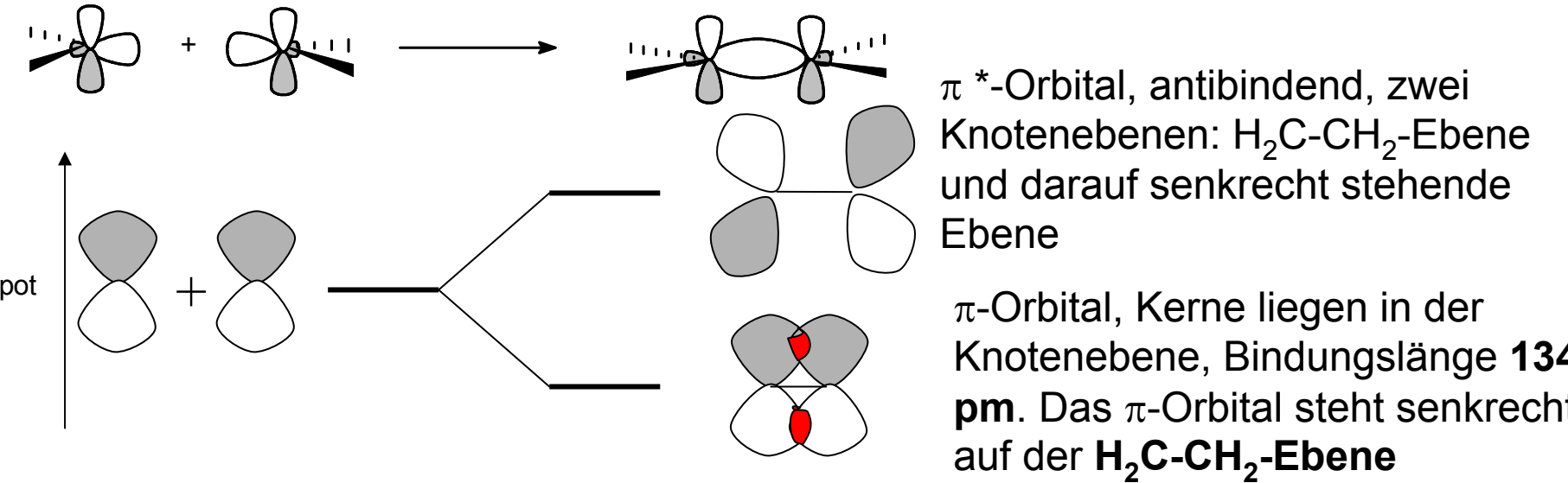
3  $sp^3$  zur Bindung mit 1s des H

Bindungswinkel  $107^\circ$

# Einfache Verbindungen mit CH- und C-C-Bindungen

## Ethan, Ethen, Ethin

**C-C-Doppelbindungen:** zwei  $sp^2$ -hybridisierte C-Atome nähern sich, so daß je ein  $sp^2$ -Orbital eines C mit dem des anderen C linear überlappt - Bildung einer C-C-  $\sigma$ -Bindung. Die jeweils vorhandenen p-Orbitale können seitlich überlappen, wenn sie sich in einer Ebene befinden



Eine C-C-Doppelbindung besteht somit aus einer  $\sigma$ -Bindung gebildet aus  $sp^2$ -Hybridorbitalen und einer  $\pi$ -Bindung gebildet aus parallelen p-Orbitalen. Eine Verdrillung der  $H_2C$ -Ebenen gegeneinander schwächt die Überlappung und benötigt deshalb Energie. Die Substituenten an einer C-C-Doppelbindung liegen in einer Ebene, die durch die ober- und unterhalb liegenden  $\pi$ -Orbitale fixiert ist. Bindungswinkel im Ethen: HCH:  $117,5^\circ$ , HCC:  $121^\circ$  C-C-Bindungsenergie: 594 kJ/mol

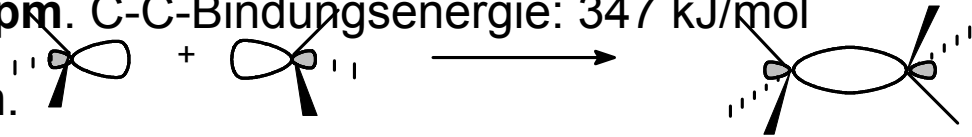
# Einfache Verbindungen mit CH- und C-C-Bindungen

## Ethan, Ethen, Ethin

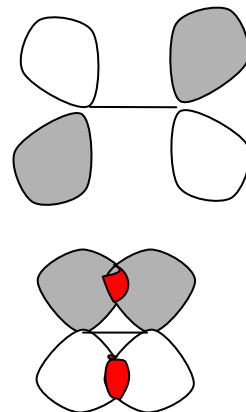
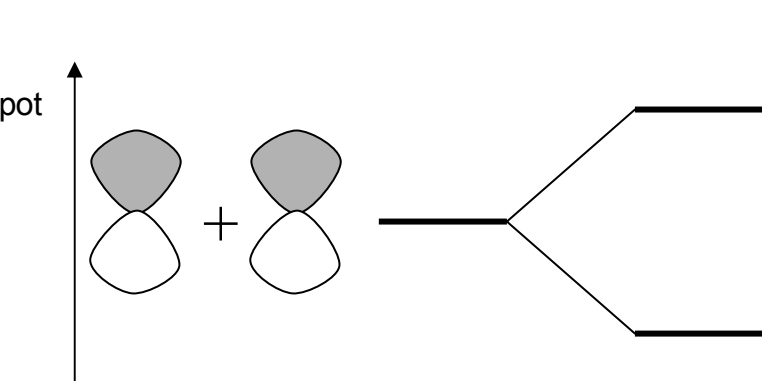
**CH-Bindungen:**  $\sigma$ -Bindung durch Enden-Überlappung 1s Orbitalen der H mit  $sp^3$ -Orbitalen des C in Ethan, mit  $sp^2$ -Orbitalen des C in Ethen, mit einem  $sp$ -Orbitalen des C in Ethin. Die C-H-Bindungslänge beträgt **109 pm** (Ethan, Ethen) bzw. 106 pm (Ethin)

**C-C-Bindungen:** zwei  $sp^3$ -hybridisierte C-Atome bilden die C-C-  $\sigma$ -Bindung in Ethan. Die Bindungslänge beträgt **154 pm**. C-C-Bindungsenergie: 347 kJ/mol

Diese Bindung ist rotationssymmetrisch.



**C-C-Doppelbindungen:** zwei  $sp^2$ -hybridisierte C-Atome nähern sich, so daß je ein  $sp^2$ -Orbital eines C mit dem des anderen C linear überlappt - Bildung einer C-C-  $\sigma$ -Bindung. Die jeweils vorhandenen p-Orbitale können seitlich überlappen, wenn sie sich in einer Ebene befinden



$\pi^*$ -Orbital, antibindend, zwei Knotenebenen:  $H_2C-CH_2$ -Ebene und darauf senkrecht stehende Ebene

$\pi$ -Orbital, Kerne liegen in der Knotenebene, Bindungslänge 134 pm. Das  $\pi$ -Orbital steht senkrecht auf der  $H_2C-CH_2$ -Ebene

# Einfache Verbindungen mit CH- und C-C-Bindungen

## Ethan, Ethen, Ethin

Die C-C-Dreifachbindung: 1. Durch lineare Annäherung zweier sp-Orbitale wird eine  $\sigma$ -C-C-Bindung erzeugt. Je ein Paar p-Orbitale bilden je ein  $\pi$ -Orbital. Beide erzeugten  $\pi$ -Orbitale stehen senkrecht zueinander. Wie bei der Doppelbindung führt dies zu einer Verstärkung der C-C-Bindung und zu einer Verkürzung dieser Bindung: Bindungslänge: **120 pm**. Die C-C-Bindungsenergie beträgt 779 kJ/mol

Aus den vier p-Orbitalen entstehen nicht nur zwei bindende  $\pi$ -Orbitale sondern natürlich auch zwei antibindende  $\pi^*$ -Orbitale. Bei Ethin im Grundzustand sind das  $\sigma$ -Orbital und die  $\pi$ -Orbitale mit je 2 Elektronen besetzt und vermitteln die Bindung. Die antibindenden Orbitale ( $\sigma^*$ , 2  $\pi^*$ ) sind leer und somit zwar vorhanden aber zunächst bedeutungslos.

## Räumlicher Bau Organischer Moleküle

	Bindungslänge (pm)
C-C	154
C=C	134
C≡C	120
C-H	107
C-O	143
C=O	122
C-N	147
C=N	129
C≡N	116

Standardbindungswinkel:

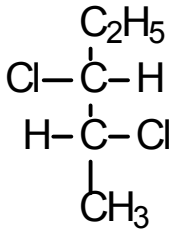
sp<sup>3</sup>-C: 109°28' - Tetraeder

sp<sup>2</sup>-C: 120° - Ebene

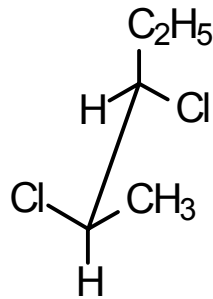
sp-C: 180° - Achse

Um Einfachbindungen kann eine freie Rotation stattfinden, Doppelbindungen halten die Substituenten in der Ebene fixiert

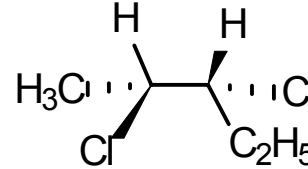
# Räumlicher Bau Organischer Moleküle - Projektionsformeln



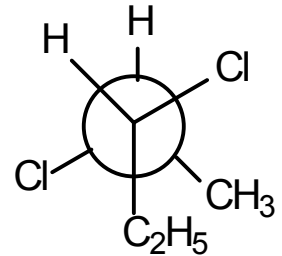
Fischer -



Sägebock -



Keilstrich -



Newman-

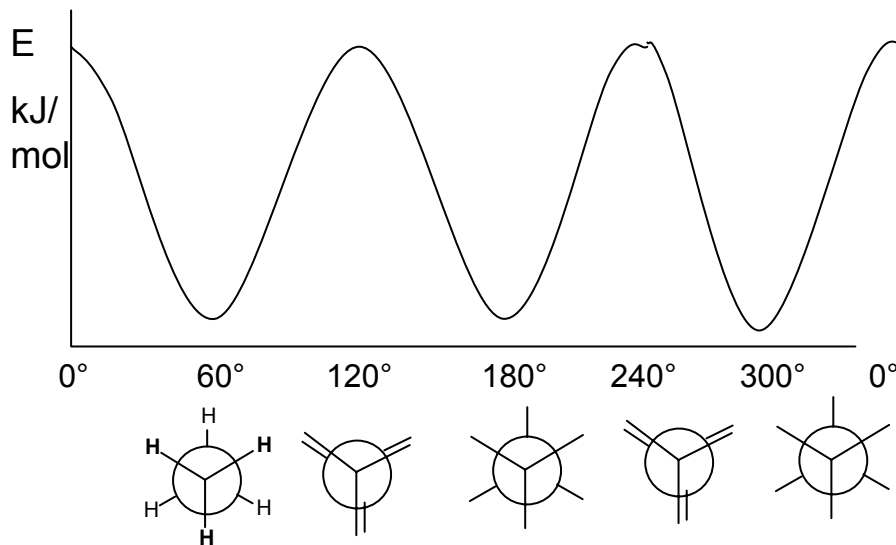
Projektionsformeln dienen der dreidimensionalen Darstellung von Molekülen und beruhen auf Konventionen: In der Fischer-Formel ist das Molekül so verdreht, daß die C-Kette vertikal in der (gekrümmten) Ebene liegt und alle horizontalen Substituenten nach vorne stehen. Die schwerste Alkylgruppe steht oben. In der Sägebock-Projektion ist das C-Atom unten links das vordere. Bei der Keilstrichformel liegen alle Atome die über „normale“ Bindungen verknüpft sind in einer Ebene, fette Keile zeigen zu Atomen, die oberhalb diese Ebene liegen, getrichelte zu solchen unterhalb der Ebene. Die Newman-Projektion ergibt sich aus der Sägebock-Formel, wenn man in die C-C-Bindungsachse hineinsieht. Durchgezogene Bindungen sind vorne, die am Kreis beginnenden hinten. Die Fischer-Formel dient insbesondere zur Beschreibung der Struktur von Aminosäuren und Kohlenhydraten und ihren Derivaten, Sägebock und Newman zur Untersuchung von konformativen Verhältnissen und die Keilstrichformel wird allgemein angewendet

# Räumlicher Bau Organischer Moleküle - Konformationen

Konstitution: Art der Verknüpfung von Atomen miteinander

Konfiguration: relative/absolute Stellung der Bindungen zueinander

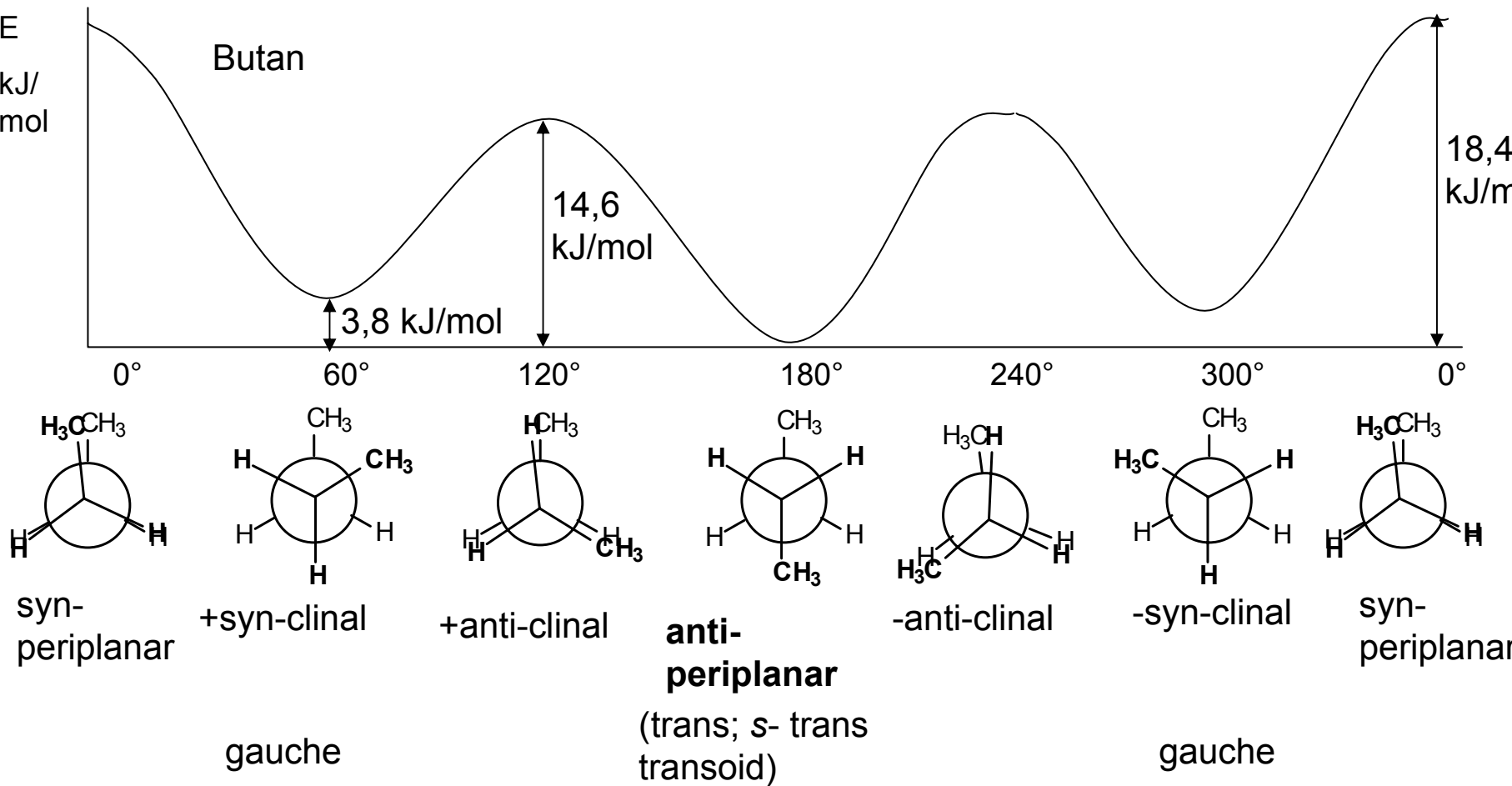
Konformation: momentane räumliche Gestalt der Moleküls



Energetische Änderung im Ethanmolekül bei Drehung um die C-C-Einfachbindung. Gestaffelte Konformere (auf Lücke) sind um 12,6 kJ/mol günstiger als ekliptische (auf Deckung). Grund: Abstoßung der Bindungselektronenpaare, in gestaffelter Konformation maximale Abstände.

Konformere sind, wie Standardbindungs-längen und -winkel energetisch günstige, und damit wahrscheinliche Geometrien (lokale oder absolute Minima). Bei Raumtemperatur sind die Moleküle in Bewegung - einzelne Konformere wandeln sich ineinander um, Bindungs-längen und -winkel werden durch Schwingungen um die Standardwerte „verschmiert“

# Räumlicher Bau Organischer Moleküle - Konformationen und Energie

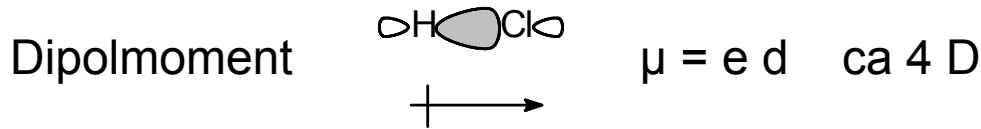


3 Konformere (Strukturen mit energetischem Minimum), aber unendlich viele Konformationen!  
 Dynamisches System! T-abhängig: z.B. Gas, 25°C: 75% anti-periplanar, 25% in gauche-Konformer (Boltzmann-Verteilung)

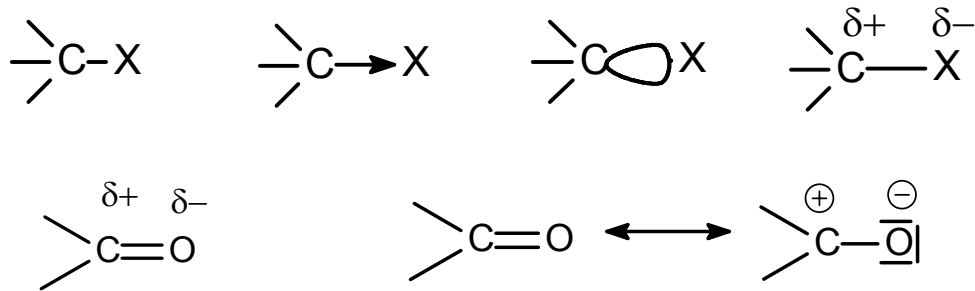
# Polare Bindungen: kovalente Bindungen mit unsymmetrischer Ladungsverteilung

Gleiche Atome oder Gruppen an der Bindung: kovalente Bindung

Unterschiedliche Atome oder Gruppen an der Bindung - meist unterschiedliche Elektronegativität der Bindungspartner - unsymmetrische Verteilung der Ladung in dieser Bindung, d.h. der Ladungsschwerpunkt der Bindungselektronen liegt mehr auf der Seite des elektronegativeren Atoms



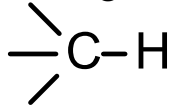
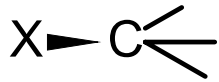
Polare Bindungen typisch für C-Halogen, C-O, C-N C=O





# Substituenteneffekte

Induktiver Effekt: Polarisierung der Ladungsverteilung in der  $\sigma$ -Bindung



- I-Effekt

Relative Negativierung des  
Substituenten - relative

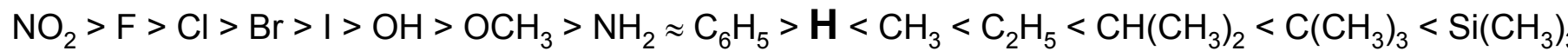
Positivierung des  $\sigma$ - o.  $\pi$ -Systems

+ I-Effekt

Relative Positivierung des  
Substituenten - relative

Negativierung des  $\sigma$ - o.  $\pi$ -Systems

Qualitative Reihe für induktive Substituenteneffekte



← Zunahme -I-Effekt

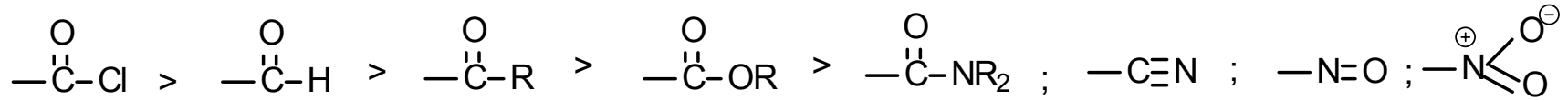
Zunahme +I-Effekt →

Auswirkungen des induktiven Effektes: Bsp Säurestärke

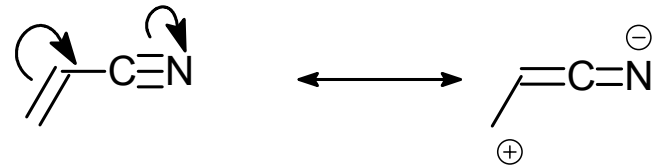
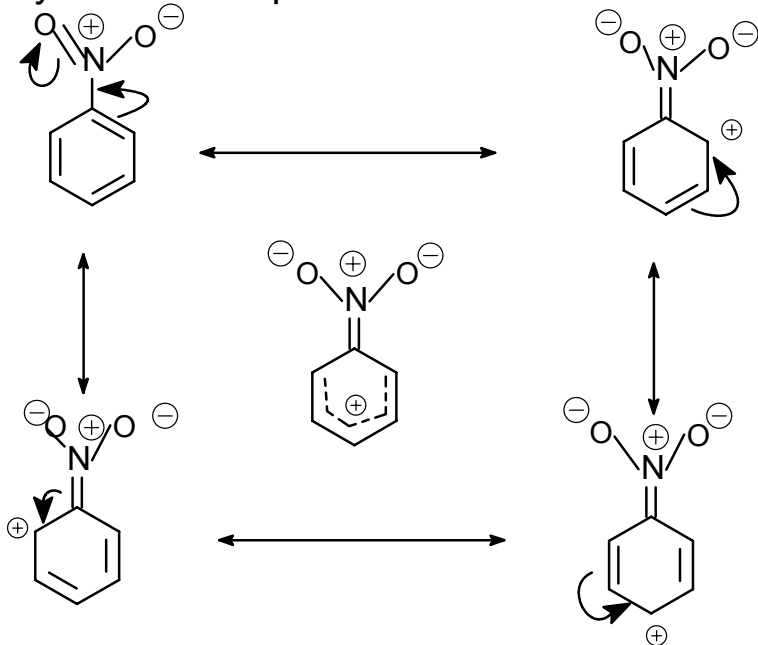
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	pKa	4.76	Butansäure	pKa	4.82
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$		2.81	2-Chlorbutansäure		2.84
$\text{Cl}_2-\text{CH}-\text{COOH}$		1.30	3-Chlorbutansäure		4.06
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$		0.89	4-Chlorbutansäure		4.52

# Substituenten mit negativem induktivem Effekt -M

Einige Substituenten mit -M-Effekt



Diese Substituenten haben die Gemeinsamkeit, daß das Atom der höheren Elektronegativität mit einer Mehrfachbindung an ein Atom geringerer Elektronegativität gebunden ist, dieses wiederum ist mit dem  $\pi$ -System verknüpft.



Die -M-Substituenten führen zu einer Verarmung an Elektronendichte in den ortho- und para-Positionen des Benzolringes bzw. der  $\beta$ -Position der Vinylgruppe

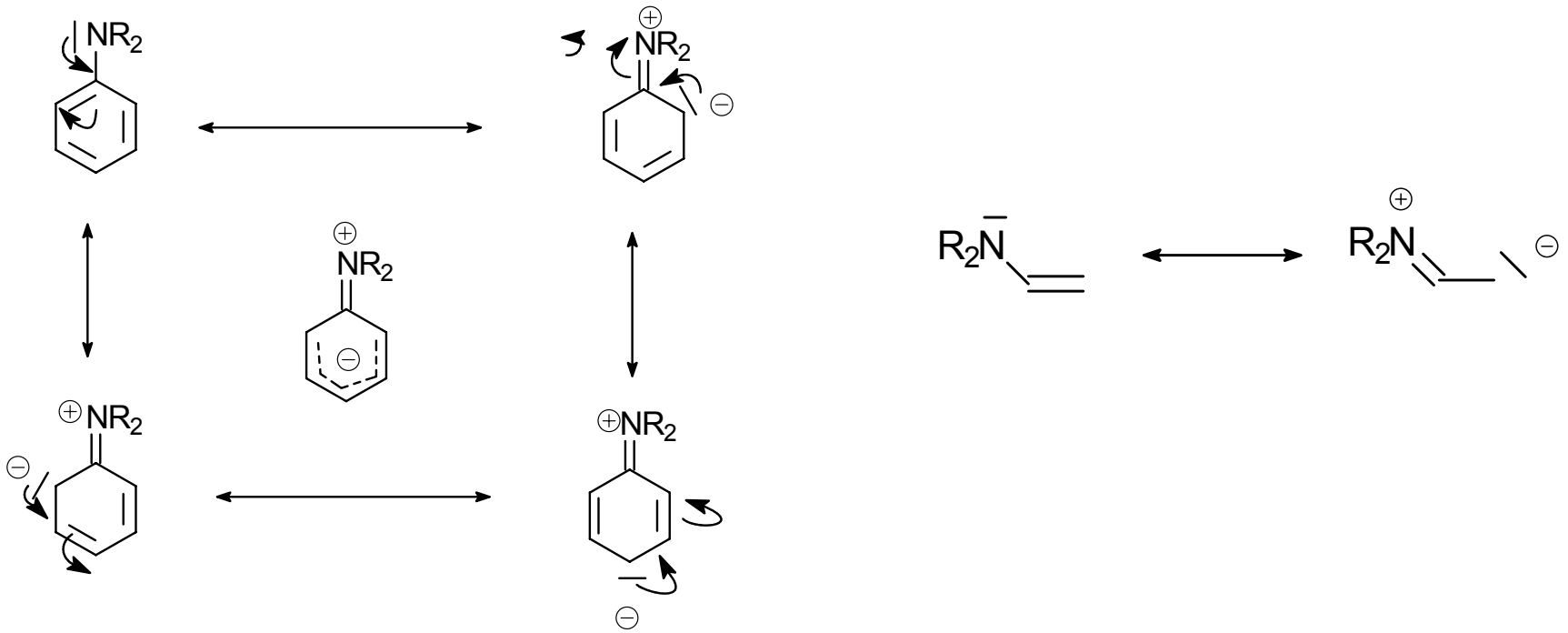
Benzoessäure:	pK: 4,19
m-Aminobenzoessäure:	4,78
m-Hydroxybenzoessäure:	4,06
m-Chlorbenzoessäure:	3,82
m-Nitrobenzoessäure:	3,47

Benzoessäure:	pK: 4,19
p-Aminobenzoessäure:	4,92
p-Hydroxybenzoessäure:	4,48
p-Chlorbenzoessäure:	3,98
p-Nitrobenzoessäure:	3,4

# Mesomere Substituenteneffekte

**+M-Substituenten** - (Elektronendonatoren - Gruppen mit freien Elektronenpaaren)

**-NR<sub>2</sub>, -OR, -OH, -O<sup>-</sup>, -Halogen, -SR**



Das Elektronenpaar des Substituenten wird in das direkt angebundene  $\pi$ -System „hineingeschoben“ - damit verarmt der Substituent an negativer Ladung während das  $\pi$ -System zusätzliche Elektronendichte erhält. Die negative Ladung ist an den Stellen besonders hoch, die dem den Substituenten tragenden C benachbart sind, an deren übernächsten etc. Der „Mesomeriepfeil“  $\leftrightarrow$  bedeutet, daß beide Formeln Grenzfälle des identischen Moleküls sind, die sich nur durch die Verteilung der Ladung unterscheiden. Der „wahre“ Zustand des Moleküls liegt zwischen den Grenzformeln.

# Zwischenmolekulare Kräfte

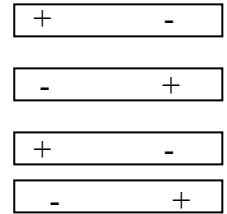
## Interionische Wechselwirkungen:

**Coulomb-Kraft:**  $K = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}$

Wechselwirkung sinkt mit Abstandsquadrat und mit steigender Dielektrizitätskonstante des Medium

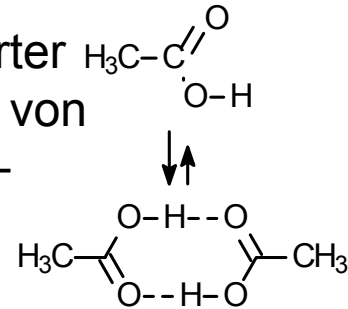
Sehr starke Kraft - bedingt hohe Schmelzpunkte von Salzen

**Dipol-Dipol-Wechselwirkungen:**  $K \propto \mu_1 \mu_2 / r^3$  elektrostatische Wechselwirkungen von polaren Molekülen wobei entgegengesetzt geladene Molekülteile einander anziehen



Recht starke Kraft - bedingt hohe Siedepunkte polarer Verbindungen

**Wasserstoffbrückenbindungen:** Wechselwirkung positiv polarisierter Protonen mit freien Elektronenpaaren, führt bei Wasser zur Bildung von Clustern, bei HF zu Ketten und bei Essigsäure zur Dimerenbildung - und damit zu hohen Schmelz- und Siedepunkten. Starke Kraft



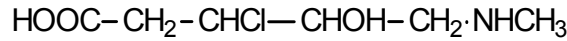
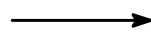
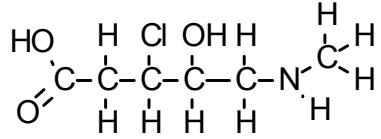
**van der Waals- oder Dispersionskräfte:** Kraft die darauf beruht, daß auch unpolare Moleküle zu bestimmten Momenten ihrer Bewegung (lokale) Dipole ausbilden. Dieses momentane Dipolmoment induziert in einem Nachbarmolekül für diesen Moment ein Dipolmoment - diese beiden Dipole wechselwirken miteinander wobei die WW mit  $1/r^6$  abnimmt, die Reichweite liegt somit bei ca 0,3 - 0.6 nm.

Schwache Wechselwirkung, verantwortlich z.B. für das nicht-ideale Verhalten realer Gase  
Schmelz- und Siedepunkte ähnlicher Verbindungen ähnlichen Molekulargewichtes:

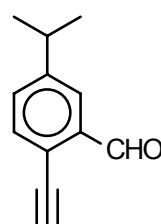
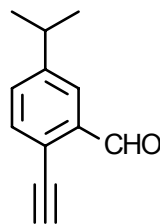
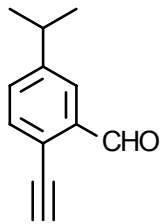
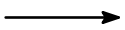
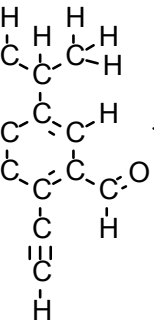
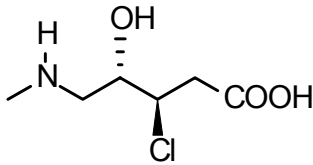
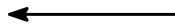
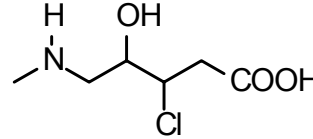
Pentan:  $-130^\circ / + 36^\circ$  n-Butyraldehyd:  $-99^\circ / + 76^\circ$  n-Butanol:  $-89^\circ / + 117^\circ$  Propionsäure:  $- 21^\circ / + 141^\circ$

Natriumacetat  $+ 324^\circ / \text{dec.}$

# Schreibweisen für Organische Verbindungen



Voll ausgeschriebene  
Strukturformel -  
Halbstrukturformel -  
Strukturformel -  
Stereoformel



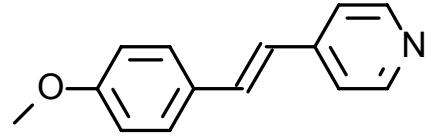
Benzolringe werden i.a. mit „lokalisierten“ Doppelbindungen dargestellt, wobei beide Formeln gleichwertig sind. Neben diesen „Kekulé“-Formeln findet auch die Robinson-Formel mit dem Kreis Anwendung

Die gebräuchliche Schreibweise zeichnet alle C-C-Bindungen, jeder „Knick“ stellt ein Kohlenstoffatom dar. Kohlenstoffatome werden nur als Teil funktioneller Gruppen ausgeschrieben. Heteroatome werden als Elementsymbole angegeben, Wasserstoffatome nur in funktionellen Gruppen, da davon ausgegangen wird, dass „freie Valenzen“ abgesättigt sind. Doppel- und Dreifachbindungen werden als solche gezeichnet. Keile (fett oder gestrichelt) geben eine räumliche Orientierung eines Substituenten wieder. Ein „Strich“ an einem Molekül entspricht einer Methylgruppe!

# Schreibweisen für Organische Verbindungen

Nomenklatur für Organische Verbindungen

IUPAC-Nomenklatur: hoch systematisch



4-[(*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)ethenyl]pyridin

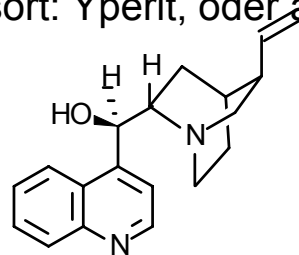
Nomenklatur unter Verwendung typischer Molekülfragmente

p-Methoxystyrylpyridin

Nomenklatur unter Verwendung von „Trivialnamen“ : 4'-Methoxystilbazol

Trivialnamen: beruhen oft auf natürlichem Vorkommen: Harnstoff, Citronensäure, Cholesterin; auf herausragenden Eigenschaften Azulen, Äther, Glycerin; auf der Herstellungsweise „Schwefeläther“, Aceton, Pyrogallol; auf „vor-chemischer“ Namensgebung: Indigo, Naphthalin; auf der Zusammenziehung exacter Nomenklatur: Chloral; auf besonderen chemischen Reaktionen: Pyrrol, Blausäure, Mercaptane; auf der besonderen Struktur der Verbindung: Adamantan, Cuban, Pagodan, Hausenon, auf dem Geruch: Putrescin, Cadaverin, Skatol, auf physiologischen Wirkungen: Androsteron, Antipyrin, Vitamin C; auf Handelsnamen: Aspirin, Rongalit, Bisphenol A, auf den Namen ihrer Entdecker: Lost; auf ihrem ersten Anwendungsort: Yperit, oder auch der freien Phantasie des Entdeckers: Bullvalen, Kekulen, Congressan

(*R*)-4-Chinolinyll[(2*S*)-5-vinyl-1-azabicyclo[2.2.2]oct-2-yl]methanol



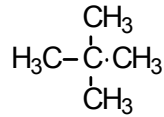
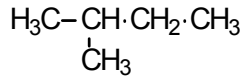
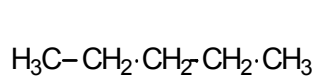
Chinin

# Systematische Nomenklatur (IUPAC)

## Kohlenwasserstoffe

Homologe Reihe linearer, unverzweigeter Alkane: Methan, Ethan, Propan, Butan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan.....Eicosan (C-20).... Triacontan (C-30)... Tetracontan (C-40)...

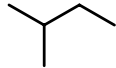
## Stammverbindungen aller verzweigten und substituierten Derivate



Pentan

2-Methylbutan

2,2-Dimethylpropan

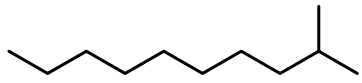


Die formale Entfernung eines H aus dem Kohlenwasserstoff (Alkan) führt zu einer Alkylgruppe (Bsp: Methan→Methyl, Ethan →Ethyl)

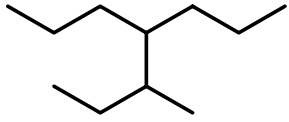
Die Benennung verzweigter Alkane erfolgt nach IUPAC so, daß

1. Die längste Kohlenstoffkette gesucht wird (sollte es zwei gleich lange geben, wird die mit der höchsten Zahl an Substituenten gewählt)
2. Die Atome dieser Kette werden so beziffert, daß die Substituenten möglichst kleine Positionsziffern erhalten.
3. Die Substituenten werden benannt und mit ihrer Positionsziffer verknüpft
4. Die Substituenten werden in alphabetischer Folge dem Stamm-KW vorangestellt.
5. Identische Substituenten werden durch Aufzählung ihrer Positionen und die Präfixe di, tri, tetra, penta.... zusammengefasst

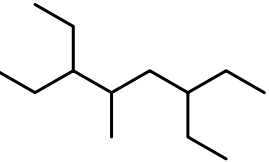
# Alkane - Nomenklaturbeispiele



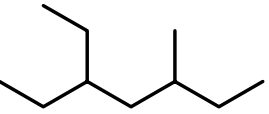
Decan, Methylsubstituent, Position 2, - 2-Methyldecan



2 mögliche Heptane: das eine trägt einen verzweigten Substituenten (2-Butyl) das andere trägt 2 Substituenten: Methyl, Propyl, Positionen: 3 und 4: 3-Methyl-4-propylheptan

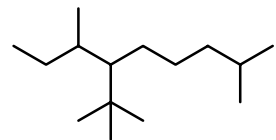
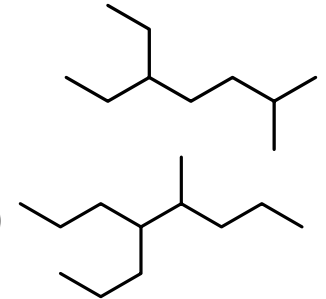


Octan, 2 Ethylgruppen (3, 6), 1 Methyl (4 oder 5?) Zählung so, das dritte Verzweigungsstelle mit niedriger Nummer - 3,6-Diethyl-4-methyloctan

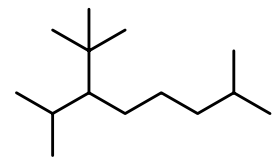


Sind nur zwei Verzweigungen vorhanden, hat die Gruppe die früher im Alphabet erscheint, die kleinere Positionsnummer: 3-Ethyl-5-methylheptan -

aber: 2-Methyl-5-ethylheptan (kleinere Positionsnummer!) und 4-Methyl-5-propyloctan



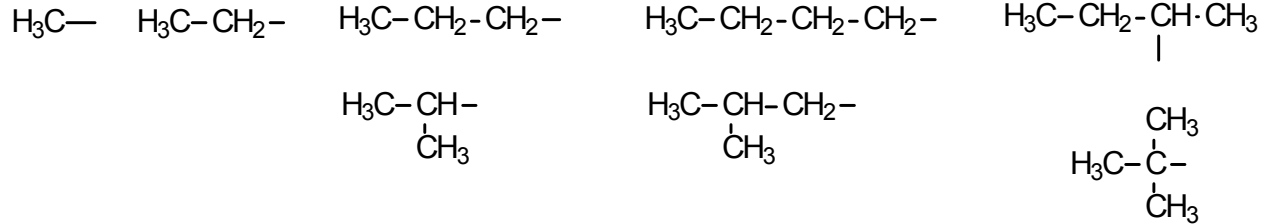
Nonan als längste Kette, 2 Methyl, eine mit 2 Methyl substituierte Ethylgruppe: Zählung der Seitenkette beginnt am Verbindungsatom - daher 1,1-Dimethylethyl, Zählung an Hauptkette mit Substituent kleinerer Positionsnummer: 6-(1,1-Dimethyl-ethyl)-2,7-dimethylnonan - in der alphabetischen Reihe steht ethyl (mit Substituenten) vor methyl - Andere, nicht ganz systematische Nomenklatur nennt 1,1-Dimethylethyl: tert.Butyl - 6-tert.Butyl-2,7-dimethylnonan



Längste Kette: Octan - 2 Möglichkeiten, maximale Verzweigung in t.-Butylgruppe - 2,2-dimethyl, i-Propyl-Seitengruppe in Position 3: 3-(1-methylethyl) damit: 2,2,7-Trimethyl-3-(1-methylethyl)octan

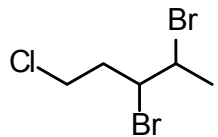
# Substituierte Alkane - Nomenklaturbeispiele

Typische Substituentengruppen:  $\text{CH}_3$  - Methyl;  $\text{C}_2\text{H}_5$ : Ethyl,  $\text{C}_3\text{H}_7$ : Propyl oder Isopropyl = 1-Methylethyl,  $\text{C}_4\text{H}_9$ : Butyl oder: sec-Butyl = 2-Butyl oder: Isobutyl = 2-Methylpropyl oder tert-Butyl = 1,1-Dimethylethyl



Primär: wenn die Gruppe durch formale Abstraktion eines H aus einer Methylgruppe entsteht: Bsp: Ethyl, sekundär, wenn aus Methylengruppe ( $\text{CH}_2$ ) Bsp: Isopropyl, sec-Butyl, tertiär, wenn aus Methin-Gruppe ( $\text{CH}$ ) Bsp: tert-Butyl

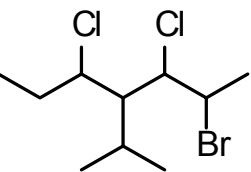
## Substituierte Alkane: Halogenalkane



KW: Pentan, Cl hat niedrigste Positionsnummer, alphabetische Reihenfolge: 3,4-Dibrom-1-chlorpentan

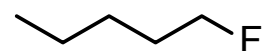


Propan, an 2 Iod und Methyl: 2-Iod-2-methylpropan oder: tert-Butyliodid

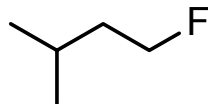


Heptan, Zählung so, das der erste Substituent mit niedrigster Nummer, Verzweigung in 4: 1-Methylethyl oder Isopropyl:

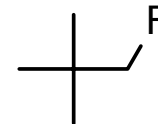
2-Brom-3,5-dichlor-4-(1-methylethyl)heptan (2-Brom-3,5-dichlor-4-isopropylheptan)



1-Fluorpentan  
(n-Pentylfluorid)



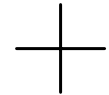
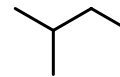
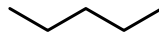
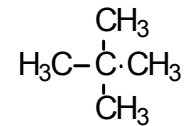
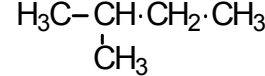
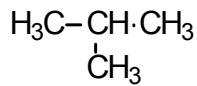
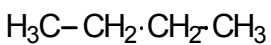
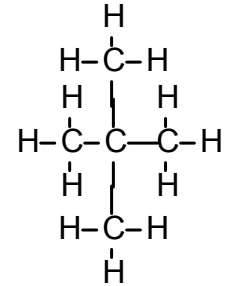
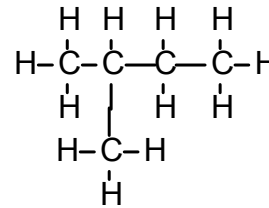
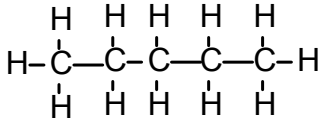
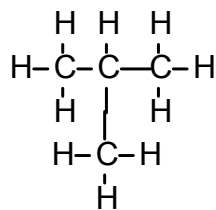
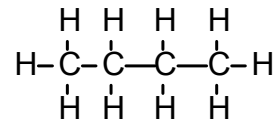
1-Fluor-3-methylbutan  
(Isoamylfluorid)



1-Fluor-2,2-dimethylpropan  
(Neopentylfluorid)

# Acyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe

## Strukturisomere Alkane



Butan

2-Methylpropan

Pentan

2-Methylbutan

2,2-Dimethylpropan

Sdp:  $-1^\circ\text{C}$   
n-Butan

$-12^\circ\text{C}$   
i-Butan

$36^\circ\text{C}$   
n-Pentan

$28^\circ$   
i-Pentan

$10^\circ$   
Neopentan

Alkan	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$					
n	4	5	6	7	8	12
Theoretische Isomerenzahl	2	3	5	9	18	355

Zur Benennung von Molekülteilen

$-\text{CH}_3$  : Methyl, das C ist ein „Primäres C-Atom“

$-\text{CH}_2-$  : Methylen, sekundäres C-Atom

$-\text{CH}$  : Methin, tertiäres C-Atom

C : quartäres C-Atom (wie in Neopentan)

# Trennung Organischer Verbindungen - physikalische Methoden

**Filtration** Filter, Trichter, Hirsch- Büchner-Trichter (temperierbar) Glasfiltertiegel Zentrifugieren

**Extraktion** diskontinuierlich: Scheidetrichter; kontinuierlich: Soxhlet, Kutscher-Steudel

**Destillation** / Fraktionierte Destillation Normaldruck / (Hoch)-Vakuumdestillation; einfache Destillation / Destillation über Kolonnen: Vigreux, Widmer, Füllkörper, Glockenboden; Tieftemperaturdestillation, Kurzwegdestillation.....)

**Kristallisation** / Fraktionierte Kristallisation geeignete Lösemittel, Löslichkeit als  $f(T)$ , Entfernung unlöslicher Stoffe durch Filtration, einiger Verunreinigungen durch Adsorption an Aktivkohle -

**Umkristallisation**

**Sublimation** (Vakuum-S.)

**Chromatographie:** Kontinuierliche Neueinstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen stationärer Phase (Kieselgele,  $Al_2O_3$ ..) und mobiler Phase (i.a. Organische Lösemittel) - separate Elution der Komponenten - **analytisch: Dünnschichtchromatographie**

**HPLC:** Hochleistungs-Chromatographie, ca 50 - 200 bar LM-Druck, analytisch, auch präparativ

**Gaschromatographie** verdampfbare Substanzen, mobile Phase: He oder  $N_2$ , variable Temperatur

analytisch, selten präparativ

**Gelpermeationschromatographie:** Trennung nach Molekülgröße, Polymerchemie, analytisch

**Elektrophorese** Wanderung geladener Verbindungen im elektrischen Feld (Ladung/Größe) bio(organische) Chemie, analytisch

# Trennung Organischer Verbindungen

## Chemische Umwandlung - physikalische Trennung

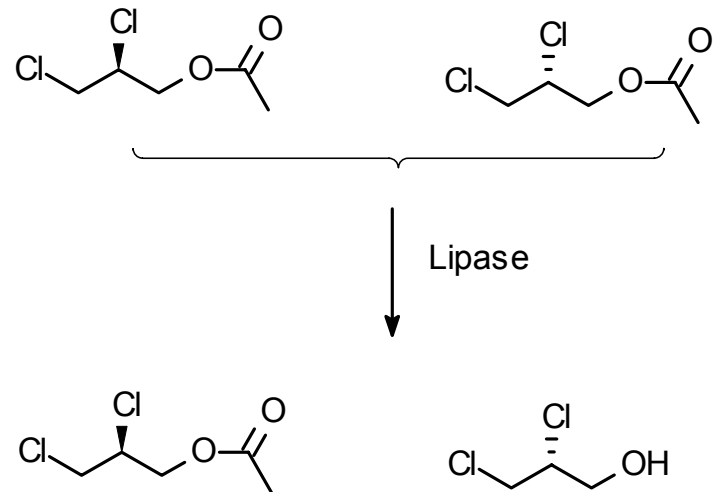
Protonierung/Deprotonierung von Basen/Säure

Fällung als schwerlösliche Salze ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , ...)

Komplexbildung, Veresterung, Veretherung, ....

## Enzymatische Trennungen

Erkennung der Chiralität (unterschiedlicher räumlicher Orientierung) einzelner Gruppen und selektive Umwandlung einer Verbindung in einen anderen Verbindungstyp



# Ermittlung der Zusammensetzung Organischer Verbindungen

A) Qualitative Analyse:

Verbrennung: C, H als  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

Na-Aufschluß: N als  $\text{CN}^-$ , S als  $\text{S}^{2-}$ , Halogene als  $\text{X}^-$

sonstige Elemente: Fresenius-Trennungsgang, AAS etc.

Hochauflösende Massenspektrometrie:

z.B.	$^{12}\text{C}_6 \ ^{13}\text{C} \ ^1\text{H}_6 \ ^{35}\text{Cl} \ ^{14}\text{N} \ ^{16}\text{O}$	MG = 156,017147
	$^{12}\text{C}_7 \ ^1\text{H}_5 \ ^2\text{H}_5 \ ^{35}\text{Cl} \ ^{14}\text{N} \ ^{16}\text{O}$	MG = 156,020067
	$^{12}\text{C}_7 \ ^1\text{H}_6 \ ^{35}\text{Cl} \ ^{15}\text{N} \ ^{16}\text{O}$	MG = 156,010827
	$^{12}\text{C}_7 \ ^1\text{H}_6 \ ^{35}\text{Cl} \ ^{14}\text{N} \ ^{17}\text{O}$	MG = 156,018008

# Elementaranalyse - Verbrennungsanalyse

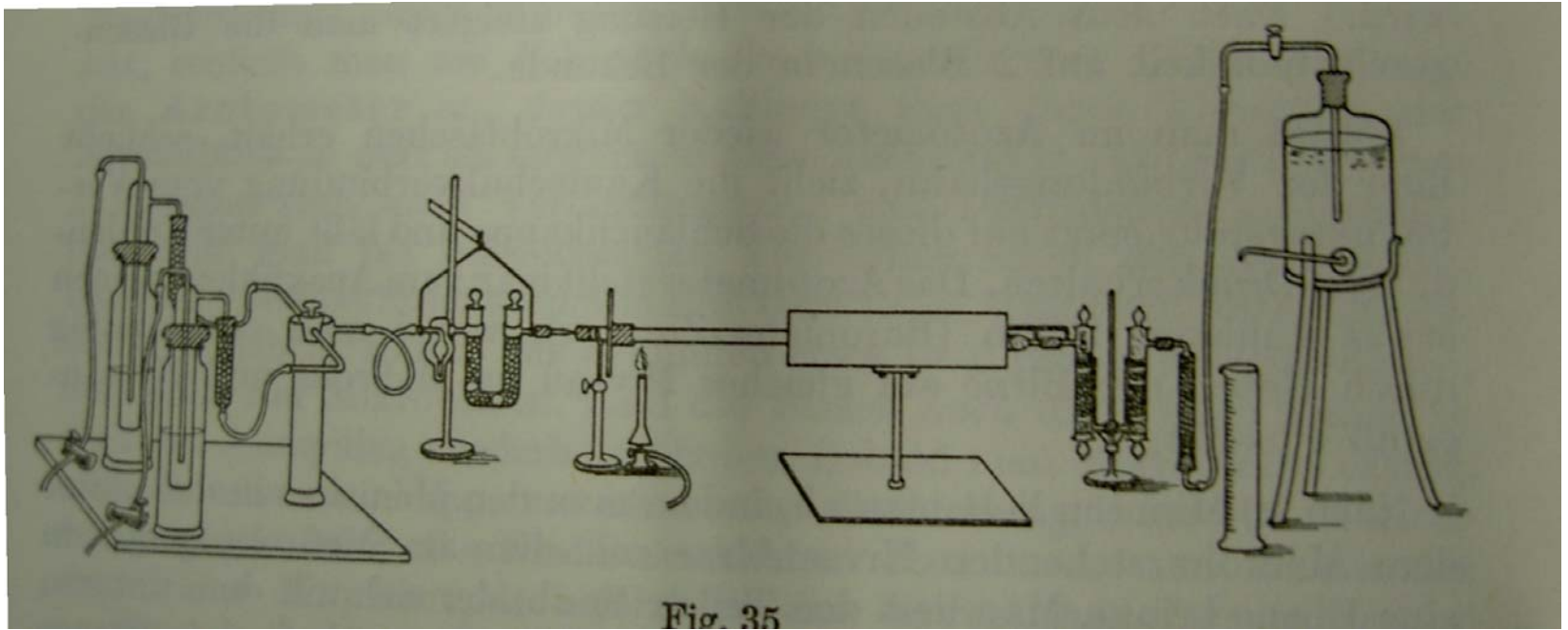
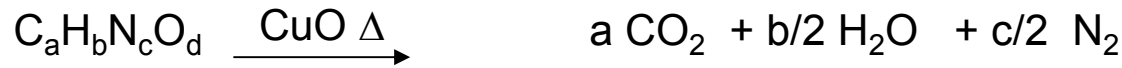


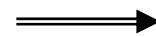
Fig. 35



Wägung (Substanz,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) + volumetrische Bestimmung ( $\text{N}_2$ )

mit Molmassen folgt %-Gehalt an CHN (O)    O:  $100 - \text{CHN}$

Division durch Atommassen; Division durch kleinste Zahl



Verhältnisformel:  $(\text{C}_e\text{H}_f\text{N}_g\text{O}_h)_n$

Beispiel: gemessen: 66,61 % C 4,69% H 5,20% N damit: 24,01% O Div durch AG: 5,55 C 4,69 H 37 N 1,5 O Div durch 0,37 zu 15 C; 12,7 H; N; 4,05 O - Verhältnisformel:  $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4)_n$  Die nicht ganzzahligen Werte für H,O können aus Ungenauigkeit der Messung, Verunreinigungen der Substanz oder, bei sehr hohen MG (z.B. ca 4000) aus einem etwas anderen als dem einfachen Verhältnis stammen.

# Bestimmung des Molekulargewichtes

## A) kolligative Eigenschaften

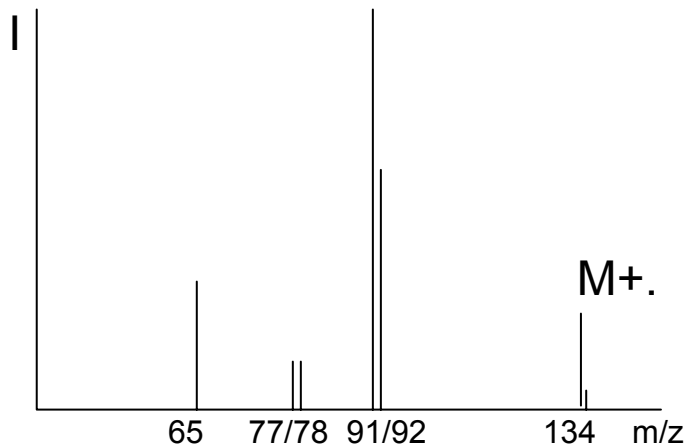
Schmelzpunktserniedrigung: Lösemittel mit großer kryoskopischer Konstante: Benzol, Eisessig, Campher

Siedepunktserhöhung; Osmometrie, Dampfdruckosmometrie - für Polymere

## B) Massenspektrometrie

(MS gibt  $m/z$ : typisch  $z = 1$  (auch 2,3.. möglich)  $m$  kann Molekulargewicht sein, kann Verunreinigung sein, kann ein Molekülteil (Fragment) sein, kann ein Assoziat (Dimer, protoniert, andere Anionen oder Kationen..) sein.

### Massenspektrum von n-Butylbenzol



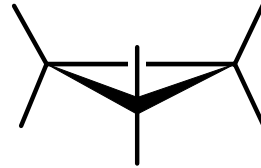
Verhältnisformel und Molekulargewicht führen zur Summenformel

$$MG = 3 (C_e H_f N_g O_h)$$

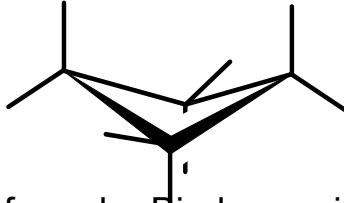


$$\text{mit } i = 3e; j = 3f; k = 3g, l = 3h$$

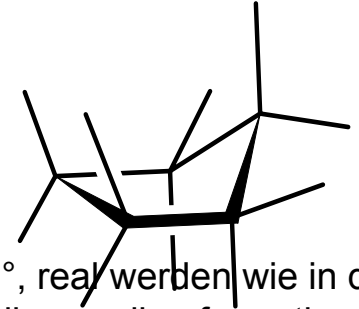
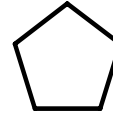
# Konformationen von Ringsystemen



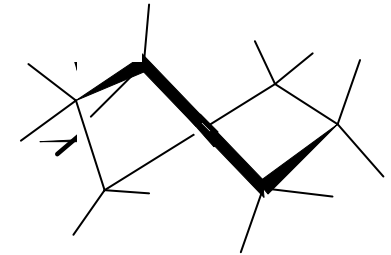
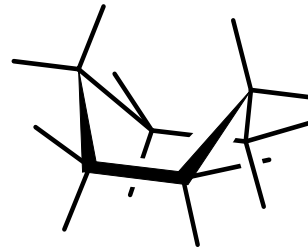
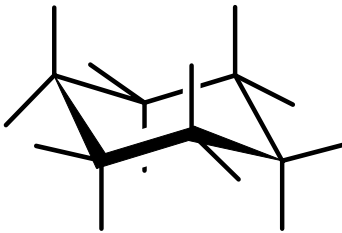
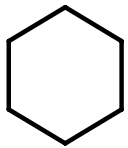
Cyclopropane: Bindungswinkel  $60^\circ$ , alle Substituenten ekliptisch



Cyclobutane: formaler Bindungswinkel  $90^\circ$ , real etwas verkleinert, dadurch können die Substituenten einander ausweichen.

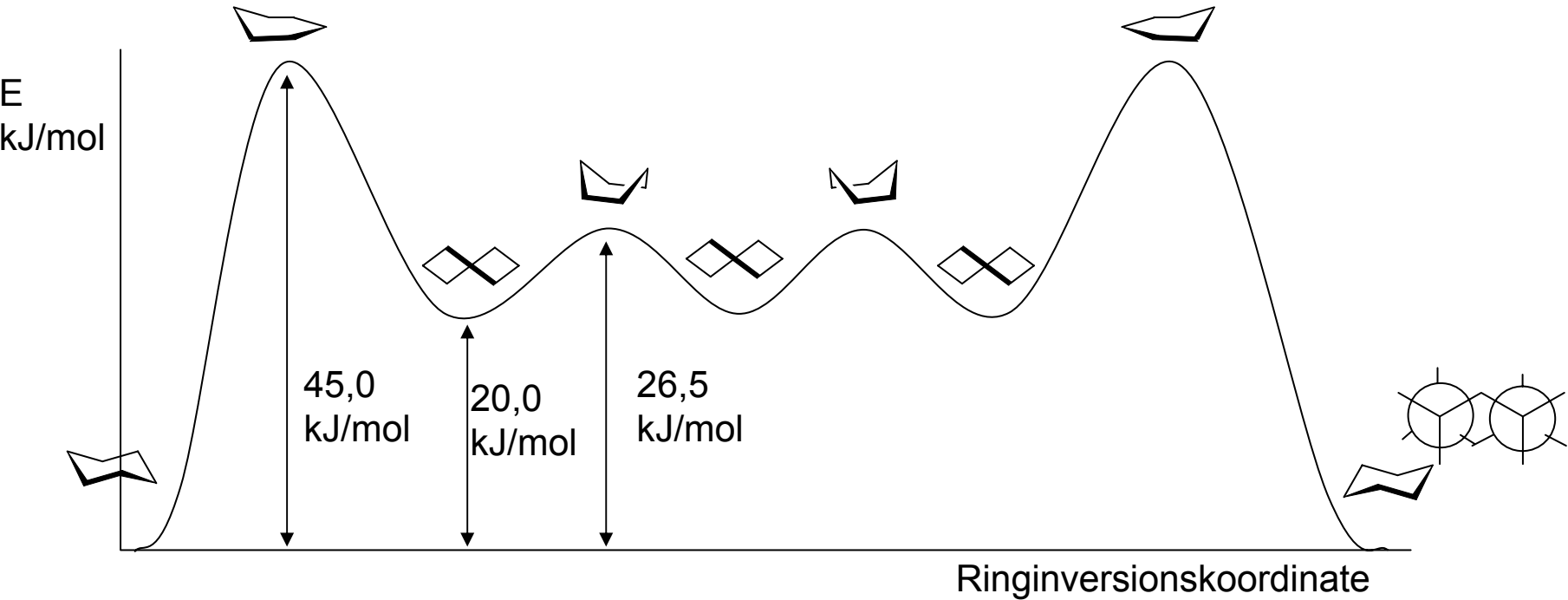


Cyclopentane: formaler Bindungswinkel  $108^\circ$ , real werden wie in der „Briefumschlag-Konformation“ ein (in der Halbsesselkonformation 2) Atome aus der Ebene herausgehoben. Damit verkleinern sich zwar die Bindungswinkel aber die ekliptischen Wechselwirkungen werden etwas verringert!

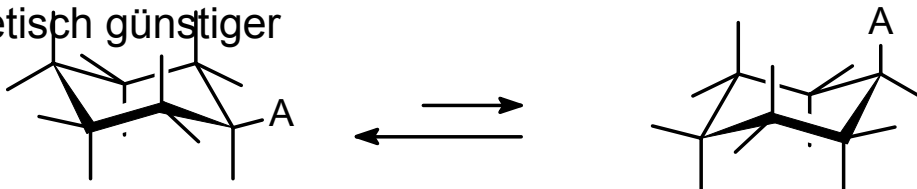


Cyclohexane: in der Sesselform sind die Bindungswinkel bei  $109,5^\circ$  und die Diederwinkel bei  $108^\circ$ . Hier unterscheiden sich die Bindungen am Cyclohexan: es gibt 6 „axiale“ (vertikal) und 6 äquatoriale (horizontal) Bindungen. Das Umklappen einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe führt zur Boot- oder Wannenform - ebenfalls  $109,5^\circ$ -Winkel, aber durch die Abstoßung der zueinander zeigenden axialen 1,4-Substituenten kein Minimum. Die twist-Form ist ein energetisches Minimum, ekliptische Bindungen bedingen einen um ca  $20 \text{ kJ/mol}$  höheren Energiegehalt.

# Konformationen des Cyclohexans



Monosubstituierte Cyclohexane: zwei Sesselformen mit axialer bzw. äquatorialer Stellung des Substituenten. Die äquatoriale Position eines Substituenten ist energetisch günstiger



Beim „Umklappen“ eines Sessels in den anderen Sessel werden alle vorher axialen Substituenten äquatorial und vice versa. Nach  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  folgt für Methylcyclohexan bei 25°C 95,5 % äquatorial, 4,5% axial; für t.-Butylcyclohexan: 100% äquatorial

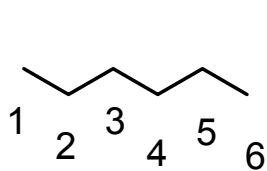
Gebräuchliche Abkürzungen: axial: a; equatorial: e

Substituent	$\Delta G^\circ$ kJ/mol
CH <sub>3</sub>	7,1
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7,3
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,0
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12,6
F	0,6
Cl	2,2
Br	2,0
OH	2,2 – 3,8
NH <sub>2</sub>	5,0 – 6,7

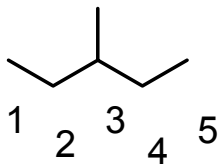
# Isomerie

Verbindungen gleicher Zusammensetzung (Summenformel) aber unterschiedlicher Atomverknüpfung (Konnektivität) sind isomere Verbindungen oder Isomere.

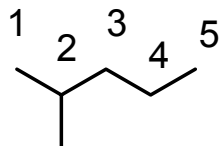
**Strukturisomerie:** a) Kettenisomerie hier: 5 isomere  $C_6H_{14}$



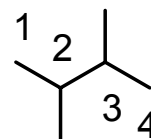
Hexan,



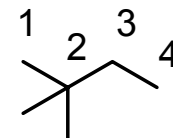
3-Methylpentan,



2-Methylpentan,



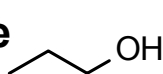
2,3-Dimethylbutan,



2,2-Dimethylbutan

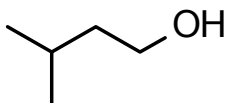
Die Kettenisomere unterscheiden sich in ihrer C-C-Verknüpfung

b) **Stellungsisomerie**

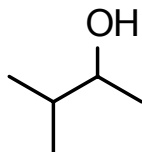


Propanole: 1-Propanol; 2-Propanol  
(n-Propanol, iso-Propanol)

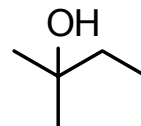
Stellungsisomere Alkohole mit 2-Methylbutan-Gerüst:



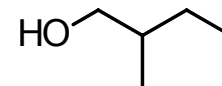
3-Methyl-1-butanol  
(Isoamylalkohol)



3-Methyl-2-butanol



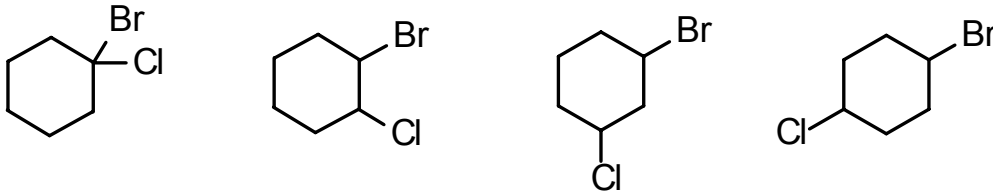
2-Methyl-2-butanol



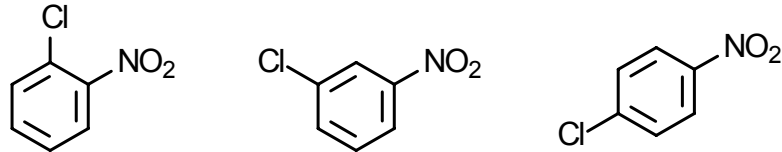
2-Methyl-1-butanol

Die Position des Substituenten an der längsten C-Kette wird durch die (kleinstmögliche) Nummer des C-Atoms in der Kette angegeben. Die OH-Gruppe ist dabei „wichtiger“, da charakteristische funktionelle Gruppe

# Stellungsisomerie an Ringen



1-Brom-1-chlorcyclohexan und die 1-Brom-2-chlor-, 1-Brom-3-chlor- und 1-Brom-4-chlor-Isomeren

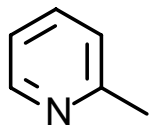


isomere Chlornitrobenzole: 1-Chlor-2-nitrobenzen, 1-Chlor-3-nitrobenzen, 1-Chlor-4-nitrobenzen

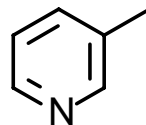
Direkt benachbart: 1,2 oder ortho (o), nicht direkt benachbart: 1,3- oder meta (m), gegenüber liegend: 1,4 oder para (p): 1-Chlor-4-nitrobenzen = p-Chlornitrobenzen

Benzol - Benzen: Im Zuge der Vereinheitlichung der Nomenklatur (IUPAC) wurde die englische Schreibweise benzene auch auf das Benzol übertragen - Benzen

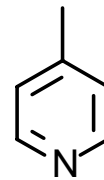
n Pyridinen:



2-Methylpyridin  
 $\alpha$ -Methylpyridin,  
 $\alpha$ -Picolin



3-Methylpyridin  
 $\beta$ -Methylpyridin,  
 $\beta$ -Picolin

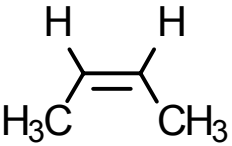


4-Methylpyridin  
 $\gamma$ -Methylpyridin,  
 $\gamma$ -Picolin

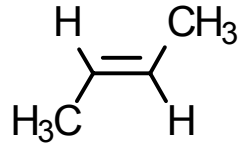
Das Heteroatom im Ring (N) hat die höchste Priorität - Position 1

# Isomerie: Stereoisomerie

a) geometrische Isomerie - cis-trans-Isomerie, *E,Z*-Isomerie



**(2*Z*)-2-Buten**

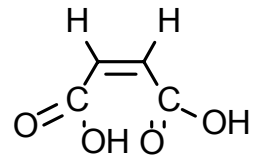


**(2*E*)-2-Buten**

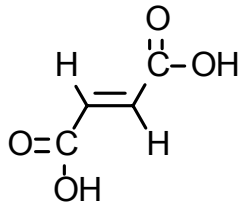
Die *E,Z*-Nomenklatur gibt eindeutig die relative Stellung von Substituenten an einer Doppelbindung wieder. Dabei wird an den beiden C-Atomen jeweils der Substituent höchster Priorität (Ordnungszahl!...) gesucht und deren relative Position angegeben

cis-2-Buten, Sdp: 4°C    trans-2-Buten Sdp: 1°C

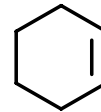
(2*Z*) - und (2*E*)-Butandisäure



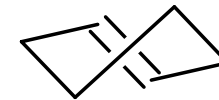
**Maleinsäure**  
Smp: 130°



**Fumarsäure**  
Smp: 287°

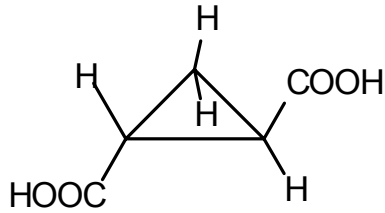


**cis-Cyclohexen**  
Sdp. 83°C

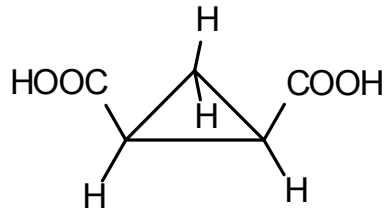


**trans-Cyclohexen**  
nicht existent

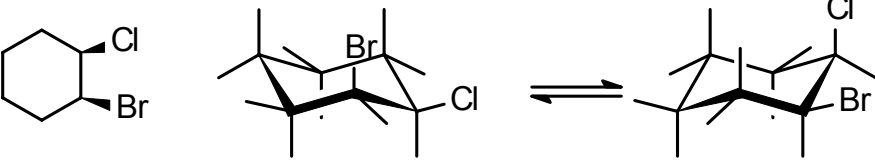
# Isomerie: Stereoisomerie



cis-Cyclopropanedicarbonsäure  
Smp: 139°C

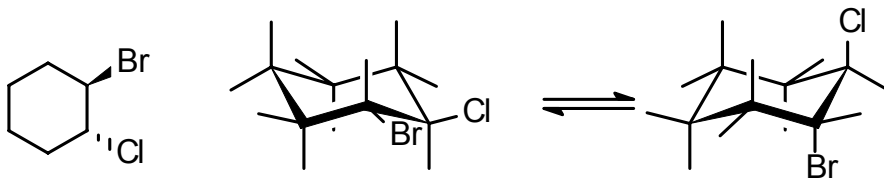


trans-Cyclopropanedicarbonsäure  
Smp: 175°C



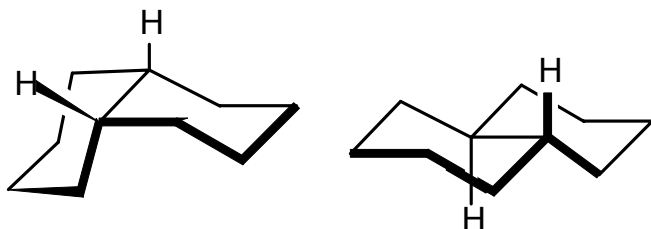
cis-1-Brom-2-chlorcyclohexan

beide Halogene stehen nach „oben“ - d.h. in der Sesselform eines axial, eines äquatorial - eine Ringinversion wandelt die Konformation Br(a)Cl(e) in die Konformation mit Br(e)Cl(a) um



trans-1-Brom-2-chlorcyclohexan

je ein Halogen steht oben und unten - d.h. in der Sesselform beide axial oder beide äquatorial - Ring-inversion wandelt Br(a)Cl(a) nach Br(e)Cl(e) um

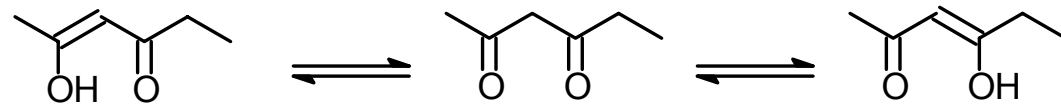
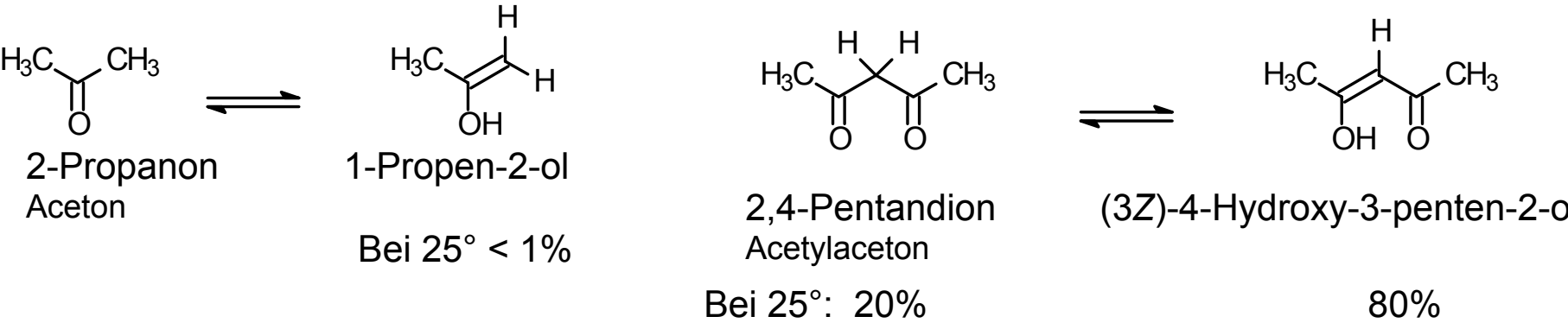


Isomere Bicyclo[4.4.0]decane

cis-trans-Isomerie tritt auch bei der Verknüpfung von Ringen auf. cis-Dekalin:  
Smp: -43,3°C; trans-Dekalin Smp: -30.3 °C

# Isomerie: Tautomerie

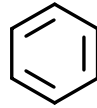
Die Tautomerie ist eine Strukturisomerie, aber mit der Besonderheit, dass tautomere Formen sich ineinander umwandeln und meist nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen. Die einzelnen Tautomere sind diskrete Moleküle.



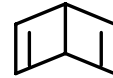
# Isomerie: Valenzisomerie

Valenzisomere Verbindungen sind strukturisomere Moleküle die sich durch die Lage von Bindungen unterscheiden

Valenzisomere des Benzols  $(\text{CH})_6$



Benzol



Dewar-benzol



Prisman



Benzvalen

1,3,5-Cyclooctatrien - Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien: Valenzisomere Verbindungen, die aber miteinander im Gleichgewicht stehen: tautomere Valenzisomere - Valenztautomere

# Optische Aktivität

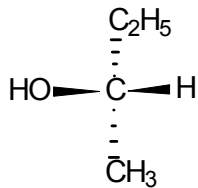
„Optische Aktivität“: Die Fähigkeit, die Ebene linear polarisierten Lichtes um einen Winkel  $\alpha$  zu drehen. Die Messung erfolgt mit einem Polarimeter - die Probe wird dabei zwischen zwei Polarisatoren (Polarisator und Analysator) eingebracht und der Analysator auf den Winkel gedreht, bei dem die maximale Lichtintensität auftritt. Aus dem Drehwinkel, der Konzentration der Verbindung in der Lösung und der Schichtdicke wird der spezifische Drehwert  $[\alpha]$  ermittelt. Um Drehwerte miteinander vergleichbar zu erhalten, wird bei einer Normtemperatur von  $20^\circ\text{C}$  gemessen und Licht der Wellenlänge 546 nm (Na-D-Linie) verwendet bzw. auf diese umgerechnet.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \alpha_{\text{gemessen}} \frac{100}{l c}$$

$l$  = Schichtdicke in cm

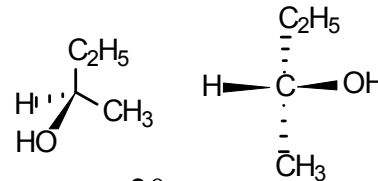
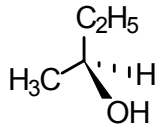
$c$  = Konzentration in g/100 ml

gemessen bei  $20^\circ\text{C}$  mit  $\text{Na}_D$ -Licht



2-Butanol

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15^\circ$$

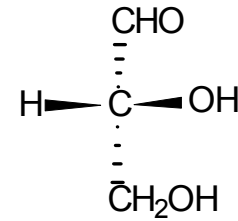
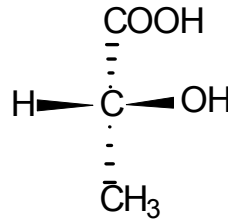
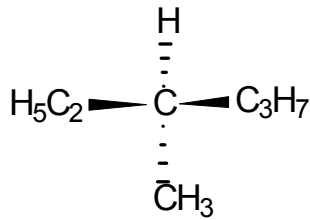


$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15^\circ$$

Enantiomere - Spiegelbildisomere - besitzen vom Betrag her gleiche, sich aber durch das Vorzeichen unterscheidende spezifische Drehwinkel. In Mischungen von Enantiomeren verhalten sich die Drehwinkel additiv - Racemat:  $[\alpha] = 0$

Da spezifische Drehwinkel vom Lösemittel abhängen können, müssen diese ebenfalls angegeben werden.

# Stereoisomerie: Optische oder Spiegelbildisomerie



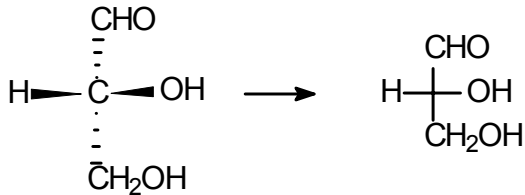
Chirale Verbindungen mit „asymmetrischen“ C-Atomen

3-Methylhexan

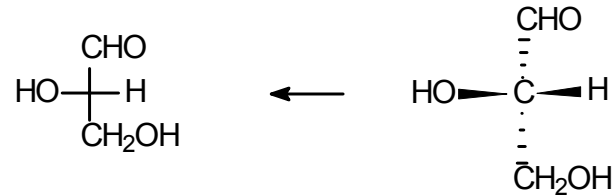
Milchsäure

Glycerinaldehyd

Chiralität: liegt vor, wenn ein Molekül mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung zu bringen ist. Molekül und sein Spiegelbild verhalten sich wie linke und rechte Hand. Das Molekül enthält dann keine Spiegelebene oder Drehachse. Im allgemeinen wird Chiralität durch das Vorhandensein eines „asymmetrischen C-Atoms“ bedingt. Asymmetrisches C-Atom: Ein C-Atom, das mit 4 verschiedenen Gruppen verbunden ist.



D(+)-Glycerinaldehyd



L(-)-Glycerinaldehyd

Spiegelebene

D,L-Nomenklatur: (E. Fischer) Die Verbindung wird in der Fischer-Projektion gezeichnet, der „schwerere“ Alkylrest steht dabei oben. Die Verbindung wird so gezeichnet, daß die in der Horizontalen liegenden Substituenten nach vorne zeigen. Steht rechts ein Substituent höherer Priorität (eine funktionelle Gruppe wie OH, NH<sub>2</sub>) als links - D (dextrum), steht der Substituent links: L (levo).

(+) und (-) geben den Drehsinn an - D/L und +/- haben keinen direkten Zusammenhang

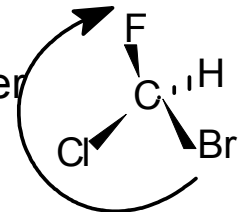
# R,S-Nomenklatur für Chiralität - Cahn, Ingold, Prelog, CIP

Systematische Nomenklatur, basiert auf einer Konvention über die „Priorität“ von Substituenten

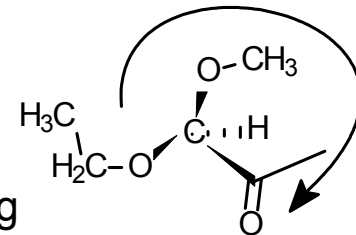
Prioritätsreihenfolge:

$>Br > Cl > OR > OH > CCl_3 > COOR > COOH > COR > CHO > CH(CH_3)OH > CH_2OH > C_6H_5 > C_2H_5 > CH_3 > H > \dots$

Das Chiralitätszentrum wird mit seinen **direkt** gebundenen Atomen betrachtet, das Molekül wird so gedreht, daß das Atom/Gruppe der niedrigsten Priorität nach hinten zeigt. Dann werden die vorne liegenden Gruppen (Br, Cl, F) mit abfallender Priorität verbunden. Beschreibt der Pfeil eine Rechtskurve (Abb.) so folgt R, andernfalls wäre die Konfiguration S.



Treten in dieser ersten Bindungssphäre zwei gleiche Atome auf, so werden deren Bindungspartner (jeweils die der höchsten Priorität gegeneinander abgewogen: geringste Priorität: H, sonstige Atome: C, O, O - Entscheidung zwischen O und O: deren nächste Bindungspartner: jeweils C - Entscheidung zwischen diesen in der nächsten Sphäre: einmal H und einmal C - damit ist Ethoxy von höherer Priorität als Methoxy - R-Konfiguration

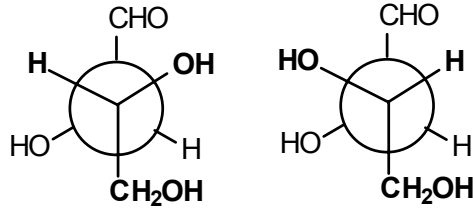


Die Fischer-Nomenklatur (D,L) beruht auf der Zugehörigkeit einer Verbindung zu den Grundkörpern D und L-Glycerinaldehyd. Verbindungen, die aus diesen, z.B. L-Glycerinaldehyd, erzeugt wurden, aber noch die gleiche Konfiguration am chiralen Zentrum haben, gehören zur L-Reihe. Die Konfiguration der D- und L-Enantiomere war - mangels Untersuchungsmöglichkeit, postuliert worden. (Hier ist die Übereinstimmung zwischen Drehwinkel und D-Konfiguration namensgebend gewesen) Anwendungsbereich: Zucker, Aminosäuren

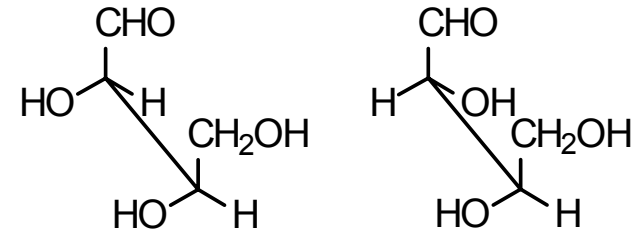
# Verbindungen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen

Diastereomere Tetrosen: Erythrose und Threose

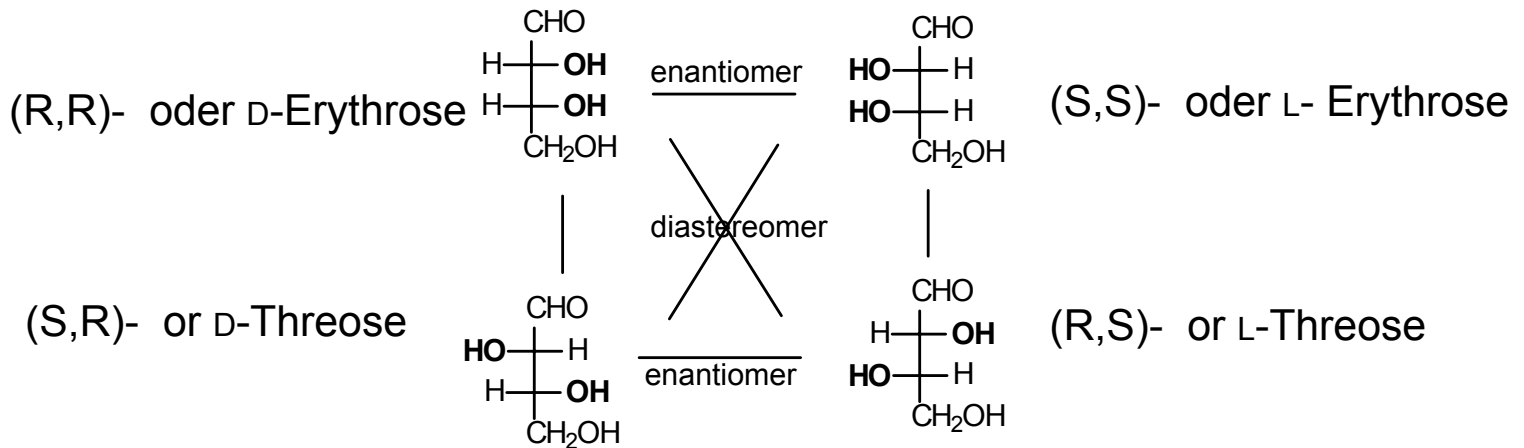
Newman, Sägebock und Fischer-Projektion



(2R, 3R)-Erythrose, (2S,3R)-Threose



Sägebock-Projektionen (ekliptisch)



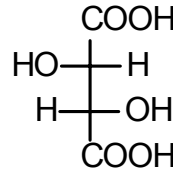
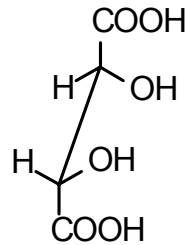
enantiomer: verhalten sich wie Bild und Spiegelbild, diastereomer: Bei sonst gleicher Konstitution sind die Konfigurationen der Stereozentren so, dass weder Identität noch Spiegelsymmetrie auftritt

Erythro/threo: von diesen Zuckern abgeleitete Vorsilben - bezeichnen die relative Position zweier Substituenten in der Fischer-Projektion zueinander. Mnemotechnisch: threo - trans

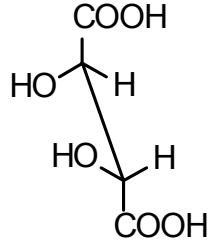
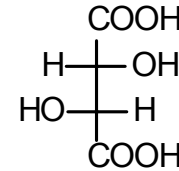
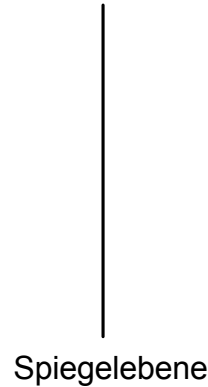
# Verbindungen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen

Weinsäure:  $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$  - 2 Chiralitätszentren - maximal  $2^2$  Konfigurationen

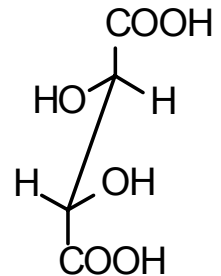
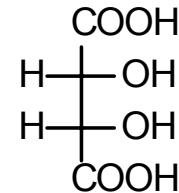
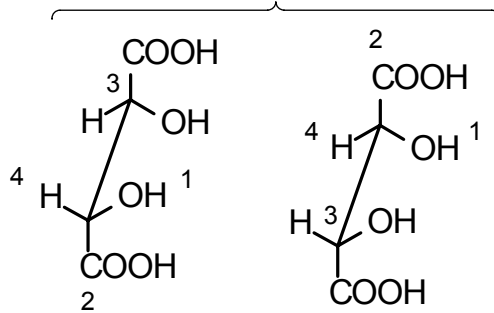
Separate Betrachtung der Chiralitätszentren:  
 $\text{OH} > \underline{\text{COOH}} > \text{C(OH)}\underline{\text{COOH}} > \text{H}$   
 (Unterstrichen: das Atom, das die Entscheidung bewirkt)



2S,3S (-)



2R,3R (+)



2R,3S

Mesoweinsäure

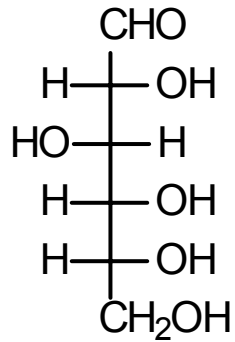
R,R-Weinsäure: in Früchten, Weinstein. Scheele 1769

S,S-W.: in Bauhinia-Blättern (Afrikan. Strauch)

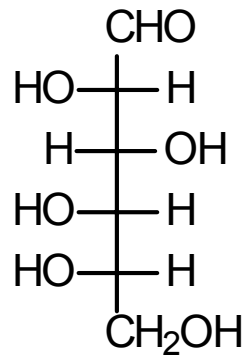
Traubensäure: Racemat (RR/SS = 1/1), meist synthetisch(→Pasteur)

Meso-W.: synthetisch

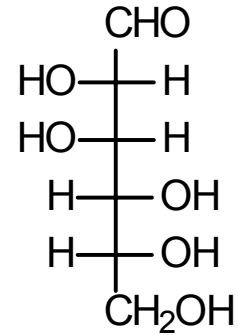
# Verbindungen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen



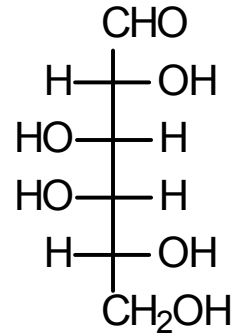
D(+)-Glucose,



L(-)-Glucose



D(+)-Mannose,



D(+)-Galactose

In der Kettenform hat D-Glucose die Konfiguration (2R, 3S, 4R, 5R), die natürliche L-Glucose hat die Konfiguration 2S, 3R, 4S, 5R)

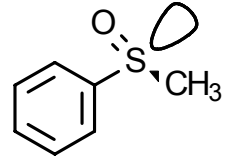
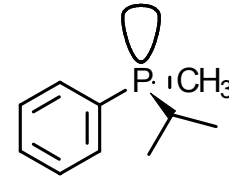
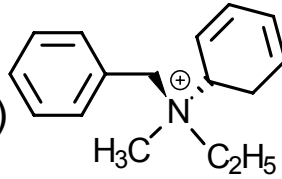
Mannose und Galactose sind zur Glucose iso-mere Aldohexosen, die sich in der Konfiguration an C-2 bzw. C-4 von der Glucose unterscheiden

Die Zugehörigkeit zur D- oder L-Reihe wird über die Konfiguration am C-5 bestimmt, die relative Abfolge der Konfigurationen (Bild und Spiegelbild) entlang der Kette definiert den „Zucker“

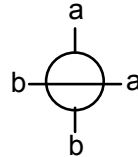
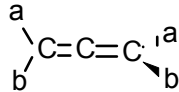
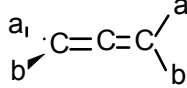
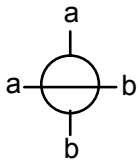
# Chirale Moleküle ohne asymmetrisches C-Atom

Moleküle mit anderen Atomen als Chiralitätszentren

Auch ein Elektronenpaar kann - bei schwereren Atomen (P, S, **nicht N!**) - wie ein ortsfester Substituent wirken



Allene



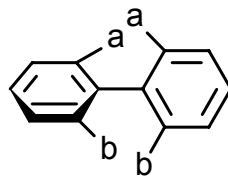
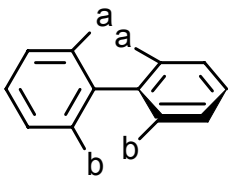
Keilstrichformel und Newman-Projektionen. Build und Spiegelbild sind nicht zur Deckung zu bringen

Spirane



Wie bei den Allenen hält das Spirangerüst die Substituenten a und b in verschiedenen Raumrichtungen fest

Atropisomere



A.-Isomere entstehen dadurch, daß die Rotation der Phenylringe um die Verbindungsachse wegen der großen ortho-Substituenten nicht mehr möglich ist - quasi die Situation der Allenen und Spirane

Nicht das Zentrum ist wichtig, Chiralität beruht auf der unsymmetrischen Verteilung von Gruppen eines Moleküles im Raum !

# Reaktionen in der Organischen Chemie - kinetische Betrachtung

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G$  = freie Reaktionsenthalpie (kJ/mol)

$\Delta H$  = Reaktionsenthalpie (kJ/mol)

T = absolute Temperatur (K)

$\Delta S$  = Reaktionsentropie (J/mol×K)

$\Delta H$  = negativ: exotherme Reaktion

$\Delta G$  = negativ: exergonische Reaktion

$\Delta H$  = positiv: endotherme Reaktion

$\Delta G$  = positiv: endergonische Reaktion

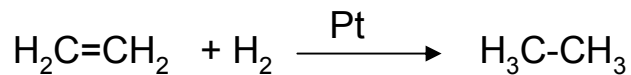
(1 cal = 4,1868 J)

Für das chemische Gleichgewicht gilt:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$K = \exp(-\Delta G / RT)$$

Beispiel: katalytische Hydrierung



$$\Delta H = -137 \text{ kJ/mol}$$

Bei 25°C: vollständige Hydrierung

T > 250°C: Gleichgewicht auf Ethen-Seite -  
Dehydrierung

# Bestimmung der Aktivierungsenergie und anderer Aktivierungsparameter

Die Theorie des Übergangszustandes beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Differenz der freien Enthalpie des Ausgangssystems ( $\Delta G_{\text{edukt}}$ ) und des Übergangszustandes ( $\Delta G_{\text{ÜZ}}$ ) - die „freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$ “

Gibbs'sche freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$

Die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  beschreibt die Differenz der Enthalpie zwischen Ausgangs- und Übergangszustand (Änderungen von Coulomb-WW, Bindungszuständen, -längen -winkeln, Solvation..). Die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  beschreibt die Differenz der Ordnungszustände zwischen Ausgangs- und Übergangszustand (Änderungen der Teilchenzahl, Rotations- und Translationsfreiheitsgrade, Solvation..)

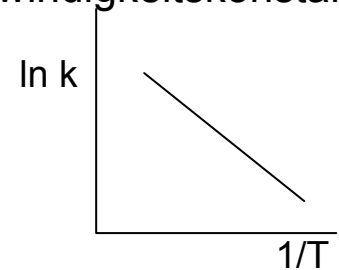
Bestimmung von  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$

Arrhenius-Gleichung:  $\ln k = \ln A - E_a/RT$

$E_a$  = Aktivierungsenergie

Arrhenius-Plot

- Steigung =  $-E_a/R$



Eyring-Gleichung:  $\ln k = \ln k_B/h + \ln T - \Delta G^\ddagger/RT$

Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger = RT^2 d(\ln k)/dT - RT = -R \times d(\ln k)/d(1/T) - RT = E_a - RT$

Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger = RT d(\ln k)/dT + R \ln k - R \ln(k_B T/h) - R$

(durch Einsetzen von  $\Delta H^\ddagger$  und Eyring in Gibbs)

RT bei 25° ca 0,6 kJ/mol  
- meist kleiner als  
Meßgenauigkeit!

Das Aktivierungsvolumen: Änderung des Molvolumens zwischen Ausgangs- und

Übergangszustand:  $d(\ln k)/dp = -\Delta V^\ddagger /RT$

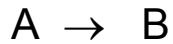
Eine Reaktion 1. Ordnung (Zerfall in 2 Teilchen) mit  $\Delta G^\ddagger = 10$  kcal/mol hat bei RT eine Halbwertszeit von  $10^{-5}$  s

mit  $\Delta G^\ddagger = 20$  kcal/mol 1 min und  $\Delta G^\ddagger = 30$  kcal/mol 10 Jahre - bei 225°C liegt die Halbwertszeit dieser Rk bei 1 s

(Faktor  $3 \cdot 10^8$  ( $2^{20}$  ca  $10^7$ ))

# Reaktionsordnung

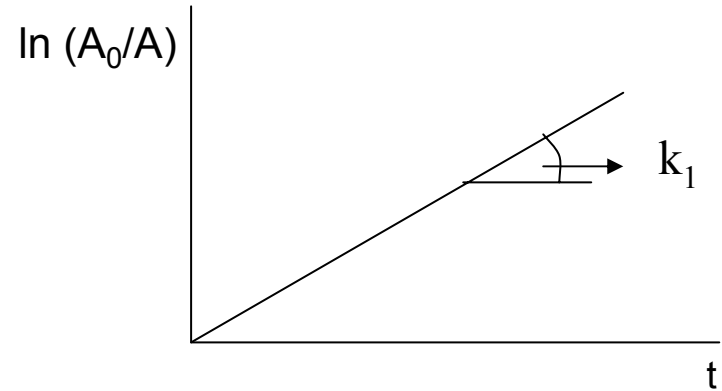
Reaktionen erster Ordnung:



Reaktionsgeschwindigkeit  $v$

$$v = - \frac{d[A]}{d t} = k_1 [A]$$

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = k_1 t \quad t_{1/2} = k_1^{-1} \ln 2$$



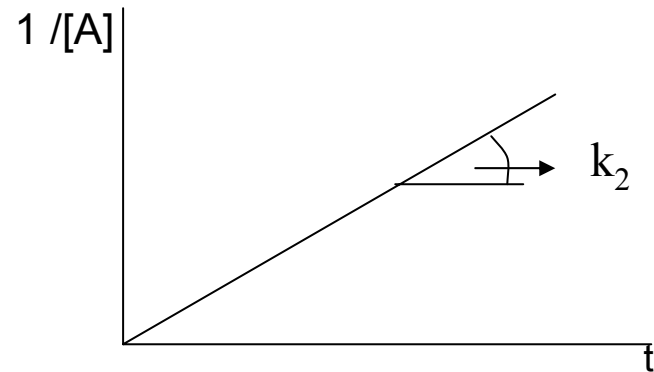
Bei einer Umwandlung eines Stoffes A in einen Stoff B, die eine lineare Abhängigkeit von  $\ln(A_0/A)$  von der Zeit (bei  $T, p = \text{const}$ ) zeigt, liegt eine Reaktion erster Ordnung vor. Im geschwindigkeits-bestimmenden Reaktionsschritt ist nur A beteiligt. Die Halbwertszeit wird dann nur von der Geschwindigkeitskonstante bestimmt

Reaktionen zweiter Ordnung:



$$v = - \frac{d[A]}{d t} = - \frac{d[B]}{d t} = k_2 [A] [B]$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k_2 t \quad t_{1/2} = k_2^{-1} [A_0]^{-1}$$



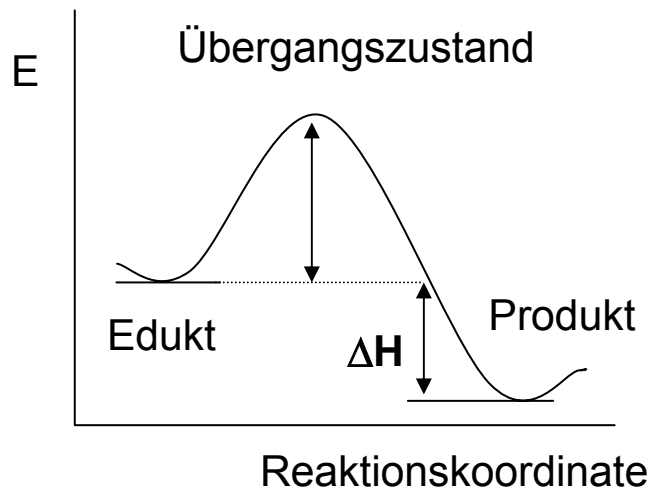
In einer Reaktion 2. Ordnung sind 2 Moleküle im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt - die Geschwindigkeit wird somit über die Konzentrationen beider Reaktanden bestimmt. Für den Fall identischer Ausgangskonzentrationen lässt sich obiger einfacher Auswertansatz verwenden

# Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

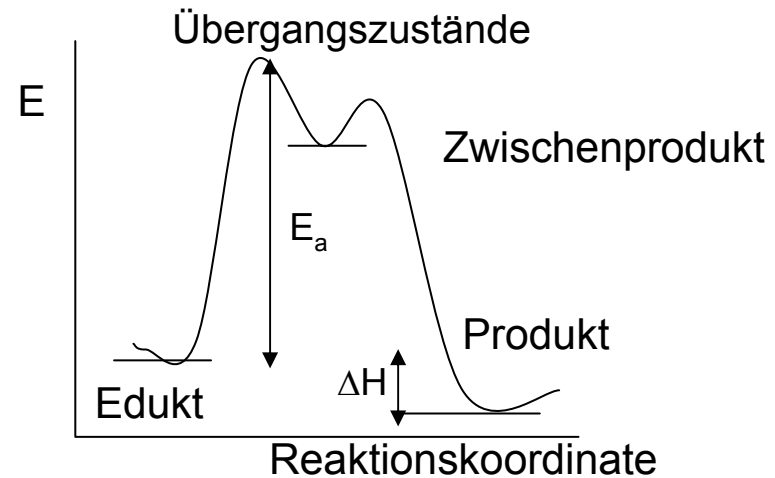
Arrhenius-Gleichung:  $k = A \exp(-E_a / RT)$

$A$  = Frequenz- oder Stoßfaktor

$E_a$  = Aktivierungsenergie



Energiediagramm einer Reaktion mit einem Übergangszustand



Energiediagramm einer Reaktion die nach einem Übergangszustand ein Zwischenprodukt bildet das in einem zweiten Schritt durch einen Übergangszustand zum Produkt umgewandelt wird.

Reaktionskoordinate: beschreibt den Fortschritt der Reaktion qualitativ

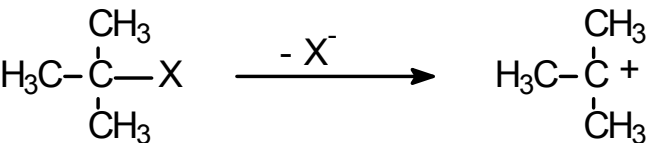
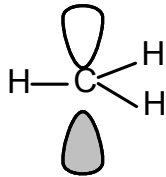
Übergangszustand: Maximum auf der Reaktionskoordinate, hat quasi keine Lebensdauer („1/2 Schwingungsperiode“)

Zwischenprodukt: Minimum auf der Reaktionskoordinate, kann sehr kurzlebig sein, kann in einigen Fällen spektroskopisch nachgewiesen, abgefangen oder sogar isoliert werden

# „Zwischenprodukte“ - Carbeniumionen - Carbanionen

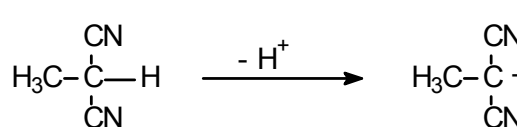
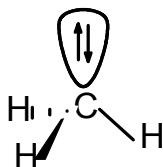
Carbeniumionen entstehen durch Heterolyse einer C-X-Bindung. Das Bindungs-Elektronenpaar wird dabei von der Abgangsgruppe (z.B. von Halogen als Halogenid) mitgenommen und hinterläßt eine „Elektronenlücke“ am Kohlenstoff. Genau wie im Radikal wird z. B. ausgehend vom  $sp^3$ -hybridisierten Chlormethan das  $sp_2$ -hybridisierte Methyl-Kation gebildet, planare  $H_3C$ -Anordnung mit  $120^\circ$ -Winkeln, das auf dieser Ebene stehende p-Orbital ist leer. Die Oktettlücke bedingt eine hohe Elektrophilie.

Neben den Carbeniumionen der KZ 3 ( $H_3C^+$ ) gibt es auch Carboniumionen, in denen das C 4- oder 5-fach koordiniert ist)



Bildung des tert-Butylkations durch Abdissoziation eines Chloridions. Das t-Butylkation ist weniger reaktiv als das Methylkation, da der zentrale C-Atom etwas Elektronendichte von den benachbarten CH-Bindungen „borgt“. Außerdem ist das leere p-Orbital nicht so leicht zugänglich.

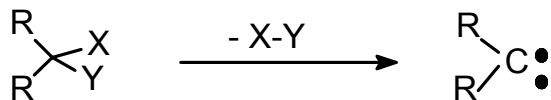
Carbanionen entstehen ebenfalls durch Heterolyse, z.B. von C-H-Bindungen - Die Abspaltung eines Protons ( $H^+$ ) von einer ( $sp^3$ -)CH-Bindung hinterläßt am Kohlenstoff ein freies Elektronenpaar und eine negative Gesamtladung. Dieses Elektronenpaar besetzt weiterhin ein  $sp^3$ -Hybridorbital, das Carbanion ist somit ebenfalls tetraedrisch, wobei die Ecken des Tetraeders von 3 H und einem Elektronenpaar besetzt werden. Aufgrund seiner Ladung ist ein Carbanion eine Base und ein Nucleophil.



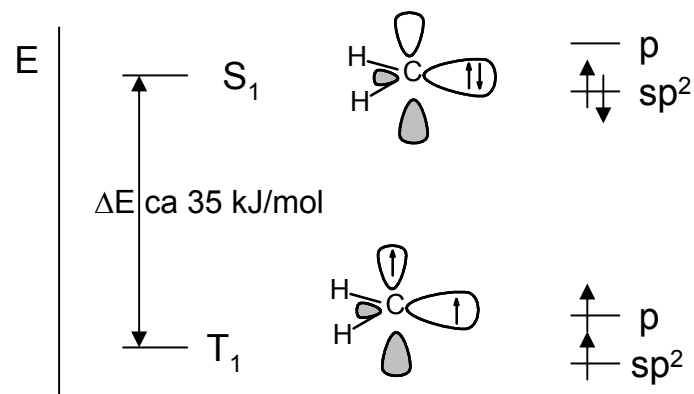
2-Methylpropandinitril (pKs ca 12) dissoziiert leicht unter Bildung eines Carbanions

# „Zwischenprodukte“ - Carbene

Die ladungsneutrale Abspaltung zweier Substituenten von einem C-Atom (Neutramolekül, Anion und Kation) führt zu einem „zweibindigen“ Kohlenstoffatom mit zwei weiteren Elektronen. Aufgrund der Oktettlücke sind diese neutralen Carbene Elektrophile



Carbene sind hoch reaktive Zwischenstufen die in einer Reihe organischer Reaktionen auftreten. Die Struktur eines Carbens hängt von seinem Elektronenzustand ab: die Elektronen können gepaart in einem Orbital vorliegen (Singulett-Carben) (H-C-H-Bindungswinkel ca 130°) oder ungepaart mit parallelem Spin (Triplett-Carben, HCH-Bindungswinkel 136°). Singulett- und Triplett-Carbene unterscheiden sich in ihrer Reaktivität erheblich.



Typische Beispiele für die Erzeugung von Carbenen:

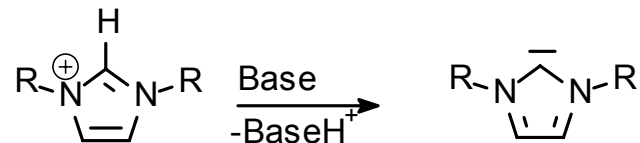
Photolyse von Diazomethan



α-Eliminierung an Chloroform



Stabile Carbene

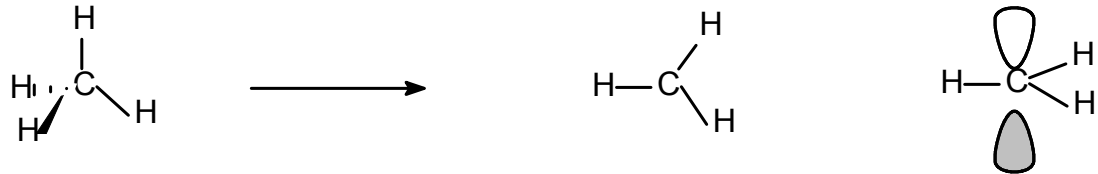


R = Mesityl, Adamantyl..

Moderne Liganden in der Übergangsmetallkatalyse

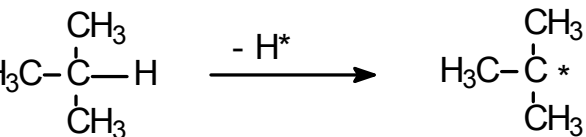
# „Zwischenprodukte“ - Radikale

Die Spaltung einer CH-Bindung im Methan kann so geschehen, daß ein Elektron am Wasserstoff, das andere am Methyl-Rest verbleibt - Homolyse. Somit entstehen zwei Teilchen mit je einem ungepaarten Elektron - Radikale. Das Methyl-Radikal erfährt dabei eine Änderung seiner Geometrie: der Tetraederwinkel  $109,5^\circ$  der Wasserstoffe wird aufgeweitet zu  $120^\circ$  - eine Änderung der Hybridisierung von  $sp^3$  nach  $sp^2$  tritt ein! Das ungepaarte Elektron besetzt das p-Orbital. Alle drei Wasserstoffe liegen in einer Ebene, das C-Atom liegt im Zentrum des gleichseitigen Dreiecks und das p-Orbital steht senkrecht auf der Ebene, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist 50% oberhalb und 50% unterhalb der Ebene.



Da das ungepaarte Elektron im Methylradikal sehr leicht zugänglich ist (und nicht durch Substituenten stabilisiert = energetisch abgesenkt wird) ist es hoch reaktiv und somit sehr kurzlebig  $t_{1/2}$  ca  $10^{-8}$ s)

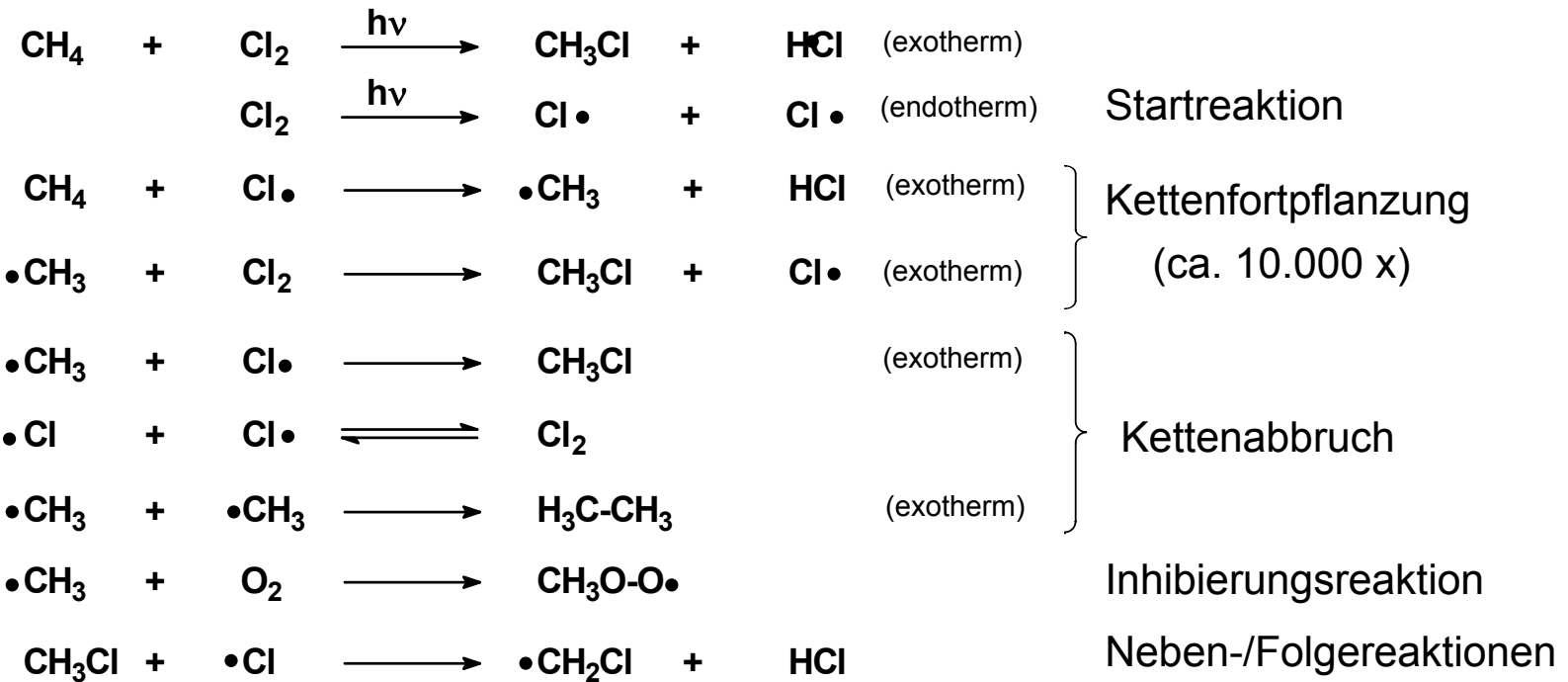
Häufig werden Radikale gebildet, indem z.B ein Chlorradikal mit einem Alkan (hier 2-Methylpropan) reagiert indem es ein Wasserstoffatom entreißt (Bildung von HCl) und ein Alkylradikal, hier *tert.*-Butyl erzeugt.



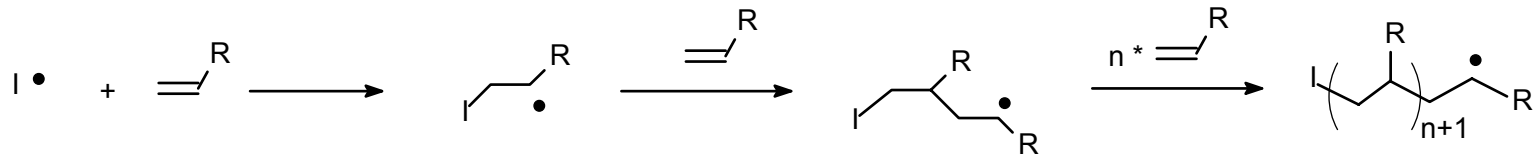
Im *tert.*-Butyl findet genau wie im Methyl Umhybridisierung und Winkel aufweitung statt, doch ist *t.*-Butyl weniger reaktiv - a) Abschirmung des p-Orbitals durch die Methylgruppen b) Stabilisierung durch „Hyperkonjugation“ (Wechselwirkungen mit benachbarten Bindungen)

# Mechanismen Organischer Reaktionen

## Radikalische Substitution



## Radikalische Polymerisation

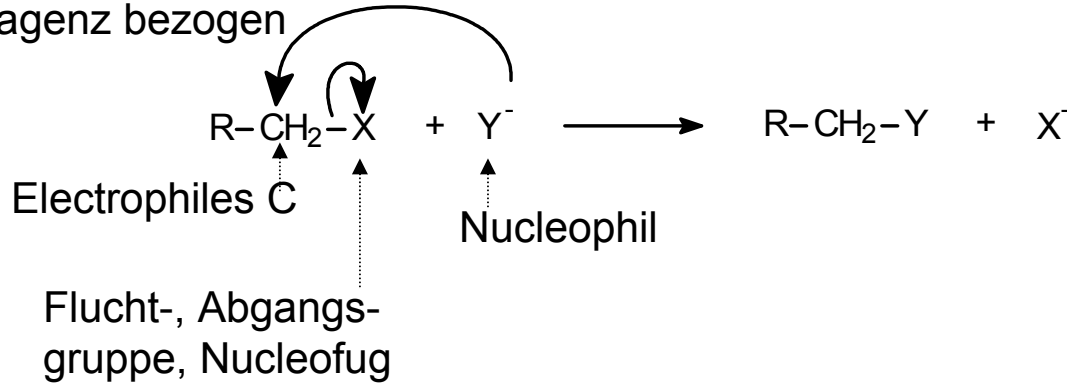


Verbrennung, Autoxidation, Smogbildung...

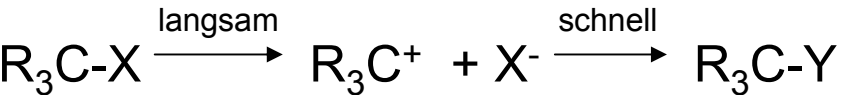
# Mechanismen Organischer Reaktionen

## Nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom

$S_N$  - N auf Reagenz bezogen

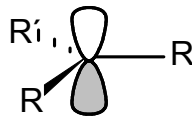


## Monomolekulare nucleophile Substitution $S_N1$

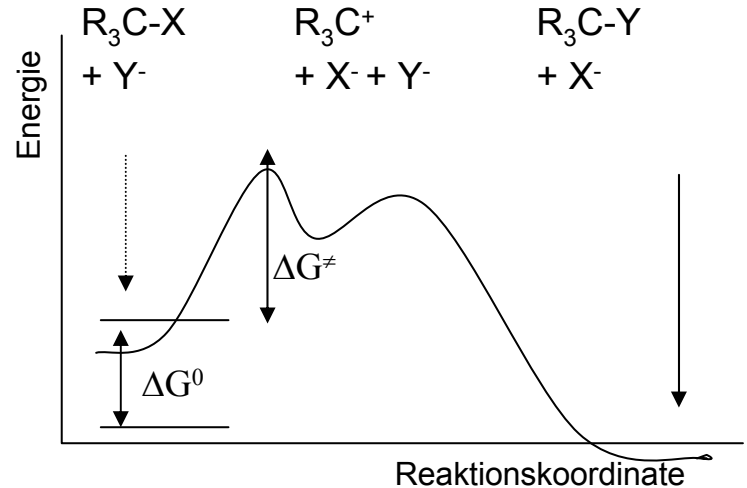


$$-\frac{d[R_3C-X]}{dt} = k [R_3C-X]$$

Carbeniumion als Zwischenprodukt



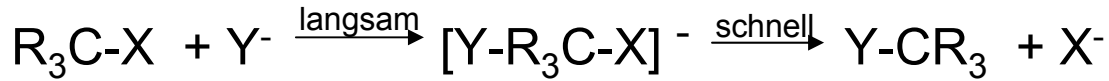
Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Spaltung der C-X-Bindung - Vergrößerung der Teilchenzahl,  $\Delta H^\ddagger$  ziemlich groß, Gewinn an Bewegungsfreiheit  $\Delta S^\ddagger$



# Mechanismen Organischer Reaktionen

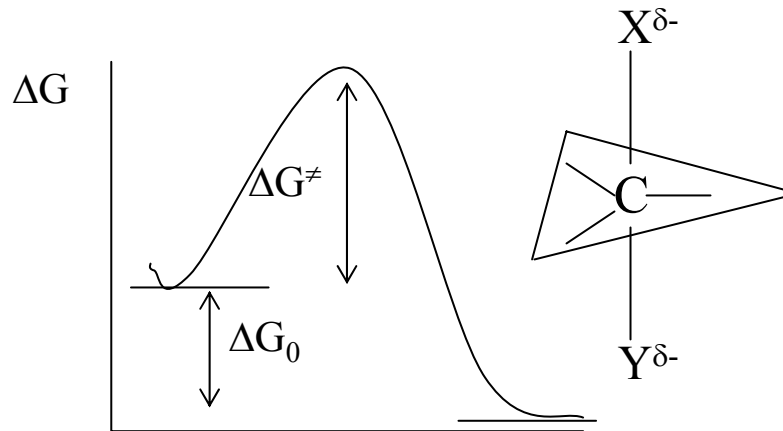
## Nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom

Bimolekulare nucleophile Substitution  $S_N2$



$$-\frac{d[C-X]}{dt} = k [C-X] [Y^-]$$

Zeitgesetz 2. Ordnung, da beide Reaktionspartner im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind



Im pentakoordinierten Übergangszustand (Maximum im E-Profil) hohe Ordnung und geringe Bewegungsfreiheit, starker Entropieverlust

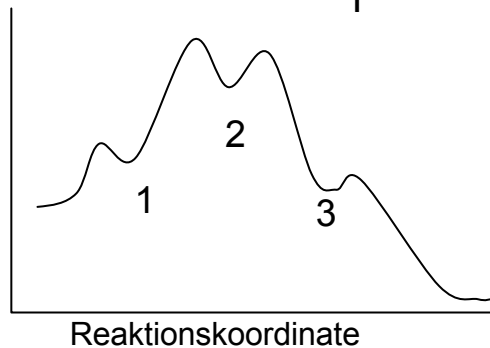
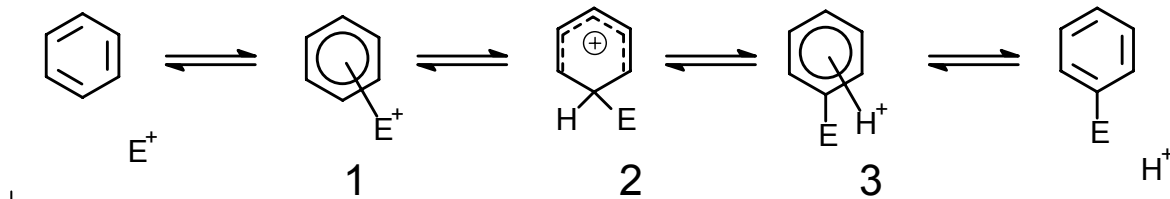
Nucleophil  $Y^-$  greift den Tetraeder von der der Fluchtgruppe gegenüberliegenden Seite an - dabei wird die Bindung C-X verlängert und Elektronendichte zu X verschoben. Gleichzeitig werden die anderen Substituenten von der Tetraederunterseite in die zentrale Ebene einer trigonalen Bipyramide verschoben - die Bindungswinkel R-C-R werden von ca  $109^\circ$  zu  $120^\circ$  aufgeweitet, die Bindungswinkel R-C-X von ca  $109^\circ$  zu  $90^\circ$  verkleinert - Die trigonale Bipyramide ist ein Übergangszustand der durch Lösen der Bindung C-X zum Tetraeder führt, wobei die Substituenten R in die Richtung der Fluchtgruppe bewegt werden um Bindungswinkel R-C-R und R-C-Y von ca  $109^\circ$  einzunehmen - Der Tetraeder wird dabei „umgeklappt“

# Mechanismen Organischer Reaktionen

## Elektrophile Substitution an Aromaten

Elektrophile Substitutionen an Aromaten:  $S_{E}Ar$

Aromaten als elektronenreiche Systeme = Lewis-Basen - Angriff von Elektrophilen = Lewis-Säuren



$E^+$  = Elektrophil, z.B.  $NO_2^+$ ,  $SO_3H^+$ ,  $Hal^+$ ,  $Alkyl^+$ ,  $RCO^+$

Bimolekulare Kinetik - beide Reaktionspartner sind im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt

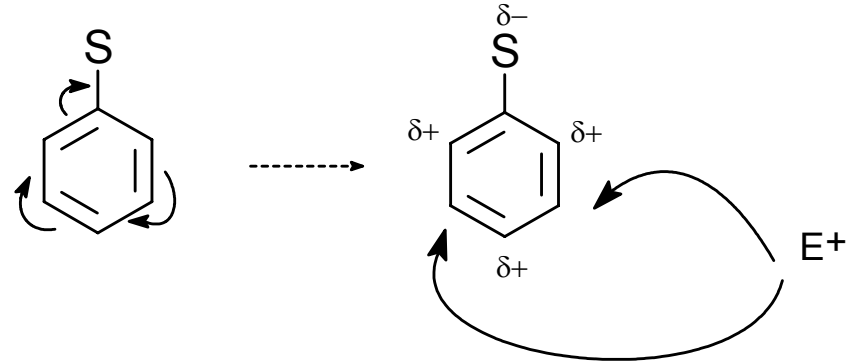
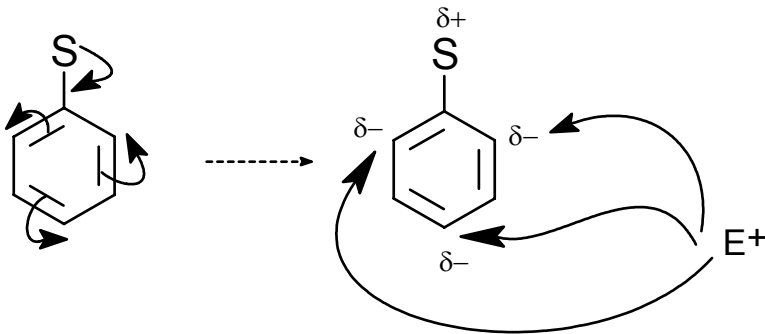
Das Elektrophil  $E^+$  greift an dem System dreier konjugierter Doppelbindungen ( $\pi$ -System) an und bildet zunächst einen  $\pi$ -Komplex (1) es folgt eine Bindungsbildung von  $E^+$  mit einem C wobei die Elektronen aus dem Doppelbindungssystem genommen werden - eine  $\sigma$ -Bindung entsteht, die Ladung in diesem  $\sigma$ -Komplex (2) ist auf die restlichen fünf Atome des Benzolringes verteilt. Durch Lösung der C-H-Bindung und Übertragung der Bindungselektronen wird der Benzolring wieder neutral, hält aber mit seinen Doppelbindungselektronen das Proton noch etwas gebunden  $\pi$ -Komplex (3). Schließlich erfolgt die Abspaltung des Protons.

# Elektrophile Zweitsubstitution an Aromaten: Erst-Substituenten-Einflüsse



Zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit, o/p-dirigierend, „Substituenten 1. Ordnung“

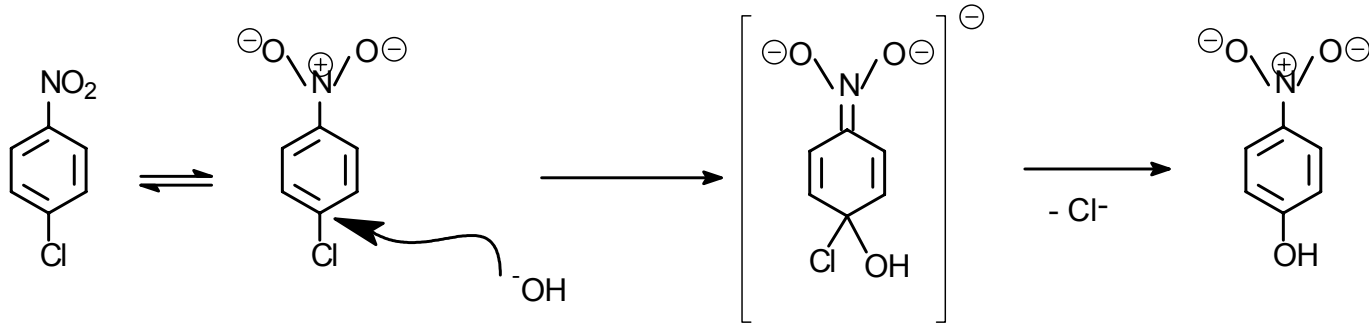
Abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit, m-dirigierend, „Substituenten 2. Ordnung“



Halogenbenzole: gegenüber Benzol geringere Reaktionsgeschwindigkeit (-I-Effekt) aber o/p-dirigierend (+M-Effekt)

# Mechanismen Organischer Reaktionen

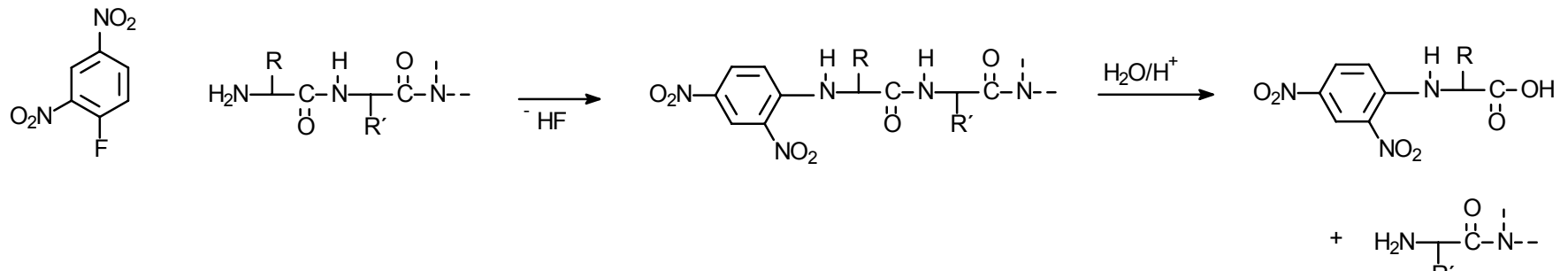
## Nucleophile Substitution an aktivierten Aromaten



Elektronenzug der aktivierenden Gruppe Nitro und der Abgangsgruppe Chlorid ermöglichen Angriff des Nucleophils am Aromaten. Nucleophil tritt dort ein, wo Abgangsgruppe steht - ipso-Substitution

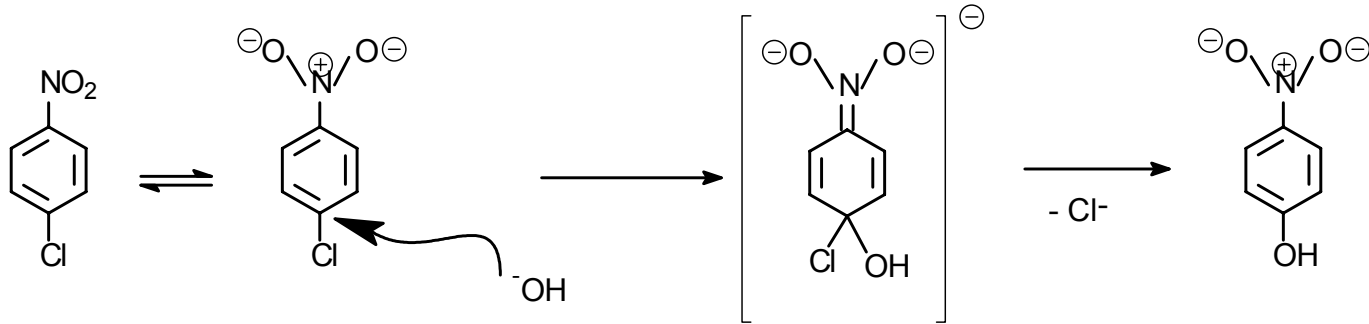
Dieser Reaktionstyp tritt auch an „elektronenarmen“ Heteroaromaten wie 2-Chlorpyridin o.ä. auf.

Anwendung: „Sangers Reagenz“ - Identifizierung endständiger Aminosäuren in Peptiden



# Mechanismen Organischer Reaktionen

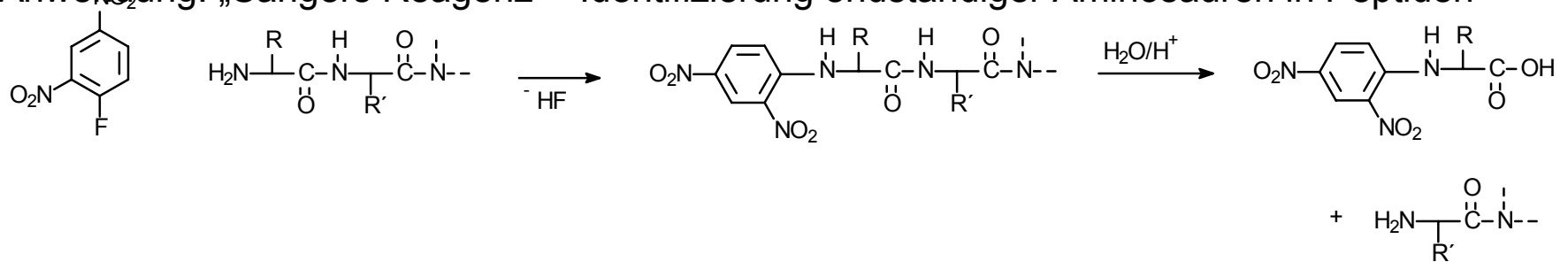
## Nucleophile Substitution an aktivierten Aromaten



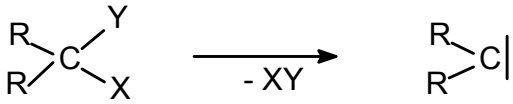
Elektronenzug der aktivierenden Gruppe Nitro und der Abgangsgruppe Chlorid ermöglichen Angriff des Nucleophils am Aromaten. Nucleophil tritt dort ein, wo Abgangsgruppe steht - ipso-Substitution

Dieser Reaktionstyp tritt auch an „elektronenarmen“ Heteroaromaten wie 2-Chlorpyridin o.ä. auf.

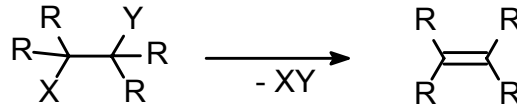
Anwendung: „Sangers Reagenz“ - Identifizierung endständiger Aminosäuren in Peptiden



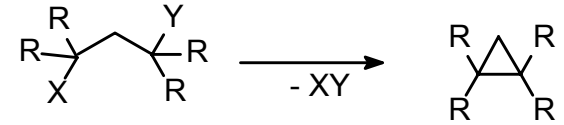
# Eliminierungsreaktionen



1,1- oder  $\alpha$ -Eliminierung



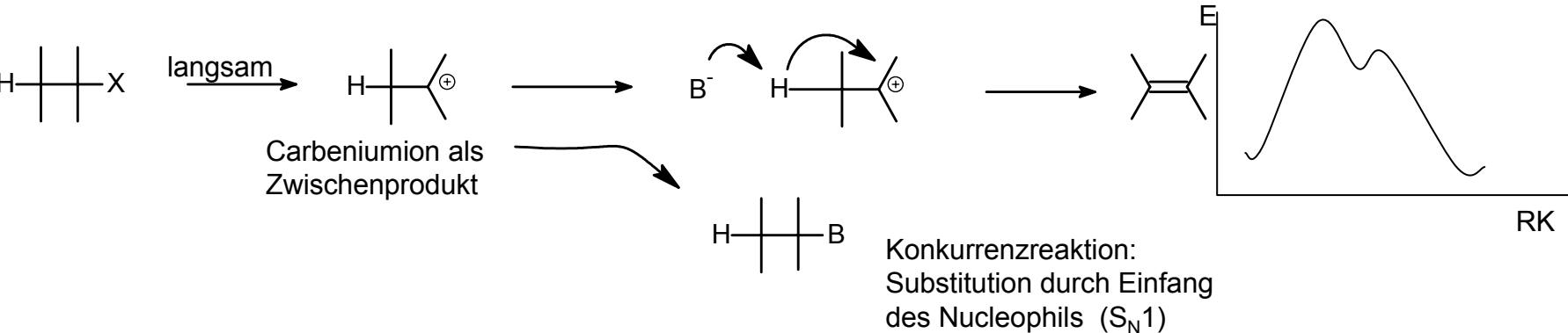
1,2- oder  $\beta$ -Eliminierung



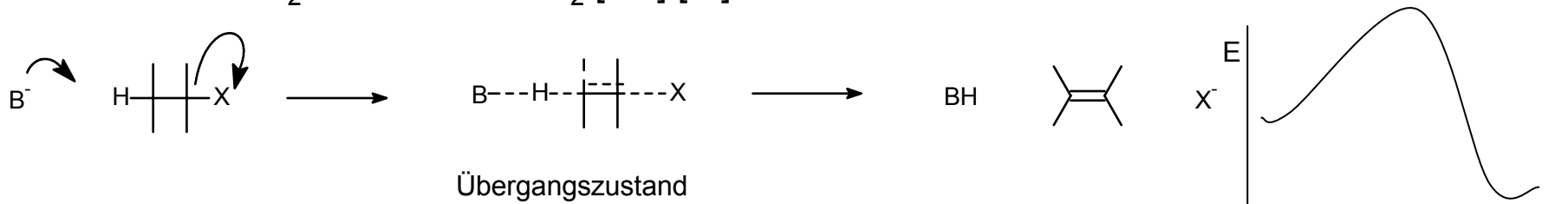
1,2- oder  $\gamma$ -Eliminierung

Häufigster Fall: 1,2-Eliminierung

a: monomolekular:  $E_1$ -Reaktion  $v = k_1 [\text{RX}]$



b: bimolekular:  $E_2$ -Reaktion  $v = k_2 [\text{RX}] [\text{B}^-]$



Beide Mechanismen sind Grenzfälle, abhängig von Substrat und Base. Substitution kann als Nebenreaktion eintreten, hohe Temperaturen fördern E gegenüber S

# Übersicht über die wichtigsten Stoffgruppen

## 1. Kohlenwasserstoffe

### 1.1 acyclisch (offenkettig)

#### 1.1.1. gesättigt

#### Alkane (Paraffine) (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)

Strukturformel	Summenformel	Name	Kurzschreibung
<pre>       H         H - C - H               H           </pre>	CH <sub>4</sub>	Methan (n = 1)	CH <sub>4</sub>
<pre>       H H           H - C - C - H                 H H           </pre>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethan (n = 2)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
<pre>       H H H             H - C - C - C - H                   H H H           </pre>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propan (n = 3)	
<pre>       H H H H               H - C - C - C - C - H                     H H H H           </pre>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butan (n = 4)	

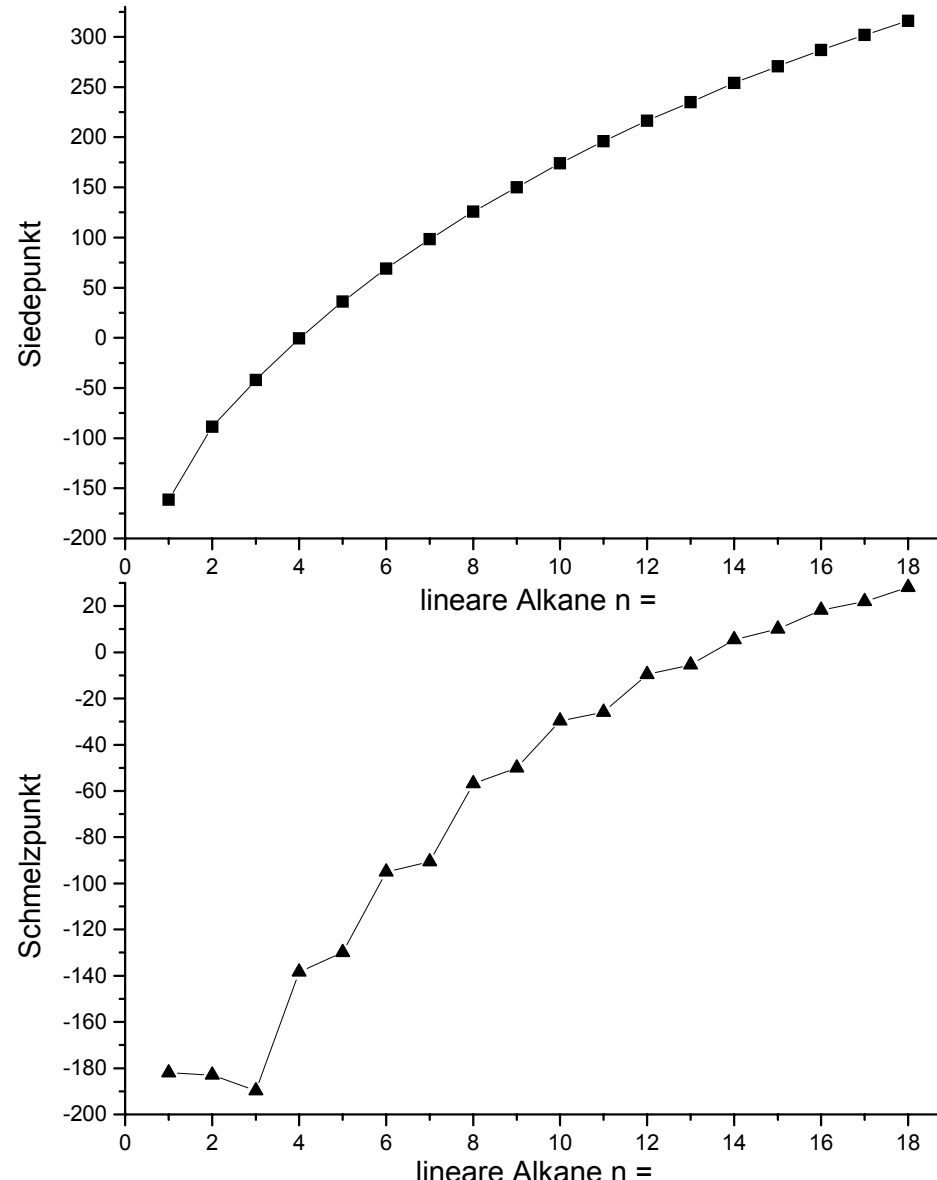
Eigenschaften:

n = 1-4: gasförmig

n = 5 - 17 flüssig

n > 18 fest

Chemisch sehr wenig reaktiv, sehr stabil, lipophil

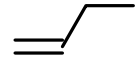
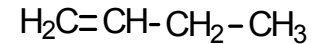
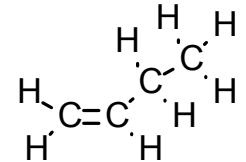
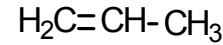
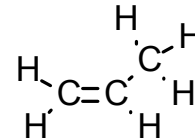
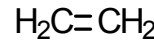
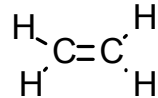


# Acyclische Kohlenwasserstoffe

## 1.1.2. Ungesättigt: Alkene, Olefine $C_nH_{2n}$

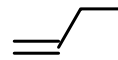
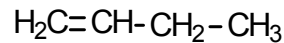
Homologe Reihe: Ethen, Propen, Buten,...

(Ethylen, Propylen, Butylen)



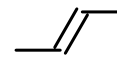
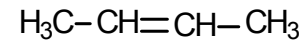
Strukturisomerie bei Alkenen

Butene  $C_4H_8$



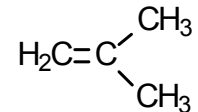
1-Buten

terminale



2-Buten

interne Doppelbindung



2-Methyl-1-propen

i-Buten

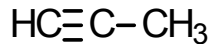
Zusätzlich zur Kettenverzweigung muß die Lage der Doppelbindung (als von dem Atom kleinerer zu nächst höherer Nummerierung liegend) bezeichnet werden

## 1.3. Ungesättigt: Alkine, Acetylene $C_nH_{2n-2}$

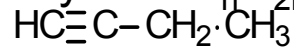


Ethin

Acetylen



Propin



1-Butin



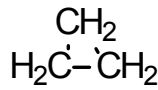
2-Butin (Strukturisomer)

# Kohlenwasserstoffe

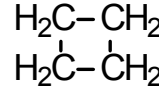
## 1.2.1. isocyclische gesättigte - Cycloalkane

Cycloalkane  $C_nH_{2n}$

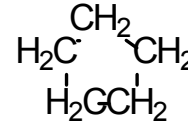
Niedere Glieder der homologen Reihe



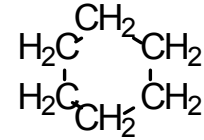
Cyclopropan



Cyclobutan



Cyclopentan



Cyclohexan

Kurzschreibweise



Sdp.:  $-35^\circ\text{C}$

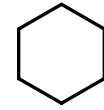
Narkosegas



$12^\circ\text{C}$



$50^\circ\text{C}$

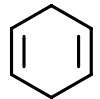
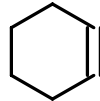


$81^\circ\text{C}$ , Smp:  $6,5^\circ\text{C}$

Lösemittel

## 1.2.2. isocyclische ungesättigte - Cycloalkene

Mehrfach ungesättigte Cycloalkene



Cyclopropen Cyclobuten Cyclopenten Cyclohexen

Cyclopentadien

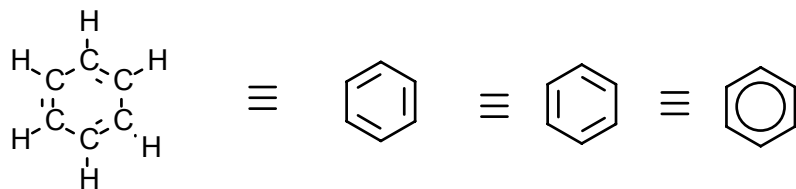
1,4-Cyclohexadie

1,3-Cyclohexadien

Doppelbindungsäquivalente: gegenüber einem Alkan gleicher C-Zahl  $n$  ( $C_nH_{2n+2}$ ) haben Alkene und Cycloalkane je 2 H-Atome weniger ( $C_nH_{2n}$ ), Diene, Cycloalkene und Alkine je 4 H-Atome weniger und cyclische Diene 6 H-Atome weniger. D.h. in ihrer Auswirkung auf die Zusammensetzung entspricht ein Ringschluß einer Doppelbindung und eine Dreifachbindung zwei Doppelbindungen. Bei einem Ergebnis der Elementaranalyse von z.B.  $C_{10}H_{18}$  liegen 2 Doppelbindungsäquivalente vor: offenkettiges Alkin oder Dien, monocyclisches Alken oder bicyclisches Alkan

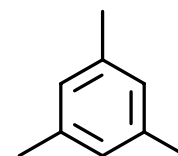
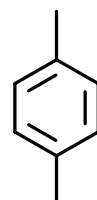
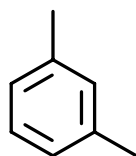
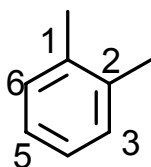
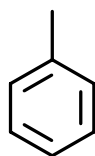
# Kohlenwasserstoffe

## 1.2.3. isocyclische ungesättigte konjugierte - aromatische Kohlenwasserstoffe



Benzol, Benzen  $C_6H_6$  Sdp:  $80,1^\circ C$  Smp:  $5,5^\circ C$

## Methylbenzole - Lösemittel



Toluol

1,2-Dimethylbenzen  
o-Xylole

Sdp:  $110,6^\circ C$  Sdp:  $144,4^\circ C$

1,3-Dimethylbenzen

m-Xylole

Sdp:  $139,1^\circ C$

1,4-Dimethylbenzen

p-Xylole

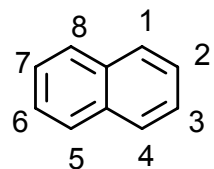
Sdp:  $138,3^\circ C$

1,3,5-Trimethylbenzene

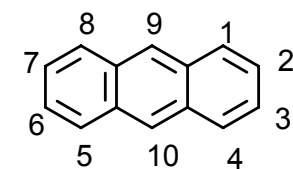
Mesitylen

Sdp  $165^\circ C$

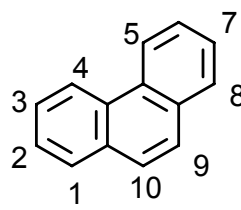
## 1.2.4. polycyclische ungesättigte konjugierte - mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe



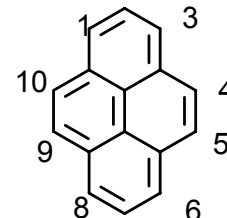
Naphthalen  
Naphthalin



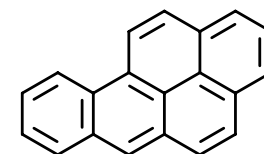
Anthracen



Phenanthren



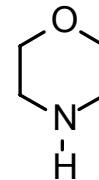
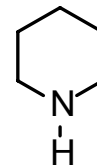
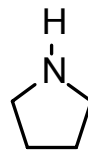
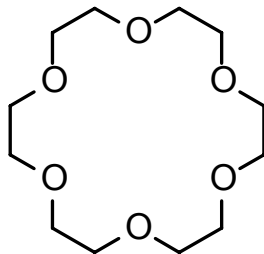
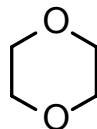
Pyrene



Benzo[a]pyren  
Benzopyren

# 1.3. Heterocyclische Verbindungen

## 1.3.1. Gesättigte Heterocylen



Oxiran

Tetrahydrofuran

Dioxan

18-Krone-6

Pyrrolidin

Piperidin

Morpholin

Reagenz

Lösemittel

Komplexbildner

Basen/Reagenzien

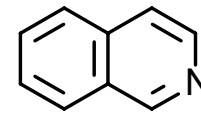
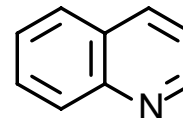
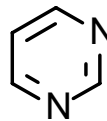
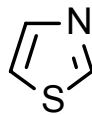
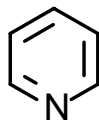
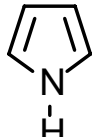
Sdp: 67°C

Sdp: 101°C

Smp: -108°C

Smp: 12°C

## 1.3.2: ungesättigte aromatische Heterocylen



Furan

Thiophen

Pyrrol

Pyridin

1,3-Thiazol

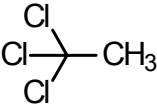
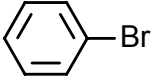
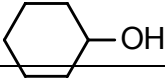
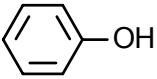
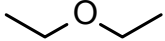
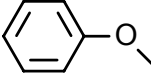
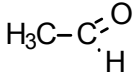
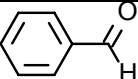
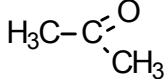
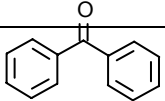
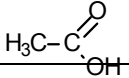
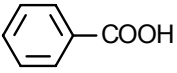
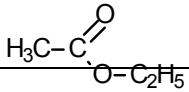
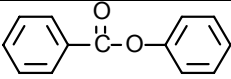
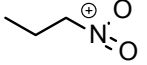
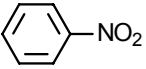
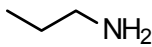
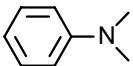
Pyrimidin

Chinolin

Isochinolin

ca 3/4 aller bekannten organischen Verbindungen enthalten Heterocylen als Molekülfragmente  
Naturstoffe sind häufig auf Heterocylen aufgebaut, Anwendungen insbesondere in der  
Wirkstoffforschung

## 2. Verbindungen mit funktionellen Gruppen R-X

Funktionelle Gruppe X	Stoffklasse R-X	Beispiele	
Halogen (F, Cl, Br, I)	Halogenalkane, Alkylhalogenide Arylhalogenide		
OH	Alkohole		
	Phenole		
OR	Ether		
CHO	Aldehyde		
COR'	Ketone		
COOH	Carbonsäuren		
COOR'	Ester		
NO <sub>2</sub>	Nitrover- bindungen		
NR' <sub>2</sub>	Amine		
SO <sub>3</sub> H	Sulfonsäuren	