Karlsruher Institut für Technologie

Organische Chemie I – Teil 6

Stefan Bräse
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Wiederholung

Nomenklatur VI

- Cycloalkane:
  - Summenformel C_nH_{2n}
  - Vorsilbe „**Cyclo-**“

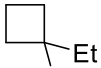
Cyclopropan

Cyclobutan

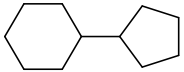
Cyclopentan

Cyclohexan

Cycloheptan

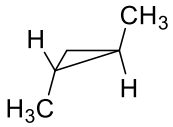


1-Ethyl-1-methylcyclobutan

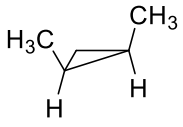


Cyclopentylcyclohexan

Nomenklatur VII



trans



cis

- Substituenten:
  - in die gleiche Richtung: **cis**
  - in die entgegen gesetzte Richtung: **trans**

- Tetraedrische Anordnung

  - Ein mit 4 unterschiedlichen Substituenten substituiertes C-Atom kann in zwei räumlichen Anordnungen vorliegen, die sich nicht zur Deckung bringen lassen
  - Bild ↔ Spiegelbild
  - Enantiomere
  - Chiral

Chiralität, Händigkeit

Wichtig

Exkurs: Chiralität – Definitionen

- Chiralität: Chiral heißt ein Körper, der mit seinem Spiegelbild nicht deckungsgleich ist
- Oder: Chirale Körper dürfen weder Spiegelebene noch Inversionszentrum enthalten, wohl aber Drehachsen.
- Enantiomere sind Spiegelbild-Isomere. Chiralität ist eine notwendige und hinreichende Bedingung für die Existenz von Enantiomeren.
- Konfiguration: Räumliche Anordnung der Atome im Molekül, jedoch ohne Unterscheidung von Anordnungen, die durch Rotation um Bindungen ineinander übergehen. Konfigurations-Isomere sind räumlich verschiedene Isomere gleicher Konstitution.
- Diastereoisomere: Konfigurations-Isomere, die nicht Enantiomere sind.
- Konformation: Verbindungen gleicher Konstitution und Konfiguration, die sich durch Drehung um Einfachbindungen unterscheiden, heißen Konformere, haben unterschiedliche Konformation.

Wichtig

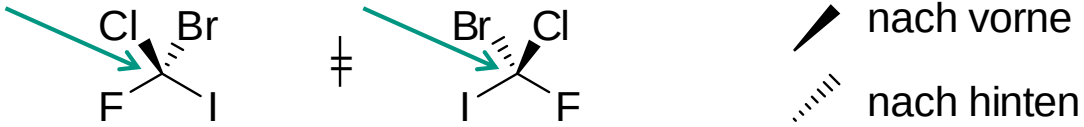
Exkurs: Chiralität

- Joseph Achille Le Bel (1847-1930) französischer Chemiker

- Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) niederländischer Chemiker

1874: Zeitgleiche Definition des (historischen) Begriffes: ~~Asymmetrisches~~ Kohlenstoffatom

→ Stereogenes Zentrum



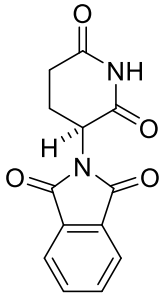
nach vorne

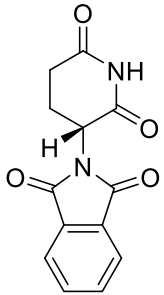
nach hinten

Wichtig

Exkurs: Chiralität

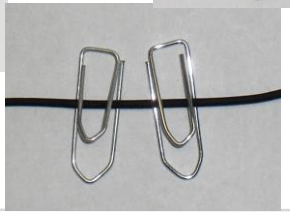
Teratogen (fruchtschädigend)





Schlafmittel

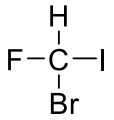
Alltagsbeispiele



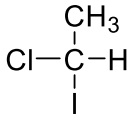
Wichtig

Exkurs: Chiralität – Konfigurationsbestimmung

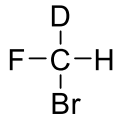
- Die Priorität der mit dem stereogenen Zentrum verknüpften Atome (erste Sphäre) steigt mit zunehmender Ordnungszahl (Atommasse bei Isotopen) im Periodensystem.



I > Br > F > H

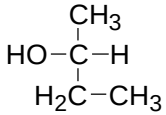


I > Cl > C > H

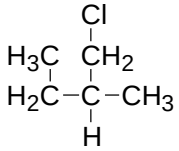


Br > F > D > H

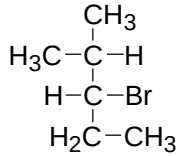
- Sind zwei oder mehr mit dem stereogenen Zentrum direkt verknüpfte Atome identisch, so steigt die Priorität mit zunehmender An- und Ordnungszahl der benachbarten Atome (zweite Sphäre).



OH > C_2H_5 > CH_3 > H



Cl-CH_2 > C_2H_5 > CH_3 > H

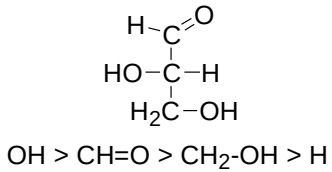


Br > $(CH_3)_2CH$ > C_2H_5 > H

Wichtig

Exkurs: Chiralität – Konfigurationsbestimmung

- Doppelt und dreifach gebundene Zweitatome zählen je doppelt bzw. dreifach

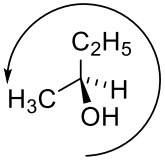


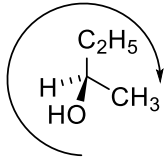
- Ermittlung der Priorität:
  - das niedrigstrangige Atom nach hinten drehen
  - die anderen drei Substituenten in ansteigender Wertigkeit mit einem Pfeil versehen

(*S*)-2-Butanol

$[\alpha]_D^{20}$ = +15°

daher (*S*)-(+)-2-Butanol





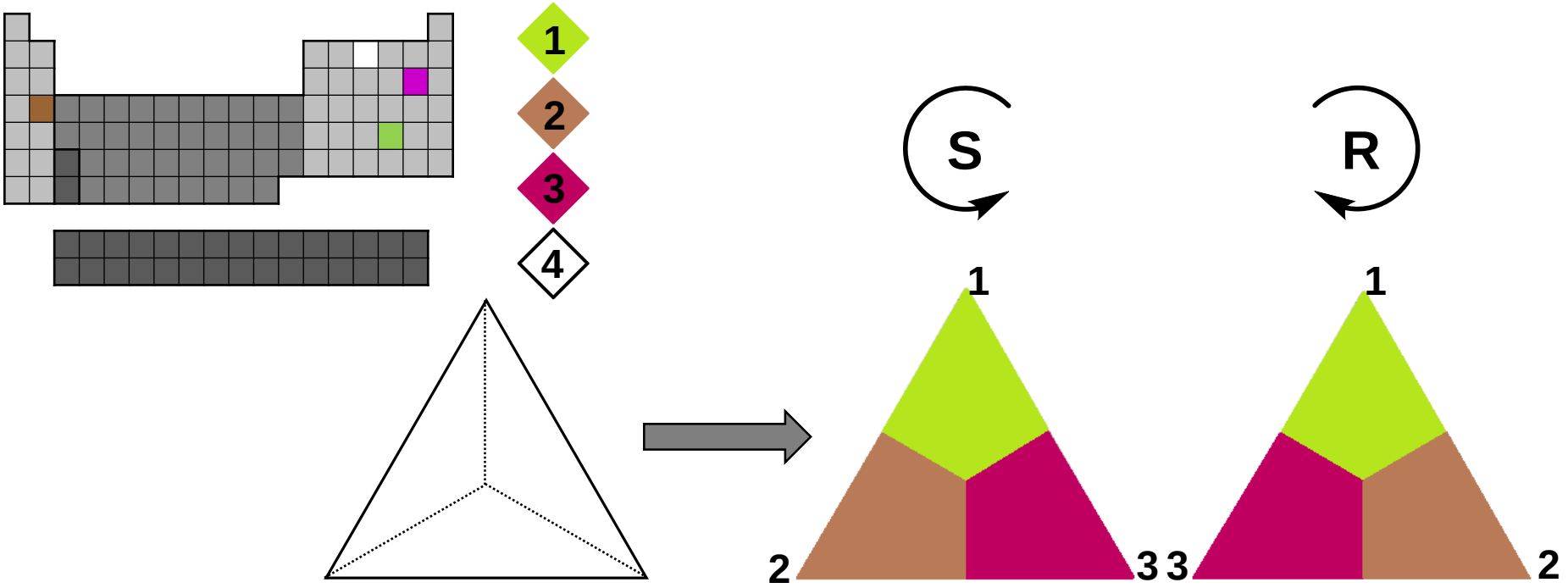
(*R*)-2-Butanol

$[\alpha]_D^{20}$ = –15°

daher (*R*)-(–)-2-Butanol

Wichtig

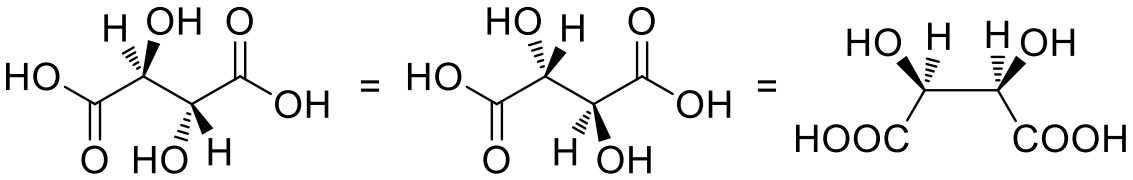
Exkurs: Chiralität – Konfigurationsbestimmung



Wichtig

Exkurs: Chiralität

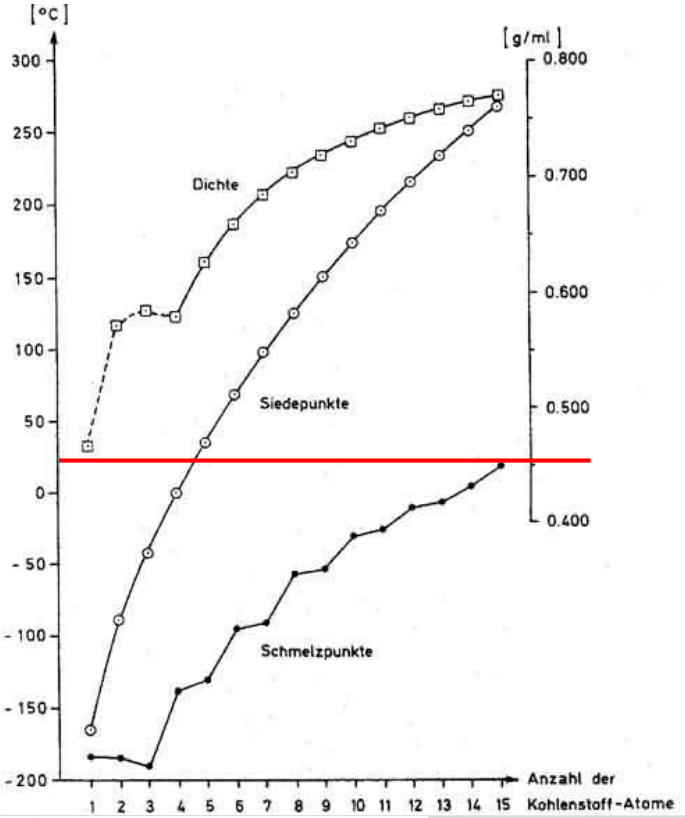
- meso-Verbindung:
  - Molekül besitzt Stereozentren ist aber dennoch achiral, da es z.B. eine Spiegelebene enthält



meso-Weinsäure

Physikalische Eigenschaften

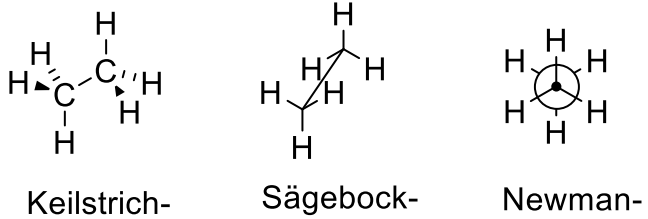
- Gasförmig: Methan, Ethan, Propan, Butan
- Flüssig: bis etwa C14
- Fest: >C14
- Schwache van-der-Waals-Kräfte
- Schmelzpunkte: Zick-Zack-förmiger Verlauf
  - Grund: bessere Packung der symmetrischeren geradzahligen Alkane im Festkörper



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001 Thieme

Konformation I

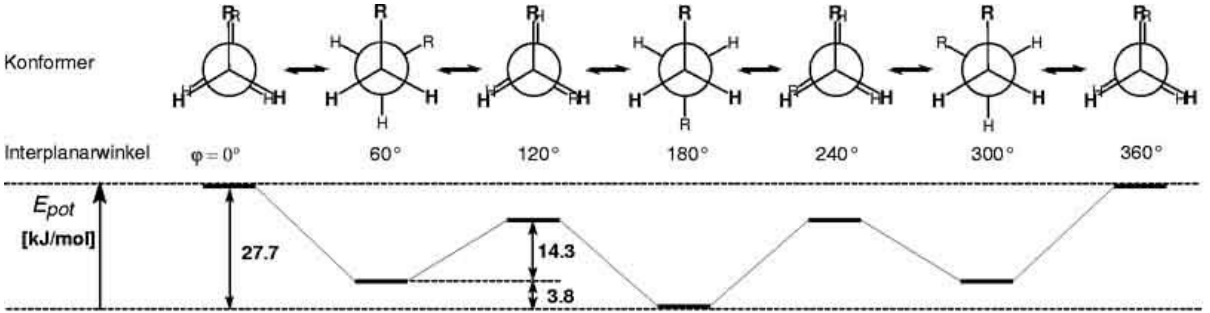
- Ethan:
  - C-C-Bindung ist eine σ-Bindung → über diese Bindung sind die beiden Molekül-Enden frei drehbar
  - Die einzelnen Winkelpositionen bezeichnet man als Konformation
  - Graphische Darstellung:



Keilstrich- Sägebock- Newman-

Projektion

Konformation II

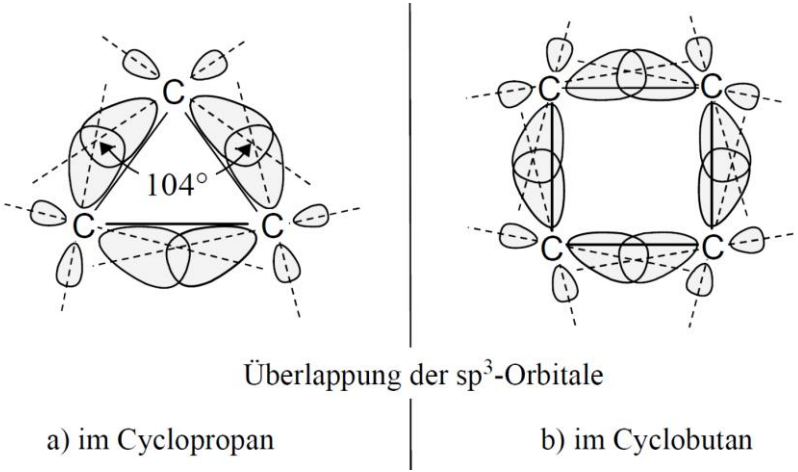


deutsche Bezeichnung	ekliptisch	gestaffelt	teilweise ekliptisch	gestaffelt (anti)	teilweise ekliptisch	gestaffelt	ekliptisch
englische Bezeichnung	fully eclipsed	gauche (skew)	partially eclipsed	fully staggered	partially eclipsed	partially eclipsed	fully eclipsed
KLYNE-PRELOG-Abkürzung	± synperiplanar ±sp	+ synclinal + sc	+ anticlinal + ac	± antiperiplanar ±ap	− anticlinal − ac	− synclinal − sc	± synperiplanar ±sp

Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001 Thieme

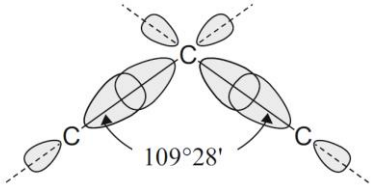
Konformation III

- Cyclopropan und Cyclobutan:



Überlappung der sp^3-Orbitale

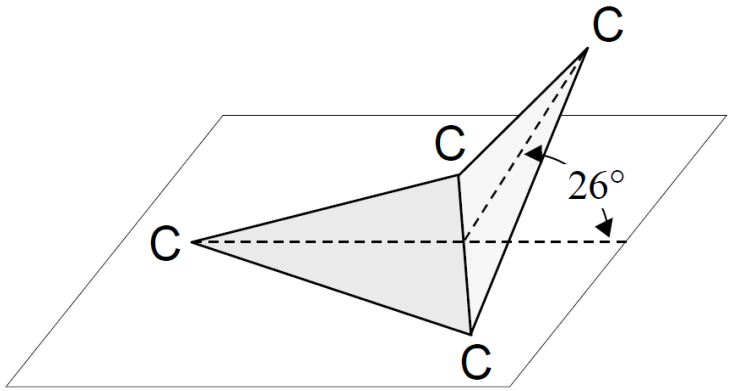
a) im Cyclopropan | b) im Cyclobutan



——— = C-C-Verbindungslinie

------- = Symmetrieachse der sp^3-Orbitale

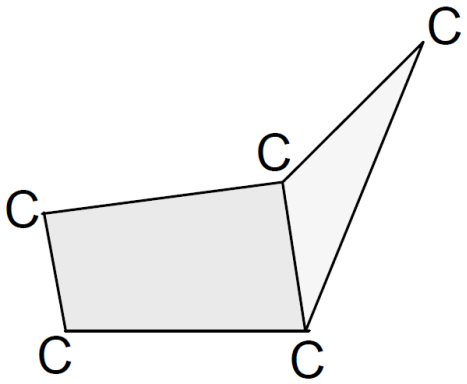
Vergleich: aliphatische Alkane



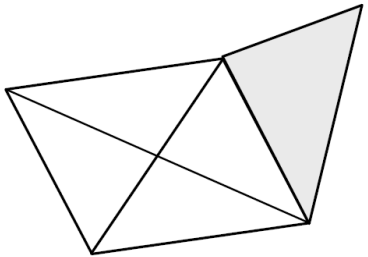
© Wollrab, 2014

Konformation IV

- Cyclopentan:



Kohlenstoffskelett des Cyclopentans

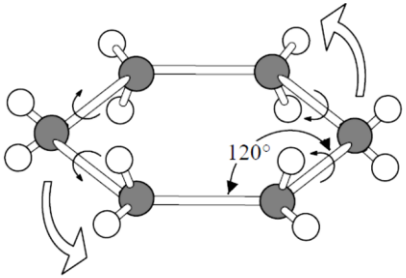


geöffneter Briefumschlag

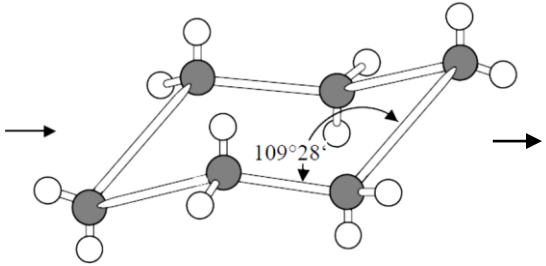
© Wollrab, 2014

Konformation V

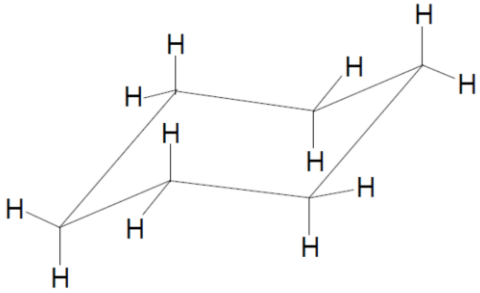
- Cyclohexan: spannungsfrei



Ebener Sechsring



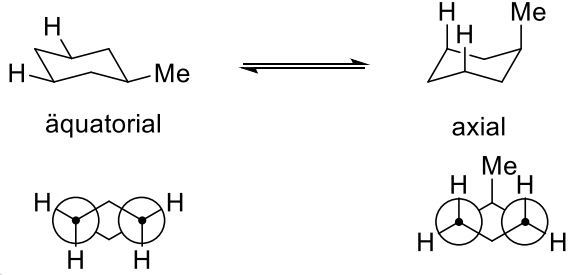
Sesselform



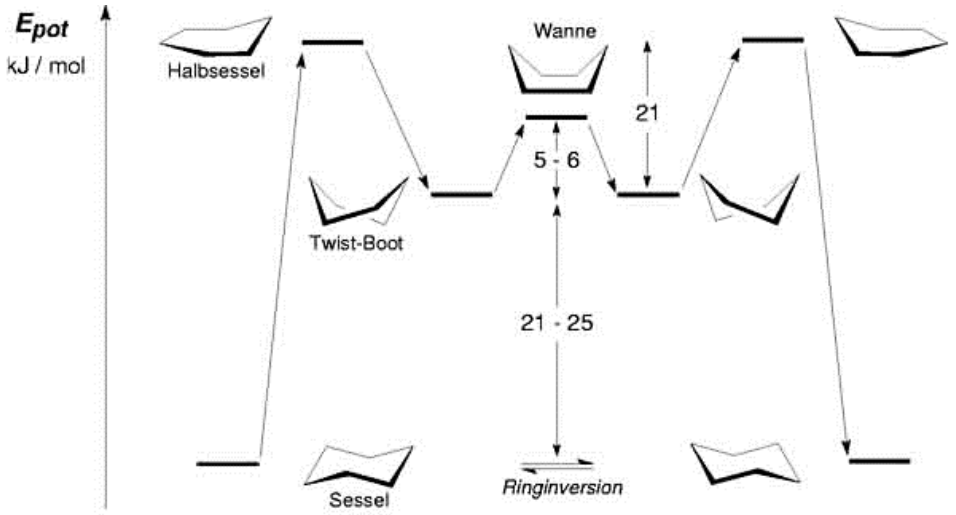
Strukturformel

© Wollrab, 2014

- Substituenten:



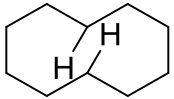
Konformation VI



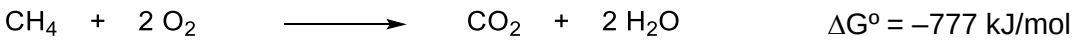
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001 Thieme

Konformation VII

- Ringspannung:
  - Baeyer-Spannung (Bindungsspannung)
    - Wenn Bindungen nicht die idealen Winkel (hier 109.5º) einnehmen können
  - Pitzer-Spannung
    - Durch ekliptische Substituenten
  - Transannulare Spannung
    - In mittleren Ringen → Wasserstoffe ragen in das Innere des Ringes und behindern sich



Reaktionen I

- Alkane – auch Paraffine → para affinis: hier reaktionsträge
  - Inerte Verbindungen
  - Reaktionen mit
    - Sauerstoff (Verbrennung)
    - Kationen
    - Radikalen

- Vollständige Oxidation (Verbrennung):