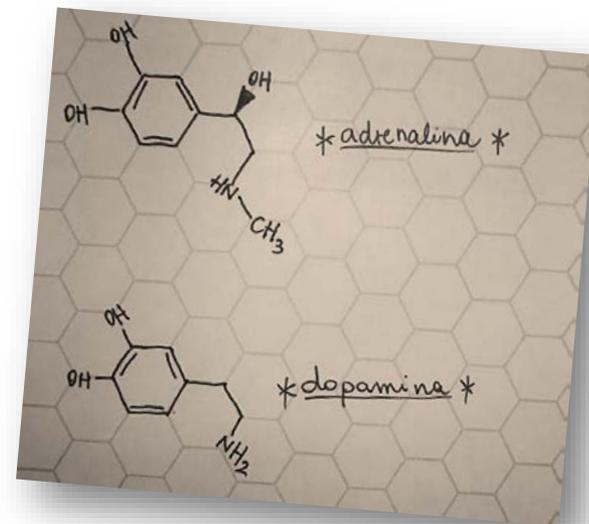


Organische Chemie I – Teil 1

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Grundausrüstung nicht vergessen



Wichtig: zeichnen üben!

Vorlesungsstruktur

- Teils PowerPoint
- Teils handschriftliche Aufzeichnungen
 - Bitte eigene Notizen erstellen
 - Auszüge werden auf Ilias bereitgestellt (wichtige Diagramme etc.)
- Keine Aufzeichnung der Vorlesung (Datenschutz)
- Fragen: bitte jederzeit Rückfragen stellen
 - Sprachlich dazuschalten
 - Chat
 - Mail schreiben (Kann in der kommenden Vorlesungseinheit für alle nachgereicht werden)

Informationen

- Klausur
- Tutorium
- Studiengänge
- Vorwissen – Vorlesungsbesuche bisher



www.menti.com

Themen OC I

- Allgemeines
 - Literatur und Vorbemerkungen
 - Historie
 - Schreibweise von organischen Verbindungen
- Einführung in die Strukturchemie des Kohlenstoffs
 - Elektronenkonfiguration und Struktur organischer Verbindungen
 - sp^3 -, sp^2 -, sp -Hybridisierung
 - Benzol
 - Stoffklassen
 - Zwischenmolekulare Wechselwirkungen
- Einführung in Reaktionen organischer Moleküle
 - Thermodynamik und Kinetik von Reaktionen
 - Gleichgewichtslage und ΔG^0
 - Reaktionstypen
 - Säuren und Basen
- Alkane
 - Synthese und Reaktionen
 - Nomenklatur
 - Physikalische Eigenschaften
 - Konformation
- Alkene
 - Nomenklatur
 - Vorkommen und Synthese
 - Reaktionen
- Alkine
 - Nomenklatur
 - Synthese und Reaktionen
- Konjugierte Doppelbindungen und Aromaten
 - Klassifizierung
 - Aromatizität
 - Polyene
 - Typische Reaktionen

Themen OC I

- Konjugierte Doppelbindungen und Aromaten
 - Klassifizierung
 - Aromatizität
 - Polyene
 - Typische Reaktionen von Aromaten
- Alkohole und Ether
 - Physikalische Eigenschaften
 - Synthese
 - Reaktionen
 - Epoxide
 - Phenole
- Aldehyde und Ketone
 - Nomenklatur
 - Synthese
 - Reaktionen
- Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate
 - Nomenklatur
 - Synthesen und Reaktionen
 - Ester und Lactone
 - Amide und Lactame
 - Anhydride, Carbonsäurechloride und Ketene
 - Kohlensäure-Derivate
- Stickstoff-Verbindungen
 - Allgemeines
 - Amine
 - Diazonium-Verbindungen
 - Alkaloide
- Schwefel-Verbindungen
 - Allgemeines
 - Synthese

Themen OC I

- Biomoleküle
 - Allgemeines
 - Fettsäuren und Fette
 - Terpene und Steroide
 - Zucker und Kohlenhydrate
 - Aminosäure und Peptide
 - Synthese und Gewinnung von Aminosäuren
 - Peptid-Synthese
 - Struktur von Peptiden
 - Nucleoside und Nucleotide
 - Vitamine

Literatur I



Streitwieser, Heathcock, Kosower, <i>Organische Chemie</i> , VCH, 1994.	Einer der Klassiker, Arbeitsbuch dazu ist auch erwerbbar.
Beyer, Walter, <i>Lehrbuch der Organischen Chemie</i> , Hirzel Verlag, 1998	Lehrbuch mit einem nützlichen Schwerpunkt auf Naturstoffklassen.
Schwetlick, <i>Organikum</i> , Wiley-VCH, 2001	Lehrbuch mit einem nützlichen Schwerpunkt auf Experimentalvorschriften, die vor allem im Praktikum wichtig sind.
Vollhardt, Schore, <i>Organische Chemie</i> , Wiley-VCH, 2000	Der andere Klassiker. Arbeitsbuch dazu ist auch erwerbbar.
Breitmaier, Jung, <i>Organische Chemie</i> , Thieme, 2001	Günstige Alternative. Ist auch für OC II unbedingt ausreichend.
Latscha, Klein, <i>Organische Chemie</i> , Springer, 2002	Noch günstigere Alternative.
Hart, Craine, Hart, <i>Organische Chemie</i> , Wiley-VCH, 2002	Für „Nebenfächler“, hier ist nur das Essentielle enthalten.
Wollrab, <i>Organische Chemie</i> , Springer, 2002	Wie der Hart, Craine, Hart, nur einfarbig.

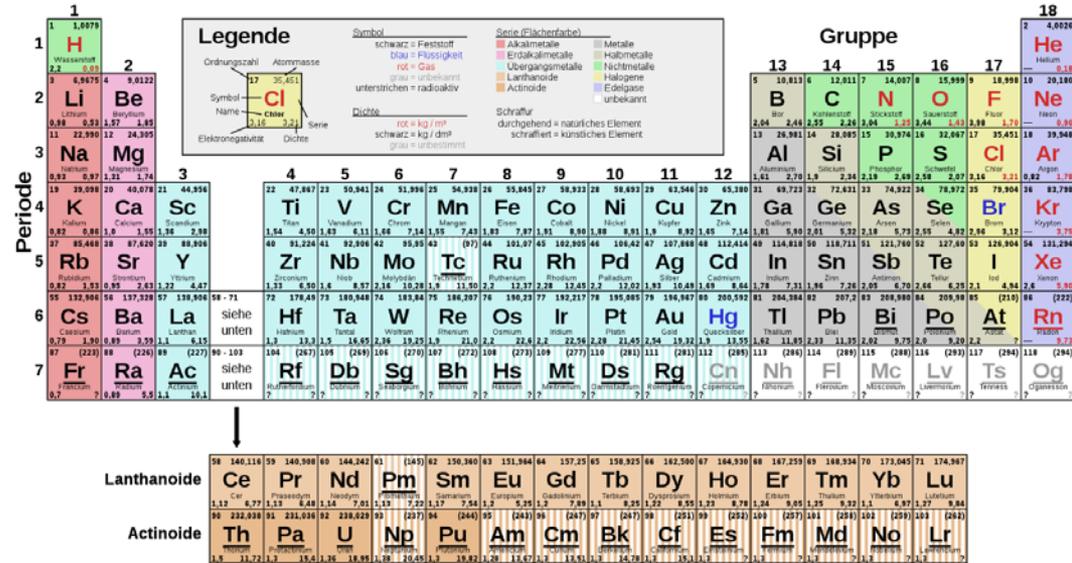
Literatur II

Hellwinkel, <i>Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie</i> , Springer, 1998	Wie der Name schon sagt!
Primo Levi, <i>Das periodische System</i>	Primo Levi ist italienischer Jude, Widerstandskämpfer im 2. Weltkrieg und Chemiker.
Patrick Süskind, <i>Das Parfum</i>	Braucht man nicht zu kommentieren.
Carl Djerassi, <i>Cantors Dilemma</i>	Was passiert, wenn man "versehentlich" den Nobelpreis kriegt? Djerassi ist der Erfinder der Antibabypille.



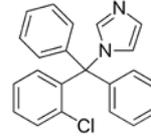
Vorbemerkungen I

- Vielfalt der Organischen Chemie: 21 Millionen Verbindungen (2003) erfasst (Chemical Abstracts-Datenbank) – 98% organische Verbindungen
- Grund: unterschiedlichen Bindungstypen des Kohlenstoff mit sich selbst und anderen Elementen
 - Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen
 - 4 Valenzen ermöglichen
 - lineare Ketten
 - verzweigte Ketten
 - cyclischer Verbindungen
 - Bilden Verbindungen mit nahezu jedem Element im PSE

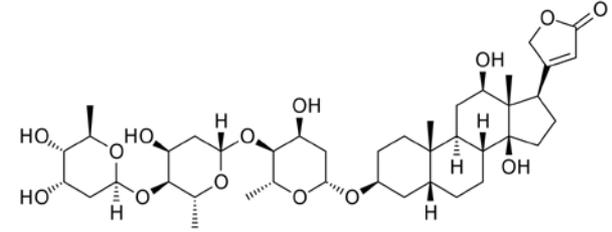


Vorbemerkungen II

- Kern allen modernen Lebens
 - Polymere Materialien
 - Textilien
 - Farben
 - Brennstoffe
 - Arzneimittel
 - Lebensmittel



Clotrimazol



Digoxin

Was bedeutet sodium glutamate oder Benzoesäure in der Speisekarte
Wann hilft Clotrimazol oder Digoxin?

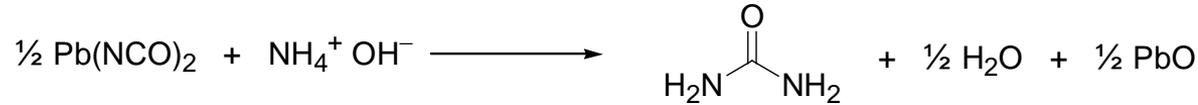
- OC I: Schwerpunkt Stoff-Chemie
- OC II: ähnlicher Stoff mit anderem Schwerpunkt – Mechanismen

Historie



1800-1882

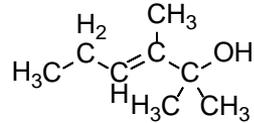
- Lebenskraft "vis vita-lis,, – keine künstliche Herstellung möglich
- Friedrich Wöhler: Synthese von Harnstoff aus Bleicyanat und Ammoniumhydroxid



- Organische Chemie heute: Chemie der Kohlenstoff-Verbindungen

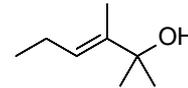
Schreibweise I

- Schreibweise in der alle Atome aufgeführt sind

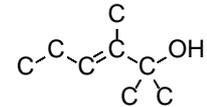


- Übersichtliche Schreibweise:

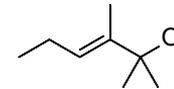
- alle Kohlenstoffatome werden durch Kreuzungen oder Endpunkte von Strichen dargestellt
- Ausnahme: solche in Abkürzungen $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{Et}$ etc.
- alle an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome werden weggelassen



nicht:



nicht:



Schreibweise II

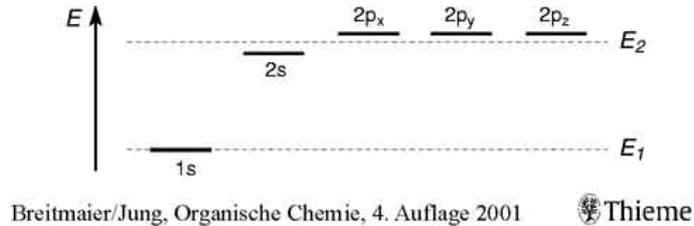
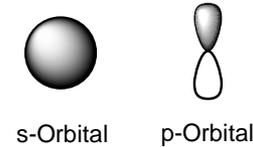
- Versuchen Sie von Anfang an, schöne Strukturen zu zeichnen.
 - Zickzack-Ketten mit 120° -Winkeln sind besonders leicht zu lesen
- Lernen Sie auch, schöne cyclische Strukturen zu zeichnen.



- Gewöhnen Sie sich auch an den Gebrauch von Computer-Chemieprogrammen. Es gibt kostenlose Programme:
 - <http://www.acdlabs.com/download>
 - DER Standard "Chemdraw" ist als Studentenversion mit einem KIT-Account umsonst:
<http://sitelicense.cambridgesoft.com/sitelicense.cfm?sid=1811>
- Darüber hinaus sind Modellbaukästen empfehlenswert.
 - Bücher.de oder Amazon
 - Ca 36 €

sp³-Hybridisierung I

- Räumlicher Aufbau organischer Verbindungen
 - Bewirkt Eigenschaften der chemischen Verbindungen
- Orbitale:
 - Kohlenstoff: 6 e⁻
 - Zwei in einer inneren (nicht-chemischen, inerten) Schale: (1s)² (2s)² 2p²



- Wasserstoff: 1 e⁻: (1s)¹

sp^3 -Hybridisierung II

- Diese Elektronen werden für Bindungen gemeinsam verwendet
 - Ein Kohlenstoff und vier Wasserstoffe: acht Elektronen -> vier Bindungen
 - Naive Valenzstrichformel:



Wie aber sieht diese Verbindung räumlich aus?
Quadratisch, pyramidal ...?

Fragen?

Organische Chemie I – Teil 2

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

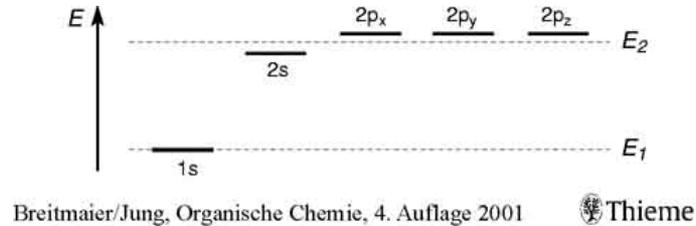
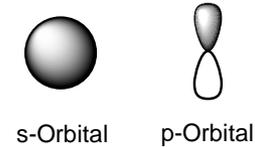
Tutorium

- Termine:
 - Mi, 10 – 11 Uhr
 - Do, 10 – 11 Uhr
 - Fr, 8 – 9 Uhr
 - Fr, 9.30 – 10.30 Uhr
- Alle Termine bieten den jeweils gleichen Lernstoff an.

- Beginn:
 - 21.04/22.04/23.04.2021

sp^3 -Hybridisierung I

- Räumlicher Aufbau organischer Verbindungen
 - Bewirkt Eigenschaften der chemischen Verbindungen
- Orbitale:
 - Kohlenstoff: 6 e⁻
 - Zwei in einer inneren (nicht-chemischen, inerten) Schale: $(1s)^2 (2s)^2 2p^2$



- Wasserstoff: 1 e⁻: $(1s)^1$

sp^3 -Hybridisierung II

- Diese Elektronen werden für Bindungen gemeinsam verwendet
 - Ein Kohlenstoff und vier Wasserstoffe: acht Elektronen -> vier Bindungen
 - Naive Valenzstrichformel:

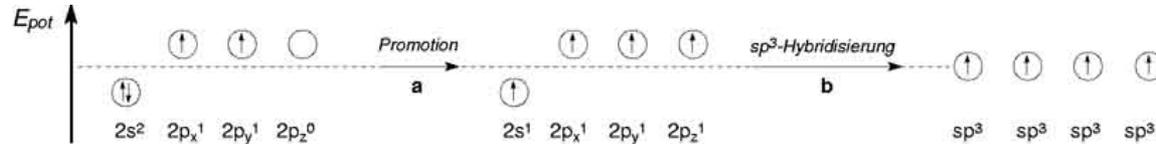


Wie aber sieht diese Verbindung räumlich aus?
Quadratisch, pyramidal ...?

sp³-Hybridisierung III

↳ Mischung aus mehreren Orbitalen, nur bei Verbindungen

- Um eine Bindung möglich zu machen, müssen mit den Elektronen im Kohlenstoff Umorganisationen stattfinden:
 - Verteilung auf die vier leeren Atomorbitale 2s, 2p_x, 2p_y und 2p_z
 - Promotion
 - Energiegehalte s- und p-Orbitale unterschiedlich
 - Vier Orbitale werden vermischt → vier gleichwertige Orbitale
 - Hybridisierung
 - 75% p-Charakter und 25% s-Charakter



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

 Thieme

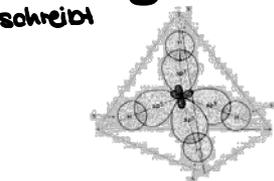
Jedes Orbital enthält Bestandteile eines s und dreier p-Orbitale
→ sp³-Orbitale

sp³-Hybridisierung IV

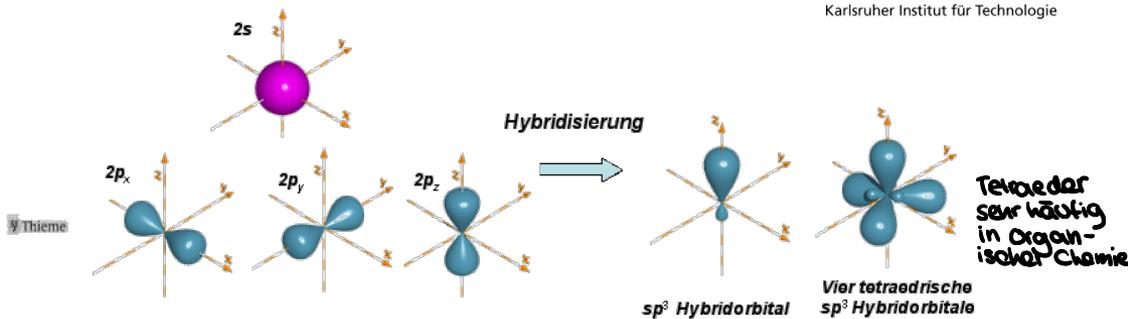
↳ Eigentlich s¹p³, aber noch¹ schreibt man mathematisch nicht

■ sp³-Orbitale

- Keulenförmig
- Tetraeder
- Winkel zwischen zwei Orbitalen: 109.5°



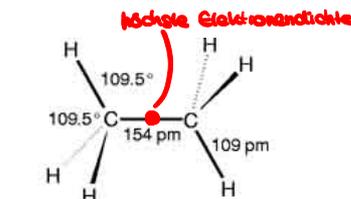
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001.



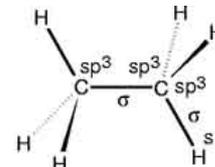
- Jedes Orbital: einfach besetzt → Bindung mit dem einfach besetzten s-Orbital des Wasserstoffes (oder dem einfach besetzten sp³-Orbital eines anderen Kohlenstoffes)

➢ Einfach- bzw. σ-Bindung

- Typische Bindungslängen und Winkel:



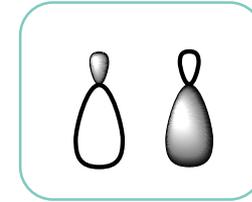
Bindungslängen, Bindungswinkel



überlappende Orbitale, σ-Bindungen

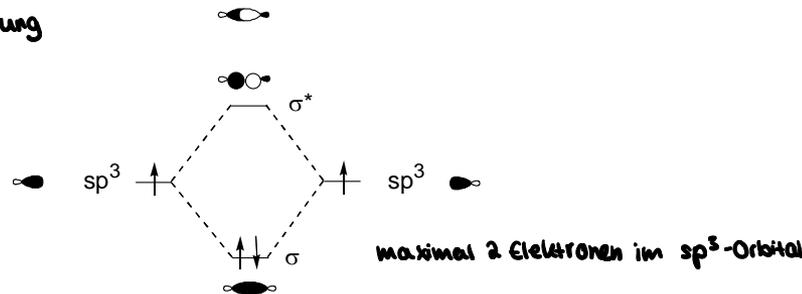
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

MO-Theorie



- Elektron mit 95%iger Wahrscheinlichkeit innerhalb der Keulenform
- Knotenebene am C → Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron ist hier null
- Rechts und links der Knotenebene haben die Orbitallappen unterschiedliche Vorzeichen, angedeutet durch unterschiedliche Einfärbungen.
↳ der Wellenfunktion
- Treten zwei Orbitale in Wechselwirkung, so ist eine Addition oder eine Subtraktion der entsprechenden Funktionen (Orbital = Funktion) möglich
 - Konstruktive Wechselwirkung: Bindung – bindendes Orbital (energiearm)
 - Destruktive Wechselwirkung: Bildung einer Knotenebene – antibindendes Orbital (energiereich)

*σ-Bindungen haben keine Vorzugsrichtung
↳ Drehbar*



sp²-Hybridisierung

- Hybridisierung von s-, p_x- und p_y-Orbitalen

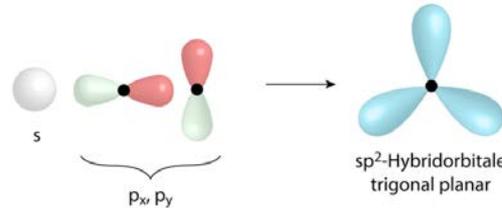
- drei sp²-Orbitale
- p_z-Orbital unverändert
- 67% p-Charakter und 33% s-Charakter

- sp²-Orbitale in einer Ebene – p_z-Orbital senkrecht dazu

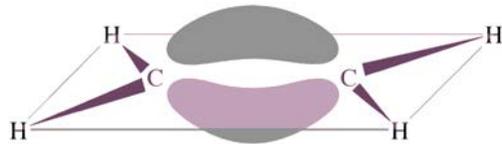
- Trigonale Bipyramide: 120°

- Können Bindungen mit Wasserstoff-Atomen, sp³- oder sp²-hybridisierten Kohlenstoff-Atomen eingehen

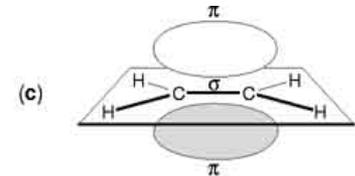
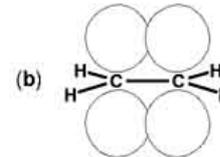
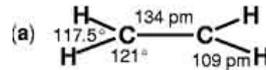
- π-Bindung: Überlappung zweier p-Orbitale mit je einem Elektron – Doppelbindung



π-Bindung: Überlappung von p-Orbitalen
 σ-Bindung: Überlappung von s-Orbitalen



- Freie Drehbarkeit aufgehoben



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

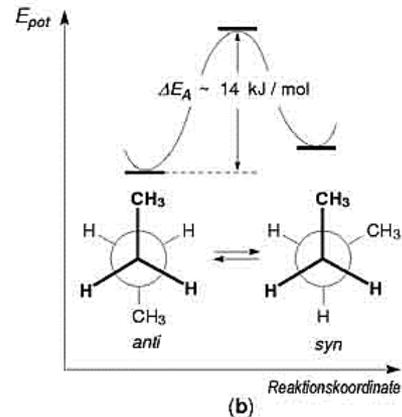
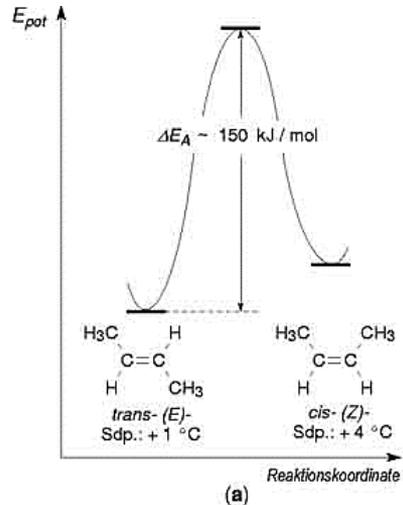
Thieme

sp²-Orbitale sind trigonal planar, mit p_z-Orbitalen Bipyramidal

Einschub

■ Cis-/trans-Isomerie

- Cis: Z = zusammen → höherer Siedepunkt
- Trans: E = entgegen → niedrigerer Sdp.



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001


 Thieme



■ Welche Orbitale sind größer: sp^2 oder sp^3 ?



$$sp^2 < sp^3$$

Grund: sp^3 mehr p-Anteil im Vergleich zu s

→ s-Orbitale haben kleinere Oberfläche, denn im s-Orbital ist das Elektron näher am Kern

+ σ -Bindungen sind schwächer als π -Bindungen



■ Wann tritt eine sp^2 -Hybridisierung auf?

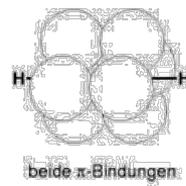
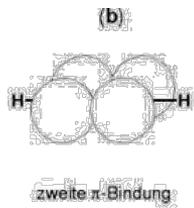
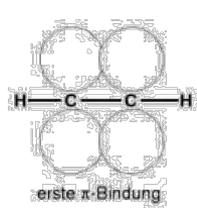
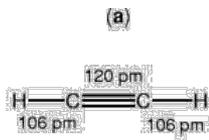


Bindungsbildung zu 3 Bindungspartnern

sp-Hybridisierung

führt zu dreifach-Bindungen, da zwei π -Bindungen mit π_y und π_z

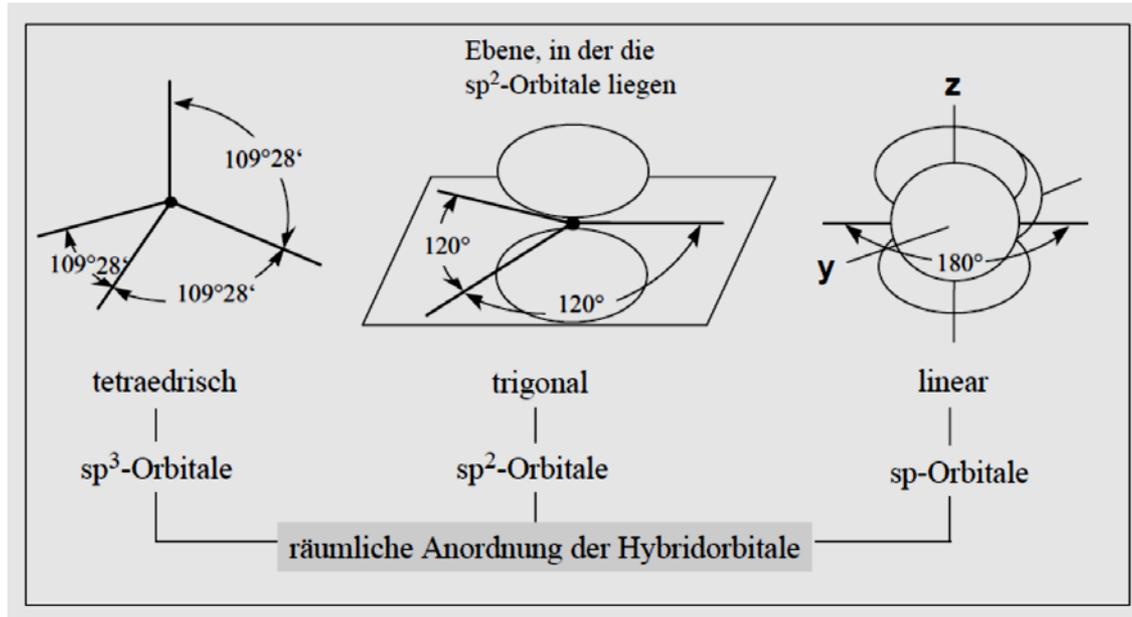
- Hybridisierung von s- und p_x -Orbitalen
 - zwei sp-Orbitale
 - p_y - und p_z -Orbital unverändert, *stehen immer senkrecht zur Bindung*
 - 50% p-Charakter und 50% s-Charakter
- sp-Orbitale in einer Ebene: 180°
- p_y und p_z -Orbital senkrecht dazu
 - stehen senkrecht aufeinander und können mit benachbarten p-Orbitalen jeweils eine, also insgesamt zwei π -Bindungen ausbilden
 - auch die sp-Orbitale bilden eine Bindung aus, eine σ -Bindung, insgesamt ergibt sich also eine Dreifachbindung



Bindungsenergien:

C–C	348 kJ/mol
C=C	611 kJ/mol = 348 kJ/mol (σ) + 263 kJ/mol (π)
C \equiv C	837 kJ/mol = 348 kJ/mol (σ) + 2 · 245 kJ/mol (π)

Räumliche Anordnung der Hybridorbitale



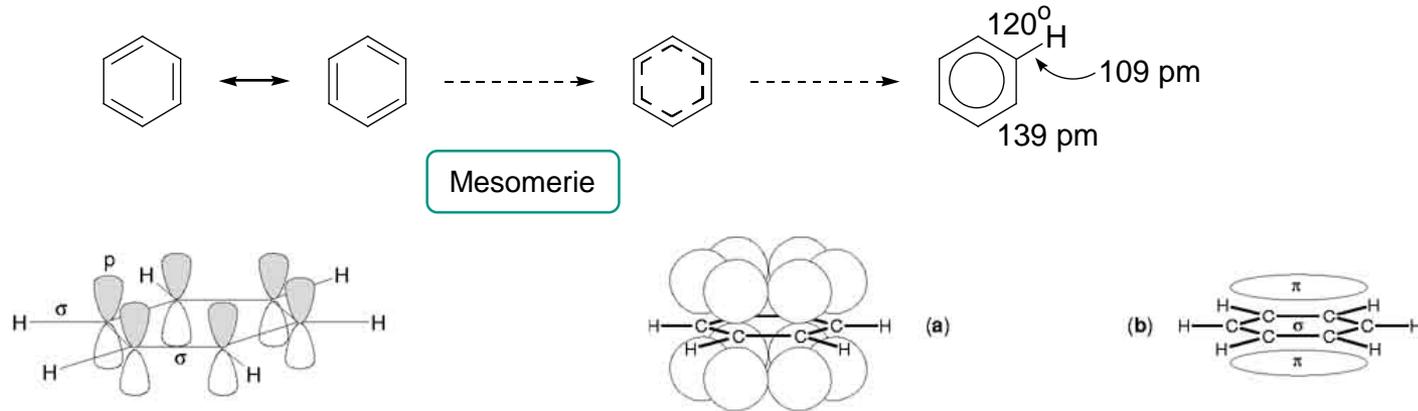
Wollrab, 2014

Benzol



■ 6 sp²-konfigurierte C

- 2 sp²-Orbitale Bindung zu benachbarten C
- 1 sp²-Orbital Bindung zu H
- planare cyclische Struktur
- p-Orbitale stehen senkrecht auf der Ringebene (6 e⁻)



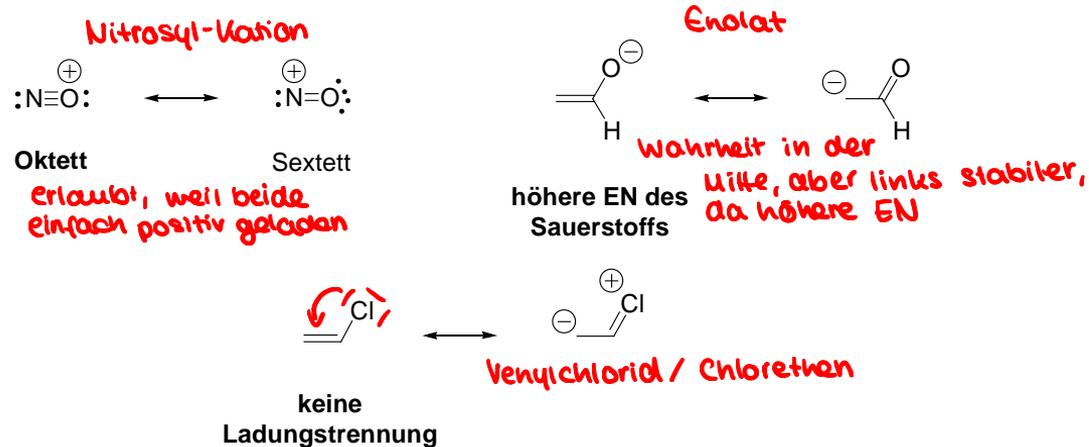
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

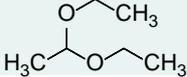
Mesomere Grenzformeln I

- Das Bindungssystem konjugierter und aromatischer π -Elektronensysteme lässt sich nicht korrekt mit Bindestrichen wiedergeben \rightarrow Grenzformeln
 - Die Summe der Grenzformeln vermittelt ein Bild der Elektronenverteilung.
- Fiktiv, d.h. die Elektronenverteilung oszilliert nicht zwischen denen der Grenzformeln, sondern ist statisch
- Mesomere Grenzformeln symbolisieren bestimmte Reaktivität
- Unterscheidung nur in der Verteilung der Bindungselektronen
- Je größer die berechnete Bindungsenergie, desto mehr an der Elektronenverteilung des Grundzustandes
- Mesomerie-Energie größer, je ähnlicher die berechnete oder geschätzte Bindungsenergie der Grenzformeln (Maximum bei energieglichen Grenzformeln)
- Faustregel: Grenzformeln energetisch ungünstig, wenn
 - sie weniger Bindungen enthalten als andere Grenzformeln
 - Ladungstrennung (zwitterionischen Grenzformeln) neben ladungsfreien
 - Elektronensextett neben All-Oktett-Grenzformeln
- Dürfen sich nicht in der "Multiplizität", d. h. in der Zahl der ungepaarten Elektronen, unterscheiden

Mesomere Grenzformeln II



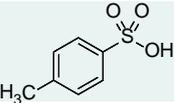
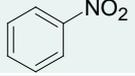
Stoffklassen I

Stoffklasse	einfacher Vertreter	
Alkane	Propan	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Alkene	Propen (Propylen)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Alkine	Propin	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$
Aromaten	Benzol	
Halogenalkane	Chlorethan (Ethylchlorid)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$
Alkohole	Ethanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$
Ether	Diethylether	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Acetale	Ethanal-diethylacetal	
Aldehyde	Ethanal (Acetaldehyd)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$

Stoffklassen II

Stoffklasse	einfacher Vertreter	
Imine	Ethanimin	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$
Ketone	Propan-2-on (Aceton)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
Carbonsäuren	Ethansäure (Essigsäure)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
(Carbonsäure)ester	Ethansäureethylester (Essigsäureethylester)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
(Carbonsäure)amide	Ethansäureamid (Essigsäureamid)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$
Carbonsäureanhydride	Ethansäureanhydrid (Essigsäureanhydrid)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
Nitrile	Ethansäurenitril (Acetonitril)	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \equiv \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \end{array}$
Kohlensäure-Derivate	Phosgen	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$
Thiole	Ethanthiol (Thioethanol)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SH}$

Stoffklassen III

Stoffklasse	einfacher Vertreter	
Thioether	Dimethylsulfid (Dimethylsulfan)	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$
Sulfoxide	Dimethylsulfoxid	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3$
Sulfone	Dimethylsulfon	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{S}}-\text{CH}_3$
Sulfonsäuren	Toluolsulfonsäure	
Amine	Dimethylamin	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{CH}_3$
Nitro-Verbindungen	Nitrobenzol	
Phosphate	Triethylphosphat (Phosphorsäuretriethylester)	$\text{O}=\text{P}(\text{OEt})_3$
Metallorganische Verbindungen	Ethylmagnesiumbromid	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$

Fragen?

Praktikumstermine sind auf der Homepage zu finden

Organische Chemie I – Teil 3

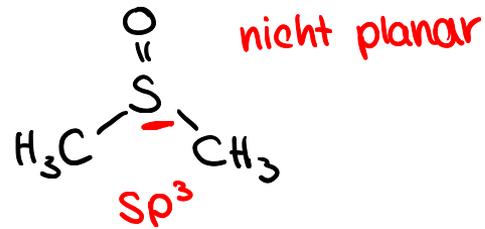
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

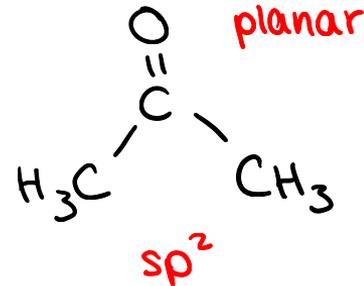


? Wie ist S in Dimethylsulfoxid hybridisiert ?

sp^3



wegen freiem
Elektronenpaar



Zwischenmolekulare Wechselwirkungen I

- Unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente

PAULING Elektronegativitäten

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.7

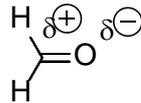
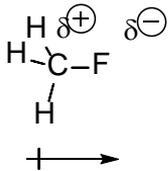
Bezogen auf Fluor

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen II

- Unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente



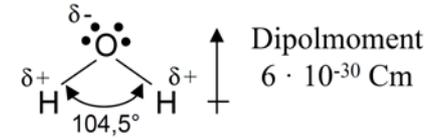
Dipolmoment μ
[in Debye (D = C·m)]



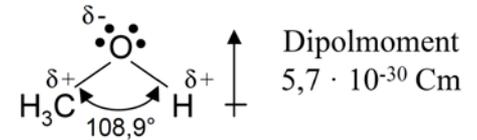
O=C=O
kein Dipol

$$\mu = e * d [Cm]$$

e: Elementarladung, $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
d: Abstand in m



Wasser



Methanol

Bindungslängen:

OH-Bindung 96 pm

OC-Bindung 143 pm

Cm = Coulombmeter

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen III

■ Coulomb-Wechselwirkung – interionisch

$$F = \frac{q \cdot q'}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2}$$

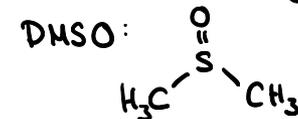
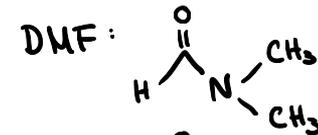
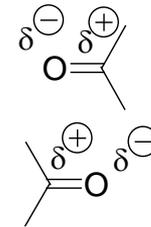
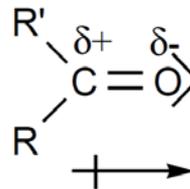
q, q': Ladungen
 ϵ : Dielektrizitätskonstante
 r: Abstand

- Je höher die Dielektrizitätskonstante ϵ , desto besser lösen sich Salze.
- In polaren Lösungsmitteln mit höherem ϵ nimmt die Kraft ab.

	ϵ	μ in [D]
H ₂ O	~80	1.84
DMF	111	3.37
Aceton	20	2.69
DMSO	46.7	3.90
Et ₂ O	4.2	1.15
Hexan	~2	0.085

■ Dipol-Dipol-Wechselwirkung

- Zwischen permanenten Dipolen

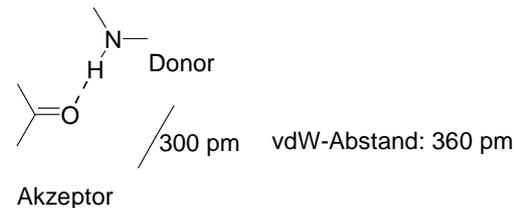


Molekülanordnung durch
 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen IV

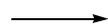
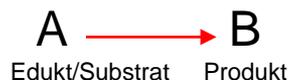
- Van-der-Waals Wechselwirkung
 - Zwischen induzierten Dipolen
 - attraktive Wechselwirkung z. B. in Alkanen
 - 2 – 8 kJ/CH₂-Gruppe
 - Reichweite ca. 0,3 - 0,6 nm

- Wasserstoffbrücken
 - sehr stark: ca. 10 – 35 kJ/mol (je nach Lösungsmittel)
 - Die Bindung ist gerichtet!

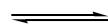


Thermodynamik

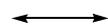
■ Reaktionspfeile



Reaktionspfeil



Gleichgewichtspfeil



Mesomeriepfeil



Verschieben von Elektronenpaaren



Verschieben von Elektronen



Retrosynthesepfeil (Gedankenexperiment)

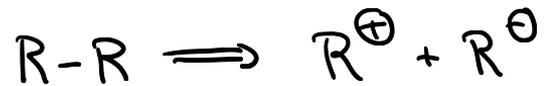
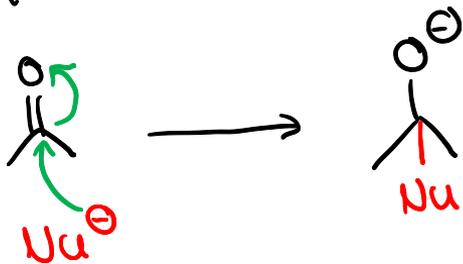


Reaktion findet nicht statt



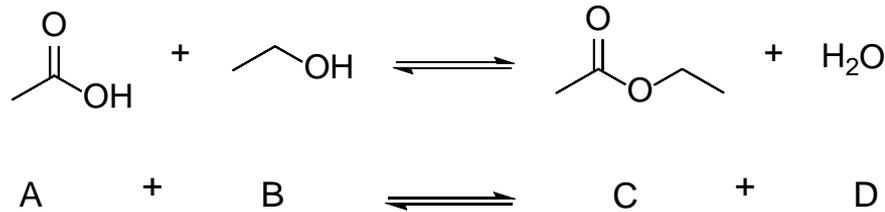
Umlagerung

- Läuft die Reaktion überhaupt ab?
- Wie schnell läuft sie ab?
- Läuft sie vollständig ab?
- Was kann man tun, damit sie schnell und vollständig abläuft?



Gleichgewichtslage und ΔG^0 I

■ Beispiel:



$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

$$K = \frac{2 \cdot 2}{1 \cdot 1} = 4$$

Gleichgewichtslage und ΔG^0 II

- Wie lässt sich diese Gleichgewichtskonstante ermitteln bzw. was bedeutet eine ermittelte Gleichgewichtsreaktion für den Energieinhalt der Komponenten?

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

Gibb'sche freie Standard-Reaktionsenthalpie

R: allgemeine Gaskonstante, 8.314 kJ / mol · K

bei T: 298 K, 25 °C



$$\Delta G^0 = -2.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \ln K$$

Gleichgewichtslage und ΔG^0 III

- Welchen Energieunterschied bräuchte es, um das Gleichgewicht zu 99% auf die rechte Seite zu schieben?

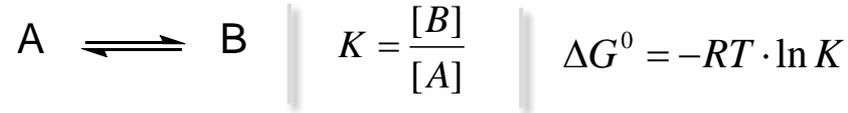
$$K = \frac{99 \cdot 99}{1 \cdot 1} = 9801$$



$$\Delta G^0 = -2.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \ln 9801 = -23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Gleichgewichtslage und ΔG^0 IV

- Für ein Gleichgewicht zwischen A und B gilt in etwa:



K	B [%]	A [%]	ΔG^0 [kJ/mol] bei 25 °C
0.0001	0.01	99.99	+22.84
0.001	0.1	99.9	+17.11
0.01	0.99	99.0	+11.42
0.1	9.1	90.0	+5.69
0.33	24	75	+2.72
1	50	50	0
3	75	25	-2.72
10	90.9	9.1	-5.69
100	99.0	0.99	-11.42
1000	99.9	0.1	-17.11
10000	99.99	0.1	-22.84

Sich dies in etwa einzuprägen kann sehr hilfreich sein!

Gleichgewichtslage und $\Delta G^0 V$

- Bedeutet all das, dass die Reaktion zwischen Essigsäure und Ethanol stattfindet? → Nein
- Grund:
 - Aktivierungsenergie
 - Eine hohe Aktivierungsbarriere verhindert eine Gleichgewichtseinstellung.



Kinetik – Geschwindigkeit der Reaktion

Fragen?

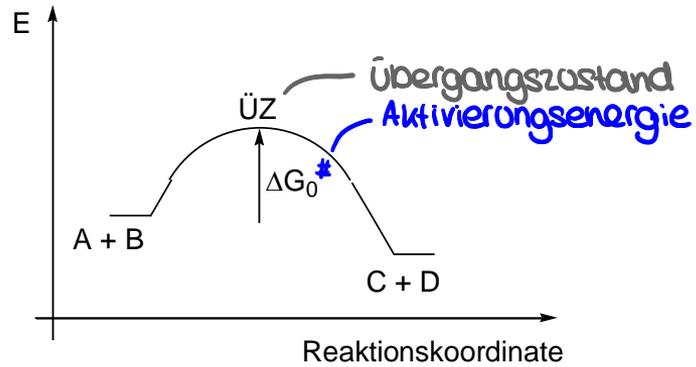
Organische Chemie I – Teil 4

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Kinetik I

■ Aktivierungsenergie:



Kinetik II

- Reaktionsgeschwindigkeit berechnen

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

v: Reaktionsgeschwindigkeit

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

Änderung der Konzentration von A bzw B nach der Zeit

- Proportionalitätsfaktor k, Geschwindigkeitskonstante

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

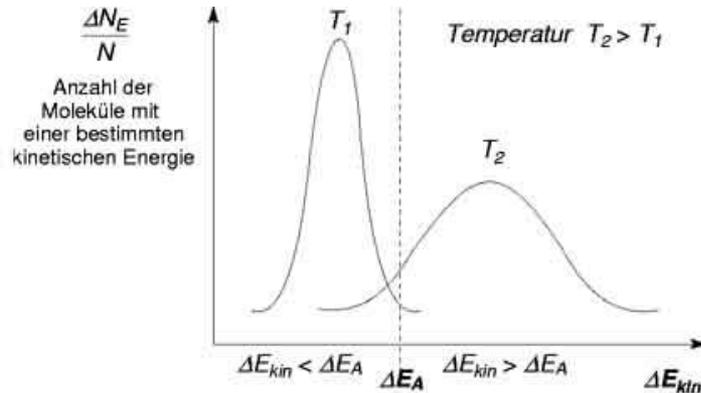
Arrhenius-Gleichung

= Arrheniusfaktor

- A: virtuelle Geschwindigkeit, mit der die Reaktion abläuft, wenn alle Moleküle die notwendige Energie hierfür haben
- E_A ist die Aktivierungsenergie.

Kinetik III

- Höhe des Aktivierungsbergs: Je höher, desto kleiner der Anteil der Teilchen, die diese Aktivierungsenergie aufbringen können → (zu) langsame Reaktion



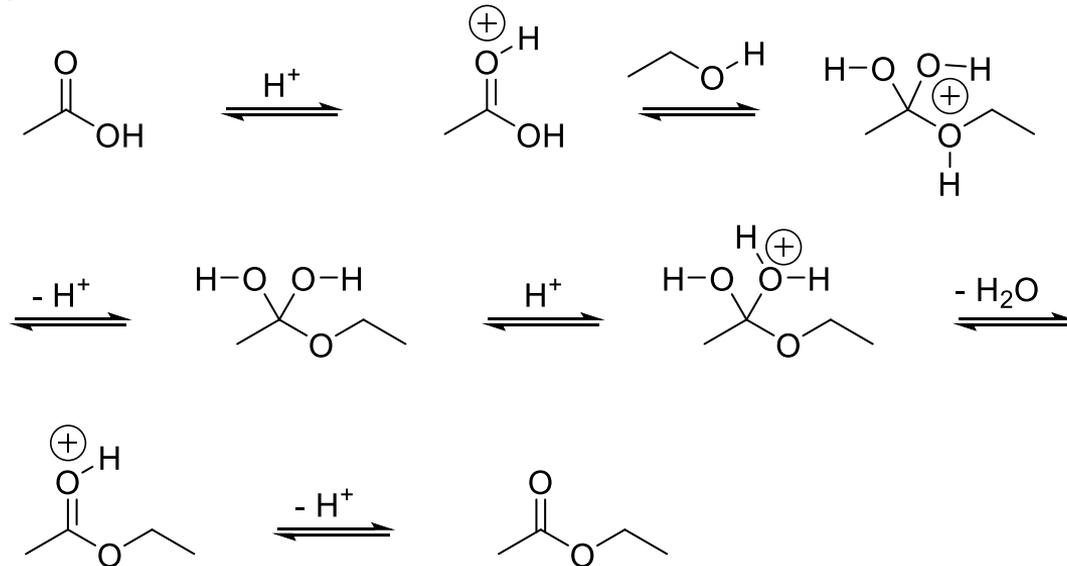
Welche Möglichkeiten haben wir?

Kinetik IV

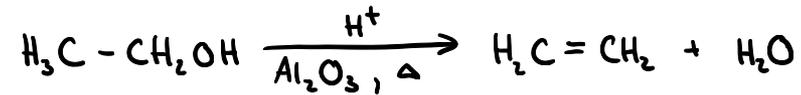
- Erhitzen
 - Temperaturerhöhung um 10 °C → Beschleunigung der Reaktion um den Faktor 2 – 3
- Aktivierungsenergie verringern: Katalyse
 - Der Katalysator muss unverändert aus der Reaktion hervorgehen!
 - Nur unterstöchiometrisch einzusetzen

Kinetik V

Ein Beispiel:



Kinetik V – weitere Bsp.



Kinetik VI

- Wie kann man eine Reaktion zum vollständigen Umsatz führen?

→ Satz von Le Châtelier: das Prinzip vom kleinsten Zwang

(1) Entfernen des Wassers während der Reaktion: GG auf die rechte Seite verschoben

→ Einsatz eines Wasserabscheiders

→ oder wasserziehendes Mittel, z. B. H_2SO_4

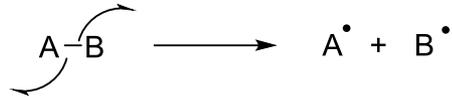
(2) Verwendung einer der Reaktionskomponenten im Überschuss

→ z.B. Ethanol als Lösungsmittel

Reaktionstypen I

■ Homolytische Bindungsspaltung

- Radikale, ungepaarte Elektronen, "Halbpfeile"



■ Heterolytische Bindungsspaltung

- Nucleophile, Elektrophile, geladen oder ungeladen, keine ungepaarten Elektronen, "normale" Pfeile



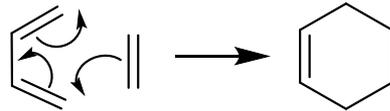
Reaktionstypen – Bsp.



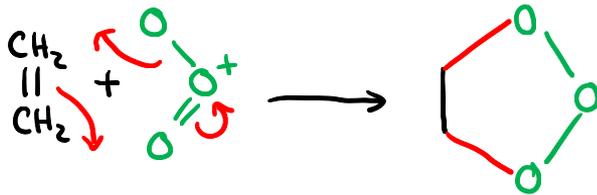
Reaktionstypen II

■ Pericyclische Reaktionen

- Elektronen in einer geschlossenen, cyclischen Anordnung gleichzeitig umgeordnet

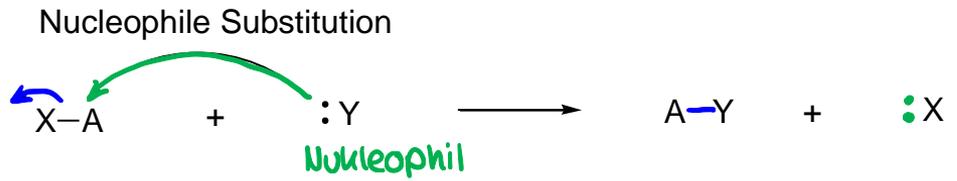


Reaktionstypen – Bsp.

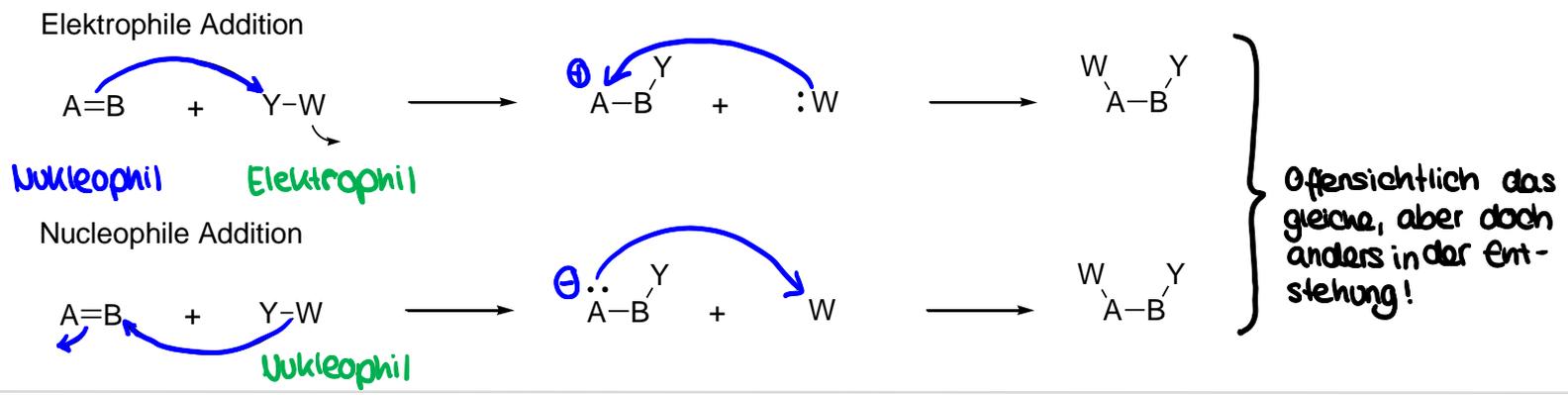


Elementarreaktionen I

■ Substitution, S

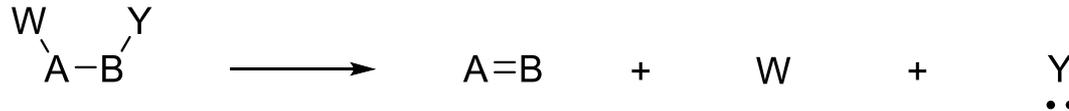


■ Addition, A

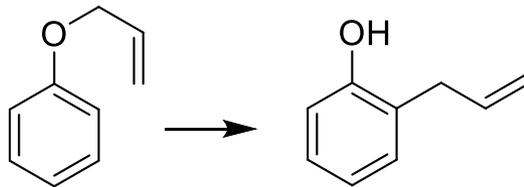


Elementarreaktionen II

■ Eliminierungen, E



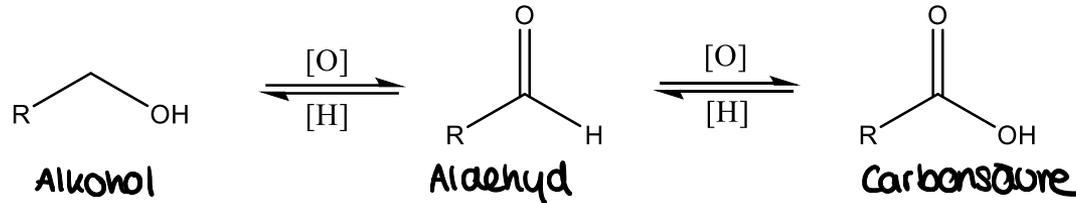
■ Umlagerungen, U



Adaktion und Eliminierung
sind in sich gegensätzlich

Elementarreaktionen III

■ Oxidation/Reduktion

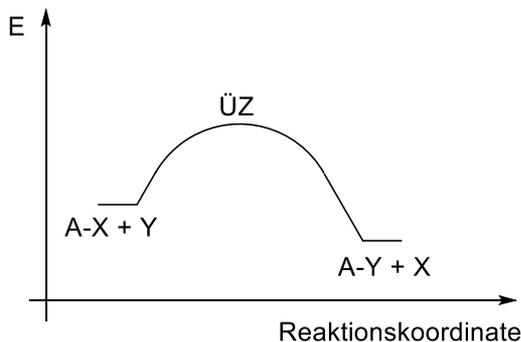
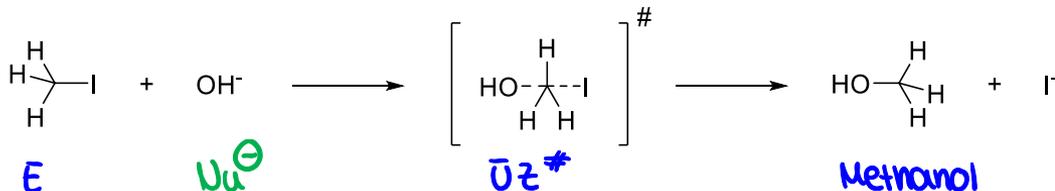


■ Komplexe Reaktionen

Die nucleophile Substitution I

■ Methyljodid mit Natronlauge

- Ein Nucleophil (OH^-) greift an einem elektrophilen Zentrum (Kohlenstoff) an
- Übergangszustand ÜZ



Zwei Molekülsorten haben Einfluss
auf die Geschwindigkeit:
Bimolekulare Reaktion
→ Reaktion 2. Ordnung

$$v = k[\text{CH}_3\text{-I}] \times [\text{OH}^-]$$

$$v = k[A] \cdot [B]$$

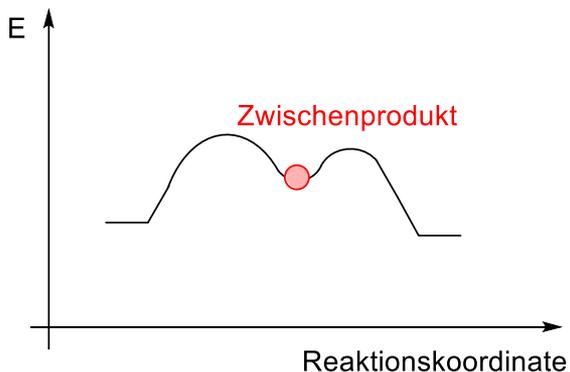
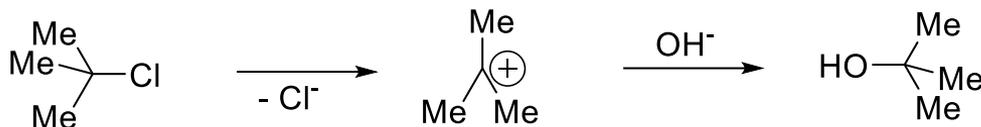
S_N2 Reaktion

Substitution nukleophil 2 Moleküle

Die nucleophile Substitution II

■ *tert*-Butylchlorid mit Natriumhydroxid

- Carbokation als Zwischenstufe
- Hohen Aktivierungsenergie



Nur eine Molekülsorte am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt:
 Monomolekulare Reaktion
 → Reaktion 1. Ordnung

$$v = k[(\text{CH}_3\text{C})_3\text{-Cl}]$$

$$v = k[A]$$

S_N1 Reaktion

Substitution nukleophil 1 Molekül

Die nucleophile Substitution – Bsp.



Säuren und Basen I

■ Arrhenius:

- Eine Säure ist eine Verbindung, die ein Proton abgeben kann.
- Eine Base ist eine Verbindung, die ein Hydroxid abgeben kann.
- Ist also NH_3 eine Base?

■ Brønsted:

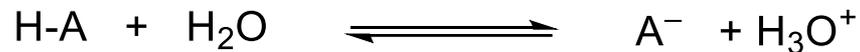
- Eine Säure ist eine Verbindung, die ein Proton abgeben kann.
- Eine Base ist eine Verbindung, die ein Proton aufnehmen kann.
- Ist also BH_3 oder AlCl_3 eine Säure?

■ Lewis:

- Eine Säure ist eine Verbindung, die ein Elektronenpaar-Akzeptor ist.
- Eine Base ist eine Verbindung, die ein Elektronenpaar-Donator ist.

Säuren und Basen II

- Wie stark ist eine Brønsted-Säure?
- Wie lässt sich die Säurestärke bestimmen?



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

K: Gleichgewichtskonstante

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_a: Säurekonstante

Säuren und Basen III

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a \quad \text{wo} \quad [A^-] = [HA]$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

Säuren und Basen IV

Welche Prinzipien gibt es, nach denen man Aciditäten abschätzen kann?

- (1) Position des Protonen-tragenden Atoms im Periodensystem
- (2) Hybridisierung des Protonen-tragenden Atoms
- (3) Resonanzstabilisierung
- (4) Induktive Effekte
- (5) Statistische Effekte
- (6) Solvatisierung

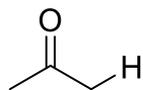
Säuren und Basen V

(1) Position des Protonen-tragenden Atoms im Periodensystem

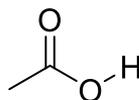
→ Je weiter rechts und je weiter unten das Atom im PSE steht, desto acider ist die Verbindung.

→ Grund hierfür ist jeweils die Stabilität der konjugierten Base. Je stabiler die Base, desto acider die konjugierte Säure.

CH ₄	48	H ₃ N	38	H ₂ O	16	HF	3.2
						HCl	-7
						HBr	-9
						HI	-10



$$\text{pK}_a = 19$$

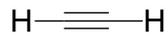


$$\text{pK}_a = 4.8$$

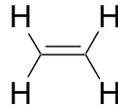
Säuren und Basen VI

(2) Hybridisierung des Protonen-tragenden Atoms

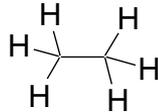
→ Großer s-Anteil, bessere Stabilisierung der negativen Ladung



$$pK_a = 25$$



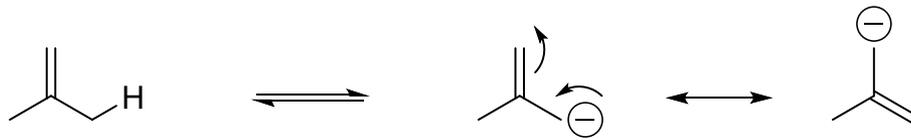
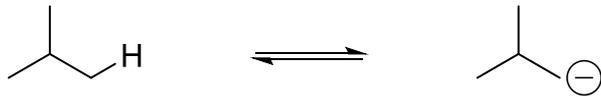
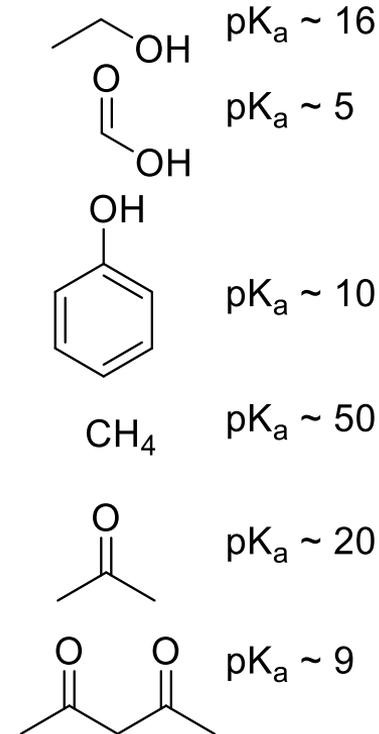
$$pK_a = 44$$



$$pK_a = 50$$

Säuren und Basen VII

(3) Resonanzstabilisierung


 $pK_a = 43$

 $pK_a = \sim 50$


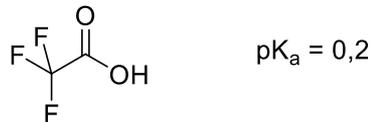
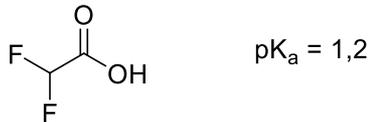
Säuren und Basen VIII

(4) Induktive Effekte

→ Substituenten, die Elektronendichte abziehen, stabilisieren die konjugierte Base und bewirken so eine höhere Acidität



-I-Effekt



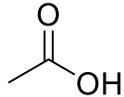
+I-Effekt



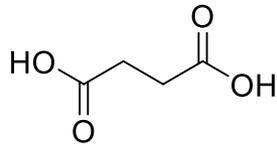
Säuren und Basen IX

(5) Statistische Effekte

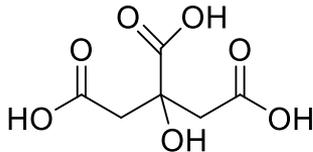
→ Mehrprotonige Säuren sind acider als Monosäuren



$pK_a = 4,8$



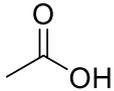
$pK_a = 4,2$



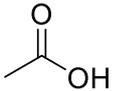
$pK_{a1} = 3.1; pK_{a2} = 4.8; pK_{a3} = 6.4$

Säuren und Basen X

(6) Solvatisierung



$pK_a = 4,8$ in Flüssigphase



$pK_a = 130$ in Gasphase

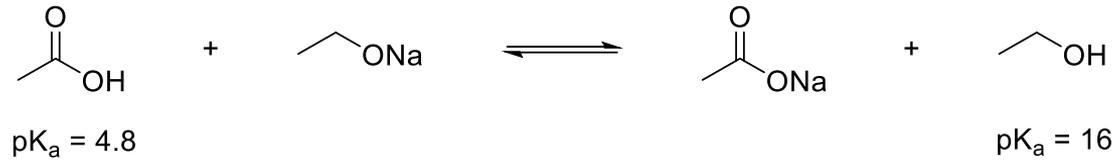
Säuren und Basen XI

Mehr pK_a-Werte:

- <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>
- http://ccc.chem.pitt.edu/wipf/MechOMs/evans_pKa_table.pdf

Säure	pK _a (ca.)	Säure	pK _a (ca.)
H-Cl	-7	Cyclopentadienyl-H	16
R ₂ C=OH ⁺	ca. -7	MeOH	16
RC(OH) ₂ ⁺	-6	EtOH	16
R ₂ OH ⁺	ca. -4	ClCH ₂ COMe	17
H ₃ O ⁺	-1.74	tBuOH	19
HNO ₃	-1.4	CH ₃ COPh	19
RCO ₂ H	4 - 5	CH ₃ COMe	20
Ar-NH ₃ ⁺	4.6	Ph-C≡C-H	ca. 21
Pyridinium	5.2	CH ₃ COOEt	25
Ar-OH	8 - 11	CH ₃ CN	25
MeCOCH ₂ COMe	9	HC≡C-H	25
NCCH ₂ COOEt	9	Cyclopropenyl-H	26
NH ₄ ⁺	9.24	Ph ₃ C-H	30
CH ₃ NO ₂	10	MeSOCH ₃	35
RNH ₃ ⁺	10 - 11	Ph-CH ₃	41
MeCOCH ₂ COOEt	11	H ₂ C=CH-CH ₃	43
H ₂ N-C(Me)=NH ₂ ⁺	12.4	Ph-H	43
MeSO ₂ CH ₂ SO ₂ Me	12.5	H ₂ C=CH-H	44
CH ₂ (COOR) ₂	13	Cyclopropyl-H	46
Guanidinium	13.7	Alkyl-H	48-55
HCCl ₃	ca. 15	CH ₄	ca. 58
H ₂ O	15.74	tBu-H	ca. 71

Säuren und Basen - Beispiel



Fragen?

Organische Chemie I – Teil 5

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Vorkommen und Darstellung I

- Wichtigste Rohstoffe: Erdgas, Erdöl und Kohle
- Erdgas: gasförmige Alkane C1 bis C4
- Rohöl: sehr vielen Komponenten (u.a. auch Alkane), die durch Destillation getrennt werden können.

- Verwendung als:

- 25% Vergaserkraftstoff (Benzin)
- 19% Dieselmkraftstoff
- 37% Heizöl
- 9% Asphalt, Bitumen
- 10% Industrielle Organische Synthese

└ Bei Gemischen -bereich, bei Elementen -punkt

Fraktion	Siedebereich °C	Kohlenwasserstoffe C _n	Verwendung
Gasfraktion	< 40	C ₁ - C ₆	Treibstoff, Heizgas
Petrolether	30 - 60	C ₅ - C ₆	Lösemittel, Benzin
Ligroin	60 - 100	C ₆ - C ₇	Kfz-Benzin
Gasolin	40 - 200	C ₅ - C ₁₀	Kfz-Benzin
Kerosin	180 - 230	C ₁₁ - C ₁₂	Düsentreibstoff
Gasöl (Heizöl)	230 - 300	C ₁₃ - C ₁₇	Dieselmotoren, Ölbrenner
Schmieröle	300 - 400	C ₂₀ - C ₃₀	Schmierstoffe
Paraffinwachs	400 - 500	C ₂₀ - C ₃₀	Vaseline
Asphalt	Destillations-	Polycyclen	Teer zum Straßenbau
Petrolkoks	rückstände	Kohlenstoff	Brennstoff, Elektroden

Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

 Thieme

Vorkommen und Darstellung II

- Energie zur Alkansynthese: **Bildungsenergie** oder *heat of formation*
 - ↳ Energie, die man aufbringen muss, um das Molekül zu bilden
- Bezogen auf die Energie der zu Grunde liegenden Elemente
- Bsp. Methan:
 - Kohlenstoff: in seiner stabilsten Modifikation, Graphit
 - Wasserstoff
- Bezogen auf den stabilsten Aggregatzustand bei 25 °C und 1013 mbar

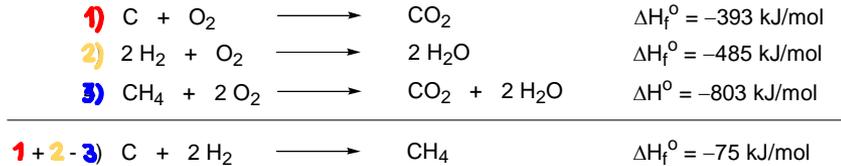
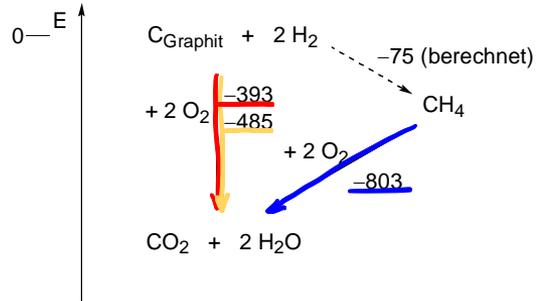


- Wärmetönung dieser Reaktion nicht messbar, da für eine Messung zu langsam

Vorkommen und Darstellung III

■ Satz von Heß:

- Die Reaktionsenthalpie hängt nicht vom durchlaufenen Reaktionsweg ab
- Satz der konstanten Wärmesummen



Nomenklatur I nach IUPAC

■ Summenformel C_nH_{2n+2}

■ Wortstamm: gibt die Kohlenstoffanzahl an

■ Suffix "-an"

■ Methan	CH_4
■ Ethan	H_3C-CH_3
■ Propan	$H_3C-CH_2-CH_3$
■ Butan	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$
■ Pentan	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

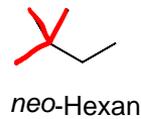
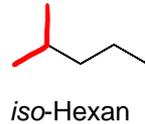
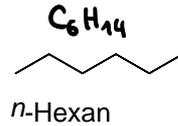
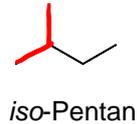
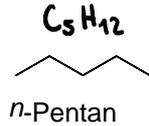
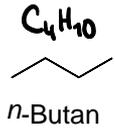
■ Ab dem Pentan entspricht der Stamm der zugehörigen griechischen Zahl

■ Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan... **Dodecan, Tridecan, ...**

Nomenklatur II

- Ab dem Butan: Isomere
 - Gerüst- oder Konstitutions-Isomere
- Kennzeichnung unverzweigter Substrate: Präfix „n-“
- Methylverzweigung am Kettenende: Vorsilbe „iso-“
- Doppelte Methylverzweigung am Kettenende: Vorsilbe „neo-“
- **Isomere**: gleiche Summenformel, aber unterschiedlicher räumlicher Aufbau
- **Konstitutions-Isomer**: Isomere mit unterschiedlicher Aufeinanderfolge und Art der Atomverknüpfung – ohne Berücksichtigung der räumlichen Anordnung der Atome

Nomenklatur III



Hier wird nicht die längste Kette berücksichtigt, sondern nur die Summenformel!

Nomenklatur Bsp.



Nomenklatur IV

- Je größer die Kohlenstoff-Anzahl, desto mehr Isomere möglich:

C-Atome	Isomere der Summenformel C_nH_{2n+2}
3	1
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
15	4 347
20	336 319
30	> 4 000 000
40	62 481 801 147 341

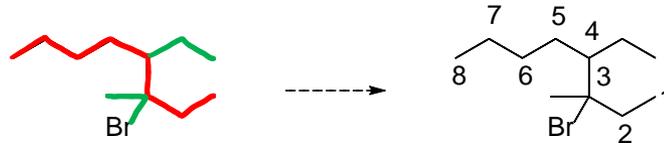
Nomenklatur Bsp.



Methylbutan, da es kein anderes Methylbutan gibt als das 2-Methylbutan, es können also die Zahlen weggelassen werden.

Nomenklatur V

- Komplexe Verzweigungen:
 - Längste Kette ermitteln
 - Abgehenden Substituenten festlegen
 - Nummerierung: Substituenten möglichst kleine Nummern
 - Substituenten alphabetisch sortiert und mit der Nummer vorangestellt
 - Sofern der Substituent eine Kohlenstoffkette ist, so wird die Radikalbezeichnung – Suffix -yl gewählt



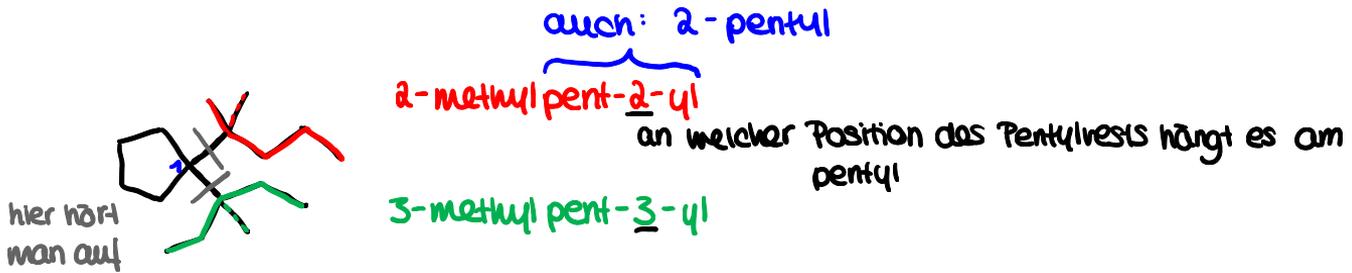
3-Brom-4-ethyl-3-methyloctan

*dängste Kette:
Immer an kürzerem Abstand mit zählen beginnen*

*Substituenten:
1 Br-Gruppe an 3
3 Methylgruppe (CH₃) an 3
2 Ethylgruppe (C₂H₅) an 4
↳ Alphabetisch*

→ 3-Brom-4-ethyl-3-methyl-octan

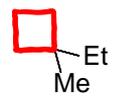
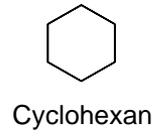
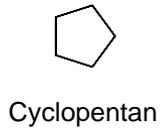
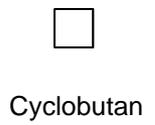
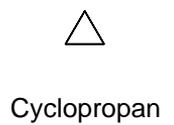
Nomenklatur Bsp.



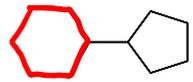
→ 1-(2-methylpent-2-yl)-1-(3-methylpent-3-yl)-cyclopentan

Nomenklatur VI

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



1-Ethyl-1-methylcyclobutan



Cyclopentylcyclohexan

Größerer Ring dominiert

Nomenklatur Bsp.



Methylcyclopropan



1,2 - Dimethylcyclopropan



Fragen?

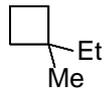
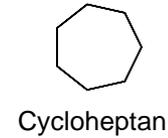
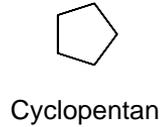
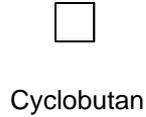
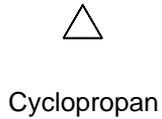
Organische Chemie I – Teil 6

Stefan Bräse

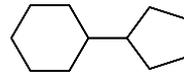
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Nomenklatur VI

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



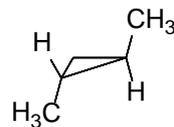
1-Ethyl-1-methylcyclobutan



Cyclopentylcyclohexan

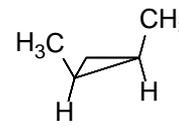
Nomenklatur VII

- Substituenten:
 - in die gleiche Richtung: **cis**
 - in die entgegengesetzte Richtung: **trans**



trans

auf der anderen
Seite



cis

auf der gleichen
Seite

- 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

Exkurs: Chiralität – Definitionen

└ keine Spiegelebene oder Punkt

- 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.

Exkurs: Chiralität

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

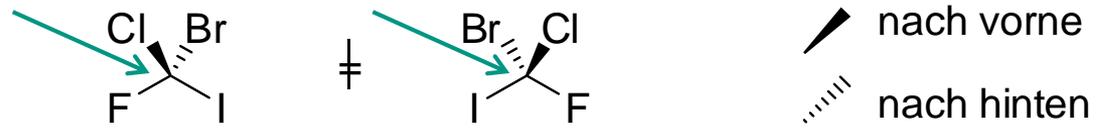


- Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) niederländischer Chemiker



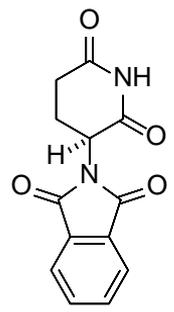
Falsch! → Richtig: Stereogenes Zentrum

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



Exkurs: Chiralität

Teratogen (fruchtschädigend)
Contergan



Schlafmittel



Alltagsbeispiele

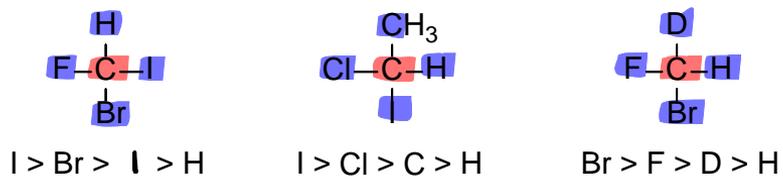


Nur die Gläser sind Chiral, wenn man zwei unterschiedliche Stärken hat

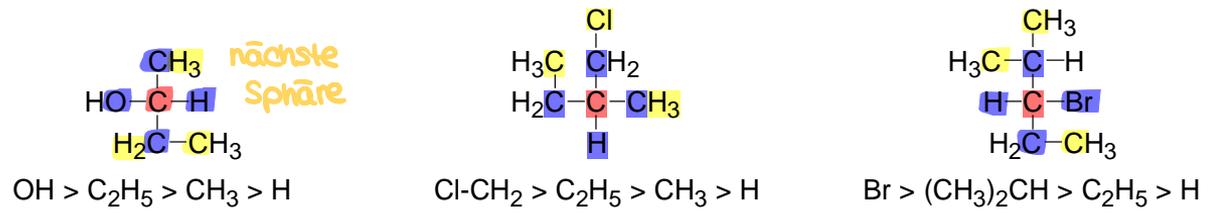


Exkurs: Chiralität – Konfigurationsbestimmung

- Die Priorität der mit dem ~~asymmetrischen C-Atom~~ ^{mit dem Stereozentrum} verknüpften Atome (erste Sphäre) steigt mit zunehmender **Ordnungszahl** (Atommasse bei Isotopen) im Periodensystem.

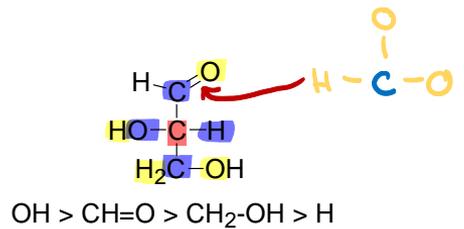


- Sind zwei oder mehr mit dem ~~asymmetrischen C~~ direkt verknüpfte Atome identisch, so steigt die Priorität mit zunehmender An- und Ordnungszahl der benachbarten Atome (zweite Sphäre).



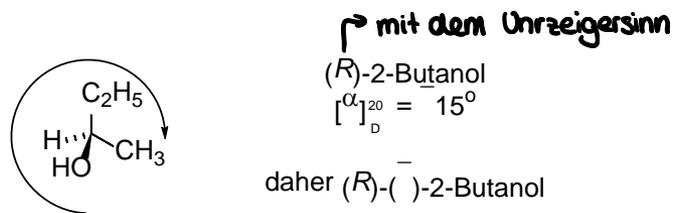
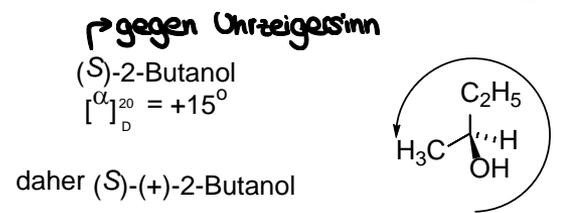
Exkurs: Chiralität – Konfigurationsbestimmung

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

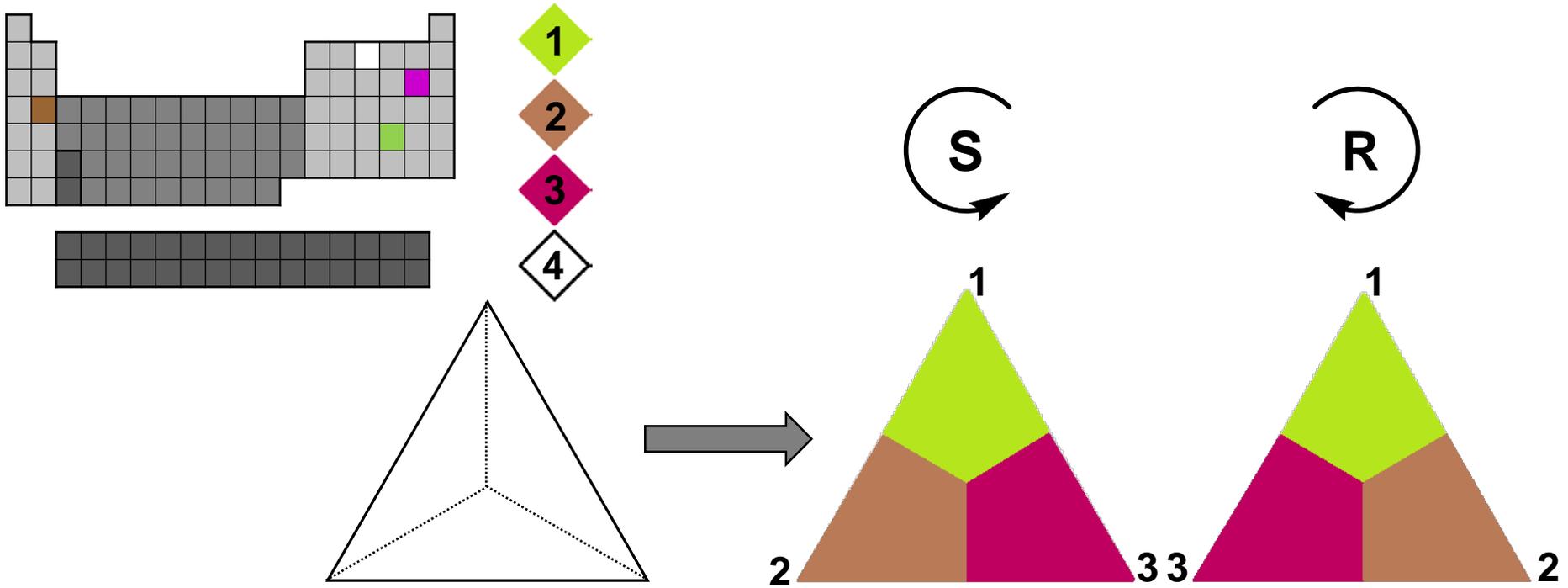


- Ermittlung der Priorität:

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



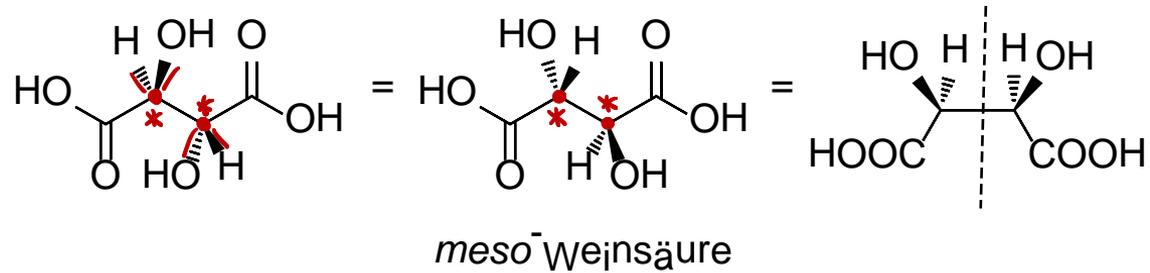
Exkurs: Chiralität – Konfigurationsbestimmung



Exkurs: Chiralität

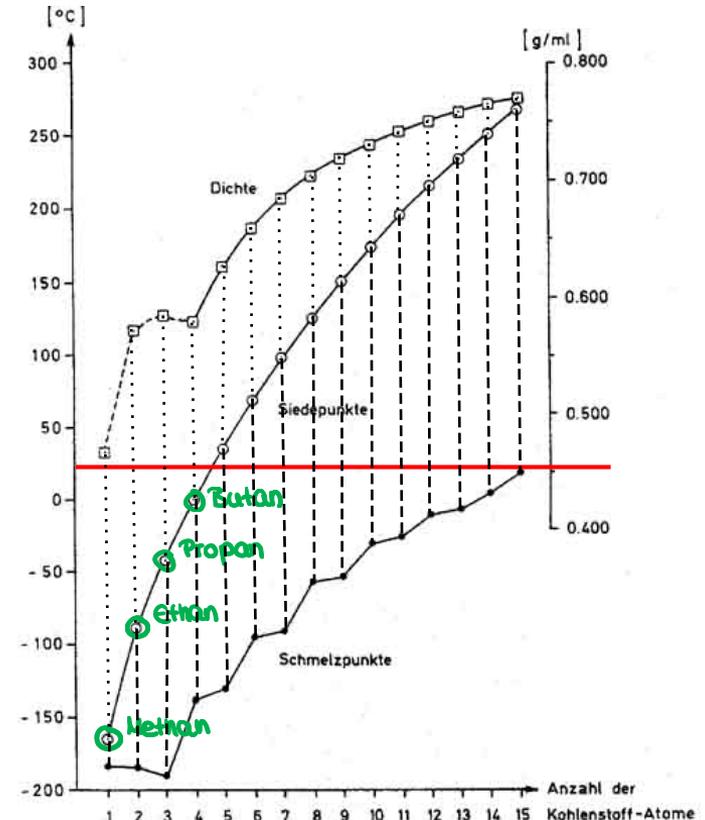
■ meso-Verbindung:

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



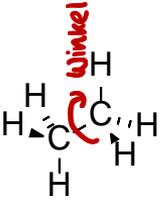
Physikalische Eigenschaften

- 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

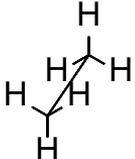


Konformation I

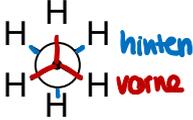
- Ethan:
 - C-C-Bindung ist eine σ -Bindung \rightarrow über diese Bindung sind die beiden Molekül-Enden frei drehbar
 - Die einzelnen Winkelpositionen bezeichnet man als Konformation
 - Graphische Darstellung:



Keilstrich-



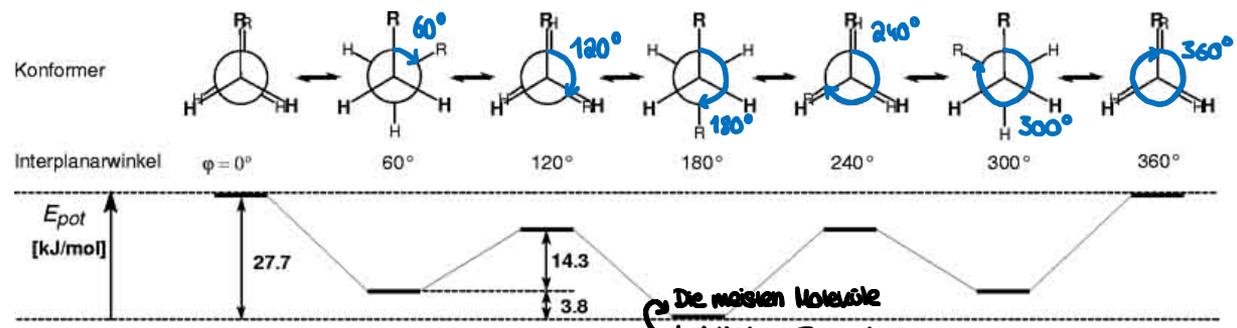
Sägebock-



Newman-

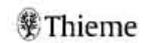
Projektion

Konformation II



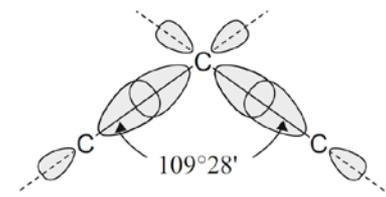
deutsche Bezeichnung	ekliptisch	gestaffelt	teilweise ekliptisch	gestaffelt (anti)	teilweise ekliptisch	gestaffelt	ekliptisch
englische Bezeichnung	fully eclipsed	gauche (skew)	partially eclipsed	fully staggered	partially eclipsed	partially eclipsed	fully eclipsed
KLYNE-PRELOG-Abkürzung	+ synperiplanar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

Breitmaier/ Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001



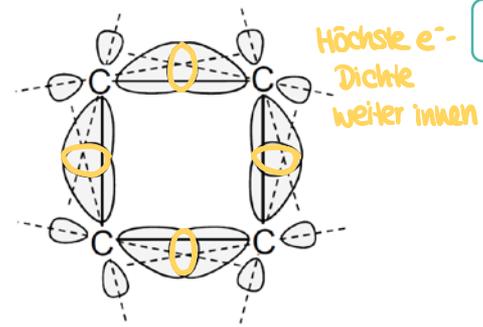
Konformation III

■ Cyclopropan und Cyclobutan:



— = C-C-Verbindungsline
 - - - - = Symmetrieachse der sp^3 -Orbitale

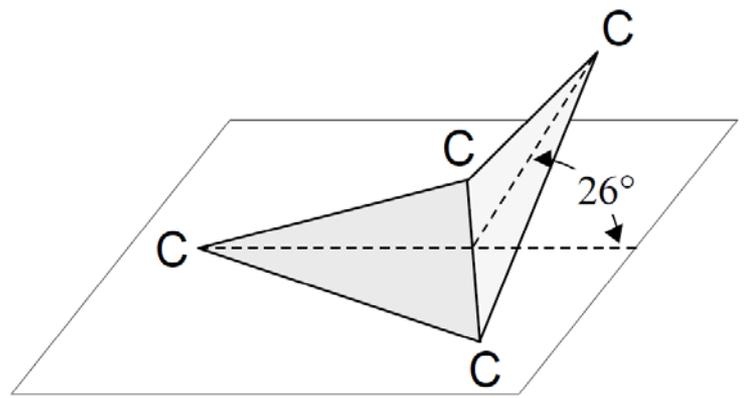
Vergleich: aliphatische Alkane



Überlappung der sp^3 -Orbitale

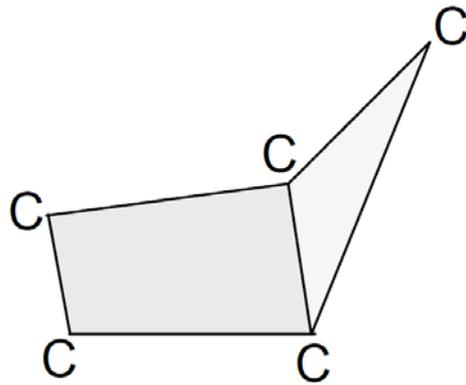
a) im Cyclopropan

b) im Cyclobutan

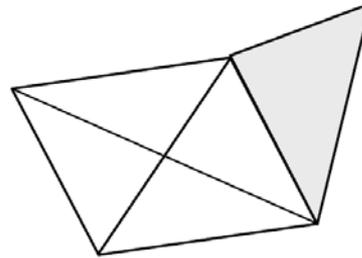


Konformation IV

■ Cyclopentan:



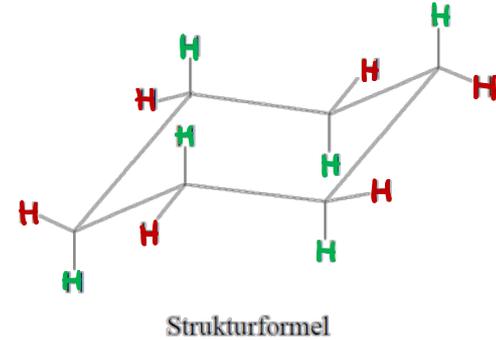
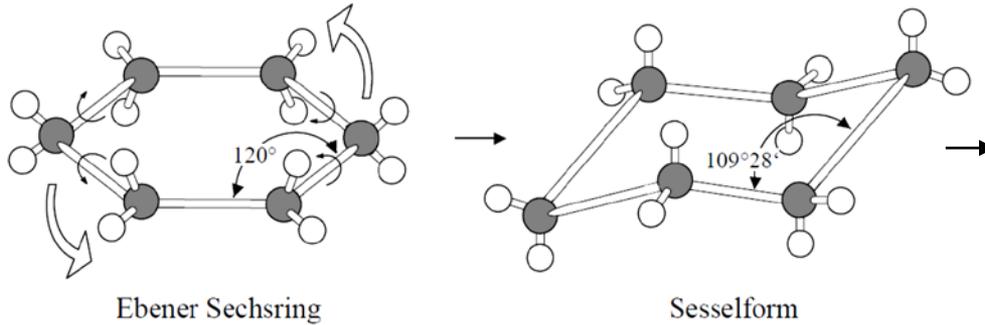
Kohlenstoffskelett
des Cyclopentans



geöffneter Briefumschlag

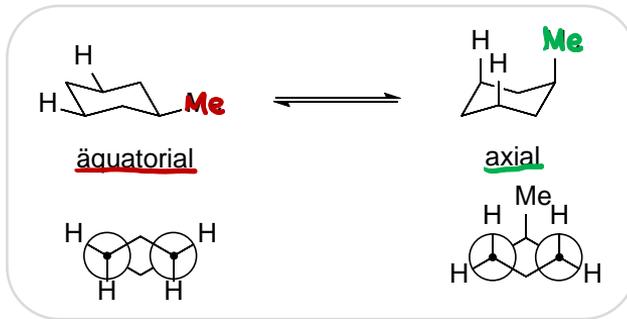
Konformation V

■ Cyclohexan: spannungsfrei

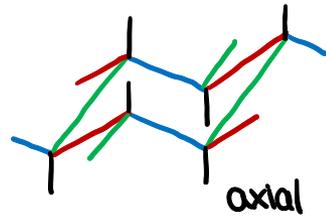


© Wollrab, 2014

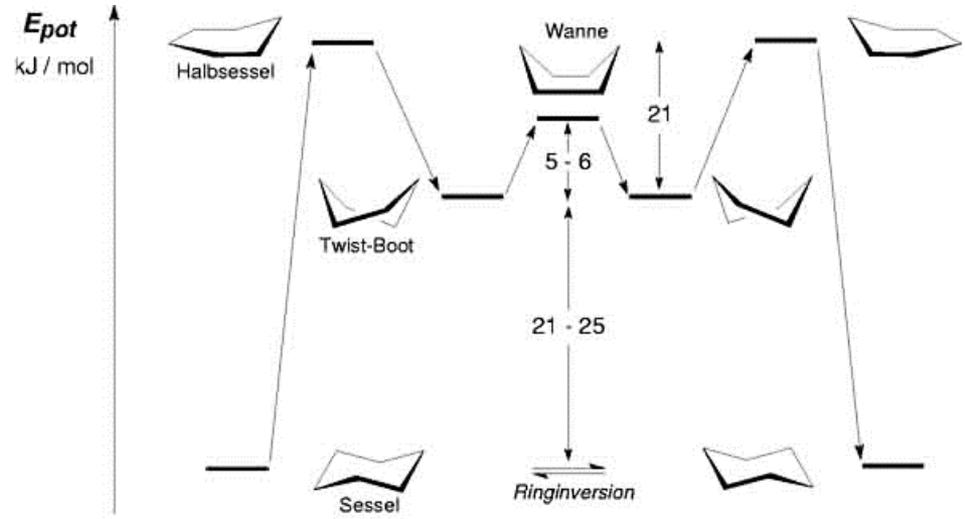
■ Substituenten:



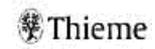
Konformation – Bsp.



Konformation VI



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001



Konformation VII

■ Ringspannung:

■ Baeyer-Spannung (Bindungsspannung)

- Wenn Bindungen nicht die idealen Winkel (hier 109.5°) einnehmen können

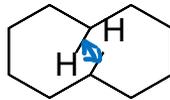
■ Pitzer-Spannung

- 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 (reagiert nicht bzw. schlecht / langsam)
 - Reaktionen mit
 - Sauerstoff (Verbrennung)
 - Kationen
 - Radikalen

- Vollständige Oxidation (Verbrennung):



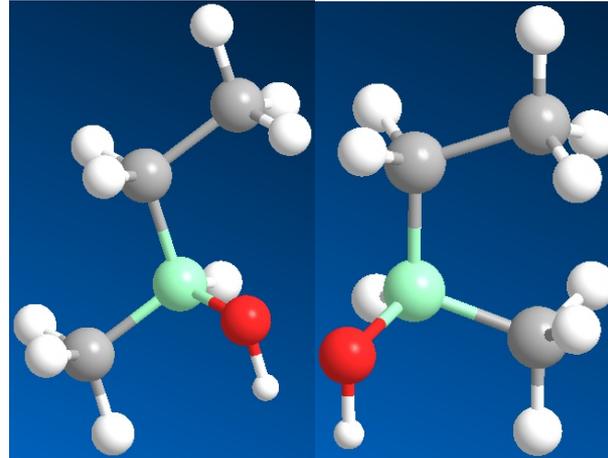
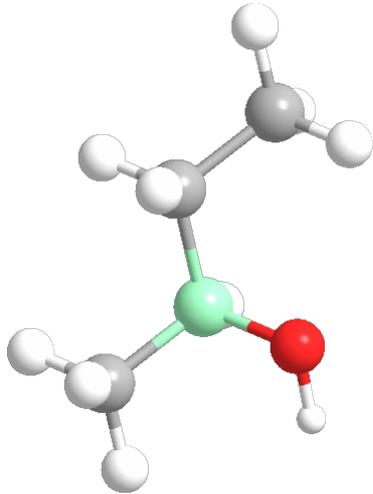
Fragen?

Organische Chemie I – Teil 7

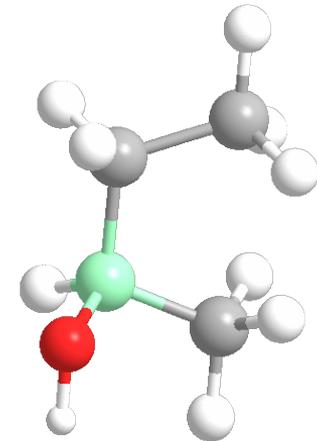
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

^S
~~R~~-Butanol – ^R
~~S~~-Butanol



Stereogenes Zentrum



OH: Gruppe zeigt nach vorne
 C₂H₅: ragt nach oben
 CH₃: jeweils nach links oder rechts
 H: zeigt nach hinten

Reaktionen – Oxidation

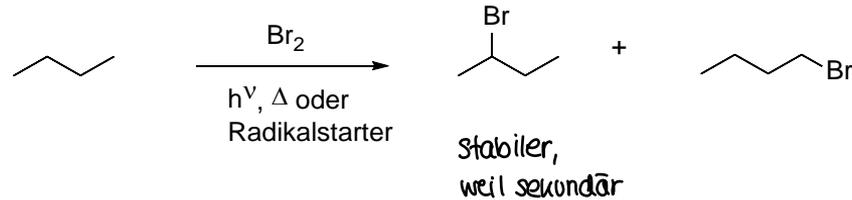
- Alkane – auch Paraffine → para affinis: hier reaktionsträge
 - Inerte Verbindungen
 - Reaktionen mit
 - Sauerstoff (Verbrennung)
 - Kationen
 - Radikalen

- Vollständige Oxidation (Verbrennung):



Reaktionen – Radikalische Halogenierung I

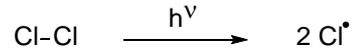
- Radikalische Halogenierung:
 - Geeignete Bedingungen zur Radikalbildung
 - a) Bestrahlung mit Licht $h\nu$
 - b) Erhitzen auf über 300 °C Δ
 - c) Zugabe von **Radikalstartern bei 60 – 100 °C**
 - d) oder alles zusammen.



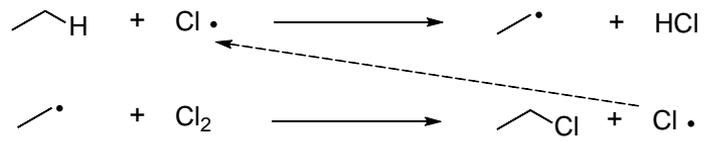
Reaktionen – Radikalische Halogenierung II

■ Radikalische Halogenierung – Radikalkettenmechanismus:

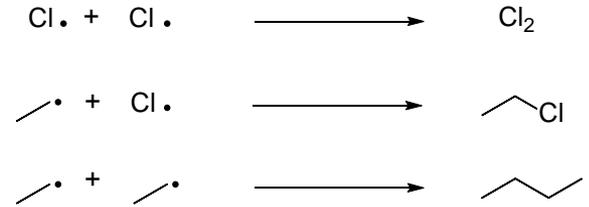
■ Startreaktion:



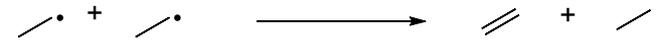
■ Radikalkette:



■ Kettenabbruch:



sowie Disproportionierungen und Wandreaktionen



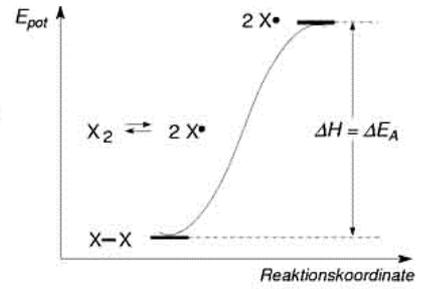
Reaktionen – Radikalische Halogenierung III

■ Energie, um Halogene in Radikale zu spalten:

E = h · ν Planck-Konstante · Frequenz

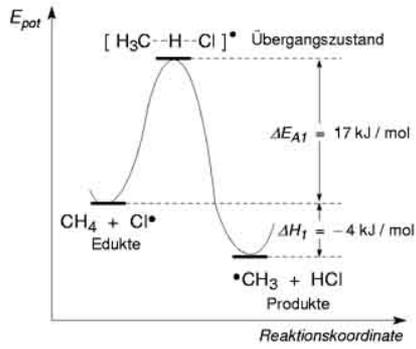
→ photochemische Initiierung

- 2 $\Delta H_{F-F} = 155 \text{ kJ/mol}$
- 4 $\Delta H_{Cl-Cl} = 243 \text{ kJ/mol}$
- 3 $\Delta H_{Br-Br} = 193 \text{ kJ/mol}$
- 1 $\Delta H_{I-I} = 151 \text{ kJ/mol}$



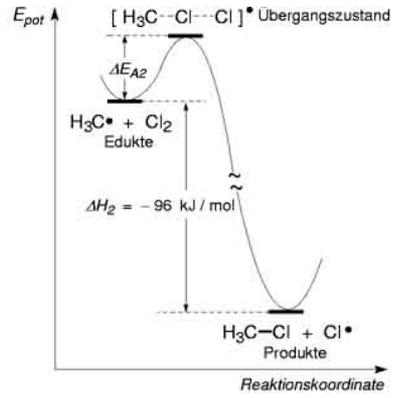
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

Startreaktion



(a) Kettenreaktionsschritt 1
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

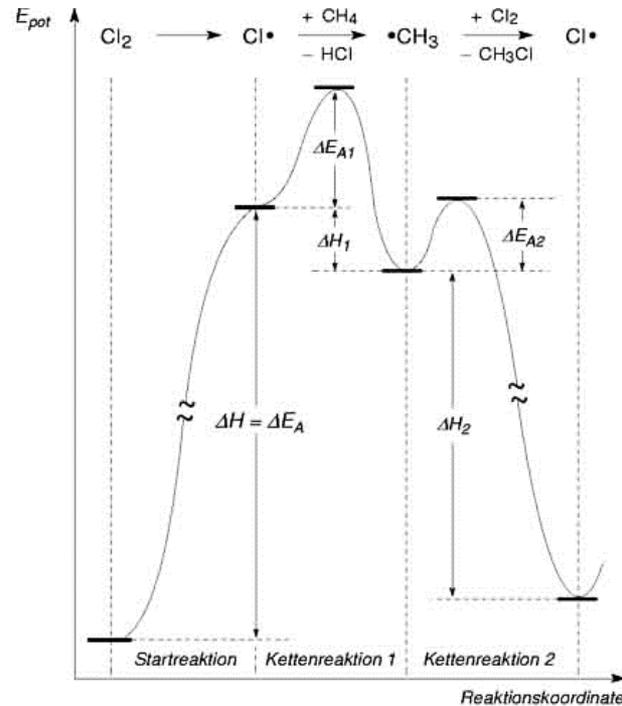
Kettenreaktion



(b) Kettenreaktionsschritt 2

Reaktionen – Radikalische Halogenierung IV

■ Gesamtreaktion:



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

Reaktionen – Radikalische Halogenierung V

■ Halogenierungen im Überblick:

	Startreaktion	Kettenreaktionsschritt 1				Kettenreaktionsschritt 2				Reaktions- wärme von 1+2	Reaktions- verlauf
	$X_2 \rightarrow 2 X\cdot$	$X\cdot + CH_4 \rightarrow \cdot CH_3 + HX$			$\cdot CH_3 + X_2 \rightarrow CH_3X + X\cdot$						
	$\Delta E_A = \Delta H$	ΔH_{CH_3-H}	ΔH_{H-X}	ΔE_{A1}	ΔH_1	ΔH_{X-X}	ΔH_{CH_3-X}	ΔE_{A2}	ΔH_2	$\Delta H_{1,2}$	
Fluorierung	+ 155	+ 427	- 566	+ 4.2	- 138.3	+ 155	- 453	+ 4.2	- 297	- 436	heftig
Chlorierung	+ 243	+ 427	- 432	+ 16.8	- 4.2	+ 243	- 339	+ 4.2	- 96	- 101	stark
Bromierung	+ 193	+ 427	- 365	+ 75.4	+ 62.9	+ 193	- 281	+ 4.2	- 88	- 25	mäßig
Iodierung	+ 151	+ 427	- 297	+ 129.9	+ 129.9	+ 151	- 222	+ 4.2	- 71	+ 59	keine R.

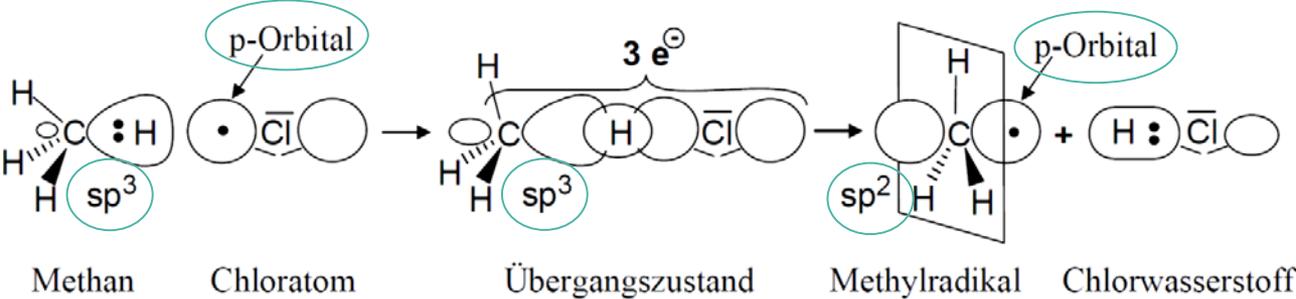
nicht auswendig, nur wissen ob es gut oder schlecht funktioniert

Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

 Thieme

Reaktionen – Radikalische Halogenierung VI

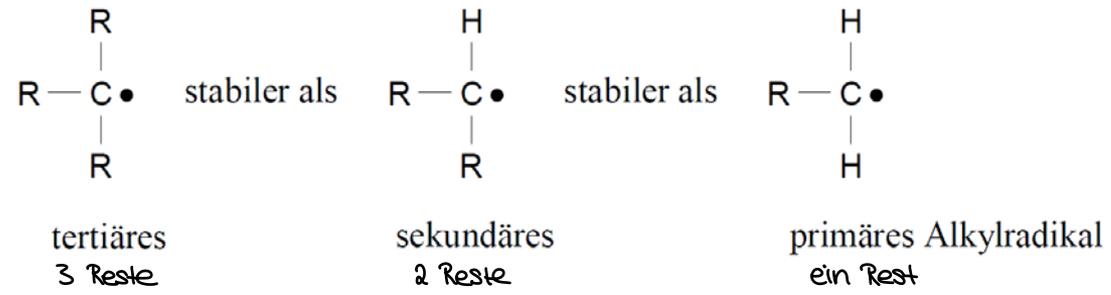
■ Halogenierungen – Orbitalinteraktionen:



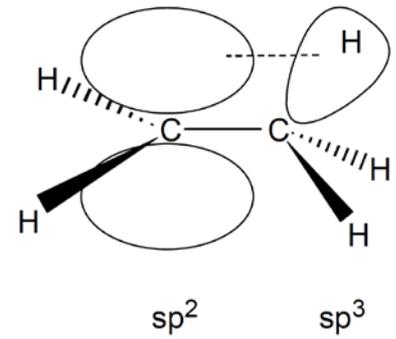
e^- oder \bullet = Elektron

Reaktionen – Radikalische Halogenierung VII

■ Radikalstabilitäten:

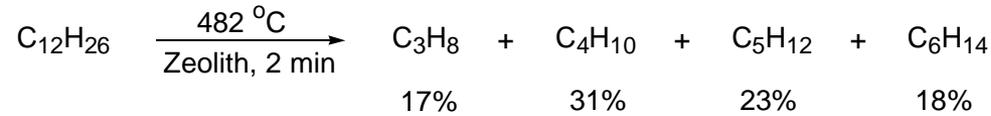


■ Stabilisierung des Radikals durch Hyperkonjugation:



Reaktionen – Pyrolyse

- Cracken:
 - C–C- und C–H-Bindungen gebrochen und umgeordnet
 - Katalysatoren



Fragen?

Organische Chemie I – Teil 8

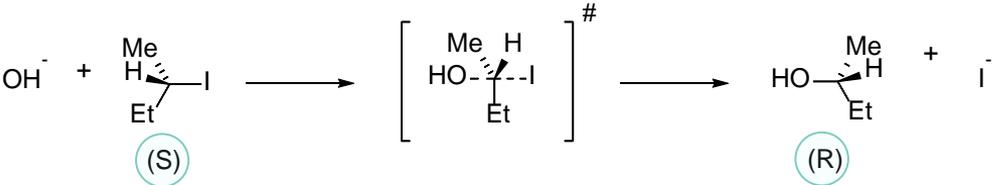
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Reaktionen – Nucleophile Substitution I

- Begriffe:
 - Nucleophil: Elektronenpaar-Donor
 - Elektrophil: Elektronenpaar-Akzeptor
 - Elektronenpfeile: Nucleophil \curvearrowright Elektrophil
 - Intermolekulare Reaktion beider dieser Molekülsorten

- Beispiel: Angriff von OH⁻ an einem Alkylhalogenid ^{= Halogenalkan}



Inversion

"Bindung klappt um auf die andere Seite"

→ der Alkyl-Teil wird vom Elektrophil auf ein Nucleophil übertragen
 → das Elektrophil dient daher als Alkylierungsmittel

Reaktionen – Nucleophile Substitution II

■ Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

(1) Sterische Faktoren

(2) Nucleophil

(3) Nucleofug, die Abgangsgruppe

(4) Solvens → *sehr komplexe und tiefgreifende Thematik und wird daher hier nicht im Detail angesprochen*

Reaktionen – Nucleophile Substitution III

Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

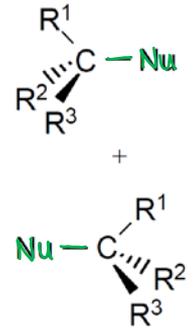
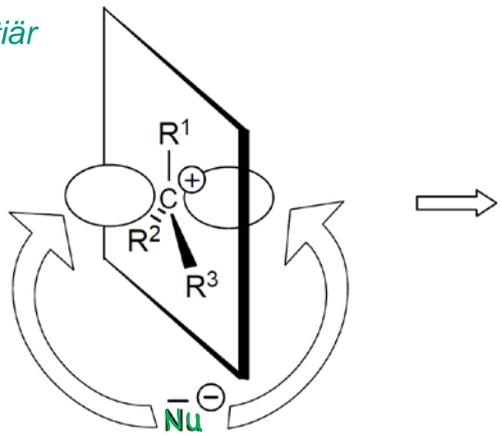
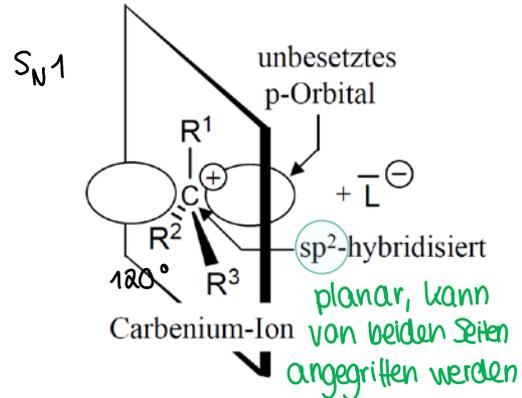
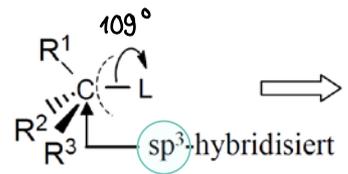
(1) Sterische Faktoren

S_N1: Zunehmende Stabilität des **Carbenium-Ions** und damit zunehmende **Reaktivität**

Vinyl, Aryl << *Methyl* << *primär* << *sekundär* << *Benzyl, Allyl* < *tertiär*

keine Reaktion / $R^1 - R^3 = H$ / $R^1 - R^3 \neq H$

$sp^2 \leftarrow$ / 1 Sub / 2 Sub



© Wollrab, 2014

Reaktionen – Nucleophile Substitution III

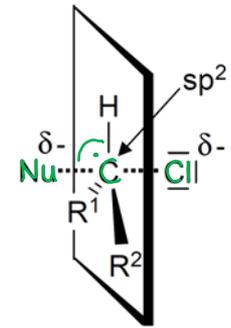
■ Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

(1) Sterische Faktoren

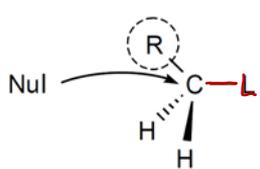
S_N2: Abnehmende sterische Behinderung und damit zunehmende Reaktivität

Vinyl, Aryl << *tertär* < *sekundär* < *primär* < *Methyl*

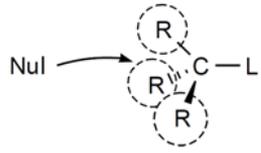
→ Grund: Je größer und zahlreicher die Substituenten am Inversionszentrum, desto erschwerter ist der Angriff.



Übergangszustand in der S_N2 Reaktion

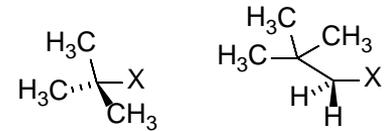


Nucleophiler Angriff bei einem Rest ≠ H → kleiner räumlicher Anspruch



Erschwerter nucleophiler Angriff bei drei Resten ≠ H → großer räumlicher Anspruch

→ *tert*-Butyl- oder *neo*-Pentyl-Gruppe: keine S_N2-Reaktion
auch keine S_N1

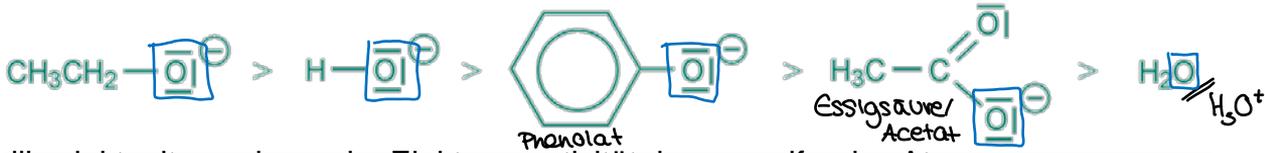


Reaktionen – Nucleophile Substitution IV

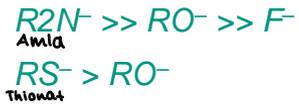
■ Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

(2) Nucleophil

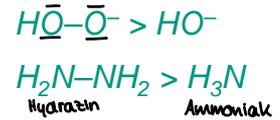
➢ Nucleophilie nimmt mit steigender Basizität zu:



➢ Nucleophilie sinkt mit zunehmender Elektronegativität des angreifenden Atoms



➢ Nucleophilie steigt mit gebundenem Heteroatom mit freiem Elektronenpaar (α-Effekt)

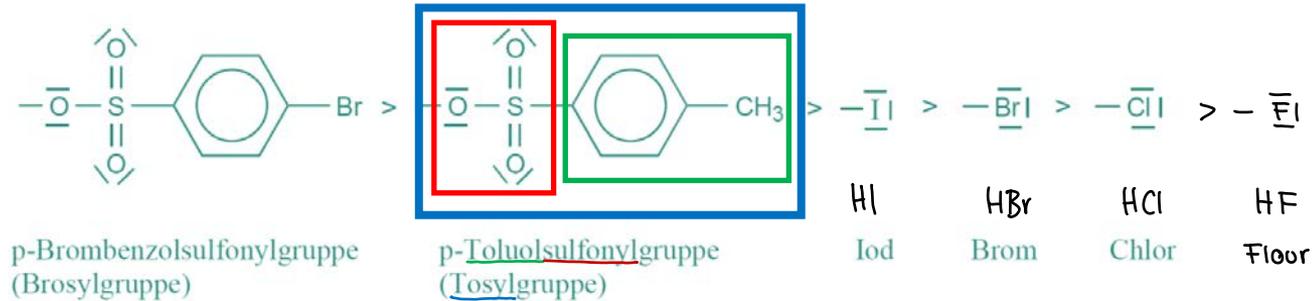


Reaktionen – Nucleophile Substitution V

■ Parameter, die die Reaktion beeinflussen:

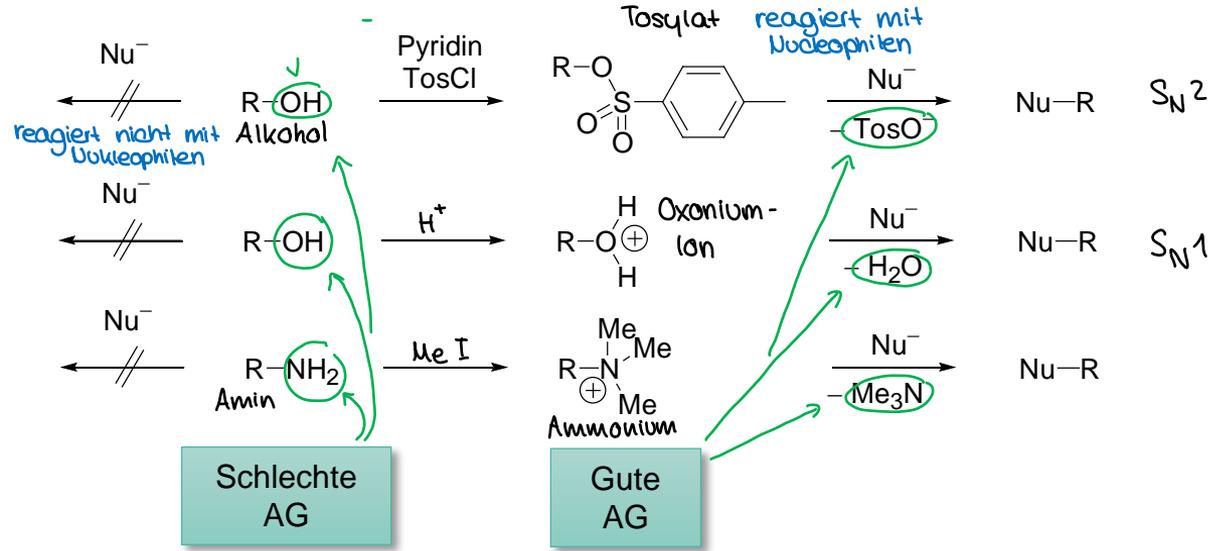
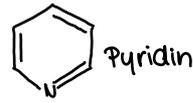
(3) Nucleofug, die Abgangsgruppe

Ein Teilchen ist ein umso besseres Nucleofug, je stabiler das entstehende Teilchen ist (d.h. konjugierten Basen **starker Säuren**).



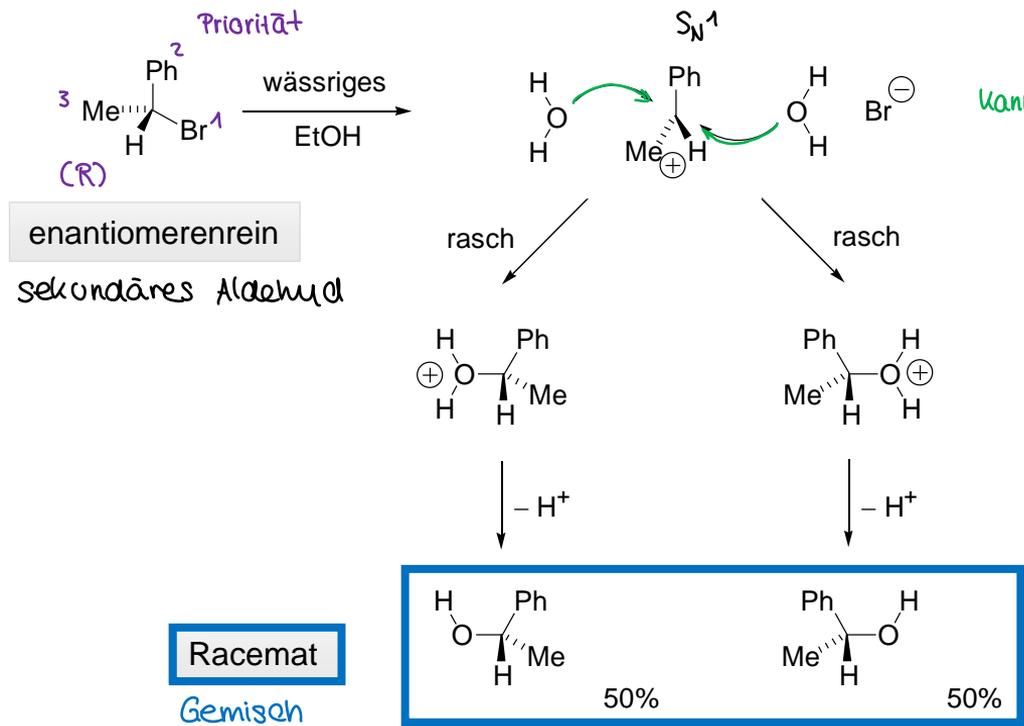
Reaktionen – Nucleophile Substitution VI

- Parameter, die die Reaktion beeinflussen:
 - (3) Nucleofug, die **Abgangsgruppe** – Beispiele:



Reaktionen – Nucleophile Substitution VII

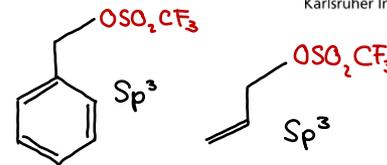
■ Beispiel:



S_N1 und S_N2 im Vergleich

■ S_N1 -Reaktionen bei

- Substitutionen an $R_{tert}-X$, Ar_2C-X und Ar_3C-X
- Substitutionen an substituierten und unsubstituierten Benzyl- und Allyltriflaten
- Substitutionen an $R_{sek}-X$, wenn schlechte Nucleophile eingesetzt werden wie z.B. bei Solvolyse $\xrightarrow{H_2O}$
- Substitutionen an $R_{prim}-X$ fast nie (Ausnahme $X = N_2^+$)



■ S_N2 -Reaktionen finden statt

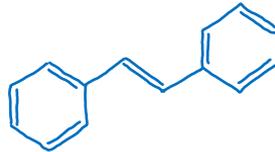
- Substitutionen in sterisch ungehinderten Benzyl- und Allylpositionen (Ausnahme $X = \text{Triflat o. ä.}$)
- Substitutionen in MeX und $R_{prim}-X$
- Substitutionen in $R_{sek}-X$, sofern auch nur ein leidlich gutes Nucleophil verwendet wird z.B. $Acet^-$
- Substitutionen in Substraten vom Typ $R_{tert}-X$ oder $R_{tert}-C-X$ nie

Nomenklatur I

- Olefine
- Endung „-en“
- Positionsbezeichnung: Atom das der Doppelbindung näher liegt Atom
→ Kleinere der beiden möglichen Zahlen bezeichnet die Position der Doppelbindung.

- Trivialnamen:

- **Ethen** oder Ethylen
- **Propen** oder Propylen
- Methylpropen oder Isobuten
- 1,2-Diphenylethen oder Stilben

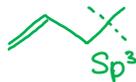


- Reste:

- Ethenyl-Substituenten = Vinyl (2)

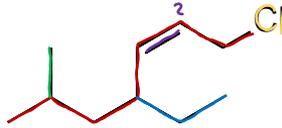


- 2-Propenylrest = Allyl (3)



Nomenklatur II

■ Beispiel:



4-Ethyl-1-chlor-6-methylhept-2-en
oder
4-Ethyl-1-chlor-6-methyl-2-hepten

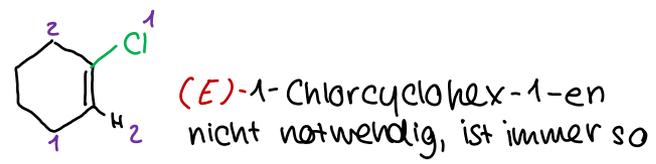
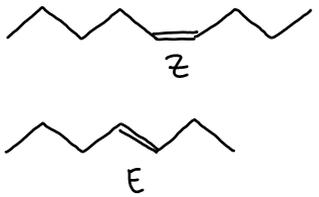
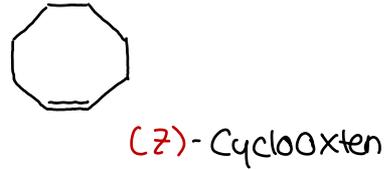
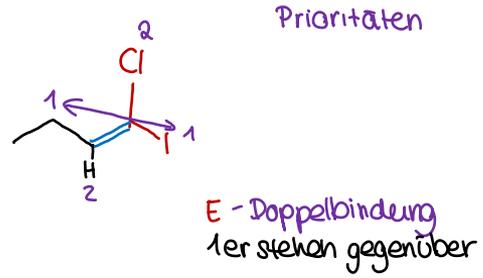
Preferred IUPAC Name (PIN)

(Z)-4-Ethyl-1-chlor-6-methylhept-2-en
oder
(Z)-4-Ethyl-1-chlor-6-methyl-2-hepten

■ Konfigurations-Isomere/ **E,Z-Isomere**:

- Gleiche Konstitution, andere Anordnung der Substituenten an einer Doppelbindung
- E = entgegen
- Z = zusammen
- Relative Lage der höchst-rängigen Substituenten (CIP) zueinander bestimmen

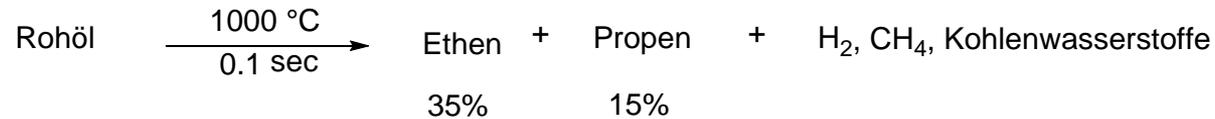
Nomenklatur – Bsp.



Vorkommen und Synthese I

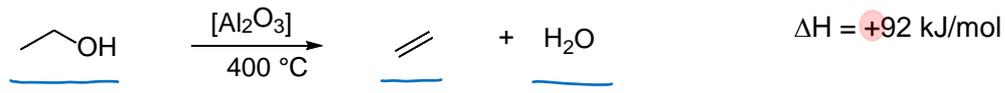
■ Steamcracken

- Rohöl
- Gewinnung von Ethylen und Propylen
- Ca.10-20 Mio To/a



Vorkommen und Synthese II

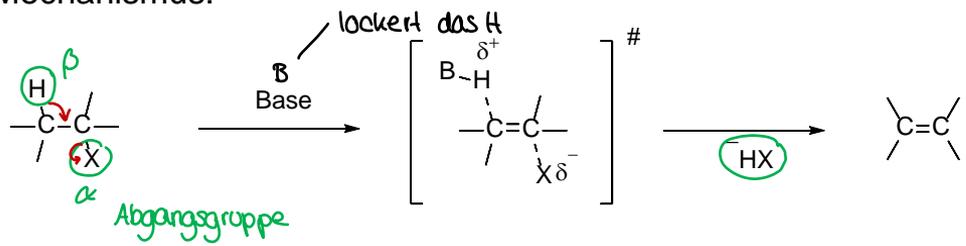
■ Eliminierungen



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

↳ wichtig, da aus 1 Molekül 2 Moleküle werden

■ Mechanismus:

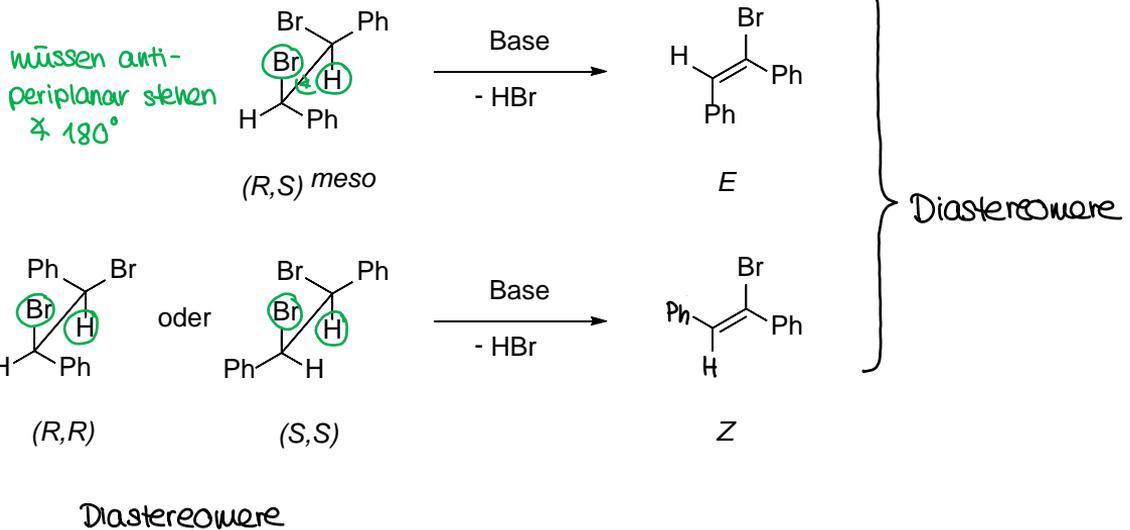


E2

Bimolekulare Reaktion

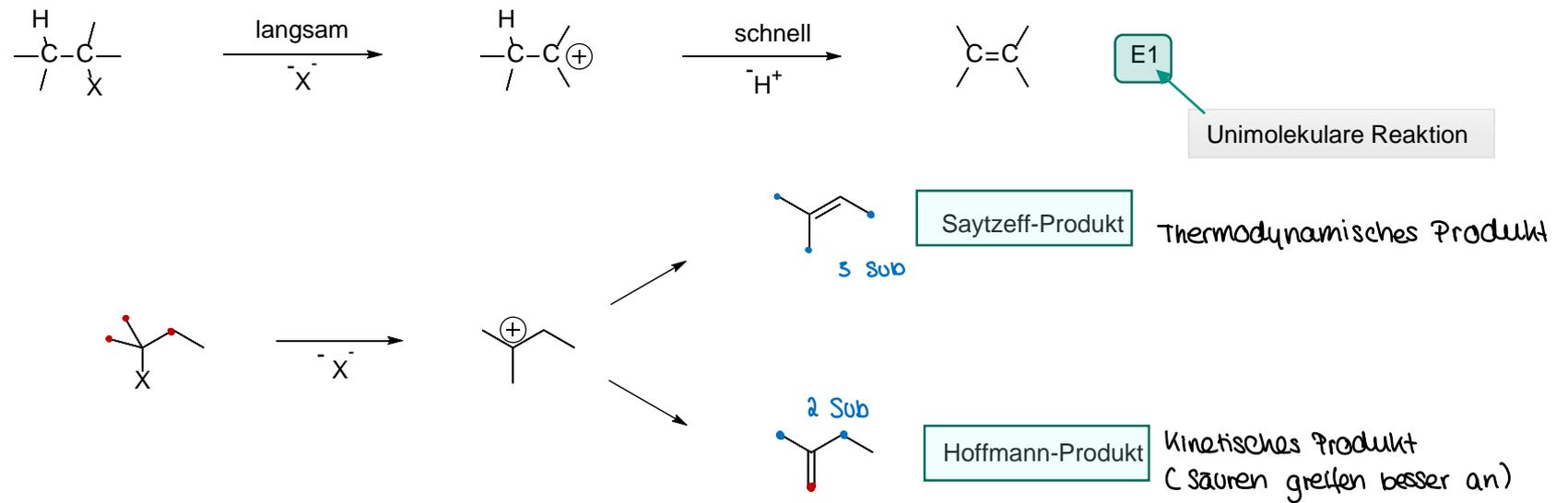
Vorkommen und Synthese III

■ Eliminierungen



Vorkommen und Synthese IV

■ Eliminierungen



E1

Unimolekulare Reaktion

Saytzeff-Produkt

Thermodynamisches Produkt

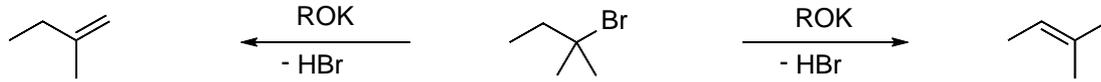
Hoffmann-Produkt

Kinetisches Produkt
(C-Säuren greifen besser an)

...in Konkurrenz zur S_N1-Reaktion

Vorkommen und Synthese V

- Eliminierungen: Je sterisch anspruchsvoller die Base, desto mehr Hofmann-Produkt.



ROK = Base				
Δ^1 -Olefin (%)	29	72	78	89
der Hofmann-Produkte				

Fragen?

Organische Chemie I – Teil 9

Stefan Bräse

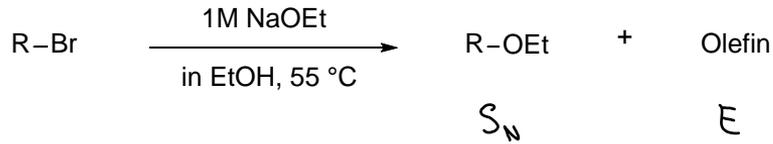
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Vorkommen und Synthese VI

Konkurrenz Substitution/Eliminierung

- Eliminierungen statt Substitutionen: wenn das Substrat sterisch anspruchsvoll ist

A

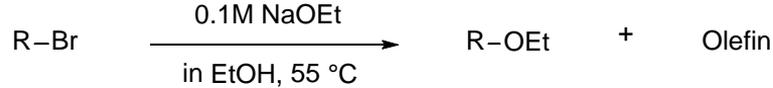


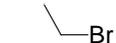
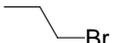
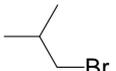
Substrat	k_{S_N} [$10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_E [$10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_E (pro β -H) [$10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	Olefin	Olefinanteil
 -Br	118	1.2	0.4		1%
 -Br	2.1	7.6	1.3		79%
 -Br	<<2.1	79	8.8		100% >99% / quantitativ

Vorkommen und Synthese VII

■ Konkurrenz Substitution/Eliminierung

B



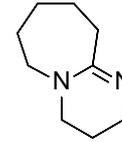
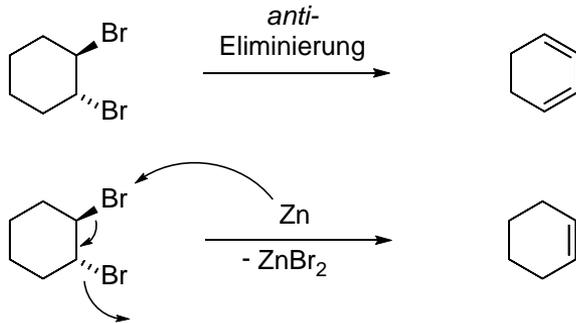
Substrat	k_{SN} [$10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{E} [$10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{E} (pro β -H) [$10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	Olefin	Olefinanteil
	172	1.6	0.53		1%
	54.7	5.3	2.7		9%
	5.8	8.5	8.5		60%

Vorkommen und Synthese VIII

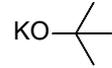
Konkurrenz Substitution/Eliminierung

- Nucleophile sind immer auch zu einem gewissen Maße basisch und Basen immer auch nucleophil

- Synthese konjugiertes Dien versus 1-Bromcyclohexen:



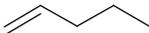
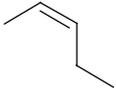
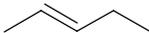
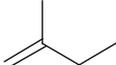
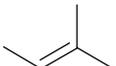
DBU
1,8-Diaza[5.4.0]bicycloundec-7-en



KOtBu
Kalium-*tert*-butanolat

Reaktionen I

- Reaktive Komponente: Doppelbindung
 - Orbital mit zwei Elektronen, d.h. nucleophiler Charakter
 - *trans*-substituierte Alkene stabiler als *cis*-substituierte
 - Grund: sterische Hinderung und das Dipolmoment sind niedriger
→ hohes Dipolmoment \cong Ladungstrennung, die stets mit einem Energieaufwand verbunden ist
 - alkylsubstituierte Doppelbindungen günstiger, da Hyperkonjugation
 - D.h. C–H oder C–C-Bindung in Nachbarschaft zur Doppelbindung kann in Resonanz treten mit den p-Orbitalen

Alken	ΔG° (kJ/mol)
	79.1
ζ 	71.8
ϵ 	70.0
	65.6
	59.7

Reaktionen II

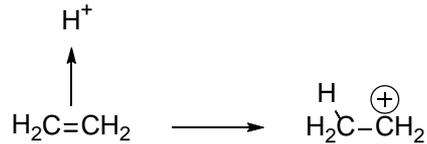
■ Elektrophile Addition

■ Mehrstufig

A

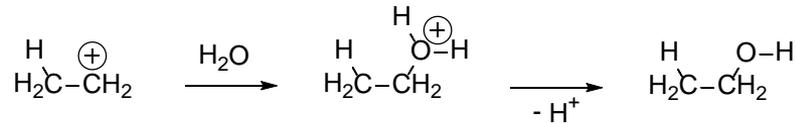
■ Säure-katalysierte Addition von Wasser:

(1) Angriff des Protons (Angriff eines Elektrophils):



(2) Carbokation oder Carbeniumion reagiert mit einem Nukleophil (H₂O)

(3) Oxonium-Spezies verliert ein Proton



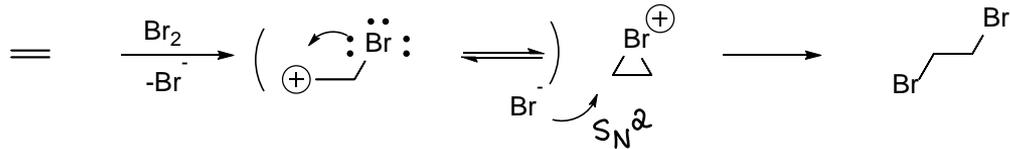
Reaktionen III

■ Elektrophile Addition

■ Addition von Halogenen:

B.1

- (1) Br_2 kann polarisieren und eine positive Partialladung aufweisen
- (2) positiv polarisierte Brom kann als Elektrophil am Alken angreifen
- (3) Freigesetztes Bromid kann am Carbokation bzw an der Bromonium-Spezies angreifen



Reaktionen IV

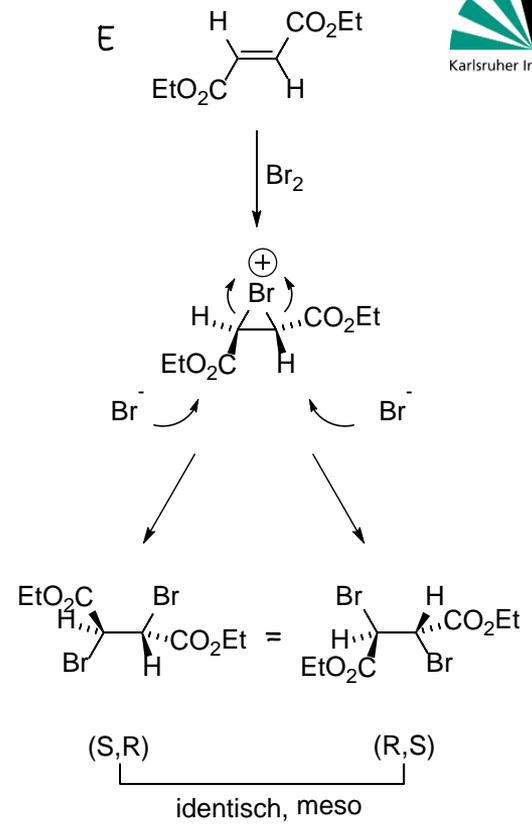
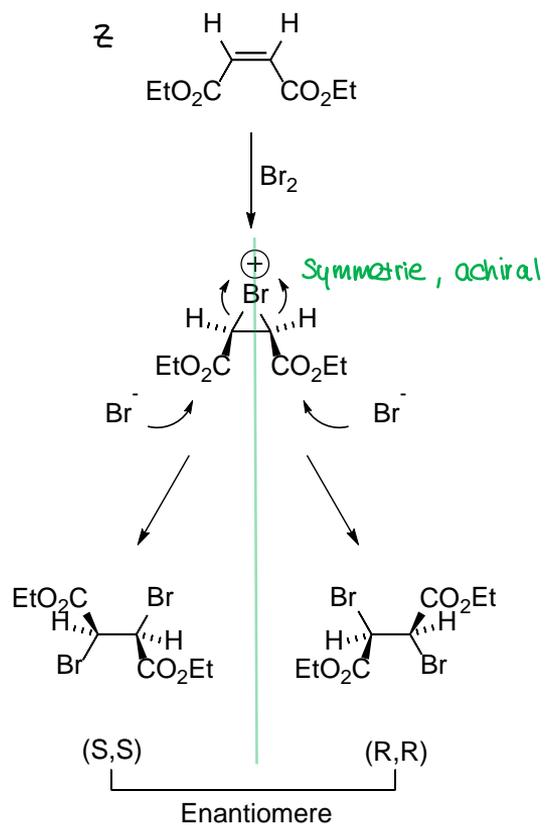
■ Elektrophile Addition

- Addition von Halogenen: Bromierung von Butendisäurediestern

B.2

Bildung von 2 stereogenen Zentren, aber **nicht chiral**

meso-Verbindung

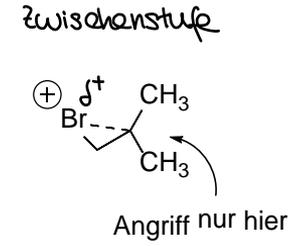
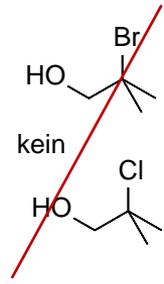
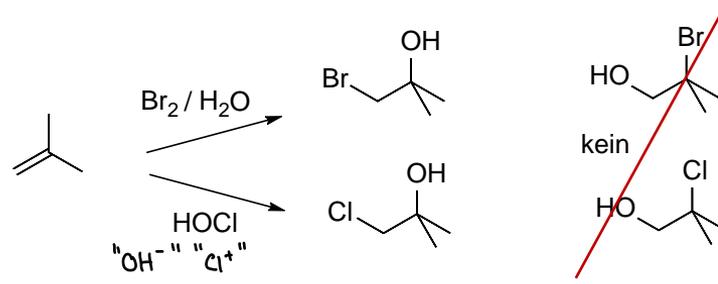


Reaktionen V

■ Elektrophile Addition

- Addition von Halogenen: Addition von Unterchloriger Säure oder Brom in H₂O

B.3/4



Fragen?

Organische Chemie I – Teil 10

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

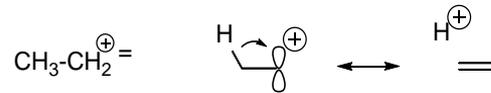
Pfingstferien:
24.05. – 30.05.2021

- vorlesungsfrei -

Reaktionen VI

■ Carbokation

- 3 Elektronen → promoviert und hybridisiert → drei sp^2 -Orbitale
- Ein p-Orbital bleibt unverändert und leer
- steht senkrecht auf die drei im 120° -Winkel zueinander angeordneten sp^2 -Orbitale
- Wird von elektronenschiebenden Substituenten stabilisiert
 - Alkyl-Gruppen elektronenschiebend (+I), Hyperkonjugation:

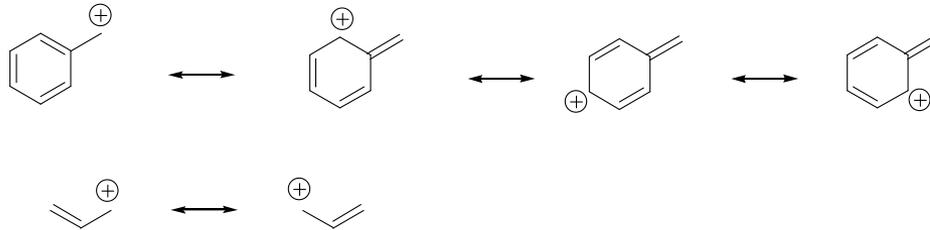


- Je höher substituiert, desto stabiler!

Reaktionen VII

■ Carbokation

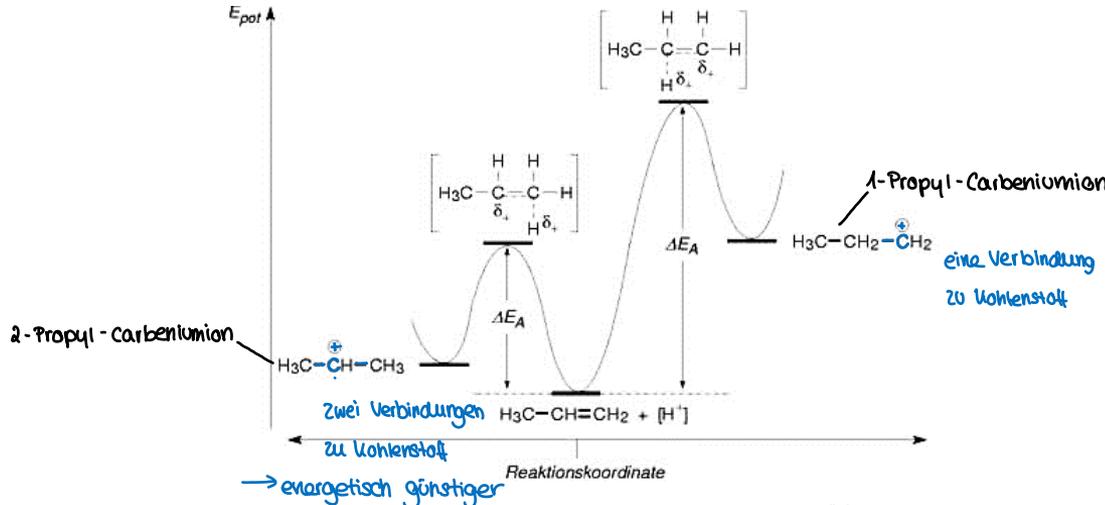
- Stabilisierung auch durch mesomere Effekte
- Das leere p-Orbital des Carbokations tritt in Wechselwirkungen mit benachbarten p-Orbitalen



Was geschieht, wenn als Substrat Propen eingesetzt wird?

Reaktionen VIII

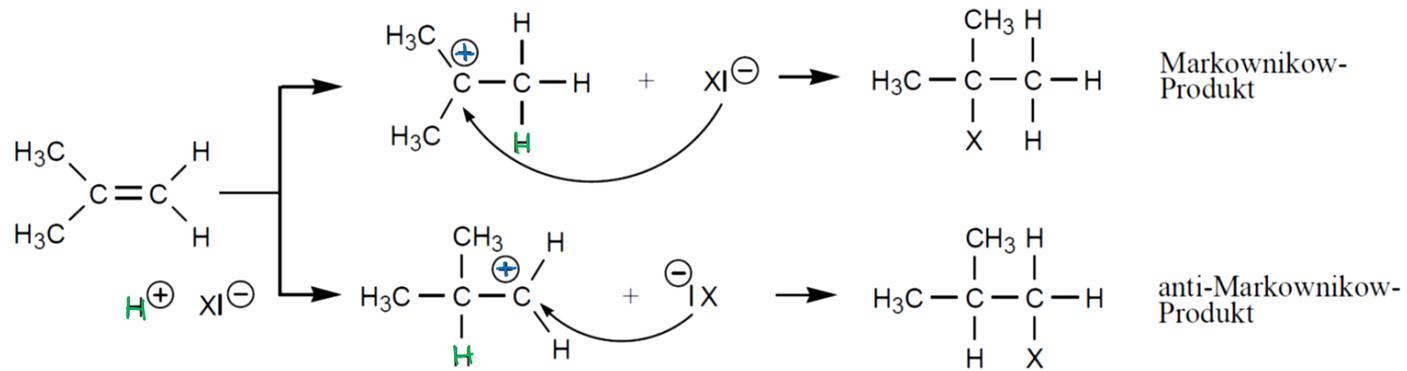
- Angriff des Elektrophils kann prinzipiell an beiden C-Atomen der Doppelbindung erfolgen



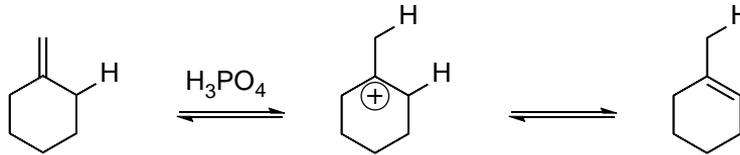
Regel von Markownikoff

Regel von Markownikoff

- *Das Wasserstoff-Atom von HX addiert an das mit den meisten H-Atomen verknüpfte Atom.*
- Bei der elektrophilen Addition von HX an Alkene addiert das Proton unter Bildung des stabileren Carbenium-Ions an die C–C-Doppelbindung.



Isomerisierung

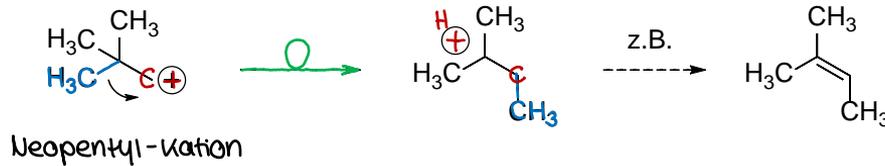


2 Substituenten an Doppelbindung

stabiler, da höher substituiert
 → 3 Substituenten an Doppelbindung

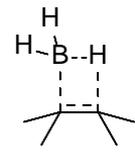
Umlagerungen

- Wagner-Meerwein-Umlagerung
- Wasserstoffe, Methyl-Gruppen oder Alkylreste wandern
 als H⁻ als CH₃⁻ als R⁻



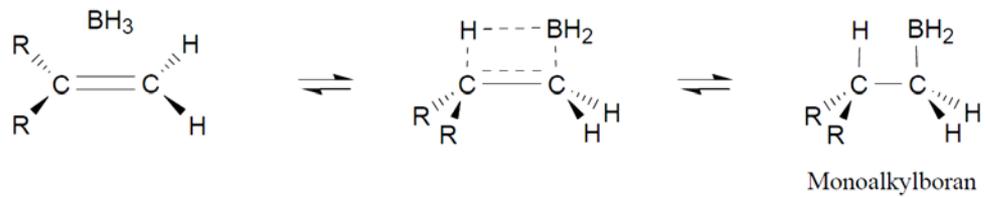
Reaktionen – Anti-Markownikoff-Addition I

■ Addition von Borwasserstoffen, den Boranen - Hydroborierung



- Polarität umgekehrt, Wasserstoff ist also negativ polarisiert
- beide Atome (bzw. Atomgruppen) gleichzeitig übertragen
- H auf den Kohlenstoff übertragen, der mehr Methyl-Gruppen trägt (sterische und elektronischen Gründe)
- BH₂ bevorzugt auf terminale Kohlenstoffe übertragen
- BH₂-Gruppe kann mit H₂O₂ unter basischen Bedingungen (oxidative Hydrolyse) in eine Hydroxy-Funktion überführt werden – der entstehende Alkohol wäre nach Markownikoff-Regeln nicht zugänglich → Anti-Markownikoff-Addition

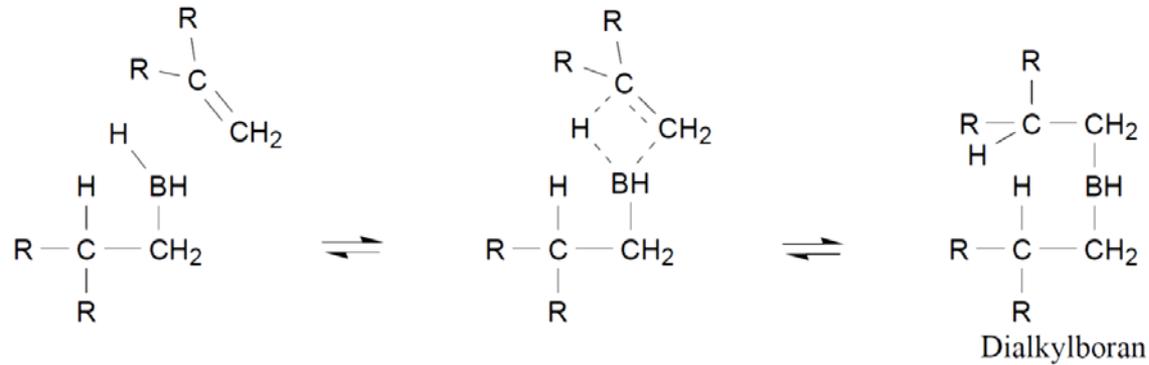
1.



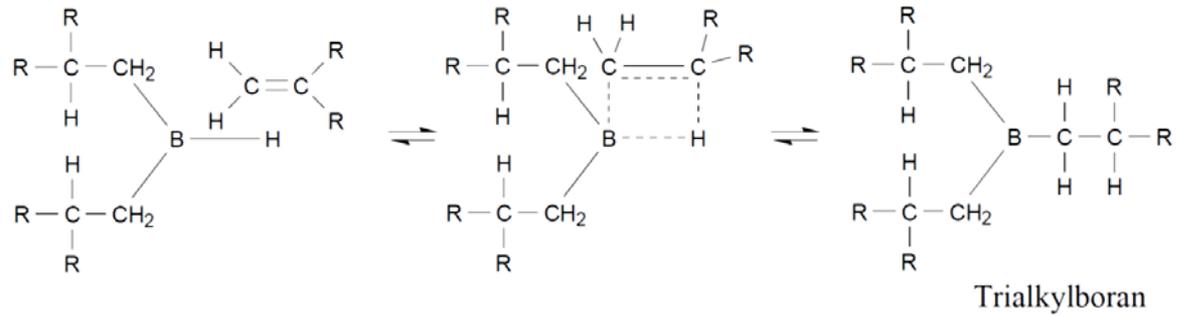
H C. Brown

Reaktionen – Anti-Markownikoff-Addition II

2.

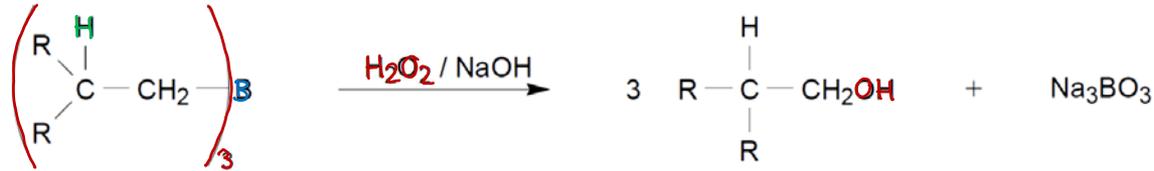


3.

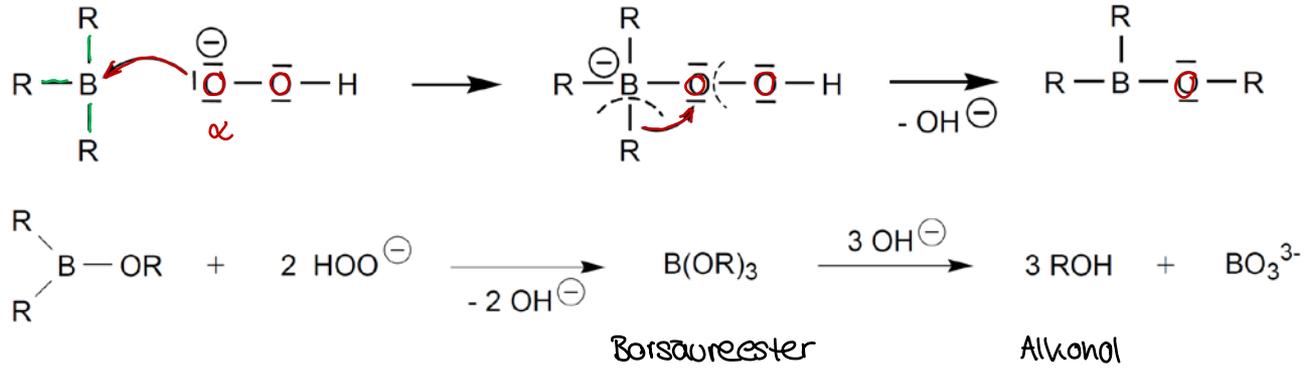


Reaktionen – Anti-Markownikoff-Addition III

4.

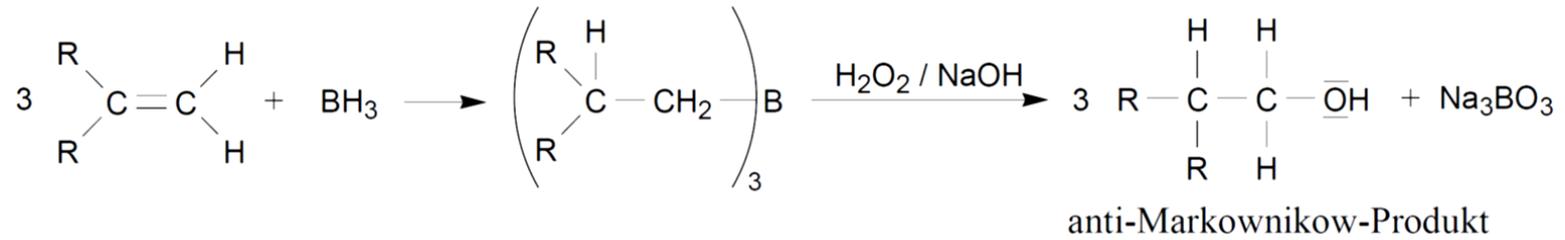


Mechanismus oxid. Hydrolyse



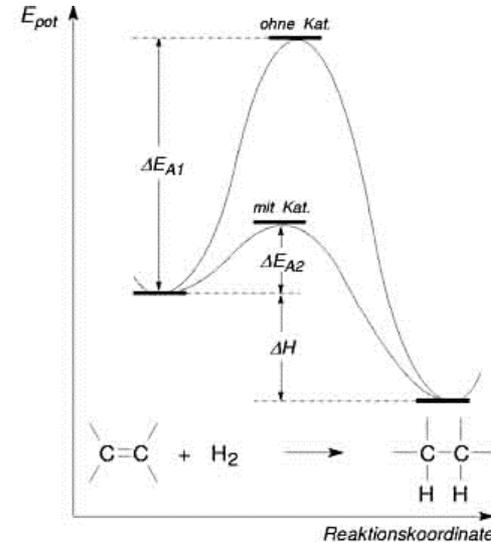
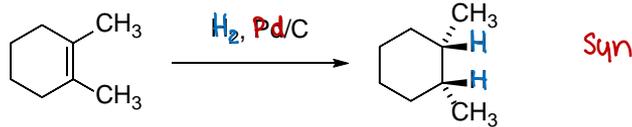
Reaktionen – Anti-Markownikoff-Addition IV

Gesamtreaktion



Reaktionen – Hydrierung

- Katalysator, z.B. auf Aktivkohle gebundenes Palladium (Pd/C)
 - H-Atome werden gleichzeitig und von derselben Seite der Doppelbindung übertragen → *syn*-Addition



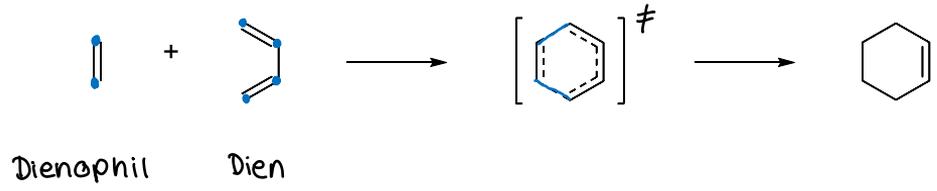
Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001

 Thieme

Reaktionen – Cycloadditionen

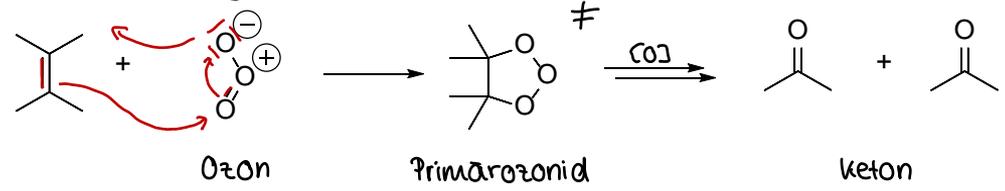
■ Diels-Alder-Reaktion

- Übergangszustand: 6 Elektronen cyclisch → quasi-aromatischer Zustand
- energetisch günstig, Reaktion findet leicht statt

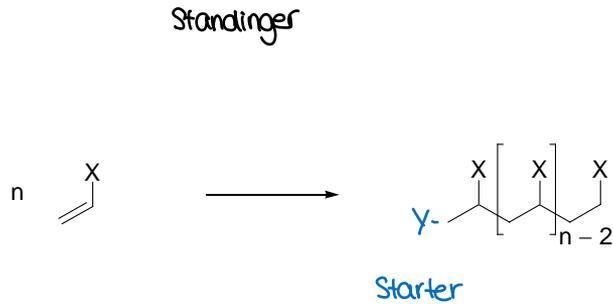


■ Ozonolyse

Mechanismus nach Criegee (Karlsruhe)

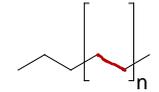


Reaktionen – Polymerisationen

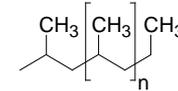
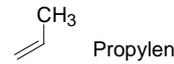


Monomer

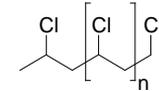
Polymer



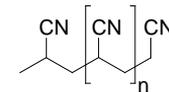
Polyethylen PE



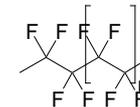
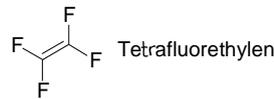
Polypropylen PP



Polyvinylchlorid PVC



Polyacrylnitril PAN



Teflon PTFE

Fragen?

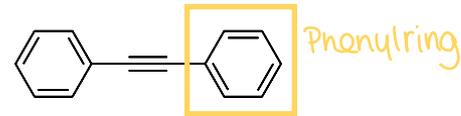
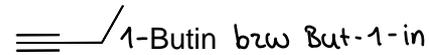
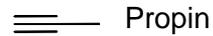
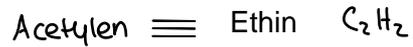
Organische Chemie I – Teil 11

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Nomenklatur

- Wortstamm des Alkans
- Endsilbe „-in“
- Auch Acetylene *Acetyl = CH₃CO 2C*
- Lage der Dreifachbindung wird mit einer vorgestellten Zahl beschrieben
- C_nH_n



Diphenylethin

Moleküle mit Doppel und Dreifachbindung: . -enin

Synthese I

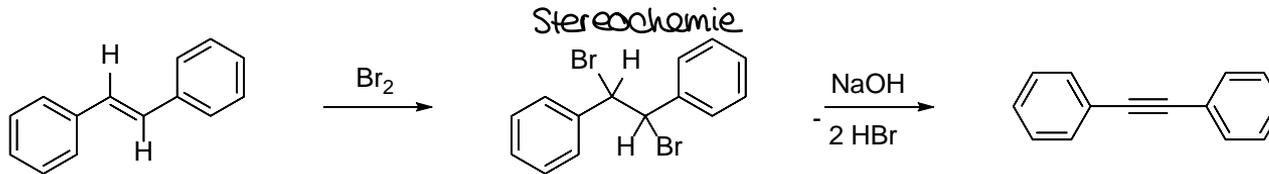
■ Großtechnisch

- z.B. Ethin mittels Hochtemperaturpyrolyse von Erdölfraktionen oder Erdgas
- Oder Ethinsynthese aus Calciumcarbid



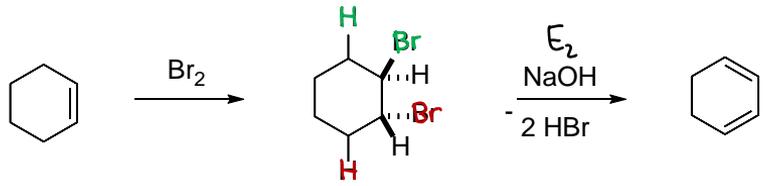
■ z.B. Synthese Diphenylethin – Eliminierung

- Bromierung von Stilben (Diphenylethen) und anschließende Dehydrohalogenierung



Synthese II

■ Im Vergleich

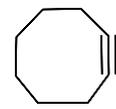


Racemat!



Cyclohexin

Cyclooctin

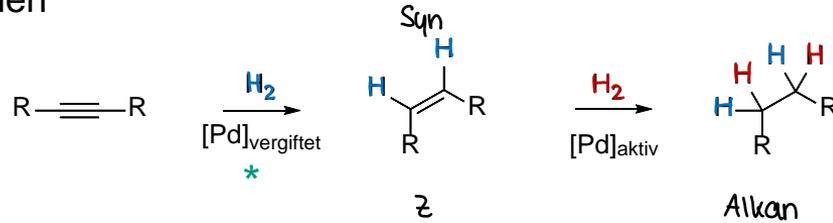


Kleinstes stabiles Cycloalkin

Alle Ringe, die weniger als 8 Kohlenstoffatome haben, bilden keine stabilen Cycloalkine (Grund: Bindungswinkel)

Reaktionen I

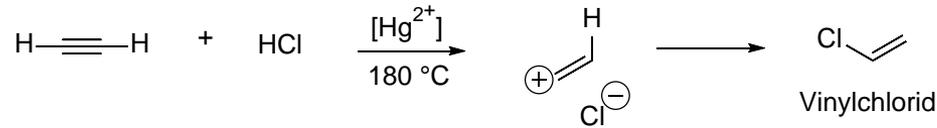
■ Additionen



* d.h. z. B. durch Zusatz von Schwefel oder Stickstoff-Heterocyclen (Chinolin)

→ Setzt man lediglich vergiftete Katalysatoren ein, so bleibt die Reaktion auf Stufe der Alkene stehen.

■ Elektrophile Addition

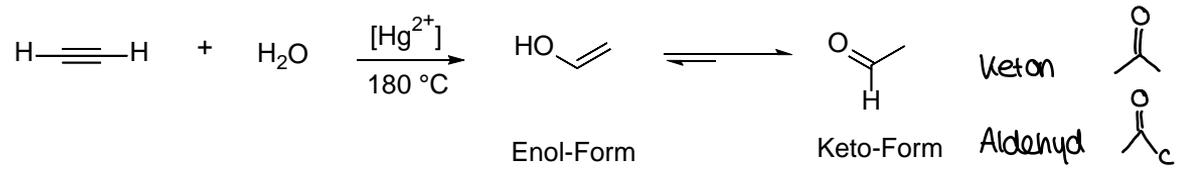


weitere zugängliche Alkenderivate:

	Methylvinylether
	Vinylacetat
	Acrylnitril

Reaktionen III

■ Addition von Wasser

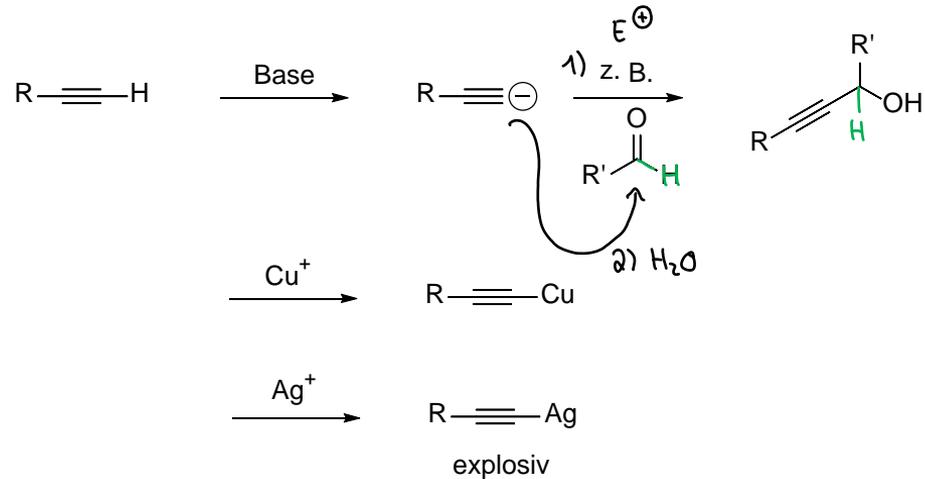


Keto-Enol- Tautomerie

= Gleichgewicht, Umlagerung
≠ Isomerie

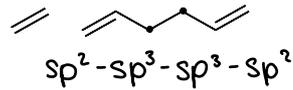
Reaktionen IV

■ Reaktion mit Kupfer oder Silbersalzen

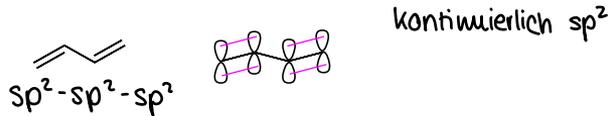


Klassifizierung I

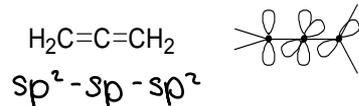
- Isolierte Doppelbindungen



- Konjugierte Doppelbindungen

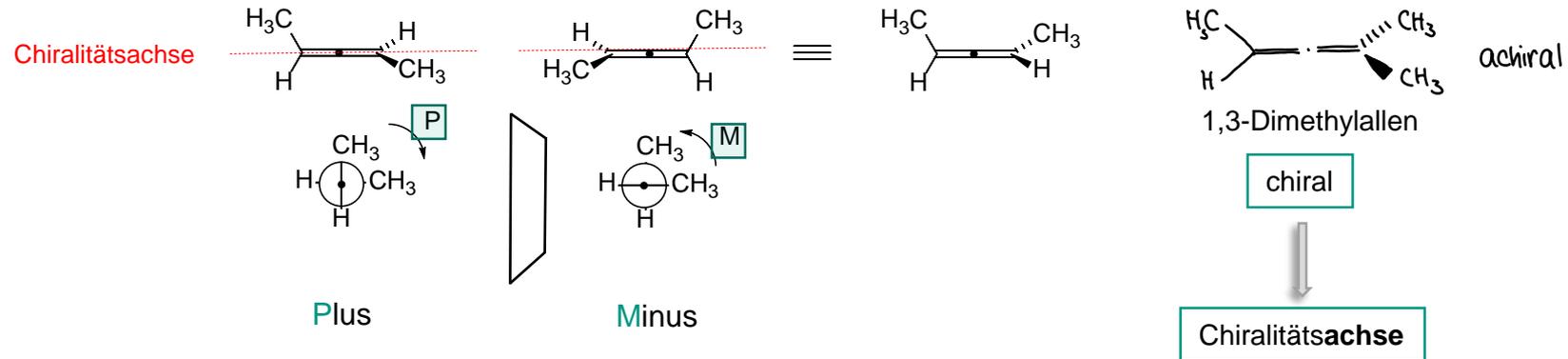


- Kumulierte Doppelbindungen (Allene)



Klassifizierung II

- Bsp. Allene: (±)-Penta-2,3-dien

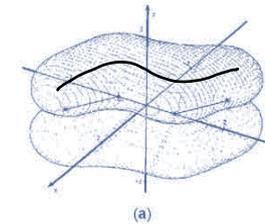
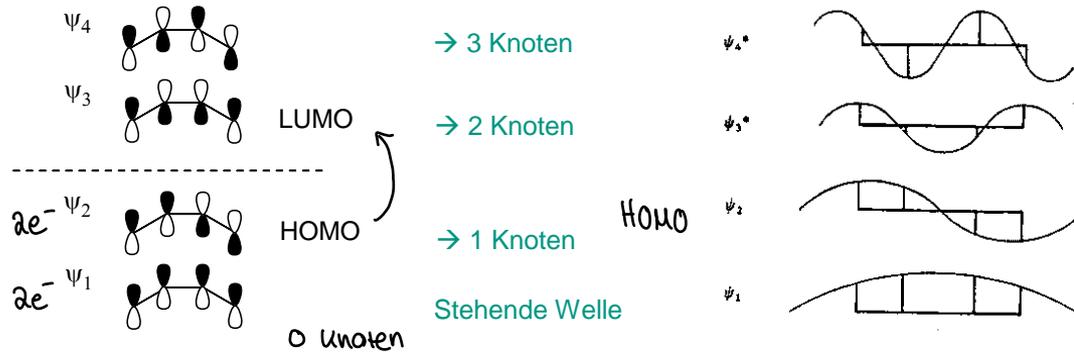


- Bestimmung der Helicalität:

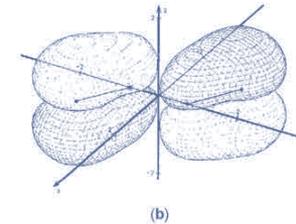
- Entlang der Chiralitätsachse schauen
- Vom vorderen Prioritäts-Substituenten zum hinteren gehen
- Drehung im Uhrzeigersinn bedeutet (P), eine entgegen bedeutet (M)

Polyene I

- Bsp.: 1,3-Butadien – die MO der beiden Doppelbindungen treten in WW



Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001



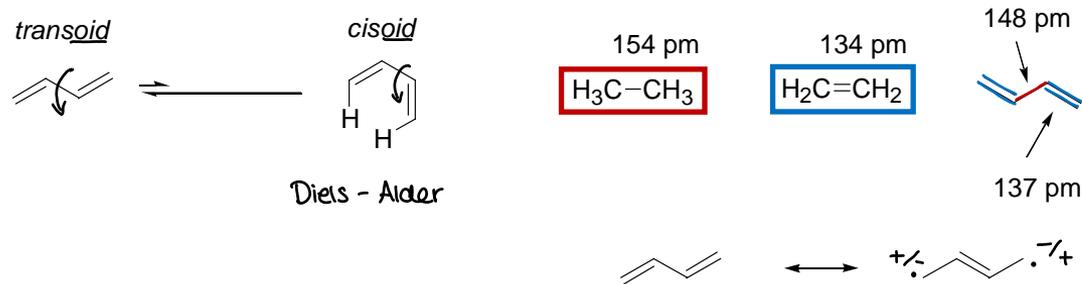
Thieme

- Elektronen in einem Polyen: Teilchen im Kasten – Levels zunehmender Energie als Schwingungen

Polyene II

→ Geometrische Konsequenzen:

- die äußeren Bindungen werden kürzer
- die innere Bindung wird länger
- Drehung um die innere „ σ -Bindung“ ist erschwert → nur noch zwei stabile Konformationen: *cisoid* & *transoid*



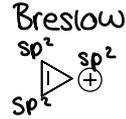
Aromatizität I

- *Hückel*: cyclisch konjugierten Systeme, in denen $(4n + 2)$ Elektronen (mit $n \in \mathbb{N}_0$)
- Besonders stabilisiert $n = 0, 1, 2, 3, \dots$



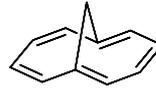
6 π -Elektronen

$$n = 1$$

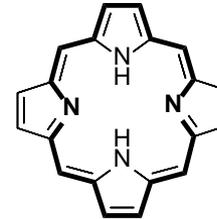


2 π -Elektronen

$$n = 0$$

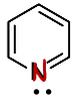


10 π -Elektronen
(Vogel-Aromat)



18 π -Elektronen
(Porphin)

→ Chlorophyll, Hämoglobin, ...
werden von Porphin abgeleitet

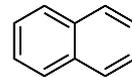


6 π -Elektronen
(Pyridin)

$$n = 1$$



6 π -Elektronen
(Pyrrol)

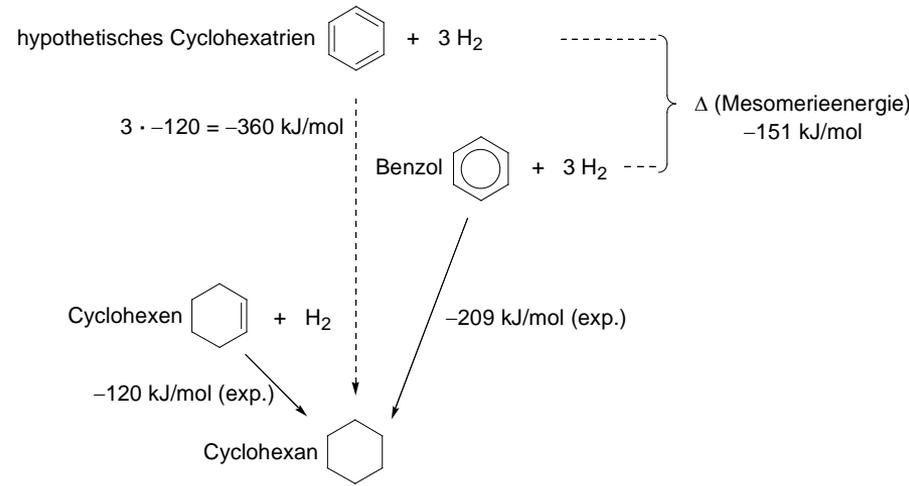
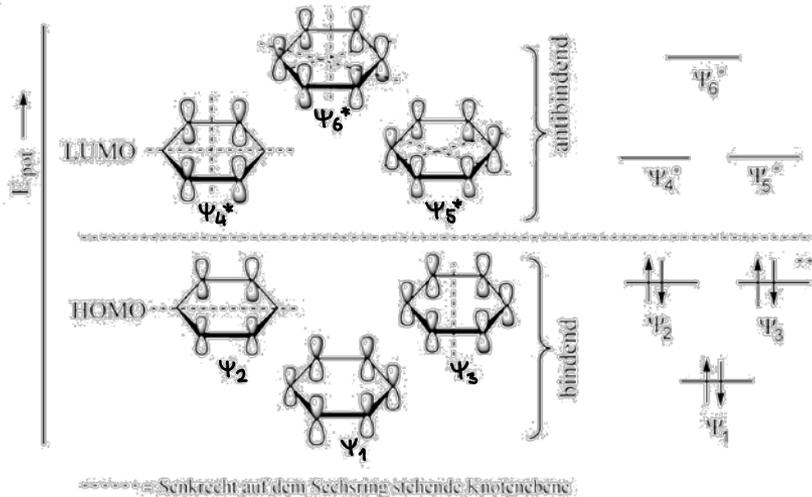


10 π -Elektronen
(Naphthalin)

$$n = 2$$

Aromatizität II

- *Hückel*: cyclisch konjugierten Systeme, in denen $(4n + 2)$ Elektronen (mit $n \in \mathbb{N}_0$)
- **Besonders stabilisiert**

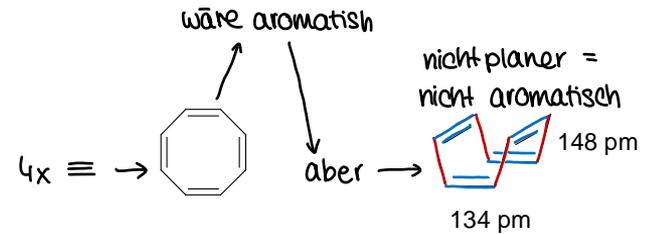
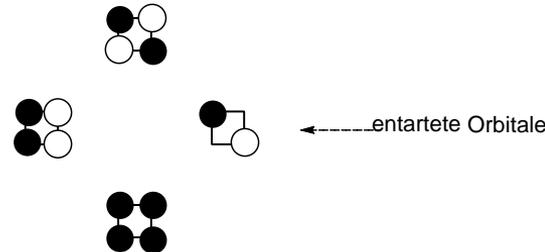
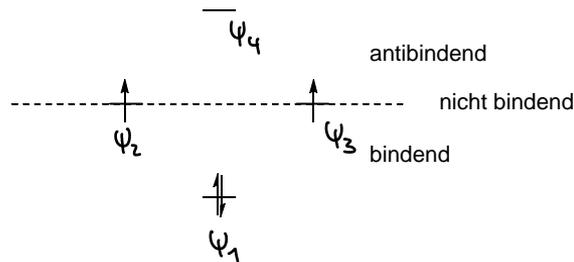


Aromatizität III

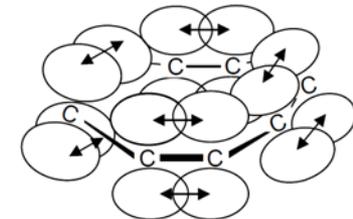
- Antiaromatische Systeme:
 - cyclisch konjugierte Systeme
 - $4n$ Elektronen (mit $n \in \mathbb{N}_0$)
 - besonders destabilisiert



Cyclobutadien



lokalisierte Doppelbindungen



zueinander nicht parallele p-Orbitale überlappen nicht

Fragen?

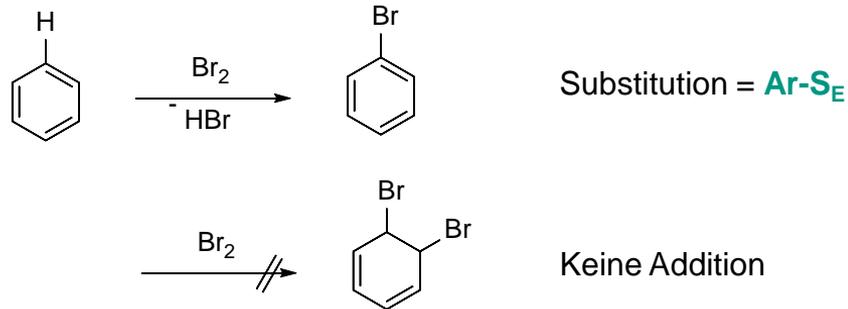
Organische Chemie I – Teil 12

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

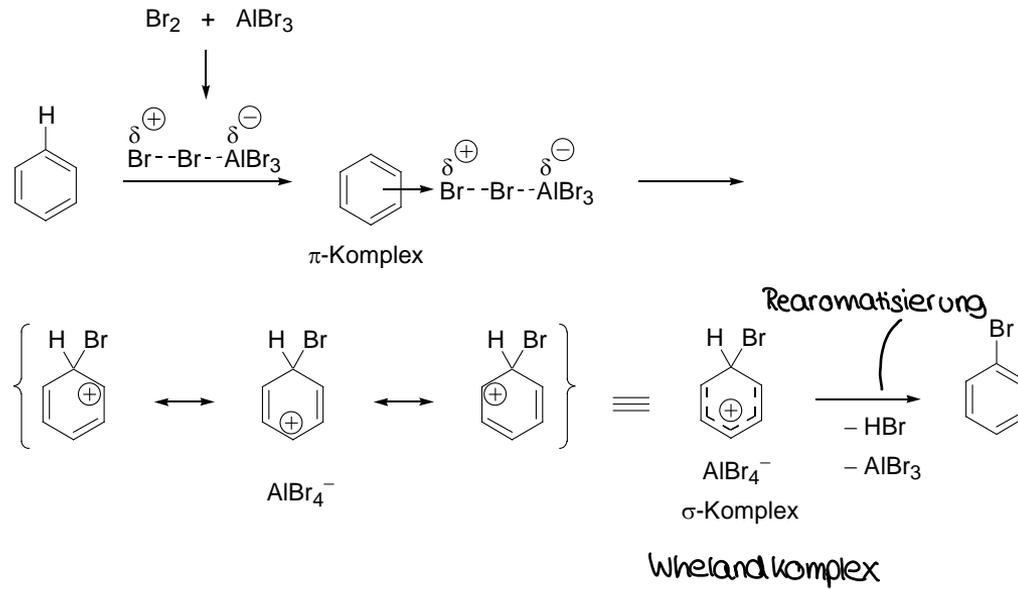
Reaktionen I

- Reaktionsträger als Olefine
- π -Wolke der Aromaten hat nucleophilen Charakter \rightarrow von Elektrophilen angegriffen
 \rightarrow elektrophile aromatische Substitution (Ar-S_E)



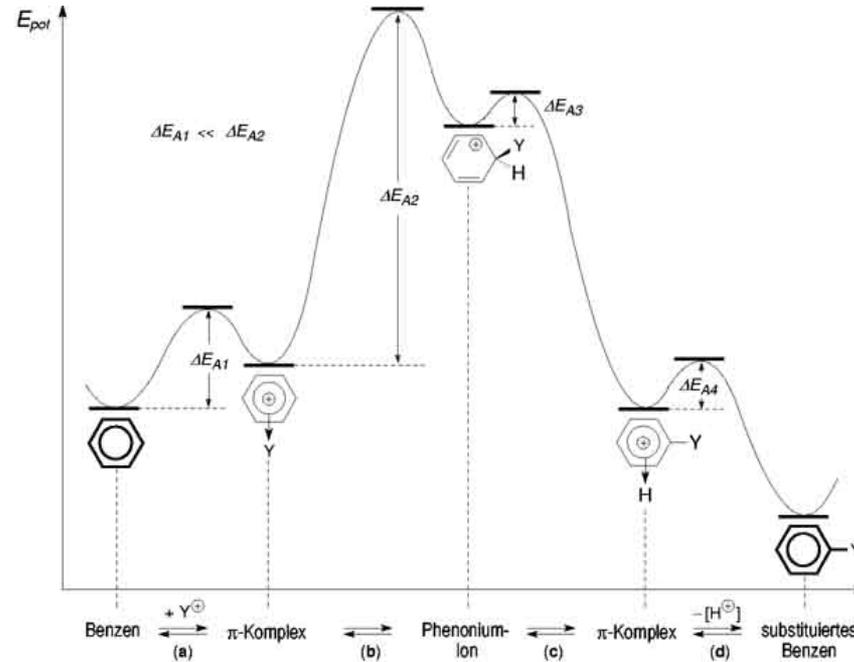
Reaktionen II

■ Mechanismus:



Reaktionen III

Energiediagramm:

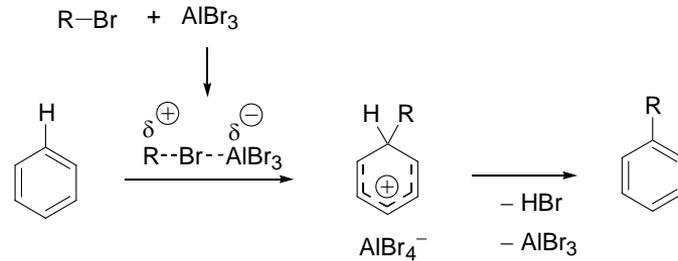


Breitmaier/Jung, Organische Chemie, 4. Auflage 2001


 Thieme

Reaktionen IV

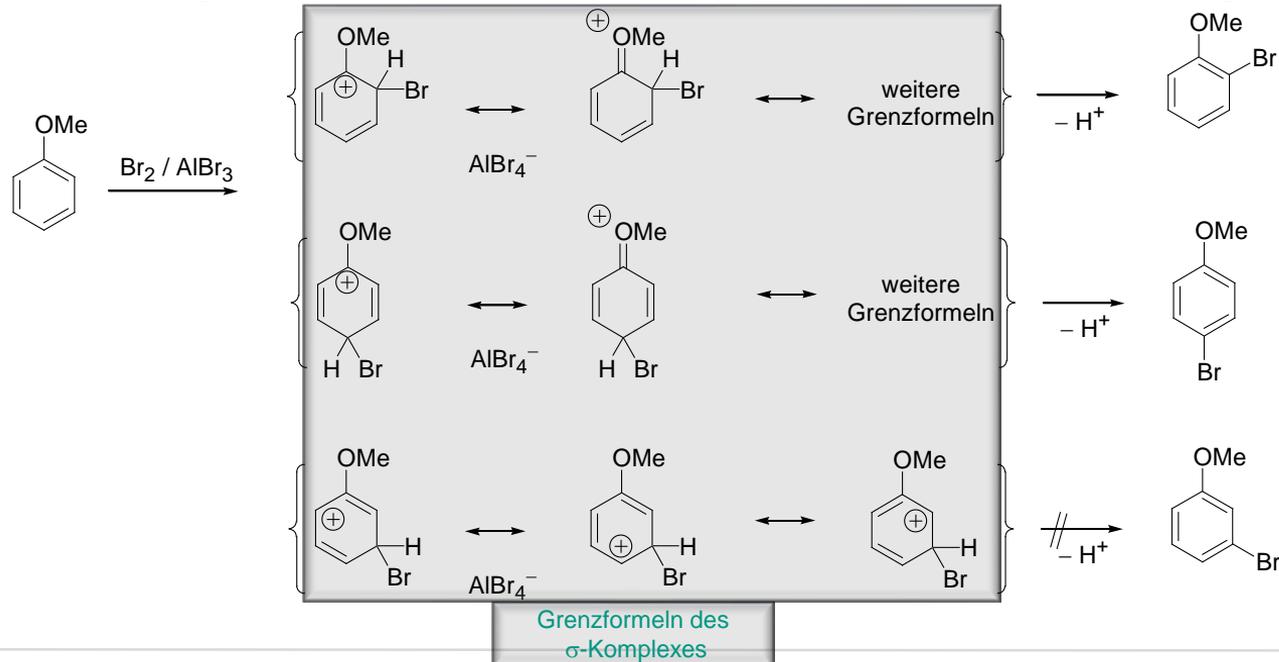
■ Bsp.: Friedel-Crafts-Alkylierung



Reaktionen V

■ Zweitsubstitution – Ersts substituent hat dirigierende Wirkung: **+I- und +M-Effekt**

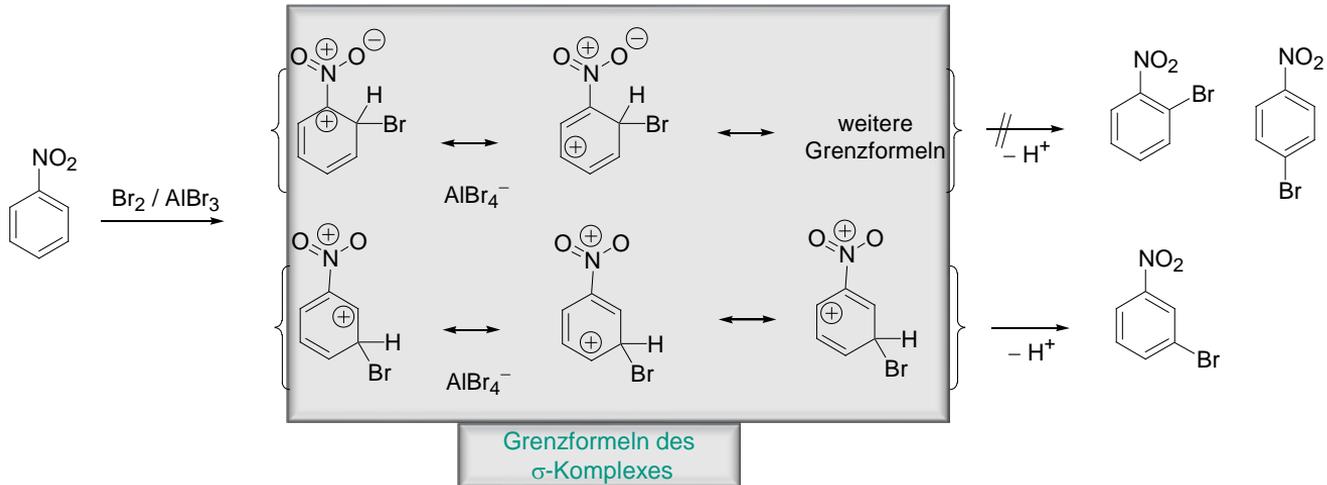
→ Positive Ladungen am Substituenten können stabilisiert werden → *ortho*- oder *para*-dirigierend



Reaktionen VI

■ Zweitsubstitution – Ersts substituent hat dirigierende Wirkung: *-I- und -M-Effekt*

→ Positive Ladungen am Substituenten müssen vermieden werden → *meta*-dirigierend



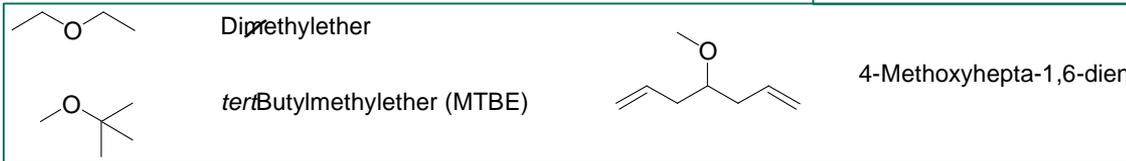
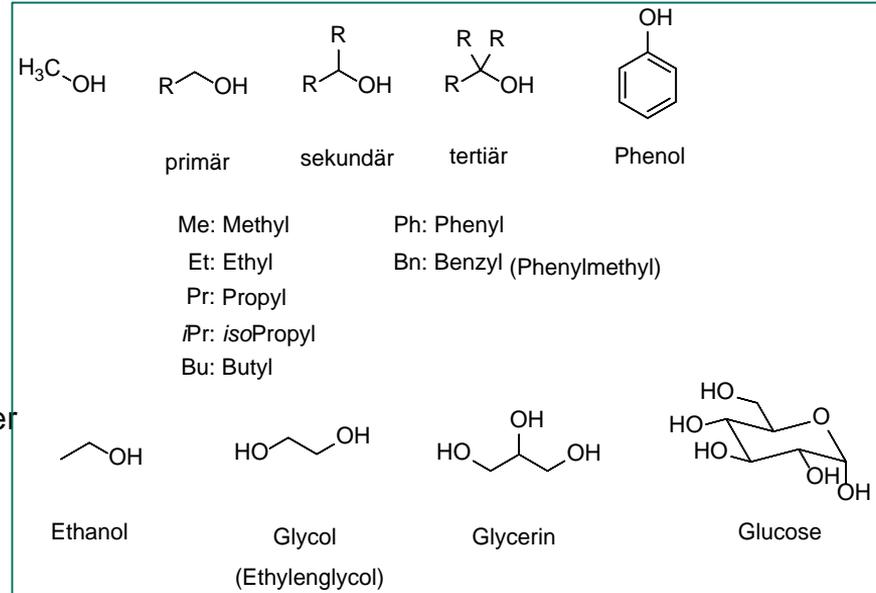
Allgemeines

Alkohole:

- Funktionelle Gruppe: Hydroxy-Gruppe
- Suffix: -ol
- Spezialfall: aromatische Alkohole
- Mono-, Di-, Tri-, oder Polyalkohole

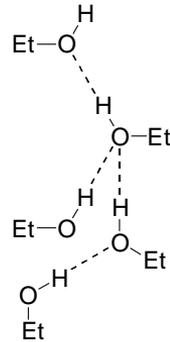
Ether

- Alkylierte Alkohole oder zweifach alkyliertes Wasser
- Benennung:
 - Alkyl₁-alkyl₂-ether oder Alkoxy-Verbindung

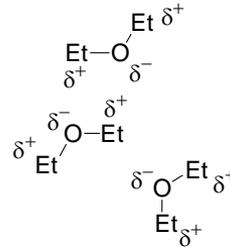


Phys. Eigenschaften I

- Alkohole: Wasserstoff-Brückenbindungen
 - als Donoren und/oder Akzeptoren
- Ether: Wasserstoff-Brücken-Akzeptoren



Sdp.: 78 °C
Schmp.: -115 °C



Sdp.: -23 °C
Schmp.: -140 °C

Phys. Eigenschaften II

■ Alkohole:

- Mäßig sauer
- pK_a -Wert ≈ 16 :

■ H_3CCH_2OH $pK_a = 15.9$

■ F_3CCH_2OH $pK_a = 12.4$

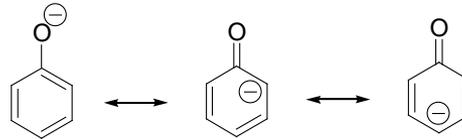
■ $(H_3C)_3COH$ $pK_a = 18$

■ C_6H_5OH $pK_a = 9.9$

induktiver Effekt (-I) zieht Ladung aus der Base ab

induktiver Effekt (+I)

Resonanzstabilisierung der Base



Fragen?

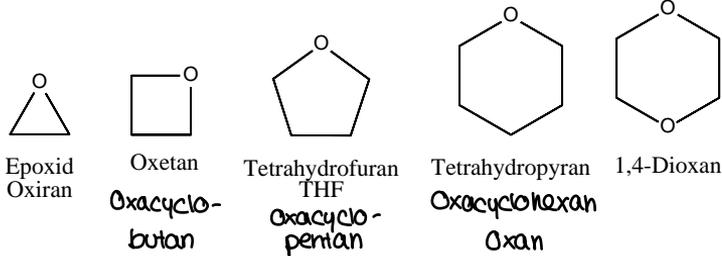
Organische Chemie I – Teil 13

Stefan Bräse

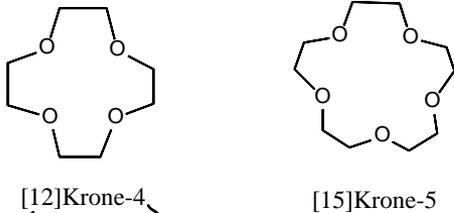
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Cyclische Ether

- Beide ans O-gebundene C-Atome stammen aus der gleichen C-Kette → Ringschluss
- Heterocyclen = andere Atome außer nur C und H im Ring
- Beispiele:



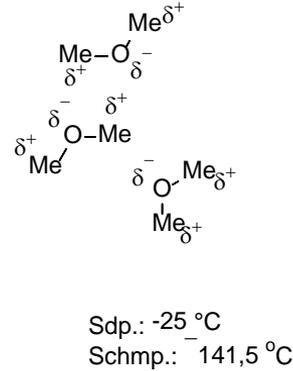
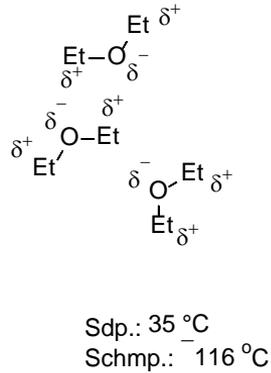
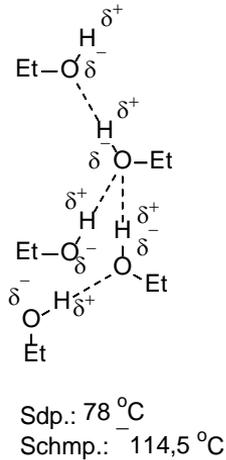
- Komplexe Beispiele: Kronenether
 - Abfolge von Ethylenoxyeinheiten (-CH₂CH₂O-):



Atome insgesamt Anzahl Heteroatome
hier: 0

Phys. Eigenschaften I

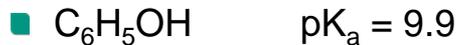
- Alkohole: Wasserstoff-Brückenbindungen
 - als Donoren und/oder Akzeptoren
- Ether: Wasserstoff-Brücken-Akzeptoren



Phys. Eigenschaften II

Alkohole:

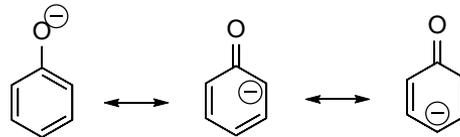
- Mäßig sauer
- pK_a -Wert ≈ 16



induktiver Effekt (-I) zieht Ladung aus der Base ab

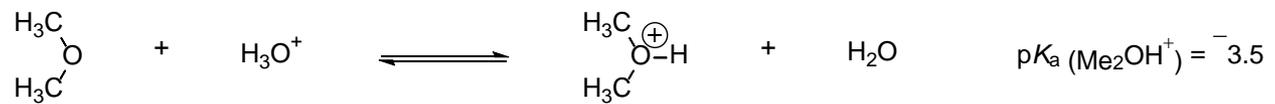
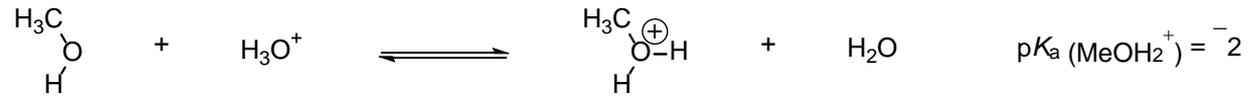
induktiver Effekt (+I)

Resonanzstabilisierung der Base

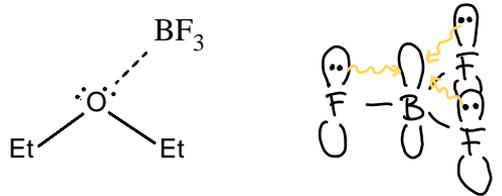


Phys. Eigenschaften III

- Alkohole & Ether:
 - Mäßig basisch



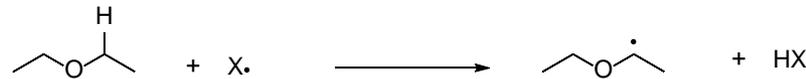
- Wichtig: Umsetzung mit Lewis-Säuren für Lagerfähigkeit:



Phys. Eigenschaften IV

■ Diethylether:

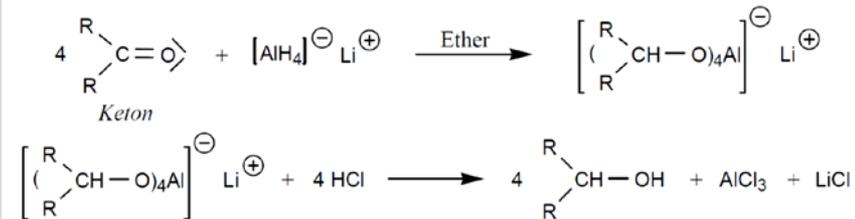
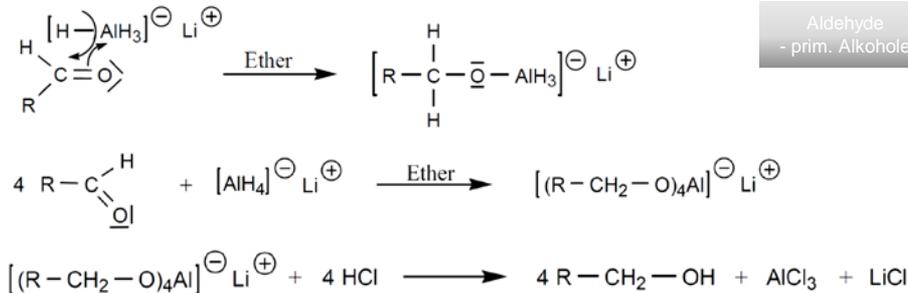
- Narkotisierend
- Schwerer als Luft
- Beim längeren Stehen an Licht und Luft bilden sich hochexplosive Peroxide → nicht in der Industrie verwendet
- Ersatz: *tert*-Butylmethylether – bildet keine Peroxide



Synthese von Alkoholen I

■ Möglichkeiten:

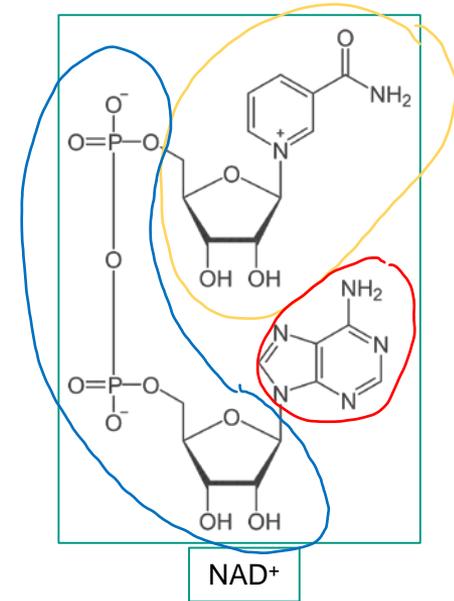
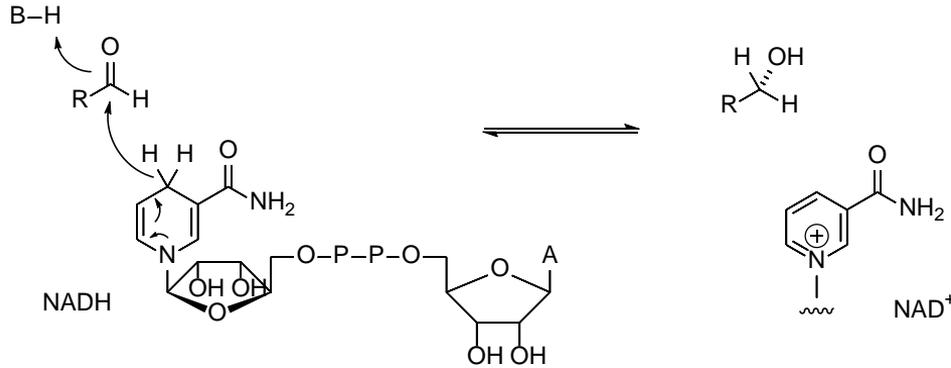
- Ethanol: technisch durch Gärung: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{Hefe}} 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2$
- Addition von Wasser an Alkene nach Markownikoff
- Anti-Markownikoff-Addition über die Hydroborierung
- Substitution (Hydrolyse) von Alkylhalogeniden und analogen Verbindungen
- Reduktion von Sauerstoff-Verbindungen höherer Oxidationsstufe (z.B. von Aldehyden, Ketonen, Carbonsäureestern):
 - Reduktionsmittel, z. B. Natriumborhydrid (NaBH_4) oder Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4)



Synthese von Alkoholen II

■ Beispiel der Natur:

- Hydridübertragungs-Reagens: NADH (in einem Enzym-Komplex)

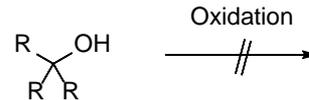
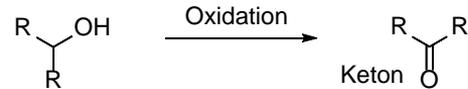
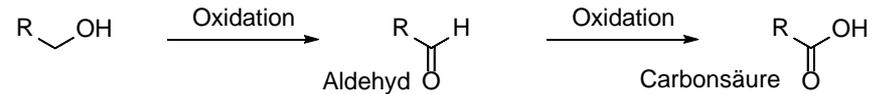


Nicotinamidoadenindinucleotid

Reaktionen von Alkoholen

■ Oxidationen:

- Prim. Alkohole zur Carbonsäure
- Sek. Alkohole zum Keton
- Tert. Alkohole nicht oxidierbar
- Typische Oxidationsmittel:
 - KMnO_4
 - Chromate: CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 - DMSO



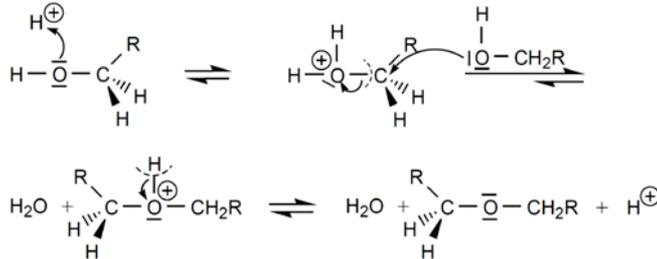
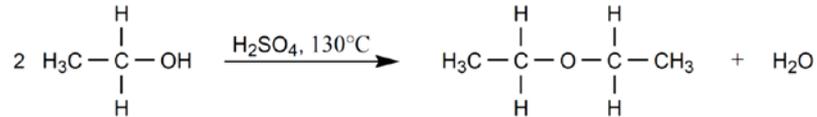
Synthese von Ethern I

■ Symmetrische Ether:

- Dehydratisierung von Alkoholen (an Katalysatoren)

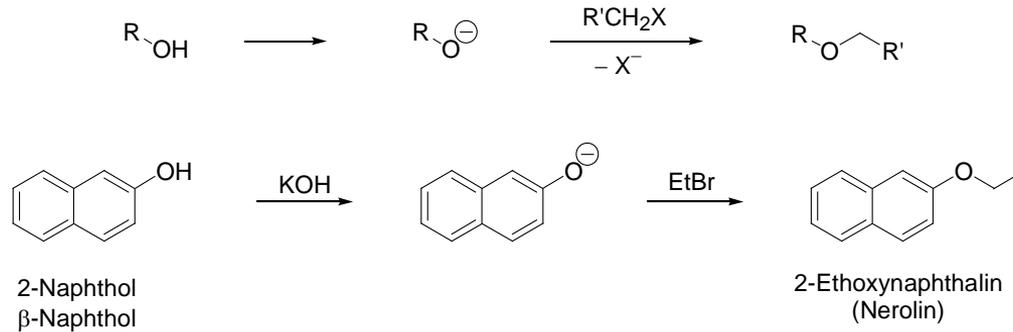


- Dehydratisierung von Alkoholen über saure Katalysatoren



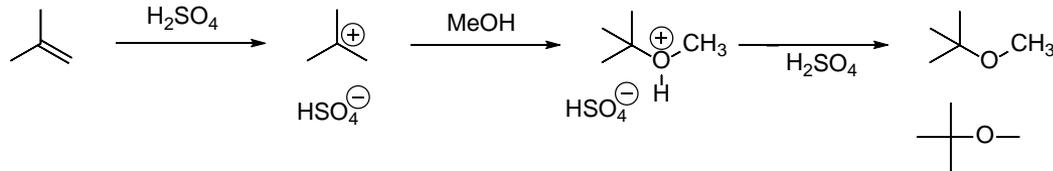
Synthese von Ethern II

- Unsymmetrische Ether:
 - Williamson Ethersynthese



Synthese von Ethern II

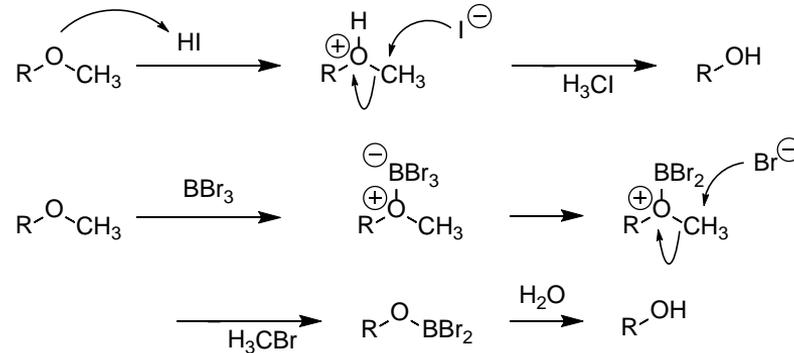
- Unsymmetrische Ether:
 - Elektrophile Addition von Alkoholen an Olefine



(+)-(-)-Ether
DRIVERON®
MTBE – Methyl-*tert*-butylether

Etherspaltung

- Mit sehr starken Lewissäuren oder
- Säuren in Gegenwart guter Nucleophile
- S_N2-Mechanismus
- z.B.: mit HI oder BBr₃



Fragen?

Organische Chemie I – Teil 14

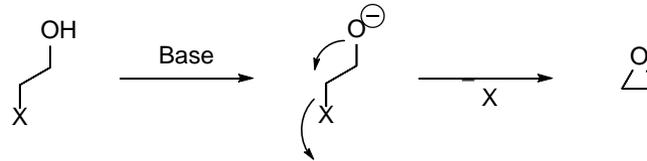
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

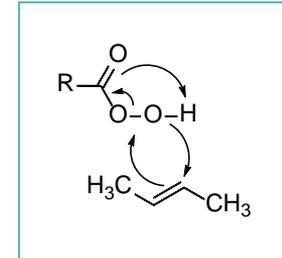
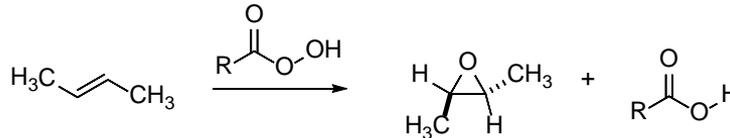
Epoxide

- Cyclische Ether
- Leicht zugänglich

- Intramolekulare S_N2 -Reaktion

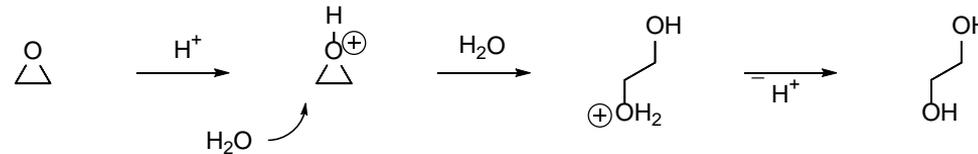


- aus Alkenen mit Persäuren



- Nucleophile Öffnung mittels schwacher Lewissäuren

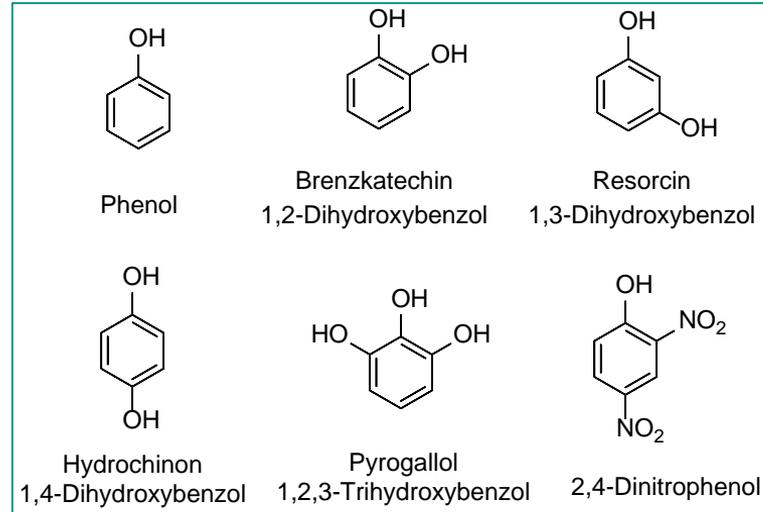
- Grund: Ringspannung



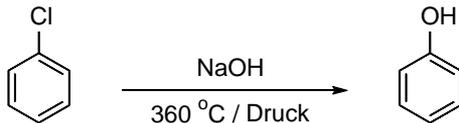
Glycol

Phenole I

- Aromatische Alkohole
 - Grundkörper: Phenol



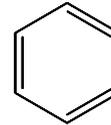
- Synthese über Chlorbenzol mit NaOH bei hohem Druck und hoher Temperatur (nucleophile Aromatensubstitution)



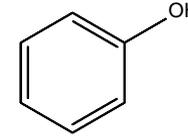
Phenole II

■ Eigenschaften

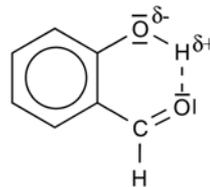
- Kristallin
- Charakteristische Gerüche
- Wasserstoffbrücken
 - Erhöhte Smp und Sdp im Vergleich zu Aromaten
 - Phenol: gute Löslichkeit in Wasser
 - Intramolekulare Wasserstoffbrücken möglich → ortho-Substitution



Smp: 6 °C
Sdp: 80 °C



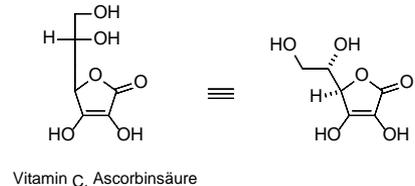
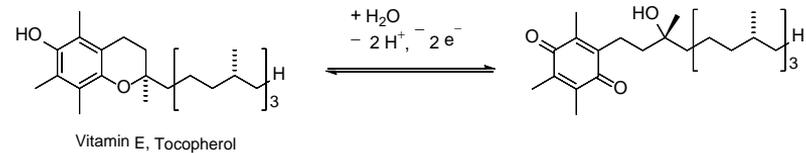
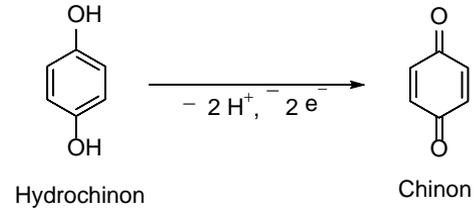
Smp: 41 °C
Sdp: 182 °C



Chelat des Hydroxybenzaldehyds

Phenole III

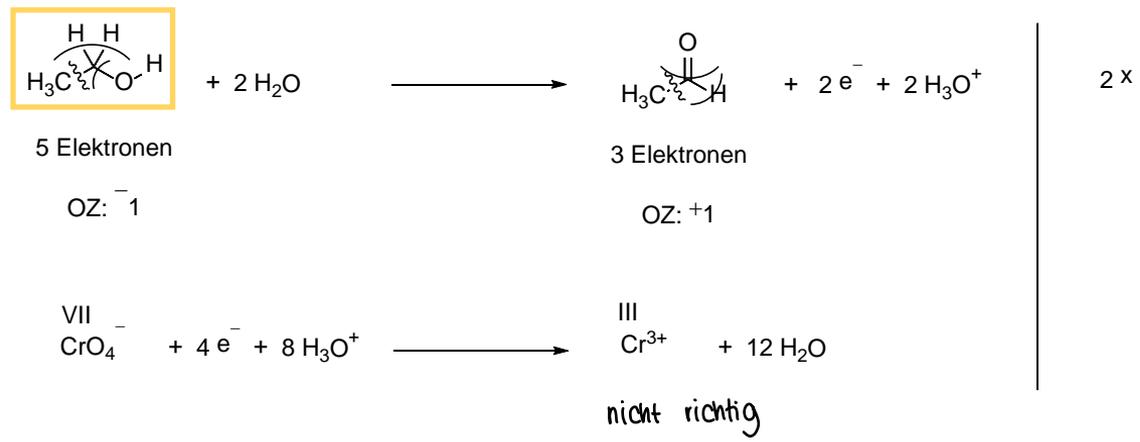
- 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon) zum Chinon oxidiert
- Natur:
 - Beseitigung von Radikalen
 - Substrat: Vitamin E/ Tocopherol



- Redox-Reaktion: reversibel
- Tocopherol kann mit Ascorbinsäure regeneriert werden

Allgemeines I

- Carbonyl-Verbindungen
- Entstehen durch Oxidation von Alkoholen

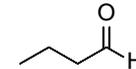


Allgemeines II

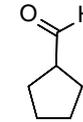
- Aldehyde entstehen aus primären Alkoholen
 - $RHC=O$
- Ketone entstehen aus sekundären Alkoholen
 - $RR'C=O$
- Nomenklatur:
 - Alkylstamm
 - Aldehyde: Endung –al oder –carbaldehyd
 - Ketone: Endung –on
 - Gebräuchliche Trivialnamen:



Butanon



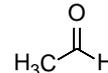
Butanal



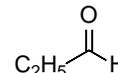
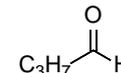
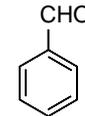
Cyclopentancarbaldehyd



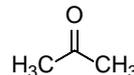
Formaldehyd



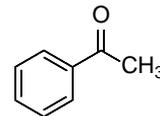
Acetaldehyd

Propionaldehyd
PropanalButyraldehyd
Butanal

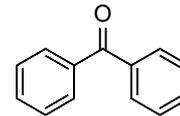
Benzaldehyd



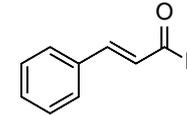
Aceton



Acetophenon



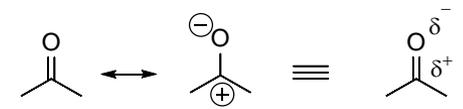
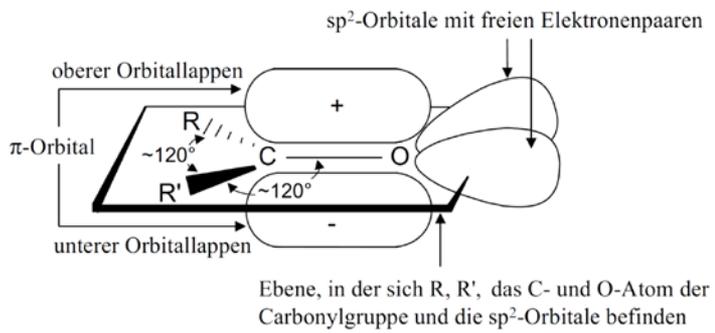
Benzophenon



Zimtaldehyd

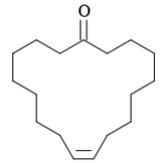
Allgemeines III

Hybridisierung

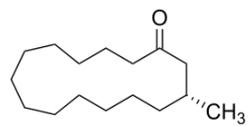


Mesomere Grenzformeln

Mittelgroße cyclische Ketone sind typische Parfümgrundstoffe



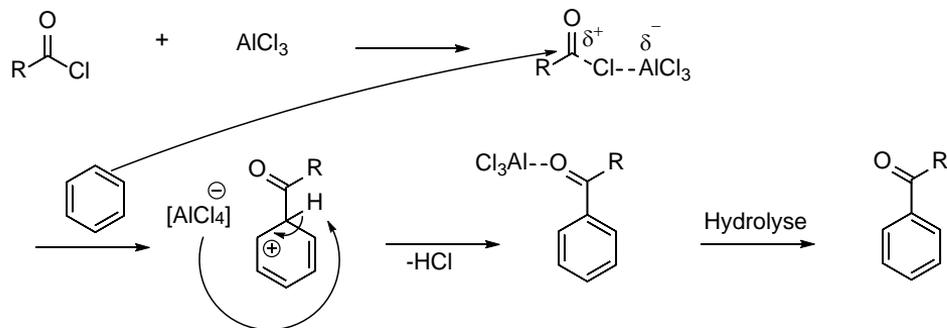
Zibeton



Muscon

Synthese I

- Oxidation von Alkoholen
- Selektive Reduktion von Carbonsäure-Derivaten
 - Schwer zu kontrollieren
- Ozonolyse
- Elektrophile Addition von Wasser an Alkine
 - Enole \rightarrow Tautomere: Ketone
- Elektrophile Acylierung (Formylierung) von Aromaten \rightarrow Aromatische Ketone (und Aldehyde)

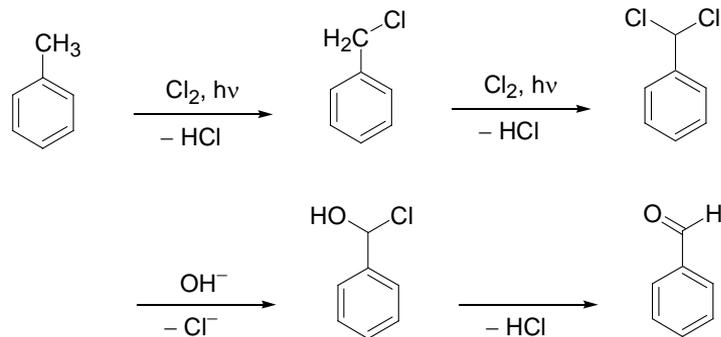


Friedel-Crafts Acylierung

Synthese II

■ Benzaldehyd-Synthese:

■ Radikalische Chlorierung von Toluol:



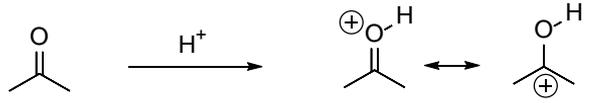
Wichtige Regeln:

KKK: Kälte, Katalysator → Kern

SSS: Sonne, Siedhitze → Seitenkette

Reaktionen I

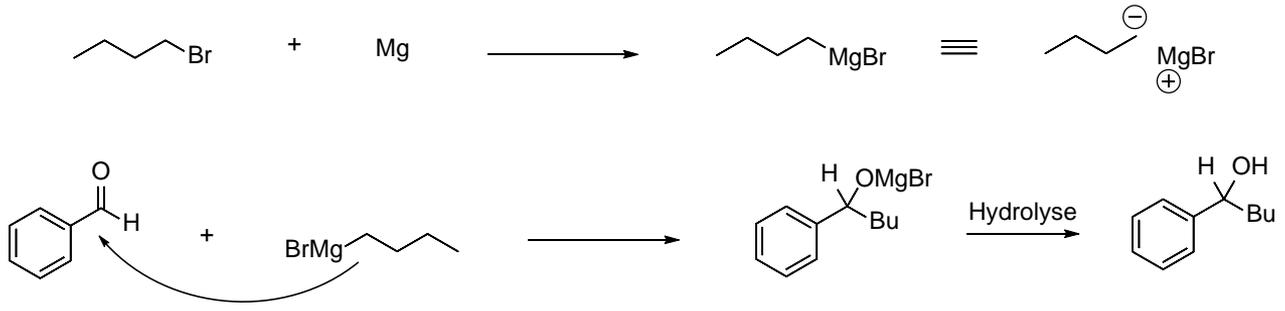
- (Lewis-)Säureempfindlich:



Erhöhung des elektrophilen Charakters

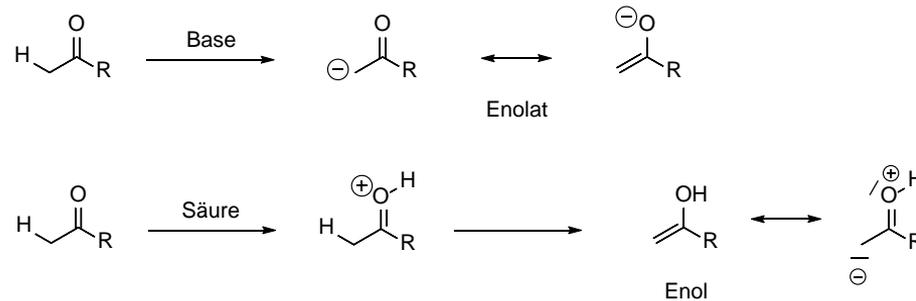
- Nukleophiler Angriff:

- z.B. Metallorganische Verbindungen, Grignard Reaktion



Reaktionen II

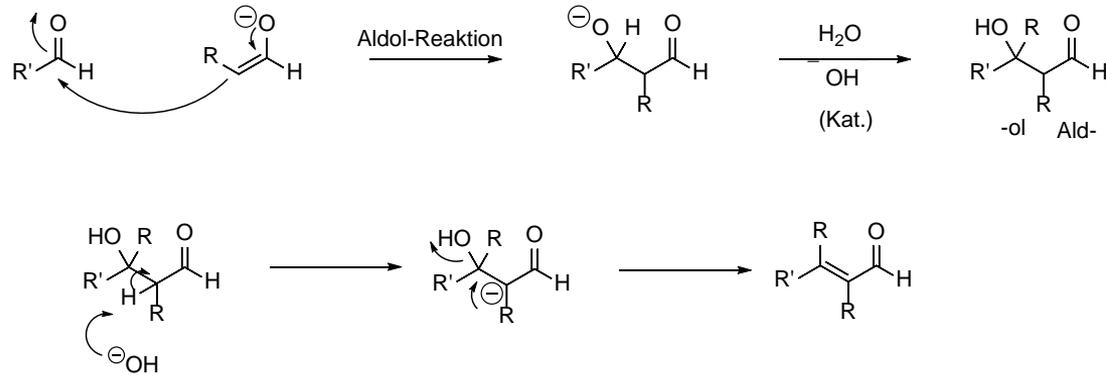
- Carbonyl-Verbindungen in α -Position acide
 - Deprotonierung Säure- oder Basen-induziert \rightarrow Enole / Enolate, als Nucleophile



Reaktionen III

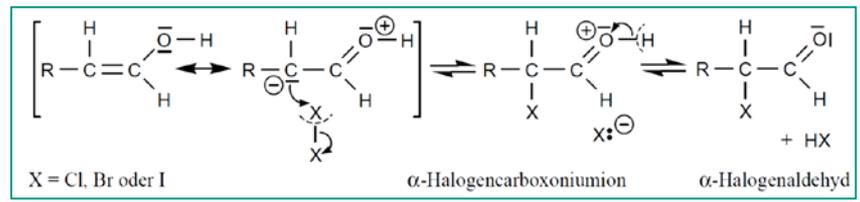
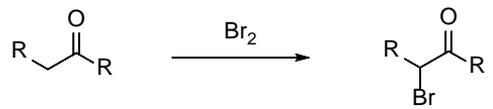
■ Aldol-Reaktionen oder Aldol-Kondensation

- Konjugierte Carbonyl-Verbindungen (α,β -ungesättigte Carbonyle / Michaelssysteme) besonders stabil
- Kondensationen: Reaktion zweier oder mehrerer Komponenten unter Freisetzung kleiner Moleküle, z.B. Wasser

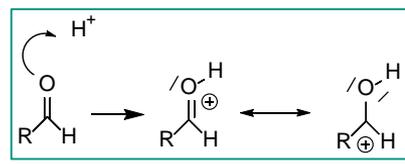
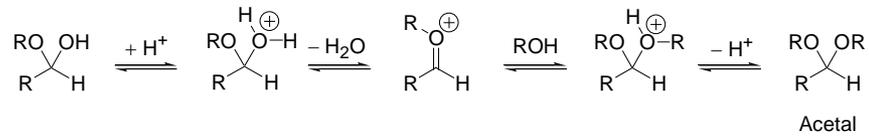
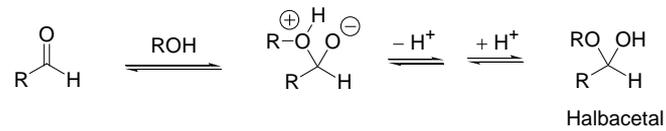
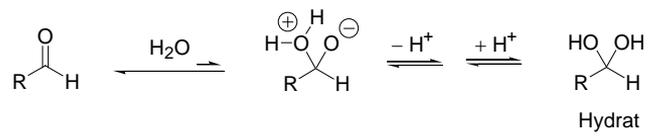


Reaktionen IV

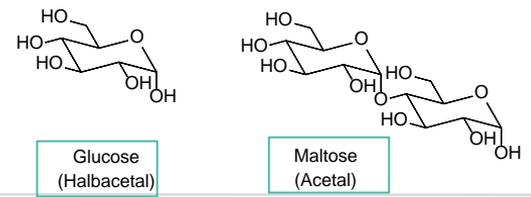
■ α-Halogenierung



■ Ausbildung von Hydraten und (Halb-)Acetalen

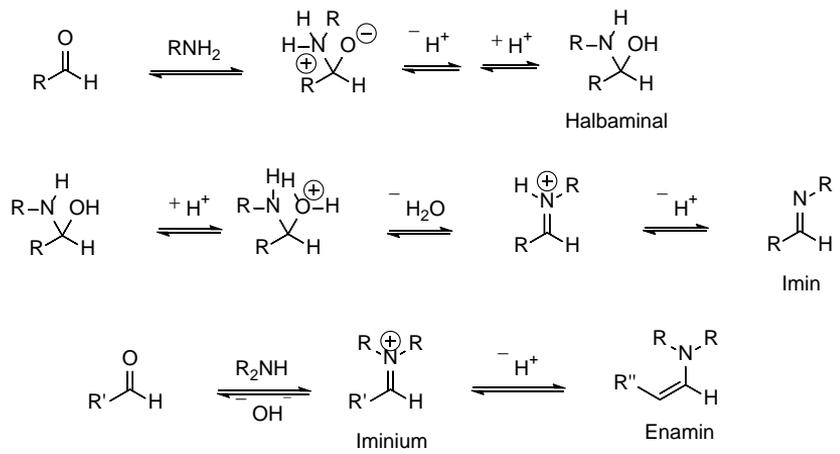


z.B. zur Synthese von:

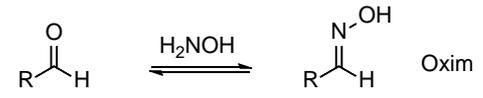


Reaktionen V

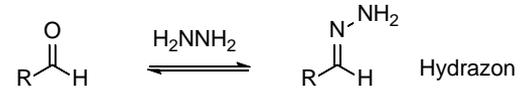
■ Mit Aminen → Halbaminale → Imine



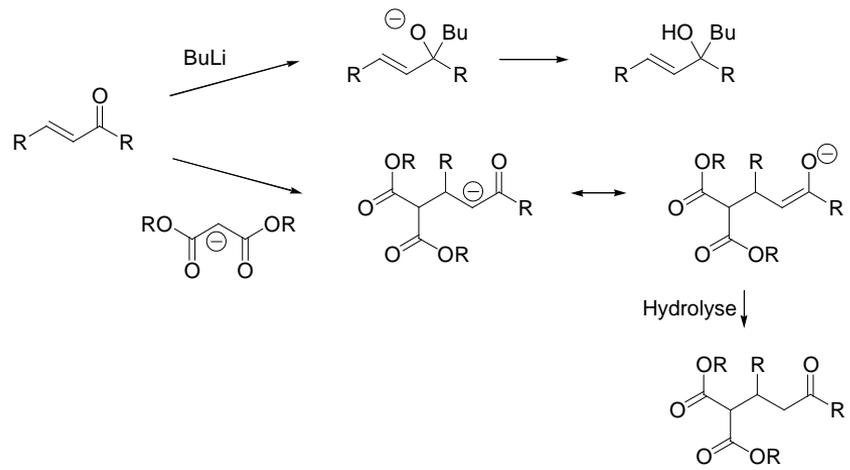
Reaktionen VI



■ Synthese von Hydrazonen und Oximen



■ An α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen konjugierter nucleophiler Angriff



Fragen?

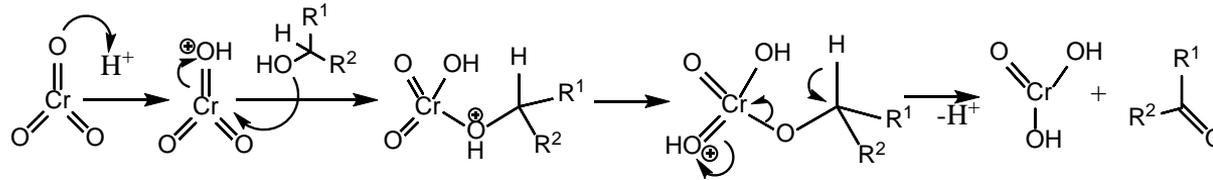
Organische Chemie I – Teil 15

Stefan Bräse

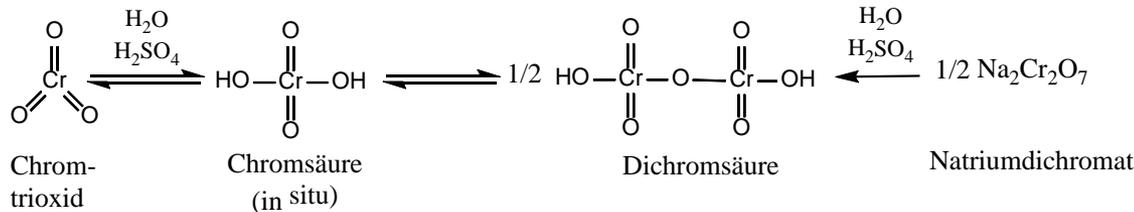
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Jones Oxidation

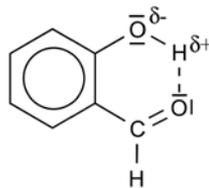
- Substrate: Alkohole, Aldehyde
- Oxidationsmittel:
 - Chrom(VI)-oxid \rightarrow Chrom(IV)
 - Disproportionierung zu Chrom(III) und Chrom(VI)
- In konzentrierter Schwefelsäure meist in Anwesenheit von Aceton (Jones-Reagenz)



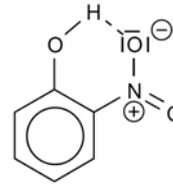
Jones-Reagenz



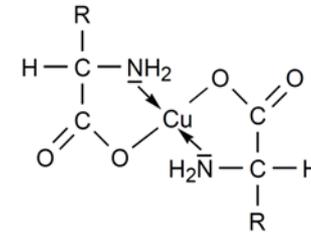
- Griechisch: chele = Krepsschere
- ...wenn bei einer Verbindung mit einer N–H- oder O–H-Bindung mit Hilfe einer intramolekularen Wasserstoffbrücke oder bei einem Metallkation durch eine Komplexbindung (Wechselwirkung zwischen freiem Elektronenpaar eines Atoms und dem Metallkation) ein Ring gebildet wird
- Das Wasserstoffatom mit der positiven Teilladung oder das Metallkation werden „in die Zange genommen“



Chelat des
Hydroxybenzaldehyds



Chelat des
o-Nitrophenols



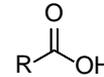
Chelatkomplex von Kuper
und Aminosäuren

Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

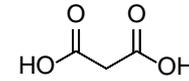
- Funktionelle Gruppe:
 - -COOH
 - Carboxygruppe
- Nomenklatur:
 - Alkanstamm
 - Endung: „-säure“ (C der COOH-Funktion wird mitgezählt)
 - Oder Stamm der um eins reduzierten C-Anzahl + „-carbonsäure“
- Mono-, Di-, Trisäuren
- Salze der Carbonsäuren: Metallalkanoate



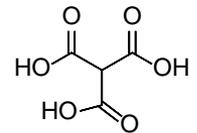
Heptansäure (oder
Hexancarbonsäure)



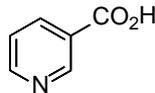
Monocarbonsäure



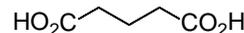
Propandisäure
Malonsäure



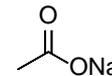
Methantricarbonsäure



3-Pyridincarbonsäure

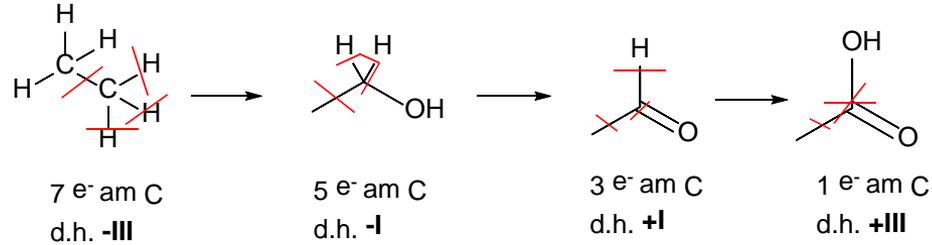


Pentandisäure

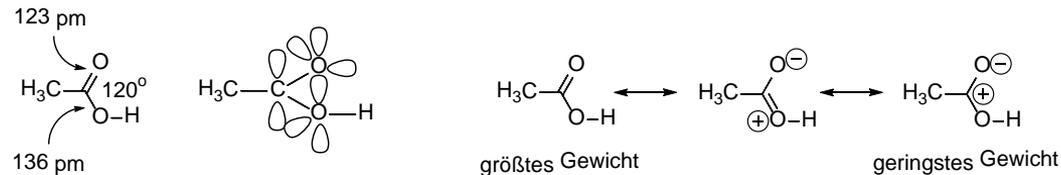


Natriumethanoat (oder
Natriumacetat)

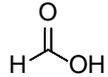
Oxidationszahlen und Hybridisierung



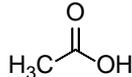
- Kohlenstoff und beide Sauerstoffe sp^2 :



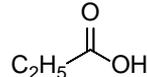
Wichtigste Carbonsäuren I



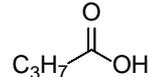
Ameisensäure



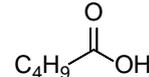
Essigsäure



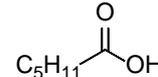
Propionsäure



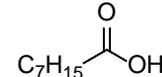
Buttersäure



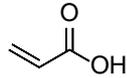
Valeriansäure



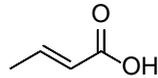
Capronsäure



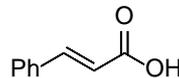
Caprylsäure



Acrylsäure

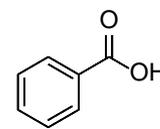


Crotonsäure

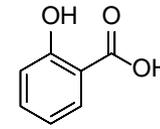


Zimtsäure

← ungesättigte Carbonsäuren →

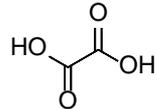


Benzoesäure

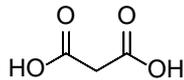


Salicylsäure

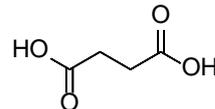
← aromatische Carbonsäuren →



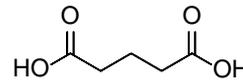
Oxalsäure



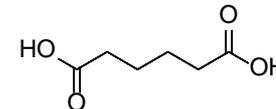
Malonsäure



Bernsteinsäure

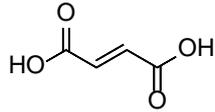


Glutarsäure

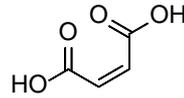


Adipinsäure

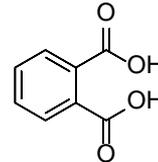
Wichtigste Carbonsäuren II



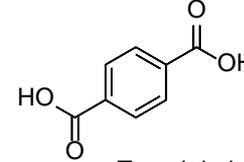
Fumarsäure



Maleinsäure



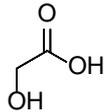
Phthalsäure



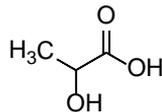
Terephthalsäure

— ungesättigte Dicarbonsäuren —

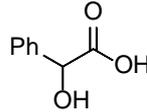
— aromatische Dicarbonsäuren —



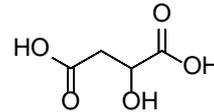
Glycolsäure



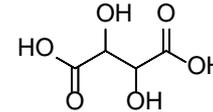
Milchsäure



Mandelsäure

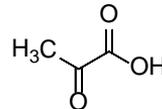


Äpfelsäure

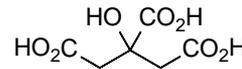


Weinsäure (*R,R*) oder (*S,S*)
Traubensäure (*R,S*, also *meso*)

— α -Hydroxycarbonsäuren —



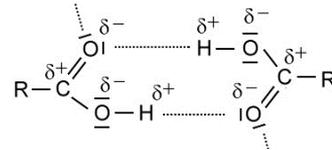
Brenztraubensäure



Zitronensäure

Physikalische Eigenschaften

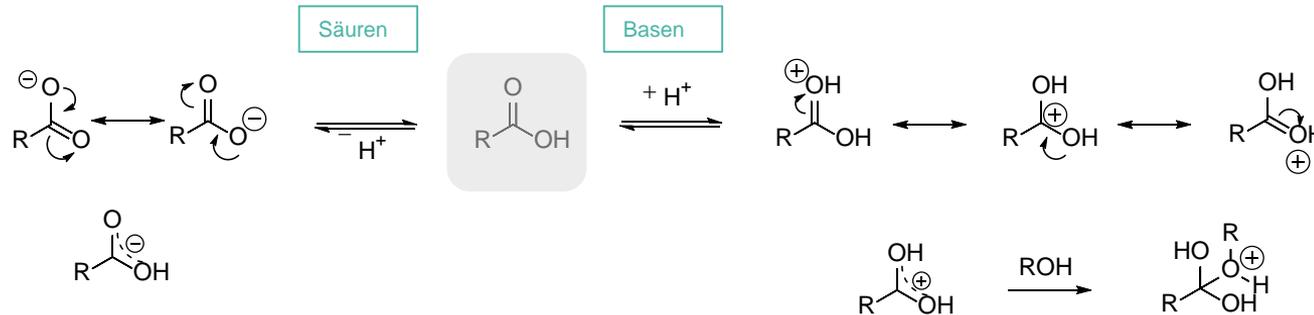
- Dipol, polare Moleküle
- Polarität nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrests ab
- Wasserstoffbrücken



	Verbindung	Smp.	Sdp.
Wasserstoffbrücken	Ameisensäure	86 °C	100,6 °C
	Methanol	-98 °C	65 °C
Keine Wasserstoffbrücken	Formaldehyd	-117 °C	-19 °C
	Methan	-182 °C	-162 °C

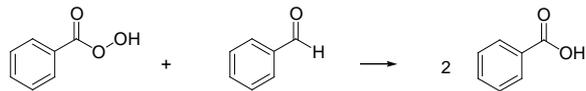
Reaktivität

- Säuren: $pK_a = 4.75$
- Basen: $pK_a = -6$
- Elektrophilie (Carbonylaktivität):
 - Meist erst dann hoch genug für einen elektrophilen Angriff, wenn durch Protonierung (oder LewisSäure-Aktivierung) der Ladungsanteil am Kohlenstoff erhöht wird.



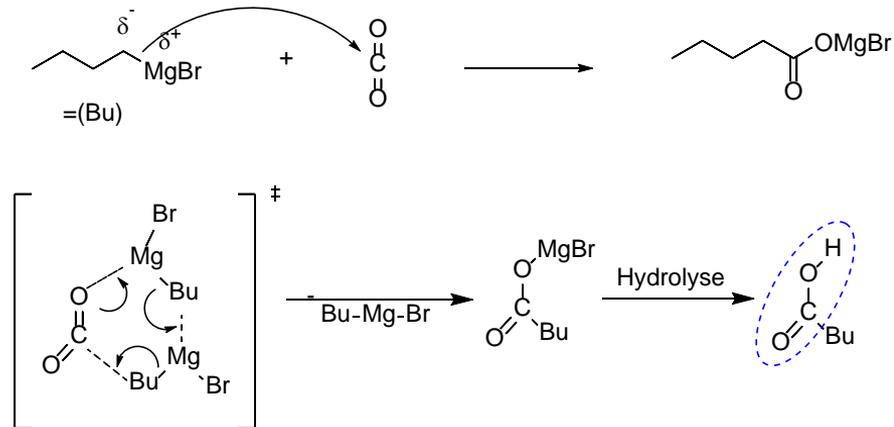
Synthese I

- Oxidation der entsprechenden (primären) Alkohole oder Aldehyde (Jones Oxidation)
- Hydrolyse von Carbonsäurederivaten (z.B. aus Carbonsäurechloriden)
- Autoxidation von aromatischen Aldehyden:



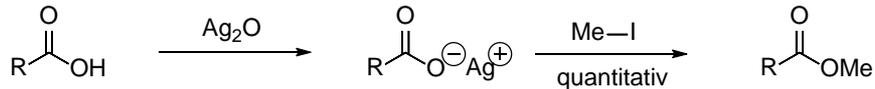
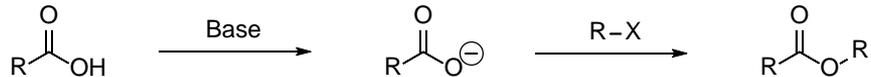
Synthese II

- Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit Kohlendioxid
 - Grignard-Verbindungen
 - lithiumorganische Verbindungen



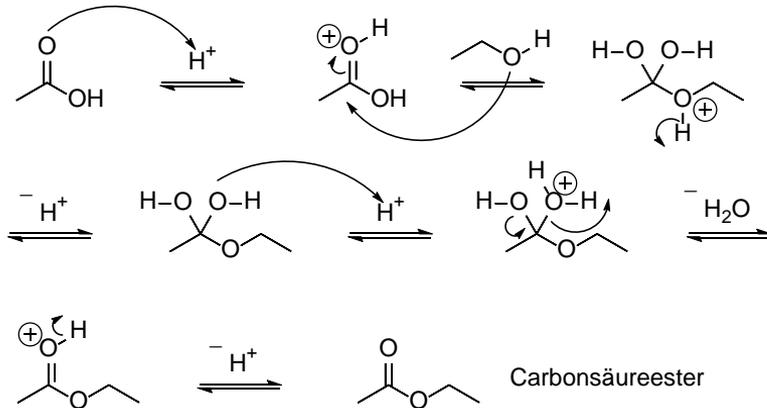
Reaktionen I

- Carbonsäuren: wenig nucleophil
- Als Anion (Acylat oder Alkanoat): nucleophil
 - Reaktion mit Elektrophilen, z. B. Alkylhalogeniden
 - Synthese von Carbonsäureestern
 - Einsatz von Silberalkanoaten
 - Triebkraft z. T. aus der Gitterenergie des Silberhalogenids

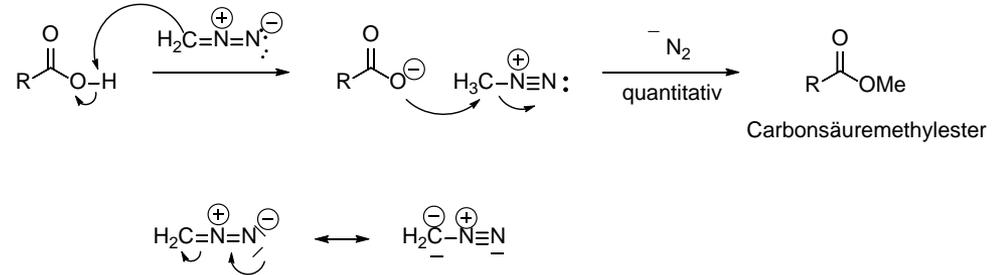


Reaktionen II

■ Synthese von Carbonsäureestern



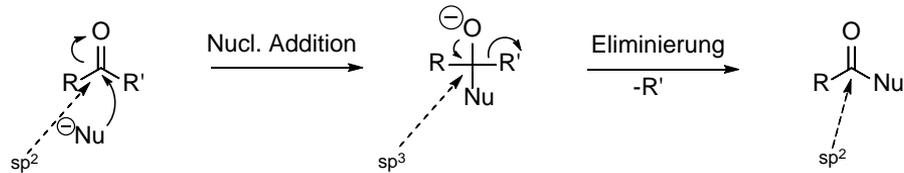
■ Synthese von Methylestern



Carbonsäure-Derivat

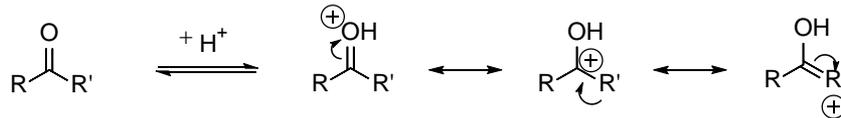
Reaktionen III

■ Nucleophiler Angriff an Carbonsäurederivaten

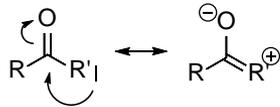


- R' mit -I-Effekt, um als gute Abgangsgruppe zu fungieren

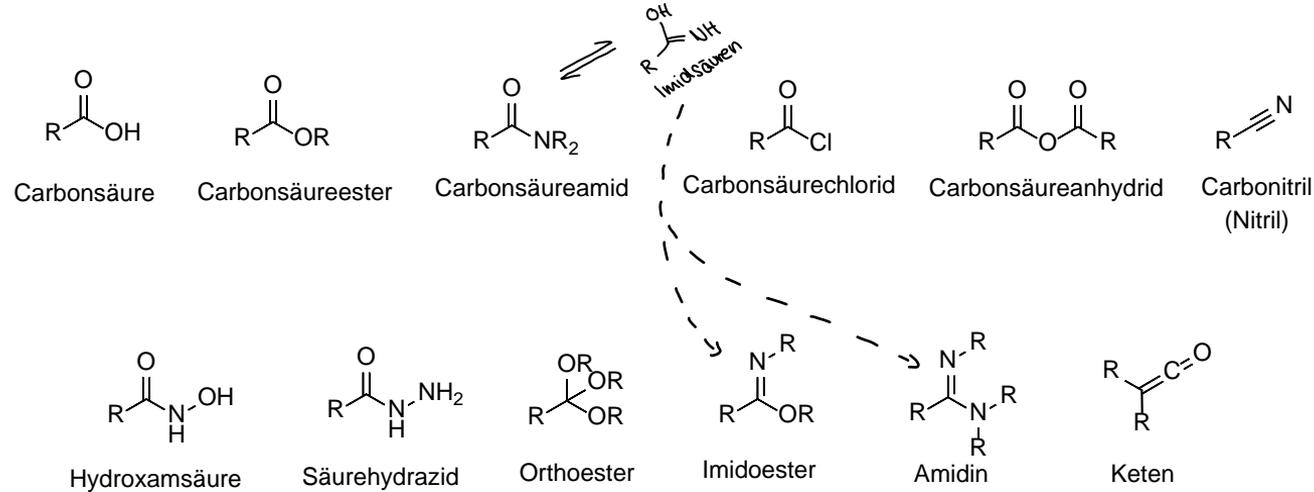
■ Erleichterter Angriff mit positiver Partialladung



■ Verringerte Reaktivität (+M-Effekt):



Derivate der Carbonsäuren



Fragen?

Organische Chemie I – Teil 16

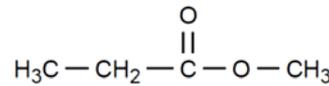
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

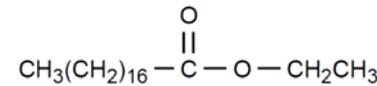
Allgemeines I

- Aus sauer katalysierter Veresterung einer Carbonsäure mit einem Alkohol
- Nomenklatur:
 - Carbonsäure und Alkylrest des Alkohols
 - Suffix: „Ester“
 - z.B. Essigsäureethylester
 - Alkylrest und Trivialnamen für Säurerest RCOO, z.B. Ethylacetat
 - IUPAC: Alkylalkanoat, z.B. Ethylethanoat

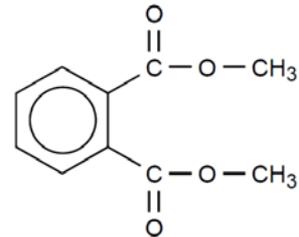
- Funktionelle Gruppe:
 - Estergruppe „-COOR“
 - Alkoxy-carbonyl- oder Alkyloxy-carbonyl-Gruppe



Propionsäuremethylester
Methylpropionat
Methylpropanoat



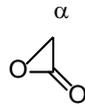
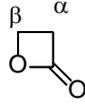
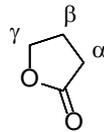
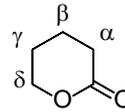
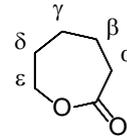
Stearinsäureethylester
Ethylstearat
Ethyloctadecanoat



Phthalsäuredimethylester
Dimethylphthalat

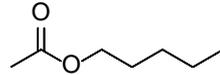
Allgemeines II

- Cyclische/intramolekulare Ester: Lactone
 - Position des Alkohols in der Kette: α -, β -, γ -, δ -, ε -Lacton

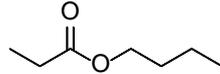
 α -Lacton β -Lacton γ -Lacton δ -Lacton ε -Lacton

Vorkommen

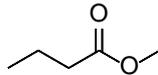
■ Aromastoffe



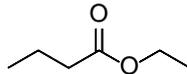
Birnenessenz



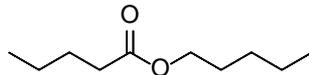
Rumessenz



Ananasessenz



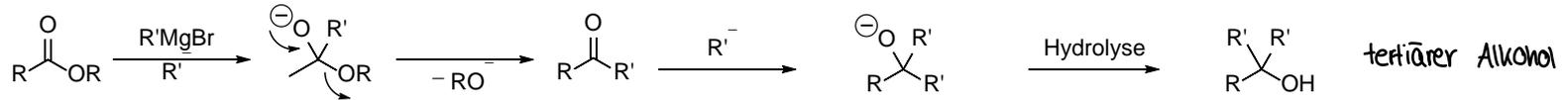
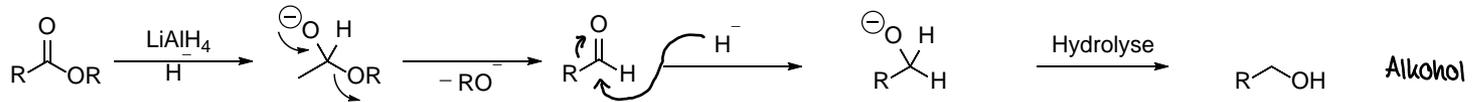
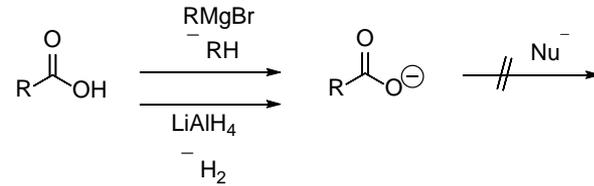
Pfirsichessenz



Apfelessenz

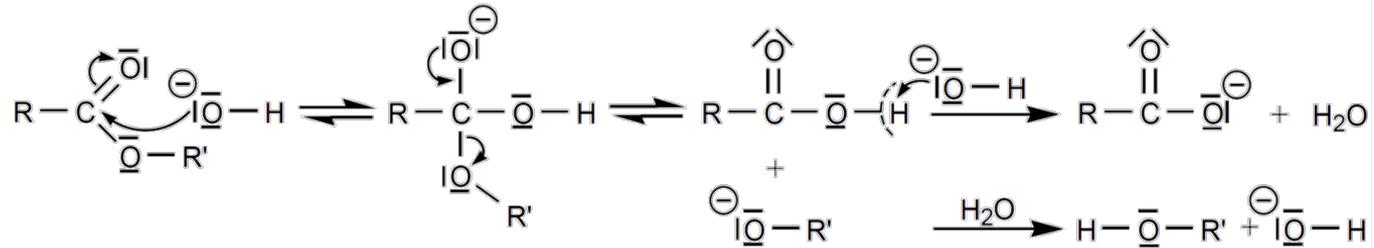
■ Fette, Öle, Wachse

Reaktionen – Reduktionen

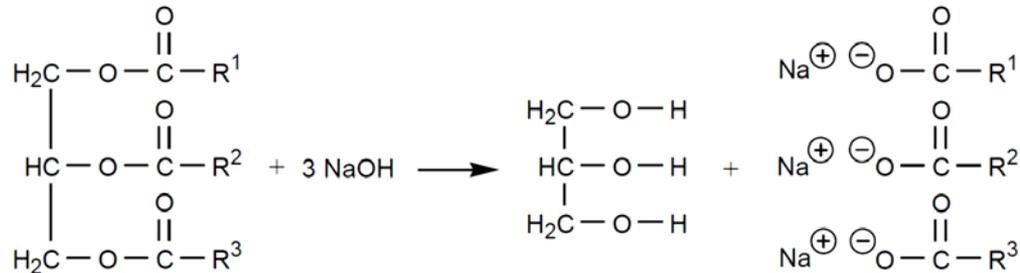


Reaktionen – Esterspaltung I

- Basische Hydrolyse (Natriumhydroxid) – Verseifung

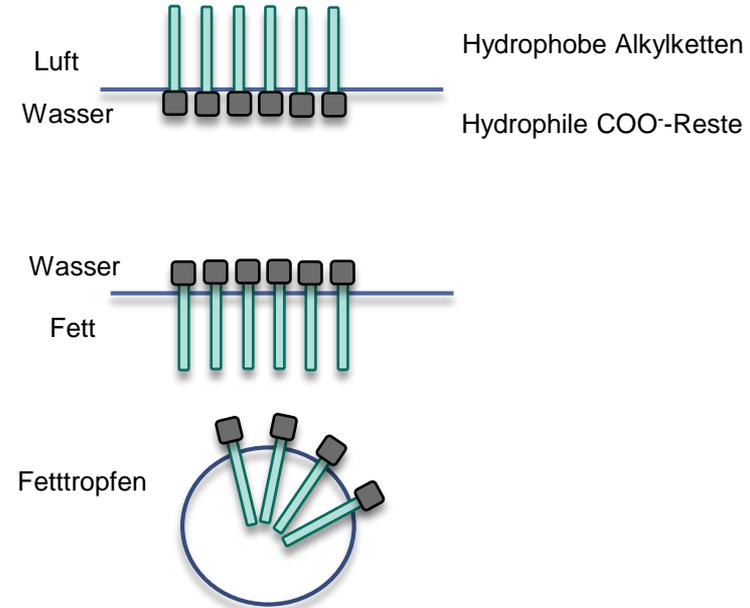
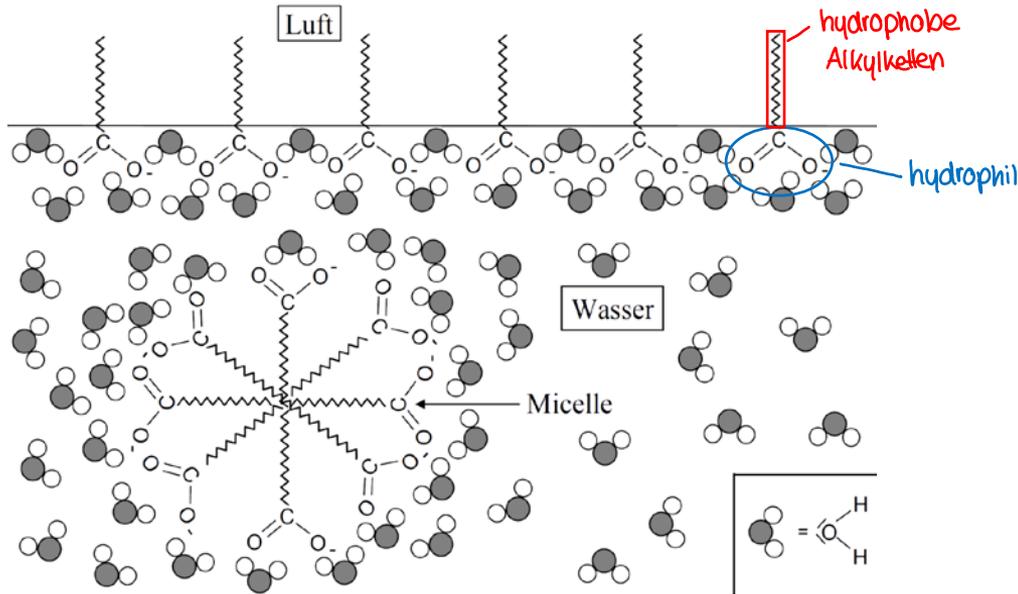


- Seifengewinnung



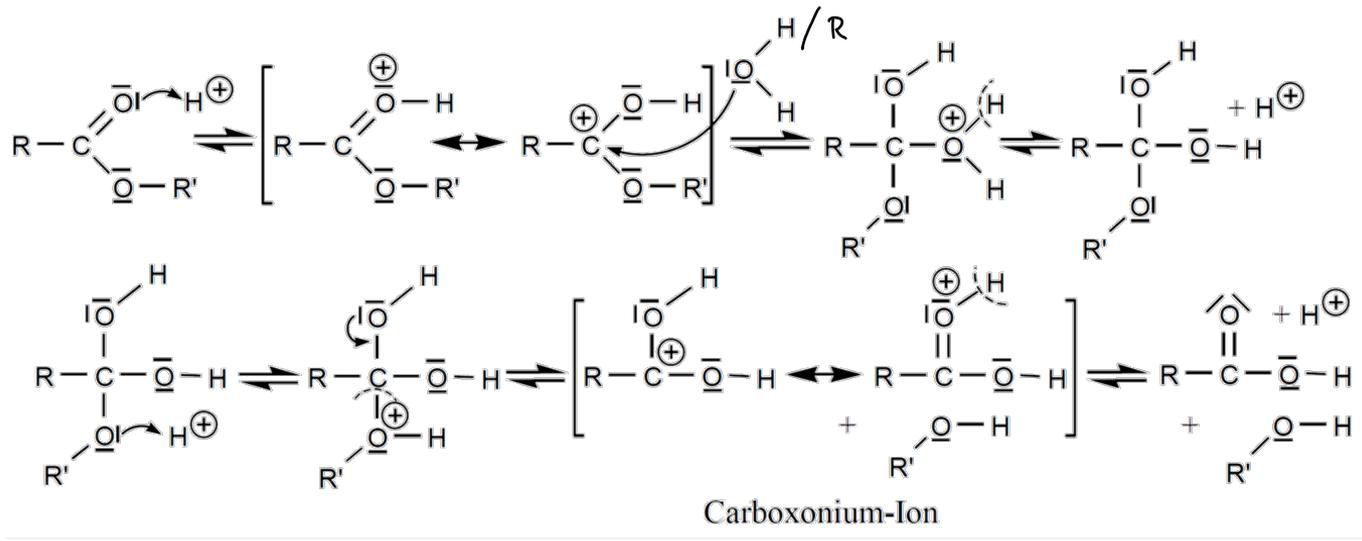
Einschub – Seifen

■ Seifenwirkung

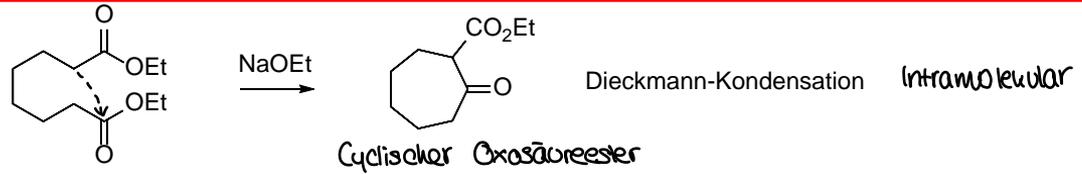
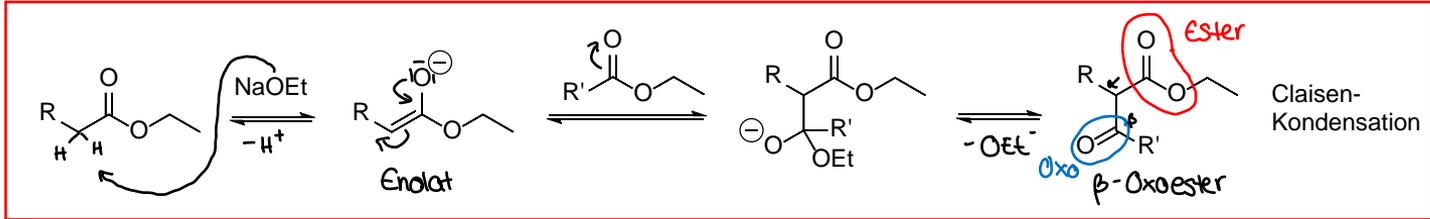
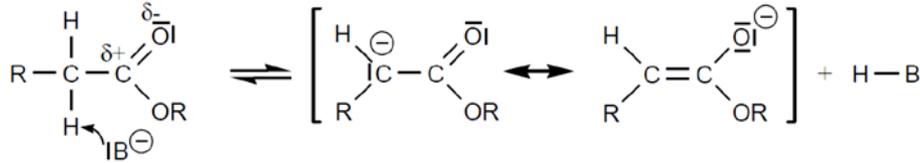


Reaktionen – Esterspaltung II

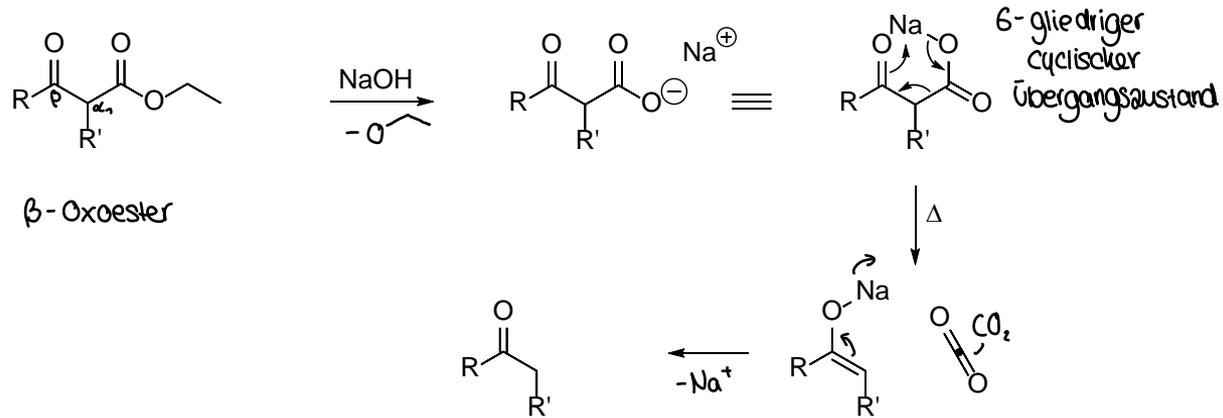
■ Saure Hydrolyse und Umesterung



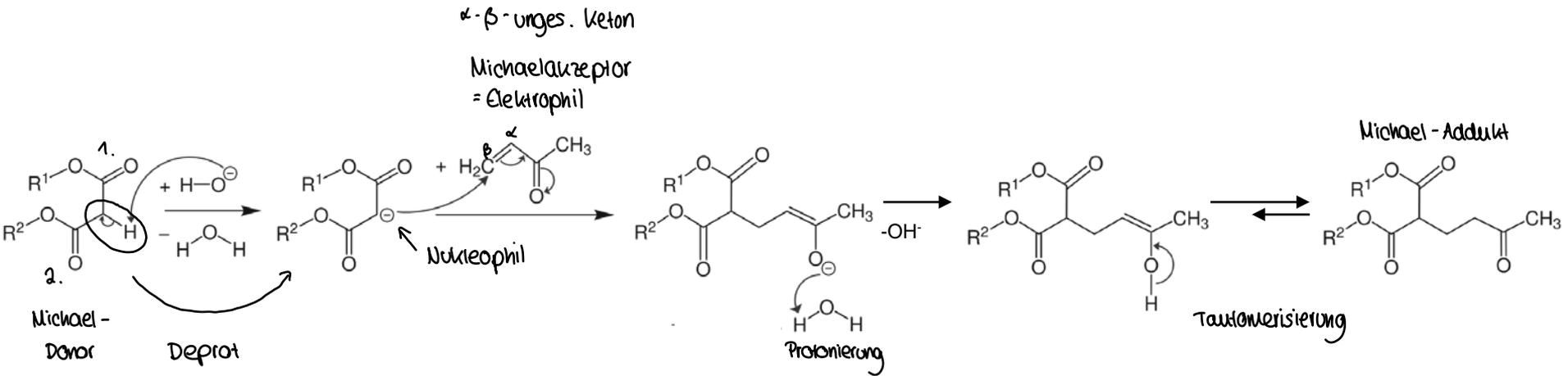
Reaktionen – CH-Azidität



Reaktionen – Decarboxylierung

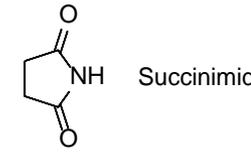
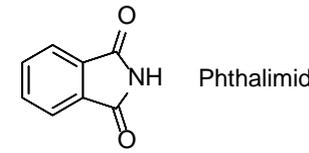
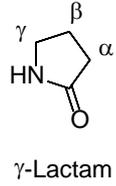
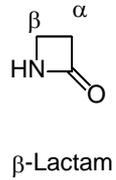
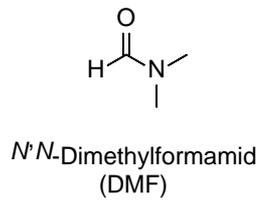


Reaktionen – Michael-Reaktion

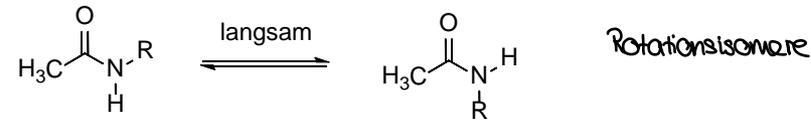
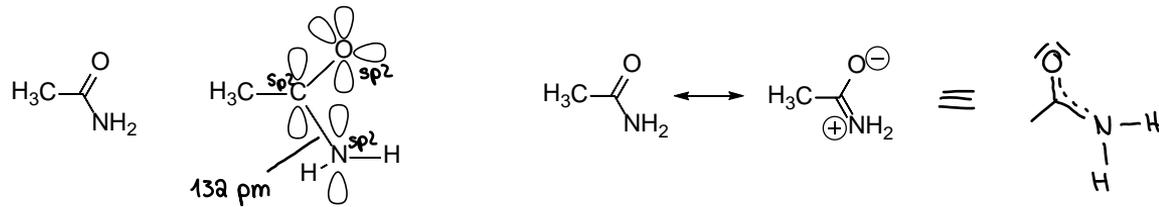


Allgemeines

Nomenklatur

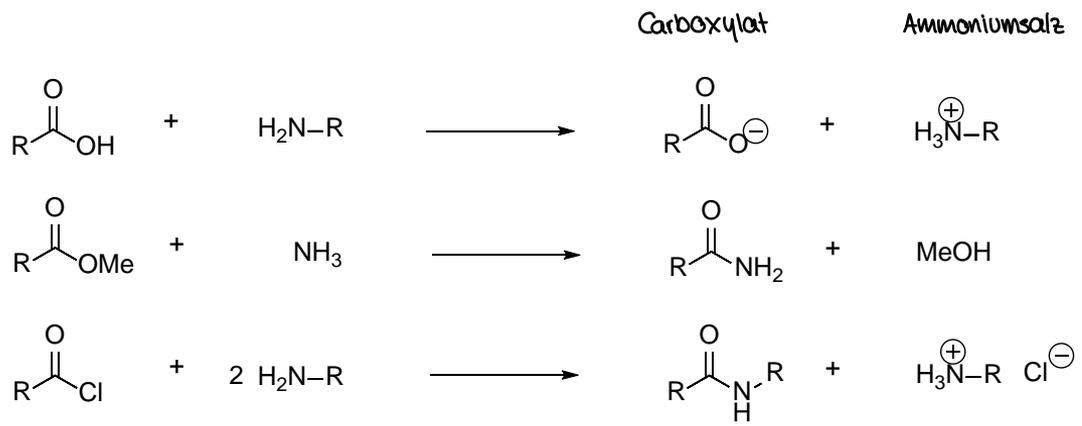


Hybridisierung und Mesomerie:

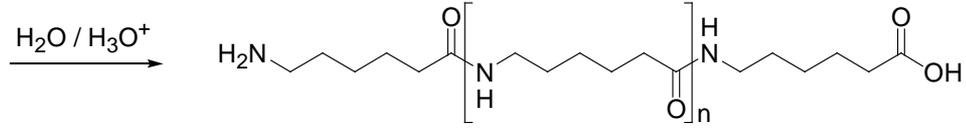
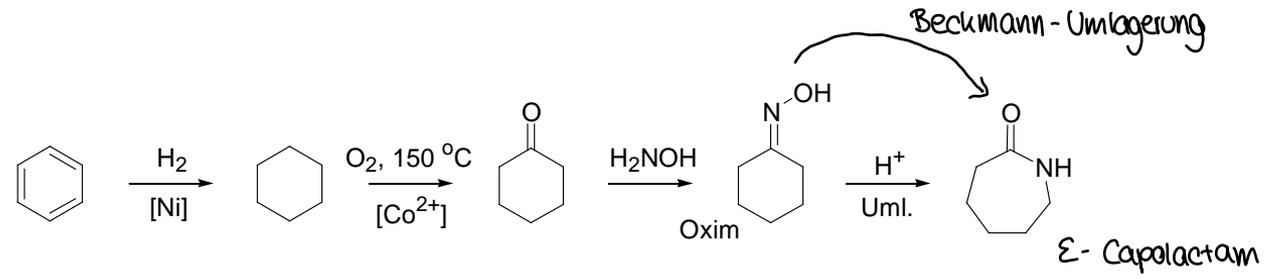


Synthese

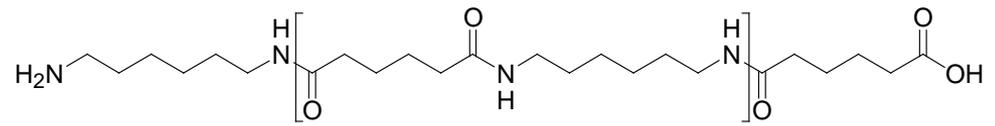
Carbonsäure-
derivat
↓
Amide



Reaktionen – Polyamide

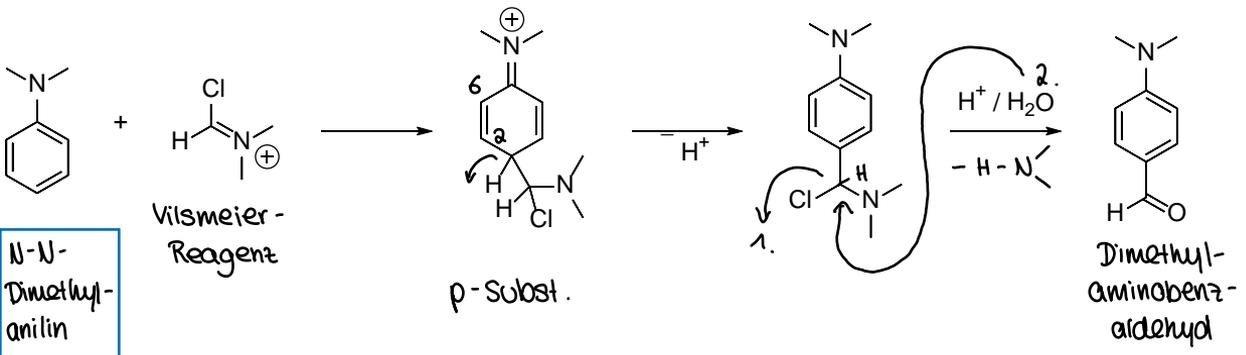
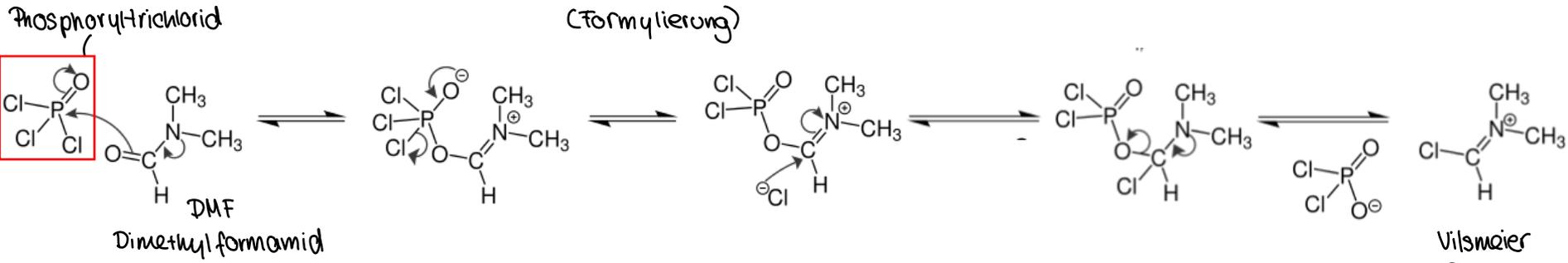


Perlon (Nylon-6)
Polyamid



Nylon (Nylon-6,6)

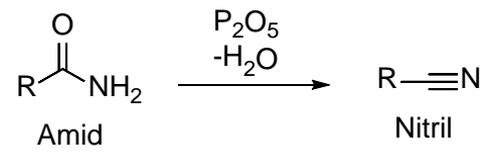
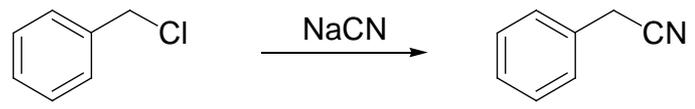
Reaktionen – Vilsmeier-Haack Reaktion



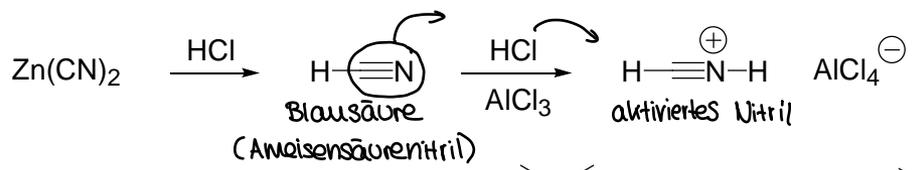
Substituenten	Dirigierung	Aktivierung
O ⁻	o, p	sehr stark aktiviert
NR ₂ , OR, NH ₂	o, p	stark aktiviert ←
R, Ar	o, p	schwach aktiviert
H	-	
Cl, Br	o, p	schwach deaktiviert
NO ₂ , COR, COX, SO ₃ H, CN	m	stark deaktiviert
NH ₃ ⁺ , NR ₃ ⁺	m	sehr stark deaktiviert

Reaktionen – Nitrile

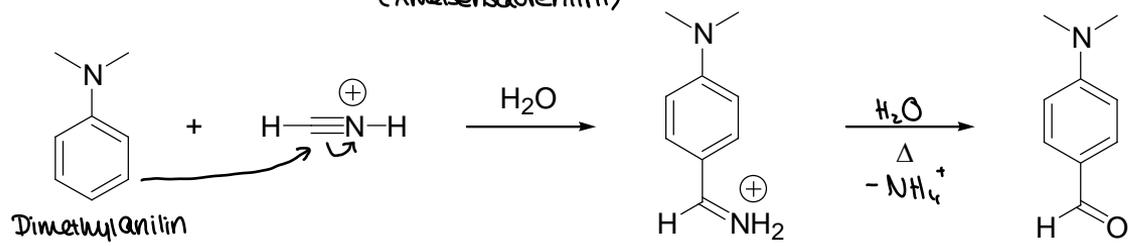
■ Labor:



- Aktivierung -



Gattermann-Synthese



Fragen?

Organische Chemie I – Teil 17

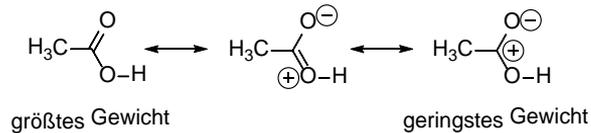
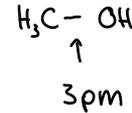
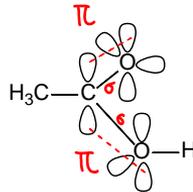
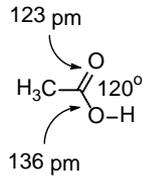
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Struktur der Carbonsäure

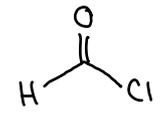
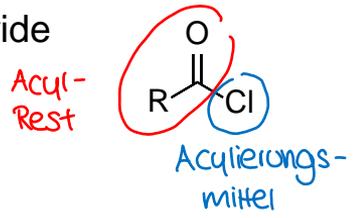
Korrektur

- Kohlenstoff und beide Sauerstoffe sp^2 :
 - Alle Atome der Carboxygruppe auf einer Ebene
 - Partieller π -Bindungscharakter der C-O-Einfachbindung

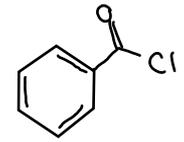


Übersicht

■ Carbonsäurechloride

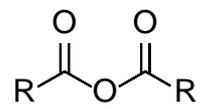


Formylchlorid
Ameisensäurechlorid



Benzoylchlorid
Benzoesäurechlorid

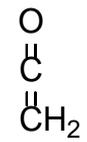
■ Carbonsäureanhydride



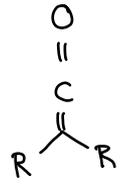
<chem>CC(=O)OC(=O)C</chem>	<chem>O=C1OC(=O)c2ccccc12</chem>	<chem>OC(=O)CC(=O)OC</chem>	<chem>CC(=O)OC(=O)CC</chem>
Essigsäureanhydrid Acetanhydrid Ethansäureanhydrid	Phthalsäureanhydrid	Bernsteinsäureanhydrid Butandisäureanhydrid	Essigsäurepropionsäureanhydrid Ethansäurepropionsäureanhydrid

symm inneres Anhydrid inneres Anhydrid gemischt

■ Ketene

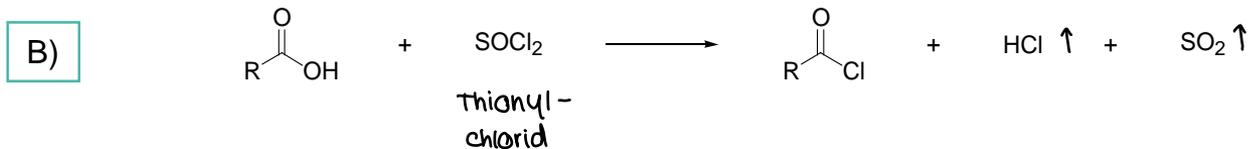
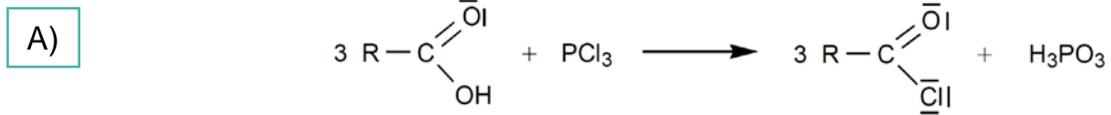


Ethenon



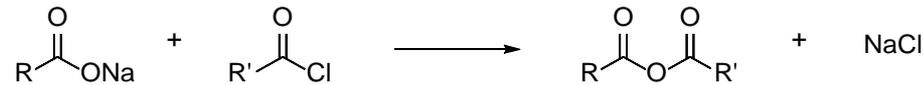
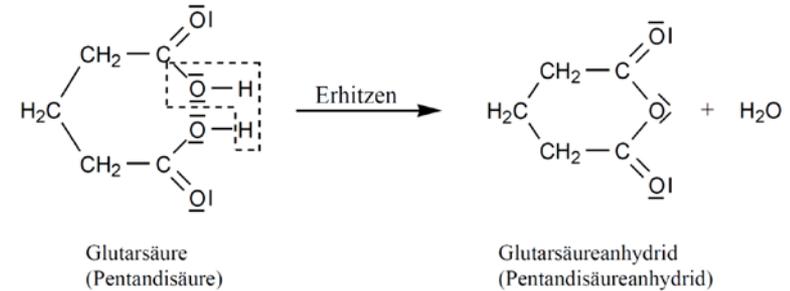
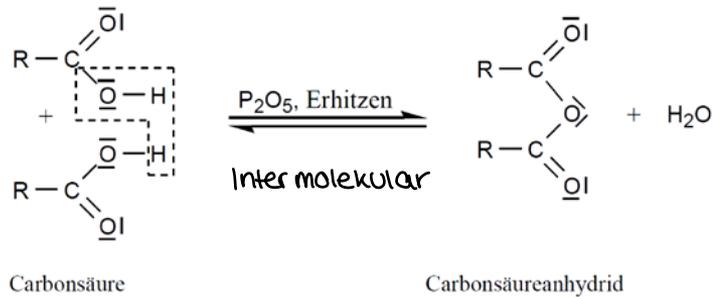
Allg

Darstellung der Carbonsäurechloride



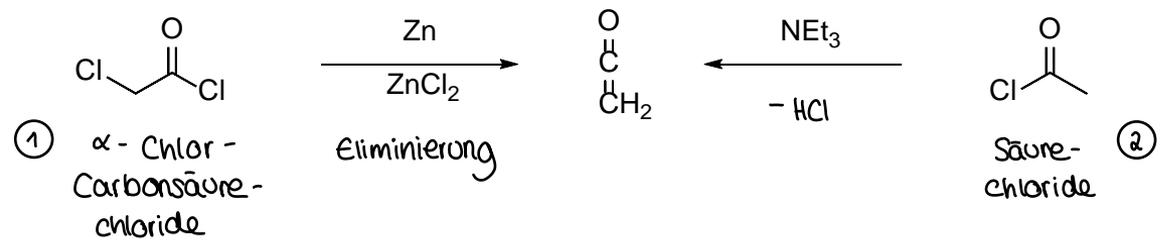
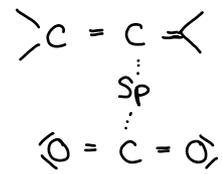
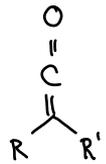
Darstellung der Carbonsäureanhydride

■ Carbonsäureanhydride



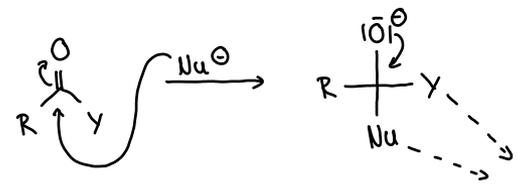
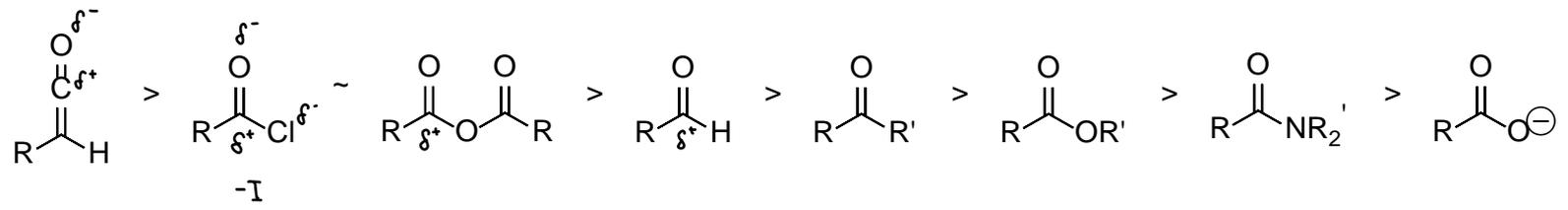
Darstellung der Ketene

■ Ketene



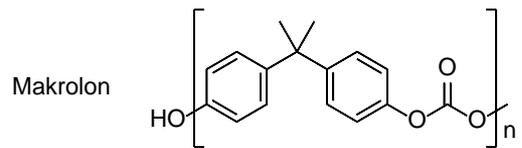
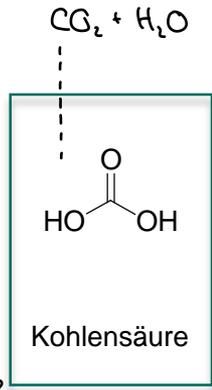
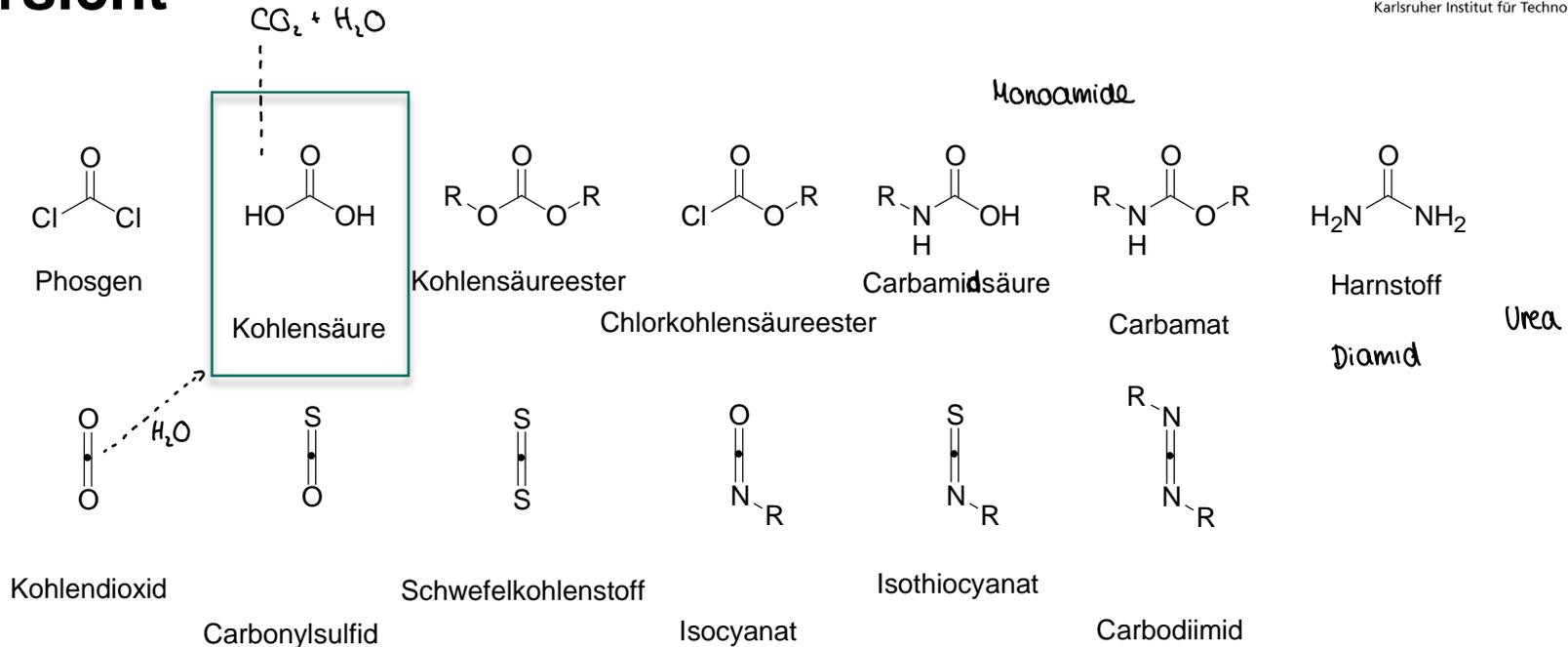
Reaktivitäten

δ^+ ist groß, wenn viel δ^- in unmittelbarer Nähe ist



gute Abgangsgruppe = schwache Base

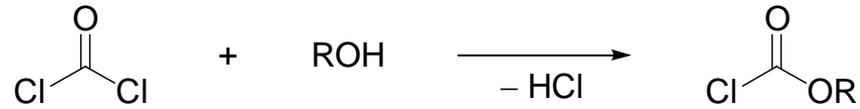
Übersicht



Kohlensäureester polymerisiert
 → Polycarbonate

Synthese und Reaktionen

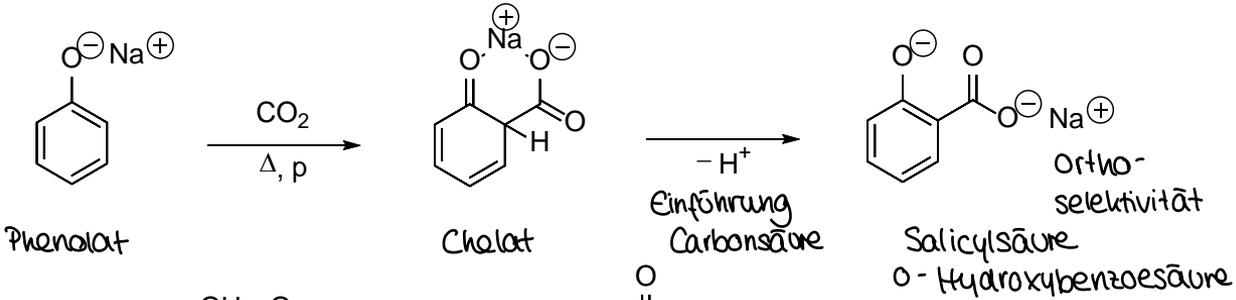
Synthese



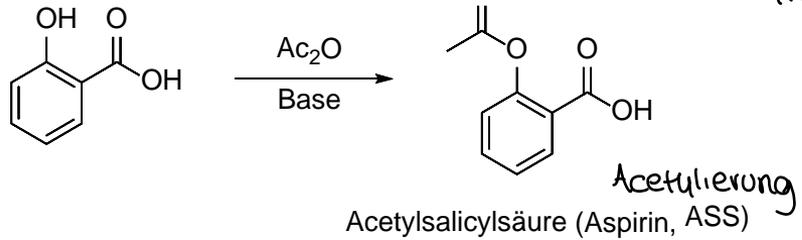
Bayer AG
phasgen

Chlorkohlensäureester

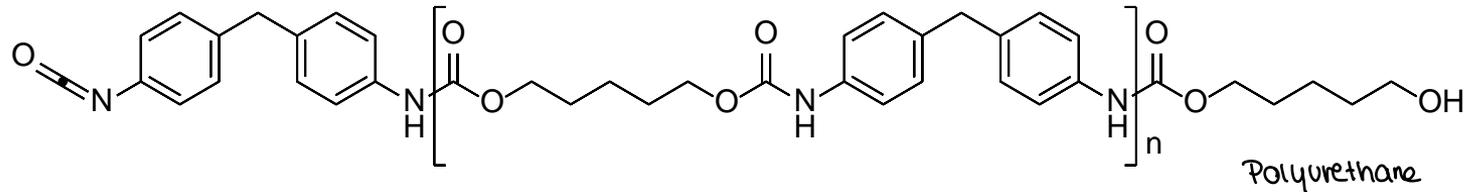
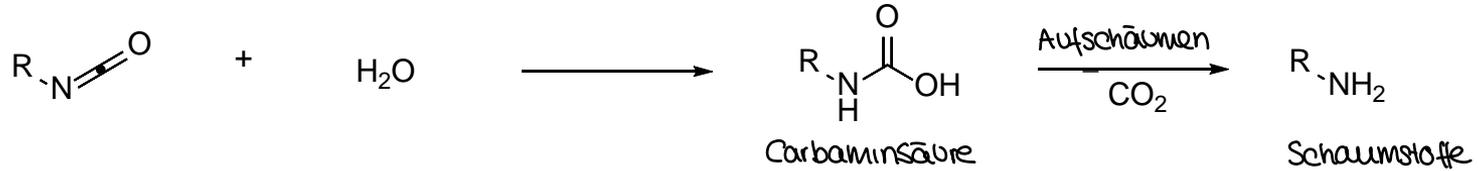
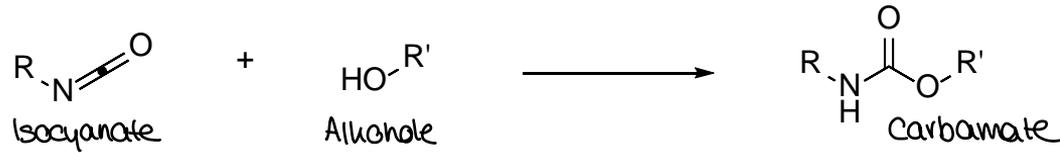
Reaktionen



Kolbe Synthese



Reaktionen



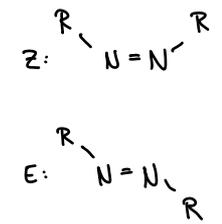
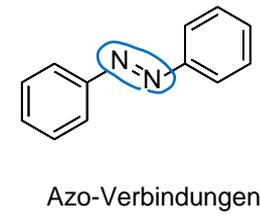
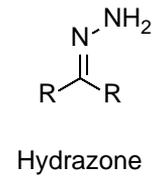
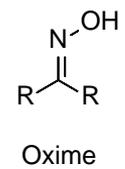
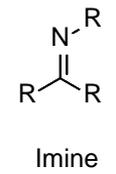
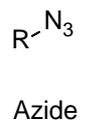
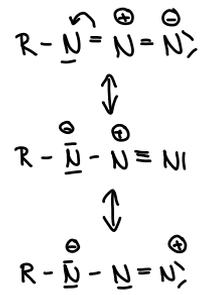
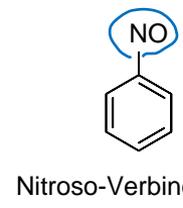
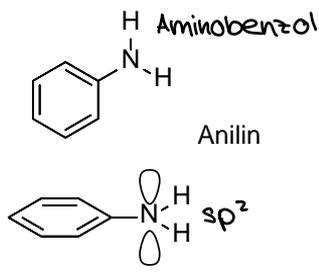
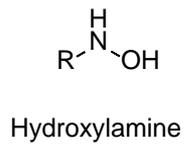
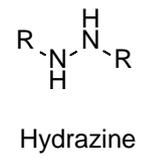
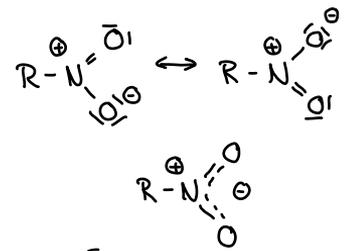
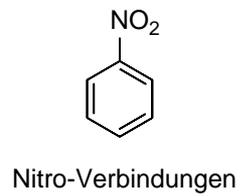
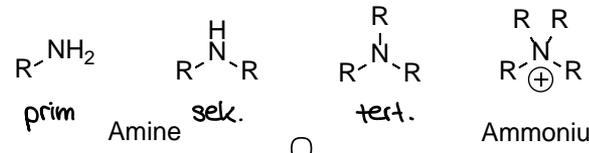
Fragen?

Organische Chemie I – Teil 18

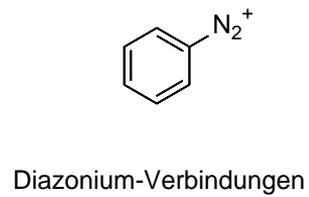
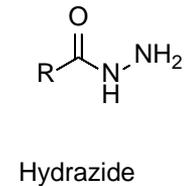
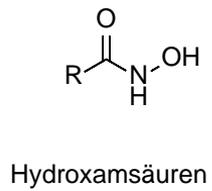
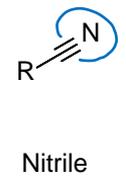
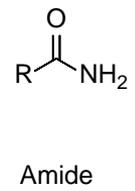
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Übersicht



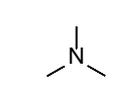
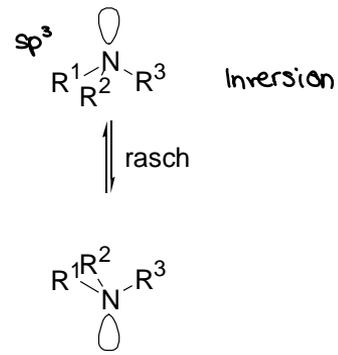
R: Alkyl, Aryl



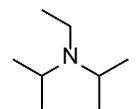
Cyanogruppe

Amine

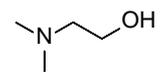
- Alkylamine oder Aminoalkane
- Aliphatische Amine sind sp^3 -hybridisiert
- basisch und nucleophil



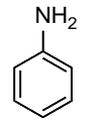
Trimethylamin
tert



N-Ethyl-diisopropylamin



2-(*N,N*-Dimethylamino)ethanol

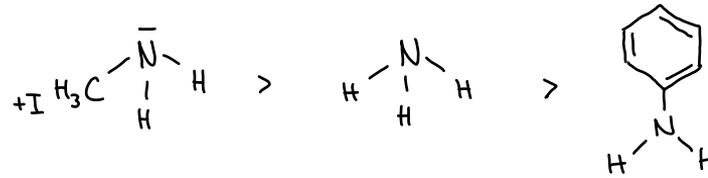


Anilin
prim



Tetramethylammonium
quartär

Amine



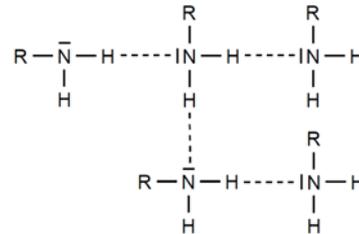
- basisch und nucleophil

Ammonium-Derivat	pK_a
MeNH_3^+	10.6
EtNH_3^+	10.8
Et_2NH_2^+	11.0
Et_3NH^+	10.8
PhNH_3^+	4.6
$\text{PhCH}_2\text{NH}_3^+$	9.3

Konjugierte Säure	pK_s	Konjugierte Base
$\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_4$	9.25	NH_3
$+I \text{ H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$ Stabg.	10.6	$\text{H}-\overset{ }{\text{N}}-\text{CH}_3$ Destab.
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3$	4.6	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{ }{\text{N}}-\text{H}$ Stab.
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2$	0.8	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{ }{\text{N}}-\text{H}$

Amine

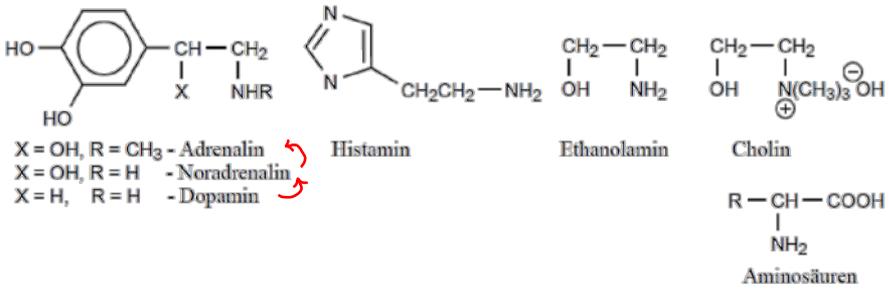
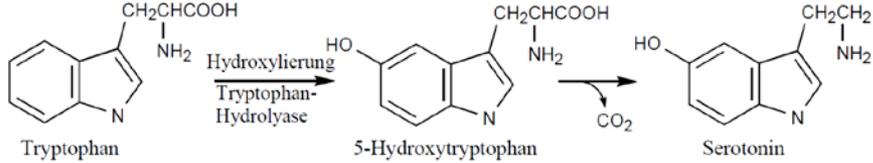
■ Wasserstoffbrückenbindungen



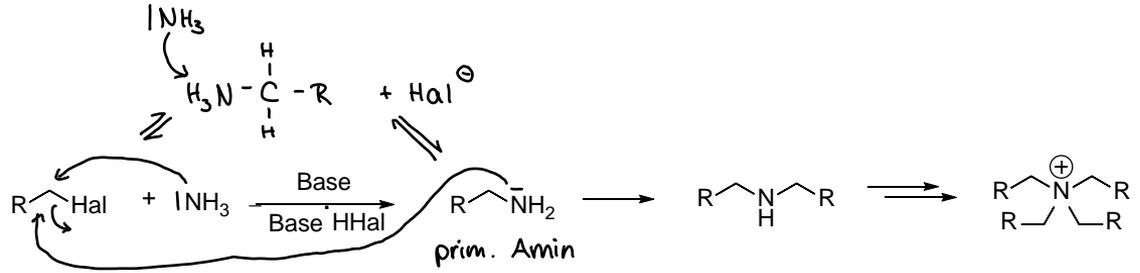
Name	Formel	Smt.	Sdt.	Name	Formel	Smt.	Sdt.
Methylamin	CH_3NH_2	-92	-6,5	<i>n</i> -Propylamin	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	-83	49
Dimethylamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-96	7	<i>n</i> -Butylamin	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	-50	78
Trimethylamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-117	3	Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-6	184
Ethylamin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	-80	17	Diphenylamin	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	53	302
Diethylamin	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-39	55	N,N-Dimethyl- anilin		2,4	194
Triethylamin	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	-115	89				

Biogene Amine

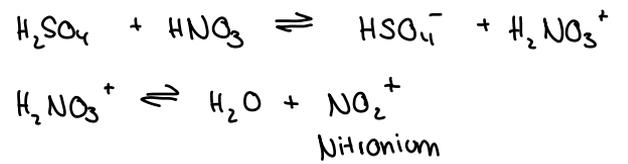
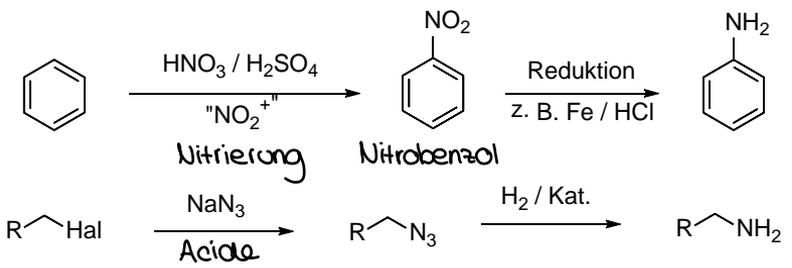
Amine – Vorkommen



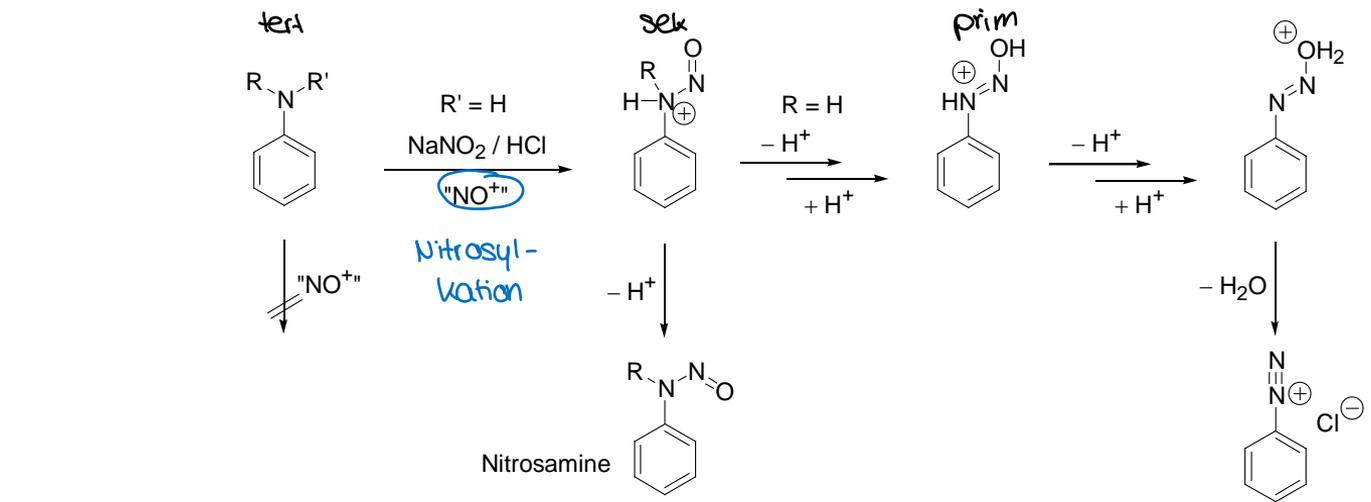
Aminsynthese



Nucleophile Substitution



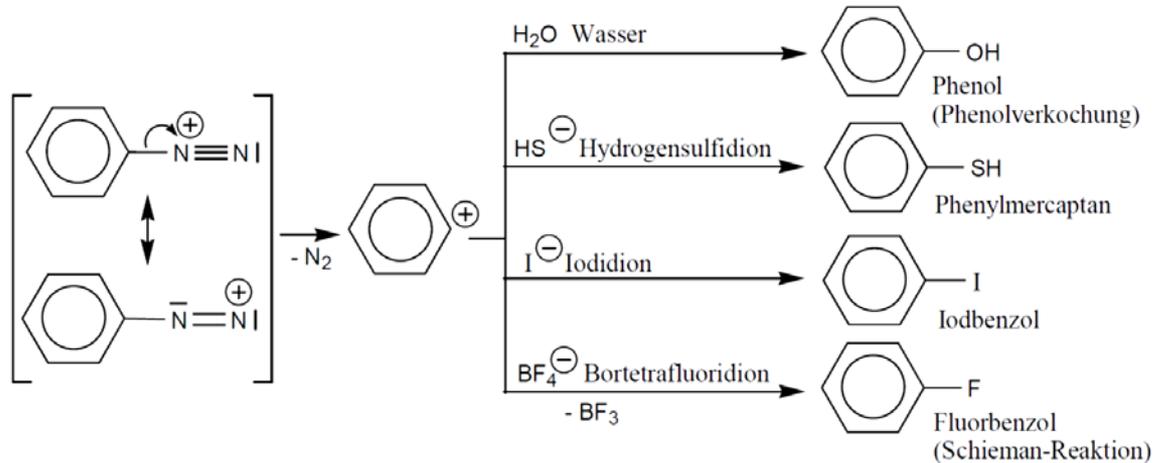
Amine - Reaktionen



Diazotierung

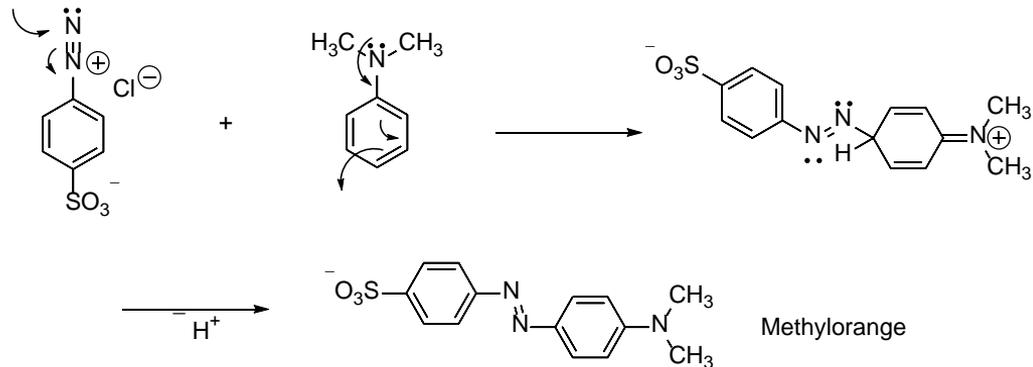
Diazonium-Verbindungen I

- Sehr schwache Elektrophile
- N_2 -Abspaltung bei leichter Erhitzung



Diazonium-Verbindungen II

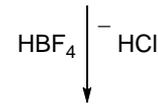
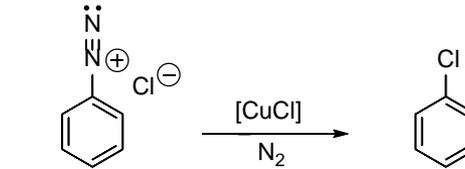
- Reaktion mit sehr aktivierten Aromaten zu Azo-Verbindungen – Azo-Kupplung
- Typischer Vertreter: Methylorange



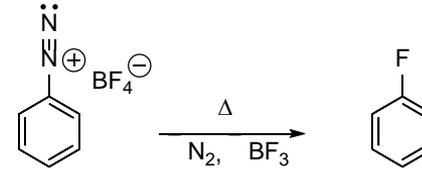
Diazonium-Verbindungen III

- Diazoniumsalze als nützliche Intermediate:

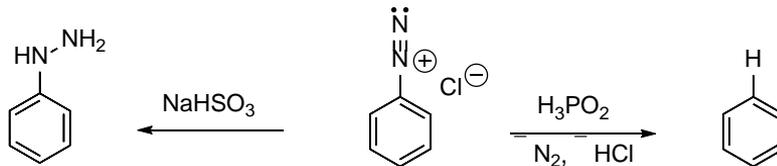
Sandmeyer-Reaktion



Baltz-Schiemann-Reaktion

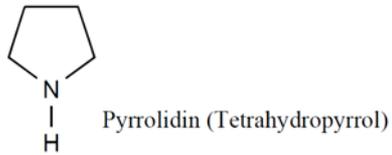


- Umsetzung mit Natriumhydrogensulfit oder unterphosphoriger Säure:

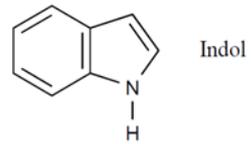


Alkaloide

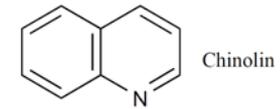
Alkaloide mit Pyrrolidinstruktur



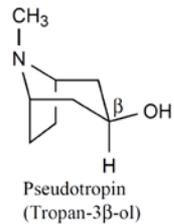
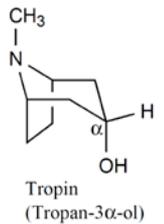
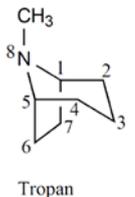
Alkaloide mit Indolstruktur



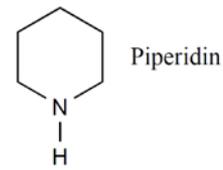
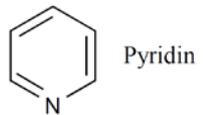
Alkaloide mit Chinolinstruktur



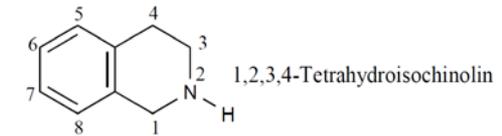
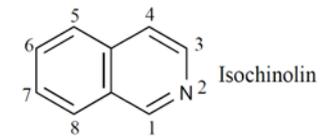
Tropan-Alkaloide



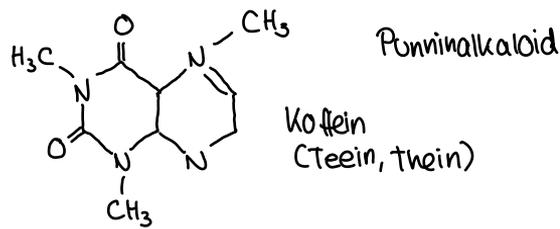
Alkaloide mit Pyridin- und Piperidinstruktur



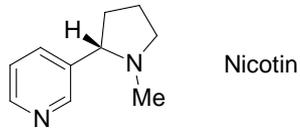
Morphin- und Isochinolin-Alkaloide



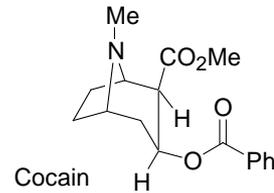
Alkaloide



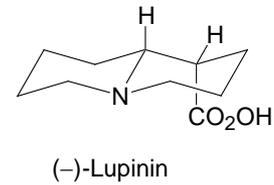
Tetrahydropyrrrol, Pyridin, Piperidin-Typ



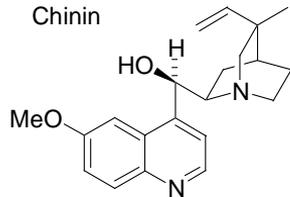
Tropan-Typ



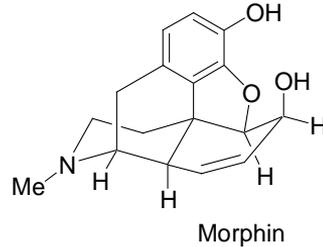
Chinolizidin-Typ



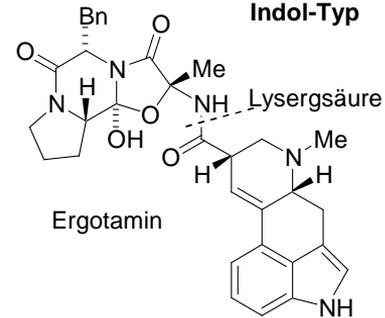
Chinolin-Typ



Isochinolin-Typ



Indol-Typ



Fragen?

Organische Chemie I – Teil 19

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Reaktivität von Nukleophilen und Elektrophilen

■ Sterische Effekte

- Größe und Form von Substituenten bzw. Gruppen im Molekül

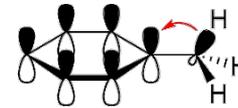
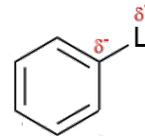
■ Elektronische Effekte

- Ergeben sich aus der ungleichmäßigen Verteilung der Elektronen im Molekül
- **I-Effekt** – Induktiver Effekt
 - Ergibt sich aus der Polarisierung von σ -Bindungen durch Elektronegativitätsunterschiede → Bindungsdipol
 - +I/-I-Effekt
- **M-Effekt** – Mesomerer Effekt
 - Die Elektronendichte wird über π -Bindungen verändert
 - +M/-M-Effekt
- Substituenten können auch I- und M-Effekte gleichzeitig aufweisen

Reaktivität von Nukleophilen und Elektrophilen

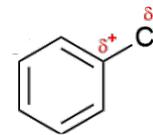
+I-Effekt:

- Hervorgerufen durch Substituenten mit einer geringerer Elektronegativität als Wasserstoff → Substituent **schiebt Elektronen** → Substituent partiell positiv geladen
- Sonderfall Alkylsubstituenten
 - Geringere EN eines sp^3 -C im Vergleich zu sp^2 -C
 - Konjugation des π -Systems mit den Elektronen der C–R- σ -Bindung im Substituenten → Hyperkonjugation
- Alkylgruppen ($-CR_3$), Silane ($-SiR_3$), Borane ($-BR_2$) oder Metalle wie Lithium, Magnesium oder Zink ($-M$)



-I-Effekt:

- Substituent mit einer größeren Elektronegativität als Wasserstoff → **zieht Elektronen** aufgrund hoher Elektronegativität zu sich → negative Partialladung → ruft bei angrenzende Atomen eine partielle Positivierung hervor
- Halogene ($-X$), Alkohole ($-OH$), Mercaptane ($-SH$), Amine ($-NH_2$), Nitrogruppen ($-NO_2$) sowie ungesättigte Kohlenstoffsubstituenten (sp^2 -C), Carbonylgruppe ($-C=O$), Carboxygruppe ($-COOH$), Cyanogruppe ($-CN$)



I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 2,1							He ---
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne ---
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar ---
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr ---
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe ---
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn ---

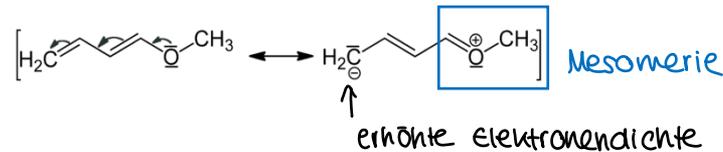
Hyperkonjugation:

Delokalisation von Elektronen durch Überlappung aus einem σ -Bindung mit einem einfach oder unbesetzten p-Orbital

Reaktivität von Nukleophilen und Elektrophilen

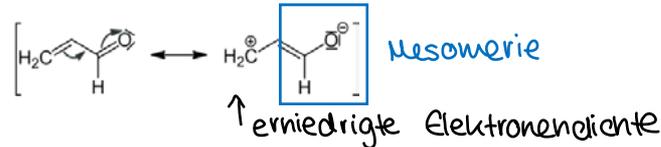
■ *M-Effekt:*

- Verteilung von Elektronen in π -Bindungen – wirkt durch konjugierte Systeme, d.h. ungesättigte Bindungen oder Atome mit freien Elektronenpaaren
- **+M-Effekt:**
 - ein freies Elektronenpaar wird zur Mesomerie zur Verfügung gestellt \rightarrow Die Elektronendichte im System wird erhöht.
 - $-\text{O}^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}(\text{CO})\text{R}$, $-\text{O}(\text{CO})\text{R}$, $-(\text{Aryl})$ (z. B. $-\text{Phenylgruppe}$), $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{I}$, $-\text{F}$



■ *-M-Effekt:*

- Substituent mit Doppel- oder Dreifachbindung \rightarrow dem System wird Elektronendichte entzogen
- $-\text{COOR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-(\text{CO})\text{R}$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$

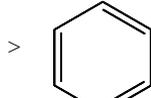
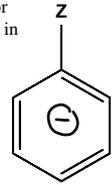


(Des)Aktivierung und dirigierender Effekt

Reaktionsgeschwindigkeit

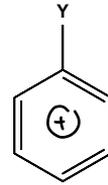
Z = Elektronendonator
d.h. Elektronen werden in
den Ring geschoben

aktivierend



Zweit Substituent

Y = Elektronenakzeptor
d.h. Elektronen werden
aus dem Ring
abgezogen



desaktivierend



■ Aktivierende Substituenten

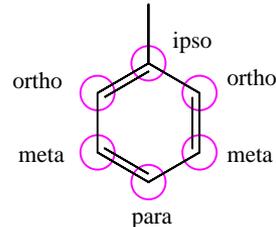
- **+I**- und/oder **+M**-Substituenten, da Elektronen in das System gegeben werden

■ Desaktivierende Substituenten

- **-I**- und/oder **-M**-Substituenten, da Elektronen abgezogen werden

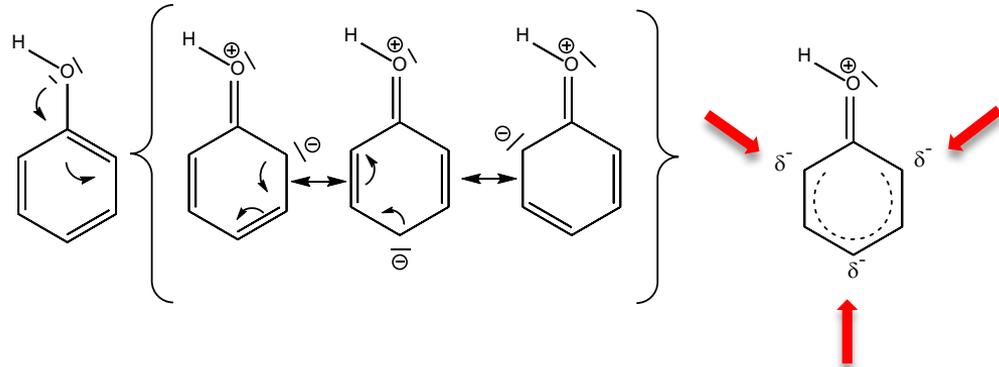
■ Dirigierender Effekt:

- Position des Zweitsubstituenten wird durch den Erstsubstituenten bestimmt
 - **+I**- und/oder **+M**-Effekt: ortho- oder para-Position
 - **-I** und/oder **-M**-Effekt: meta-Position



Dirigierender Effekt

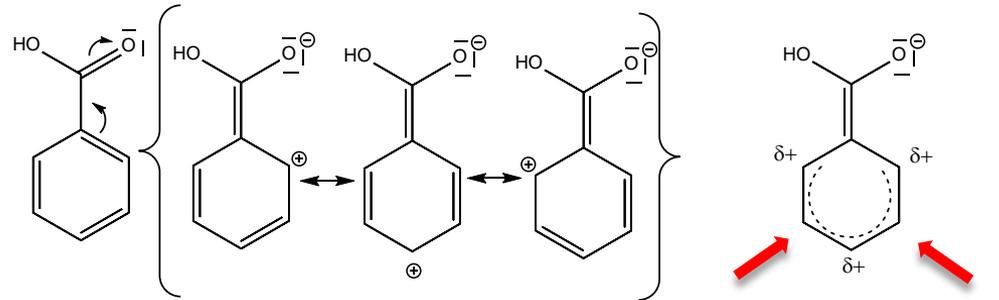
+M-Effekt:



Bevorzugter Angriff des Elektrophils

→ o-, p-dirigierend

-M-Effekt:



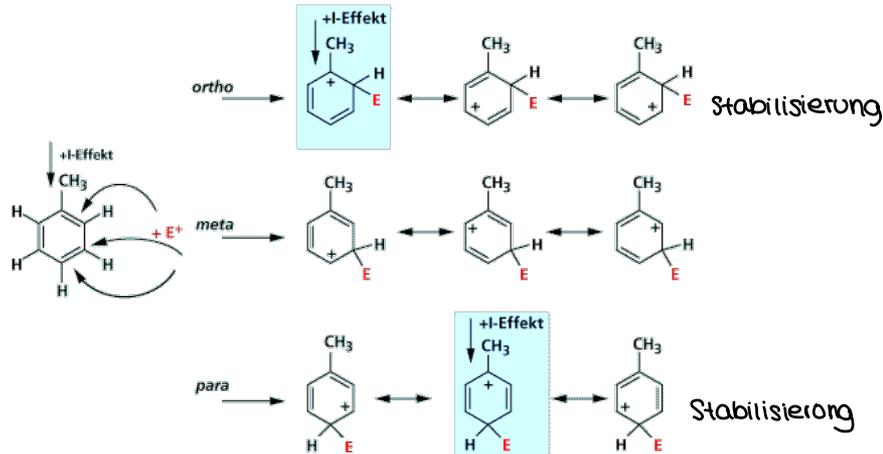
Bevorzugter Angriff des Elektrophils

→ m-dirigierend

Dirigierender Effekt

+I-Effekt:

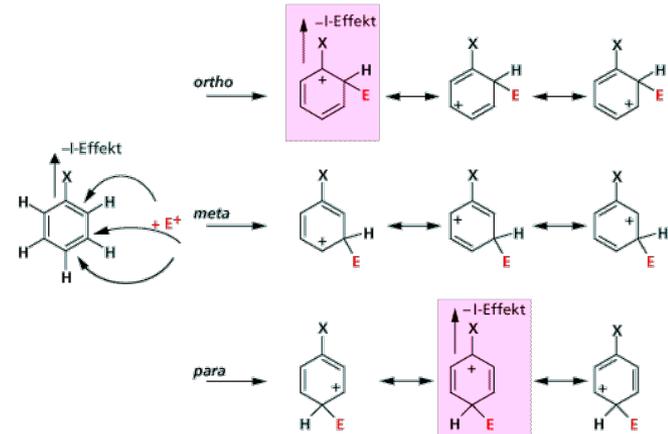
Bildung der σ -Komplexe bei Angriff des Elektrophils in *ortho*-, *meta*-, und *para*-Positionen



Kompensation der positiven Ladung im σ -Komplex

-I-Effekt:

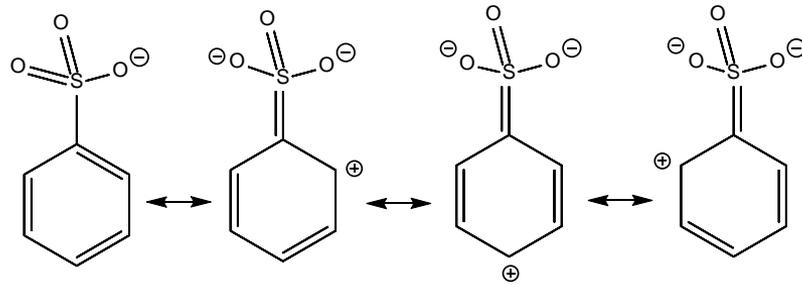
Bildung der σ -Komplexe bei Angriff des Elektrophils in *ortho*-, *meta*-, und *para*-Position



Verstärkung der positiven Ladung im σ -Komplex

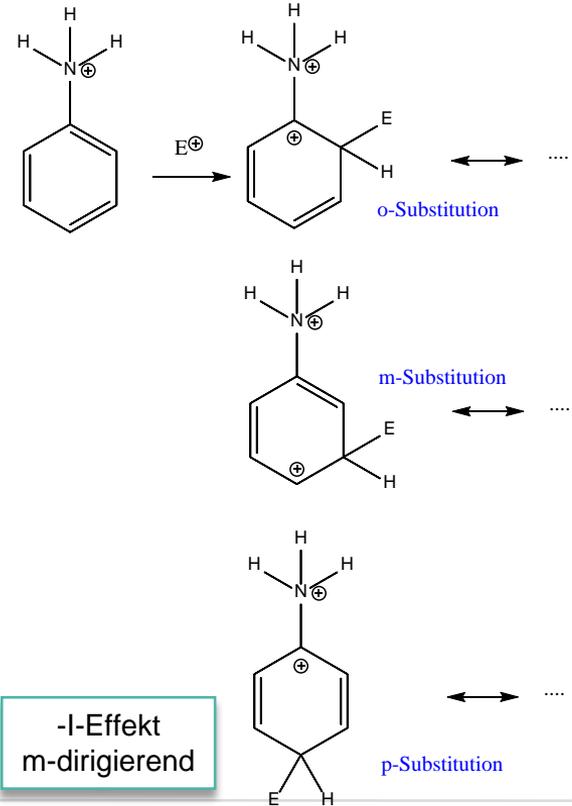
Dirigierender Effekt – Beispiele

■ $-\text{SO}_3^-$



-M-Effekt
m-dirigierend

■ $-\text{NH}_3^+$



-I-Effekt
m-dirigierend

Übersicht

I-Effekt		M-Effekt	
+I	-I	+M	-M
$-\text{CR}_3$	$-\text{C}=\text{O}$	$-\text{O}^-$	$-\text{COOR}$
$-\text{SiR}_3$	$-\text{OH}$	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOH}$
$-\text{BR}_2$	$-\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{I},$ $-\text{F}$	$-\text{NR}_2$	$-\text{CHO}$
$-\text{M} (\text{Li}, \text{Zn}, \text{Mg}...)$	$-\text{NO}_2$	$-\text{OH}$	$-(\text{CO})\text{R}$
	$-\text{NH}_2$	$-\text{OR}$	$-\text{CN}$
	$-\text{COOH}$	$-\text{NH}(\text{CO})\text{R}$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
	$-\text{CN}$	$-\text{O}(\text{CO})\text{R}$	$-\text{NO}_2$
		$-(\text{Aryl})$ (z. B. $-\text{Phenylgruppe}$)	$-\text{SO}_3\text{H}$
		$-\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{I}, -\text{F}$	

aktivierend
 desaktivierend
 aktivierend
 desaktivierend

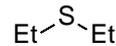
Übersicht

Thioalkohole



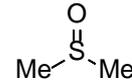
Thioethanol

Sulfide



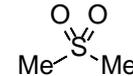
Diethylsulfid

Sulfoxide



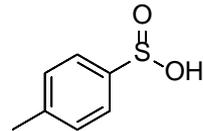
Dimethylsulfoxid

Sulfone



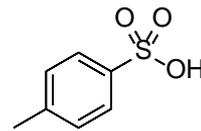
Dimethylsulfon

Sulfinsäuren



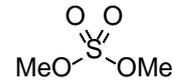
Toluolsulfinsäure

Sulfonsäuren



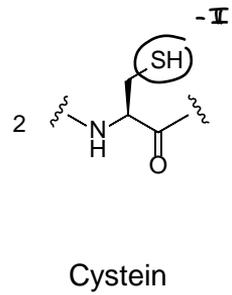
Toluolsulfonsäure

Sulfate

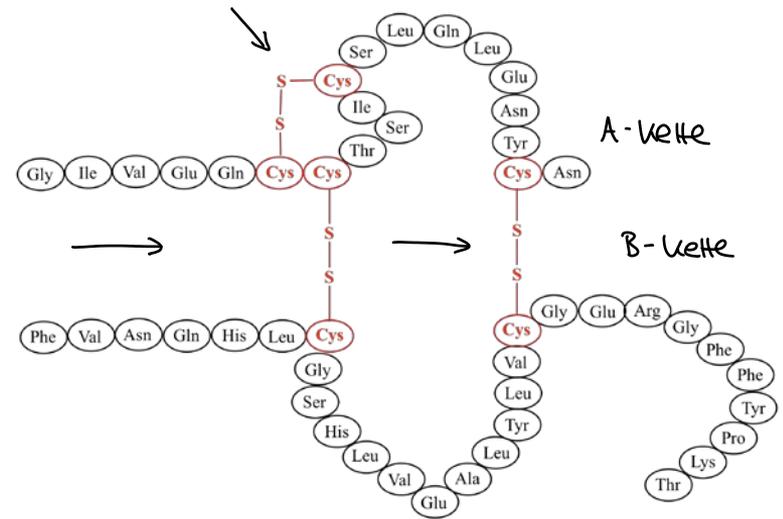
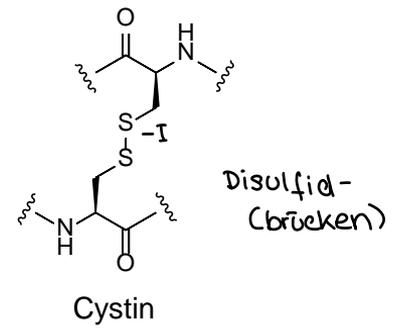


Dimethylsulfat

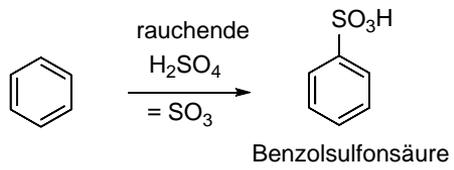
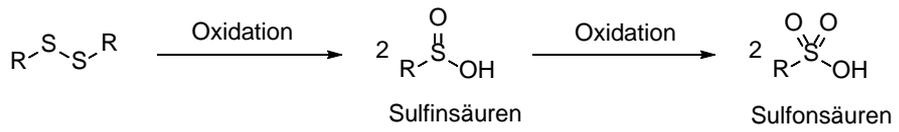
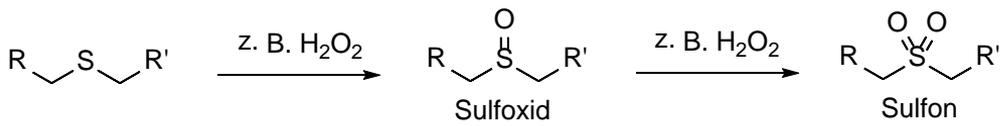
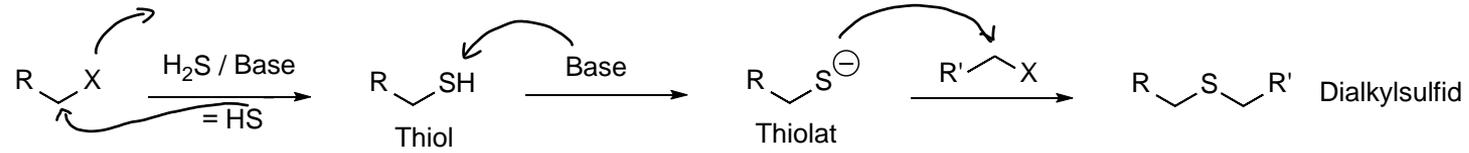
Disulfide



Oxidation
Reduktion

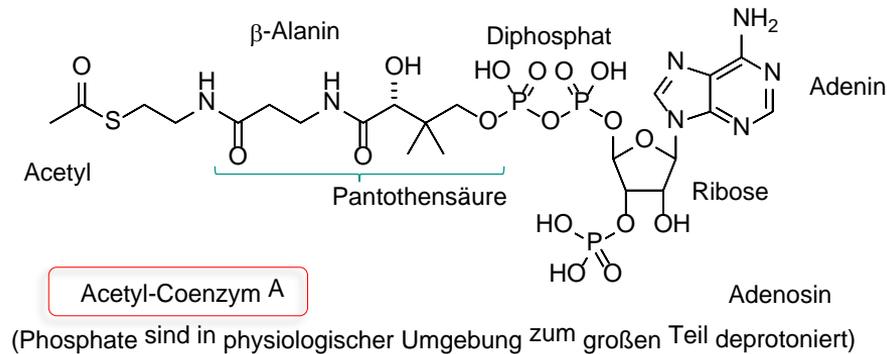


Synthesen



Acetyl-Coenzym A

- Thiocarbonsäureester
- Wichtigstes Zwischenprodukt im Zellstoffwechsel



Fragen?

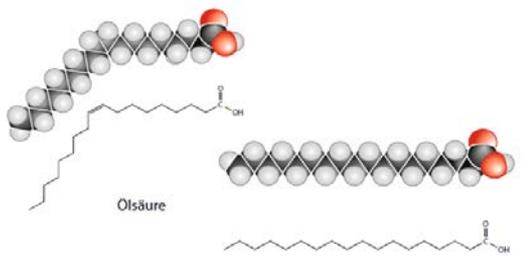
Organische Chemie I – Teil 20

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Übersicht

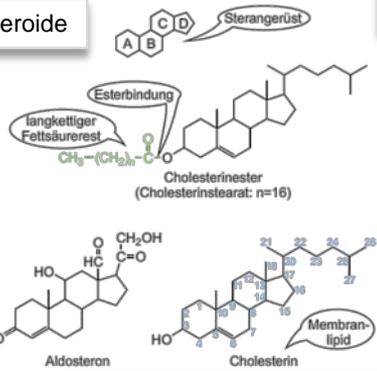
Gesättigte und ungesättigte Fette



Fette/Fettsäuren

Stearinsäure

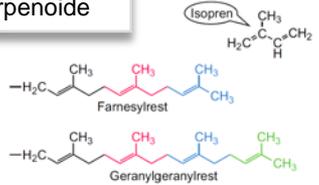
Steroide



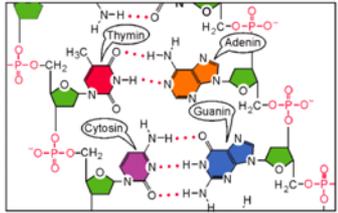
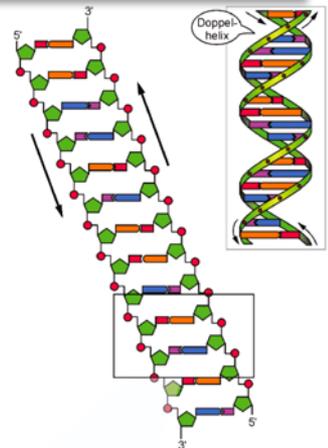
Lipide

Membranlipid

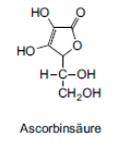
Isoprenoide/ Terpenoide



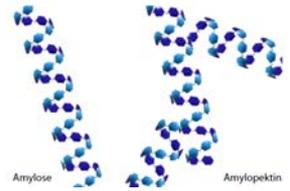
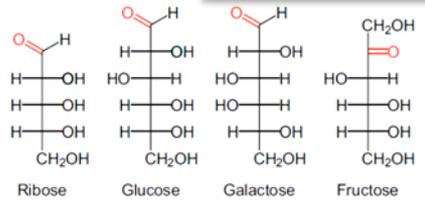
Nucleoside/Nucleotide



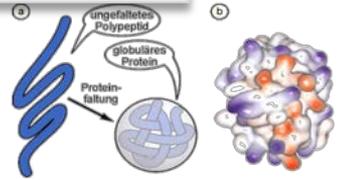
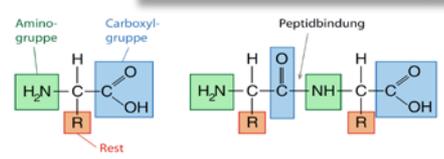
Vitamine



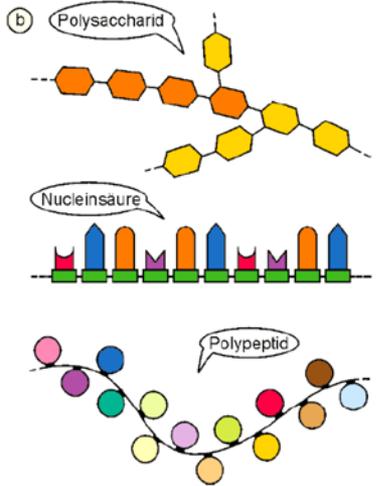
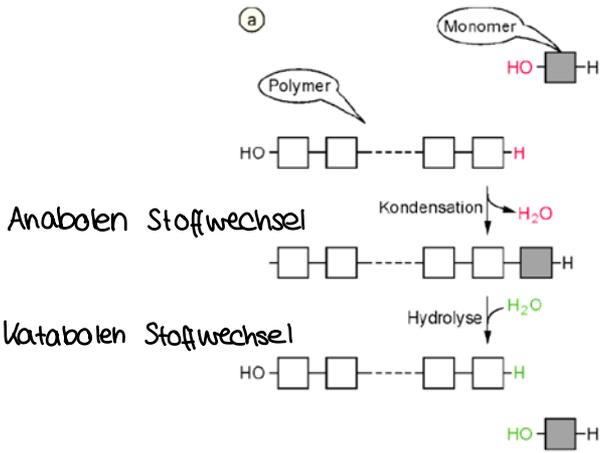
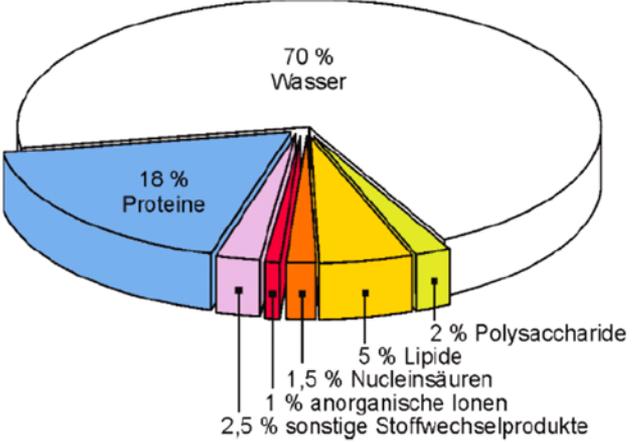
Zucker und Kohlenhydrate



Aminosäuren und Peptide/Proteine



Übersicht



Lipide

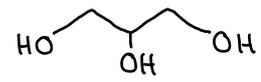
Stoffklassen

Fettsäuren

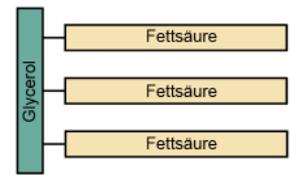
- Triglyceride (Fette und fette Öle)
- Wachse
- Phospholipide
- Sphingolipide

Isoprenoide

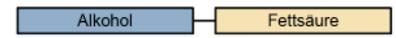
- Steroide
- Carotinoide



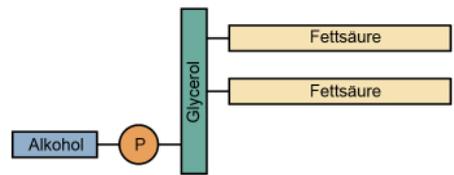
Triglyceride



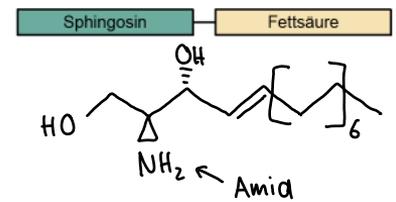
Wachse



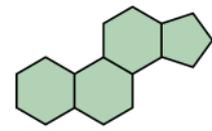
Phospholipide



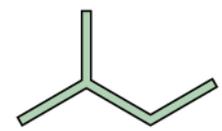
Sphingolipide (Beispiel: Ceramide)



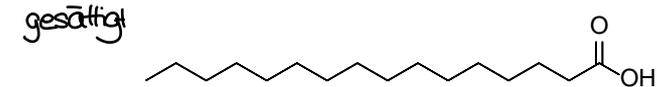
Steroide



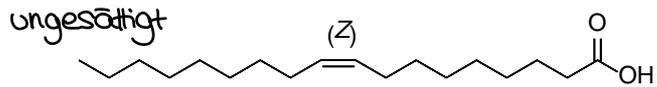
Isoprenoide



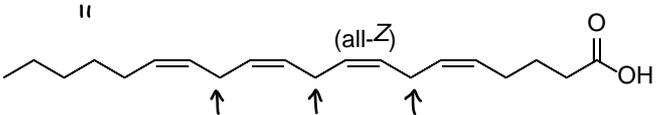
Fettsäuren und Fette



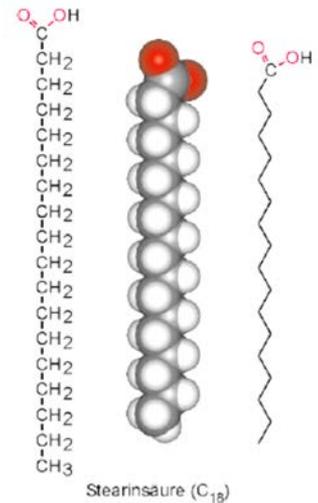
Palmitinsäure C₁₆



Ölsäure C₁₈



Arachidonsäure C₂₀



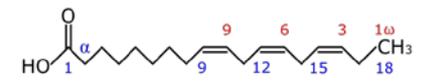
Köpfchen
lipophiler Schwanz

Fettsäuren und Fette

Im tierischen Organismus können nach C₉ keine Doppelbindungen mehr eingebaut werden
 → müssen aufgenommen werden
 → essentiell

Chemische Bezeichnung	Trivialname	Anzahl C-Atome	Doppelbindungen	
			Anzahl	Position
Buttersäure	Buttersäure	4	0	kurz
Isopentansäure	Isovaleriansäure	5	0	
Hexansäure	Capronsäure	6	0	
Octansäure	Caprylsäure	8	0	mittel
Decansäure	Caprinsäure	10	0	
Dodecansäure	Laurinsäure	12	0	
Tetradecansäure	Myristinsäure	14	0	lang
Hexadecansäure	Palmitinsäure	16	0	
Octadecansäure	Stearinsäure	18	0	
Octadecensäure	Ölsäure	18	1	cis- Δ^9
● Octadecadiensäure	Linolsäure	18	2	$\Delta^{9,12}$
● Octadecatriensäure	Linolensäure	18	3	$\Delta^{9,12,15}$
n-Eicosansäure	Arachinsäure	20	0	
● Eicosatetraensäure*	Arachidonsäure	20	4	$\Delta^{5,8,11,14}$
Docosansäure	Behensäure	22	0	
Tetracosansäure	Lignocerinsäure	24	0	
● Tetracosensäure	Nervonsäure	24	1	Δ^{15}

dominieren

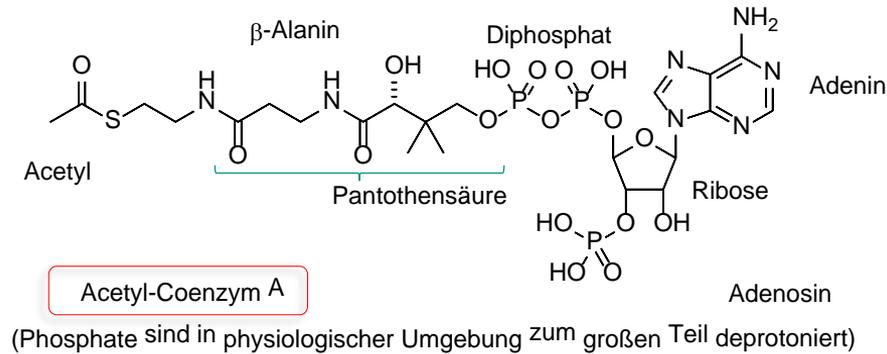


Linolensäure

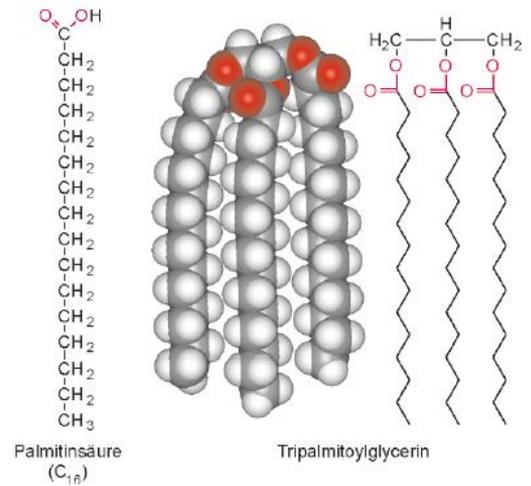
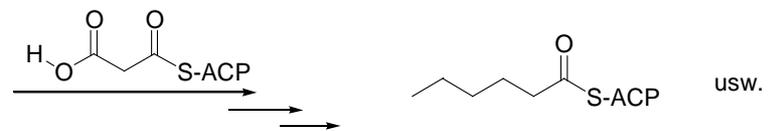
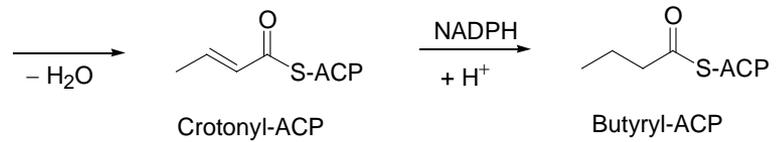
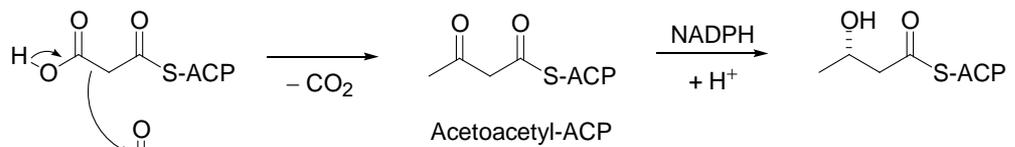
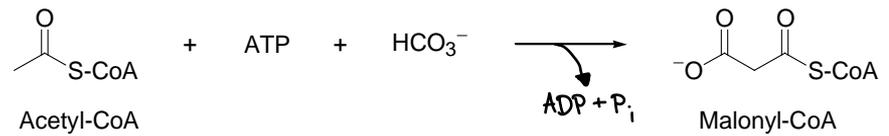
● für den Menschen essentielle Fettsäuren; Symbol $\Delta^{x,y,z}$ = Position der Doppelbindung; cis = Konfiguration der Doppelbindung

Acetyl-Coenzym A

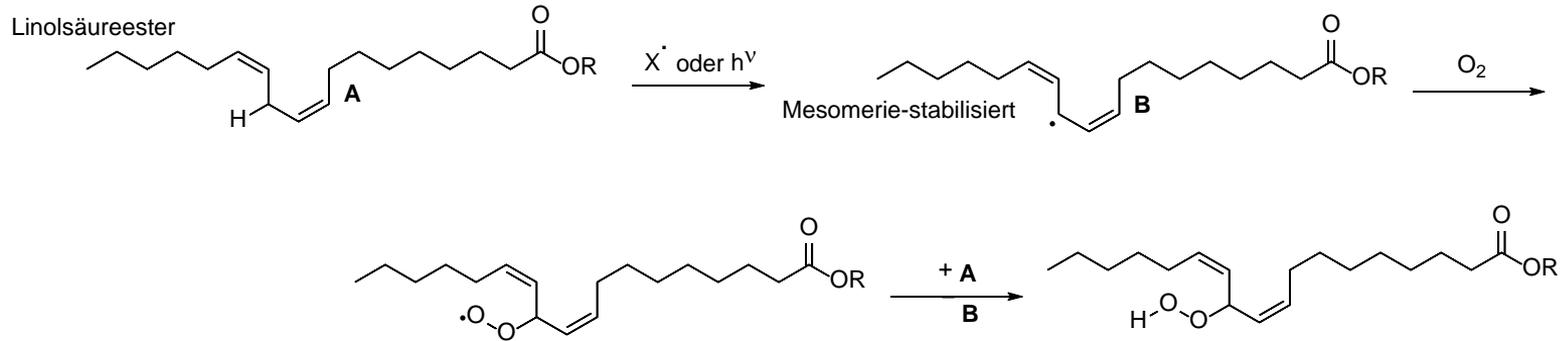
- Thiocarbonsäureester
- Wichtigstes Zwischenprodukt im Zellstoffwechsel



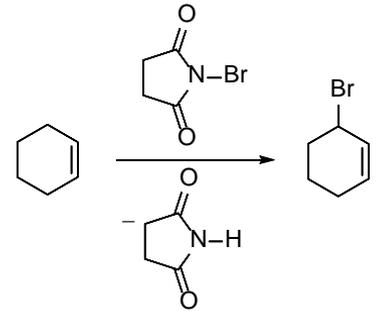
Fettsäuren und Fette



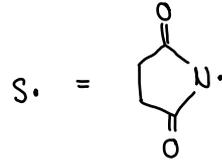
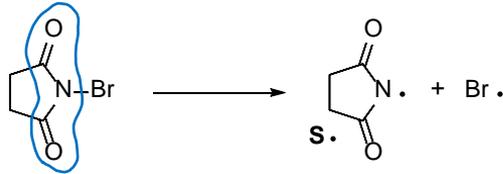
Autoxidation



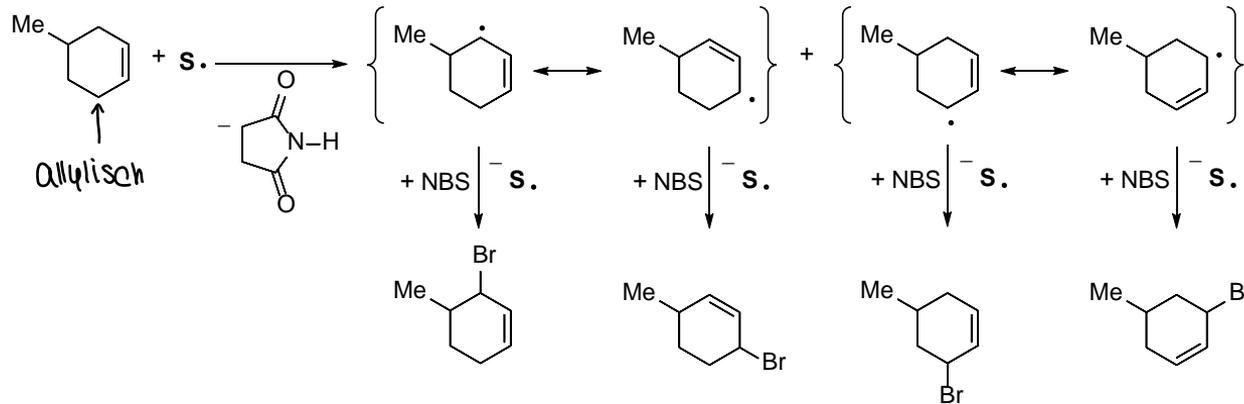
Oxidationen in allylischer Position



N-Brom-Succinimid



AIBN z.B. als Radikalstarter



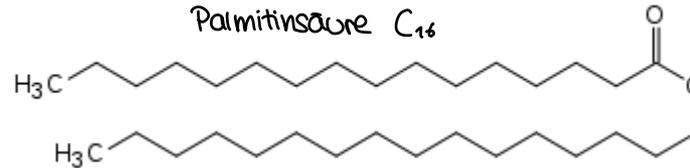
Wohl-Ziegler-Bromierung

8 Produkte

jeweils *cis* und *trans*

Wachse

- z.B. Cetylpalmitat, Hexadecylhexadecanoat

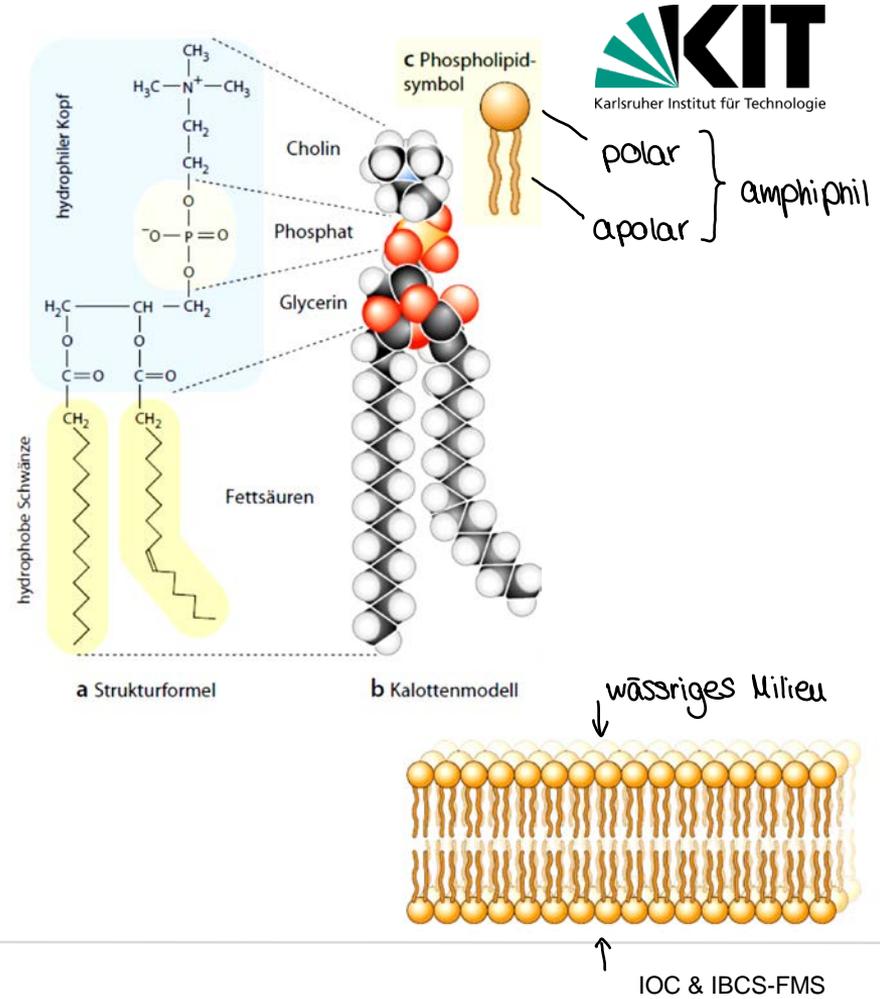
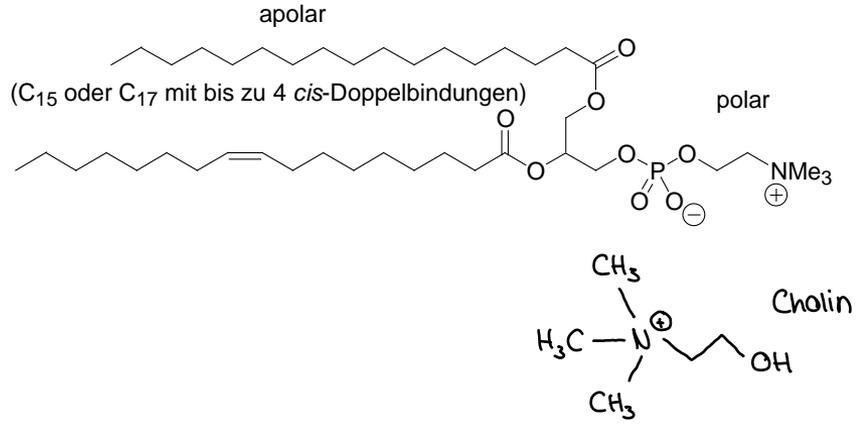


- Einfach-Ester
- lange gesättigte Alkylreste
- Härter als Fette

Phospholipide

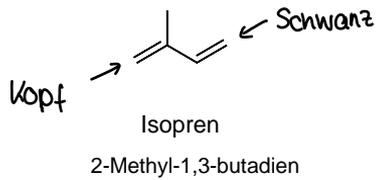
- Lecithin, Phosphatidylcholin
 - häufigstes Phospholipid der biologischen Membran

Emulgator E322

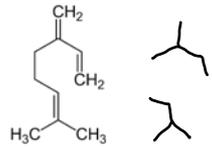


Isoprenoide – Terpene und Steroide

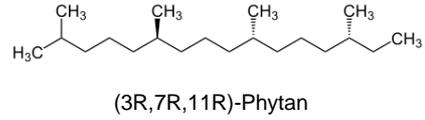
■ Grundeinheit



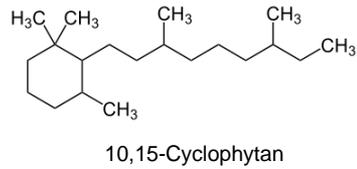
■ (Mono-)Terpene C_{10}



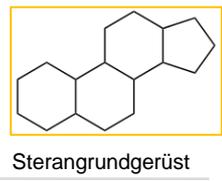
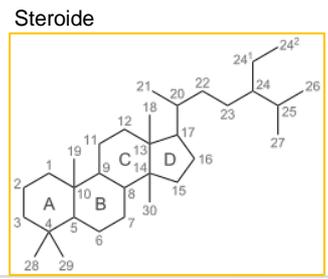
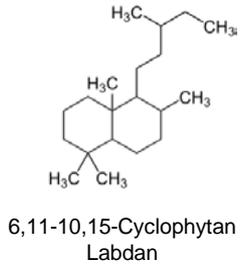
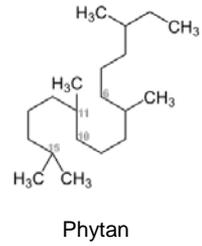
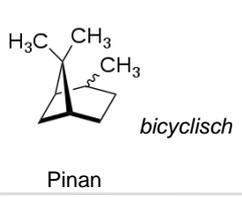
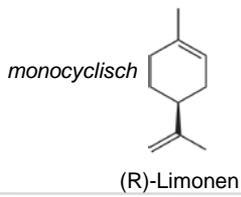
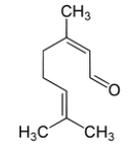
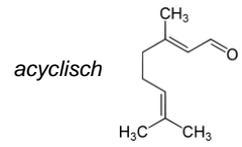
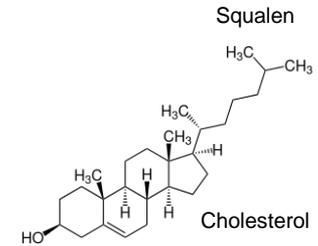
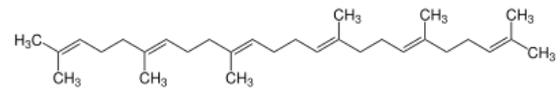
Sesquiterpene C_{15}



■ Diterpene C_{20}

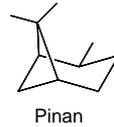
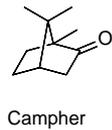
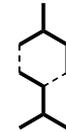
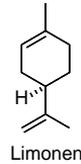
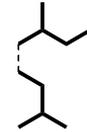
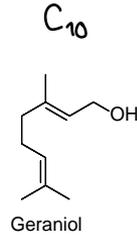


■ Triterpene C_{30}

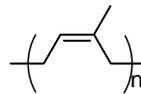


Isoprenoide – Terpene und Steroide

■ Beispiele

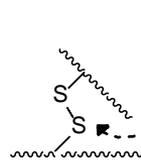


Poly-Isoprene



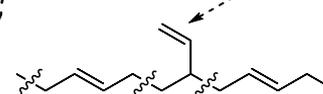
Kautschuk

Vulkanisierung



Gummi

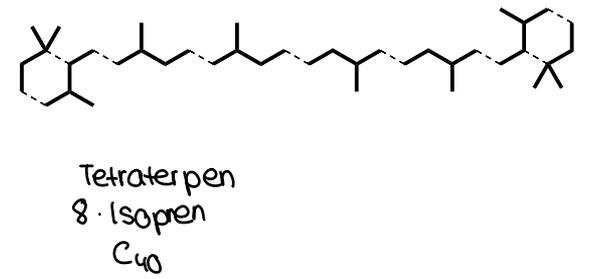
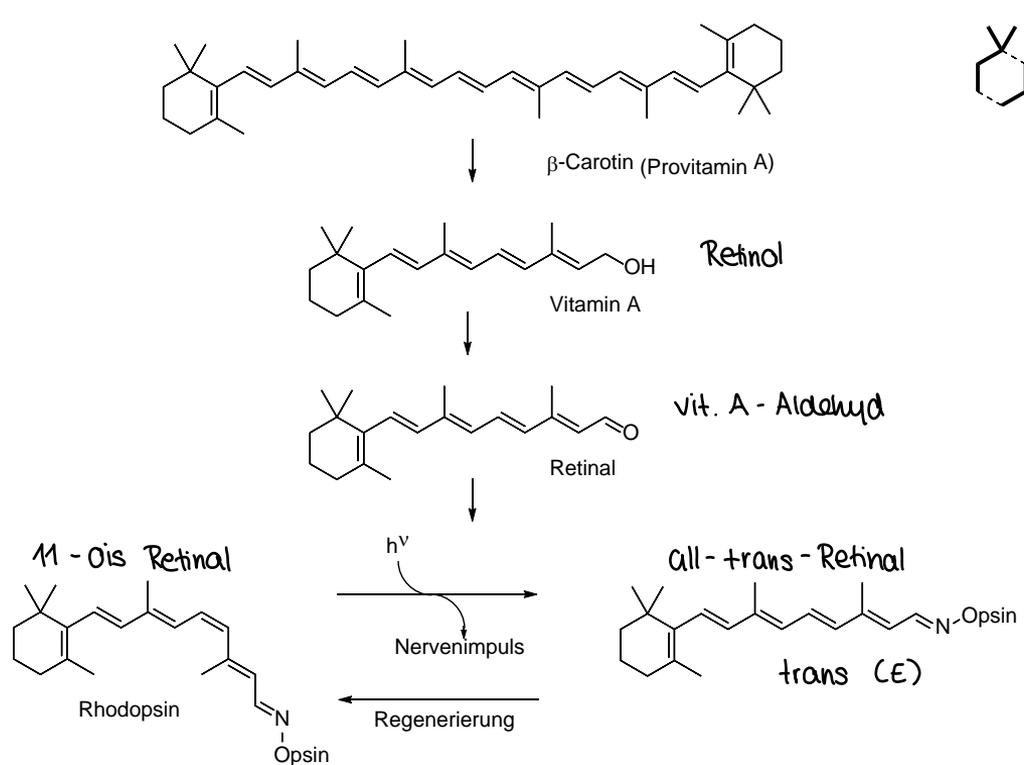
hier Quervernetzung möglich



Synthetischer Gummi

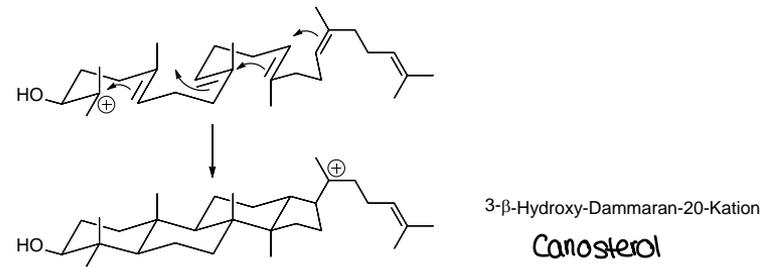
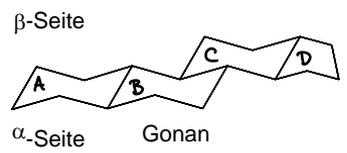
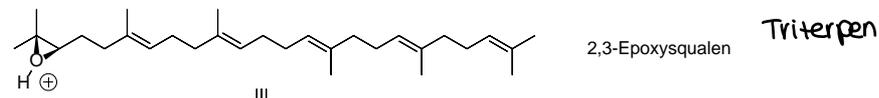
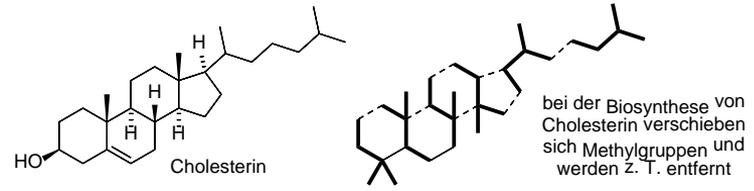
Isoprenoide – Terpene und Steroide

Beispiele



Isoprenoide – Terpene und Steroide

■ Beispiele



19 Reaktionen

Cholesterin u. a. Steroide

Fragen?

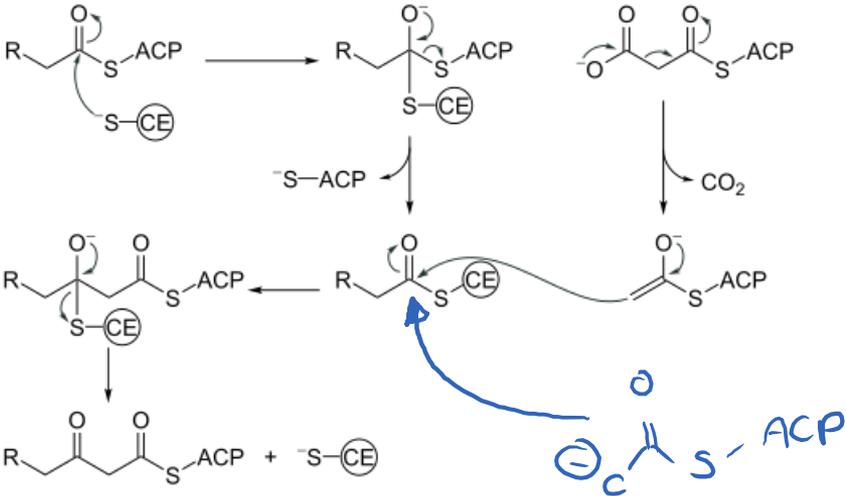
Organische Chemie I – Teil 21

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme



Fettsäuren und Fette



CH - Acidität

Kohlenhydrate

Saccharide

- Summenformel $C_n(H_2O)_m$ → „Kohlen“ „hydrate“
- Zucker, Saccharide – Saccharum_{lat.}
 - Abgeleitet von „Saccharum officinarum“ – Zuckerrohr → erste Pflanze zur Zuckergewinnung
- Vorkommen und Funktionen:
 - Gerüstfunktion (z.B. Cellulose, Chitin/Chitosan)
 - Ernährungsphysiologisch: Energielieferanten, Ballaststoffe, Präbiotika
 - Sensorisch: Süßgeschmack, Volumen, Aroma- und Farbstoffbildung beim Erhitzen (Maillard-Reaktion)
 - Funktionelle Eigenschaften: Feuchtigkeits- und Viskositätsregulation, Kristallinität, Fettersatz
- Biopolymer:
 - Monosaccharide → Disaccharide → Oligosaccharide → Polysaccharide

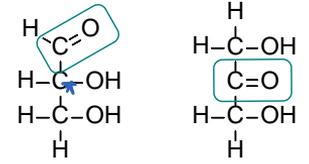
Kohlenhydrate

- „-ose“: Zucker
- Monosaccharide/Einfachzucker
 - Grundgerüst: Kette aus C-Atomen ($\geq 3 C$)
 - Carbonylgruppe und mindestens eine Hydroxygruppe
 - Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen bzw.
 - Triulosen, Tetrolusen, Pentulosen, Hexulosen

Aldosen
Ketosen

■ Einfachste Vertreter:

Aldose Ketose



Glycerinaldehyd Aldotriose Dihydroxyaceton Ketotriose

D-/L-

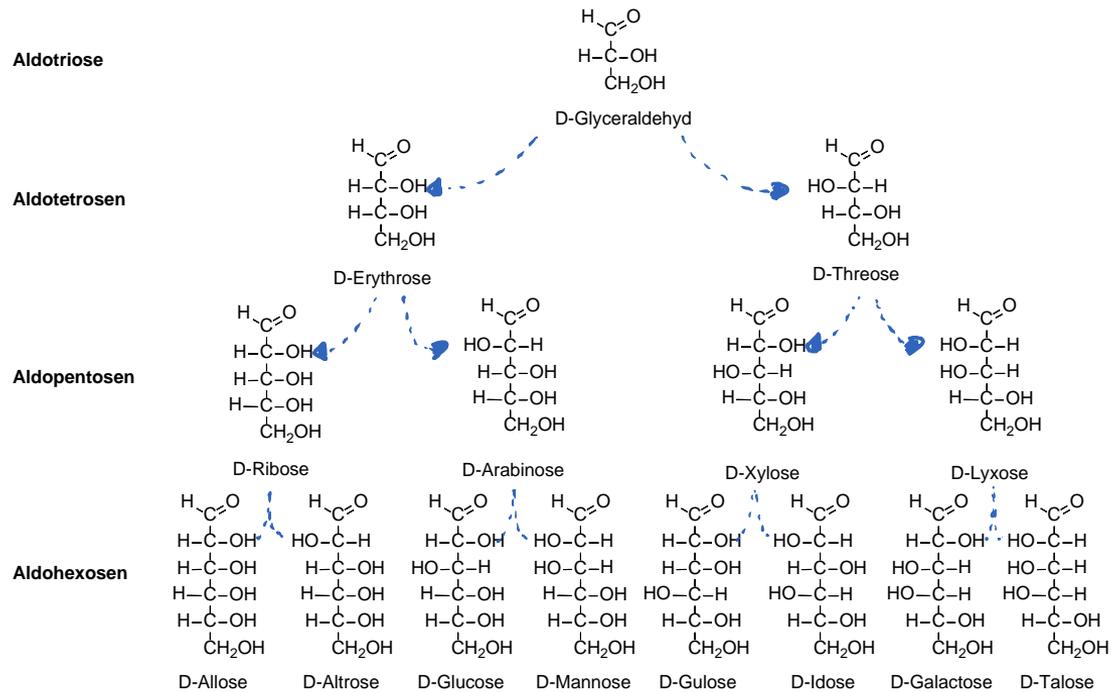
D

$n \text{ CHOH} = 2^n \text{ Stereoisomere}$
Glyceraldehyd: $n = 1 = 2 \text{ Stereoisomere}$

D/L

Dihydroxyaceton: $n = 0 \rightarrow 1 \text{ Stereoisomer}$

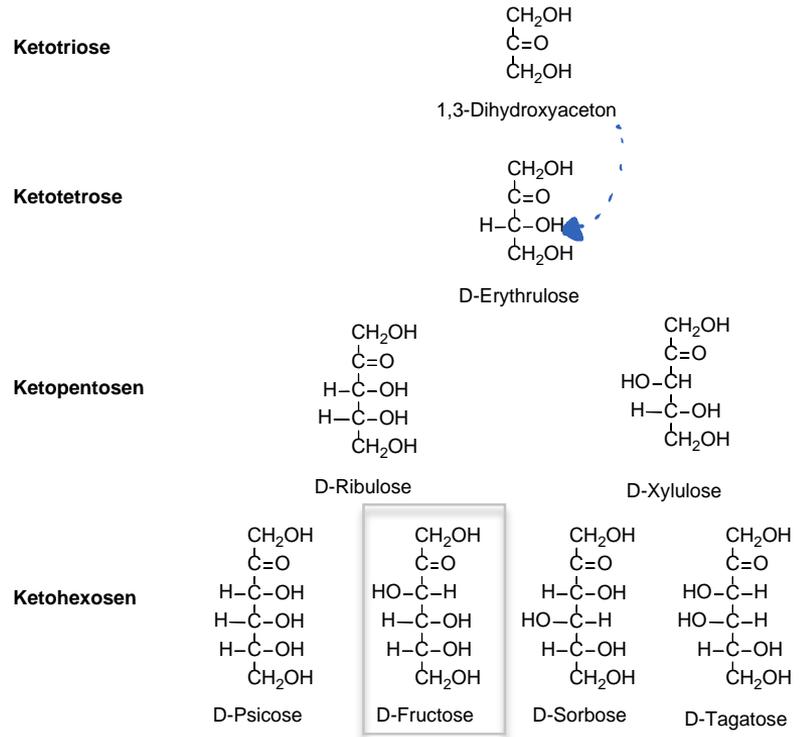
Kohlenhydrate – Stammbaum der Aldosen



reduzierend

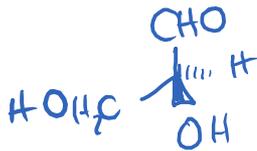
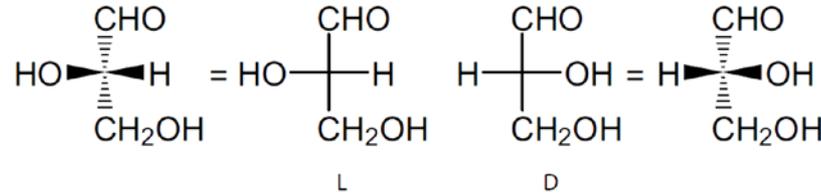
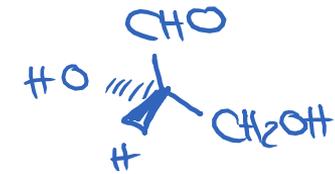
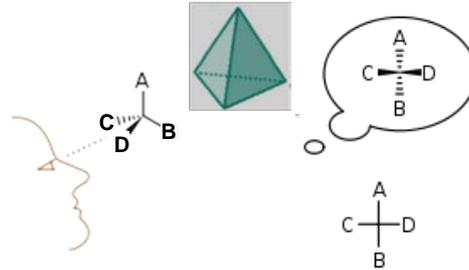
Alle Alten Gänse (Glucken) Möchten Gern Im Garten Tanzen

Kohlenhydrate – Stammbaum der Ketosen

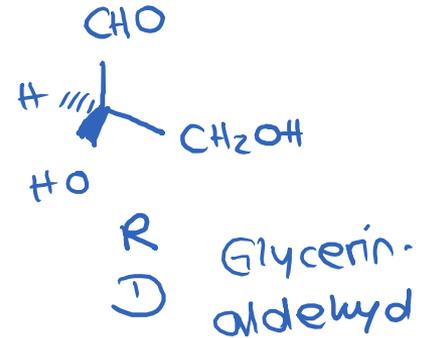


Kohlenhydrate – Fischer-Projektion

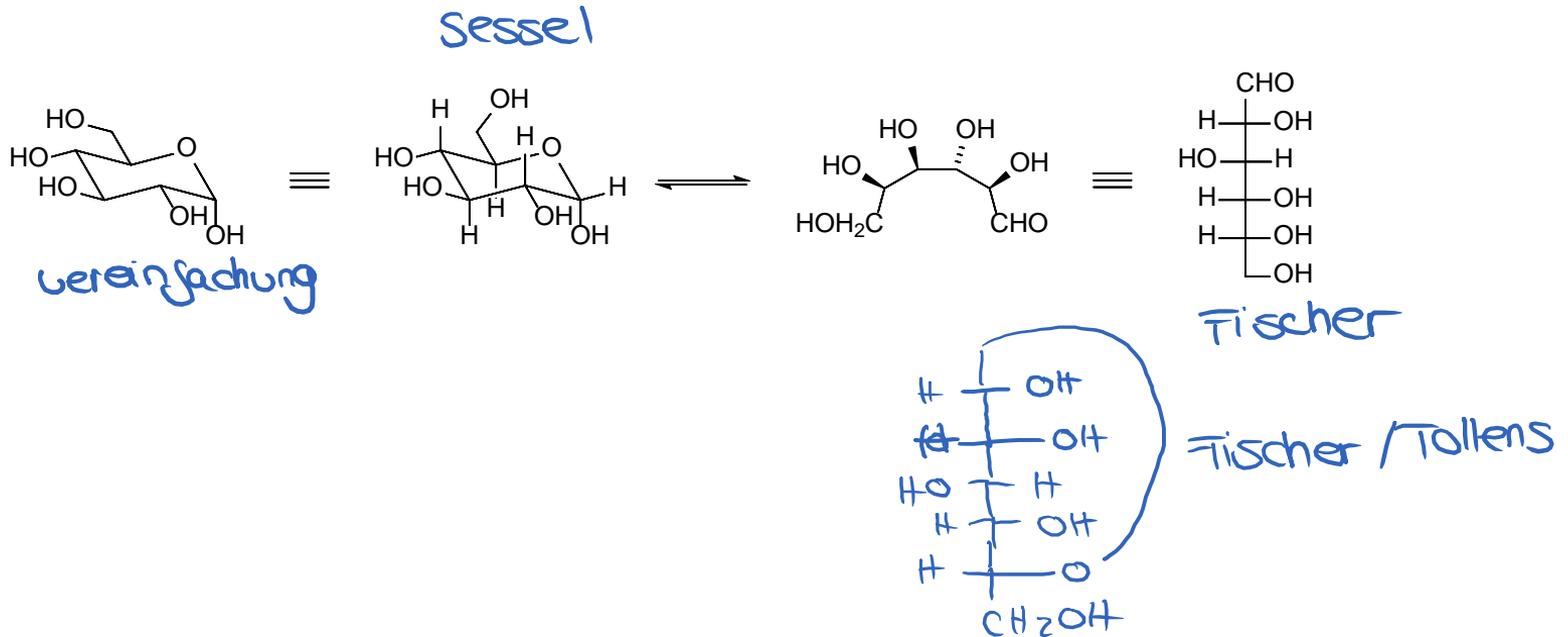
- Tetraedrisch substituiertes C-Atom



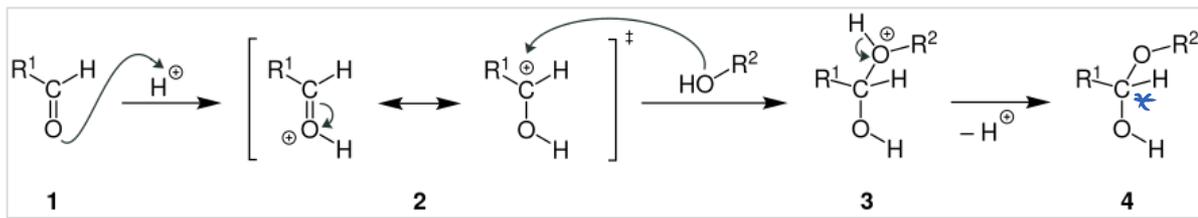
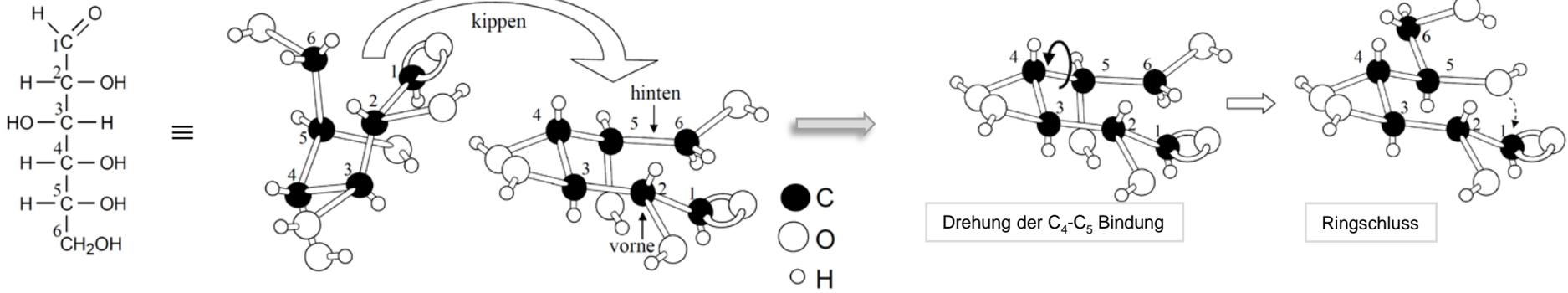
S, L Glycerinaldehyd



Kohlenhydrate – Fischer-Projektion

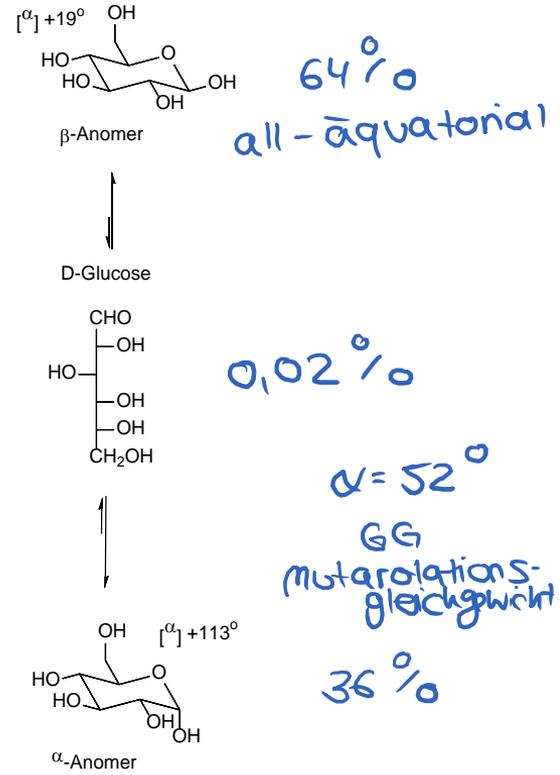
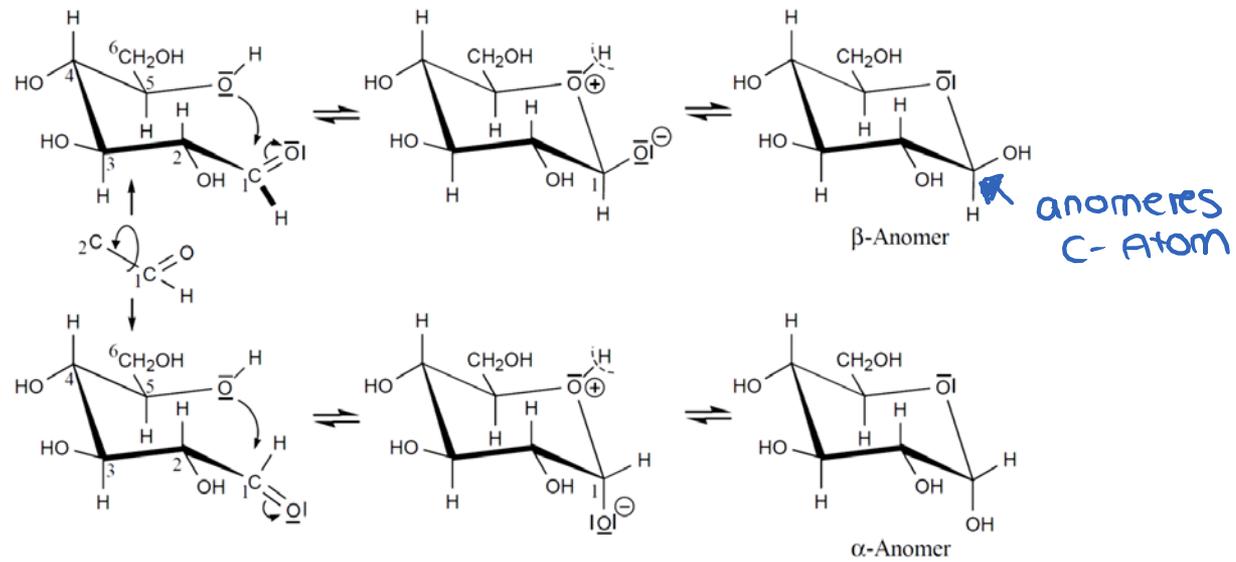


Kohlenhydrate – Ringbildung (Kugel-Stift Modell)



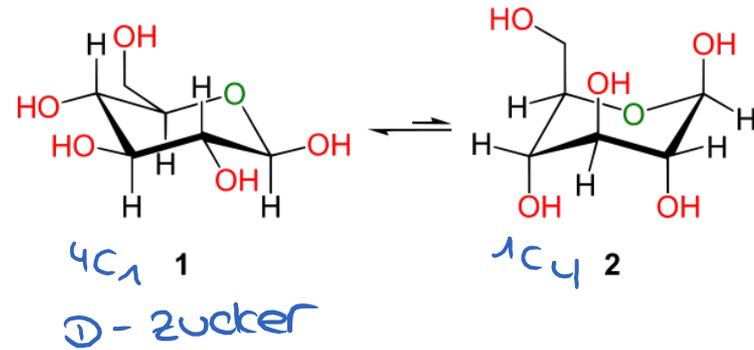
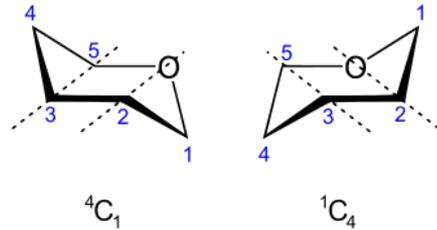
Halbacetal

Kohlenhydrate – Ringbildung



Kohlenhydrate – Sesselform

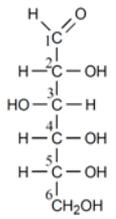
- 4C_1 und 1C_4 -Form



Kohlenhydrate – Strukturformeln

■ Haworth-Formel

FLOH
Fischer Links
oben Haworth



Fischer Projektion

6 Ring



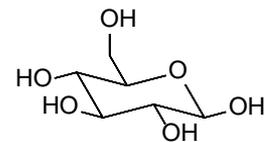
Pyran

5 Ring



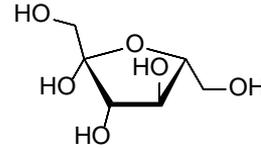
Furan

Pyranose

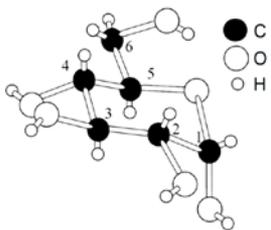


pyranoside Form

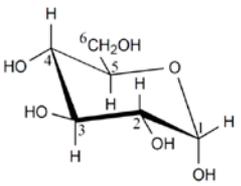
Furanose



furanoside Form

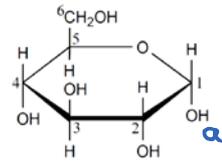


Kugel-Stift-Modell



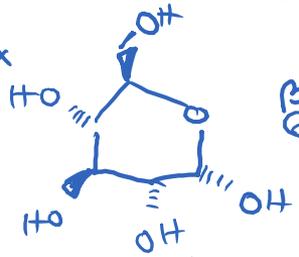
Konformationsformel der α -D-Glucopyranose

zessel

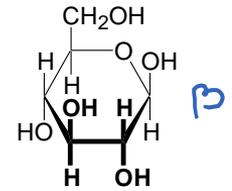


Haworth-Formel

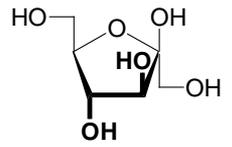
α Glucose



Stereochem. Ansicht



β -D-Glucopyranose

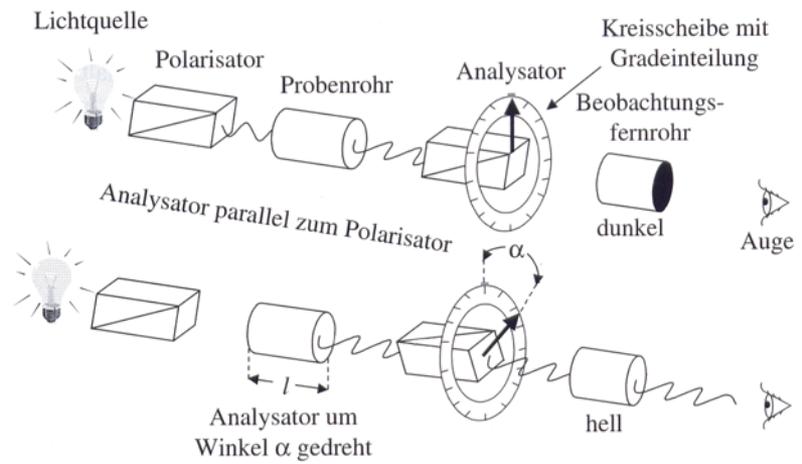


Fructose

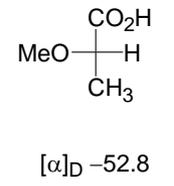
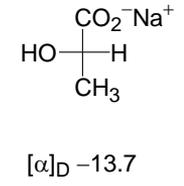
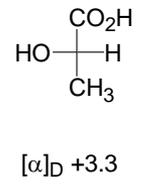
β D Fructofuranose

Keile und fette Bindungen sind nicht essentiell

Kohlenhydrate



α = gemessener Drehwinkel in Grad
 l = Länge des Probenrohrs in Dezimeter



Fragen?

Organische Chemie I – Teil 22

Stefan Bräse

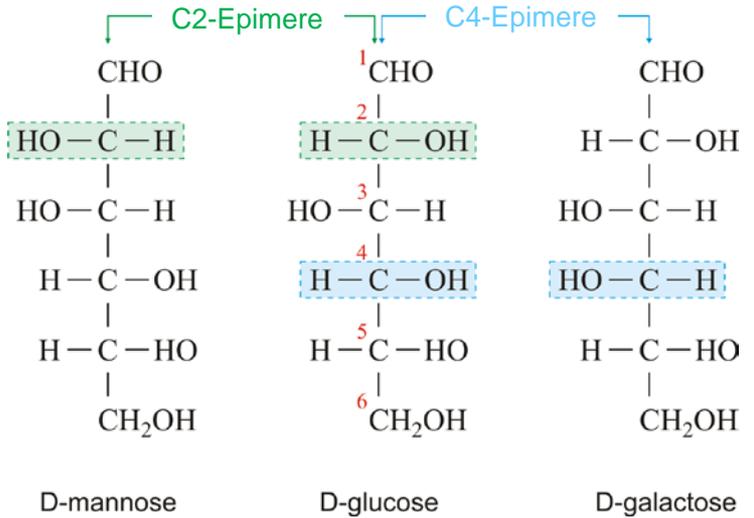
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Aus Exkurs: Chiralität – Definitionen

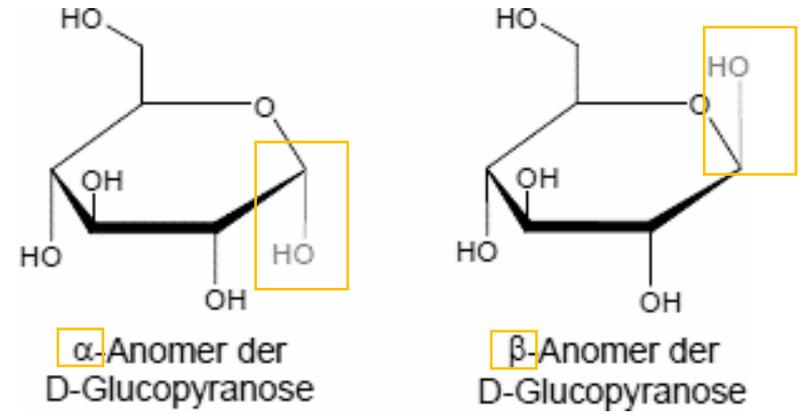
- Chiralität: Chiral heißt ein Körper, der mit seinem Spiegelbild nicht deckungsgleich ist
- Oder: Chirale Körper dürfen weder Spiegelebene noch Inversionszentrum enthalten, wohl aber Drehachsen.
- Konformation: Verbindungen gleicher Konstitution und Konfiguration, die sich durch Drehung um Einfachbindungen unterscheiden, heißen Konformere, haben unterschiedliche Konformation.
- 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.
- Epimer: Konfigurationsisomere, die sich an nur einem von mehreren stereogenen Zentren unterscheiden
- Anomer: Epimere, die bei der Bildung eines ringförmigen Halbacetals von Aldosen/Ketosen neu entstehen

Ergänzung Exkurs: Chiralität – Definitionen

■ Epimer

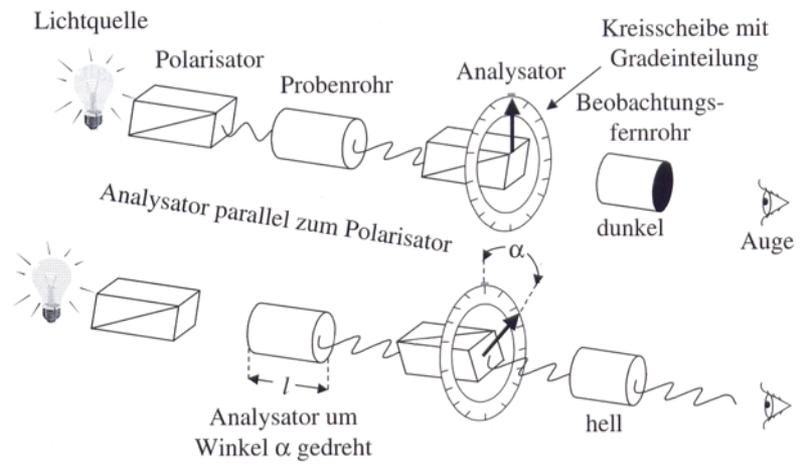


■ Anomer

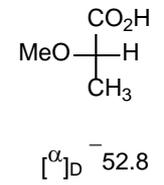
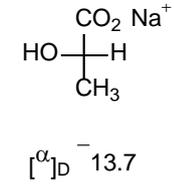
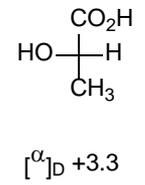


■ D-/L-Zucker: Befindet sich die Hydroxy-Gruppe am stereogenen C, das am weitesten vom höchstoxidierten C-Atom entfernt ist, auf der rechten Seite, so spricht man von einem D-Zucker (dexter = lat., rechts), ist sie links, so spricht man von einem L-Zucker (leavus = lat., links). (D und L sind Enantiomere)

Kohlenhydrate

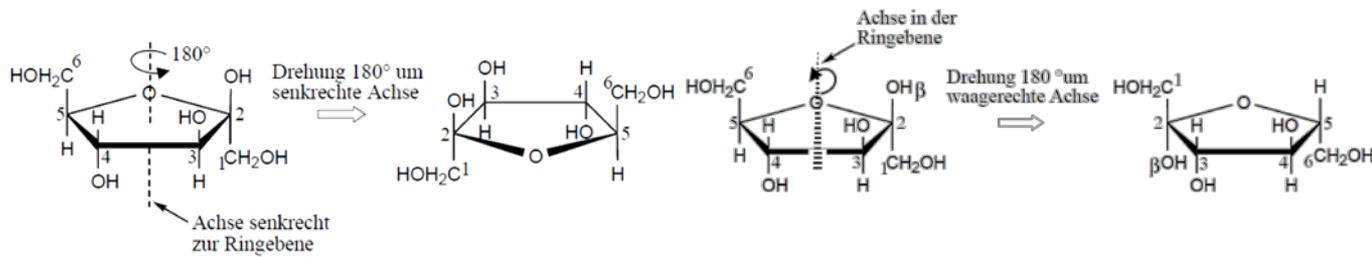
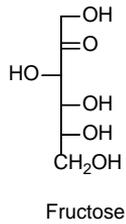
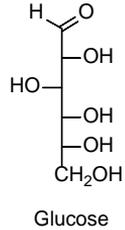
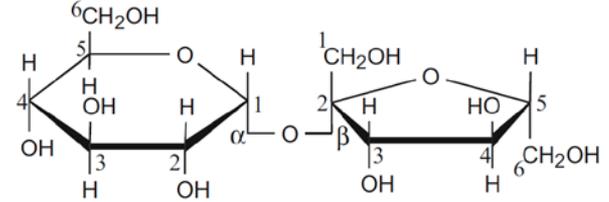
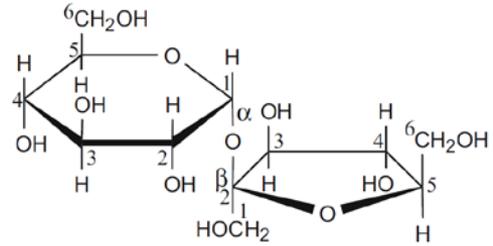
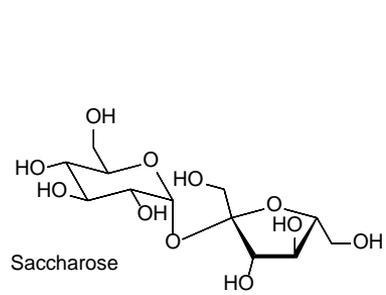


α = gemessener Drehwinkel in Grad
 l = Länge des Probenrohrs in Dezimeter



Kohlenhydrate – Di-, Oligo-, Polysaccharide

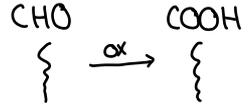
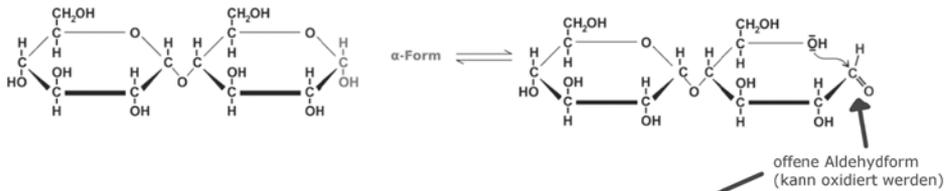
■ Disaccharide



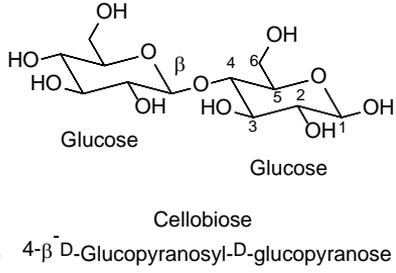
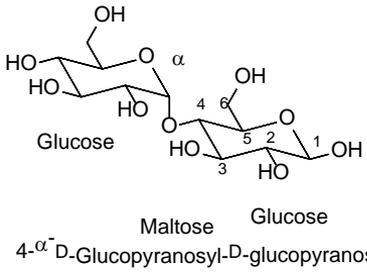
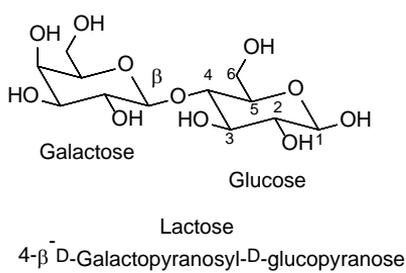
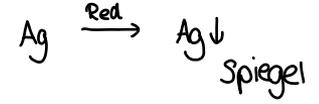
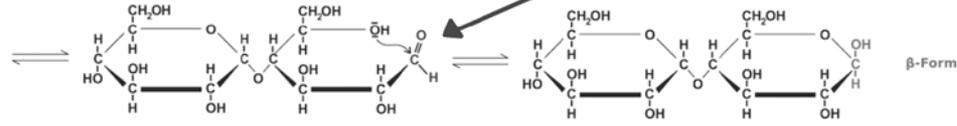
Kohlenhydrate – Di-, Oligo-, Polysaccharide

■ Disaccharide

reduzierende Zucker



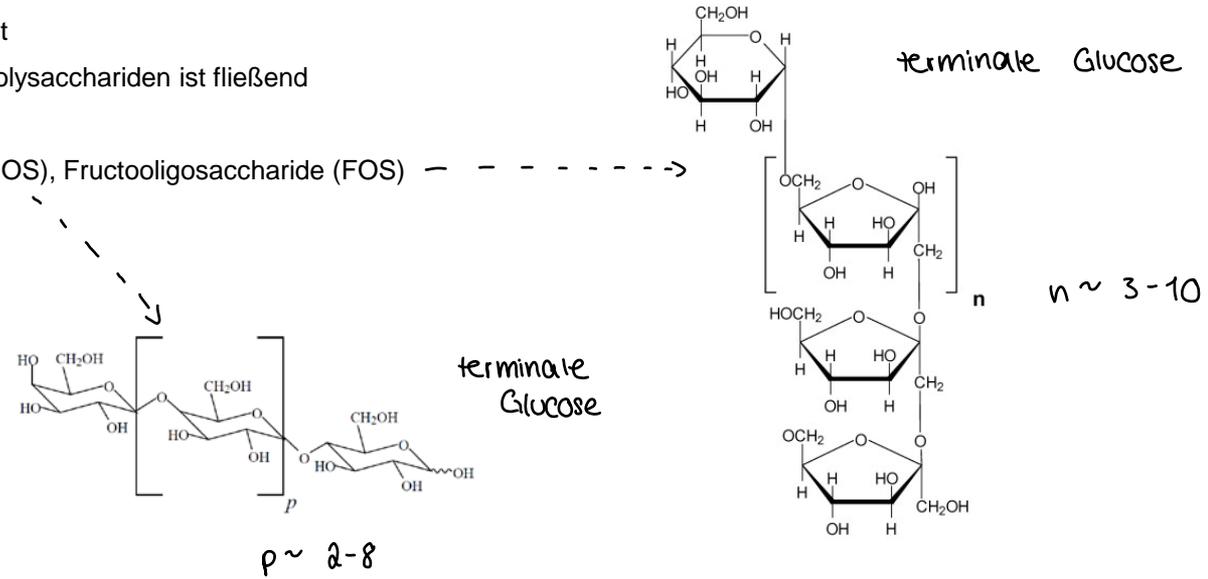
nicht-reduzierende : Saccharose



Kohlenhydrate – Di-, Oligo-, Polysaccharide

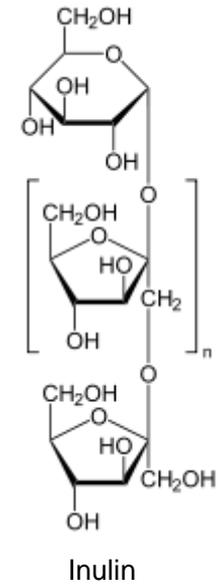
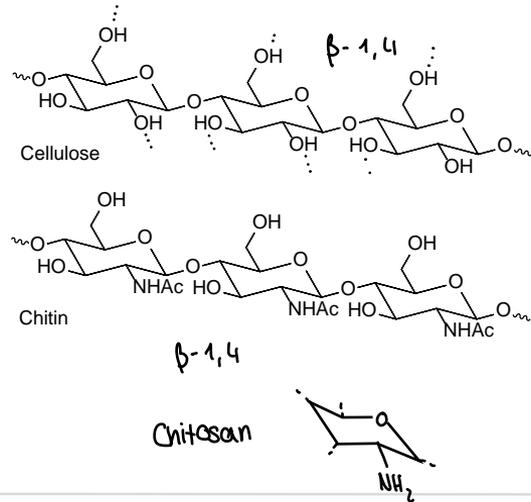
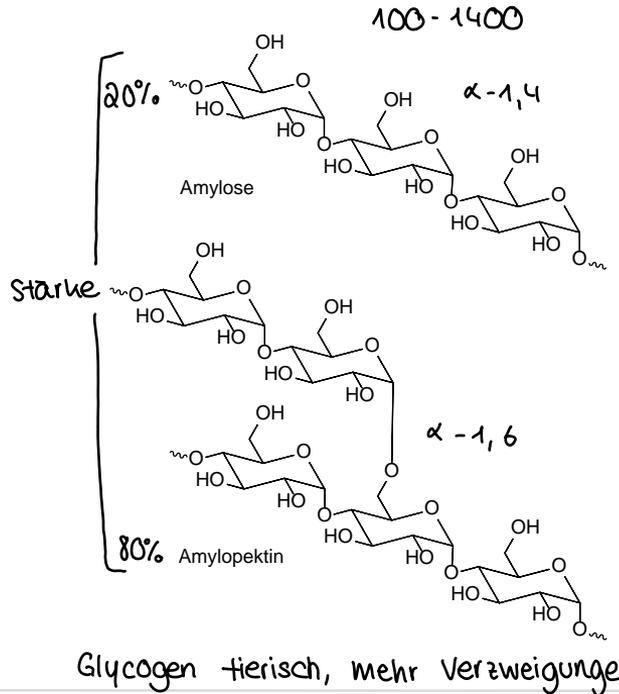
■ Oligosaccharide

- Di-, Tri-, Tetra-, Pentasaccharide...
- linear (unverzweigt) – verzweigt
- Grenze zwischen Oligo- und Polysacchariden ist fließend
- Ca. 3 – 10 Monosaccharide
- z.B. Galactooligosaccharide (GOS), Fructooligosaccharide (FOS)
 - bifidogen (präbiotisch)



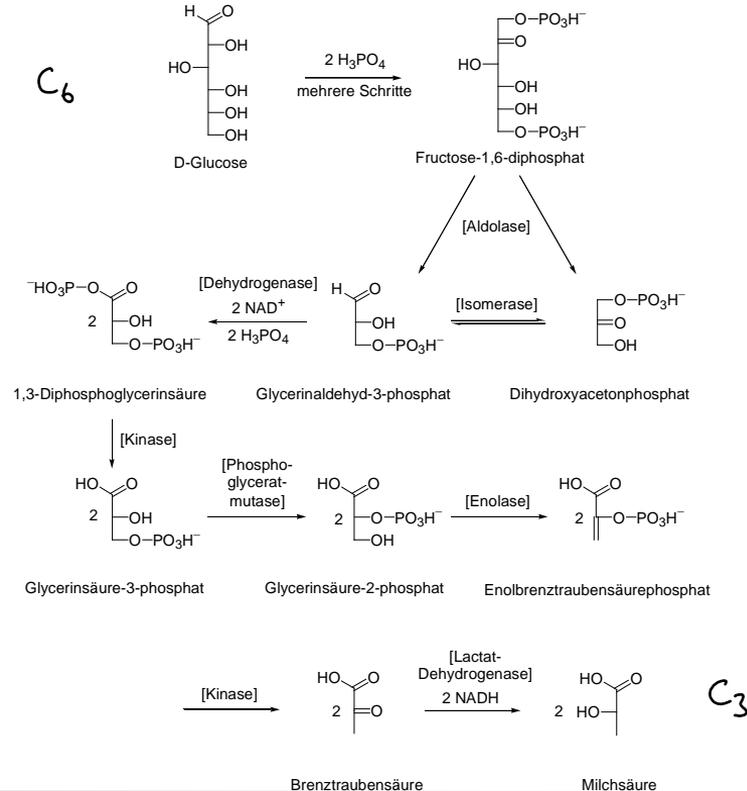
Kohlenhydrate – Di-, Oligo-, Polysaccharide

■ Polysaccharide



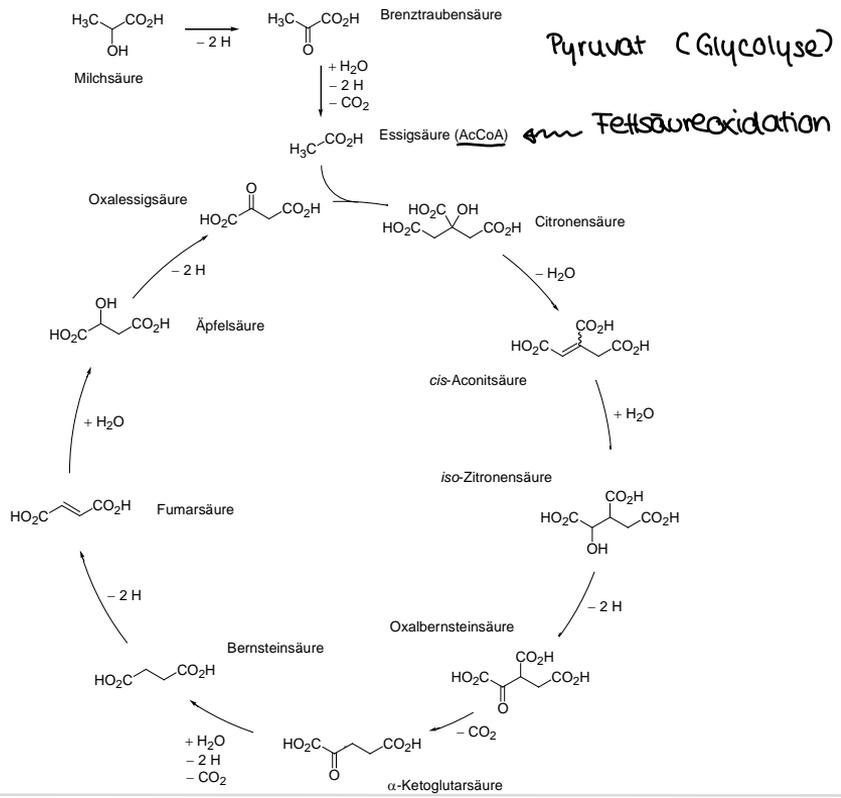
Kohlenhydrate – Biologische Prozesse

Milchsäuregärung



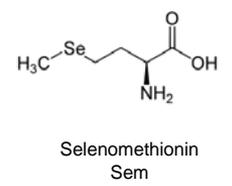
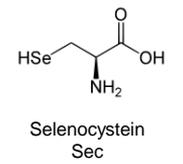
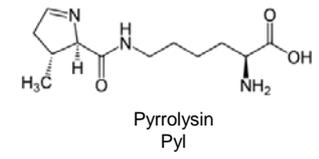
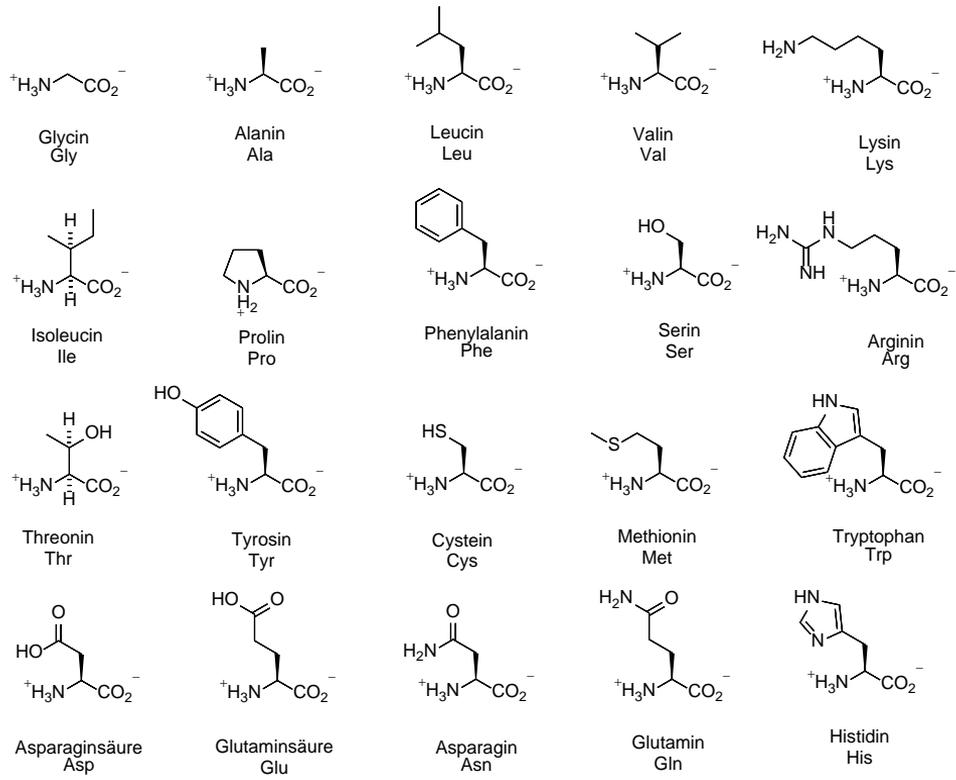
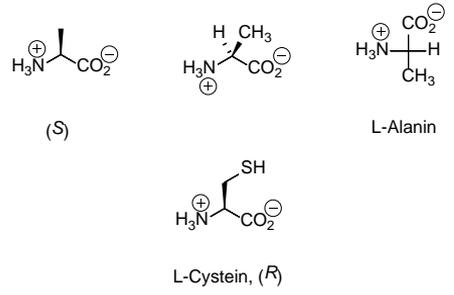
Kohlenhydrate – Biologische Prozesse

■ Citratzyklus, Krebszyklus



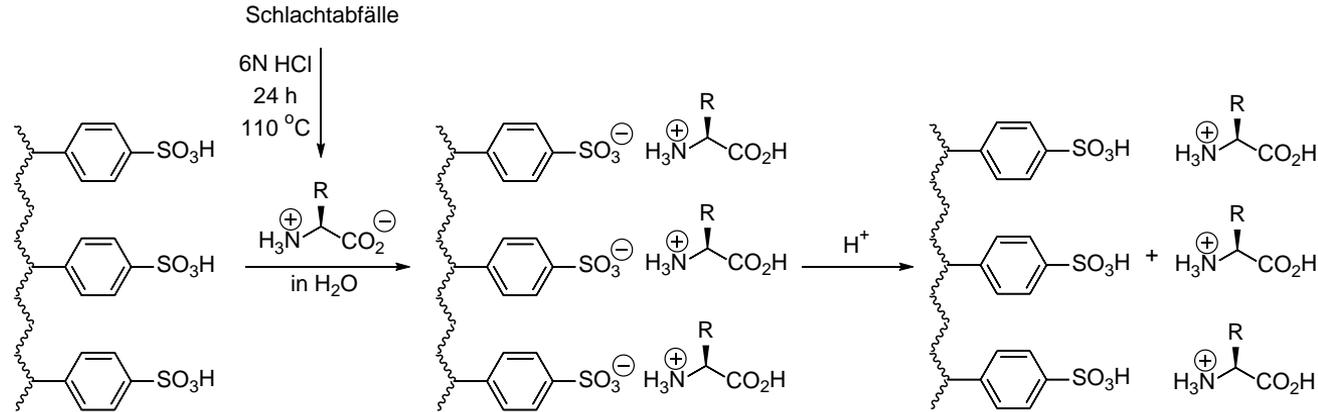
Aminosäure und Peptide

L-Aminosäuren



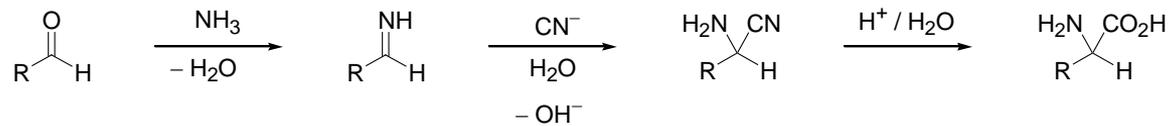
Aminosäure und Peptide – Synthese der AS I

Hydrolyse aus Schlachtabfällen

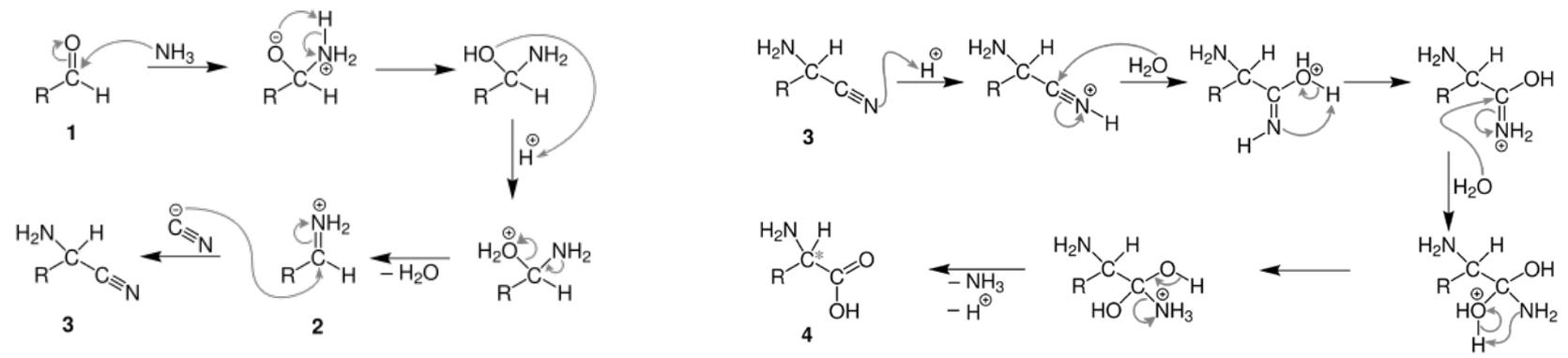


Aminosäure und Peptide – Synthese der AS II

■ Strecker-Synthese



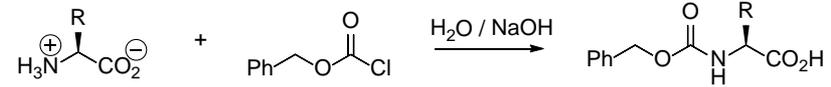
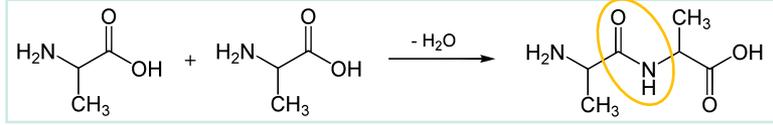
■ Mechanismus:



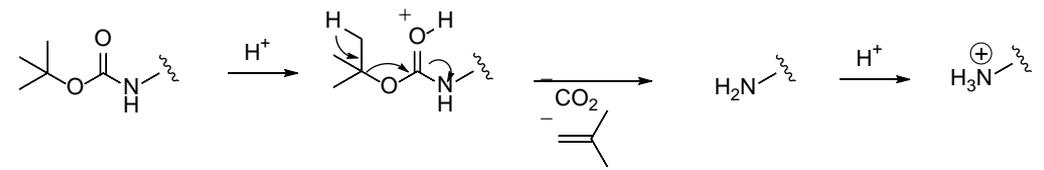
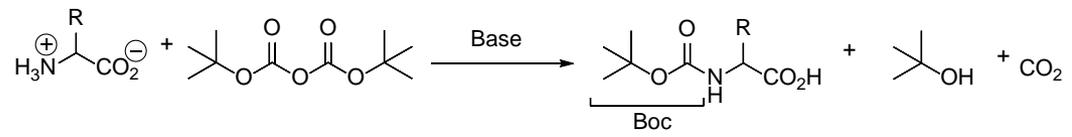
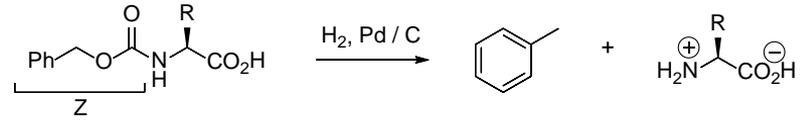
Aminosäure und Peptide – Peptidsynthese I

■ Schutzgruppen

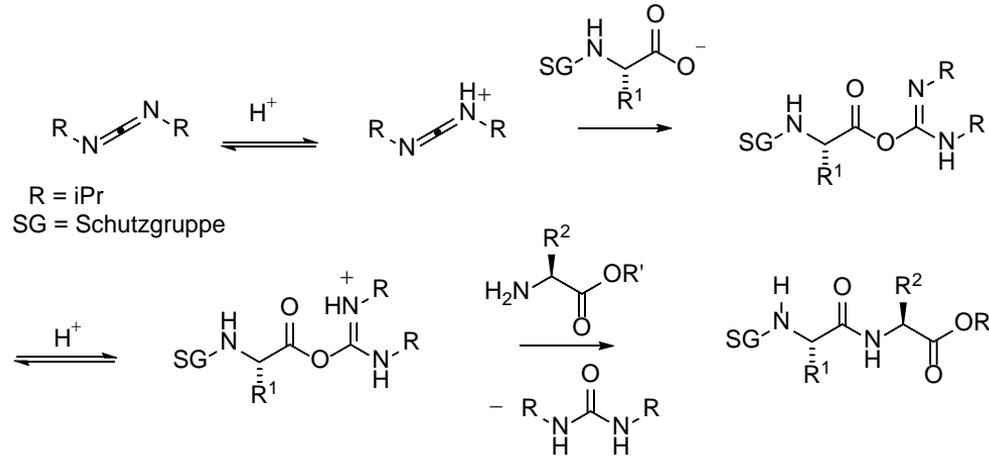
- Z- (Benzyloxycarbonyl-); Schotten-Baumann-Reaktion



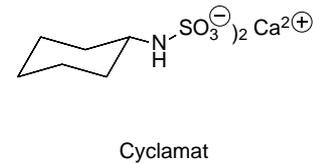
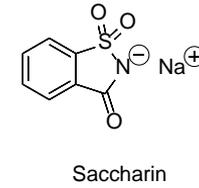
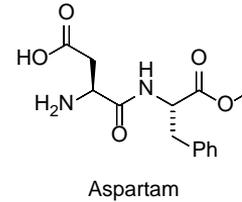
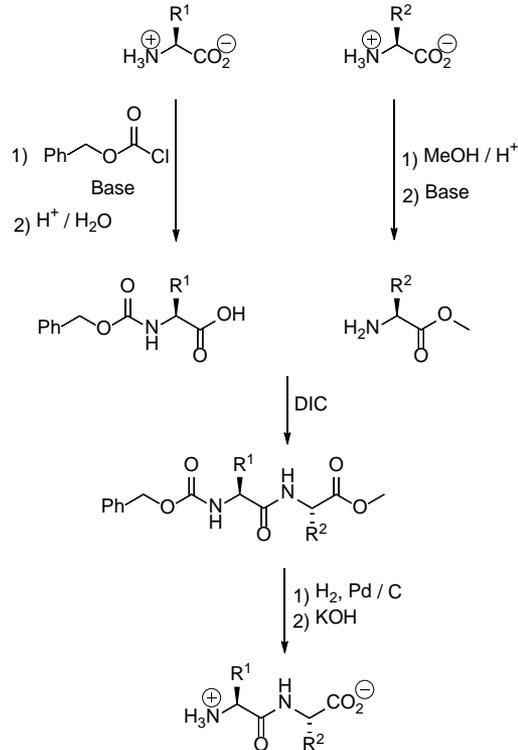
- Boc-Gruppe (tert-Butoxycarbonyl-)



Aminosäure und Peptide – Peptidsynthese II

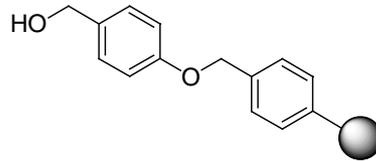
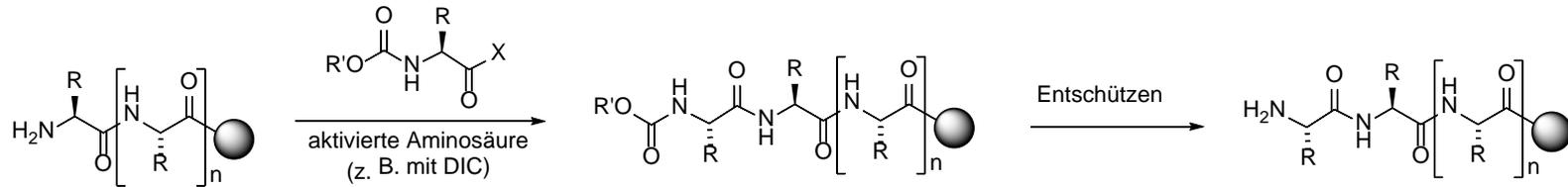


Aminosäure und Peptide – Peptidsynthese III



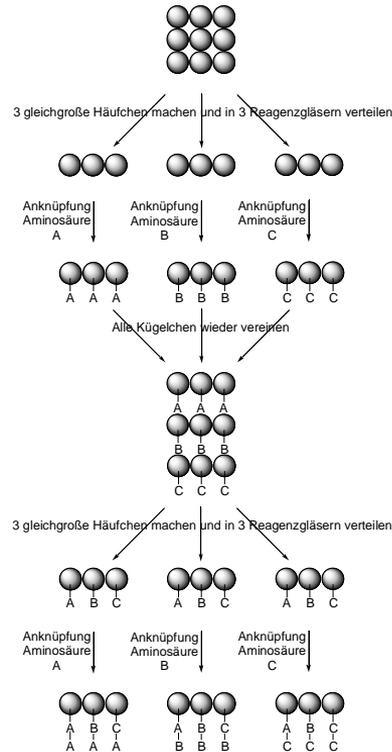
Aminosäure und Peptide – Peptidsynthese IV

■ Festphasensynthese



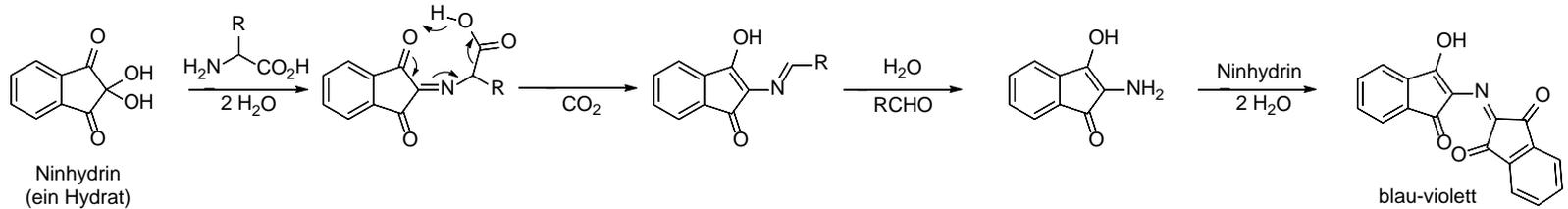
Aminosäure und Peptide – Peptidsynthese V

- Split and mix
- Peptidbibliothek



Aminosäure und Peptide – AS-Nachweis

■ Ninhydrin



Fragen?

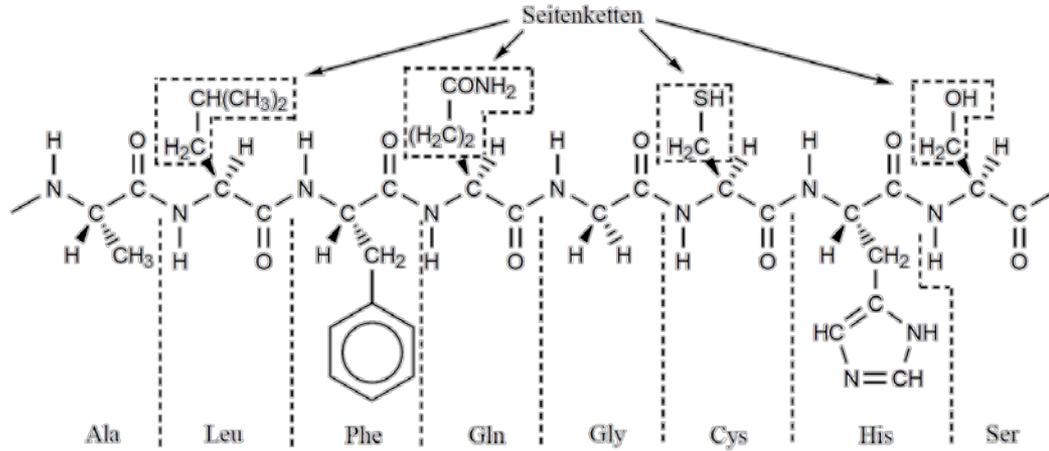
Organische Chemie I – Teil 23

Stefan Bräse

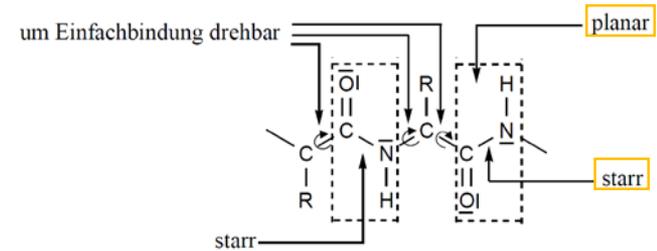
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Aminosäure und Peptide – Peptidstruktur I

- Primärstruktur: Abfolge der einzelnen Aminosäuren
 - N-Terminus → C-Terminus



Aminosäuresequenz im Abschnitt einer Polypeptidkette

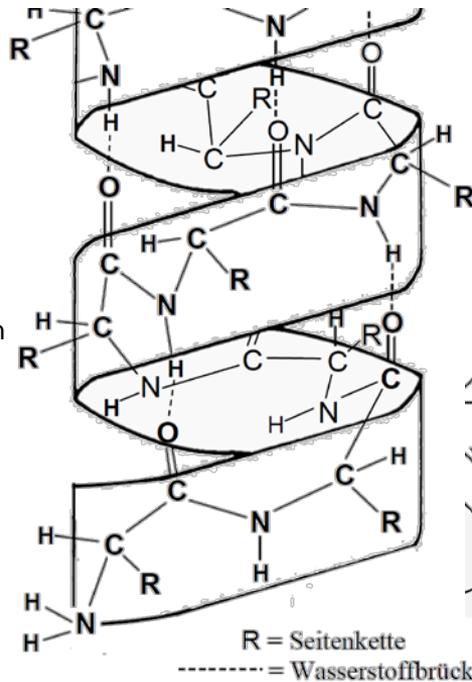


Aminosäure und Peptide – Peptidstruktur II

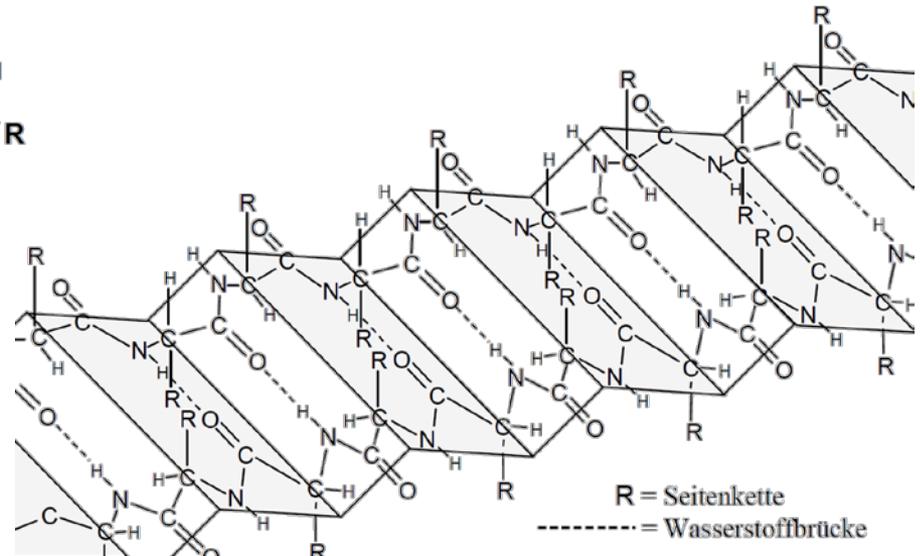
■ Sekundärstruktur: Raumstruktur

■ α -Helix

- Rechtsgängig
- Seitenketten ragen nach außen
- Wasserstoffbrücken
- Van der Waals Wechselwirkungen
- 36 AS/ 10 Windungen



■ β -Faltblatt

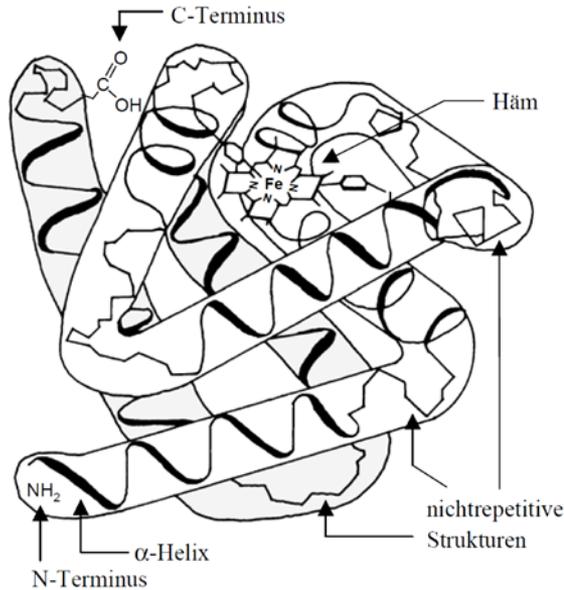


■ Nichtrepetitive Strukturen

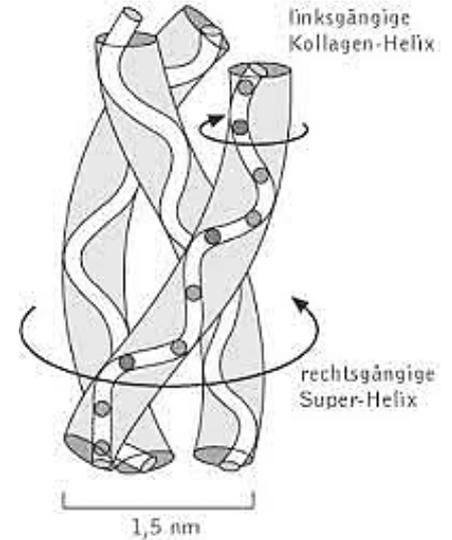
- Keine periodisch wiederkehrenden Struktureinheiten

Aminosäure und Peptide – Peptidstruktur III

- Tertiärstruktur:
3D-Anordnung der Polypeptidkette



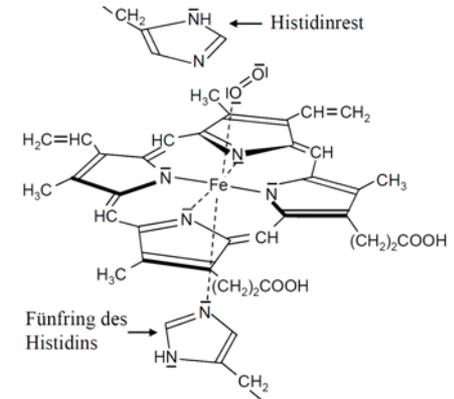
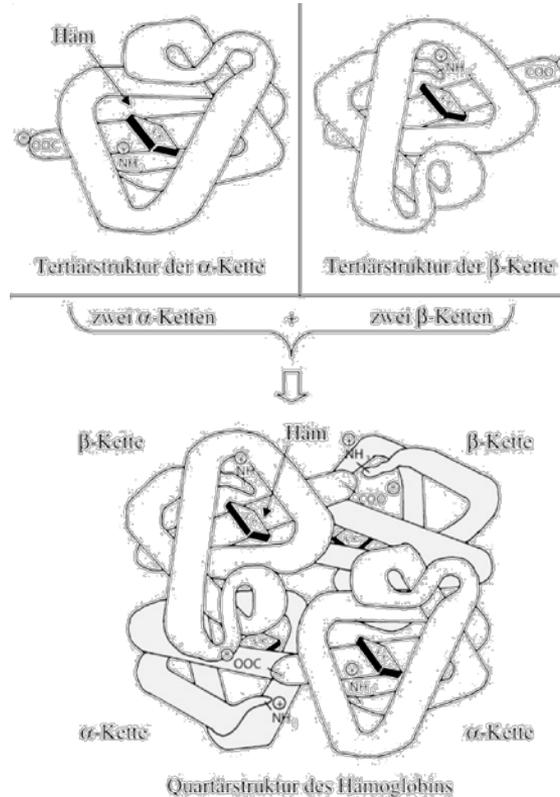
Myoglobin



Kollagen

Aminosäure und Peptide – Peptidstruktur IV

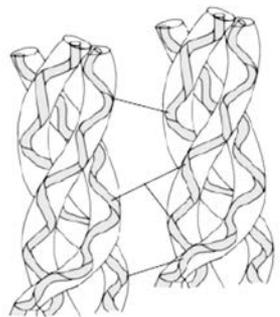
- Quartärstruktur: Assoziation mehrerer gleicher oder verschiedener Peptidketten (Subeinheiten)
 - Nicht kovalent verbunden



Aminosäure und Peptide – Klassifizierungen

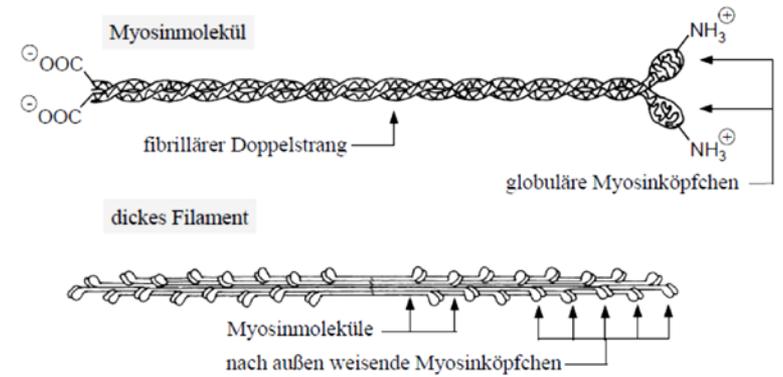
Faserproteine

- Gerüststoffe
- Fibrillär/ faserartig
- z.B. Kollagen, Muskelproteine



Die Tripelhelices sind zueinander stufenförmig versetzt

Kollagen

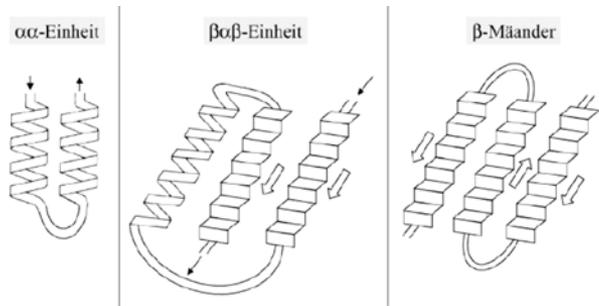


Myosinmoleküle nach außen weisende Myosinköpfchen

Muskelproteine

Globuläre Proteine

- Kugelproteine
- Aufbauelemente: α -Helices, β -Faltblätter und nicht-repetitive Einheiten nebeneinander
- z.B. Albumine, Histone



- α, α -Einheit:
 - 2 eng verknüpfte α -Helices
- $\beta\beta$ -Einheit:
 - 2 parallele β -Faltblätter über eine α -Helix verbrückt
- $\beta\beta$ -Mäander:
 - Antiparallele β -Faltblätter durch enge Schleifen verbunden

Aminosäure und Peptide – Spezielle Proteine

■ Enzyme

- Biokatalysatoren
- Antikatalysator

■ Gerüstbausteine

- Kollagen
- Keratin

■ Hormone

- Insulin
- Glucagon

■ Nichtkonjugierte Proteine

- Albumine: wasserlöslich
- Globuline: löslich in verdünnter Salzlösung
- Prolamine: unlöslich in Wasser, löslich in 50% Ethanol
- Gluteline: nur in Säuren und Basen löslich
- Scleroproteine: unlöslich
- Protamine: reagieren basisch (enthalten viel Arginin)
- Histone: reagieren basisch

■ Konjugierte Proteine

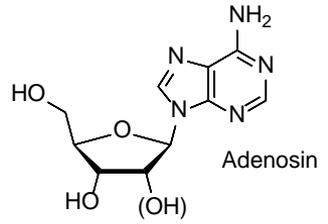
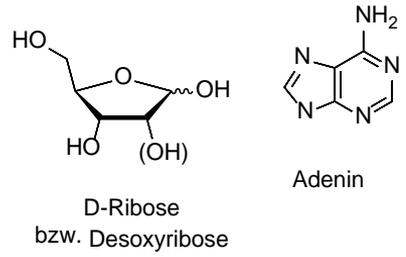
- Nucleoproteine: Komplexe aus Nucleinsäuren und Protaminen oder Histonen
- Lipoproteine: enthalten kovalent gebundene Lipide
- Glycoproteine: enthalten Kohlenhydrate
- Chromoproteine: enthalten Chromophore
- Metalloproteine: enthalten komplexierte Übergangsmetall-Kationen

Nucleinsäuren, Nucleoside, Nucleotide

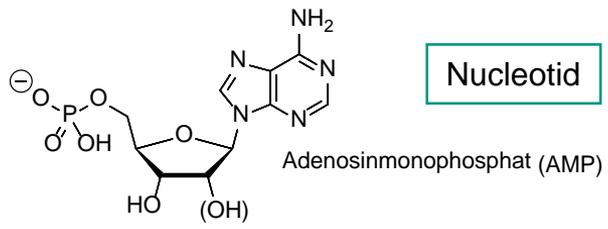
- Nucleosid
 - Basen- und Zuckeranteil
- Nucleotid
 - Basen-, Zuckeranteil, Phosphatrest(e)
 - Mono-, di-, triphosphat



- Nucleinsäure
 - aus Nucleotid-Bausteinen
 - Hochmolekulare Polynucleotide
 - Makromoleküle
 - RNA/DNA



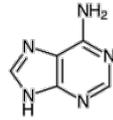
Nucleosid



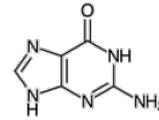
Nucleotid

Nucleinsäuren, Nucleoside, Nucleotide

Purin-Basen

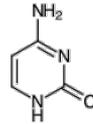


Adenin

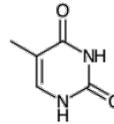


Guanin

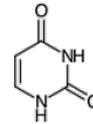
Pyrimidin-Basen



Cytosin

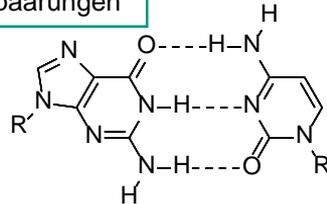


Thymin (DNA)

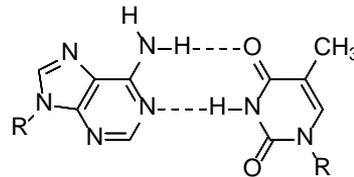


Uracil (RNA)

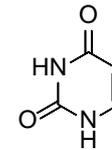
Basenpaarungen



G≡C



A=T

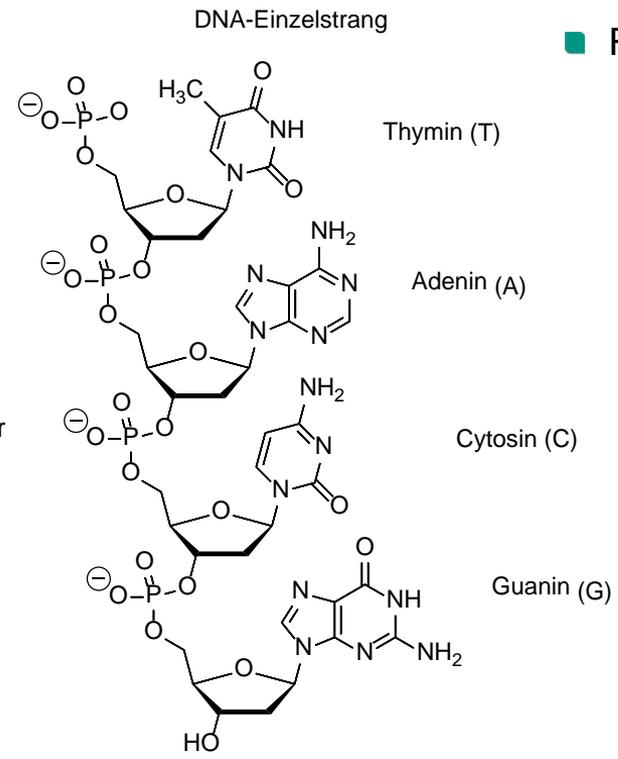


U

Nucleoside und Nucleotide

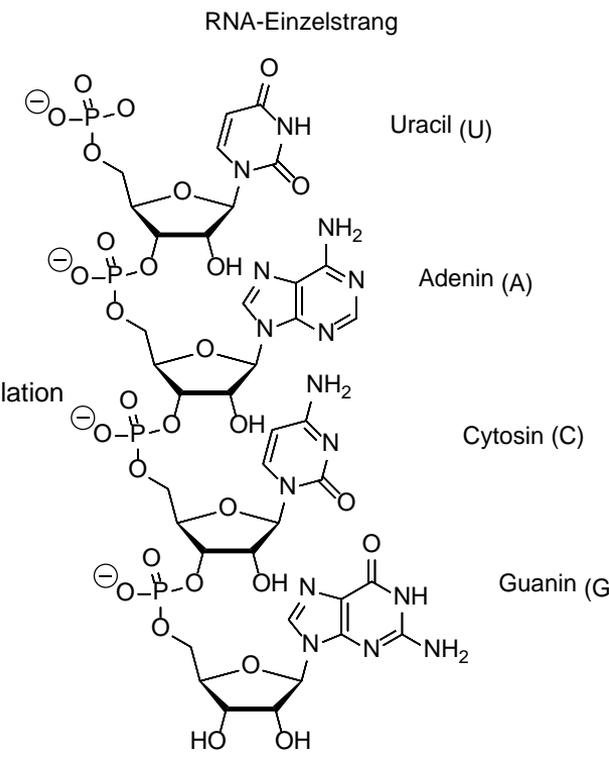
DNA

- Doppelstrang (Doppelhelix)
- Basen:
 - Adenin
 - Cytosin
 - Guanin
 - Thymin
- Desoxyribose
- Erbgutspeicher



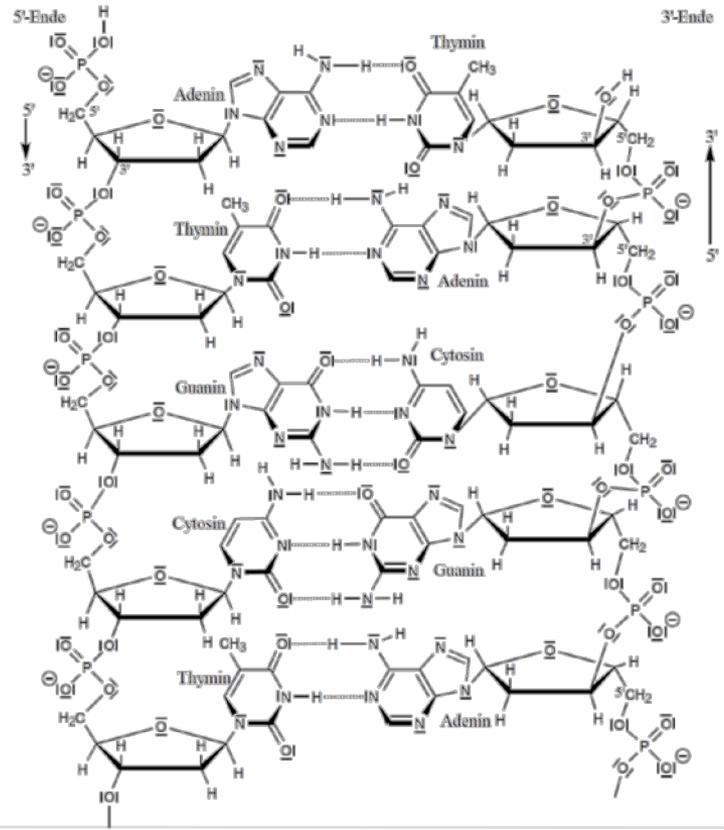
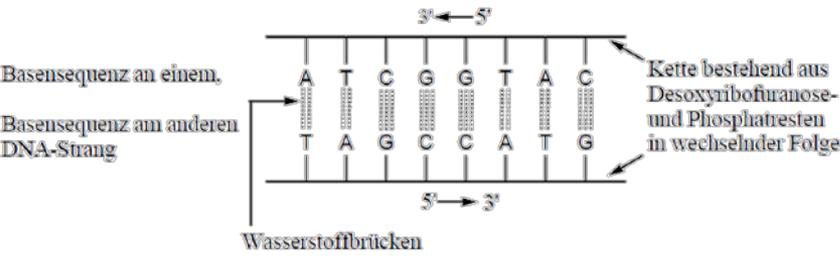
RNA

- Einzelstrang
- Basen:
 - Adenin
 - Cytosin
 - Guanin
 - Uracil
- Ribose
- z.B. Transkription, Translation



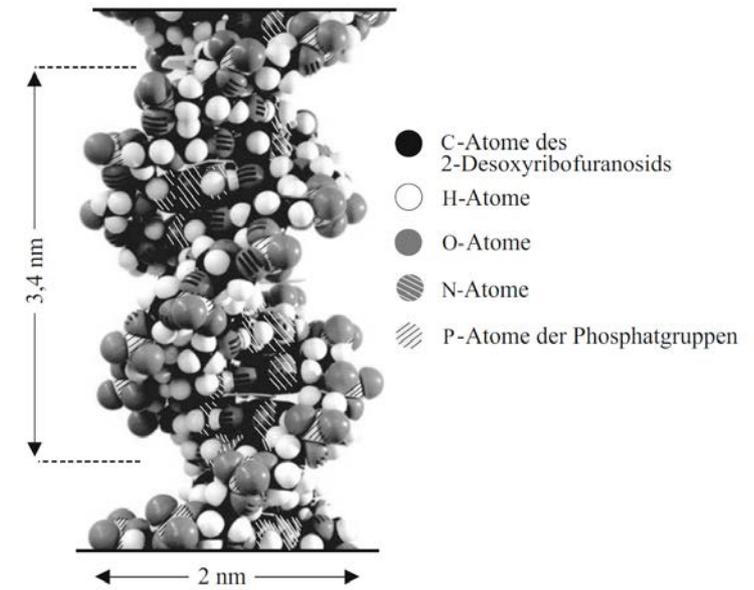
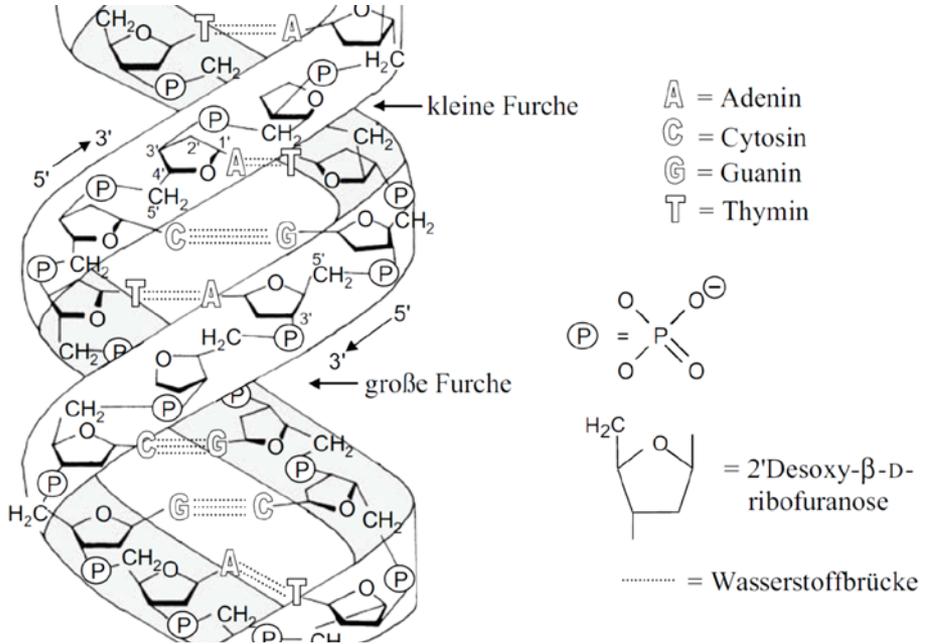
Nucleoside und Nucleotide

■ DNA



Formel eines Doppelstrang-DNA-Abschnitts

Nucleoside und Nucleotide



Fragen?

Organische Chemie I – Teil 24

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

Vitamine

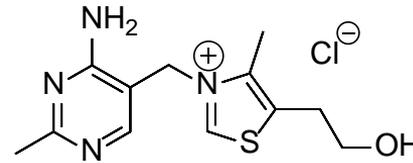
- „...bestimmte organische niedermolekulare Verbindungen, die für die Aufrechterhaltung der Lebensvorgänge unentbehrlich sind.“

Vitamin	kommt z. B. vor in	Mangelkrankheit	Physiologische Wirkung
A	Lebertran, Eigelb, Milch	Nachblindheit	Sehvorgang
B ₁	Getreide, Hefe, Kartoffeln		Coenzym der Pyruvatdecarboxylase
B ₂	Molke, Eiklar, Hefe		Wachstumsfaktor
B ₆	Hefe		Transaminierung, Decarboxylierung von Aminosäuren
B ₁₂	Fleisch, Leber, Milch		Blutbildung
C	Früchte, Paprika, Kohl	Skorbut	Antioxidans
D ₂	Lebertran	Rachitis	Knochenwachstum
E	Pflanzliche Öle		Antioxidans
H	Eigelb, Leber, Milch		Coenzym von Carboxylasen
K ₁			Blutgerinnung

Vitamine

■ Vitamin B₁

- Reis, Eigelb, Bierhefe, Vollkornmehl
- Cofaktor einiger Dehydrogenasen
 - Decarboxylierungsreaktionen
- 1. entdecktes Vitamin
 - Isolation 1926

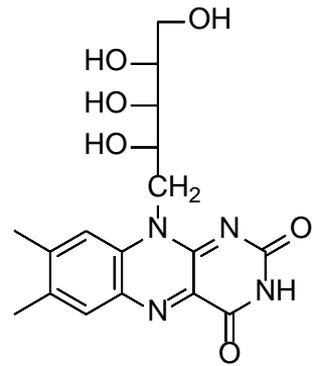


B₁
Thiamin

Vitamine

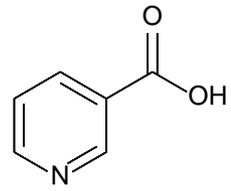
■ Vitamin B₂-Komplex

- Riboflavin
 - Milch, Käse, Fleisch, Eier
 - Redox-Cofaktor von Enzymen, die Hydroxylierungsreaktionen katalysieren



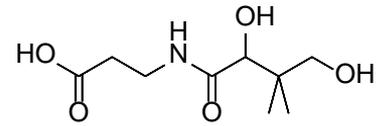
B₂
Riboflavin

- Niacin
 - Fleisch, Kaffee, Brot, Hefe
 - NAD(P)H-Bestandteil



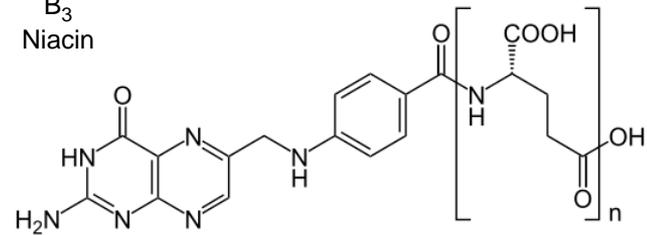
B₃
Niacin

- Pantothersäure
 - Schweineleber, Bierhefe, Pilze, Käse
 - Coenzym A-Bestandteil
 - Teil des Acyl-Carrier-Proteins bei FS-Synthese



B₅
Pantothersäure

- Folsäure
 - Spinat, Spargel, Kohl, Getreide, Hefe
 - C1-Transfer (Methylreste, Formyl-Reste...)
 - Purinsynthese

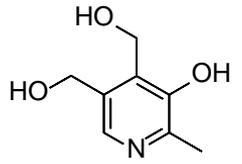


B₉, B₁₁
Folsäure

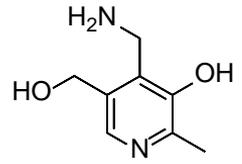
Vitamine

■ Vitamin B₆

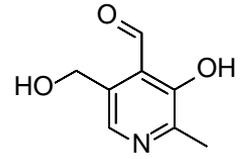
- Bierhefe, Weizenkeime
- Coenzym
- Bildung von Neurotransmittern
- C1-Übertragung



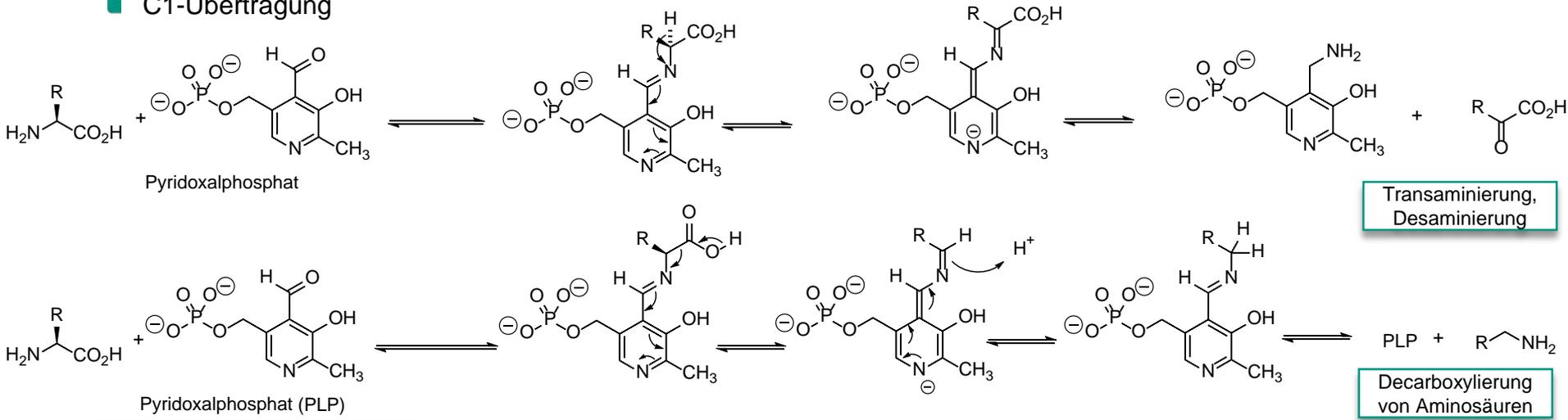
B₆
Pyridoxol



B₆
Pyridoxamin

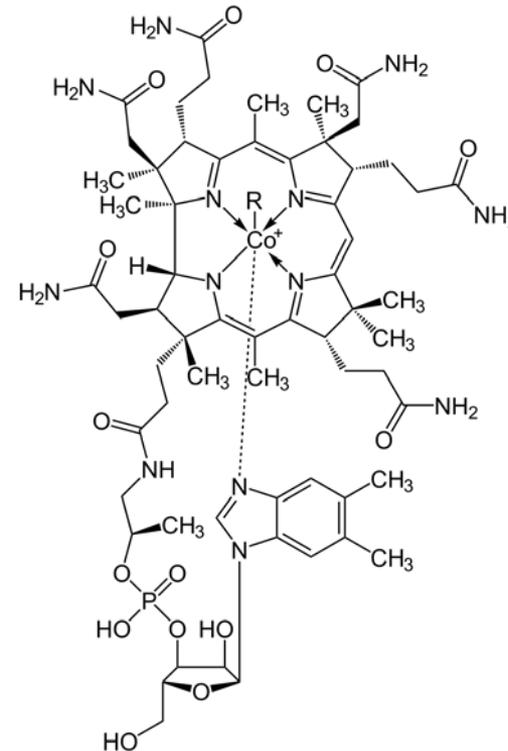


B₆
Pyridoxal



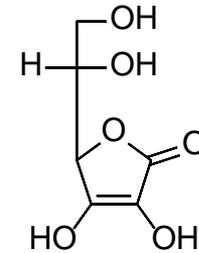
Vitamine

- Vitamin B₁₂
 - Tierische LM: Fleisch, Eier, Milchprodukte
 - Zellteilung
 - Blutbildung
 - Cofaktor bei Alkylumlagerungen
 - Methylgruppenüberträger



Vitamine

- Vitamin C
 - Zitrusfrüchte, Tomate, Paprika, Spinat
 - Antioxidans
 - Radikalfänger
 - Cofaktor von Hydroxylasen (z.B. Kollagen-Biosynthese)
 - Cofaktor von Oxydasen (z.B. Noradrenalin-Synthese)
 - Regeneration des Tocopherolderivats
 - Steigerung der Eisenresorption im Darm

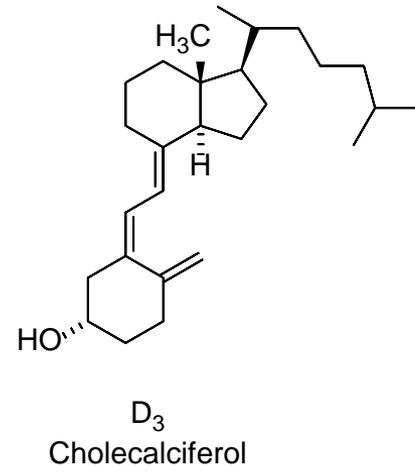
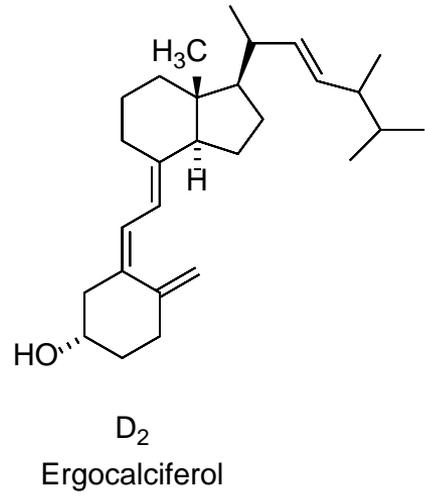


C
Ascorbinsäure

Vitamine

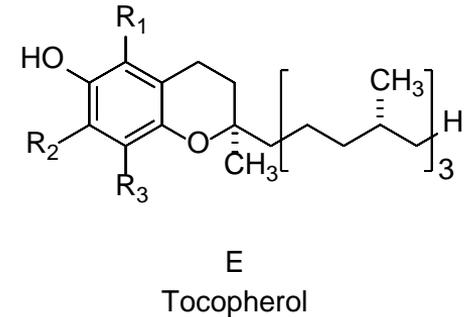
■ Vitamin D

- D₂
- D₃
- Schwein, Huhn, Butter, Milch
- Calciumhomöostase
- Antitumorwirkung
- Infektabwehr



Vitamine

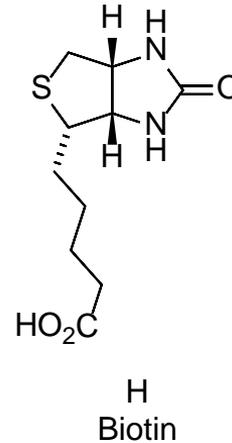
- Vitamin E
 - α -, β -, γ -, δ -Tocopherol
 - Weizenkeimöl, Sonnenblumenöl
 - Schutz vor Lipidperoxidation
 - Membranstabilisierung
 - Hemmung der Thrombocytenaggregation



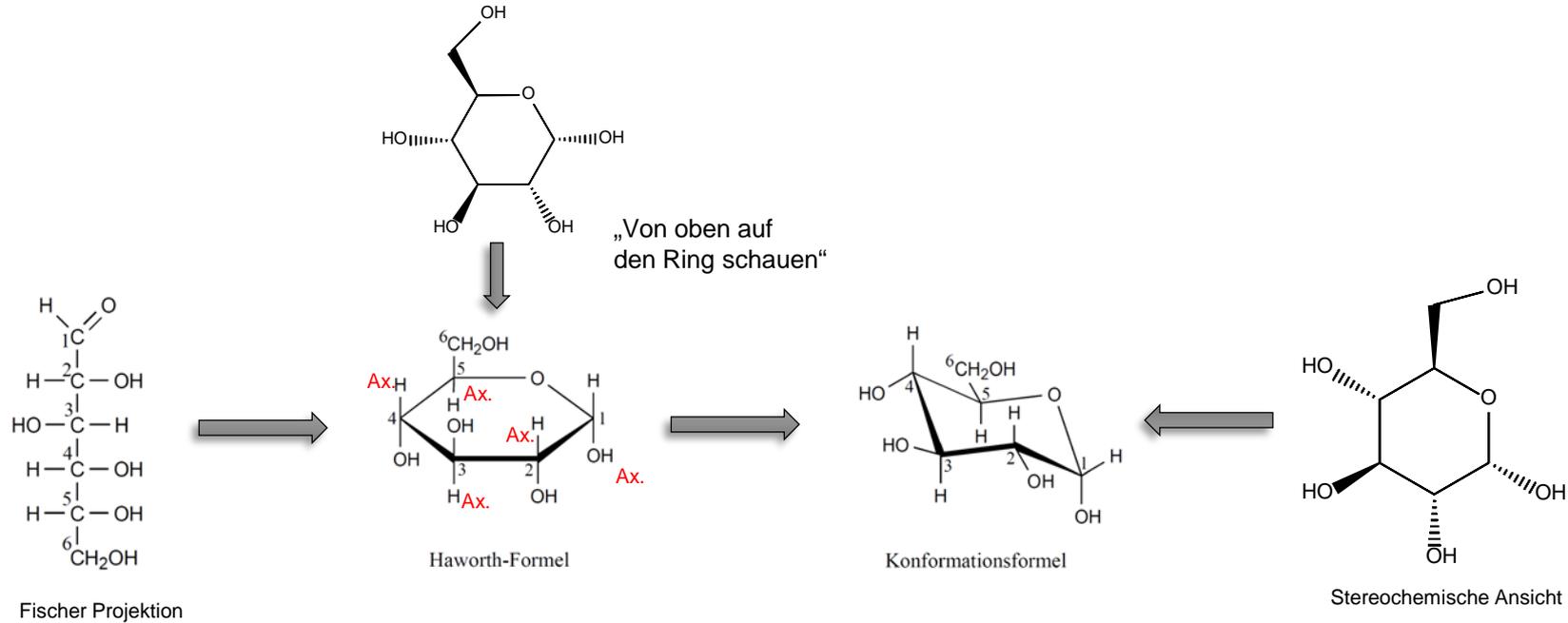
	R ₁	R ₂	R ₃
α	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β	CH ₃	H	CH ₃
γ	H	CH ₃	CH ₃
δ	H	H	CH ₃

Vitamine

- Vitamin H: „Haut“
 - Leber, Nüsse, Sojabohnen, Schokolade
 - Carboxytransferase-Reaktionen



Fischer – Haworth – Sessel



Fischer Links Oben Haworth
→ FLOH

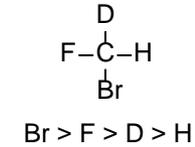
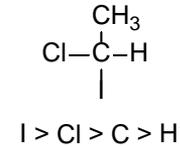
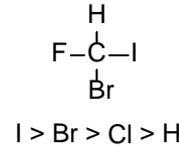
Axiale Positionen im Wechsel

4C_1

Chiralität – Prioritäten

■ Ordnungszahl der Atome:

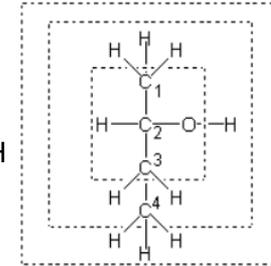
- Höhere Ordnungszahl, höhere Priorität
- Isotope: höhere Priorität für das Isotop mit höherer Masse.



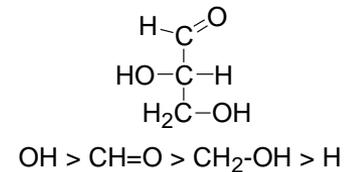
■ Zwei oder mehr gleiche Atome am stereogenen C:

- Zweitgebundenes Atom entscheidet – ggf. drittgebundenes usw.
- Abstandsebenen zum Chiralitätszentrum: Sphären

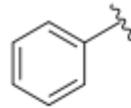
Sphären
 $\text{O} > \text{C}_3 > \text{C}_1 > \text{H}$



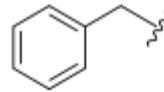
■ Mehrfachbindungen: wie die entsprechende Anzahl an Einfachbindungen gewertet



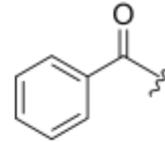
Wichtige Unterscheidung



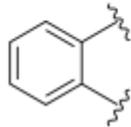
phenyl
(Ph)



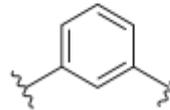
benzyl
(Bn)



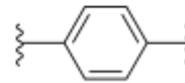
benzoyl
(Bz)



o-phenylene



m-phenylene



p-phenylene

Wichtige Punkte für Klausuren/MAPs

- Hybridisierung: Kennen und Anwendungen, Konsequenzen (z. B. pKa)
- Funktionelle Gruppen – alle
- Isomeren – alle
- Konformeren - Sessel
- Induktive und Mesomere Effekte
- Chiralität – Definitionen, R/S – D/L konvertieren
- Olefine – isolierte/kumulierte/konjugierte
- Verschiedene Reaktionsmechanismen – Beispiele, Reaktionsordnungen, Diagrammen: S/A/E
- Aromatizität: Hückel, Zweitsubstitutionen
- Chemie der Enole: Aldol, Claisen
- Diels-Alder, Ozon

Wichtige Punkte für Klausuren/MAPs

- Naturstoffklasse: mindestens jeweils ein Beispiel
- Aminosäure: Beispiele für Aminosäureklassen (z. B. Aromaten, Heterocyclen), Peptidsynthese
- Nukleinsäuren, z.B. Basenpaarung
- Zucker: Beispiel Tri- bis hin zu Hexose, Beispiel Disaccharid



VIEL
Erfolg