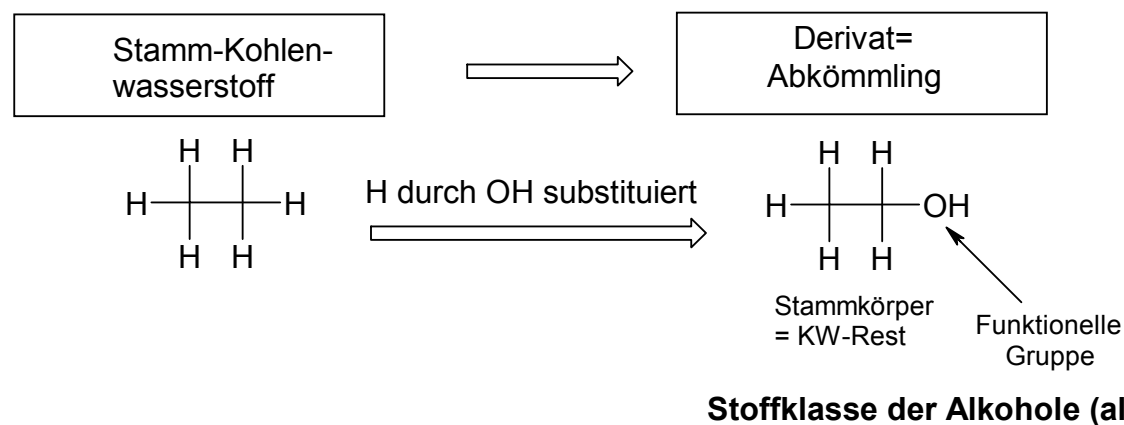


1. STOFFKLASSEN UND FUNKTIONELLE GRUPPEN

Organische Verbindungen werden in **Stoffklassen** eingeteilt. Grundlage dieser Stoffklassen ist immer das **Kohlenstoffgerüst**, abgeleitet von einem Stamm-Moleküle, einem **Stamm-Kohlenwasserstoff**. Durch Ersatz (=Substitution) von einem oder mehreren Wasserstoff-Atomen durch andere Atome oder Atomgruppen entstehen **Derivate** (=Abkömmlinge) der Kohlenwasserstoffe (=KW). Der KW-Rumpf stellt den Stammkörper des Derivats dar, die eingeführten Atome oder Atomgruppen nennt man **funktionelle Gruppen**. Die funktionellen Gruppen bestimmen Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Verbindungen; durch die funktionelle Gruppe wird eine Stoffklasse gebildet, z.B. R-OH, wobei R- für den KW-Rest steht und -OH die funktionelle Gruppe ist. Die Stoffklasse R-OH stellt die Stoffklasse der Alkohole dar.

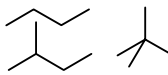
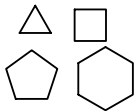
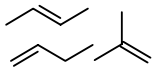
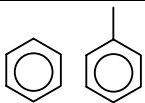


Gibt es in einem Molekül mehrere KW-Reste, so werden sie mit R und R' oder R₁, R₂,... gekennzeichnet; gibt es mehrere funktionelle Gruppen, so bestimmt die **Rangordnung** die Zuordnung zur Stoffklasse. In Anschluss werden die wichtigsten Stoffklassen nach fallender Rangordnung in einer Übersichtsliste angeführt (Seite 3,4).


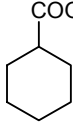
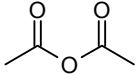
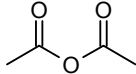
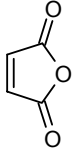

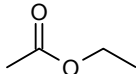



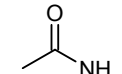
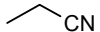
Vorerst sollen aber die Kohlenwasserstoffe nach ihren charakteristischen Strukturmerkmalen unterteilt werden. Diese Untergruppen bilden dann jeweils die **Stammkohlenwasserstoffe** für die Derivate.


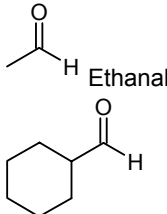


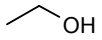
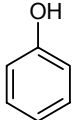
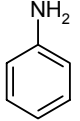
(Erklärungen zu den Formeln, der Nomenklatur sowie zur Isomerie findet man in den Kapiteln 2,3 und 4).

Übersicht über die Kohlenwasserstoffe


Verbindungs- klasse	Summen- formel	Struktur- formel (Beispiele)	Mögliche Arten der Isomerie	IUPAC-Name Suffix (=nachge- stellter Wortteil)	IUPAC-Name Präfix (=vorge- stellter Wortteil)	Physikalische Eigen- schaften	Wichtige chemische Reaktionen	Wichtige Vertreter
Alkane	C_nH_{2n+2}		Gerüstisomerie Konformations- isomerie	-an	Stammname + yl z.B. Methyl-	unpolar niedrige KP und FP brennbar	Verbrennung; Halogenie- rung (S_R)	CH ₄ Erdgas C ₃ -C ₄ Flüssiggas C ₅ -C ₈ Benzin
Cycloalkane	C_nH_{2n}		Konformations- isomerie cis/trans- Isomerie	Cyclo....-an	Cyclo+ Stammname + yl	wie Alkane	wie Alkane	Cyclohexan mit Sessel- und Wannenform
Alkene	C_nH_{2n}		Gerüstisomerie Stellungs- Isomerie E/Z-Isomerie	-en	-enyl	wie Alkane	Additions- Reaktionen (A_E) Nachweis: Entfärbt Br ₂ ; Polymerisation	Ethen und Propen für Polymere;
Alkine	C_nH_{2n-2}	HC≡CH	Gerüstisomerie Stellungs- Isomerie	-in	-inyl	wie Alkene; Russende Flamme bei Verbrennung	Additions- Reaktionen (A_E) zweimal	Ethin
Aromaten (Arene)	C_6H_6 ; $C_{10}H_8$			-en	Phenyl- (Aryl)	unpolar; Russende Flamme bei Verbrennung	Substitutions- Reaktionen (S_E); entfärbt Br ₂ -Wasser nicht!	Benzen, Toluen, Xylene; Naphthalen

Übersicht über die wichtigsten Stoffklassen nach fallender Rangordnung

Stoffklassen	Formel der Gruppe Funktionelle Gruppe	Suffix	Präfix	Typische Reaktionen	Wichtige Beispiele	Wichtige Nachweisreaktionen
Carbonsäuren RCOOH		-säure -carbonsäure	Carboxy-	Protolyse S _N -Reaktionen am Carbonyl-C (eig. A _N + E)	CH ₃ COOH Ethansäure (Essigsäure)  Cyclohexan- carbonsäure	reagieren schwach sauer; löslich in NaHCO ₃ ; Esterbildung
Carbonsäureanhydride RCOOCOR		-säureanhydrid		S _N -Reaktionen am Carbonyl-C, reaktiver als RCOOH	 Essigsäureanhydrid  Maleinsäureanhydrid	Hydrolyse zur Carbonsäure
Carbonsäureester RCOOR'		-oat -ester	Oxycarbonyl-	S _N -Reaktion am Carbonyl-C; „Verseifung“ zu RCOOH + R'OH	 Ethylethanoat	Rohjan-Test
Carbonsäurehalogenide R-COX Rangordnung I>Br>Cl>F		-oxyhalogenid -carbonylhalogenid	Halogen- carbonyl	S _N -Reaktion am Carbonyl-C; reaktiver als RCOOH	 Ethanoylchlorid	Hydrolyse zu RCOOH; Esterbildung; Amidbildung
Carbonsäureamide R-CONH ₂		-amid -carbamid	Carbamoyl-	S _N -Reaktionen am Carbonyl-C; „Verseifung“ zur Säure Hofmann-Abbau zu Amin	 Ethanamid	Reagiert neutral; + NaOH → NH ₃
Nitrile RCN	-C≡N	-nitril	Cyan-	Reduktion zu Aminen „Verseifung“ zu Amiden bzw. Säuren	 Propannitril	IR-Bande bei 2200-2400 cm ⁻¹

Aldehyde (Alkanale) RCHO		-al -carbaldehyd	Oxo-	S _N -Reaktion am Carbonyl-C Red.--> prim.Alkohol Ox.--> Carbonsäure	 Ethanal Cyclohexancarbaldehyd	Tollens; Fehling; Schiff-Reaktion; 2,4-Dinitro- phenylhydrazone
Ketone (Alkanone) RCOR'		-on	Oxo-	S _N -Reaktion am Carbonyl-C Red.--> sek.Alkohol	 Propanon (Aceton)	2,4-Dinitro- phenylhydrazone
Alkohole(Alkenole) ROH	-OH	-ol	Hydroxy-	Ox.-->Aldehyd→ Säure + Na → H ₂ S _N -Reaktionen	 Ethanol	Reagieren neutral; Cerammonnitrat; + CrO ₄ ²⁻ /H ⁺ → Lukas-Test
Phenole ArOH	-OH	-ol	Hydroxy-	ragieren sauer; löslich in Lauge; S _E -Reaktioen besser als bei unsubstit. Aromaten	 Phenol	Reagieren schwach sauer Löslich in NaOH; Farbreaktion mit Fe ³⁺ ;
Amine RNH ₂	-NH ₂	-amin	Amino-	Basisch; S _N -Reaktionen; Aromat.Amine→ Diazotierung	CH ₃ CH ₂ NH ₂ prim. Aminoethan (CH ₃ CH ₂) ₂ NH sek. Diethylamin (CH ₃) ₃ N tert. Triethylamin  Aminobenzen (Anilin)	Basisch; Löslich in verd.Säuren

Ohne Rangordnung folgen noch:

Ether ROR	-O-	-oxy		Spaltung nur sauer z.B. mit HI;	 Ethoxyethan (Diethylether)	Unlöslich in H ₂ O
Halogenalkane RX	-X	-halogenid	Halogen-	S _N -Reaktionen	CH ₃ Cl Chlormethan	Unlöslich in H ₂ O; Beilstein-Test

2. FORMELSPRACHE

2.a Empirische Formel - Summenformel

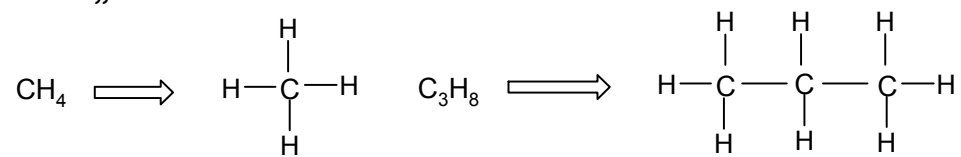
Aus der Verbrennungsanalyse (siehe S. 24) erhält man das Verhältnis der gebundenen Atome zueinander, daraus kann man die **empirische Formel (Verhältnisformel)** aufstellen: z.B. $(C_2H_5)_x$, wobei $x=1,2,3,\dots$ sein kann. Die Bestimmung der Molmasse erfolgt heute meist massenspektrometrisch; (hier sei sie $58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), somit ist $x=2$ und die **Summenformel** der Verbindung C_4H_{10} .

Die Angabe einer Summenformel ist in der organischen Chemie in den meisten Fällen nicht aussagekräftig genug. Einerseits bestimmt die Anordnung der Atome die Eigenschaften und das Reaktionsverhalten von Verbindungen, andererseits ist es möglich, dass sehr unterschiedliche Verbindungen dieselbe Summenformel besitzen (siehe Kap. Isomerie). Man verwendet daher in der org. Chemie meist Strukturformeln.

2.b Strukturformeln

Strukturformeln sind immer Projektionen dreidimensionaler Moleküle auf Papierebenen und können sehr unterschiedlich sein.

2.b.1 „Normale“ Strukturformel:



Summenformeln \rightleftharpoons normale Strukturformeln

Bei einem Bindungswinkel von $109,5^\circ$, wie er in der C-C-Einfachbindung auftritt, verwendet man in der Projektion meist einen Winkel von 90° , Bindungswinkel von 120° und 180° bleiben in der Projektion erhalten.

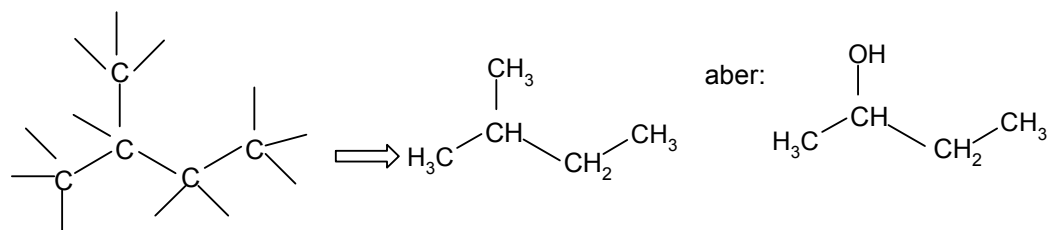
Bei Ringen wählt man die Darstellung von regelmäßigen Vielecken.

Oft wird auch das Elementsymbol für Wasserstoff nicht angeschrieben.

2.b.2. Halbstrukturformel:

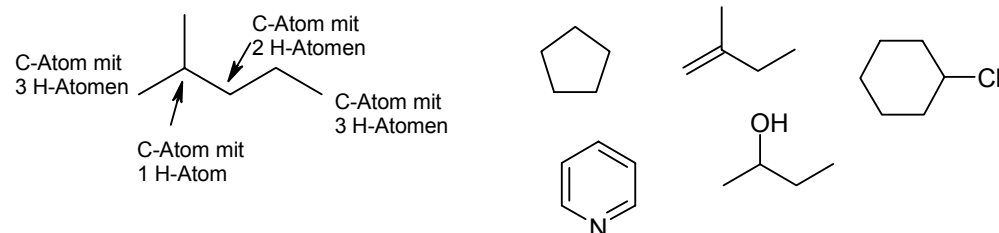
Stellt eine Mischung zwischen Summen- und Strukturformel dar. Es wird das Kohlenstoffgerüst in Form einer Strukturformel angeschrieben, die entsprechende Anzahl an Wasserstoffen wird zu jedem Kohlenstoff wie bei einer Summenformel angegeben.

Es dürfen nur Wasserstoffe in den Summen dargestellt werden, andere Atome, wie z.B. Sauerstoff, müssen mit Bindungen angegeben werden.



2.b.3 Skelettförmel (Kurzschreibweise, Zick-zack-Schreibweise)

Es wird weder das Elementsymbol für den Kohlenstoff, noch die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffe angeschrieben. Da jeder Kohlenstoff 4 Bindungen eingeht, ist die Zahl der Wasserstoffatome die Differenz zwischen 4 und den angeschriebenen Bindungen. Fremdatome müssen allerdings mit bindenden Elektronenpaaren und Elementsymbol angegeben werden.



Bei den Formeln 2.b.1 bis 2.b.3 handelt es sich um **Konstitutionsformeln**. Unter **Konstitution** versteht man Art und Anzahl der Atome in den Molekülen und die zwischen den Atomen existierenden kovalenten Bindungen, die in den Konstitutionsformeln durch Valenzstriche symbolisiert werden.

Moleküle haben als dreidimensionale Gebilde eine räumliche Struktur. Diese „Geometrie der Moleküle“ ist aus den zweidimensionalen Konstitutionsformeln nicht ersichtlich (außer bei ebenen Molekülen wie z.B. Benzen).

Im Folgenden werden Möglichkeiten zur Veranschaulichung der **räumlichen Anordnung der Atome** in den Molekülen beschrieben:

2.c Modelle (maßstabgerecht, dreidimensional), vermitteln **Geometrie der Moleküle** am besten;

2.c.1 Kalottenmodelle (= Kugelsegmente, deren Größe dem Verhältnis der Atomradien und der kovalenten Radien der Atome der betreffenden Elemente entspricht; Vorteil: gesamte Raumerfüllung der Moleküle ersichtlich).

2.c.2 Gerüstmodelle

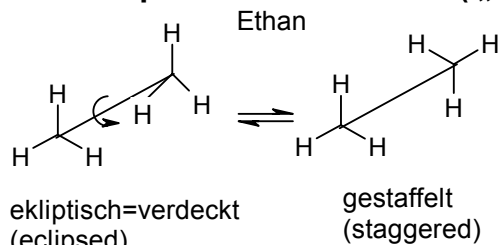
a) Kugel-Stab-Modelle (Stäbchen oft biegsam, daher auch gespannte Moleküle darstellbar)

b) Dreiding-Modelle (Metallstäbchen, nicht biegsam; für gespannte Moleküle eigene Bauteile erforderlich)

Vorteile der Gerüstmodelle liegen darin, dass der Bezug zur Konstitutionsformel klar ersichtlich ist, sich Bindungslängen und Bindungswinkel besser erkennen lassen und die durch Drehungen um die Einfachbindungen bedingte Flexibilität der Moleküle gut veranschaulicht werden kann.

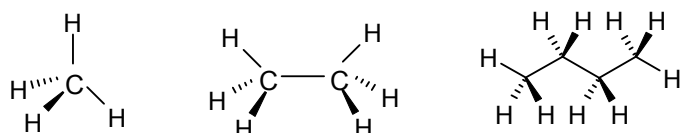
Zur Wiedergabe der Geometrie von Molekülen auf der Papierebene verwendet man entweder

2.d. Perspektivische Formeln („Sägebock“-Formeln)



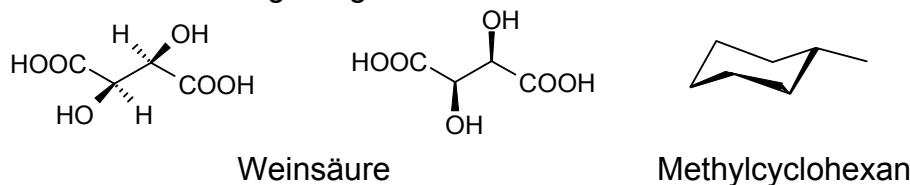
Wegen der freien Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung können die H-Atome zueinander verschiedene Lagen einnehmen (ekliptisch oder gestaffelt). Näheres unter Konformation im Kapitel Isomerie

2.e. Keil-Strich-Formeln (Stereoformeln)



„Keile“ bedeuten: H-Atome liegen **vor** der Bildebene
 „strichlierte“ Linien bedeuten: H-Atome liegen **hinter** der Bildebene
 Ausgezogenen Linien bedeuten: H-Atome liegen **in** der Bildebene.

Es haben sich auch Kombinationen von perspektivischen Formeln und Keil-Strich-Formeln bzw. Zick-Zack-Schreibweise und Keil-Strich-Formeln eingebürgert:

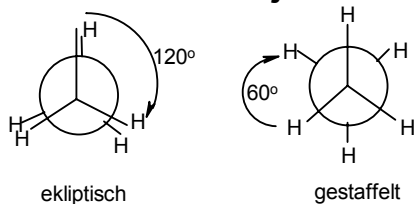


2.f Projektionsformeln

sind Projektionen von Molekülen auf die Schreibfläche; sind nicht allgemein anwendbar, erweisen sich aber für bestimmte Verbindungen als vorteilhaft.

2.f.1 Newman-Projektionsformeln

(hier am Beispiel Ethan gezeigt)

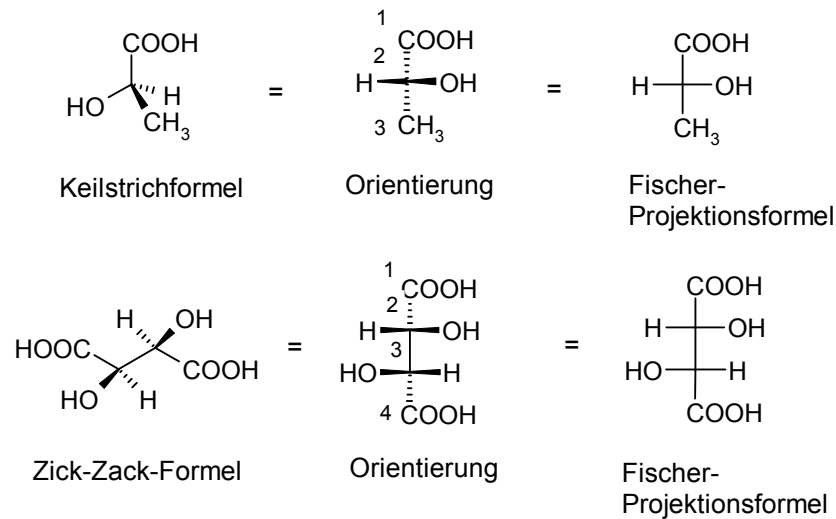


Man betrachtet das Molekül entlang der Bindung zwischen 2 Atomen, projiziert die anderen Bindungen auf eine Ebene, die senkrecht zur Achse dieser Bindung liegt. Das vordere der beiden Atome wird durch einen Kreis symbolisiert, die von diesem Atom ausgehenden Bindungen werden vom Kreismittelpunkt aus gezeichnet. Die vom hinteren Atom ausgehenden Bindungen zeichnet man von Kreisumfang weg.

2.f.2 Fischer-Projektionsformeln (besonders bei Kohlenhydraten oder auch Aminosäuren verwendet)

Die Hauptkette des Moleküls wird senkrecht gezeichnet, wobei sich das Ende oben befinden muss, das bei der Nummerierung nach der IUPAC-Nomenklatur die niedrigste Ziffer erhält (siehe Kapitel Nomenklatur)

Die an die tetraedrischen Zentren gebundenen Substituenten sind dann so zu orientieren, dass die über oder unter einem Zentralatom erscheinenden Substituenten hinter der Projektionsebene und die links und rechts von einem Zentralatom erscheinenden Substituenten vor dieser Ebene liegen, z.B.



3. NOMENKLATUR

Es ist nun notwendig, dass jeder Strukturformel eindeutig ein Name zugeordnet werden kann und umgekehrt.

Heutiges Einteilungsprinzip: **Genfer oder IUPAC-Nomenklatur** (IUPAC = International Union für Pure and Applied Chemistry)

1. Benennung von Kohlenwasserstoffen

Das Kohlenstoffgerüst kann in zwei Bereiche gegliedert werden, in das **Grundmolekül** und in die **Seitenketten** oder **Verzweigungen**.

a) Benennung des Grundmoleküls

Das Grundmolekül ist bei kettenförmigen Verbindungen die längste ununterbrochene Kohlenstoffkette, die eventuell vorhandene Mehrfachbindungen enthält, bei ringförmigen Molekülen der (größte) Ring.

Je nach Anzahl der Kohlenstoff-Atome des Grundmoleküls wird ein bestimmter Wortstamm verwendet. Die ersten vier Bezeichnungen sind Trivialnamen, ab 5 Kohlenstoff-Atomen verwendet man von griechischen oder lateinischen Zahlwörtern abgeleitete Bezeichnungen. Die Zuordnung zur jeweiligen Stoffklasse erfolgt durch ein **Präfix (vorgesetzter Wortteil)** und/oder **Suffix (nachgesetzter Wortteil)**.

Anzahl der C-Atome	Wortstamm
C ₁	Meth-
C ₂	Eth-
C ₃	Prop-
C ₄	But-
C ₅	Pent-
C ₆	Hex-
C ₇	Hept-
C ₈	Oct-
C ₉	Non-
C ₁₀	Dec-

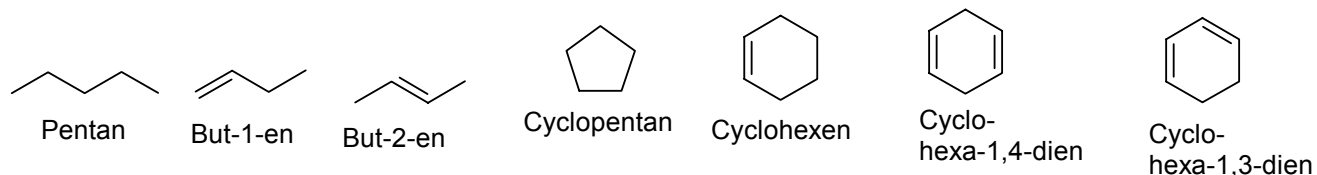
Anzahl und Art der Bindungen	Suffix
Nur Einfach-	-an
1 Doppel-	-en
2 Doppel-	-adien
3 Doppel-	-atrien
1 Dreifach-	-in
Aufbau des C-Gerüsts	Präfix
Kette	keine
Ring	Cyclo-

Zur Stellung der Doppelbindung:

Man nummeriert die Kohlenstoffe der Reihe nach durch, beginnend auf der der Doppelbindung näher liegenden Seite. Durch diese Nummerierung kann jede Stelle im Molekül genau lokalisiert werden. Daher nennt man diese Zahlen auch **Lokanten**.

Der Lokant für den Beginn der Doppelbindung wird vor das Suffix geschrieben: z.B. Hex-2-en, die Doppelbindung steht zwischen C₂ und C₃.

Beispiele:



b) Benennung der Seitenketten:

Jede Seitenkette (=Verzweigung) wird entsprechend der Kohlenstoffzahl benannt, die Endung ist -yl.

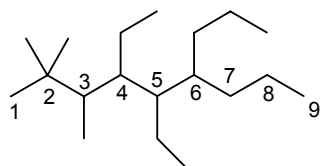
-CH₃Methyl-

-C₂H₅....Ethyl-

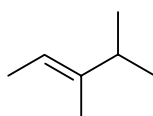
-C₃H₇....Propyl-

Die Namen unterschiedlicher Seitenketten werden alphabetisch vor den Namen des Grundmoleküls angeschrieben. Existieren mehrere gleich lange Seitenketten, so wird dies mit den Vorsilben di- (für 2), tri- (für 3), tetra- (für 4) beim entsprechenden Seitenkettennamen vermerkt. (Beachte: die Vorsilben haben keinen Einfluss auf die alphabetische Reihenfolge.) Die Stellung der Seitenketten muss durch entsprechende Lokanten angegeben werden. (Beachte: Jede Seitenkette erhält ihren eigenen Lokanten.)

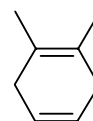
Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen beginnt man mit der Nummerierung an dem der Seitenkette näher liegenden Ende.



4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-6-propyl-nonan



3,4-Dimethylpent-2-en

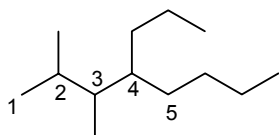


1,2-Dimethylcyclohexa-1,4-dien

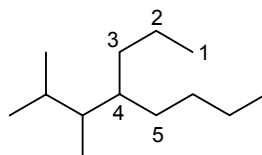
c) Auswahl der Hauptkette: Gibt es mehrere gleich lange Ketten, wählt man die Hauptkette nach folgenden Kriterien aus:

1) Kette mit den meisten Seitenketten

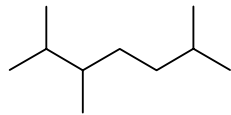
2) Kette mit den niedrigsten Lokanten für die Seitenketten



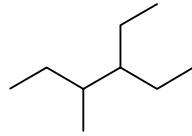
2,3-Dimethyl-4-propyloctan **nicht** 4-(1,2-Dimethylpropyl)octan



- d) Nummerierung der Hauptkette (Bestimmung der Lokanten): richtet sich nach den Seitenketten. Entscheidend ist die 1. Abzweigung - zu zählen muss auf der Seite begonnen werden, wo ein niedrigerer Lokant aufsteht. Bei Seitenketten mit gleichwertigen Stellungen erhält diejenige den niedrigsten Lokanten, die in der alphabetischen Reihenfolge zuerst kommt.

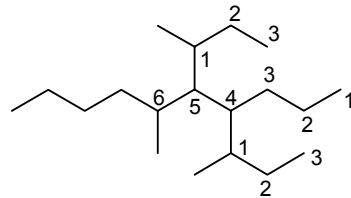


2,3,6-Trimethylheptan



3-Ethyl-4-methylhexan

- e) Benennung von verzweigten Seitenketten: Benennung von verzweigten Seitenketten erfolgt analog der Benennung der Alkane
- 1) Die längste Kette wird ermittelt; Zahl der C-Atome bestimmt den Grundnamen, Endung -yl
 - 2) Die Nummerierung erfolgt vom C-Atom aus, das an der Hauptkette hängt
 - 3) Benennung der Verzweigung(en)
 - 4) Der gesamte Seitenkettenname wird nach dem Hauptkettenlokanten in Klammer angeschrieben
 - 5) Der Gesamtname gilt jetzt als Seitenkettenname (inklusive der möglichen Zahlwörter di-, tri- etc) und wird entsprechend dem Alphabet eingeordnet
 - 6) Sind mehrere gleichartig verzweigte Seitenketten in einem Molekül vorhanden, wird dies durch die Vorsilben bis (für 2), tris (für 3) und tetrakis (für 4) vor der Klammer vermerkt.

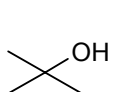


6-Methyl-4,5-bis(1-methylpropyl)decan

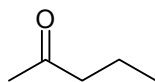
- 7) Zulässig sind Trivial-Bezeichnungen von Resten wie: Isopropyl (= Methylethyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), *tert*-Butyl (= Dimethylethyl)

2. Benennung der übrigen Stoffklassen:

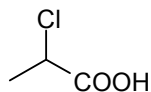
Zu Beginn erfolgt die Benennung des Kohlenstoffgerüsts, wie unter 1) beschrieben. Die funktionelle Gruppe muss allerdings Bestandteil des Grundmoleküls sein (bei mehreren funktionellen Gruppen die mit der höchsten Rangordnung) und auch die Nummerierung richtet sich nach der funktionellen Gruppe und nicht nach den Seitenketten. Je nach Art der funktionellen Gruppe erhält der Kohlenwasserstoffname eine bestimmte Endung. Die Stellung der funktionellen Gruppe muss im Zweifelsfall durch Lokanten angegeben werden.



Methylpropan-2-ol



Pentan-2-on



2-Chlorpropansäure

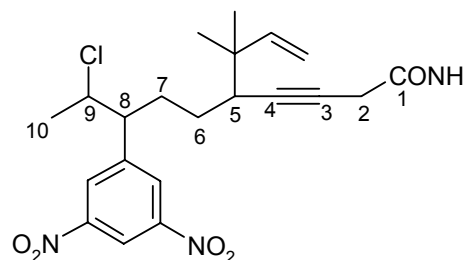
Befinden sich im Molekül noch funktionelle Gruppen mit einer niedrigeren Rangordnung oder z.B. ein Halogen, so gibt man diese vor dem Grundmolekülnamen in der alphabetischen Ordnung an.

Im Kapitel 1 sind in den Tabellen auf Seite 3 und 4 die wichtigsten Stoffklassen in fallender Rangordnung (=Priorität) mit dem entsprechenden Präfix bzw. Suffix angeführt.

Zusätzlich gibt es Strukturelemente, die keine Prioritäten haben, wie z.B. Nitro- und Nitrosogruppen, Ether-Brücken, Isocyano-Gruppen (-N=C=O), Halogene, Doppel- und Dreifachbindungen zwischen C-Atomen.

Beispiel:

Gesucht: der Name des folgenden Moleküls:



Grundmolekül-Name: 3-Dekinamid; Substituenten in alphabetischer Reihenfolge: **C**hlor am C₉, 1,1-D**i**methylprop-2-enyl am C₅ und 3,5-D**i**nitrophenyl am C₈.

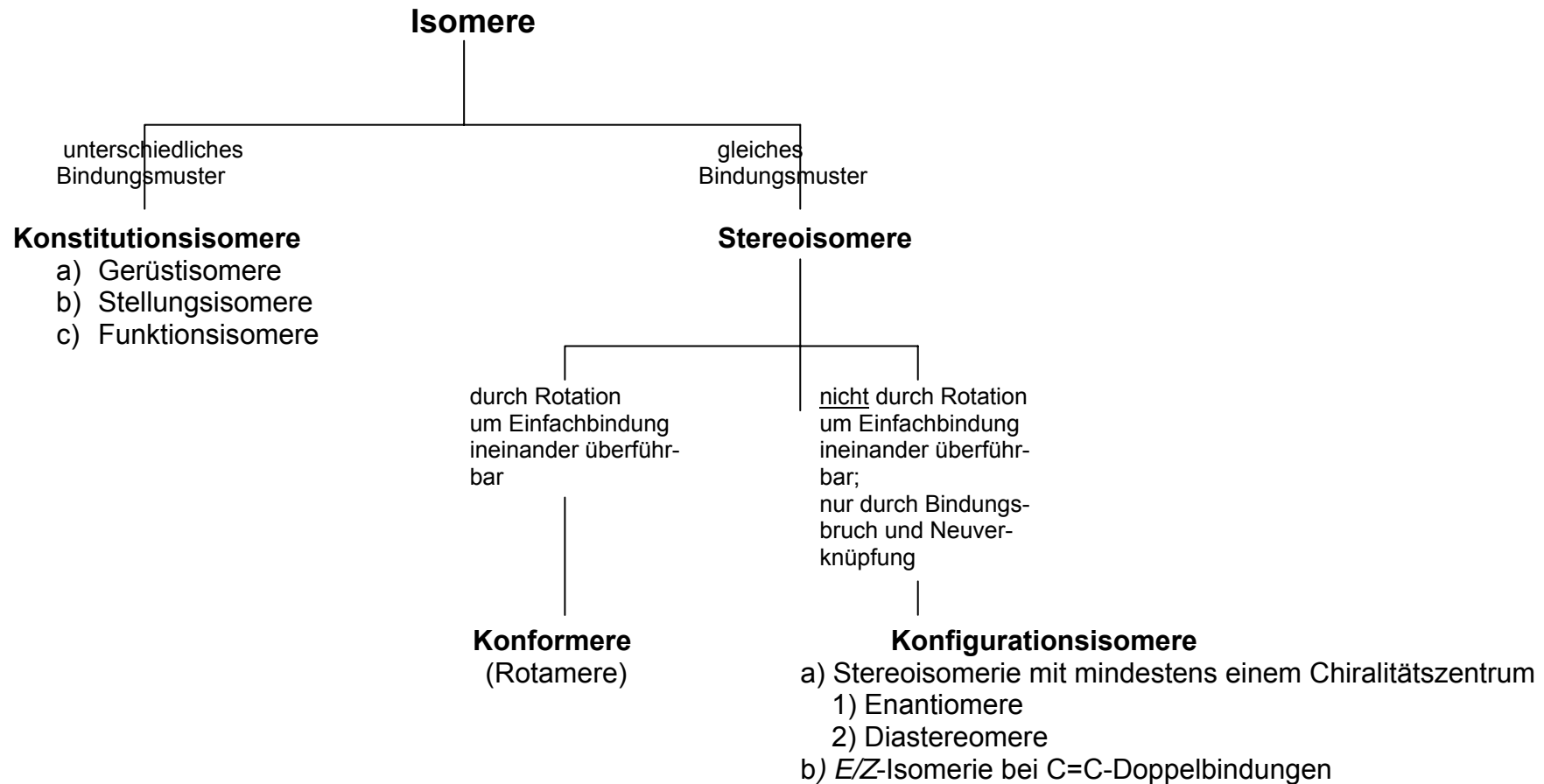
Richtige Antwort:

9-Chlor-5-(1,1-dimethyl-2-propenyl)-8-(3,5-dinitrophenyl)-3-dekinamid

Weitere Hinweise zur Nomenklatur im Kapitel zur Isomerie (Stereoisomerie).

4. ISOMERIE

Isomere haben immer gleiche Summenformel, unterscheiden sich aber in der Sequenz der Atome (Konstitutionsisomerie) oder in der räumlichen Anordnung (Stereoisomerie). Die Beziehung zwischen den verschiedenen Isomerieformen zeigt folgende Übersicht:

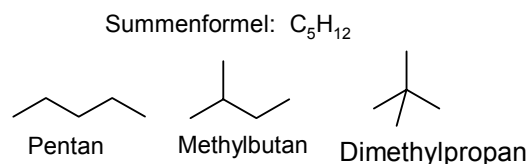


Vorerst die Definitionen der verwendeten Begriffe:

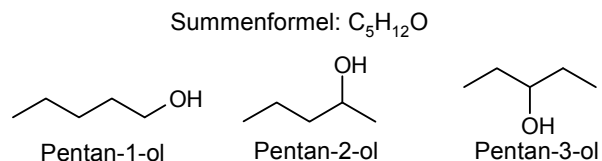
- Die **Konstitution** einer Verbindung ist die Anzahl und Art ihrer Atome sowie die Reihenfolge der Verknüpfung der Atome und die jeweilige Bindungsordnung. Eine Information über die räumliche Ausrichtung ist nicht enthalten.
- Die **Konfiguration** ist die räumliche Anordnung von Atomen oder Atomgruppen innerhalb des Moleküls bekannter Konstitution, soweit sie von Rotationen um die Einfachbindung nicht beeinflusst wird.
- Die **Konformation** ist die sich durch Rotation um Einfachbindungen ergebende exakte Anordnung von Atomen oder Atomgruppen einer Verbindung gegebener Konstitution und Konfiguration.
(es gibt naturgemäß unendlich viele Konformationen eines Moleküls; er werden aber nur diejenigen Konformationsisomere, denen man eindeutig Energieminima zuordnen kann, **Konformere** genannt)

4.a Konstitutionsisomerie

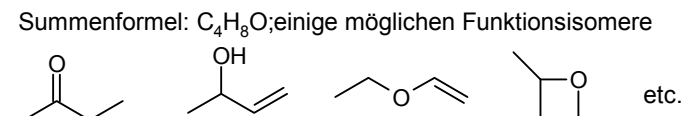
4.a.1 Gerüstisomerie



4.a.2 Stellungsisomerie



4.a.3 Funktionsisomerie



4.b Konformere

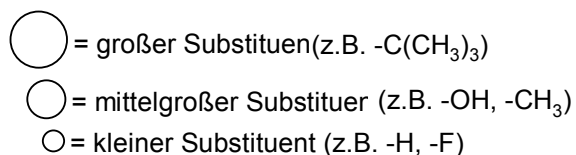
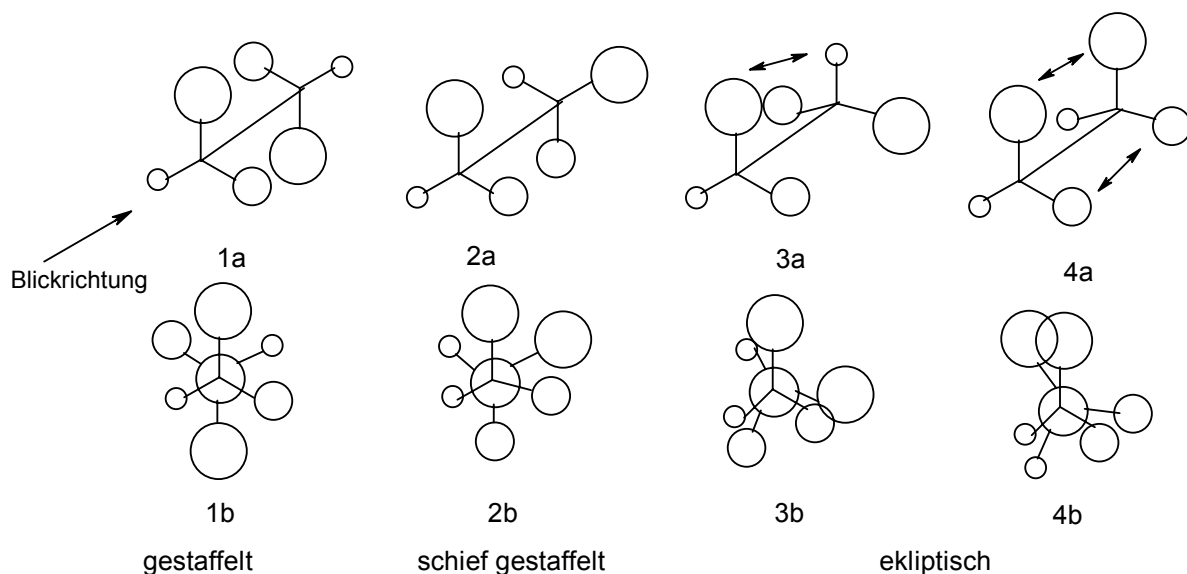
4.b.1 Konformationen bei aliphatischen Verbindungen

Konformationen sind die Folge der freien Drehbarkeit um die Einfachbindung. Im Kapitel 2 haben wir die verschiedenen Darstellungsformen für Konformere kennen gelernt (Keil-Strich-Formel, Sägebock-Formel bzw. Newman-Projektionen).

Die typischen Konformationen eines substituierten Ethans sind auf der nächsten Seite gezeigt:

Die Stabilität der Konformationen nimmt in der Reihenfolge 1 → 4 ab. Die gestaffelte Konformation wird bevorzugt, besonders wenn sehr große Substituenten vorhanden sind. Bereits weniger günstig ist eine schiefe gestaffelte Konformation (2), da sich darin große Substituenten gegenseitig behindern können. Sind nur mittelgroße Substituenten vorhanden, so kann zwischen 1 und 2 nicht mehr unterschieden werden. Dasselbe gilt bei den ekliptischen Konformeren 3 und 4. Besonders bei Anwesenheit großer Substituenten kommt es zu starken Wechselwirkungen (\leftrightarrow in 3 und 4) zwischen den gleichständigen Substituenten. Deshalb sind ekliptische Konformationen ungünstig.

Beim Butan z.B (betrachtet wird die C_2-C_3 -Bindung, die „großen“ Substituenten sind jeweils CH_3 -Gruppen, allr anderen Substituenten sind H-Atome) erfordert die Überführung des Moleküls von der stabilsten gestaffelten Konformation in die ungünstigste ekliptische Konformation einen Energiebetrag von ca. 29 kJ/mol.



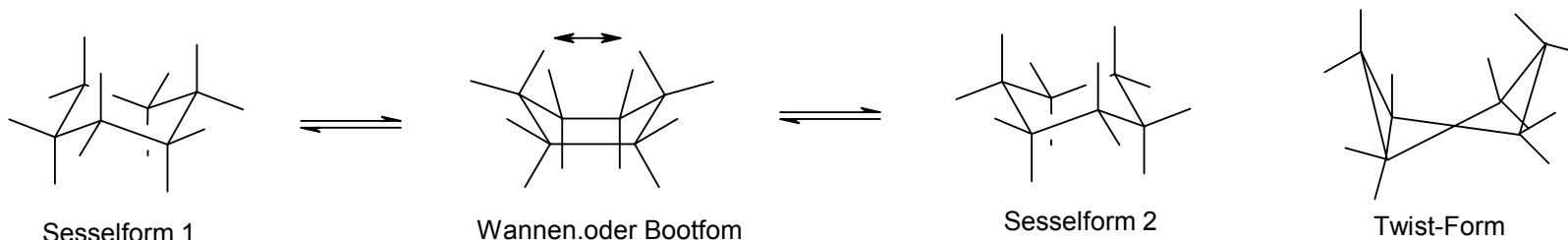
Offenkettige Moleküle liegen immer vorwiegend in einer gestaffelten Konformation vor. Bei cyclischen Verbindungen ist jedoch die Beweglichkeit reduziert.

4.b.2 Konformationen von alicyclischen Verbindungen

Cycloalkane mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen sind nicht planar und liegen in „gefalteten“ Konformationen vor. In Cyclobutan und Cyclopentan ermöglicht die Faltung dem Molekül die stabilste Konformation (mit der geringsten Deformationsenergie) anzunehmen. Das Falten erzeugt zwar zusätzlich Spannung, weil es eine geringfügige Verkleinerung der C-C-C-Winkel gegenüber dem planaren Molekül erfordert; dies wird jedoch dadurch kompensiert, dass die jeweils benachbarten H-Atome nicht exakt ekliptisch angeordnet sind.

Bei Cyclobutan ist der experimentell ermittelte Winkel 88° (gegenüber 90° für ein planares Molekül), bei Cyclopentan ist der experimentell ermittelte Wert 105° (gegenüber dem Wert von 108° für ein planares Molekül).

Sechsgliedrige Ringe zeigen ein spezielles Verhalten und wurden sehr ausführlich untersucht, weil sie in der Natur äußerst verbreitet sind. Die bekannteste und auch bevorzugte Konformation des Cyclohexans ist die Sesselform, die durch „Umklappen“ über die Boot- oder Wannenform in eine zweite Sesselform übergehen kann.

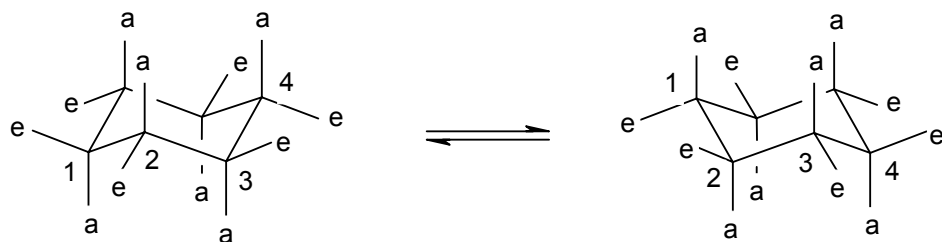


Die Sesselformen mit durchwegs schief gestaffelten H-Atomen ist die günstigste Konformation. In der Bootform sind acht H-Atome ekliptisch und zusätzlich tritt noch eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den H-Atomen in 1- und 4-Stellung auf. Die Bootform ist um etwa 38 kJ/mol weniger stabil als die Sesselform.

Die Bootform ist im Gegensatz zur Sesselform recht flexibel und kann den Spannungen durch Verdrehung des Moleküls ausweichen → Twist-Form. Die Twist-Form ist nur etwa 21 kJ/mol weniger stabil als die Sesselform.

Bei der Sesselform unterscheidet man zwei Orientierungen der zwölf Substituenten. Sechs stehen praktisch senkrecht nach oben = **axial (a)**, die anderen sechs liegen ungefähr in der Ringebene = **äquatorial (e)**.

Beim Umklappen der Sesselform 1 in Sesselform 2 vertauschen die Substituenten ihre Rollen.



Die drei axialen Wasserstoffatome, die sich jeweils auf einer Ringseite befinden, berühren einander fast (besonders gut im Kalottenmodell ersichtlich). Wenn ein axiales H-Atom durch einen größeren Substituenten (etwa eine CH₃-Gruppe) ersetzt, kommen die Atome einander noch näher. Bevorzugt wird daher die Konformation, in der der größere Substituent äquatorial steht.

Der sechsgliedrige Ring in der Sesselkonformation ist ein häufiges Strukturmerkmal organischer Verbindungen, unter anderem vieler Zuckermoleküle wie Glucose, in den ein Ringkohlenstoff durch Sauerstoff ersetzt ist. Auch dort nehmen die voluminösen Gruppen bevorzugt die äquatorialen Positionen ein.

4.c. Konfigurationsisomerie

4.c.a Stereoisomere mit mindestens einem Chiralitätszentrum

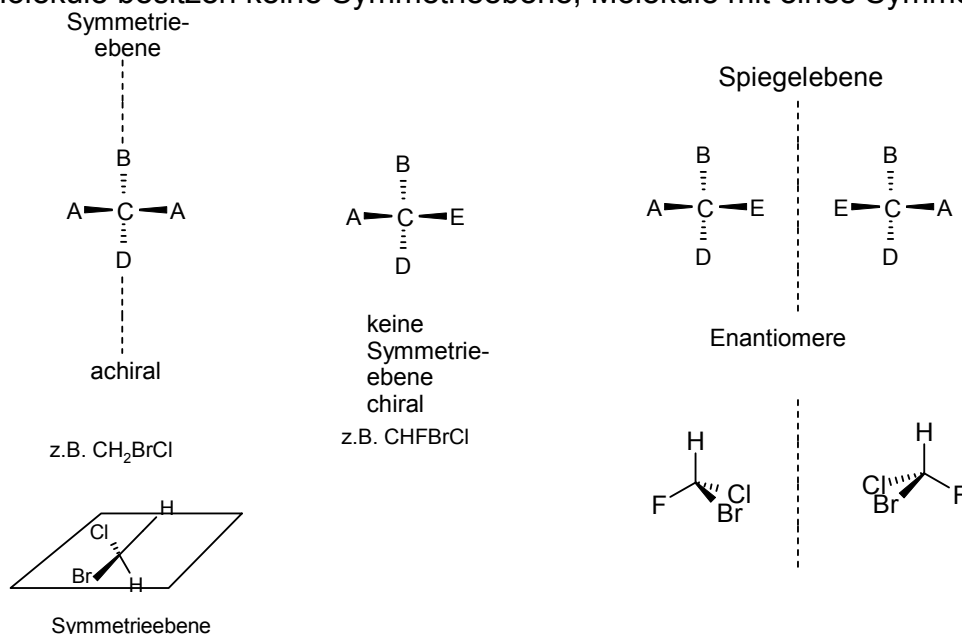
4.c.a.1 Enantiomerie (Chiralität)

Erklärung der Begriffe:

- **chiral** (gr. cheir, Hand) bedeutet "händig"; das Spiegelbild eines chiralen Moleküls kann mit dem Original nicht zur Deckung gebracht werden (das Spiegelbild eines **achiralen** Moleküls ist jedoch mit dem Original zur Deckung zu bringen und daher ident). Ein Molekül wird als chiral bezeichnet, wenn es in keiner Konformation eine Spiegelebene besitzt.
- **Enantiomere** sind zwei Moleküle, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht zur Deckung zu bringen sind. Sie besitzen "entgegengesetzte" Konfigurationen

Bedingungen und Ursachen für Chiralität:

- Das Molekül besitzt ein Chiralitätszentrum (Stereozentrum, asymmetrisches C-Atom, chirales Zentrum), d.h. das C-Atom ist mit vier verschiedenen Substituenten verknüpft (ein Chiralitätszentrum wird mit einem Stern markiert *C).
- Chirale Moleküle besitzen keine Symmetrieebene; Moleküle mit einer Symmetrieebene sind achiral.



(Für eine tieferen Einsicht in die Symmetriebetrachtungen bzw. in weitere Ursachen für Chiralität siehe Fachbücher zur Stereochemie).

Konfiguration und R/S-bzw. CIP-Nomenklatur:

Da ein Molekül mit einem Chiralitätszentrum in zwei verschiedenen stereoisomeren Formen (Konfigurationen) vorliegen kann, müssen diese eindeutig bezeichnet werden können. Wenn wir von einem bestimmten Enantiomeren sprechen, möchten wir zweckmäßig angeben können, welche Konfiguration wir meinen, ohne die Struktur zeichnen zu müssen; wir müssen die **absolute Konfiguration** bestimmen. Eine geeignete Konvention ist das R/S- oder CIP-System (CIP = Cahn-Ingold-Prelog).

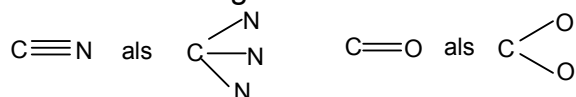
Man geht wie folgt vor:

- Die vier Substituenten am Stereozentrum werden nach Prioritäten gereiht. Reihungskriterium ist die **Ordnungszahl** des Atoms, das an das Zentrum gebunden ist. Je höher die Ordnungszahl, desto höher ist die Priorität (Rangordnung).

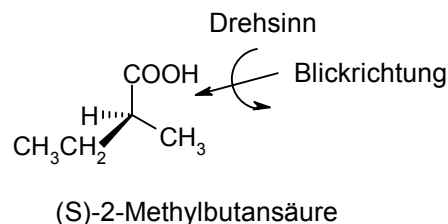
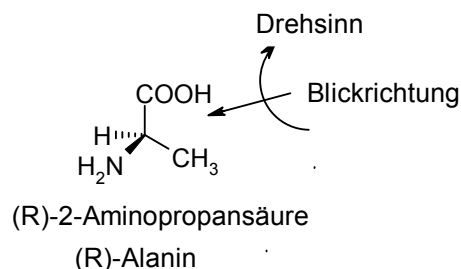
z.B. $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{H}$

hohe niedrige
Priorität Priorität

- Sind die gebundenen Atome gleichartig, so wird das jeweils nächste Atom zur Bewertung des Ranges herangezogen; z.B. $-\text{CH}_2\text{OH} > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3$
- Mehrfachbindungen werden wie die entsprechende Anzahl von Einfachbindungen behandelt.



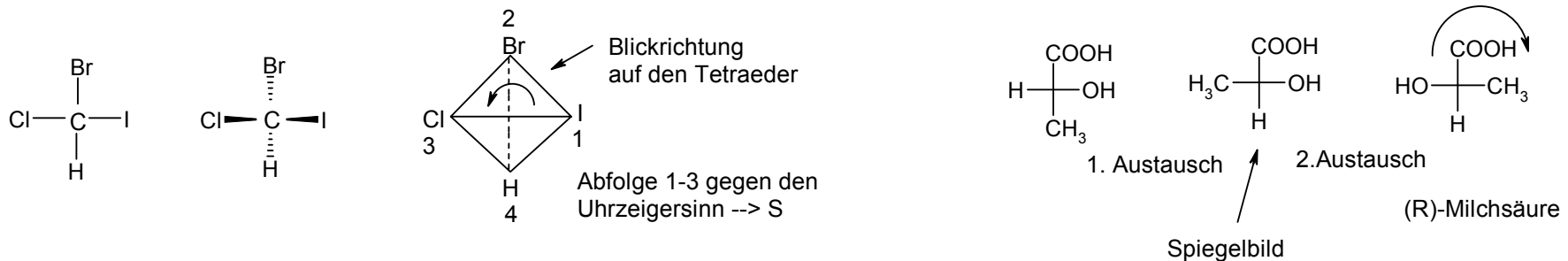
- Man betrachtet das Chiralitätszentrum so, dass der Substituent mit der niedrigsten Priorität (oft das H-Atom) vom Betrachter weggerichtet ist.
- Sind die übrigen 3 Substituenten nach fallender Reihenfolge im Uhrzeigersinn angeordnet, so wird dieser Konfiguration der Deskriptor (R)- zugewiesen (lat. rectus, richtig). Sind sie im Gegenuhrzeigersinn angeordnet, so handelt es sich um die (S)-Konfiguration (lat. sinister, links).



Sind Moleküle als Fischer-Projektionen dargestellt, so geht man wie bei der Zuordnung der absoluten Konfiguration so vor:

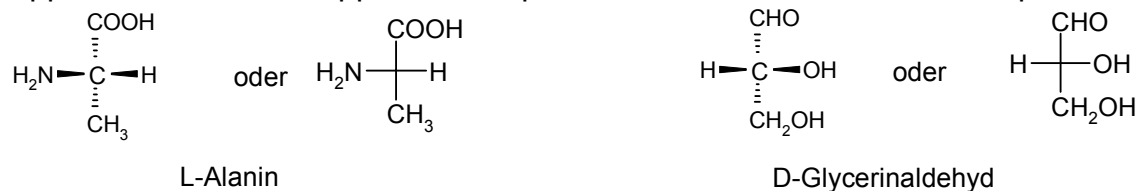
1. Fall: Substituent mit niedrigster Priorität steht unten → man blickt auf den Tetraeder und bestimmt die Abfolge der Substituenten.

2. Fall: Ist die Anordnung der Substituenten in der gezeichneten Formel nicht so, dass der Substituent mit niedrigstem Rang "unten" steht, so muss man eine **zweimalige** Vertauschung so vornehmen, dass die gewünschte Anordnung erhalten wird. (Beim ersten Tausch entsteht das Spiegelbild des Originals, beim zweiten Tausch wieder das Original.)



Vor allem bei Aminosäuren und Kohlenhydraten wird oft noch die ältere **Nomenklatur nach Fischer** verwendet. Die Deskriptoren sind D- bzw. L-. Die Regeln entsprechen denen für die Fischer-Projektionen (siehe Kapitel 2). Das Chiralitätszentrum liegt in der Zeichenebene, die C-Kette wird senkrecht gezeichnet, wobei das höchst oxidierte C-Atom oben steht. Die C-Atome neben den Stereozentrum zeigen hinter die Zeichenebene, die beiden nicht C-Substituenten liegen waagrecht und schauen vor die Zeichenebene.

Liegt nun die OH-Gruppe oder die NH₂-Gruppe rechts, spricht man von D-, steht sie links, spricht man von der L-Form.



L-Aminosäuren können, müssen aber nicht (S)-Konfiguration haben!

Physikalische und chemische Eigenschaften von Enantiomeren:

Enantiomere haben im allgemeinen gleiche chemische und physikalische Eigenschaften; wenn aber chirale Moleküle mit linearpolarisiertem Licht (einer chiralen elektromagnetischen Strahlung) in Wechselwirkung treten, so wird die Polarisationssebene vom einen Enantiomeren nach links, vom anderen um den gleichen Winkel nach rechts gedreht. Die Drehrichtungen werden mit (+) bzw. (-) angegeben und haben nichts mit der absoluten Konfiguration R/S zu tun. Man nennt diese Eigenschaft chiraler Moleküle **optische Aktivität**.

Optische Aktivitäten werden in Polarimetern gemessen, der abgelesene Drehwinkel α_λ hängt von einigen Parametern ab:

$$\alpha_\lambda = \alpha_\lambda^\circ \cdot c \cdot d$$

α_λ° ..spezifische Drehung
c.....Konzentration in g/mL
d.....Länge des Probenrohres in dm
 λWellenlänge des Lichts

Die spezifische Drehung ist ein substanzspezifische physikalische Eigenschaft.

Eine 1:1-Mischung zweier Enantiomere heißt **Racemat** und ist **nicht optisch aktiv**.

In den meisten chemischen Reaktionen verhalten sich Enantiomere völlig gleich; es gibt aber Unterschiede bei enzymkontrollierten Reaktionen, da Enzyme als Eiweißkörper selbst chirale Verbindungen darstellen (so oxidiert z.B. das Enzym Milchsäure-Dehydrogenase nur die (+)-Milchsäure zu Brenztraubensäure, nicht aber (-)-Milchsäure).

4.c.a.2 Diastereomere

Alle Stereoisomeren, die nicht Spiegelbilder sind, also nicht enantiomer zueinander sind, sind Diastereomere.

Es gibt verschiedene Gründe für die Diastereomerie, die wichtigsten werden im folgenden kurz beschrieben:

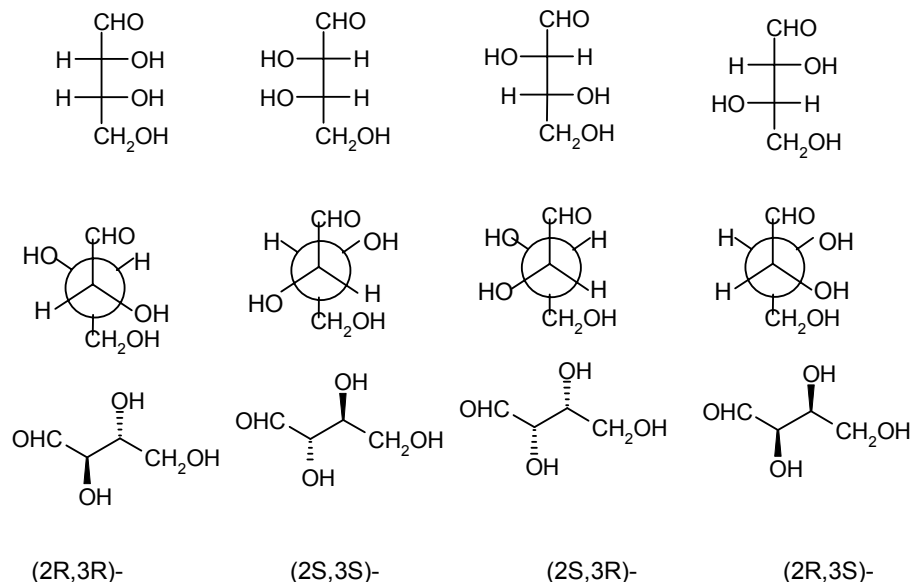
4.c.a.2.1 Aliphaten mit mehreren Chiralitätszentren

Besitzt eine organische Verbindung n asymmetrische Zentren, so gibt es 2^n Diastereomere, oder auch $2^n/2$ Enantiomerenpaare. Die Mitglieder **verschiedener** Paare sind zueinander diastereomer.

Diese 2^n Regel gilt nicht, wenn die Anzahl der Asymmetriezentren gerade ist (im einfachsten Fall 2) und das Molekül eine Symmetrieebene besitzt → **meso-Form**.

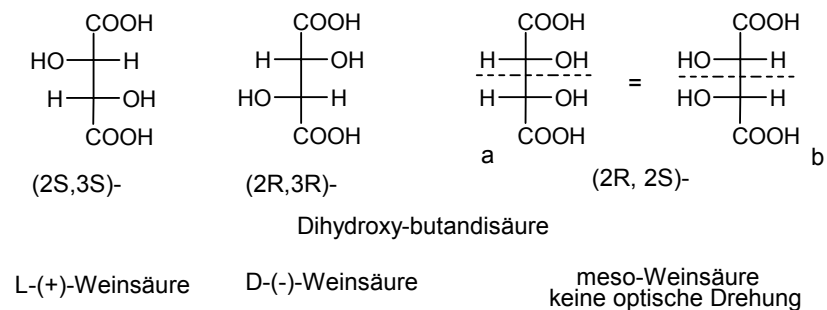
So weist z.B. die Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure) zwei Asymmetriezentren, aber nur drei Stereoisomere auf. Zwei davon sind chiral und zueinander enantiomer, die dritte ist achiral, weil sie eine Symmetrieebene besitzt und durch Drehung um 180° in der Papierebene Form a und Form b zur Deckung zu bringen sind.

Zwei unterschiedliche Asymmetriezentren:



Trihydroxybutanal

Zwei identische Asymmetriezentren



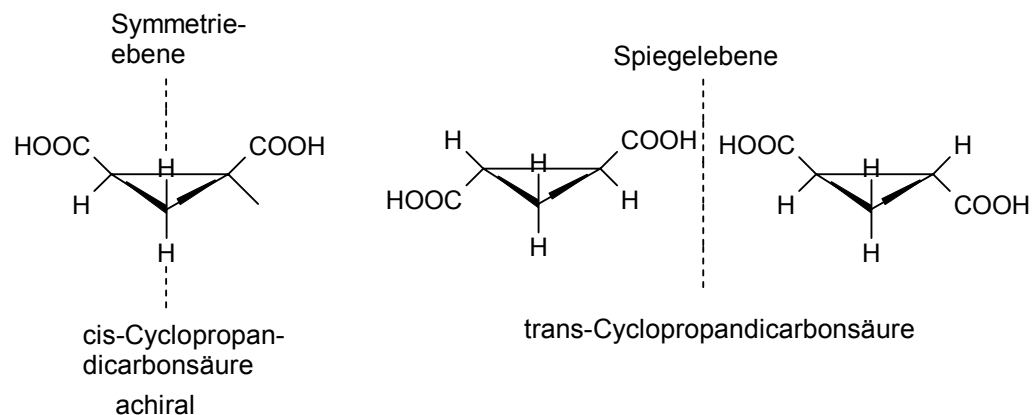
4.c.a.2.2 Mehrfachsubstituierte Cycloalkane

Trägt eine alicyclische Verbindung zwei Substituenten in verschiedenen Stellungen, so ist eine **cis/trans-Isomerie** möglich. *cis*-Konfiguration bedeutet, dass sich die beiden Substituenten auf derselben Seite der Ringebene befinden, bei der *trans*-Konfiguration liegen sie auf entgegengesetzter Seite.

Ist eines der Isomeren auch noch asymmetrisch gebaut, so kann **zusätzlich noch eine Spiegelbildisomerie** auftreten.

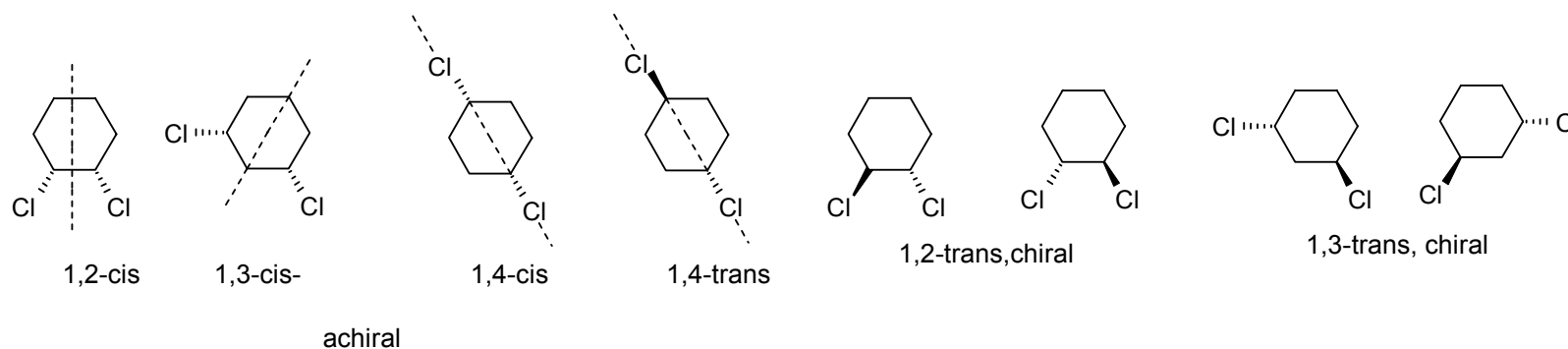
Im allgemeinen gilt, dass alle mit gleichen Gruppen substituierten **cis-Alicyclen achiral** sind, weil die nicht planaren Konformationen gewöhnlich sehr rasch racemisieren.

Trans-disubstituierte Alicyclen sind auf alle Fälle **chiral**, auch wenn es sich um gleiche Substituenten handelt.



Bei disubstituierten Cyclobutanen und Cyclopentanen sind die Verhältnisse ähnlich, es sind jedoch mehr Isomere möglich, da zwei Substituenten in diesen Verbindungen jeweils in 1,2-Stellung und in 1,3-Stellung stehen können.

Bei disubstituierten Cyclohexanen tritt optische Isomerie auf, wenn die Substituenten in 1,2-*trans* oder in 1,3-*trans*-Stellung stehen. 1,4-disubstituierte Cyclohexane sind in jedem Fall symmetrisch.



Natürlich sind die Cyclohexanringe, wie der Einfachheit halber hier dargestellt, in Wirklichkeit nicht eben gebaut. In der Sesselform besitzen:

Die **cis**-Form des 1,2-Dichlorcyclohexans (und des 1,4-Dichlorcyclohexans) ein äquatoriales und ein axiales Chloratom.

Die **trans**-Form des 1,2-Dichlorcyclohexans (und des 1,4-Dichlorcyclohexans) zwei axiale oder zwei äquatoriale Chloratome.

Die **cis**-Form des 1,3-Dichlorcyclohexans zwei axiale oder zwei äquatoriale Chloratome.

Die **trans**-Form des 1,3-Dichlorcyclohexans ein äquatoriales und ein axiales Chloratom.

Eigenschaften von Diastereomeren:

Diastereomere haben unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften und können mit den üblichen Methoden (z.B. Chromatographie, Destillation, Extraktion..) voneinander getrennt werden.

Darauf beruht auch die Trennung von Enantiomeren: Man setzt das Racemat mit einer optisch aktiven Substanz um (z.B. ein Racemat von Weinsäure mit einer optisch aktiven Base, wie Ephedrin). Es entsteht ein Diastereomerenpaar von Salzen, das dann etwa durch Kristallisation getrennt werden kann.

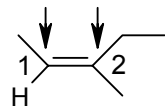
4.c.b Konfigurationsisomerie an C=C-Doppelbindungen – E/Z-Isomerie

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist nicht frei drehbar. Sind an die C-Atome der Doppelbindung unterschiedliche Atome oder Atomgruppen gebunden, so existieren 2 stereoisomere Formen (Diastereomere). Diese spezielle Form der Isomerie nennt man **E/Z-Isomerie**.

Die an jedem Ende der Doppelbindungen auftretenden Substituenten werden gemäß den CIP-Regeln nach ihrer Rangordnung klassifiziert. Kann man bei den 1. Atomen an den Doppelbindungs-C-Atomen die Zuordnung noch nicht treffen, muss man in die 2. Sphäre gehen.

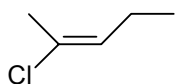
Sind die beiden Substituenten mit höherer Rangordnung auf einer Seite der Doppelbindung, so nennt man diese Konfiguration Z-Form (Z von zusammen).

Sind die beiden Substituenten mit höherer Rangordnung auf entgegengesetzter Seite, so handelt es sich um die E-Form (E von entgegen).

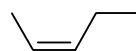


C₁: CH₃ vor H
C₂: C₂H₅ vor CH₃

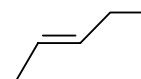
Z-3-Methylpent-2-en



E-2-Chlorpent-2-en



E-Pent-2-en



Z-Pent-2-en

5. STRUKTURAUFKLÄRUNG

Die Anzahl der organischen Verbindungen und ihre Vielfalt ist so groß, dass sich die Frage stellt, woher man eigentlich weiß, dass ein Molekül gerade die Struktur hat und keine andere. Die Strukturaufklärung ist eine relativ junge Sparte der organischen Chemie und war ursprünglich ein sehr arbeitsaufwändiges, „nasschemisches“ Verfahren. Heute werden in erster Linie spektroskopische Methoden herangezogen, die in der Regel kleine Probenmengen benötigen, schnell sind und detailliertere Strukturinformationen liefern.

Zur Ermittlung der Konstitution einer Verbindung geht man folgendermaßen vor:

5.1. Qualitative Elementaranalyse: liefert die enthaltenen Elemente (ausser Sauerstoff)

Zum Nachweis von C und H wird eine Probe mit einem Überschuss von CuO erhitzt und das entstehende CO₂ bzw. H₂O nachgewiesen. Zum Nachweise von N, S und auch Halogenen dient der Aufschluss nach Lassaign, bei dem die Substanz mit Na reduktiv aufgeschlossen wird. Dabei entsteht NaCN, Na₂S und NaX. Das NaCN wird anschließend als Berliner Blau nachgewiesen (Zusatz von Fe²⁺ und Fe³⁺), das Sulfid z.B. als PbS nachgewiesen und Halogene nach Ansäuern und Verkochen von eventuelle vorhandenem HCN und H₂S als Silbersalze gefällt. Zusätzlich kommt auch die Beilsteinprobe zur Anwendung.

5.2. Quantitative Elementaranalyse: liefert die empirische Formel

Verbrennungsanalyse: Eine bestimmte Menge einer organischen Verbindung wird zu CO₂ und H₂O verbrannt. CO₂ wird in NaOH oder Natronkalk (einer Mischung aus NaOH und CaO) aufgefangen, H₂O in wasserfreiem CaCl₂ oder auch conc. H₂SO₄. Eventuell vorhandener N liegt nach der Verbrennung als NO₂ vor, welches nach der Absorption von CO₂ und H₂O über glühendem Kupferdraht reduziert und als N₂-Gas gemessen wird.

Beispiele:

1. 0,312 g einer organischen Verbindung **A** liefert 0,946 g CO₂ und 0,484 g H₂O.

Berechnung der Masse an C (x) und H (y):
 $m(\text{CO}_2) : m(\text{C}) = 44 : 12 = 0,946 : x \rightarrow x = 0,258 \text{ g C}$
 $M(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{H}) = 18 : 2 = 0,484 : y \rightarrow y = 0,054 \text{ g H}$

Die Summe $x + y =$ Einwaage, d.h. die Verbindung enthält kein weiteres Element.

Die **prozentuelle Zusammensetzung** von **A** errechnet daraus: $0,258 \cdot 100 / 0,312 = \mathbf{82,69\% \text{ C}}$; $0,054 \cdot 100 / 0,312 = \mathbf{17,30\% \text{ H}}$.

Um die Faktoren m und n in der Formel C_mH_n zu bestimmen, muss man die Masse C (x) und die Masse H (y) auf Mol umrechnen und zueinander ins Verhältnis setzen: $0,258 / 12 : 0,054 / 1 = 0,0215 : 0,054$.

Man braucht kleine, ganze Zahlen \rightarrow man dividiert durch die kleinere der Zahlen: $0,0215 / 0,0215 : 0,054 / 0,0215 = 1 : 2,5 \rightarrow 2:5$.

Empirische Formel: (C₂H₅)_x.

2. 4,421 mg einer aus C,H,O und N bestehenden Substanz liefert bei der Verbrennungsanalyse 8,940 mg CO₂, 4,140 mg H₂O und 0,569 mL N₂ (0°C, 1 bar).

$8,940 \text{ mg CO}_2 \rightarrow 2,438 \text{ mg C}$; $4,140 \text{ mg H}_2\text{O} \rightarrow 0,460 \text{ mg H}$; 1 Mol N₂ = 28 g N₂ = 22,4 L = 22400 mL N₂. $\rightarrow 0,7113 \text{ mg N}$;

2,438 mg C + 0,460 mg H + 0,713 mg N = 3,611mg → Differenz auf 4,421 mg Einwaage → 0,810 mg O.
 Errechnen der **prozentuellen Zusammensetzung**: $2,438 \cdot 100 / 4,421 = 55,14\% \text{C}$; $0,460 \cdot 100 / 4,421 = 10,40\% \text{H}$;
 $0,7113 \cdot 100 / 4,421 = 16,09\% \text{N}$; $0,811 \cdot 100 / 4,421 = 18,34\% \text{O}$.

Empirische Formel: C:H:O:N = 55,14/12 : 10,40/1 : 18,34/16 : 16,09/14 = 4,595 : 10,40 : 1,146 : 1,149;
 Dividiert durch den kleinsten Wert als Divisor → 4,00 : 9,07 : 1 : 1

Empirische Formel : (C₄H₉ON)_x

5.3. Bestimmung der Molmasse: liefert die Summenformel

Neben den klassischen Methoden (Dampfdichtebestimmung, Gefrierpunktserniedrigung, osmotischer Druck) wird dazu heute vor allem die Massenspektroskopie verwendet (s.u.)

5.4. Aufklärung der Struktur auf „nasschemische“ Art:

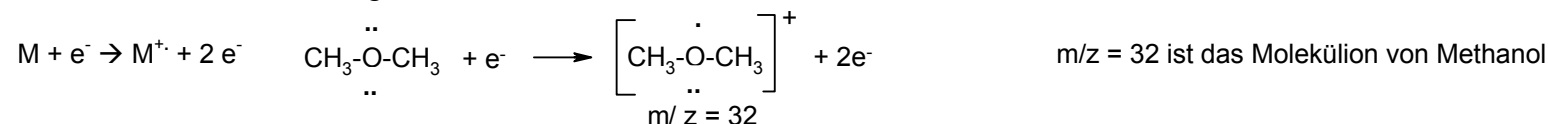
Bestimmung der funktionellen Gruppen (siehe rosa Skriptum, rosa Blatt bzw. Hinweise in der Tabellen auf Seite 3 und 4).

Überführen der Verbindung in einem oder mehreren Schritten in eine Verbindung bekannter Struktur; Vergleich der physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Schmelzpunkt, Dichte, Brechungsindex, optische Drehung) der beiden Verbindungen.

Sehr arbeitsintensiv. Heute daher selten. Seit den 1940er Jahren spektroskopische Methoden immer mehr verbessert.

5.5. Spektroskopische Methoden

5.5.1 Massenspektrometrie: keine „klassische“ spektroskopische Methode, weil keine Übergänge zwischen Energiezuständen beteiligt. Ein Massenspektrometer überführt Moleküle in Ionen, sortiert sie nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis (m/z) und bestimmt die relative Anzahl jedes auftretenden Ions. Eine kleine Substanzprobe wird in eine Hochvakuumkammer geschleust, verdampft und mit energiereichen (schnellen) Elektronen beschossen. Die auftreffenden Elektronen schlagen ein e⁻ aus dem Molekül und ein **Radikalkation** entsteht, das sog. **Molekülion M⁺**.



Der Molekülstrahl tritt anschließend zwischen den Polen eines starken Magneten hindurch und wird abgelenkt. Das Maß der Ablenkung hängt von der Ionenmasse ab. Da die Masse von M⁺ im Wesentlichen der Molekülmasse M entspricht, **können Massenspektrometer zur Bestimmung relativer Molekülmassen genutzt werden.**

(Neben dem M⁺ -Signal tritt auch immer ein (M+1)⁺ -Signal auf; das ¹³C-Iso-top hat eine natürlich Häufigkeit von ca. 1,1%; die Intensität des (M+1)⁺ -Signals im Vergleich zum M⁺ -Signal beträgt daher ca. 1,1% der Anzahl der C-Atome im Molekül).

Sehr aufschlussreich sind die Isotopensignale von Cl- und Br-hältigen Verbindungen (Isotopenverhältnis $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3:1$; $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 1:1$). Ein Monochloralkan liefert daher **zwei** Molekülionen, die um 2 Masseneinheiten differieren und ein Intensitätsverhältnis 3:1 aufweisen, ein Monobromalkan ebenfalls **zwei** Molekülionen, deren Intensitätsverhältnis jedoch 1:1 ist.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br} \rightarrow m/z = 136, m/z = 138$ (Verhältnis 1:1); $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} \rightarrow m/z = 92, m/z = 94$ (Verhältnis 3:1).

Wenn die Elektronenstöße energiereich genug sind, erzeugen sie auch kleinere Bruchstücke (**Fragmente, Tochterionen**), von denen einige ionisiert sind und ebenfalls in Abhängigkeit von ihrem m/z -Verhältnis abgelenkt werden. Die Fragmentierungswege hängen von der Struktur des Molekülions ab. Die Interpretation dieser Fragmentierungsmuster kann daher wichtige Informationen über die Molekülstruktur liefern.

z.B. MS von C_4H_{10} liefert neben dem M^+ – Signal (man gebraucht auch das engl. Wort „peak“) bei $m/z = 58$ zwei Fragmentionen bei $m/z = 13$ bzw. $m/z = 15$, aber keine bei $m/z = 14$ bzw. $m/z = 29$. die Struktur muss daher $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ sein und nicht $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

5.5.2 IR-Spektroskopie:

Vorerst einige Grundlagen der Spektroskopie: $E = h \cdot \nu$, Energie des Lichtes ist direkt proportional zu seiner Frequenz ν , h ist die Planck'sche Konstante (auch Planck'sches Wirkungsquantum). Da $c = \lambda \cdot \nu \rightarrow E = h \cdot c / \lambda$, d.h. Energie des Lichtes ist umgekehrt proportional der Wellenlänge λ .

Moleküle können verschiedene Energieniveaus (z.B. Schwingungszustände, Elektronen in verschiedenen Orbitalen) einnehmen. Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen sind gequantelt, d.h. Bindungen können z.B. nur mit bestimmten Frequenzen gestreckt oder verdreht werden und Elektronen können nur zw. Orbitalen mit definierten Energiedifferenzen hin und her springen. Diese Energieunterschiede $E_2 - E_1$ bzw. Frequenzunterschiede $\nu = E_2 - E_1 / h$ messen wir in Form unterschiedlicher Arten von Spektren.

Durch Absorption von infrarotem Licht ändern sich die Schwingungen in einem Molekül. Kovalente Bindungen werden gedehnt (Streckschwingungen) oder um Bindungswinkel gedreht = „deformiert“ (Deformationsschwingungen). Die entsprechenden Absorptionsbanden treten in scharf begrenzten Wellenlängenbereichen auf, je nach **Bindungsstärke** und **Masse der gebundenen Atome**. Die IR-Spektroskopie eignet sich daher vor allem zum Nachweis von Bindungstypen (funktionellen Gruppen) in einem Molekül. IR-Frequenzen werden in der Regel als Wellenzahl angegeben, definiert als Anzahl der Schwingungen pro cm, (Messbereich 4000 bis 600 cm^{-1}). Die **charakteristischen Banden funktioneller Gruppen erscheinen unabhängig von der genauen Molekülstruktur stets im selben Bereich**.

Beispiel: Wie unterscheidet man IR-spektroskopisch zwischen den isomeren Strukturen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$?

Man sucht charakteristische IR-Banden der Verbindungsklassen aus Tabellen (siehe nächste Seite);

Benzylalkohol zeigt eine OH-Streckschwingung im Bereich $3200\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$, der isomere Ether nicht.

Wichtige IR-Streckschwingungsfrequenzen:

Bindungsart	Gruppe	Verbindungs-kategorie	Frequenzbereich cm^{-1}
Einfachbindungen zu H	C-H	Alkane, Alkene, Alkine	2850-3330
	O-H	Alkohole, Phenole	3500-3700 (frei) 3200-3500 (H-Brücken)
Doppelbindungen	C=C	Carbonsäuren	2500-3000
	C=O	Alkene	1600-1680
Dreifachbindungen	C≡C	Aldehyde, Ketone, Ester, Säuren	1650-1780
	C≡N	Alkine	2100-2260
		Nitrile	2200-2400

Deformationsschwingungen werden durch Licht niedrigerer Frequenz angeregt. Die entsprechenden Absorptionsbanden erscheinen als kompliziertes Muster in einem Bereich zw. 1500 und 600 cm^{-1} und werden normalerweise nicht einzeln interpretiert. Das **Muster** ist aber **für eine bestimmte Verbindung charakteristisch („Fingerprint“-Bereich)**.

5.5.3 UV-VIS-Spektroskopie (Wellenlänge 200-400 nm für den ultravioletten Bereich = UV, 400-800 nm für den sichtbaren Bereich = VIS)

Ein **UV-VIS-Spektrum** zeichnet **Elektronenübergänge** auf, Elektronensprünge aus besetzten Molekülorbitalen in unbesetzte mit höherer Energie. Die Intensität einer Absorptionsbande lässt sich quantitativ durch den **molaren Extinktionskoeffizienten** ϵ_λ ausdrücken. Nach dem **Lambert-Beer'schen Gesetz** ist die Extinktion E_λ ($=\log I_0/I$, d.h. Logarithmus der Intensität des eingestrahlt Lichts zur Intensität des von der Probe durchgelassenen Lichtes) der Konzentration der Probe direkt proportional: $E_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$, wobei c die Konzentration im $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und d die Küvettendicke in cm ist.

Das UV-Spektrum der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ zeigt eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$ ($\epsilon_\lambda = 12600 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) für die C=C-Doppelbindung und eine bei $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ ($\epsilon_\lambda = 78 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) für die C=O-Bindung.

UV-VIS-Spektren werden insbesondere zum Nachweis von konjugierten Systemen verwendet. Im Allgemeinen absorbieren Moleküle ohne Doppelbindungen und mit nur einer Doppelbindung nicht im UV-VIS-Bereich. Konjugierte Systeme absorbieren in dieser Region. Je ausgedehnter das konjugierte System, desto größer ist die Wellenlänge des Absorptionsmaximums.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$,	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\lambda_{\text{max}} = 287 \text{ nm}$	β -Carotin (orange) $\lambda_{\text{max}} = 497 \text{ nm}$ (11 konjC=C)
--	--	--	---

5.5.4 NMR-Spektroskopie (Magnetische Kernresonanzspektroskopie, engl. nuclear magnetic resonance)

Bei der Kernresonanzspektroskopie nützt man den Umstand, dass nicht nur Elektronen, sondern auch gewisse Atomkerne einen von Null verschiedenen Spin, den *Kernspin* haben (zu diesen gehören u.a. die Kerne der Nuklide ^1H und ^{13}C). Bringt man eine Probe einer Verbindung in ein starkes, homogenes Magnetfeld, dann verhalten sich diese Kerne wie winzige Magnete und richten sich im Magnetfeld aus. Die Kernspins besetzen dann ein niedriges Energieniveau. Stört man das System der ausgerichteten Kernspins durch Einstrahlung elektromagnetischer Energie im *Radiowellenbereich* (Wellenlänge 0,5 – 5 m), dann können die Kernspins, etwa durch Umklappen im Magnetfeld auf ein höheres Energieniveau angehoben werden. Für einen bestimmten Kern hängt die dazu erforderliche Energie im wesentlichen von der Stärke des äußeren Magnetfeldes ab. Heute verwendet Messgeräte haben magnetische Felder im Bereich von 1,4 bis 14 Tesla (zum Vergleich: Erdmagnetfeld ca. 0,0007 Tesla). Bei diesen Feldstärken muss zur Anregung von ^1H -Kernen elektromagnetische Energie mit einer Frequenz von 60 bis 600 MHz eingestrahlt werden.

In einem geringen Maße hängt die erforderliche Energie auch von der Umgebung im Molekül ab, in der sich der Kern befindet. Mit Hilfe dieser Abhängigkeit kann man Informationen über die Struktur der untersuchten Verbindung erhalten.

Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums (=Protonenresonanz-Spektrums; ^1H -Kerne werden in diesem Zusammenhang häufig eigentlich unkorrekt Protonen genannt)

Die Probe (gelöst in einem LM ohne ^1H -Kerne, wie CCl_4 , CDCl_3 etc. + der Referenzsubstanz TMS = Tetramethylsilan) wird in einem dünnen Glasröhrchen in die Mitte einer Hochfrequenzspule zwischen die Pole eines starken Magneten gebracht. Die Kerne orientieren sich sofort parallel oder antiparallel zum Feld. Über die Hochfrequenzspule kann eine kontinuierlich steigende Energie an die Kerne angelegt werden. Entspricht die eingestrahlte Energie exakt der Energiedifferenz zwischen dem energieärmeren und dem energiereicheren Spinzustand, wird sie von den Kernen absorbiert (d.h. Kerne befinden sich in *Resonanz* mit der Strahlung, daher die Bezeichnung *magnetische Kernresonanz*). Aufgetragen wird die von der Probe absorbierte Energie als Funktion der über die Hochfrequenzspule angelegten Frequenz \rightarrow NMR-Spektrum

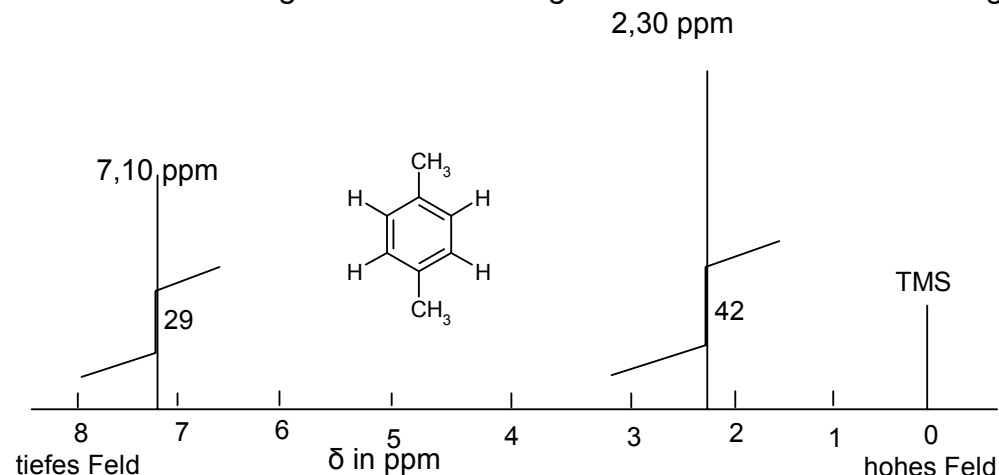
Zur Interpretation von NMR-Spektren berücksichtigt man im Wesentlichen die chemische Verschiebung, die Signalflächenintegrale und, falls es sich um Signalgruppen handelt, die Aufspaltung in mehrere Linien, die sog. Spin-Spin-Kopplungen. Die drei Punkte werden im Folgenden näher erörtert.

5.5.4.a Chemische Verschiebung

Es ist üblich, die **Frequenz** der eingestrahlten Energie in **ppm** (parts per million, d.h. in Einheiten von 10^{-6}) des absoluten Betrages aufzutragen (d.h. bei einer Einstrahlungsfrequenz von 200 MHz entspricht 1 ppm 200 Hz). Das hat den Vorteil, dass die Zahlenwerte von der Magnetfeldstärke des verwendeten Spektrometers unabhängig werden.

Auf dieser Skala wählt man den **Nullpunkt** willkürlich bei der (relativ hohen) Resonanzfrequenz der Protonen in TMS (12 Methylwasserstoffe, alle gleichwertig). Der **Nullpunkt** liegt am rechten Ende der Skala bei **hoher Frequenz** und **hohem Feld**. Die Resonanzfrequenzen der Protonen der untersuchten Verbindungen erscheinen dann, als so genannte **chemische Verschiebungen δ in ppm** (relativ zu TMS) von rechts nach links, obwohl die Frequenz selbst wie üblich von links nach rechts zunimmt (die Ordinate bleibt ohne Bezeichnung).

! Die chemische Verschiebung eines ^1H -NMR-Signals wird als Wert von δ bezogen auf TMS angegeben !



Im Spektrum von 1,4-Dimethylbenzen beobachten wir zwei „Arten“ von wie können wir sie unterscheiden?

5.5.4.b Signalflächen –Integrationlinie

Fläche unter jedem Signal wird durch Integration ermittelt. Die **Signalfläche** ist direkt proportional zur Anzahl der ^1H -Kerne (Integrationslinien werden vom Gerät ermittelt und direkt mit ausgedruckt). Im obigen Beispiel ist das Verhältnis 42:29 = ca. 3:2 (bzw. bei bekannter Summenformel 6:4). Das erlaubt die Zuordnung des Signals bei $\delta = 2,30$ ppm den Methylprotonen, des Signals bei $\delta = 7,10$ ppm den gleichwertigen aromatischen Protonen.

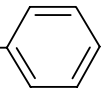
Es gibt Tabellen mit den typischen chemischen Verschiebungen von Protonen gegenüber TMS (siehe einschlägige Bücher zur Spektroskopie).

Es gibt aber ein paar allgemein gültige Faktoren, die die chemische Verschiebung beeinflussen:

a) wichtig ist die EN der Atome oder Atomgruppen in der unmittelbaren Umgebung zum Proton; **elektronenziehende** Gruppen (wie Halogene oder Sauerstoff) verursachen im Allgemeinen eine **Tieffeld-Verschiebung**.

Begründung: Die Elektronendichte der ^1H -Kerne wird z.B. durch die Cl-Atome herabgesetzt; er wird durch die Cl-Atome „entschirmt“, er klappt daher schon bei niedrigerer Frequenz um.

b) π -Elektronen beeinflussen die Verschiebung;

	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{CHCl}_2$	$-\text{C}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{C}$	$\text{H}-$ 
ppm	bei 0,9	bei 3,7	bei 5,8	bei 1,2-1,35	bei 4,6-5,0	bei 6,6-8,0

5.5.4.c Spin-Spin-Kopplung

Viele Verbindungen liefern Spektren, die nicht nur einzelne Signale (Singulets), sondern komplizierte Signalmuster (Multipletts) für die verschiedenen Arten von Protonen enthalten. Wir sollten für das Spektrum von Diethylether ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 2 Linien (peaks) im Verhältnis 3:2 erhalten ($\delta=0,9$ ppm, $\delta=3,5$ ppm). Die beiden Signale sind aber keine Singulets:

Signal bei $\delta=0,9$ ppm ist ein Triplett (aufgespalten in 3 Signale), das Signal bei $\delta=3,5$ ppm ist ein Quartett.

Man spricht von **Spin-Spin-Kopplung**: ^1H -Kern „fühlt“ zusätzlich zum äußeren Magnetfeld auch die schwachen Felder der benachbarten ^1H -Kerne. Diese winzigen Felder „stören“ das magnetische Feld des Kerners, dessen Signal wir beobachten.

Wie erfolgt die Aufspaltung?

Die (n+1)-Regel: Hat ein ^1H -Kern n ^1H -Nachbarn unterschiedlicher chemischer Verschiebung, so spaltet sein Signal in (n+1) Signale auf.

^1H -Kerne, die zur gegenseitigen Aufspaltung der Signale führen, sind gekoppelt. Das Ausmaß der Aufspaltung (d.h. wie weit die Linien der Multipletts auseinander sind) wird durch die Kopplungskonstante J angegeben. (Näheres siehe Lehrbücher zur Spektroskopie).

Zusammenfassung der ^1H -NMR-Spektroskopie:

- Aus der **Zahl der Signale** und deren chemischer **Verschiebung** → **verschiedene Arten chem. verschiedener ^1H -Kerne**
- Aus der **Integration** → **Anzahl der ^1H -Kerne bestimmter Sorte**
- Aus dem **Spin-Spin-Kopplungsmuster** → **Zahl der nächsten ^1H -Nachbarn** einer bestimmten Sorte von ^1H -Kernen.

5.5.4.d ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Unterschiede zur ^1H -NMR liegen darin, dass sich die chem. Verschiebungen über einen größeren Bereich erstrecken (0 – 200 ppm, auch gemessen gegen TMS) und wegen der geringen Häufigkeit von ^{13}C gewöhnlich keine Spin-Spin-Kopplungen zu ^{13}C -Kernen auftreten. Hingegen treten Kopplungen zu den ^1H -Kernen auf.

Man kennt daher 2 Arten von Spektren. Gezeigt am Beispiel Butan-2-ol: $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

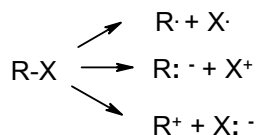
- Protonen-entkoppeltes Spektrum: 4 scharfe Singulets, C_2 (mit der OH-Gruppe) bei tiefstem Feld ($\delta=70$ ppm)
- Protonengekoppeltes Spektrum: C_1 → Quartett; C_2 → Dublett; C_3 → Triplett; C_4 → Quartett.

6. REAKTIONSTYPEN UND REAKTIONSMECHANISMEN

6.1. Grundbegriffe organischer Reaktionen

6.1.a Trennung und Bildung von Bindungen

Bei chemischen Reaktionen werden Bindungen gelöst und neu geknüpft. Es ist daher bei vielen Reaktionen der erste Schritt eine Bindungsspaltung (Dissoziation). Die Spaltung kann auf zwei Arten erfolgen:



a) Homolytische Spaltung: Das bindende Elektronenpaar wird „in der Mitte“ geteilt: es entstehen Bruchstücke mit ungepaarten Elektronen, so genannte **Radikale**.

(Radikale sind sehr reaktiv, entstehen oft unter Einfluss von Licht, in der Gasphase oder in unpolaren Lösungsmitteln)

b) Heterolytische Spaltung: Das bindende Elektronenpaar bleibt bei der Spaltung bei einem Bruchstück. Es entsteht ein **Ionenpaar**.

(Ionen entstehen eher in polaren Lösungsmitteln, weil Stabilisation durch Solvataion möglich)

Der zweite Schritt (die Bindungsbildung) ist dann entweder die Umkehr eines jeden dieser Vorgänge oder erfolgt durch Angriff eines zuerst gebildeten Radikals oder Ions auf ein anderes Teilchen:

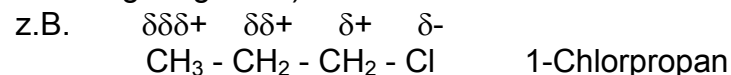


Trägt das Kohlenstoffatom eine positive Ladung, so spricht man von einem **Carbokation**, einem **Carbenium-Ion** (sehr wichtige Zwischenstufen bei org. Reaktionen; planar, weil C-Atom sp^2 -hybridisiert); hat eine Elektronenlücke und ist daher stark **elektrophil**.

Trägt das Kohlenstoffatom eine negative Ladung, spricht man von einem **Carbanion** (pyramidal gebaut, freies e-Paar bildet die „Spitze“ der Pyramide); trägt ein freies Elektronenpaar und ist daher stark **nucleophil**.

6.1.b Faktoren, die die Elektronendichte in Bindungen und an einzelnen Atomen bestimmen

- Induktiver Effekt (I-Effekt):** beruht auf der unterschiedlichen EN der an einer Bindung beteiligten Atome, also der Polarisierung einer Bindung. Es entstehen im Molekül Stellen erhöhter oder verminderter Elektronendichte (am C_1 wird z.B. ein OH^- bevorzugt angreifen).



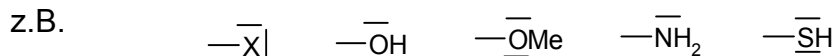
Man erkennt, dass die weiteren C-Atome auch polarisiert werden, die Wirkung nimmt allerdings sehr rasch ab.

Die meisten Substituenten zeigen wie Cl einen $-I$ -Effekt (d.h. elektronenanziehenden Effekt), weil sie elektronegativer als C sind. Ausnahmen: Alkylgruppen zeigen einen schwachen $+I$ -Effekt.

Alle induktiven Effekte beeinflussen die Elektronenverteilung in Molekülen mit σ -Bindungen. Sie beruhen auf einer permanenten Polarisierung der Moleküle, sie machen sich daher in physikalischen Eigenschaften, z.B. Dipolmomenten oder Säure/Basen-Stärke bemerkbar (siehe dort).

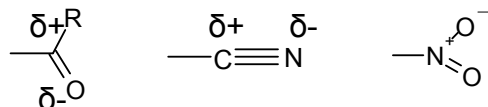
- **Mesomerer (=konjugativer) Effekt (M-Effekt):** darunter versteht man die Beeinflussung der Elektronendichte in ungesättigten und besonders in konjugierten (z.B. aromatischen) Systemen. Durch Substituenten wird die Elektronendichte im π -Elektronensystem verändert.

Substituenten mit **+M-Effekt: erhöhen die Elektronendichte**, weisen immer freie Elektronenpaare auf.



Substituenten mit negativem mesomeren Effekt (**-M-Effekt**): **verringern die Elektronendichte**; weisen eine polarisierte Doppel- oder Dreifachbindung auf, die ihrerseits wieder mit dem π -Elektronensystem des Moleküls in Konjugation steht.

z.B.



Auch mesomere Effekte rufen eine permanente Polarisierung der Moleküle hervor, können sich aber, wenn durchlaufend Konjugation vorhanden, über weite Distanzen ausbreiten.

(Zum Einfluss von M-Effekten auf die Säure/Basen-Stärke bzw. bei der aromatischen Substitution siehe dort)

6.1.c Klassifizierung der Reagenzien

- **Elektrophile Reagenzien:** Kationen oder Moleküle mit einer Elektronenlücke oder zumindest Elektronenmangel. z.B. H^+ , H_3O^+ , NO_2^+ , NO^+ , R_3C^+ , SO_3 , CO_2 , BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , Br_2 (als Br^+), O_3
Greifen Positionen des Substrats mit hoher Elektronendichte an.
- **Nucleophile Reagenzien:** Anionen oder Moleküle mit einem freien Elektronenpaar oder mit einem Elektronenüberschuss. z.B. H^- , BH_4^- , OH^- , OR^- , SR^- , CN^- , Hal^- , H_2O , R_3N , RMgX , auch Alkene und Aromaten mit ihrem π -Elektronensystem.
Greifen Positionen des Substrats mit niedriger Elektronendichte an.

Beachte: nach der Säure/Basen-Theorie von Lewis ist eine Säure ein Elektronenpaar-Akzeptor; entspricht einem Elektrophil; eine Base ist ein Elektronenpaar-Donator, also ein Nucleophil. Elektrophile können u.U. aber auch Oxidationsmittel, Nucleophile als Reduktionsmittel aufgefasst werden.

6.2 Die Stärke von Säuren und Basen:

Säure-Basen-Theorie nach **Brönsted**: Säure = *Protonendonator*, Base = *Protonenakzeptor*, Säure-Basen-Reaktion = Protolyse. Protolysen laufen in wässriger Lösung ab; ein Maß für die *Säurestärke* ist der **pK_a**- (oder pK_s)-Wert., für die Basenstärke der pK_B-Wert, bzw. der pK_a-Wert der korrespondierenden Säure.

6.2.1 Protonensäuren HA: (als LM wird nur H₂O betrachtet)

Die **Acidität** einer organischen Säure HA kann beeinflusst werden

- durch die EN von A: z.B. *Methanol*, CH₃O-H pK_a = 16, *Methan*, CH₃-H pK_a = 43.
- durch Faktoren, die das Anion A⁻ relativ zu HA stabilisieren: *Phenol*, C₆H₅O-H pK_a = 9,95; *Ameisensäure*, HCOO-H pK_a = 3,77. Das Phenolat-Ion ist durch Mesomerie stabilisiert, ein Alkoholat-Ion nicht; das Carboxylat-Ion -COO⁻ ist auch durch Mesomerie stabilisiert, wobei hier zwei energiegeliche Grenzstrukturen gebildet werden, was besonders günstig ist.
- Substitution im organischen Rest
 1. *substituierte aliphatische Carbonsäuren*:
+I-Effekt: CH₃COOH pK_a = 4,76 (HCOO-H pK_a = 3,77); weitere Alkylierung wenig Einfluss: CH₃(CH₂)₃COOH pK_a = 4,86
-I-Effekt bei Halogenen: FCH₂COOH pK_a = 2,57; ClCH₂COOH pK_a = 2,86; Cl₂CHCOOH pK_a = 1,25; Cl₃CCOOH pK_a = 0,65.
 2. bei *Phenolen* und *aromatischen Carbonsäuren* wird die Acidität durch Substituenten mit -I-Effekt erhöht, wobei der Einfluss bei o-Substitution am stärksten, bei m-Substitution am schwächsten ist. Alkylgruppen (+I-Effekt) haben nur geringen schwächenden Einfluss.

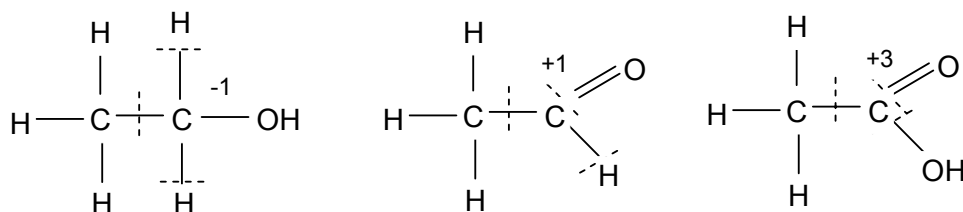
6.2.2 Organische Basen:

1. *aliphatische Amine*: Man betrachte die Basenstärke (angegeben in pK_a-Werten der korrespondierenden Säuren) der folgenden Reihe: NH₃ (9,25) → CH₃NH (10,64) → (CH₃)₂NH (10,77) → (CH₃)₃N (9,80).
Wie erwartet, führt die Einführung einer Methylgruppe in NH₃ zur Erhöhung der Basizität, die Einführung einer zweiten Methylgruppe erhöht die Basizität nochmals, bei Einführung einer dritten Methylgruppe nimmt die Basizität aber wieder ab. Der Grund liegt darin, dass die Ammonium-Kationen, die im wässrigen Milieu durch Anlagerung eines H⁺-Ions entstehen, im Wasser hydratisiert werden müssen. Das gelingt beim tertiären Amin am schlechtesten, weil bei (CH₃)₃NH⁺ nur ein H für H-Brücken zur Verfügung steht.
2. *Amide*: Die Einführung einer R-CO-Gruppe in NH₃ schwächt die Basizität stark: Amide sind praktisch (z.B. CH₃CO-NH₂ pK_a = 0,5).
3. *Aromatische Amine*: C₆H₅NH₂ ist eine sehr schwache Base (pK_a = 4,62). Das einsame Elektronenpaar des N kann beim Anilin mit dem π-Elektronensystem des Aromaten in Wechselwirkung treten und steht daher für die Protonierung schlecht zur Verfügung. Im Anilinium-Kation, C₆H₅NH₃⁺ ist das e-Paar in der dritten NH-Bindung fixiert und nicht mehr zur Konjugation fähig.

6.3. Redox-Reaktionen

6.3.1 Oxidationszahlen: In organischen Verbindungen besitzen die C-Atome zumeist unterschiedliche Oxidationszahlen. Es ist daher zweckmäßig, die Oxidationszahl anhand der Strukturformel zu bestimmen. In der Regel ist es ausreichend, nur die Oxidationszahl des C-Atoms mit der funktionellen Gruppe zu bestimmen.

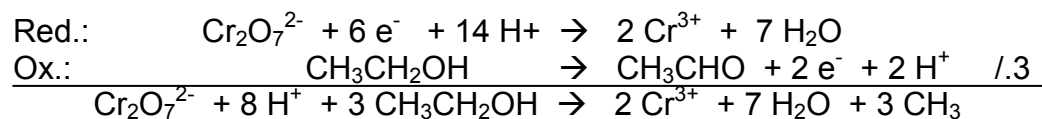
z.B. Oxidationszahlen von Ethanol, Ethanal und Ethansäure:



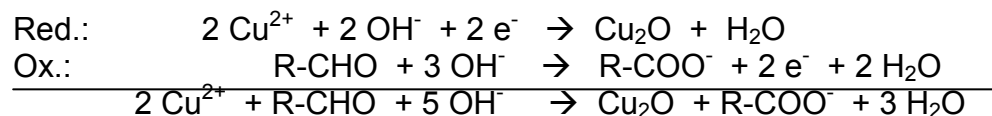
Bestimmung der Oxidationszahl:

Die Bindungselektronenpaare werden zur Gänze dem elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet. Dann wird die Differenz der Elektronenzahl zum ungeladenen Zustand ermittelt (C ungeladen: 4 Elektronen)

Redox-Gleichungen werden dann nach dem üblichen Schema erstellt, z.B. für die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden, gezeigt am Beispiel der Oxidation von Ethanol mit K₂Cr₂O₇/H₂SO₄:



Ein weiteres wichtiges Beispiel ist die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren, gezeigt an der Reaktion mit Fehling-Reagens (CuSO₄/NaOH):



Oxidationsreaktionen sind in der organischen Chemie häufig Dehydrierungsreaktionen, d.h. Wasserstoff wird aus dem Substrat entfernt. Daneben können auch C-C-Bindungen oxidativ gespalten werden.

Wichtige Oxidationsmittel: Cr₂O₇²⁻/H⁺, CrO₃, KMnO₄, HNO₃, O₃

Reduktion bedeutet in der organischen Chemie oft die Aufnahme von Wasserstoff.

Wichtige Reduktionsmittel: H₂/Katalysator, NaBH₄, LiAlH₄, Zn/HCl,

6.4 Reaktionsmechanismen

Die Reaktionen organischer Verbindungen lassen sich im Wesentlichen in die folgenden vier **Reaktionstypen** gliedern:

1. Substitutionsreaktionen
2. Additionsreaktionen
3. Eliminierungsreaktionen
4. Umlagerungen

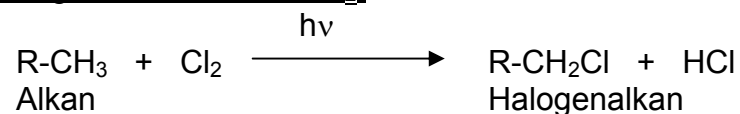
Viele organische Reaktionen verlaufen aber nicht eindeutig. Neben dem Hauptprodukt entstehen eine Reihe von Nebenprodukten. Ziel des Chemikers ist es, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass das gewünschte Produkt in möglichst großer Ausbeute entsteht. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen ist es notwendig, den Reaktionsablauf, also den **Reaktionsmechanismus** möglichst genau zu kennen. Dazu sind Überlegungen zur Energetik, Kinetik und auch Stereochemie nötig, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Aber aus den Reaktionstypen (Substitution, Addition, Eliminierung und Umlagerung) und der Art der angreifenden Teilchen (Radikale, elektrophile und nucleophile Teilchen) ergeben sich eine Reihe von Reaktionsmechanismen, von denen die wichtigsten hier behandelt werden.

6.4.1 Substitutionsreaktionen

6.4.1.a Die radikalische Substitution S_R

Radikalische Substitutionsreaktionen gehören - neben der Verbrennung - zu den wichtigsten Reaktionen der Alkane. Die Halogenierung von Alkanen läuft nach dem S_R -Mechanismus ab.

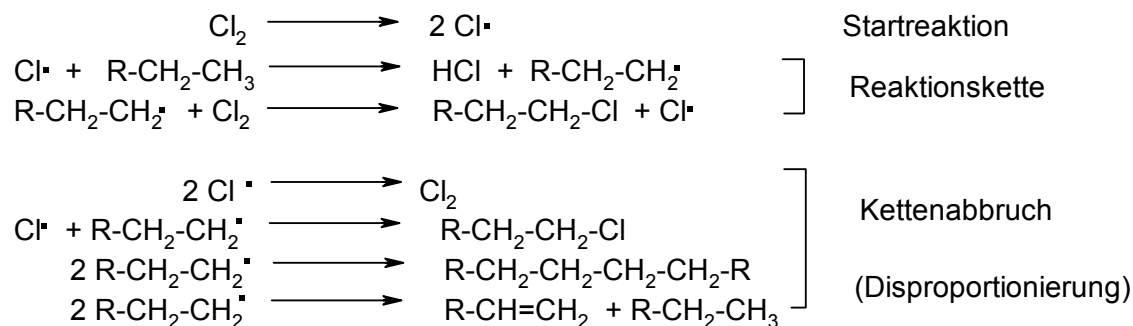
Photochlorierung von Alkanen mit Cl_2 :



Die Reaktion verläuft als Kettenreaktion und wird mit UV-Licht gestartet, wobei zwei Chlor-Radikale entstehen (Startreaktion). Ein Chlor-Radikal ist sehr reaktionsfreudig und entreißt dem Alkanmolekül ein H-Atom, es entsteht HCl und einem Alkyl-radikal. Das kann nur deshalb geschehen, weil die Bindung zwischen H und Cl etwas fester ist als zwischen C und H. Die Reaktion ist also schwach exotherm. Das Alkyl-Radikal reagiert in der Folge mit einem weiteren Cl_2 -Molekül zum Halogenalkan und einem weiteren Cl-Radikal. Dieser Schritt ist stark exotherm, weil eine starke Cl-C-Bindung gebildet und eine schwache Cl-Cl-Bindung aufgebrochen wird. Fast die gesamte Energie der Chlorierung wird in diesem Schritt frei.

Das im 2. Schritt gebildete Cl-Radikal reagiert nun wieder mit einem Alkan-Molekül wie in der 1. Reaktion usw. Die zwei Schritte nennt man die Radikalkette. Solche Radikalketten sind nur dann mit nennenswerter Geschwindigkeit möglich, wenn jeder Kettenschritt für sich freiwillig und rasch genug abläuft.

Erst wenn diese Reaktionskette einige hundert- bis tausendmal abgelaufen ist, kommt es zum Kettenabbruch. Dieser tritt ein, wenn der unwahrscheinliche Fall des Aufeinandertreffens zweier Radikale eintritt. So werden zwei Ketten abgebrochen. Wann dies eintritt, ist eine statistische Frage. Die Wahrscheinlichkeit hängt von der Radikalkonzentration ab. Bei dauernder UV-Bestrahlung gibt es genügend Startschritte, um die Wirkung der Abbruchschritte zu kompensieren.

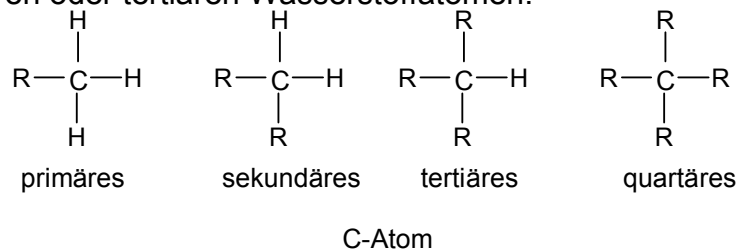


Die Produkte der Chlorierung sind je nach Chlorkonzentration verschieden stark chlorierte Alkane, weil natürlich die Monochlorprodukte auch weiter chloriert werden können.

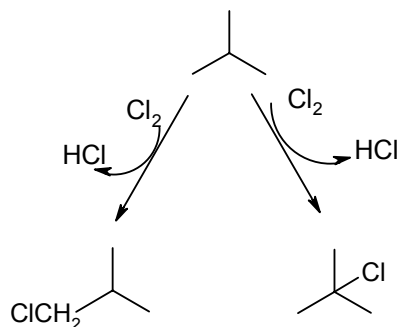
Von technischer Bedeutung ist die Chlorierung von Methan, die bei geringer Chlorkonzentration hauptsächlich Chlormethan und Dichlormethan, bei hoher Chlorkonzentration Tri- und Tetrachlormethan liefert. Die Produkte werden durch Destillation getrennt.

Wird ein Kohlenwasserstoff chloriert, dessen Wasserstoffatome nicht alle gleichwertig sind, so ist die Anzahl der möglichen Produkte größer und die Produktverteilung entspricht nicht mehr der Statistik.

Man unterscheidet zwischen Wasserstoffatomen, die an primäre, sekundäre oder tertiäre C-Atome gebunden sind, man spricht von primären, sekundären oder tertiären Wasserstoffatomen:



Wir betrachten die Chlorierung von Methylpropan:



Methylpropan besitzt 9 primäre und 1 tertiäres H-Atom. Bei Monochlorierung können 2 verschiedene Produkte entstehen; deren Häufigkeit entspricht aber nicht dem statistischen Verhältnis 9:1, sondern das 2-Chlormethylpropan wird bevorzugt (statt 10% entstehen 36%). Ursache: die C-H-Bindung zum tertiären C-Atom ist am schwächsten, zum primären am stärksten.

Reaktivität bei radikalischer Substitution ist somit *tertiär > sekundär > primär*, dasselbe gilt auch für die **Stabilität der Radikale**: *tertiär > sekundär > primär*.

Man nennt eine Umsetzung **regioselektiv**; wenn bevorzugt eine ganz bestimmte C-H-Bindung substituiert wird.

Noch reaktiver als tertiäre C-H-Bindungen sind C-H-Bindungen neben Doppelbindungen bzw. neben aromatischen Ringen. Toluol wird sehr leicht nach S_R zu $C_6H_5CH_2Cl$ (Benzylchlorid) umgesetzt.

Halogenierung mit anderen Halogenen:

Fluorierungen sind stark exotherme Reaktionen und lassen sich kaum kontrollieren (der 1. Schritt der Reaktionskette ist durch die starke H-F-Bindung sehr exotherm und rasch), es werden auch C-C-Bindungen gespalten.

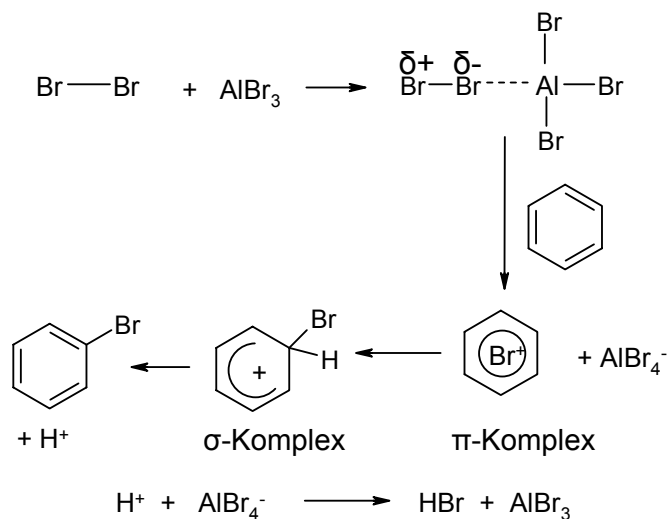
Bromierungen verlaufen sehr regioselektiv, d.h. es entsteht bevorzugt das Isomere, bei dem ein tertiäres H-Atom substituiert wird. Die Ursache liegt darin, dass der 1. Schritt der Reaktionskette schwach endotherm ist, und zwar umso mehr, je instabiler das gebildete Alkyl-Radikal ist.

6.4.1.b Die elektrophile Substitution S_E

Die elektrophile Substitution ist die wichtigste Reaktion der Aromaten. Die hohe Elektronendichte der π -Elektronen ermöglicht vor allem den Angriff elektrophiler Teilchen.

Die S_E -Reaktion soll am Beispiel der Bromierung näher erklärt werden:

Br_2 ist zwar unpolar, aufgrund seiner Größe aber leicht polarisierbar. Die Polarisierung wird durch eine Lewis-Säure (wasserfreies $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$ oder auch Fe, das mit dem Br_2 $FeBr_3$ bildet) als Katalysator besonders stark, weil die Lewis-Säure koordinativ an Br_2 bindet und es somit zu einem starken Elektrophil macht. Das positive Ende des Brom-Moleküls geht mit den π -Elektronen des Aromaten eine Verbindung ein, die man π -Komplex nennt. Dabei wird die Bindung im Brom-Molekül heterolytisch gespalten. Das zweite Brom-Atom des Br_2 -Moleküls bleibt als Br^- an das $AlBr_3$ gebunden:



Der π -Komplex zwischen Benzen und Br^+ wandelt sich im nächsten Schritt zu einem σ -Komplex um, das Br^+ übernimmt 2 der π -Elektronen und bindet sich damit mit einer σ -Bindung an den Ring. Für kurze Zeit ist das aromatische System gestört, die positive Ladung ist im Benzenkern delokalisiert.

Um das stabile aromatische System wieder herzustellen, wird nun ein H^+ von dem C-Atom abgespalten, an das das Brom gebunden wurde. Die 2 Bindungselektronen des Wasserstoffs ergänzen die π -Elektronenzahl wieder auf 6. Das abgespaltene H^+ bildet mit AlBr_4^- wieder AlBr_3 zurück.

Die Bildung des σ -Komplexes über den π -Komplex ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die Abspaltung von H^+ (dies erfolgt genau genommen wieder über einen π -Komplex) zum Endprodukt ist energetisch stark begünstigt und erfolgt relativ schnell (die Bildung eines Additionsproduktes aus dem σ -Komplex durch Anlagerung von Br^- wie bei der elektrophilen Addition wäre um 110 kJ/mol ungünstiger).

Beispiele für elektrophile Substitutionen:

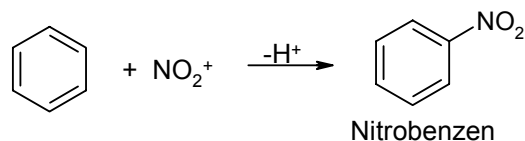
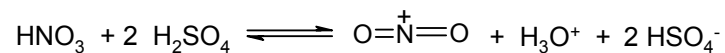
1. Halogenierung:

Neben der Bromierung ist mit Katalysatoren wie etwa AlCl_3 auch die Chlorierung möglich.

Direkte Fluorierungen und Iodierungen lassen sich nicht durchführen (nur über Diazoniumsalze)

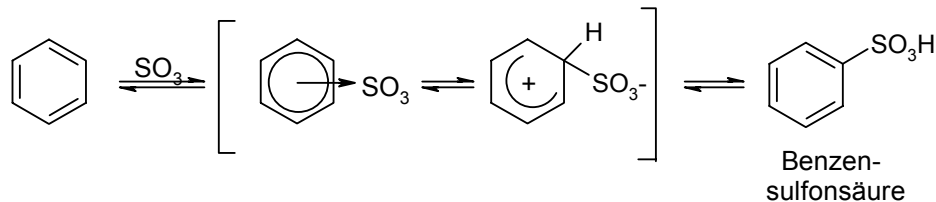
2. Nitrierung:

Aromatische Nitroverbindungen sind wichtige Ausgangsstoffe für die Farbstoff-, Sprengstoff- und Arzneimittelindustrie. Die Reaktion wird mit Nitriersäure (Mischung aus konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4) durchgeführt. Das elektrophile Teilchen ist das NO_2^+ -Ion (Nitryl- oder Nitronium-Ion):



3. Sulfonierung:

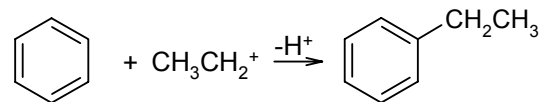
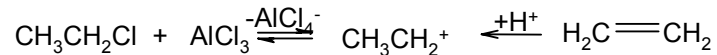
Aromatische Sulfonsäuren sind Zwischenprodukte für Farbstoffe sowie für Waschmittel und Arzneimittel. Oft hat die Einführung einer $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe den Zweck, eine Verbindung in ihr wasserlösliches Na-Salz zu überführen. Als elektrophiles Teilchen dient das SO_3 -Molekül (eine Lewis-Säure), das in rauchender Schwefelsäure enthalten ist.



Die Sulfonierung ist im Gegensatz zu anderen S_{E} -Reaktionen reversibel, d.h. die SO_3H -Gruppe ist auch eine gute Abgangsgruppe und so lässt sich Benzenesulfonsäure mit verd. H_2SO_4 wieder spalten. (Setzt man Benzenesulfonsäure mit NaOH um, so entsteht Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

4. Friedel-Crafts-Alkylierung:

Einführung einer Alkyl-Gruppe in Aromaten; elektrophiles Teilchen ist ein **Carbokation**, das aus einem Halogenalkan und einer Lewis-Säure wie AlCl_3 entsteht. Die Reaktion wird hauptsächlich zur Einführung von Methyl- und Ethyl-Gruppen verwendet, weil es bei länger-kettigen Alkyl-Kationen oft zu Umlagerungen kommt und in der Folge Isomerengemische entstehen. Zum Carbokation kann man auch durch Protonierung eines Alkens kommen.



5. Friedel-Crafts-Acylierung:

Elektrophiles Teilchen ist hier ein Acyl-Kation, das aus einem Carbonsäurederivat, einem Säurehalogenid oder einem Anhydrid mit AlCl_3 entsteht. Die Friedel-Crafts-Acylierung ist eine wichtige **Methode zur Herstellung von aromatischen Ketonen**.



6. Mehrfachsubstitutionen bei S_E -Reaktionen:

Bereits vorhandene Substituenten im Ring beeinflussen sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Position (=Eintrittsstelle) des neuen Substituenten.

a) Betrachtungen zur Reaktionsgeschwindigkeit - aktivierende und desaktivierende Gruppen:

Gruppen mit +I-Effekt bzw. +M-Effekt erhöhen die Elektronendichte im Ring und daher auch die Reaktivität des Aromaten → **aktivierende Gruppen**; die Reaktionsgeschwindigkeit wird so erhöht, dass die Reaktion oft bei einer Monosubstitution schwer anzuhalten ist

Gruppen, die die Elektronendichte im π -Elektronensystem des Aromaten verringern (haben -I-Effekt oder -M-Effekt), wirken **desaktivierend**. Eine Zweitsubstitution ist in diesen Fällen nur unter schärferen Reaktionsbedingungen möglich.

b) Betrachtung der Eintrittsstelle des Zweitsubstituenten:

Es gibt drei Möglichkeiten: **ortho (o)**-, **meta (m)** oder **para(p)**, d.h. in 1,2 oder 1,3 oder 1,4-Stellung des Aromaten.

Verantwortlich für die dirigierende Wirkung des Erstsubstituenten sind die M-Effekte.

Allgemein gilt:

Gruppen mit +M-Effekte dirigieren in o- und p-Stellung. Es entsteht immer ein Gemisch, wobei die p-Stellung aus sterischen Gründen meist einen höheren Anteil als 1/3 hat. Sehr große Gruppen können auch fast ausschließlich in p-Stellung gehen.

- **aktivierende o/p-dirigierende Erstsubstituenten**

-O⁻, -NH₂, -NH-R, -NR₂, -OH, -O-R, -NH-CO-R, -O-COR, -Alkylgruppen;

Gruppen mit -M-Effekt desaktivieren hauptsächlich die o- und p-Stelle. Die m-Stelle ist fast nicht desaktiviert. Die Zweitsubstitution tritt daher in die **m-Stelle** ein.

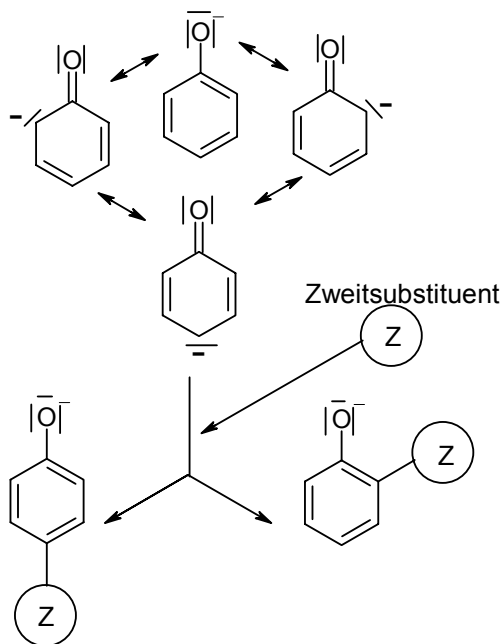
- **desaktivierende m-dirigierende**

-NH₃⁺, -NR₃⁺, -COOR, -COOH, -CHO, -CO-R, -NO₂, -SO₃H

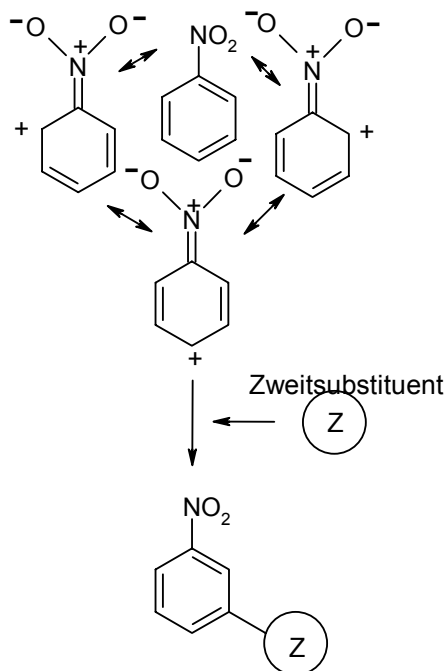
- **desaktivierend o/p-dirigierend**

-Halogen (starker -I-Effekt → desaktivierend, schwächerer +M-Effekt hebt desaktivierende Wirkung für die o/p-Stellung wieder etwas auf)

Die Abbildung auf der nächsten Seite erklärt die Effekte am Beispiel des Phenolat-Ions bzw. des Nitrobenzen.

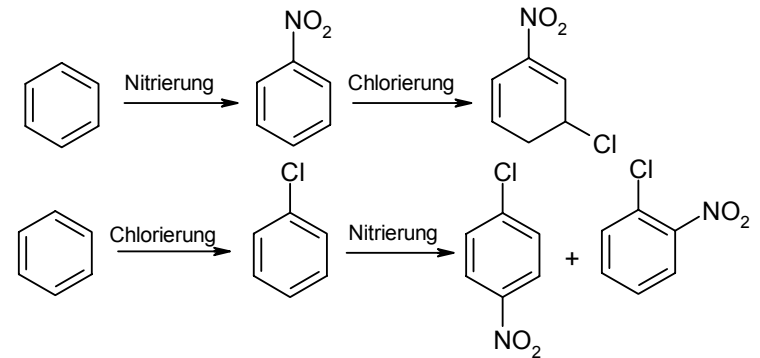


Phenolat-Ionen wirken aktivierend und o/p-dirigierend



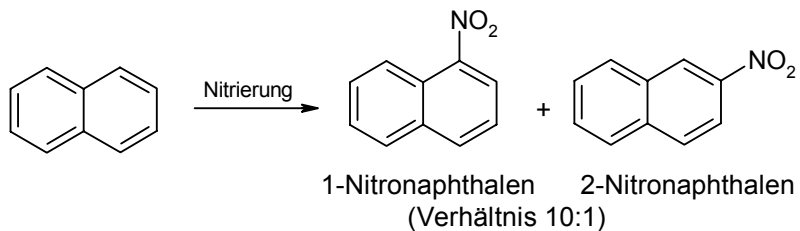
Nitrogruppen wirken desaktivierend und m-dirigierend

Wie an den Beispielen der Chlornitrobenzene ersichtlich ist, sind bei der Syntheseplanung die dirigierenden Wirkungen der Substituenten für die Reihenfolge der Schritte von Bedeutung.



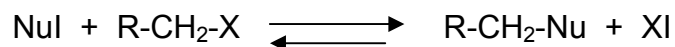
7. Substitutionen an kondensierten Aromaten:

Die Substitution an **Naphthalen** erfolgt meist unter etwas mildereren Bedingungen als bei Benzen (das mesomere System ist nicht mehr so "perfekt") und bevorzugt am C1 (=α-Stellung):



6.4.1.c Die nucleophile Substitution S_N

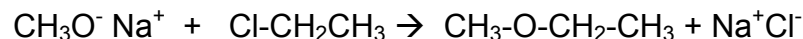
Die nucleophile Substitutions-Reaktion ist eine der am besten untersuchten Reaktionen der organischen Chemie. Ein nucleophiler Reaktionspartner NuI verdrängt einen Substituenten XI (Abgangsgruppe, "leaving group", nucleofuge Gruppe) und liefert dabei das für die C-Nu-Bindung erforderliche Elektronenpaar.



Auf welcher Seite bei dieser Reaktion das Gleichgewicht liegt, hängt von der Nucleophilie der Teilchen ab. Das stärkere Nucleophil verdrängt im Allgemeinen das schwächere aus dem organischen Molekül.

Vereinfachte Faustregel: Starke Basen sind im Allgemeinen starke Nucleophile, daher schlechte Abgangsgruppen.

z. B. $-O-CH_3$ verdrängt die schwächere Base $-Cl$ (Ethersynthese nach Williamson):



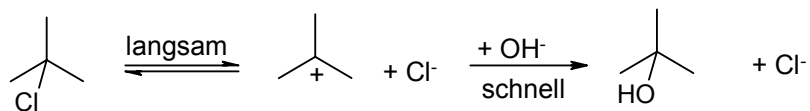
$-OR$ und $-OH$ sind schlechte Abgangsgruppen (weil stark basisch); man kann aber Alkohole und Ether zur Reaktion nach S_N zwingen, indem man in stark saurer Lösung arbeitet: es erfolgt Protonierung am Sauerstoff und die Abgangsgruppen sind dann die schwachen Basen $R-OH$ bzw. H_2O .

Man unterscheidet hinsichtlich des Reaktionsmechanismus 2 Fälle:

- die monomolekulare nucleophile Substitution, die im Idealfall nach 1. Ordnung verläuft (S_N1)
- die bimolekulare nucleophile Substitution, die im Idealfall eine Reaktion 2. Ordnung ist (S_N2)

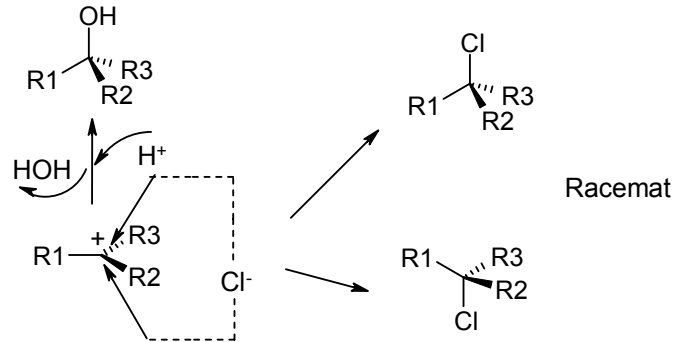
a) Der S_N1 -Mechanismus:

Typische Substrate sind *tertiäre* Halogenalkane:



Die Reaktion verläuft **monomolekular**; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Übergang des 4-bindigen, sp^3 -hybridisierten C-Atoms in das dreibindige, ebene **Carbenium-Ion** (sp^2 -hybridisiert), wobei die Abgangsgruppe abgespalten wird. Der Reaktionspartner OH^- ist dabei nicht beteiligt; man erhält ein **Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung** (näheres siehe Kinetik).

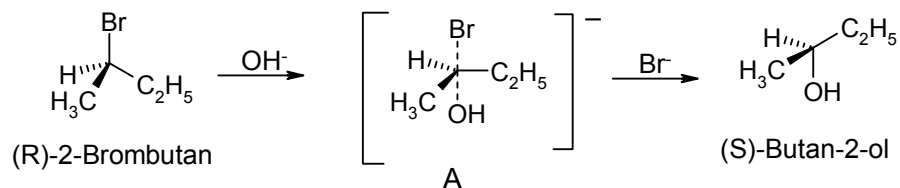
Die Bildung eines planaren Carbenium-Ions hat Folgen für die Umsetzung von **chiralen** Ausgangsverbindungen: Der Angriff des Nucleophils kann auf das ebene Carbenium-Ion von beiden Seiten mit derselben Wahrscheinlichkeit angegriffen werden → es entstehen **racemische Gemische**.



b) Der S_N2 -Mechanismus:

Der Angriff des Nucleophils, die **Bindungsbildung und das Lösen der Bindung** und somit die Abspaltung der Abgangsgruppe erfolgen **synchron**. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des **Übergangszustandes A**, d.h. der Angriff des Nucleophils auf das Substrat. Es handelt sich um eine **bimolekulare Reaktion** (beide Reaktionspartner sind beteiligt), es gilt das **Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung**.

Die S_N2 - Reaktion soll an einer chiralen Verbindung gezeigt werden:



Der nucleophile Partner (OH^-) nähert sich dem Molekül von der dem Substituenten (Br^-) gegenüberliegenden Seite. Im Übergangszustand A befinden sich OH-Gruppe und Br-Atom auf einer Geraden.

In der Abbildung wird deutlich, dass bei chiralen Molekülen, die eine S_N2 -Reaktion eingehen, die Konfiguration umgekehrt wird = **Walden Umkehr**; man spricht von **Inversion** der Konfiguration (Vergleich: "Umklappen eines Regenschirms")

Bevorzugte Reaktionspartner für S_N2 -Reaktionen sind primäre C-Atome.

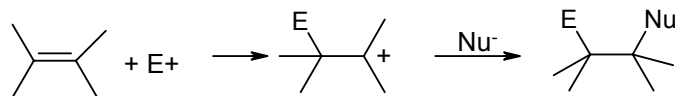
Bei sekundären C-Atomen kann der Mechanismus durch die Reaktionsbedingungen nach S_N1 oder S_N2 gedrängt werden.

6.4.2 Additionsreaktionen

Sind die Hauptreaktionen ungesättigter Verbindungen (Alkene, Alkine, aber auch Additionen an C=O und C≡N); elektrophile Teilchen sind besonders zum Angriff auf Mehrfachbindungen (π -Elektronen) geeignet. Daher laufen Additionen normalerweise nach einem elektrophilen Mechanismus ab.

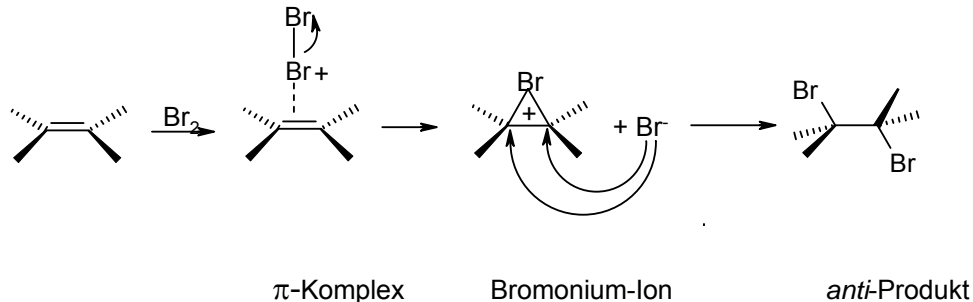
6.4.2.a Die elektrophile Addition A_E

Sie läuft immer nach einem zweistufigen Mechanismus ab; im ersten Schritt kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Elektrophil E und dem π -Elektronensystem der Mehrfachbindung, wobei in der Folge aus dem π -Komplex ein σ -Komplex entsteht. Das entstandene Carbenium-Ion reagiert dann mit einem Nucleophil (Nu) zum Produkt:



Addition von symmetrischen Molekülen:

Als Beispiel sei die **Bromierung von Alkenen** gezeigt (Nachweis von Doppelbindungen mit Bromwasser). Sie läuft ähnlich wie die elektrophile Substitution an Aromaten, nur benötigt man keinen Katalysator.



Die Bildung des Bromonium-Ions ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

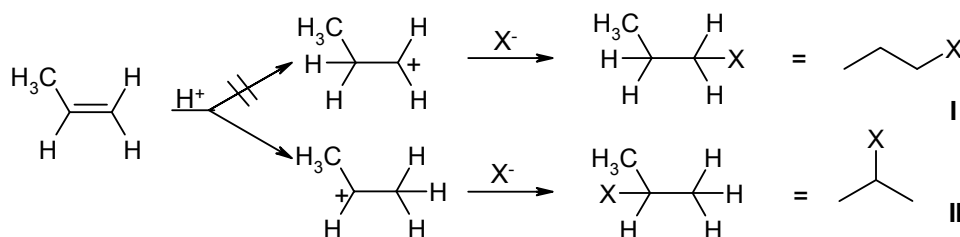
Der Angriff des Br^- -Ions erfolgt rasch und von der dem Brom gegenüber liegenden Seite. Die Addition erfolgt stereospezifisch *anti*. Bei symmetrischen Alkenen ist der Angriff an beiden Seiten gleich wahrscheinlich, bei unsymmetrischen Alkenen erfolgt der Angriff des Nucleophils bevorzugt an der sterisch weniger gehinderten Position des Bromonium-Ions.

Addition unsymmetrischer Moleküle:

Bei der Addition unsymmetrischer Verbindungen (z.B. H-X, H₂O) an ein Alken können prinzipiell zwei Produkte (I und II) entstehen. Experimentell stellt man fest, dass ausschließlich II gebildet wird. Der Grund ist in der **Stabilität des Carbenium-Ions** zu suchen: das sekundäre Carbenium-Ion ist stabiler als das primäre.

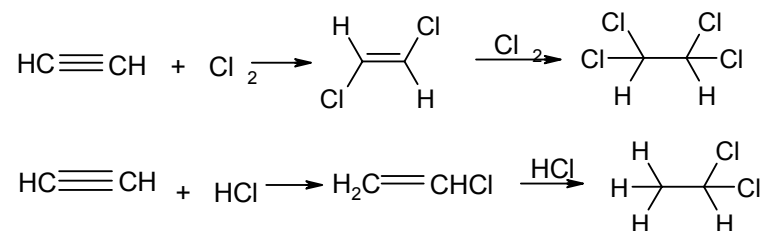
Allgemein gilt: Bei der Addition einer unsymmetrischen Verbindung addiert sich der elektrophile Teil des Reagenz so, dass das stabilste Carbenium-Ion bildet.

= **Regel von Markownikow**: "Bei Addition von HX wandert das H-Atom an das C-Atom, das die meisten H-Atome trägt".

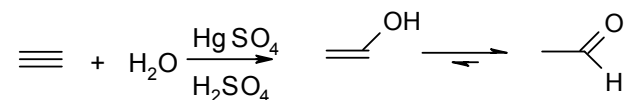


Additionen an Alkine:

Die Addition von Br₂ oder Cl₂ an Ethin führt stufenweise über (*E*)-1,2-Di-chlorethen zu 1,1,2,2-Tetrachlor-ethan. Die Addition von HCl an Ethin führt über Vinylchlorid (=Chlorethen) zum 1,1-Dichlorethan.

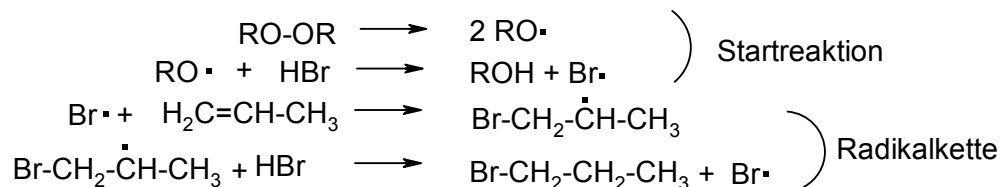


Alkine sind gegenüber elektrophilen Reaktionen etwas weniger reaktionsfähig Für die Anlagerung von H₂O benötigt man einen Katalysator (meist Hg-Salze); dabei entsteht aus Ethin Vinylalkohol (=Ethenol), der aber instabil ist und sich spontan zu Ethanal umlagert:



6.4.2.b Die radikalische Addition A_R

Bei Anwesenheit von **Peroxiden** addiert HBr an Alkene zu einem **Anti-Markownikow-Produkt**. Die Reaktion verläuft nach einem **radikalischen Mechanismus** als Kettenreaktion. Der Grund liegt in der **höheren Stabilität des sekundären Alkylradikals**. Die Reaktion verläuft gut in unpolaren Lösungsmitteln und gut nur mit HBr.



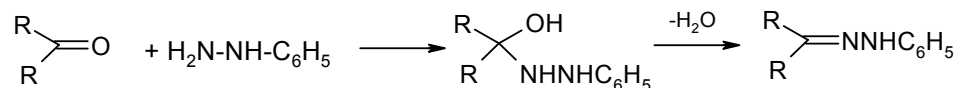
6.4.2.c Die nucleophile Addition A_N

Die Doppelbindung kann auch nucleophil angegriffen werden, wenn elektronenanziehende Substituenten (wie z.B. -COR, COOR, -CN, -NO₂) vorhanden sind. Diese speziellen Reaktionen (wie z.B. die Michael-Addition können hier nicht näher besprochen werden und es sei auf spezielle organische Lehrbücher verwiesen).

Hingegen ist die nucleophile Additionsreaktion bei C=O-Gruppen eine gängige Reaktion. Die CO-Bindung ist stark polarisiert und das C-Atom daher auch für einen Angriff eines nucleophilen Teilchens bereit. Auf diese Art können aus Aldehyden und Ketonen Halbacetale, Halbketale, Cyanhydrine oder auch Sulfit-Addukte gebildet werden.



Auch die Derivate des Ammoniaks können an C=O-Gruppen nucleophil addiert werden, meist erfolgt aber dann eine Eliminierung von H₂O, so dass das Carbonylsauerstoffatom durch einen nucleophilen Resr ersetzt worden ist:
z.B. Bildung eines Phenylhydrazons:



6.4.2.d Polymerisation

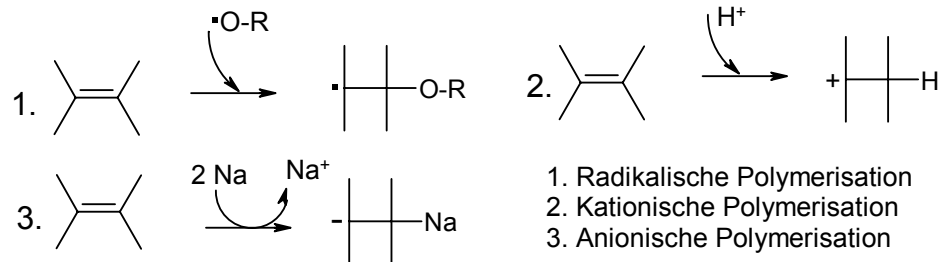
Eine spezielle Art von Addition ist die Polymerisation, bei der Alkene an Alkene addiert werden. Es entstehen Makromoleküle (**Polymere**). Die Ausgangsalkene nennt man **Monomere**.

Der häufigst verwendete Mechanismus ist die **radikalische Polymerisation**. Die Reaktion läuft wie die radikalische Addition mit einem Radikalstarter, der durch UV-Licht oder Hitze gespalten wird in Radikale gespalten wird. Diese addieren an die Doppelbindung des Alkens und bilden ein Kohlenstoff-Radikal, das an eine weiteres Alken-Molekül addiert und es entsteht wieder ein Kohlenstoff-Radikal usw. So entstehen Makromoleküle mit tausenden Alkeneinheiten. Kettenabbruch erfolgt, wenn sich zwei wachsende Ketten treffen und vereinigen oder wenn die Kette auf ein Starterradikal trifft.

Polymerisationsreaktionen können aber auch nach einem ionischen Mechanismus ablaufen.

Bei der **kationischen Polymerisation** wird zuerst H^+ (aus H_2O und einer Lewis-Säure gebildet) an die Doppelbindung und es entsteht ein Carbenium-Ion. Dieses addiert an ein weiteres Alken-Molekül (an das primäre C-Atom) usw.

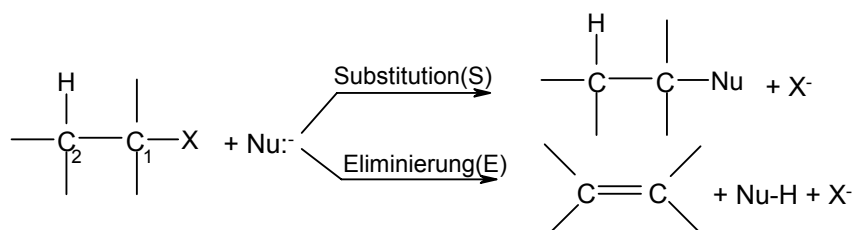
Die **anionische Polymerisation** verwendet Natrium als Starter. Der Kunststoff "Buna" (Butadien polymerisiert mit Na als Starter) wird nach diesem Schema erzeugt.



6.4.3 Eliminierungen

Eliminierungsreaktionen sind im Prinzip die **Umkehr der Additionsreaktionen**. Durch Abspaltung von Atomen an benachbarten Atomen werden Doppelbindungen erzeugt. Häufig dienen Halogenalkane (Dehydrohalogenierungen) oder Alkohole (Abspaltung von H₂O) als Ausgangsstoffe und es entstehen Alkene.

Der Reaktionsmechanismus der Eliminierung ähnelt der der Substitution und es treten Substitution und Eliminierung auch häufig als **Konkurrenzreaktionen** auf.



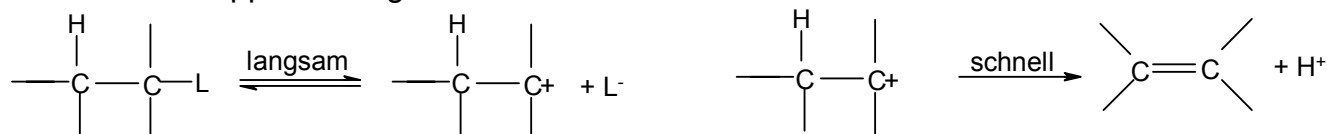
In der Substitutionsreaktion verdrängt das Nucleophil das Halogen X. In der Eliminierungsreaktion verhält sich das Nucleophil als Base und deprotoniert das Kohlenstoffatom (C2). Das H-Atom und X werden gemeinsam eliminiert. Es entsteht eine Doppelbindung zwischen C1 und C2.

Welche der beiden Reaktionen bevorzugt abläuft, hängt auch von den Reaktionsbedingungen ab. Im Allgemeinen gilt, dass bei höheren Temperaturen Eliminierungen bevorzugt ablaufen; ansonsten hat natürlich Struktur (Größe) und Stärke des Nucleophils einen Einfluss. Je stärker basisch das Nucleophil (z.B. NH₂⁻, OH⁻, OCH₃⁻) desto eher tritt Eliminierung ein. Auch sehr große, also "sperrige" Basen favorisieren die Eliminierung (Kalium-*tert*-butylat).

Eliminierungen laufen wie Substitutionen nach **zwei Hauptmechanismen** ab:

6.4.3.a E1-Mechanismus:

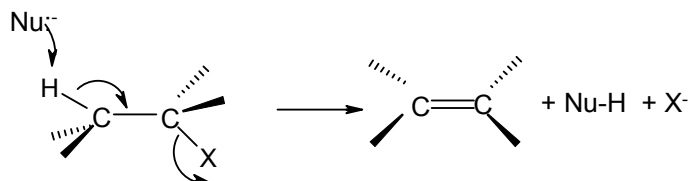
Ist ein zweistufiger, monomolekularer Mechanismus; der 1. Schritt entspricht demjenigen des S_N1-Mechanismus, ist also die langsame, geschwindigkeitsbestimmende Bildung eines Carbenium-Ions (Austritt der Abgangsgruppe). Dieses stabilisiert sich nun aber nicht durch Aufnahme eines Nucleophils, sondern das Nucleophil spaltet vom benachbarten C-Atom ein Proton ab. Es entsteht eine Doppelbindung.



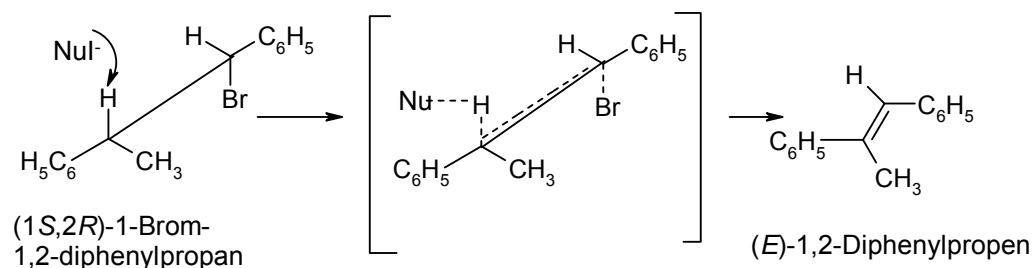
E1-Reaktionen treten in erster Linie bei tertiären Halogenalkanen und Alkoholen auf, werden aber auch bei sekundären gefunden.

6.4.3.b E2-Mechanismus:

Wie der S_N2-Mechanismus ist auch der E2-Mechanismus **einstufig und bimolekular**. Die Abtrennung des Protons am C2-Atom, die Bildung der Doppelbindung und der Austritt der Abgangsgruppe X verlaufen **simultan** (gleichzeitig). Geschwindigkeitsbestimmend ist die Reaktion der Base mit dem Substrat (z.B. Halogenalkan oder Alkohol).

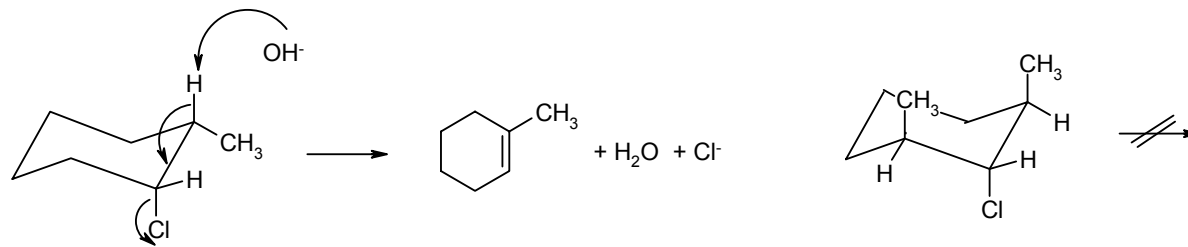


In der Abbildung ist auch die bevorzugte Konformation der Ausgangsverbindung gezeigt. Die Atome H-C-C-X liegen allen in einer Ebene, wobei H und X in *anti*-Stellung (stereochemisch *trans*) angeordnet sind. Der Grund dafür ist die parallele Anordnung der C-H- und der C-X-Bindung, eine notwendige Voraussetzung für die Bildung der neuen π -Bindung nach dem Bruch der C-H- und der C-X-Bindung. Dies soll noch an einem Beispiel, dargestellt in der Sägebock-Projektion, verdeutlicht werden:



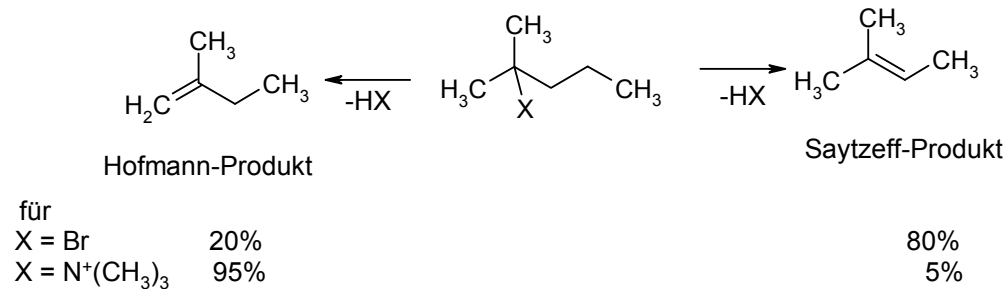
Stehen am benachbarten C-Atom 2 H-Atome (hier also statt CH₃ auch ein H), so bilden sich *E/Z*-Isomere, weil die zur Eliminierung geeigneten *anti*-Positionen sich durch Rotation um die Einfachbindung ineinander umwandeln können.

Bei der Eliminierung aus **Cyclohexanderivaten** ist zu beachten, dass die *anti*-Anordnung nur erreicht werden kann, wenn sowohl das H- als auch das X-Atom **axial** stehen.



Orientierung bei Eliminierungen - Saytzeff und Hofmann-Regeln

Gibt es verschiedene Möglichkeiten für die Eliminierung, so hängt das Verhältnis der isomeren Produkte sehr stark von der Ausgangsgruppe sowie der Basizität und der Raumerfüllung der Basen ab.



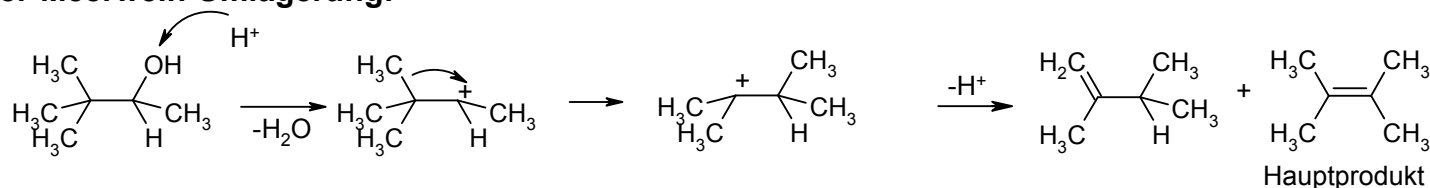
Bei den meisten E1- und E2-Reaktionen entsteht bevorzugt das thermodynamisch stabilere, d.h. das stärker verzweigte Alken. Die Doppelbindung im Hauptprodukt ist derart angeordnet, dass sie möglichst viele Substituenten trägt (**Saytzeff-Regel**). In obigem Beispiel gilt dies für X = Br, weil Br eine gute Abgangsgruppe ist. Es entsteht also ein Carbenium-Ion, aus dem unter Abspaltung von H⁺ das höher substituierte Alken gebildet wird.

Verwendet man hingegen relativ schlechte Abgangsgruppen wie z.B. -N⁺(CH₃)₃, so braucht man eine Base, um die Eliminierung einzuleiten. Die Eliminierung erfolgt nach E2 und der Angriff der Base ist der produktbestimmende Schritt. Sperrige Gruppen erschweren die Eliminierung eines Protons in ihrer Nachbarschaft, und die Reaktion erfolgt bevorzugt an einer endständigen Methylgruppe (**Hofmann-Produkt**). Das Hofmann-Produkt ist also das weniger substituierte Alken. Selbstverständlich kann man den Anteil an Hofmann-Produkt auch durch die Verwendung von "sperrigen" Basen erhöhen (z.B. (CH₃)₃CO⁻ statt OH⁻).

6.4.4 Umlagerungen

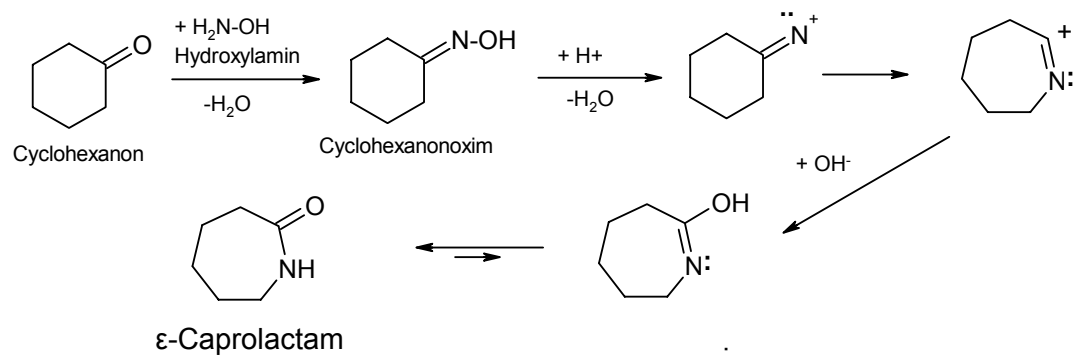
Umlagerungen sind Reaktionen, bei denen nicht nur funktionelle Gruppen umgewandelt werden oder abgespalten werden, sondern auch das Grundgerüst des Moleküls verändert wird. Eine typische Umlagerungsreaktion ist die

Wagner-Meerwein-Umlagerung:



Es wandert eine CH_3 -Gruppe im Carbenium-Ion, es entsteht dadurch das energetisch günstigere tertiäre Carbenium-Ion.

Ein technisch wichtiges Beispiel ist die **Beckmann-Umlagerung**: Dabei wird aus einem Oxim ein Amid; bei der Umlagerung wandert ein Alkylrest (hier eine CH_2 -Gruppe des Ringes) und nimmt in der Folge aus dem Wasser ein OH^- auf.



Das ϵ -Caprolactam (ein Lactam ist ein cyclisches Amid) ist der Ausgangsstoff für die Herstellung von Perlon (ein Polyamid).

Für die zahlreichen weiteren Umlagerungsreaktionen sei auf Lehrbücher der organischen Chemie verwiesen.