

0 Organisation

0.1 Seminare

Immer nach der Montagsvorlesung, erstmals am 28.10.2013. Übungsaufgaben sind eine Woche vorher unter <http://www.uni-leipzig.de/akschnei>

zu finden und werden im Seminar mit dem Seminar zusammen besprochen.

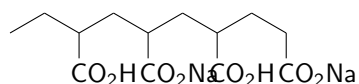
0.2 Klausur

voraussichtlich am 10.02.2013 von 10:00 bis 12:00 in mehreren Hörsälen

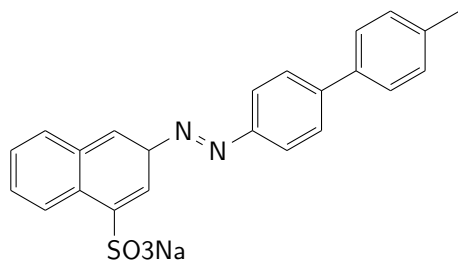
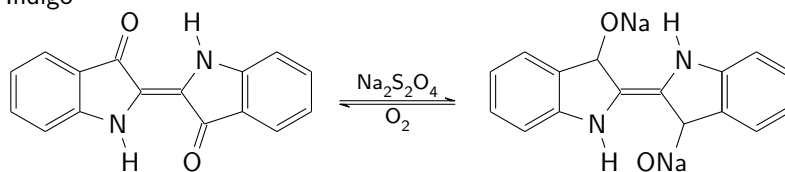
0.3 Inhalt

Inhalt der Klausur ist ein erster vollständiger Durchgang durch die organische Stoffchemie, chemische Verbindungsklassen, funktionelle Gruppen, chemische Reaktivität, Stereochemie, Konformationsanalyse, Naturstoffe, Farbstoffe, Polymere, ...

- Superabsorber




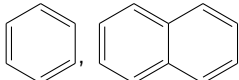
- Indigo



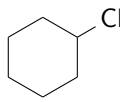
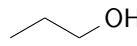
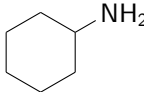
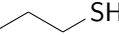
1 Einführung

1.1 Stoffklassen

Kohlenwasserstoffe werden unterschieden in

- Alkane (gesättigte Kohlenwasserstoffe): CH_4 , C_2H_6 , ...
- Alkene (ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen): C_2H_4 , C_3H_6
- Cycloalkane:  , ...
- Alkine: C_2H_2 , C_3H_4 , ...
- Aromaten: 

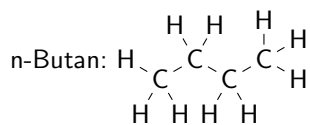
Die meisten organischen Verbindungen enthalten jedoch Heteroatome:

- Halogenalkane: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, 
- Alkohole: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 
- Amine: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$, , NEt_3
- Thiole: 
- Aldehyde
- Ketone
- Carbonsäuren
- Ester
- Amide
- Säurechloride
- ...

Die funktionelle Gruppe eines Moleküls bestimmt das Reaktionsverhalten und ordnet es einer Stoffklasse zu.

1.2 Schreibweisen für Moleküle

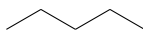
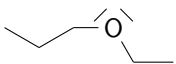
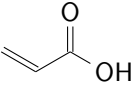
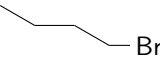
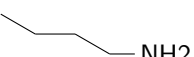
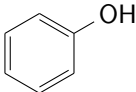

1.2.1 Lewis-Schreibweise



Diethylether:

1.2.2 Strichformel

In der Strichformel werden H-Atome, die an C-Atome gebunden sind, weggelassen. C-Atome werden durch Ecken symbolisiert. Nur Heteroatome werden explizit aufgezeichnet.

- n-Butan: 
- Diethylether: 
- Acrylsäure: 
- 1-Brombutan: 
- n-Propylamin: 
- Phenol: 
- Butinol: 

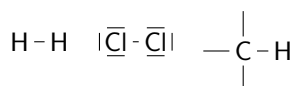
1.3 Die chemische Bindung

1.3.1 Ionische Bindung



Bei der ionischen Bindung kommt es zur vollständigen Übertragung des Bindungselektronenpaars zum elektronegativeren Partner.

1.3.2 Kovalente Bindung



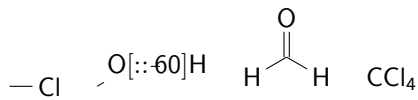
Elemente gleicher oder ähnlicher Elektronegativität bilden Elektronenpaarbindungen aus, in der von jedem Partner ein Elektron kommt.

1.3.3 Oktettregel

In beiden Fällen gilt: Jedes Atom aus der 1. und 2. Periode strebt nach vollständiger Auffüllung oder Entleerung seiner Außenschale. Bei der kovalenten Bindung werden die Elektronen beiden Partnern vollständig zugerechnet, bei der ionischen nur einem.

1.3.4 Polarisierte kovalente Bindung

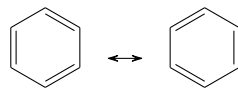
Eine polarisierte kovalente Bindung liegt vor, wenn zwei Elemente unterschiedlicher Elektronegativität gebunden sind. Dabei zieht das elektronegativere Element die Bindungselektronen stärker an sich heran. Polarisierte kovalente Bindungen bestimmen typischerweise die Reaktivität der meisten organischen Verbindungen.



Prof. Dr. Schneider
 „Chemie der organischen Stoffklassen“
 Vorlesung 16.10.2013

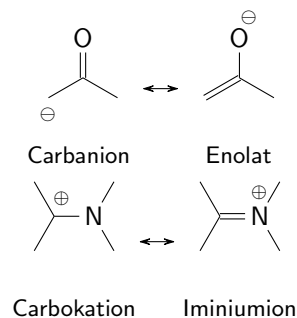
1.3.5 Resonanzformeln

Manche chemischen Strukturen lassen sich nicht allein durch eine LEWIS-Formel beschreiben. Der tatsächliche Zustand liegt zwischen mehreren mesomeren Grenzformeln:



Es handelt sich nicht Isomerie (auch keine Tautomerie), sondern lediglich um gedachte Strukturen, die genutzt werden, um die Realität möglichst gut beschreiben zu können.

Im Fall des Benzols sind die mesomeren Grenzstrukturen vollständig äquivalent (entartet). Sie tragen zu gleichen Teilen zum tatsächlichen Zustand bei. Ein Fall, in dem die mesomeren Grenzstrukturen nicht äquivalent sind:



Bei nichtäquivalenten Grenzformeln gibt es folgende Regeln, welche Grenzformel bevorzugt wird:

1. Resonanzformeln mit größtmöglicher Anzahl von Elektronenoktetts sind bevorzugt.
2. Negative (positive) Ladungen sind bevorzugt am Ort der höchsten (niedrigsten) Elektronegativität.
3. Resonanzformeln mit möglichst geringer Ladungstrennung (möglichst wenige Formalladungen, möglichst geringer Abstand zwischen Formalladungen) sind bevorzugt.

Mit der 3. Regel lässt sich beispielsweise erklären, warum Furan bevorzugt an Position 2 elektrophil substituiert wird und weniger gut an Position 3. Weitere Beispiele für entartete Grenzformeln sind das Allylkation, das Acetation und das Ozon.

1.3.6 Atom- und Molekülorbitale

Atom- und Molekülorbitale sind räumliche Bereiche, in denen sich Elektronen aufhalten. Es gibt kugelsymmetrische Orbitale (*s*-Orbitale), rotationssymmetrische Orbitale (*p*-Orbitale; je nach Raumrichtung p_x , p_y , p_z). *d*-Orbitale werden in der organischen Chemie selten benötigt.

Das PAULI-Prinzip besagt: Jedes Orbital kann maximal mit zwei Elektronen (mit entgegengesetztem) Spin besetzt werden.

Die HUNDSche Regel besagt: Alle entarteten Orbitale werden zunächst einfach besetzt.

Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration $[\text{He}]2s^2p^2$ ($[\text{He}]2s^2p_x^1p_y^2p_z^0$). Im Methan hat man allerdings vier äquivalente C–H-Bindungen. Um diese beiden Beobachtungen miteinander in Übereinstimmung zu bringen, wird folgende mathematische Operation durchgeführt: Das s -Orbital und n p -Orbitale werden gemischt (linearkombiniert, „hybridisiert“). Daraus resultieren $(n + 1)$ sp^n -Hybridorbitale, die völlig äquivalent (entartet) sind. Diese nehmen im Falle der sp^n -Hybridisierungen voneinander die größtmöglichen Abstände ein. Dies führt zu tetraedrischer Orientierung für sp^3 (Alkane), trigonal planarer für sp^2 (Alkene) und linearer für sp (Alkine).¹ In sp^2 - und sp -Hybridisierungen nicht hybridisierte p -Orbitale bilden π -Bindungen aus.

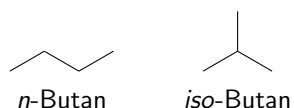
Dr. Michael Bohmhoff
„Chemie der organischen Stoffklassen“
Vorlesung 21.10.2013 (nicht besucht)

Prof. Dr. Schneider
„Chemie der organischen Stoffklassen“
Vorlesung 22.10.2013

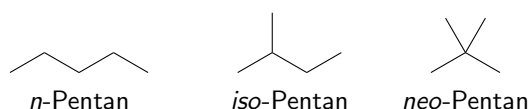
2 Kohlenwasserstoffe

- gesättigte Kohlenwasserstoffe
 - Alkane (Methan, Ethan, Propan, n -Butan, n -Pentan, n -Hexan, n -Heptan, n -Octan, n -Nonan, n -Decan, ...)
- ungesättigte Kohlenwasserstoffe
 - Alkene (Ethen, Propen, ...)
 - Alkine (Ethin, Propin, ...)

Butan hat eine Summenformel von C_4H_{10} . Es sind aber zwei Strukturen denkbar:



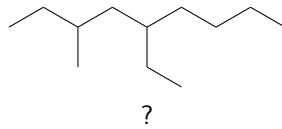
Bei Pentan sind drei Summenformeln möglich:



Je mehr Kohlenstoffatome ein Kohlenwasserstoff hat, desto mehr Verbindungen mit gleicher Summenformel (aber unterschiedlicher Strukturformel) sind denkbar. Die Anzahl der Strukturisomere (Konstitutionsisomere) nimmt mit wachsender Kette zu. Es stellt sich die Frage nach einer systematischen Nomenklatur.

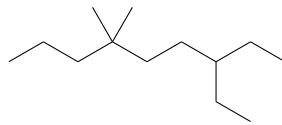
¹In der Mitschrift fehlen die Orbitaldiagramme und räumlichen Strukturen für die verschiedenen Zustände.

2.1 Regeln zur Benennung eines Kohlenwasserstoffes

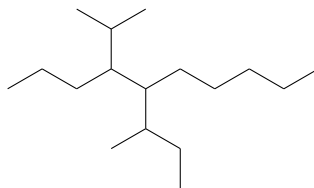


1. Längste Kette aufsuchen und benennen \Rightarrow Nonan
2. Benennen von Substituenten \Rightarrow Methyl-, Ethyl-
3. Nummerierung fängt an dem Ende (bei 1) an, das der ersten Substitution am nächsten liegt \Rightarrow 3-Methyl-, 5-Ethyl-
4. Die Substituenten werden alphabetisch geordnet \Rightarrow 5-Ethyl-, 3-Methyl-

Die Verbindung heißt also 5-Ethyl-3-methylnonan.


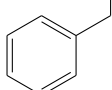



3-Ethyl-6,6-dimethylnonan



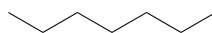
4-(Methylethyl)-5-(1'-methylpropyl)decan

Gebräuchliche Trivialnamen:

(Methylethyl)-	<i>iso</i> -Propyl-
(Methylmethylethyl)-	<i>tert</i> -Butyl-
(2'-Methylpropyl)-	<i>iso</i> -Butyl-
	Phenyl-
	Benzyl-
	<i>neo</i> -Pentyl-

2.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Gesättigte Kohlenwasserstoffe haben nur kovalent C-H- und C-C-Bindungen. Es handelt sich folglich um sehr unpolare Verbindungen ohne Dipolmoment. Sie sind lipophil (hydrophob). Die Konformationsanalyse zeigt, dass Alkane typischerweise in Zickzackketten vorliegen, wie etwa



Die $C_1 \dots C_4$ -Alkane sind gasförmig, $C_5 \dots C_{17}$ -Alkane flüssig, Alkane ab C_{18} fest.

2.2.1 Siede- und Schmelztemperaturen

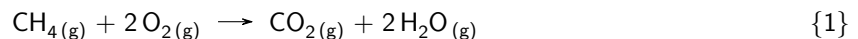
	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
<i>M</i>	16 g mol ⁻¹	17 g mol ⁻¹	18 g mol ⁻¹
Siedepunkt	-161 °C	-33 °C	+100 °C

Ursache für diesen Unterschied ist hauptsächlich, dass im Wasser viele starke Wasserstoffbrücken vorliegen, während im Ammoniak weniger schwächere Wasserstoffbrücken auftreten. Im Methan gibt es gar keine Wasserstoffbrücken.

Prof. Dr. Schneider
„Chemie der organischen Stoffklassen“
Vorlesung 23.10.2013

2.2.2 Reaktionsverhalten

Cyclohexan reagiert nicht mit H₂SO₄, HNO₃, KMnO₄, während Cyclohexen sehr schnell mit H₂SO₄ unter Hitzeentwicklung und Gelbfärbung, HNO₃ und KMnO₄ unter Entfärbung reagiert. Allgemein sind Alkane inert gegenüber starken Oxidationsmittel und starken Säuren, was durch das Fehlen funktioneller Gruppen begründet ist. Unter Hitzeeinwirkung lassen sich Alkane jedoch sehr schnell und leicht mit O₂ oxidieren:



Die Reaktion erfolgt explosionsartig unter Wärmeabgabe.

Zur Energiebilanz ist festzustellen

Bindungsbrüche	Bindungsbildung
4 · +440 kJ mol ⁻¹	2 · -830 kJ
2 · +500 kJ mol ⁻¹	4 · -500 kJ

Es gilt ungefähr

$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= \sum (\text{Bindungsenergien gebrochener Bindungen}) - \sum (\text{Bindungsenergien geknüpfter Bindungen}) \\ &= -891 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die molaren Verbrennungsenthalpien der Kohlenwasserstoffe nehmen in der homologen Reihe zu:

Stoff	$\Delta_c H_m^\ominus$
CH ₄	-891 kJ mol ⁻¹
C ₂ H ₆	-1560 kJ mol ⁻¹
C ₃ H ₈	-2222 kJ mol ⁻¹
C ₄ H ₁₀	-2878 kJ mol ⁻¹

2.2.3 Gibbs-Energie

In der Thermodynamik beschreibt die GIBBSsche freie Energie die Freiwilligkeit chemischer Reaktionen:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

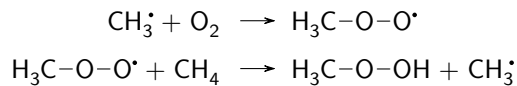
Reaktionen mit $\Delta G < 0$ ($\Rightarrow K > 1$) sind exergonische Reaktionen, sie laufen freiwillig ab. Reaktionen mit $\Delta G > 0$ ($\Rightarrow K < 1$) sind endergonische Reaktionen, die nicht freiwillig ablaufen.

2.2.4 Mechanismus der Methan-Oxidation

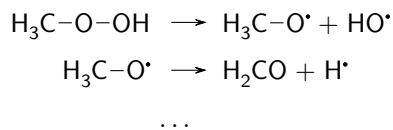
Die Oxidation von Methan verläuft über Radikale (Radikalkettenmechanismus):



Die Radikale sind hochenergetische Elektronenmangelverbindungen, die ihren Elektronenmangel durch Reaktion mit O_2 zu reagieren suchen. Dabei wird ein reaktives Peroxyradikal gebildet. Dieses reagiert mit einem weiteren Methanmolekül zu einem Hydroperoxidmolekül:



Das Hydroperoxid ist in dieser Umgebung instabil und reagiert weiter:



Prof. Dr. Schneider
„Chemie der organischen Stoffklassen“
Vorlesung 28.10.2013 (nicht besucht)

Prof. Dr. Schneider
„Chemie der organischen Stoffklassen“
Vorlesung 28.10.2013

2.3 Halogenierung von Kohlenwasserstoffen

Experiment: Chlorierung von Methan



Die Reaktion ist exotherm (und exergonisch). Sie läuft jedoch nicht ohne Weiteres ab, da der Übergangszustand energetisch sehr ungünstig ist (hohe Aktivierungsenergie). Da die Aktivierungsenergie bestimmt, wie schnell die Reaktion ablaufen kann, ist die Reaktion bei Raumtemperatur so langsam, dass sie praktisch nicht abläuft.

Die Enthalpien sind

Bindung	Vorgang	Enthalpie $\frac{\Delta H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$
C-H	Bindungsbruch	+440
Cl-Cl	Bindungsbruch	+242
C-Cl	Bindungsbildung	-356
H-Cl	Bindungsbildung	-431
		-105

Mechanismus

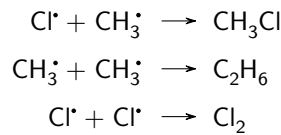
Ein Mechanismus ist die detaillierte Beschreibung der Vorgänge während der Reaktion. Die Halogenierung von Methan verläuft über einen Radikalkettenmechanismus. Die Startreaktion ist die Bindungsspaltung



Die Fortpflanzungsreaktionen



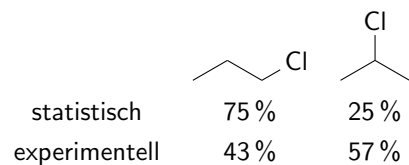
laufen mehrfach ab. Schließlich kommt es einem Kettenabbruch:



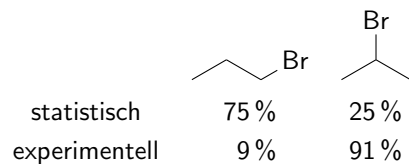
Für die Thermodynamik der Reaktion sind ausschließlich die Fortpflanzungsreaktionen entscheidend, da sie vielfach häufiger auftreten als die entsprechenden Startreaktionen und Kettenabbrüche.

Halogenierung höherer Kohlenwasserstoffe

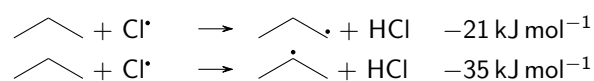
Auch höhere Kohlenwasserstoffe wie Propan können chloriert werden. Im Propan gibt es zwei Arten von Bindungen (primäre und sekundäre). Die Monochlorierung von Propan liefert folglich zwei Produkte: 1-Chlor- und 2-Chlorpropan. Statistisch wäre zu erwarten, dass 75 % 1-Chlorpropan und 25 % 2-Chlorpropan entstehen.



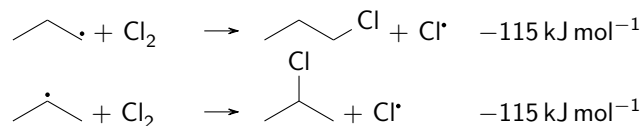
Bei den Brompropanen ist der Unterschied noch ausgeprägter



Im ersten Teilschritt ist die Substitution in 2-Stellung bevorzugt.

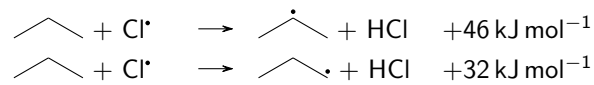


Im zweiten Teilschritt unterscheiden sich die Schritte nicht.

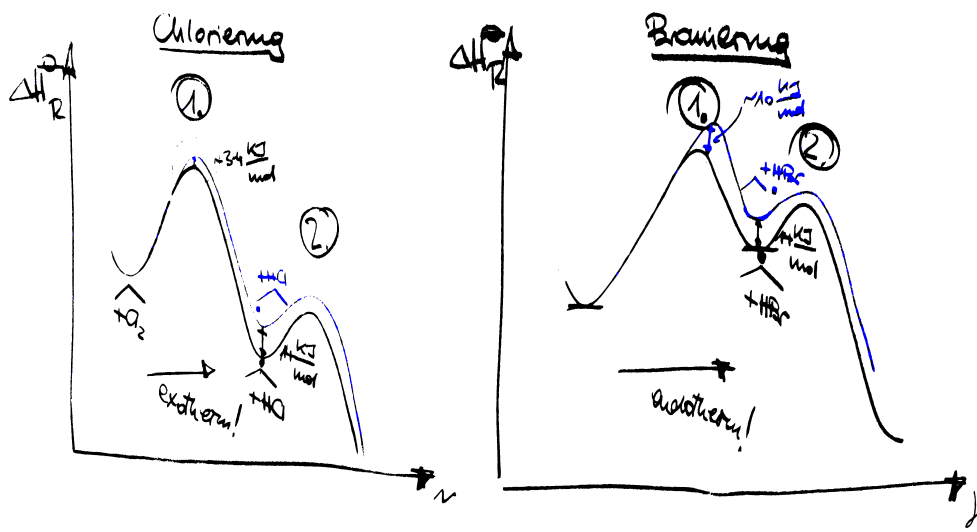


Entscheidend ist der $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert. Die Ursache liegt im $\Delta\Delta H^\ominus$ -Wert von 14 kJ mol^{-1} . Der Unterschied zwischen den ΔH^\ddagger -Werte liegt nur bei einigen kJ mol^{-1} ,

Der Übergangszustand ist von der unterschiedlichen Stabilität der Intermediate bereits mit einigen kJ mol^{-1} betroffen, sodass die Bildung des sekundären Radikals kinetisch gegenüber der des primären Radikals begünstigt ist. Bei der Bromierung sieht es wie folgt aus:



Dies bedeutet, dass der Unterschied zwischen den beiden Reaktionsenthalpien wieder 14 kJ mol^{-1} beträgt. Der Unterschied liegt, dass der erste Teilschritt nicht mehr exotherm, sondern endotherm ist. Dadurch ist (anders als bei der Chlorierung) der Übergangszustand der Bromierung dem Intermediat ähnlicher als dem Edukt. Er wird deshalb mehr durch die Effekte stabilisiert, durch die auch das Intermediat stabilisieren. Die Energiedifferenz des Übergangszustandes ist deshalb wesentlich größer.



2.3.1 Hammond-Postulat

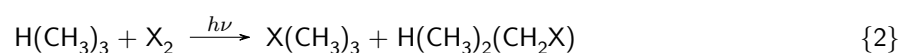
Das HAMMOND-Postulat besagt: In einer endothermen Reaktion ähnelt der Übergangszustand einer Reaktion von seiner Energie und Struktur her eher dem (Zwischen-)Produkt als dem Edukt. Dies bedeutet, dass (Zwischen-)Produkt ist ein gutes Modell für den Übergangszustand.

Umgekehrt ähnelt in einer exothermen Reaktion der Übergangszustand eher dem Edukt, sodass das Edukt das bessere Modell für den Übergangszustand ist.

Das Postulat erklärt, warum die stark exotherme Fluorierung praktisch ein statistisches Verhältnis liefert, die mäßig exotherme Chlorierung selektiver ist und die Bromierung sehr selektiv ist.

2.3.2 Halogenierung tertiärer CH-Bindungen

Die Reaktion



müsste statistisch zu 90 % das 2-Halogen- und zu 10 % das 1-Halogen-Produkt entstehen. Experimentell ergibt sich

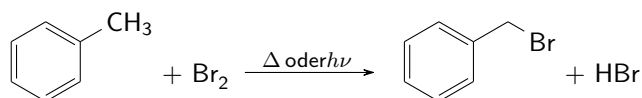
Halogen	2-Halogen-Produkt	1-Halogen-Produkt
F	86 %	14 %
Cl	64 %	36 %
Br	<1 %	99 %

2.3.3 Zusammenfassung

In Kohlenwasserstoffen werden bevorzugt tertiäre vor sekundären und sekundäre vor primären C–H-Bindungen halogeniert. Dabei ist die Selektivität abhängig vom Halogen. Die Fluorierung ist nahezu unselektiv, da sie zu exotherm ist. Die Bromierung ist dagegen sehr selektiv, weil der geschwindigkeitsbestimmende 1. Teilschritt endotherm ist.

3 Präparativ wichtige radikalische Substitutionsreaktionen

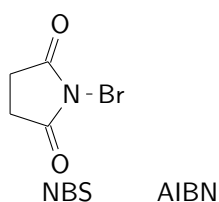
3.1 Bromierung von Toluol



Hier wird selektiv an der Methylgruppe bromiert, da die H-Atome am Kern mit 450 kJ mol^{-1} eine um 100 kJ mol^{-1} höhere Bindungsenergie aufweisen. Daraus folgt die Regel: „Siedehitze, Sonnenlicht, Seitenkette“ (gegenüber „Kälte, Katalysator, Kern“).

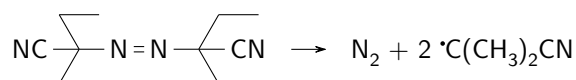
Der Mechanismus erfolgt analog wie bei den Alkanen. Zunächst wird Br_2 photolytisch oder thermisch gespalten. Die gebildeten Br^\bullet -Radikale greifen die CH_3 -Gruppe am Toluol, wodurch ein Toluyl-Radikal entsteht. Dieses reagiert mit Br_2 zum Benzylbromid und einem weiteren Br^\bullet -Radikal.

Alternativ zu Br_2 wird im Labor gern NBS (*N*-Bromsuccinimid) eingesetzt, welches ebenfalls Br^\bullet -Radikale freisetzen kann. Als Radikalstarter wird AIBN (Azo-bis-*iso*-butyronitril) eingesetzt.

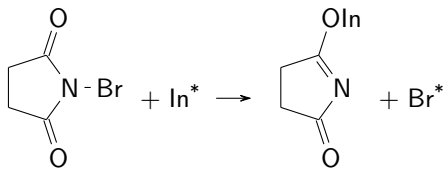


NBS ist im Gegensatz zu Br_2 fest und nicht flüchtig. Dadurch ist es leichter zu handhaben. Außerdem entsteht als Nebenprodukt Succinimid, welches (aus Toluol) als weißer Feststoff ausfällt.

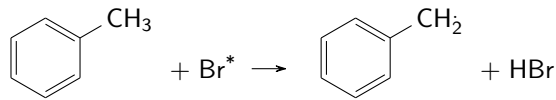
Die Startreaktion ist der Zerfall von AIBN nach



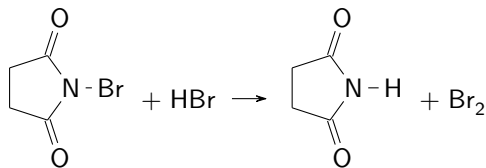
mit einer Dissoziationsenergie von 130 kJ mol^{-1} . Die gebildeten Radikale (im folgenden als In^\bullet bezeichnet), reagieren mit dem NBS nach



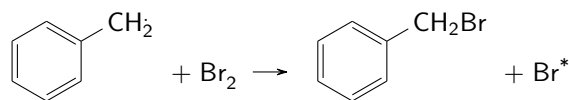
Das freigesetzte Br^* reagiert mit Toluol (Fortpflanzung) nach



Das gebildete HBr setzt dann weiteres Br_2 frei:



Dieses reagiert nach



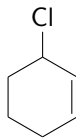
mit dem Toluol.

3.2 Chlorierung von Cyclohexen

Cyclohexen

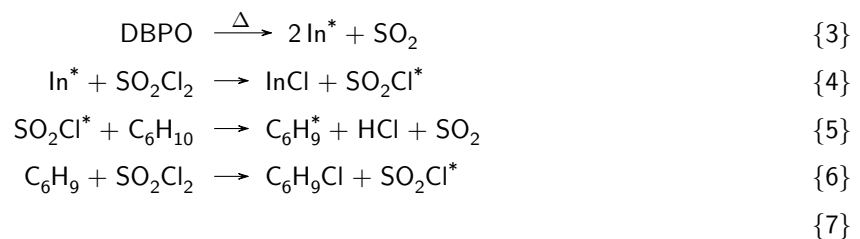


reagiert mit Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 und Dibenzoylperoxid (DBPO, Dissoziationsenergie von 150 kJ mol^{-1}) als Radikalstarter zu

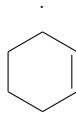


Die substituierte C-H-Bindung ist mit einer Bindungsenergie 350 kJ mol^{-1} die schwächste im Cyclohexen.

Die Startreaktion ist



Das gebildete Radikal



ist deshalb so stabil, weil es direkt in Konjugation zur π -Bindung steht.

4 Halogenalkane

4.1 Physikalische Eigenschaften

Halogenalkane haben als funktionelle Gruppe ein Halogen-Atom Hal. Die C–Hal-Bindung weist dabei ein permanentes Dipolmoment auf, welches die Reaktivität dirigiert. Im Vergleich der Bindungen ergibt sich

Bindung	Bindungsenergie $\frac{1}{\text{kJ mol}^{-1}}$	Bindungslänge $\frac{1}{\text{pm}}$
C–F	461	138,5
C–Cl	356	178,5
C–Br	297	192,9
C–I	239	213,9

Die Siedepunkte steigen in der homologen Reihe

Stoff	CH ₄	CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
$\frac{\vartheta_b}{^\circ\text{C}}$	–162	–78	–24	4	42

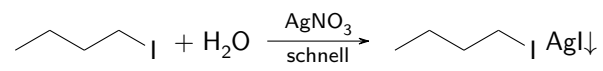
Dies ist damit begründet, dass in den höheren Homologen starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vorherrschen.

4.2 Interessante Halogenalkane

- Dichlormethan CH₂Cl₂ (DCM, Methylenchlorid, $\rho = 1,2 \text{ kg L}^{-1}$) ist ein sehr gutes Lösungsmittel.
- Trichlormethan CHCl₃ (Chloroform, $\rho = 1,3 \text{ kg L}^{-1}$) war früher ein beliebtes Anästhetikum.
- Tetrachlormethan CCl₄ (Tetrachlorkohlenstoff, $\rho = 1,6 \text{ kg L}^{-1}$) ist nicht entflammbar und kann deshalb auch in Feuerlöschern eingesetzt werden. Aufgrund seiner akuten Toxizität wird es im Labor kaum noch verwendet.
„Haben Sie noch mit Tetra gearbeitet?“ – „Ja.“ – „Wo denn?“ – „Im AC-Praktikum.“ – „Naja, es dauert immer eine Weile, bis neue Erkenntnisse in die anorganische Chemie einfließen.“
- Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) wurden bis vor 25 Jahren in allen Kühlschränken verwendet, da sie nicht entflammbar sind. Sie sind sehr inert und steigen in die Atmosphäre auf, wo sie photolytisch gespalten werden und in einer Radikalkettenreaktion die Ozonschicht abbauen. Aufgrund des Verbots regeneriert sich die Ozonschicht heute wieder und ist auf dem Niveau von vor etwa 40 a.

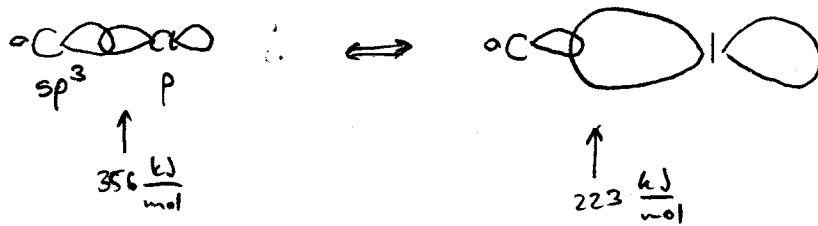
4.3 Halogenalkane

Chlorbutan-, Brombutan- und Iodbutanlösungen werden mit AgNO₃ versetzt. In der Lösung von Iodbutan bildet sich ein intensiver gelblicher Niederschlag.

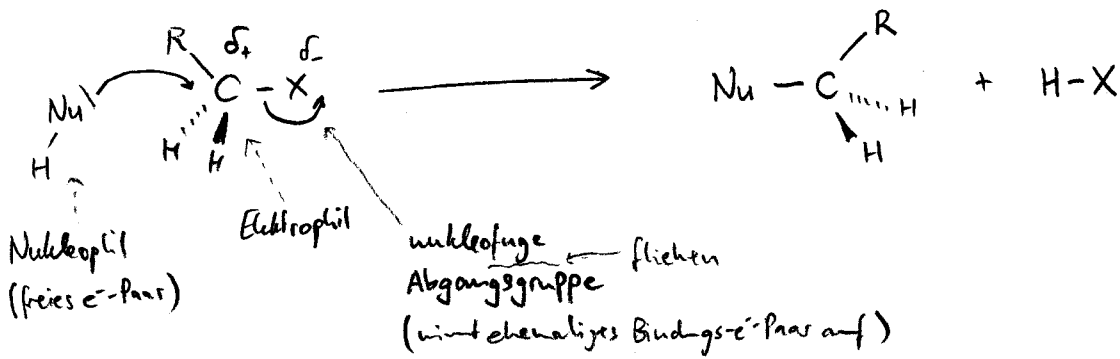


Es kommt zu einer Substitutionsreaktion, die auch bei den anderen Halogenen stattfindet, jedoch bei Brombutan langsamer verläuft und bei Chlorbutan sehr langsam abläuft. Die Reaktivität nimmt also in der homologen Reihe der Halogene zu.

Ursache für die Abstufungen in der Reaktivität sind die Bindungsenergien und -längen.



Die Reaktion ist eine nukleophile Reaktion:



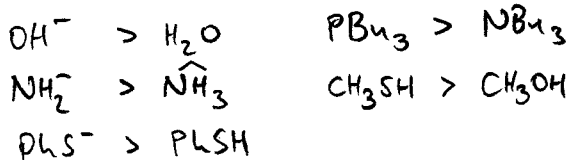
Die Bindungsspaltung ist heterolytisch.

Nucleophilie ist die Tendenz eines Teilchens, als Elektronenpaardonorator gegenüber positiv polarisierte C-Atome zu wirken. Sie ist abhängig von der Stellung im Periodensystem und verhält sich umgekehrt wie die Elektronegativität.

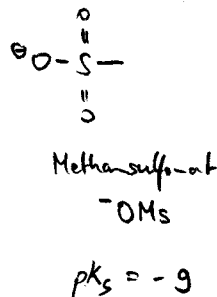
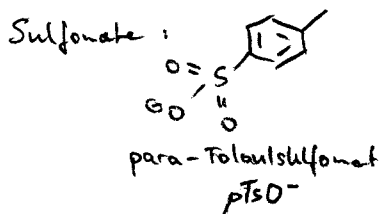
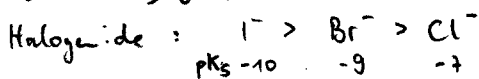
Außerdem sind negativ geladene Nucleophile stärker nucleophil als ungeladene:

	$\frac{N}{O}$	Nucleophilie
	$\frac{P}{S}$	

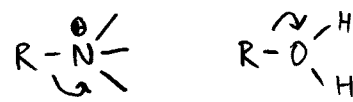
ungeladene:



Nukleofuge Abgangsgruppe



Protonierte Amine/Alkohole

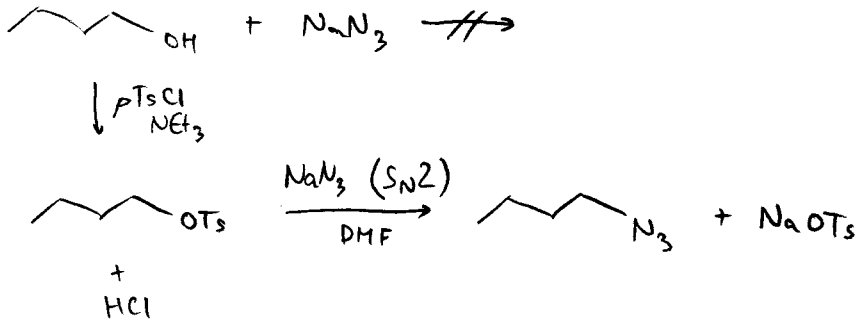


↳ beide liefern stabile Neutralteilchen

Schlechte Abgangsgruppe:
 $OH^- (pK_s, H_2O = 16)$

OC v

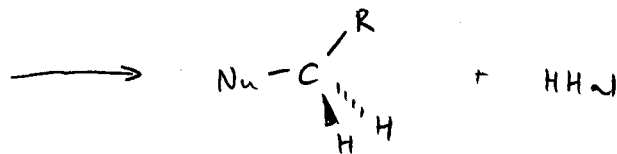
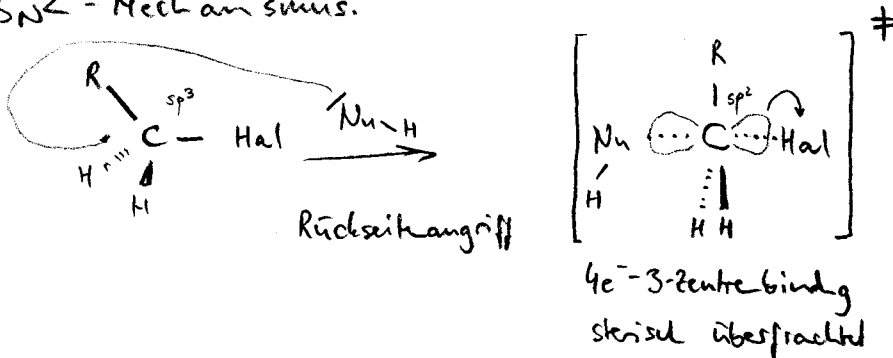
05.11.2013 (2)



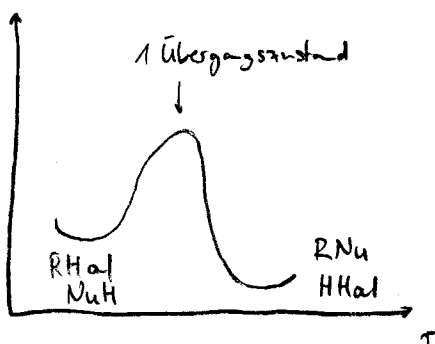
OC v

06.11.2013 (1)

Der häufigste Mechanismus für nukleophile Substitution ist der $\text{S}_{\text{N}}\text{2}$ -Mechanismus.



Die Reaktion verläuft in einem konzertierten Mechanismus, das bedeutet: Bindungsbildung und Bindungsbruch erfolgen in einem Schritt. Es gibt kein Intermediat. Die Reaktion ist



damit bimolekular, da am Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes zwei Teilchen beteiligt sind.

Daher $\text{S}_{\text{N}}\text{2} \Rightarrow$

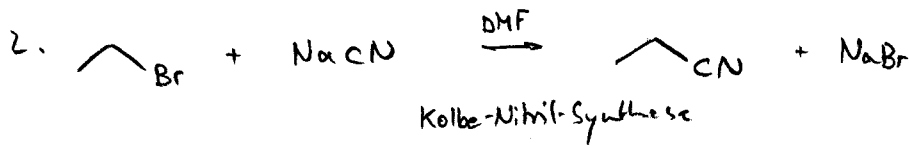
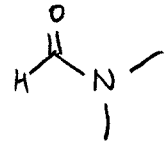
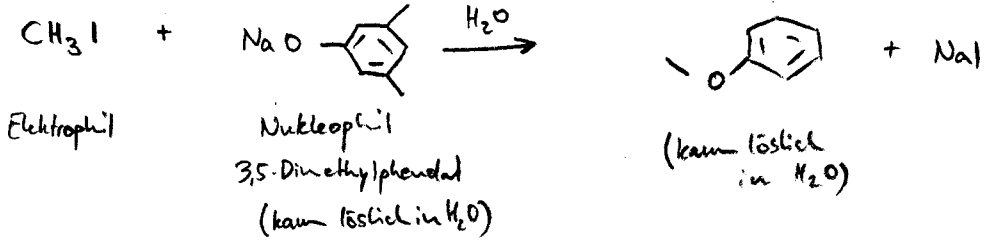
Kinetik 2. Ordnung: $\frac{d[\text{RX}]}{dt} = -k[\text{RX}][\text{HNu}]$

OC U

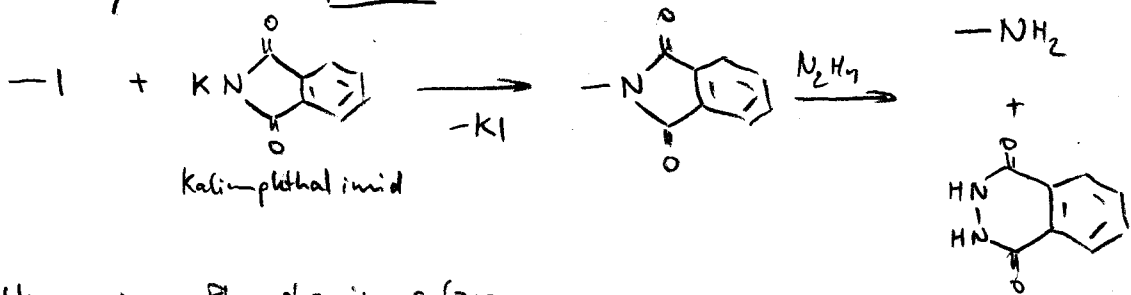
06.11.2013 (2)

Beispiele:

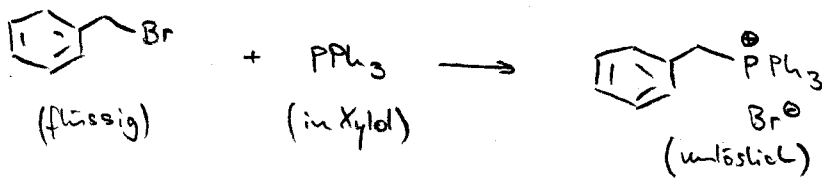
1. Williamson-Ether-Synthese



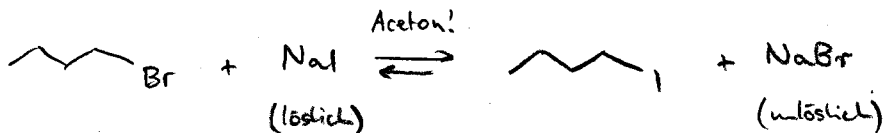
3. Gabriel-Synthese → primäre Amine



4. Bildung eines Phosphoniumsalzes

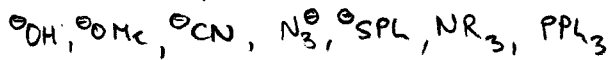


5. Finkelstein-Reaktion (I^- als gutes Nukleophil)



geht auch mit Chloralkanen

Typische Nukleophile → kinetisch, bezogen auf $\text{C}^{\delta+}$



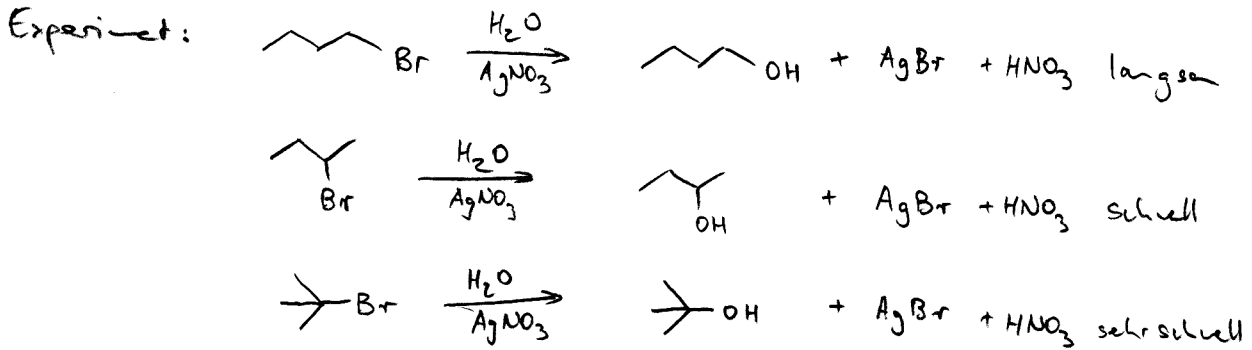
gute Basen → thermodynamisch, bezogen auf H^+
 ausschließlich gute Nukleophile

OC V

06.11.2013 (3)

S_N2 -Reaktionen laufen ab

- am besten mit primäre Halogenalkanen
- auch mit sekundäre Halogenalkanen
- nicht mit tertiäre Halogenalkanen

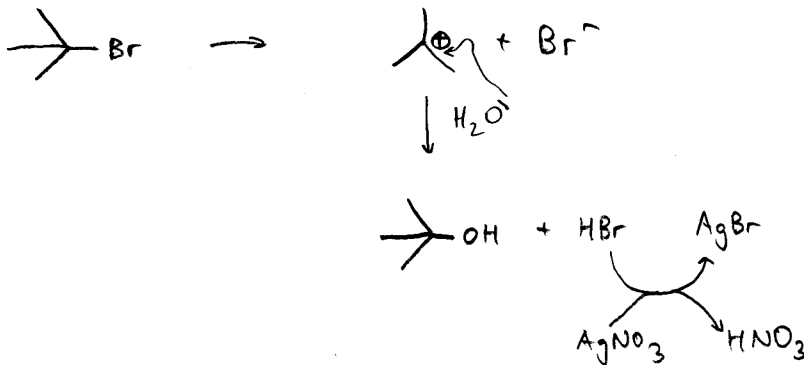


Erklärung?

OC V

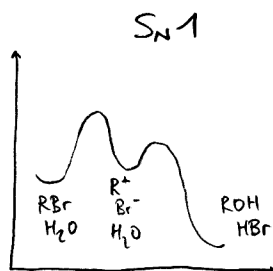
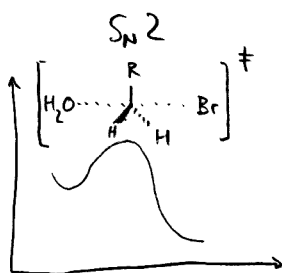
11.11.2013 (1)

Unimolekulare S_N1 -Reaktion bei tertiäre Halogenalkanen



Mechanismus nicht konzertiert, sondern zweistufig.

Kinetik 1. Ordnung: $\frac{dC_{RBr}}{dt} = -k \cdot C_{RBr}$



OC v

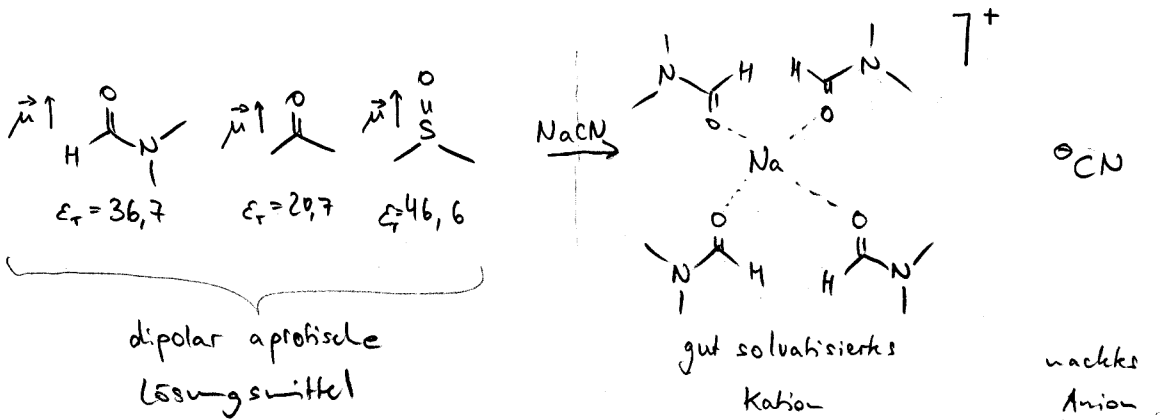
11.11.2013 (2)

S_N2 -Reaktionen sind für alle primären und die meiste sekundäre Halogenalkanen bevorzugt.

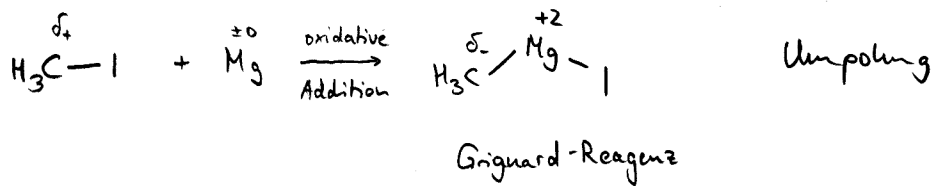
S_N1 -Reaktionen laufen bei allen tertiären Halogenalkanen ab. Die gebildeten Ionen müssen durch ein entsprechendes Lösungsmittel stabilisiert werden.

Lösungsmittel: $S_N2 \rightarrow$ DMF, DMSO, Aceton (hohes ϵ_r)

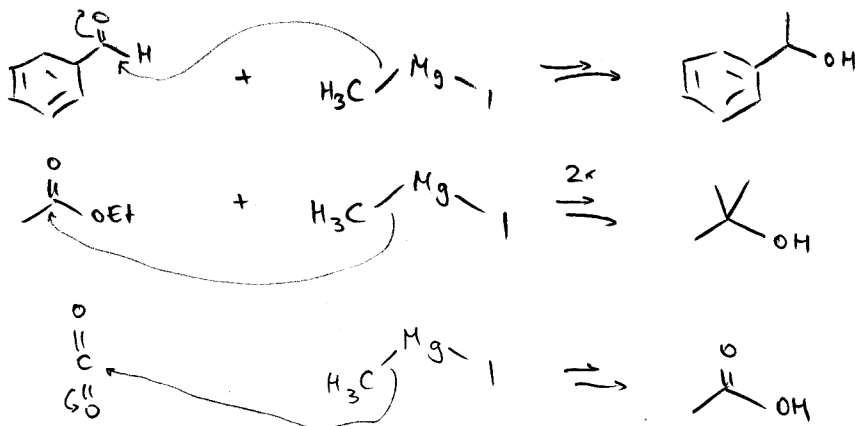
$S_N1 \rightarrow$



Metallorganische Reagenzien



Beispielreaktion



OC v

11.11.2013 (3)

Begriffe : Die Konstitution legt bei gegebener Anzahl und Art der Atome deren gegenseitige Verknüpfung fest (Konnektivität).

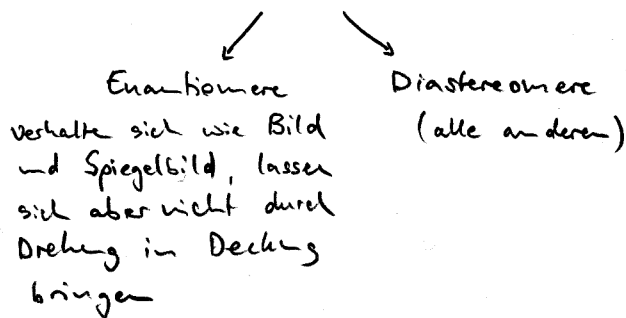
↳ Struktur- und Konstitutionisomere



Die Konfiguration beschreibt bei identischer Konstitution die räumliche Anordnung der Atome

↳ Stereoisomerie und geometrische Isomerie

(räumliche Isomere)



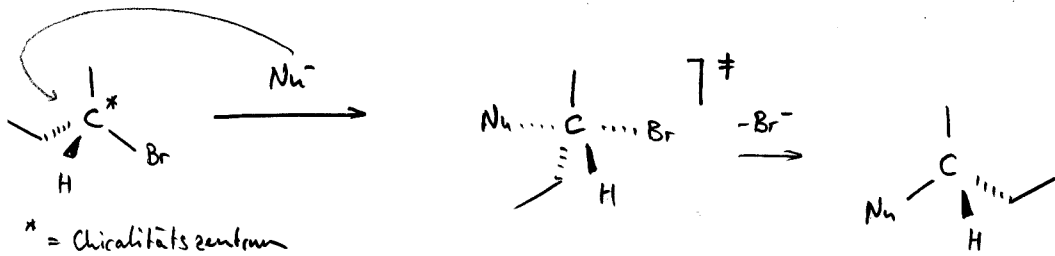
Chiralität ist eine Eigenschaft eines Moleküls, in Form von Bild und nichtkongruenten Spiegelbild vorliegen zu können.

OC V

17.11.2013 (1)

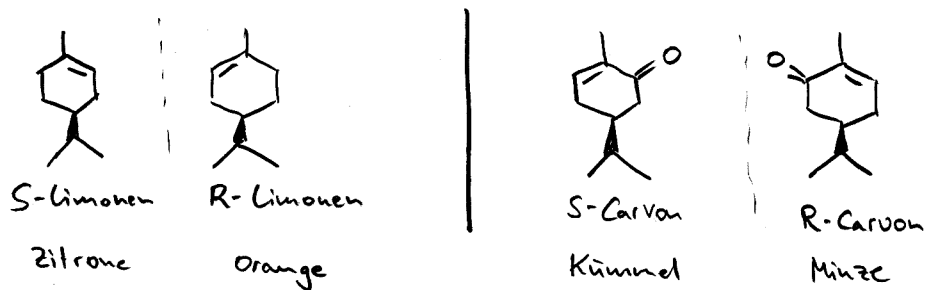
Chiralität tritt auf, wenn es in Molekül ein Chiralitätszentrum gibt.
Die wichtigste Form ist ein Chiralitätszentrum (etwa: asymmetrisch substituertes C-Atom).

Dies ist wichtig in S_N2 -Mechanismen:



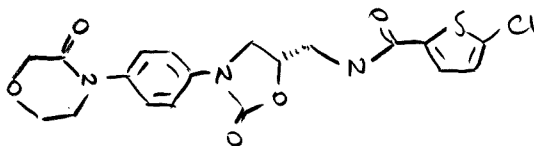
In einer S_N2 -Reaktion kommt es zur Inversion der Konfiguration.
Man nennt diesen Mechanismus Walden-Umkehr (oder auch: Regenschirmmechanismus).

Chirale Naturstoffe mit Chiralitätszentrum



Beide Stoffe haben jeweils völlig identische chemische und physikalische Eigenschaften. Sie unterscheiden sich nur dann, wenn sie sich in einer chiralen Umgebung befinden.

Dies gilt es bei Pharmazentika zu beachten:



(S)-Rivaroxaban

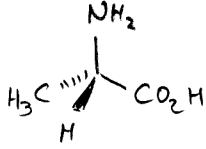
$$IC_{50} = 0,7 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\Leftrightarrow IC_{50} = 2300 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}} \text{ für (R)-Rivaroxaban}$$

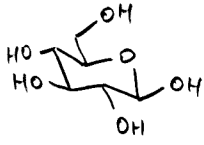
Auch Korkenzieher sind chiral.
Sie enthalten eine Chiralitäts-
schranke

OC V

12.11.2013 (2)



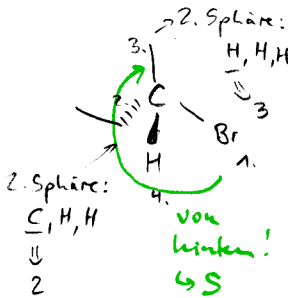
L-Alanin



β -D-Glucose

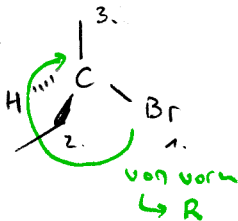
Die Benennung der Stereochemie erfolgt nach der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur (CIP).

Beispiel:



1. Durchnummerierung nach Ordnungszahl.
2. Bei Isotopen gilt die Massenzahl.
3. Bei identischer OZ/MZ in erster Sphäre folgt Betrachtung der zweiten Sphäre.
4. Blickrichtung entlang der C-4.-Bindung.
5. Drehung im Uhrzeigersinn: (R) rectus
gegen Uhrzeigersinn: (S) sinister

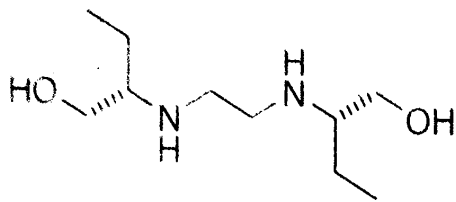
Enantiomer:



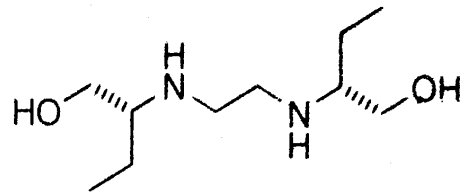
Typische Prioritätenfolge:

- $I > Br > Cl > SO_3H > SH > PPh_2 >$
- $F > OTs > OMe > OH > NMe_2 > NH_2 >$
- $CO_2Et > CO_2H > CHO > CN > Ph >$
- $C\equiv C- > CH_3$

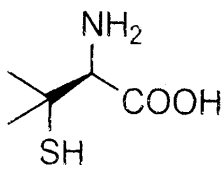
Enantiomere wirken verschieden



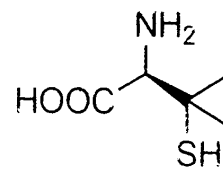
S,S-Ethambutol
(tuberculostatisch)



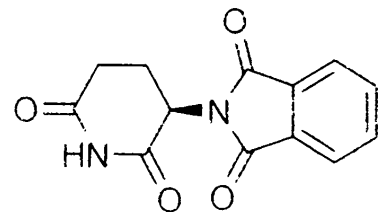
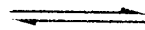
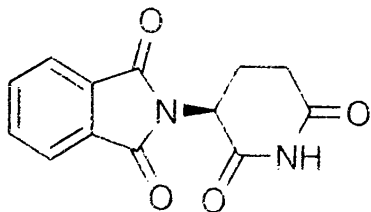
R,R-Ethambutol
(Erblindung)



D-Penicillamin
(antirheumatisch)



L-Penicillamin
(Gewichtsverlust, Tod)

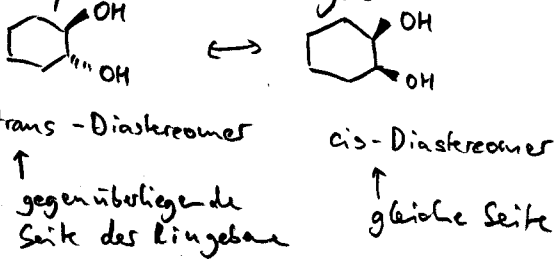


Thalidomid (Contergan^R)
(sedativ, teratogen, Lepra)

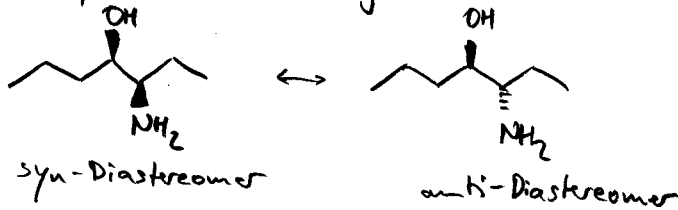
OC V
13.11.2013

Weitere Stereodeskriptoren:

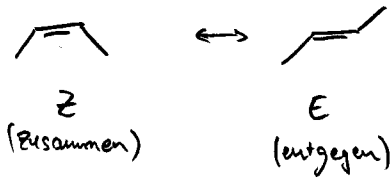
bei cyclische Verbindungen:



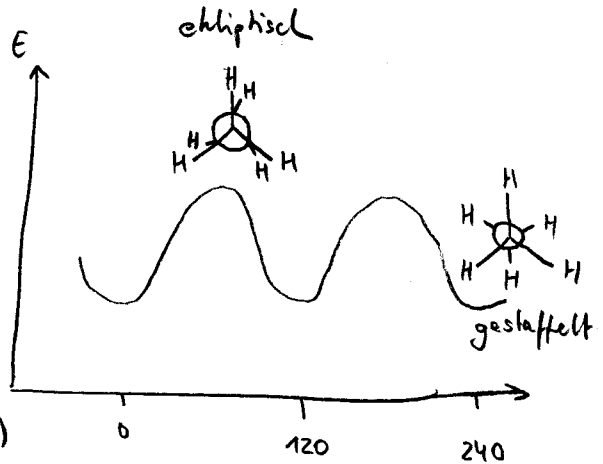
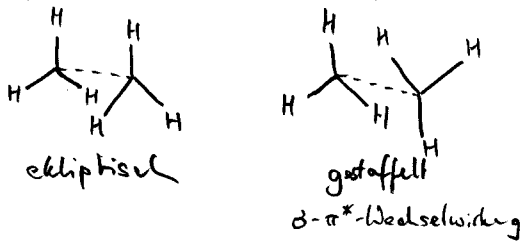
bei acyclische Verbindungen



bei Alkenen

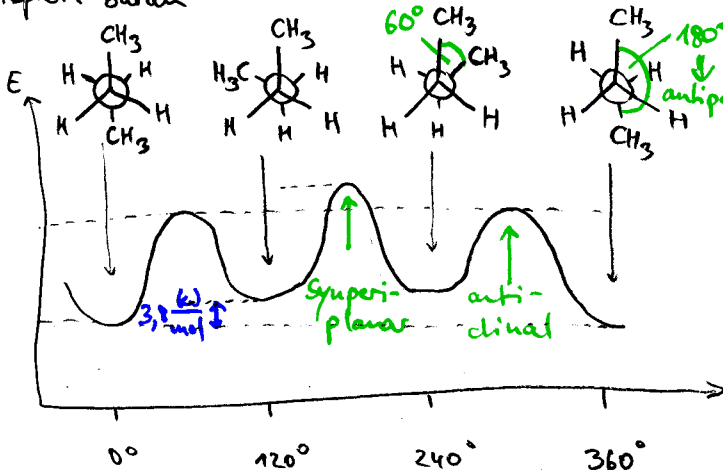


Konformationsanalyse (Beispiel Ethan)



Torsionswinkel: 0° superiplanar
 60° gauche (synclinal)
 120° antichinal
 180° antiperiplanar

Beispiel: Butan



generell:

- gestaffelte Konformationen sind energetisch günstiger als eklipische Konformationen
- antiperiplanare Konformation ist besser als gauche

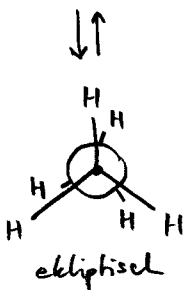
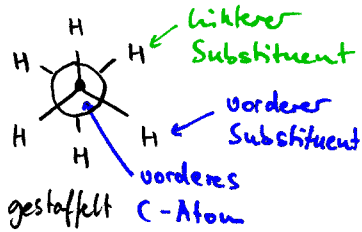
Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

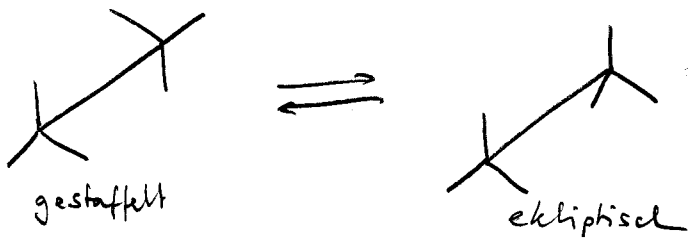
OC ✓
18.11.2013 (1)

Mögliche Projektionen

Newman:

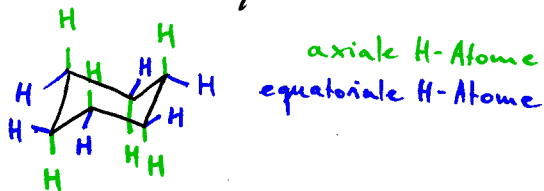


Sägebock:

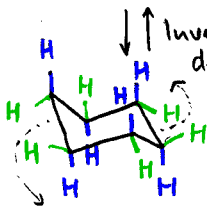


Cyclohexan ist durchgestaffelt
↳ keine Ringspannung
↳ keine ekliptische Spannung

Konformationen des Cyclohexan

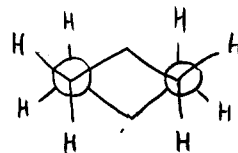


Alle Bindungswinkel sind perfekt tetraedisch.

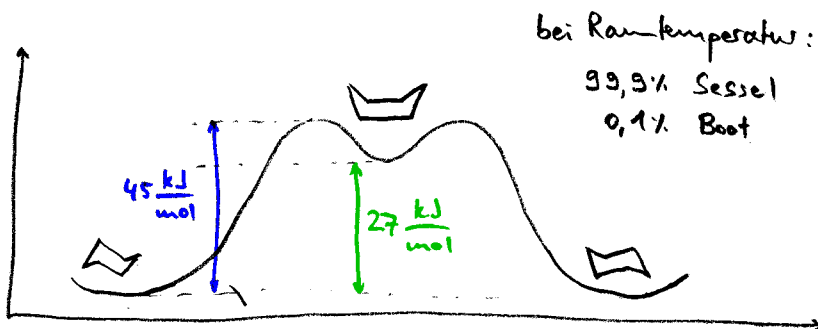


Beim Umklappen des Sessels tauschen axiale und equatoriale H-Atome ihre Position.

Newman von C_6H_{12} :



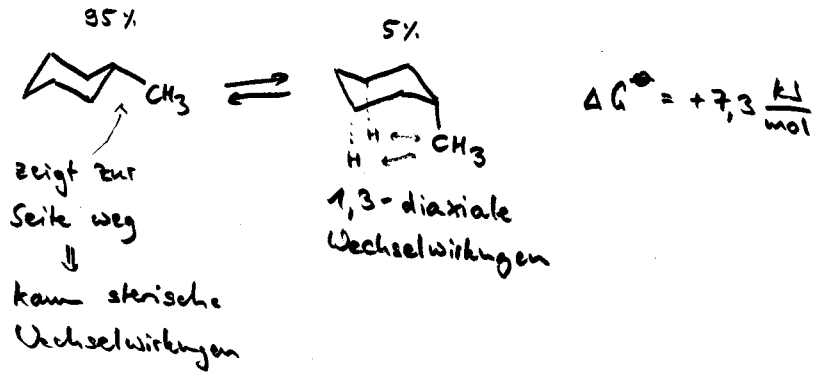
Die Konformation ist durchgestaffelt.



OC v

18.11.2013 (2)

Substituierte Cyclohexane



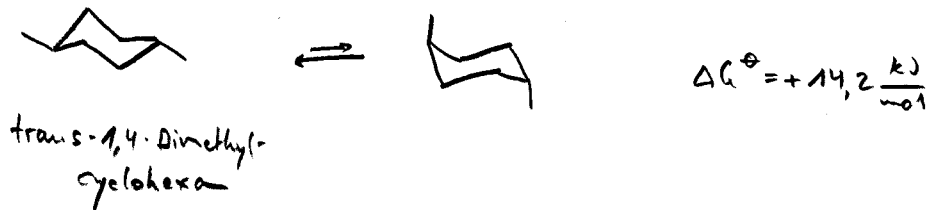
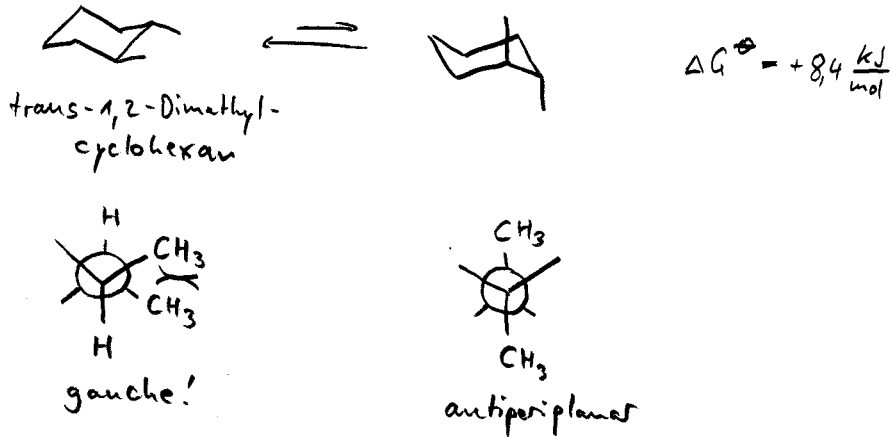
Die Änderung der Gibbs-Energie für den Konformationswechsel ist vom Substituenten abhängig:

Substituent	A-Wert
- Hal	2
- OMe	3
- Me	7,3
- Et	7,3
- iPr	9
- Ph	12
- tBu	21

OC V







19.11.2013 (1)

Fall mehrerer Substituenten an einem Cyclohexan



Fazit: A-Werte können sich additiv verhalten, müssen aber nicht.
Es können zusätzliche sterische Wechselwirkungen auftreten

Anderer Cycloalkane (CH₂)_n:

	Verbrennungsenthalpie	Erwartung	Differenz
 Cyclopropan	$-2093 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$-1977 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	116
 Cyclobutan	$-2746 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$-2636 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	110
 Cyclopentan	$-3322 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$-3295 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	27
 Cyclohexan	$-3954 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$-3954 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0
 Cyclohepta	$-4640 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$-4613 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	27
 Cyclooctan	$-5314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$-5272 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	42

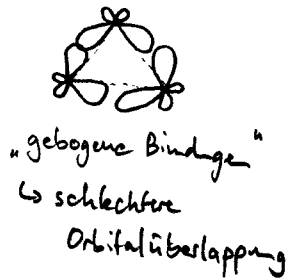
} Ringspannung

OC v

19.11.2013 (2)

Ursachen für Ringspannung:

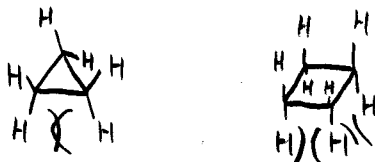
1. Deformation des Bindungswinkels (Baeyer-Spannung)



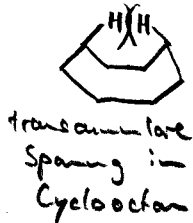
Bindungsenergie einer
C-C-Bindung im
Cyclopropan:

$$+270 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \leftrightarrow +350 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ im Alkan}$$

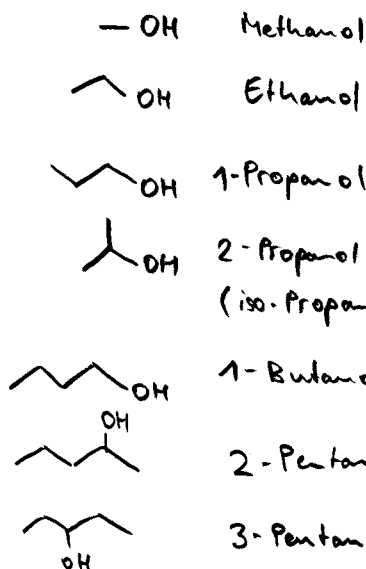
2. Eklipische Spannung



3. Transannulare Spannung
↳ bei größeren Ringen



Alkohole Alk-OH funktionelle Gruppe \rightarrow Alkanol



Nomenklatur:

- längste Kette aufsuchen
- C-Atom mit OH-Gruppe soll eine möglichst niedrige Zahl haben

primäre Alkohole: noch zwei H-Atome am C-Atom mit OH-Gruppe

sekundäre Alkohole: noch ein H-Atom

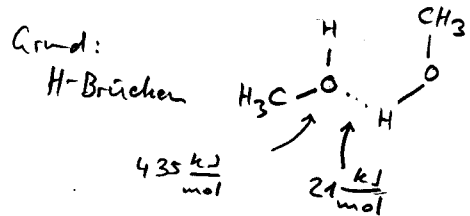
tertiäre Alkohole: keine H-Atome am C-Atom mit OH-Gruppe

OC v

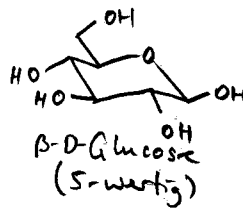
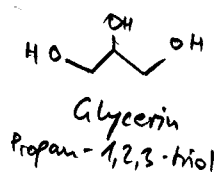
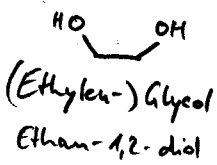
25.11.2013 (1)

Physikalische Eigenschaften von Alkoholen

	CH ₄	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Siedepunkt	-162°C	65°C	78°C



Mehrwertige Alkohole



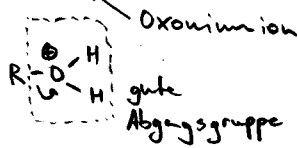
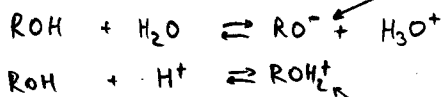
Alkohole sind brennbar

- Methanol: Flammpunkt 11°C
blaue Flamme
- Ethanol: Flammpunkt 8°C
gelbe Flamme
- Octanol: Flammpunkt 81°C
gelbe Flamme

Mischbarkeit mit Wasser

- Methanol: unbegrenzt
 - Ethanol: unbegrenzt
 - Propanol: unbegrenzt
 - 1-Butanol: begrenzt
 - 1-Pentanol: begrenzt
- 1 Phase (Methanol, Ethanol, Propanol)
2 Phasen (1-Butanol, 1-Pentanol)

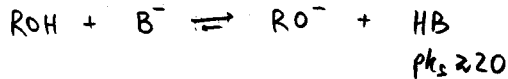
Alkohole sind polar und protisch:



	pK _s
MeOH	15,5
EtOH	15,9
iPrOH	17,1
tBuOH	18,0
ROH	15...19

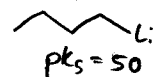
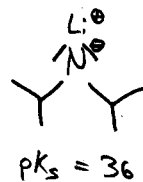
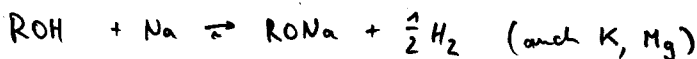
Bildung von Alkoholaten

• qualitativer Umsatz mit starken Basen



B⁻ = (KO⁺Bu), LDA, BuLi

• qualitativer Umsatz mit unedlen Metallen

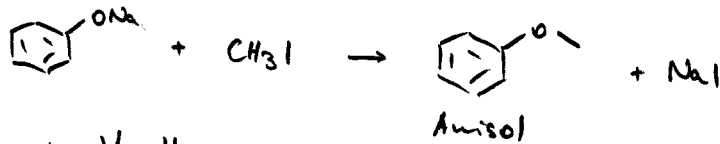


OC v

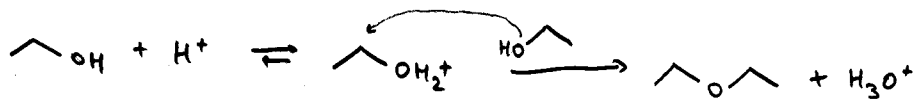
25.11.2013 (2)

Reaktionen von Alkoholen

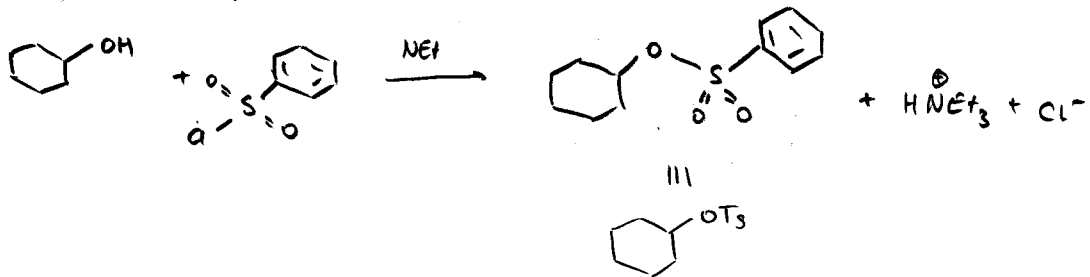
- Williamson-Ether-Synthese



- säurekatalysierte Veretherung



- Bildung von Tosylate

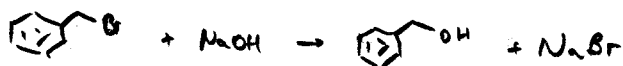


OC v

26.11.2013 (1)

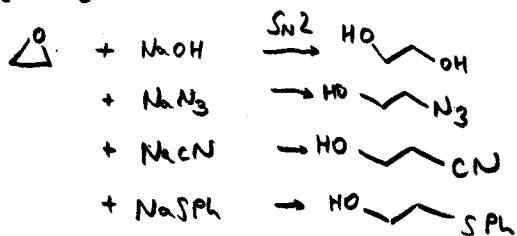
Synthese von Alkoholen

- S_N2-Reaktionen von Halogenalkanen

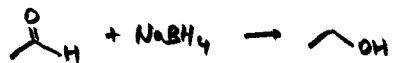


- S_N1-Reaktionen von tertiären Halogenalkanen

- Ringöffnung von Epoxiden



- Reduktion von Carbonylverbindungen

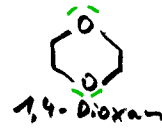
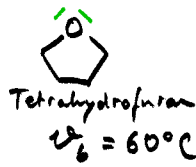
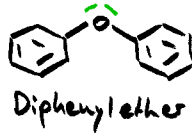
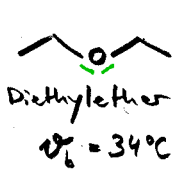


OC v

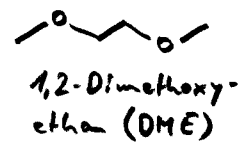
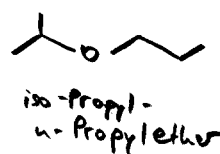
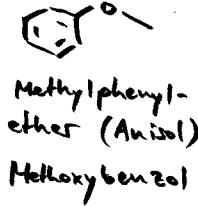
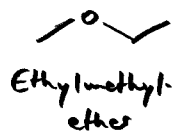
26.11.2013 (2)

Ether

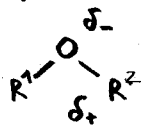
Beispiel:



Nomenklatur:



Physikalische Eigenschaften



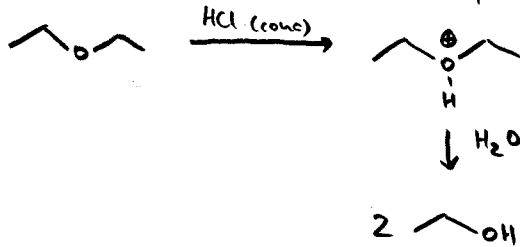
- permanentes Dipolmoment
- keine H-Brücken
- Siedepunkte im mittleren Bereich

Beliebte Lösungsmittel

Et_2O , THF, DME, Dioxan

- gute Lösungseigenschaften
- geeignete Siedepunkte
- reaktionsträger gegenüber den meisten Reagenzien

Ether kann mit konzentrierter Säure protoniert werden



Extraktion von I_2 aus H_2O
mit $\text{Et}_2\text{O} \rightarrow$ gelbe Et_2O -Phase

Ether + Sudanrot \Rightarrow rot

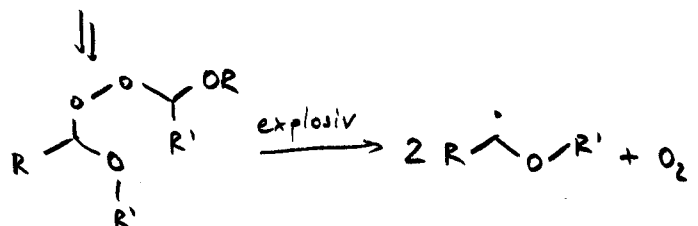
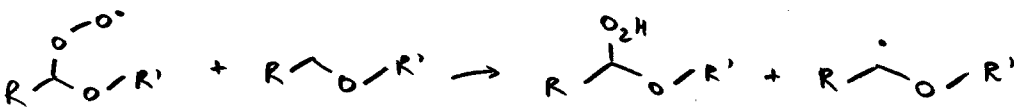
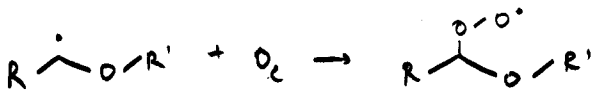
+ HCl \Rightarrow 2-Phasengemisch

Ether-Phase: rot

HCl-Phase: blau

+ $\Delta t \Rightarrow$ 1-Phasengemisch: violett

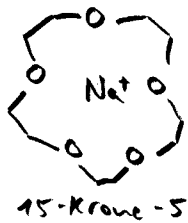
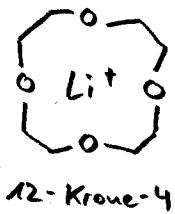
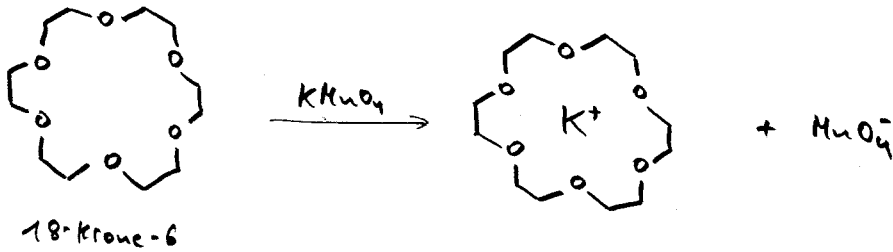
Ether bilden explosive Peroxide



OC V

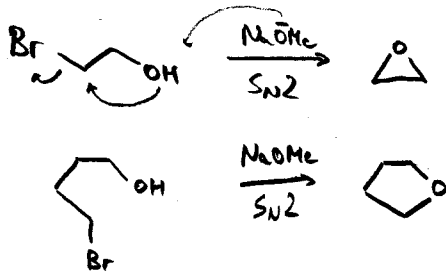
26.11.2013

Kronenether

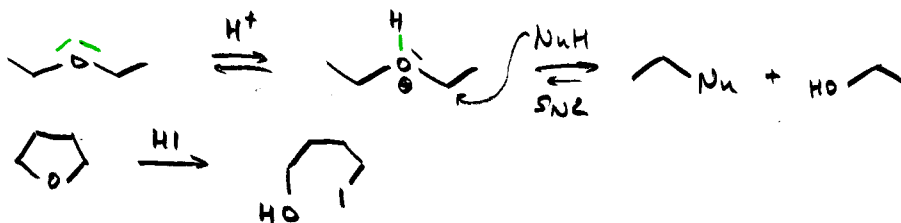


Synthese von Ethern:

- Williamson - Ether - Synthese (auch für cyclische Ether)
- saure katalysierte Veretherung



Ether werden durch Säuren gespalten

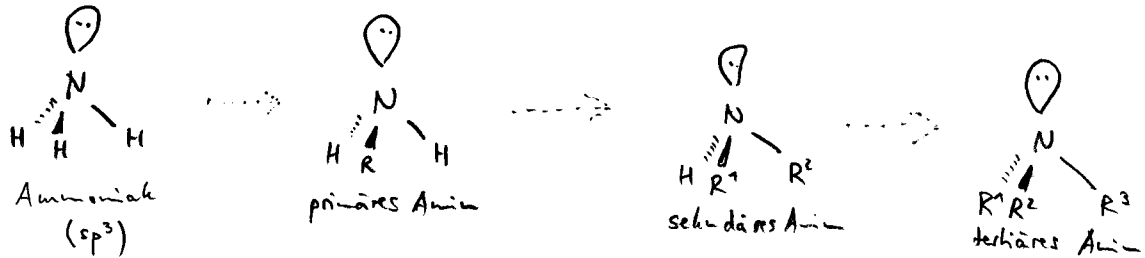


OC V

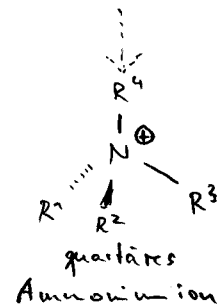
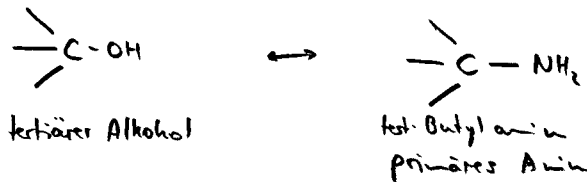
27.11.2013 (1)

Amine

- Verwandte des Ammoniaks

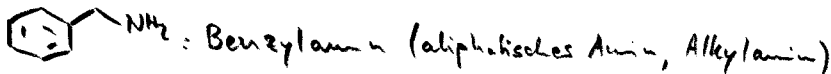
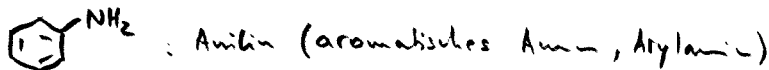
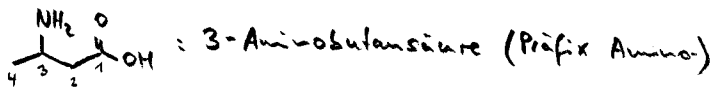


Unterschiede zu den Alkoholen in der Nomenklatur

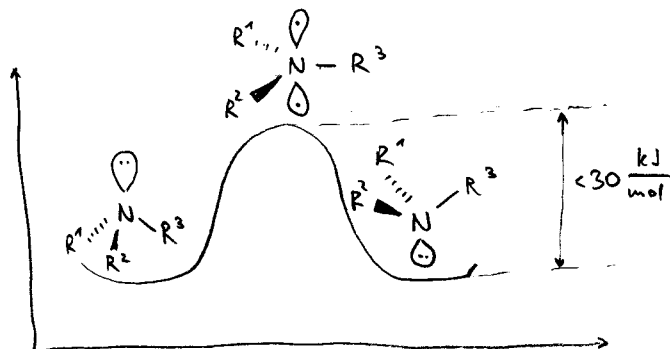


Nomenklatur des Amine

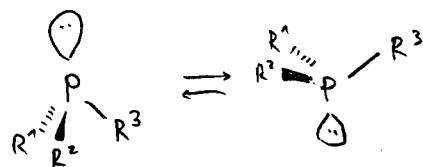
$-NH_2$: Methylamin (Suffix -amin)



Sekundäre und tertiäre Amine sowie quartäre Ammoniumionen können Enantiomere bilden. Sekundäre und tertiäre Amine unterliegen jedoch einer schnellen pyramidalen Inversion:



Bei Phosphanen



$$E_A > 100 \frac{kJ}{mol}$$

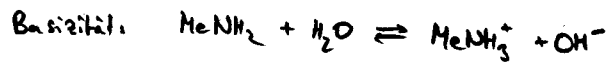
enantiomere sind darstellbar

OC v
27.11.2013 (2)

Amine
- Physikalische Eigenschaften

Siedepunkte	H-Brückenstärke
CH ₄ -161°C	↓
NH ₃ -33°C	
H ₂ O 100°C	

Säure-Base-Verhalten



$$10^{-\text{p}K_B} = K_B = \frac{a(\text{MeNH}_3^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{MeNH}_2)}$$

$\text{pOH} \approx \frac{1}{2} \text{p}K_B$		$\text{p}K_B$
↓ $\text{pH} \approx 12,3$ ↳ alkalische Reaktion	MeNH ₂	3,4
	Me ₂ NH	3,4
	Me ₃ N	4,3
	NH ₃	4,7
	PhNH ₂	9,4

$K_B \approx 10^{-4}$ für Alkylamine
 $\Rightarrow \text{pH} \approx 9,3$

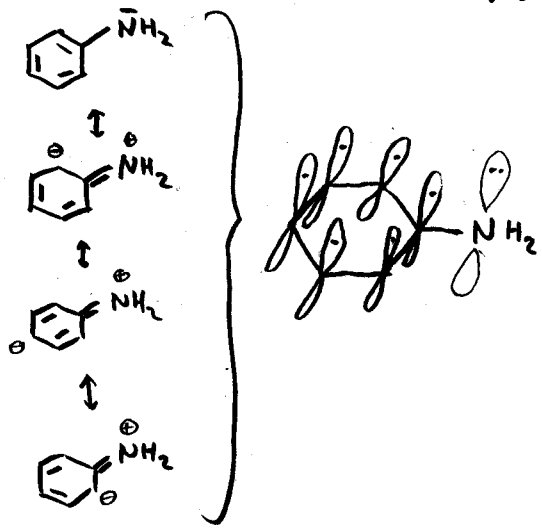
Schlussfolgerung:

Aromatische Amine reagieren (in Wasser) wesentlich weniger alkalisch als aliphatische.

Anilin reagiert dagegen kaum basisch
↳ keine Färbung von Phenolphthalein

Methylamin fällt aus FeCl₃-Lösung Fe(OH)₃
Anilin fällt kein Fe(OH)₃

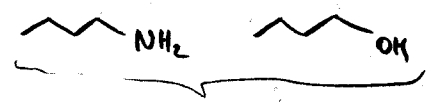
Ursache: Delokalisation durch Konjugation



Löslichkeit von Aminen:

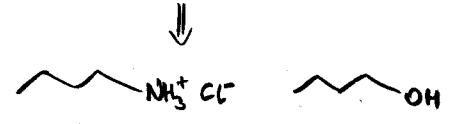
- gut in den meisten organischen Lösungsmitteln
- in sauren Milieus auch in wässriger Medien

Trennung ähnlicher Verbindungen



Vorliegend in Et₂O

Trennung durch Zugabe von 1% HCl



in H₂O

in Et₂O

NaOH

↓ Verdampfen

NaCl
in H₂O

CCCCN
rein

CCCCO
rein

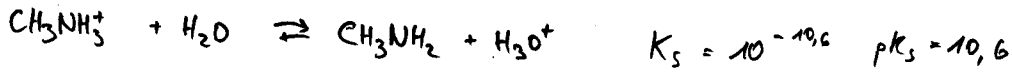
Säure-Base-Waschung

OC v

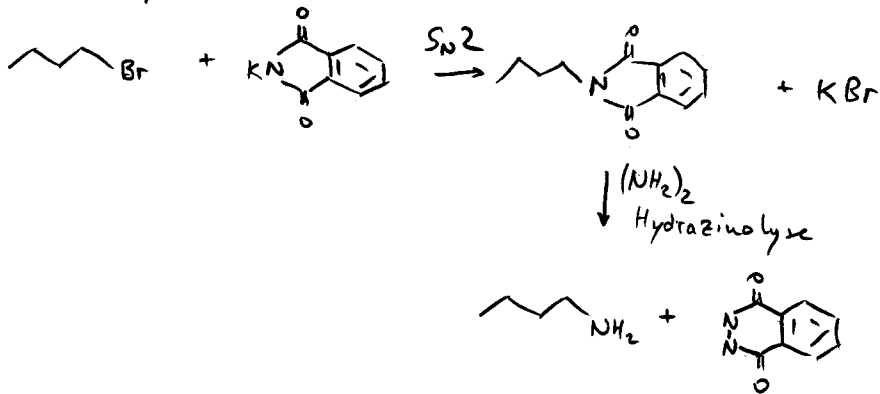
08.12.2013

Dr. M. Boomhoff

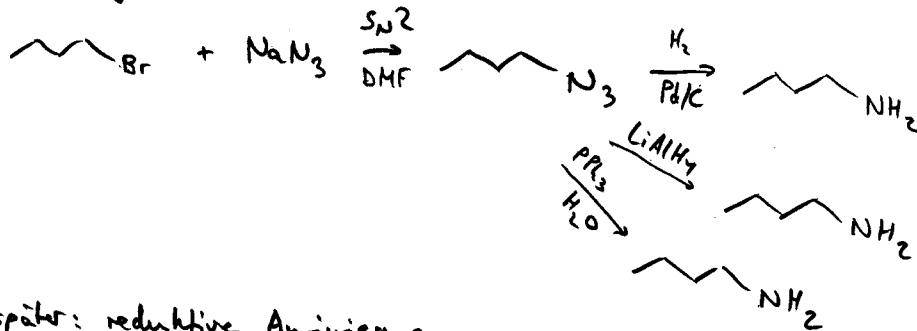
Ammoniumsalze reagieren sauer.



Synthesen: • Gabriel-Synthese für primäre Amine

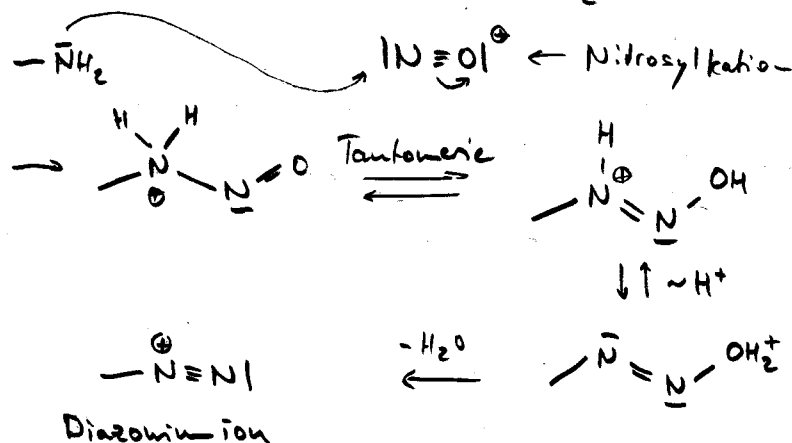
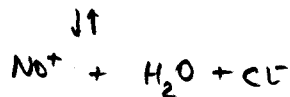
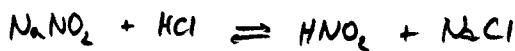


• Herstellung aus Azide



• später: reduktive Aminierung aus Carbonylverbindungen

Reaktionen der Amine: mit salpetriger Säure

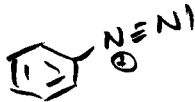


OC v

03.12.2013 (2)

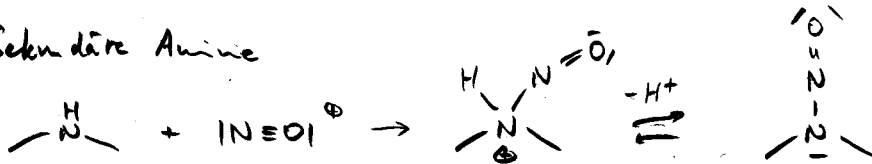
Dr. H. Bockhoff

Aliphatische Diazoniumsalze sind sehr instabil und zerfallen bereits bei niedrigeren Temperaturen explosiv. Stabiler sind aromatische Diazoniumsalze, die bis etwa 0°C stabil sind.



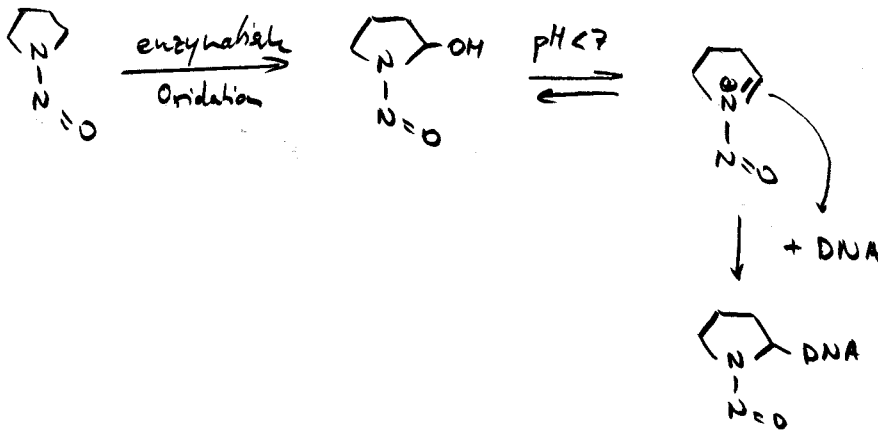
π - p_z -Konjugation

Sekundäre Amine

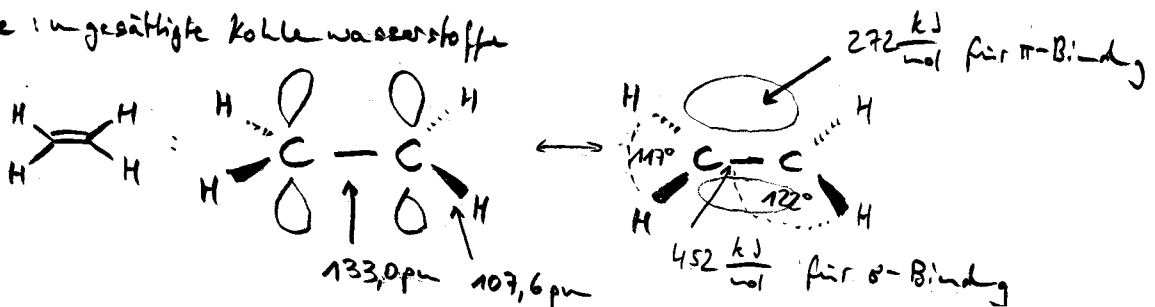


N-Nitrosamin
(krebserregend, da es die DNA alkyliert)

Vermutlicher Mechanismus der DNA-Alkylierung

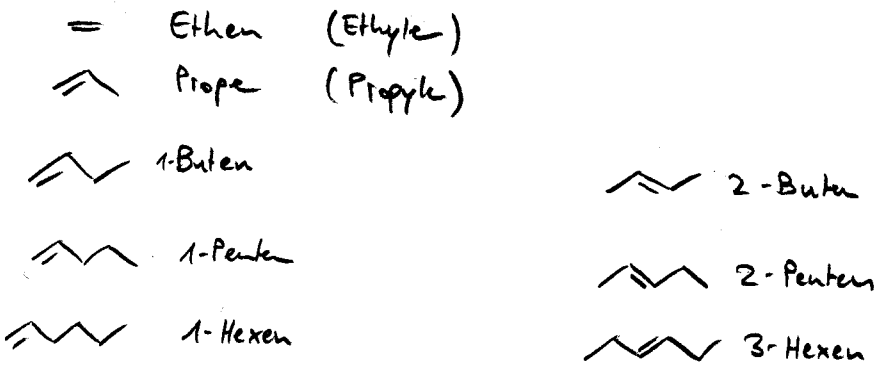


Alkene: ungesättigte Kohlenwasserstoffe

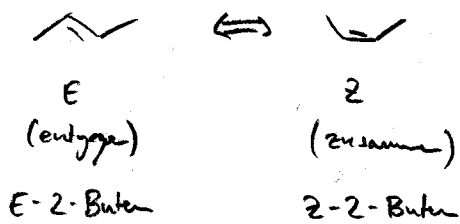


OC v
 03.12.2013 (3)
 Dr. M. Boo-Loff

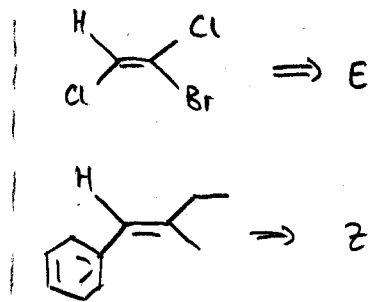
Nomenklatur: längste Kette mit Doppelbindung entscheidet



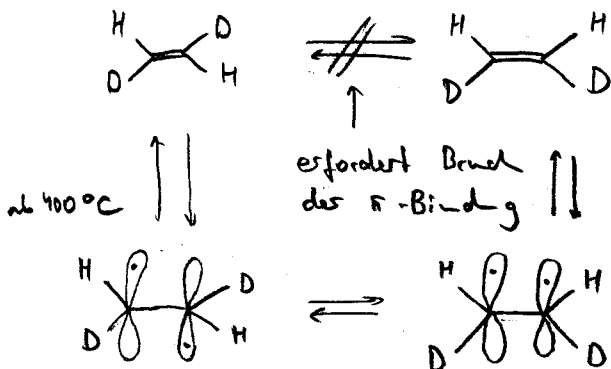
Stereoisomere



Priorität nach CIP
 höchste Priorität auf derselben Seite: Z
 verschiedene Seiten: E



Alkene sind (unter normalen Laborbedingungen) konfigurationsstabil.



Die meisten Alkene sind bis 300°C stabil. Einige Ausnahmen, die unter normalen Bedingungen bereits Radikale bilden, isomerisieren auch bei Raumtemperatur.

OC v

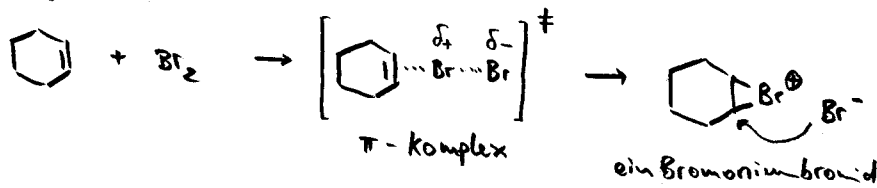
04.12.2013 (1)

Dr. M. Boon-Loff

Reaktionen von Alkenen

Alkene sind elektronenreich und reagieren mit zahlreichen Elektrophilen

• Halogenaddition

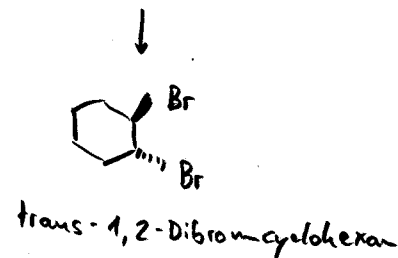


$$\Delta_r H^\ominus = -105 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

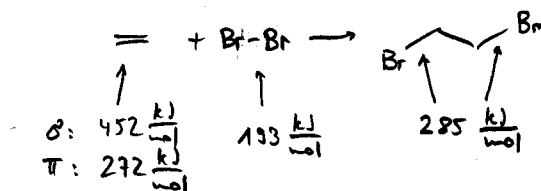
- Mechanismus ist stereospezifisch

Bromonium: syn-stereospezifisch

Ringöffnung: anti-stereospezifisch



Thermodynamische Betrachtung:



$$\Delta_r H^\ominus = +272 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 193 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2 \cdot 285 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -105 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Analoges gilt für die Chlorierung:

$$\Delta_r H^\ominus = +272 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 243 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2 \cdot 335 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -155 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

und die Iodierung:

$$\Delta_r H^\ominus = +272 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 151 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2 \cdot 239 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -55 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

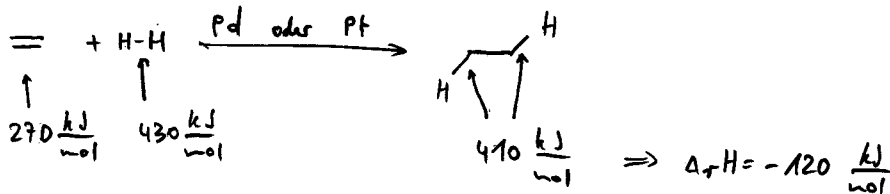
Triebkraft ist die Bildung zweier starker σ -Bindungen aus einer schwachen π -Bindung (und einer schwachen σ -Bindung).

OC v

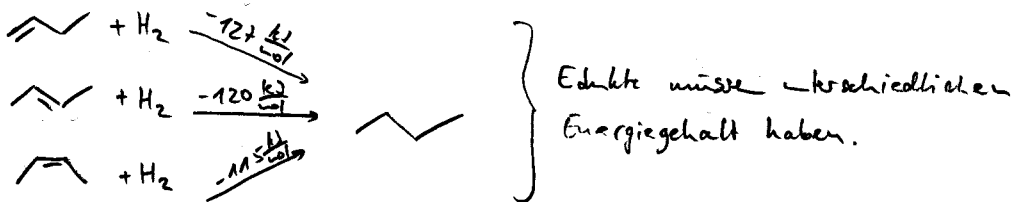
04.12.2013 (2)

Dr. M. Boomhoff

Hydrierung



Die Hydrierwärme ist jedoch von der exakten Struktur des Alkens abhängig.

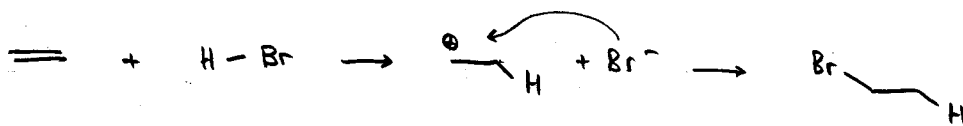


- Alkene sind umso stabiler je h\u00f6her der Substitutionsgrad (wegen Hyperkonjugation)
↳ 2-Buten stabiler als 1-Buten

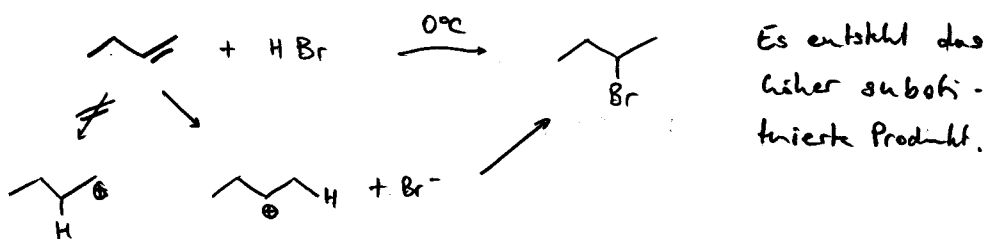
- Alkene, in denen die sterisch anspruchsvollen Substituenten auf gegen\u00fcberliegenden Seiten stehen, sind stabiler.

↳ E-2-Buten stabiler als Z-2-Buten

Electrophile Addition von HX



Bei unsymmetrischen Alkenen gilt die Markownikow-Regel:



Der Mechanismus ist nicht stereospezifisch.

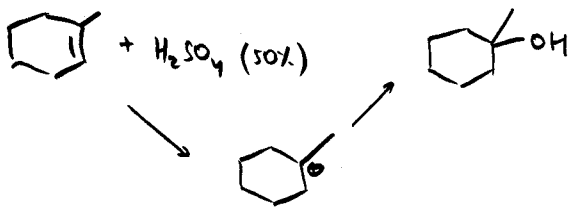
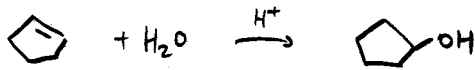
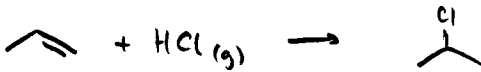
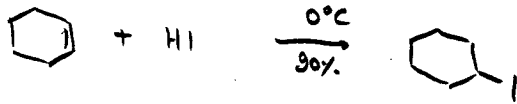
OC v

04.12.2013 (3)

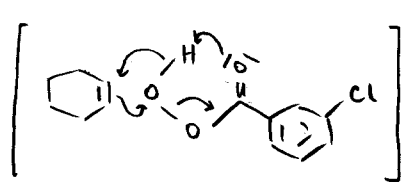
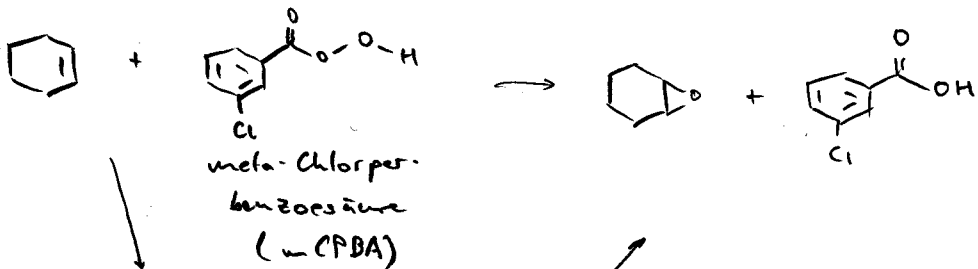
Dr. M. Boomhoff

• Electrophile HX-Addition (fortgesetzt)

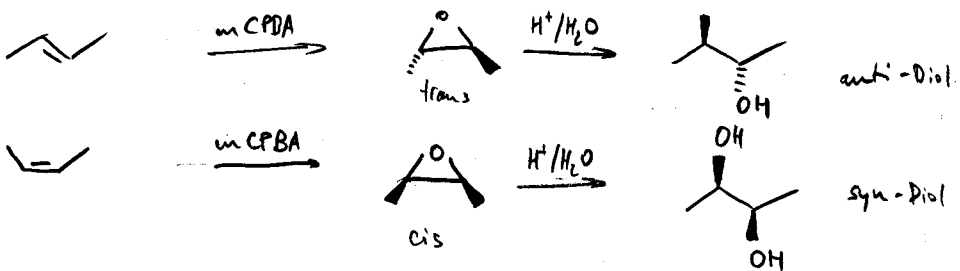
Weitere Additionen:



• Oxidation mit Persäure



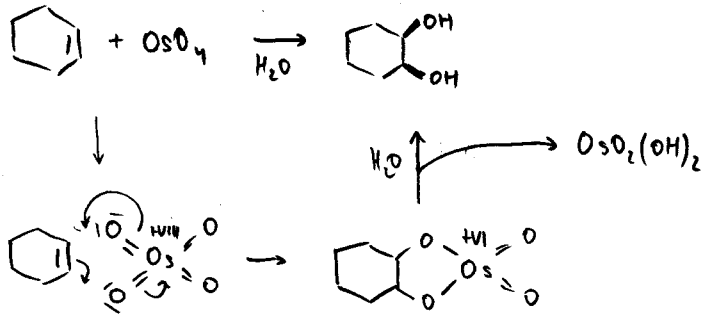
Die Reaktion ist syn-stereospezifisch.



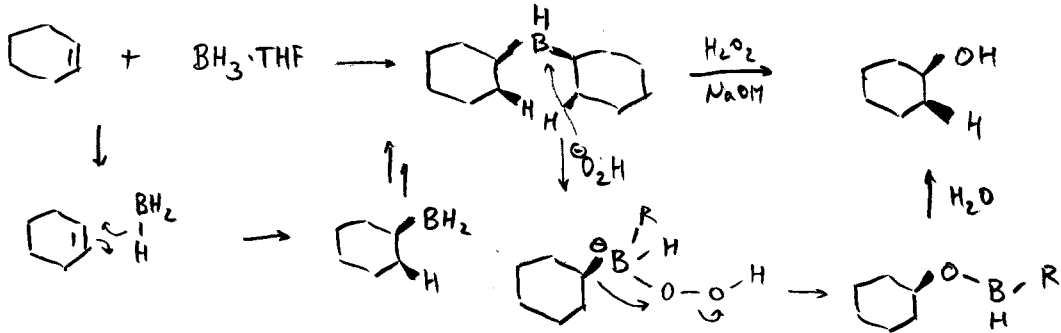
OC U

2013-12-09(1) Korrektur: $E(C-C-\sigma\text{-Bindung}) = 350 \frac{kJ}{mol}$ (nicht $450 \frac{kJ}{mol}$)
Boo-hoff

• syn-Dihydroxylierung mit OsO_4 oder $KMnO_4$

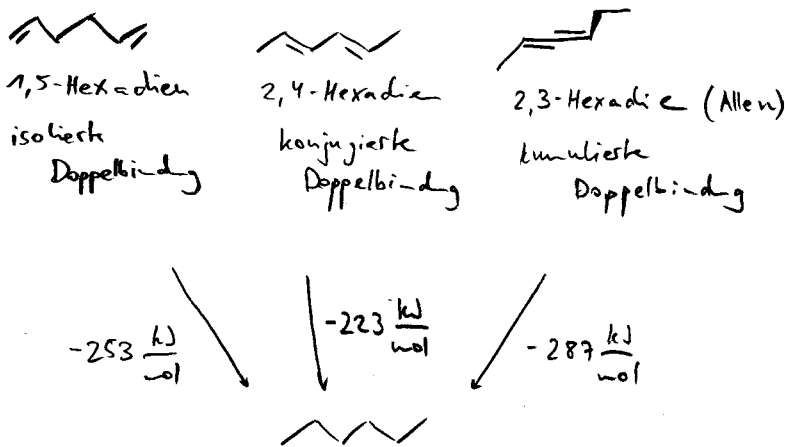


• Hydroborierung:



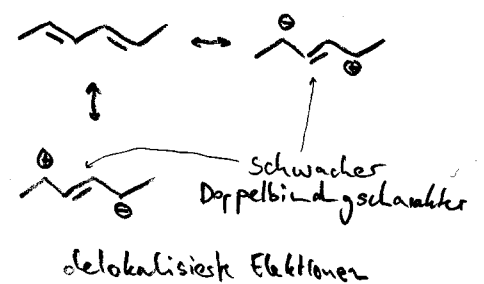
→ Retention der cis-Konfiguration
→ anti-Markownikow

Verbindungen mit zwei Doppelbindungen

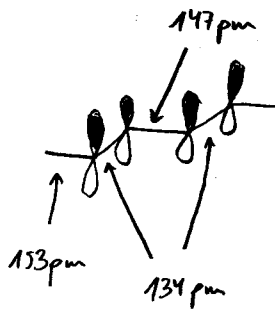


Warum sind konjugierte Diene stabiler als isolierte Diene?

↳ Überlappung der π -Systeme (Konjugation)



MO-Schema:



LCAO:

ψ_4		3 Knoten	—
ψ_3		2 Knoten	—
ψ_2		1 Knoten	$\uparrow\downarrow$
ψ_1		0 Knoten	$\uparrow\downarrow$

Grundzustand

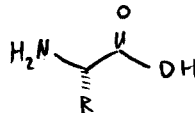
Polymere sind Substanzen, deren Moleküle durch vielfache Wiederholung identischer Einheiten (Monomereinheiten) charakterisiert sind.

Oligomere haben eine geringe Anzahl an Einheiten.

Monomere sind die polymerisierbaren Einheiten (Grundbaustein).

Natürliche Polymere:

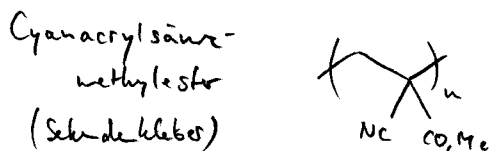
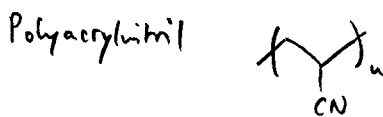
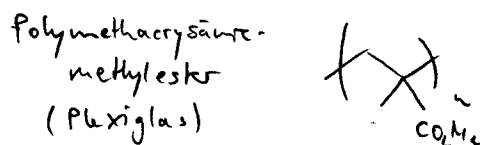
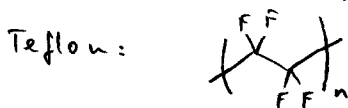
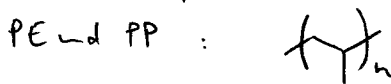
- Proteine: Polypeptide aus Aminosäure-Monomere mit verschiedene Substituenten in α -Stellung



- Kohlenhydrate: Polysaccharide aus Monosaccharid-Monomere verknüpft als Halbacetale von Polyhydroxyaldehyde

Stärke: α -1,4-glycosidische Bindung }
 Cellulose: β -1,4-glycosidische Bindung }
 Glucose-Monomere

Künstliche Polymere:



OC V

2013-12-09(3)

Boo-hoff

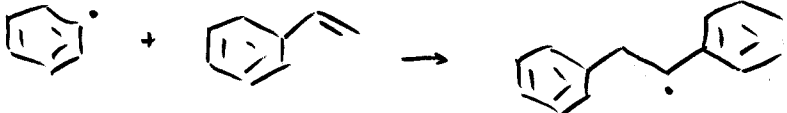
Polymerisationsprozesse:

• radikalisch:

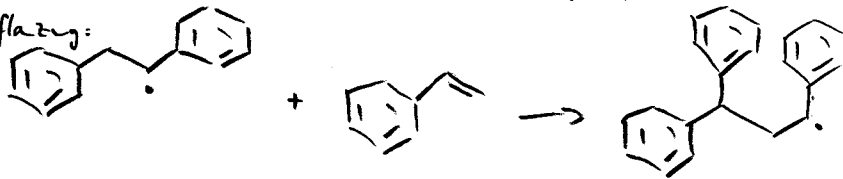
Startradikale:



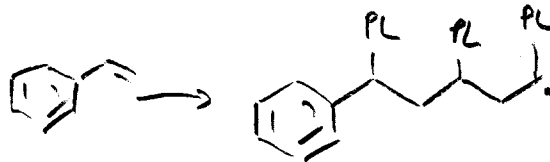
Start:



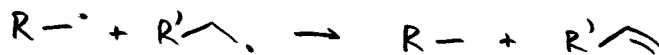
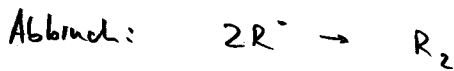
Fortpflanzung:



Wachstum:

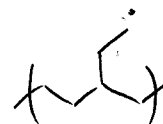
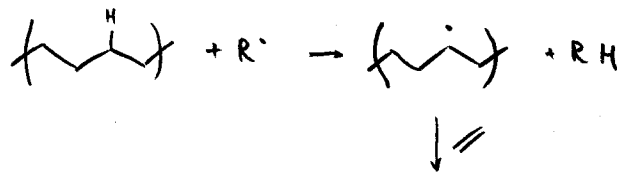


⇒ Polymer



2013-12-10(a) Technische Verfahren: • Drücke von 1000... 1500 bar

- LDPE durch Kettenverzweigung
 - ↳ normalerweise lineares Wachstum vorgegeben durch Reaktionsmechanismus
 - ↳ manchmal Abstraktion von H[•] aus fertiger Kette durch Kettensradikal:



⇒ verzweigtes Polymer

- HDPE (Ziegler-PE) ist hochlinear
 - ↳ höhere Dichte

Einteilung von Kunststoffen

- Thermoplaste:
 - linear
 - schmelzbar
 - leicht verarbeitbar über T_m
 - behalt ihre Form unterhalb T_m
 - bei erneut Erwärmen wieder verarbeitbar
 → PE, PP, PS

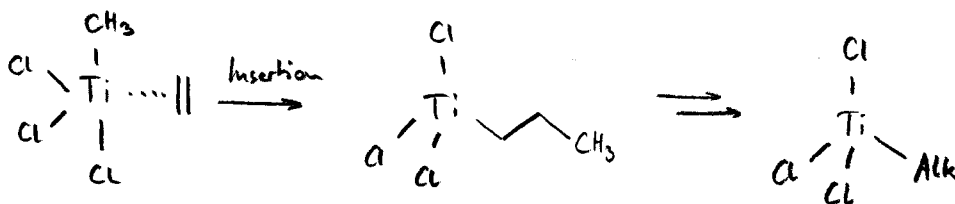
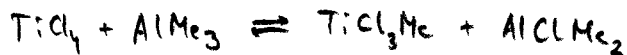
- Duroplaste:
 - linear
 - werden nach dem Auftragen quervernetzt
 - ↳ irreversible kovalente Bindungen
 - danach nicht mehr verformbar
 → Klebstoffe, Harze

- Elastomere:
 - weitmaschig quervernetzt
 - verformbar unter Druck
 - gehen wieder in den Ausgangszustand zurück, sobald kein Druck mehr ausgeübt wird

Metallkatalysierte Polymerisation

K. Ziegler und G. Natta (Nobelpreis 1963)

Mischkatalysator aus $TiCl_4$ und $AlMe_3$



- Kettenwachstum erfolgt an Ti
 - Insertion von \equiv in Ti-C-Bindung
 - Abbruch durch H_2
- } Ziegler-Natta-Verfahren
 } Müllheimer Niederdruckverfahren, 1 bar
 } HDPE → absolut linear

OC V

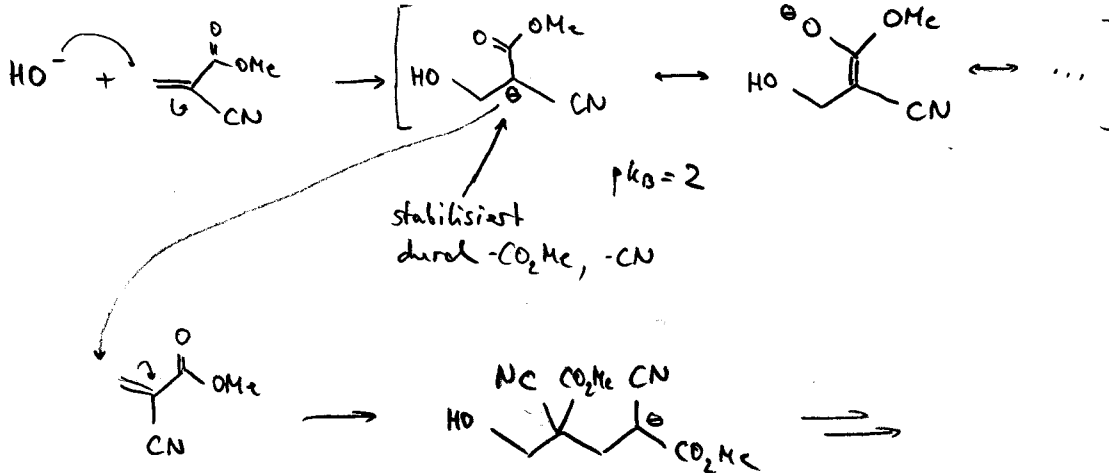
2013-12-10 (3)

Boo-Heft

Anionische Polymerisation

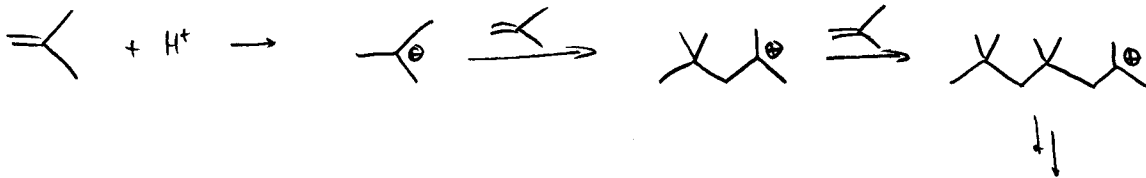
- Initiation durch starke Basen/Nucleophile
↳ Hydrid, Alkoxide

- nur mit elektronenarmen Alkenen



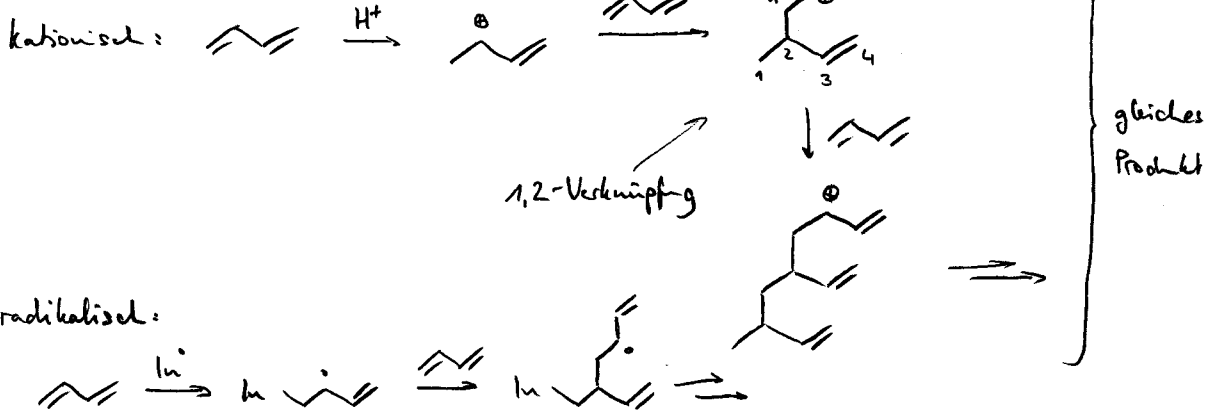
Kationische Polymerisation

- Initiation durch Säure
- nur mit elektronenreichen Alkenen



Polymerisation konjugierter Diene

↳ enthält weiterhin $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen



OC v

2013-12-17 (1)

Boonhoff

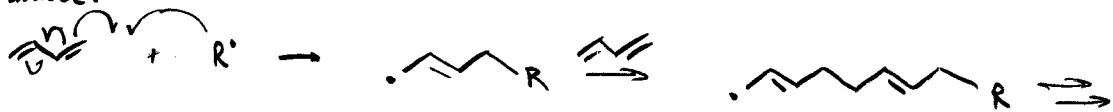
Quervernetzung von Polymeren konjugierter Diene



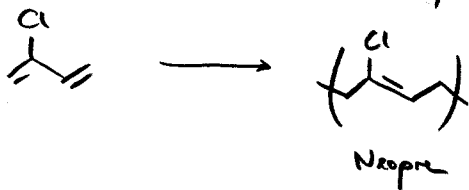
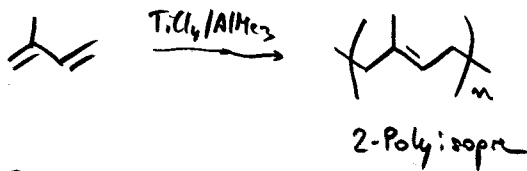
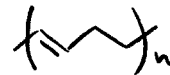
- Bildung eines vernetzten Polymers
- fördert die Elastizität \Rightarrow Elastomere

1,4-Verknüpfung von Butadien:

• radikalisch:

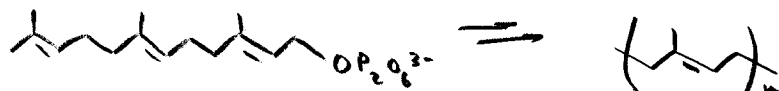
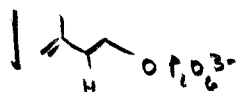
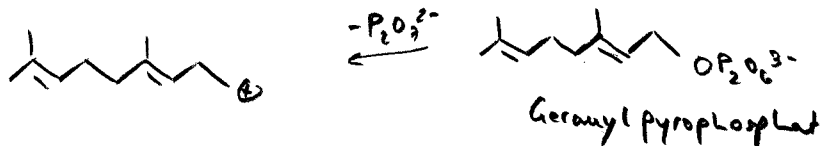
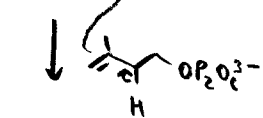
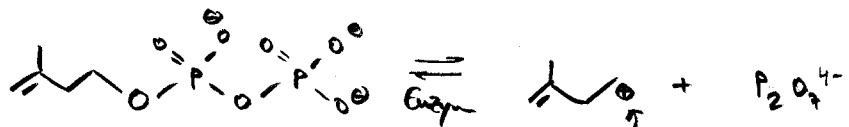


• Ziegler-Natta:



Naturkautschuk

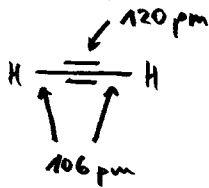
Monomer:



Formesyl pyrophosphat

Polyisopren

(Naturkautschuk)



- sp-Hybridisierung an C
- 2π - Bindungen
- Bindung

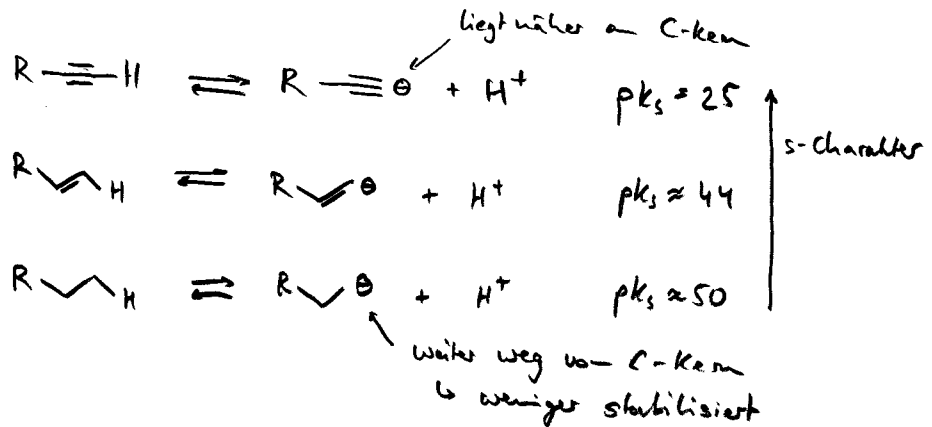
Die C≡C - Bindung ist stark

Ethin:	962 $\frac{kJ}{mol}$	} Dissociationsenergie der C-C-Bindungen
Ethen:	724 $\frac{kJ}{mol}$	
Ethan:	350 $\frac{kJ}{mol}$	

$= (452 + 272) \frac{kJ}{mol}$

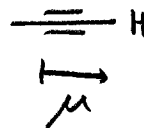
C-H-Bindung im Ethin: 536 $\frac{kJ}{mol}$

Aufgrund des höheren s-Charakters ist das terminale H-Atom stärker CH-acid



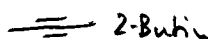
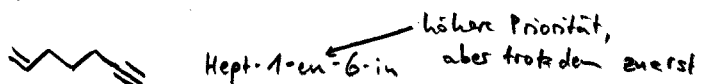
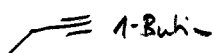
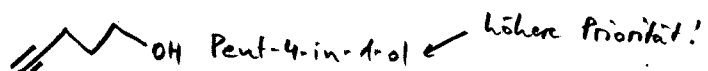
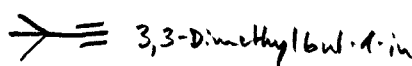
Physikalische Eigenschaften der Alkine

- unpolar
- niedrigsiedend
- schwaches Dipolmoment (in nicht inversionssymmetrischen)



Nomenklatur

Endung -in



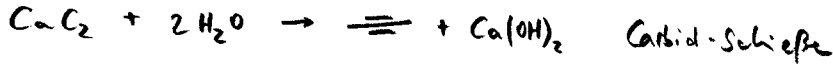
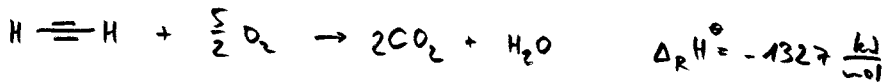
OCV

2013-12-17 (3)

- Reaktionen von Alkinen

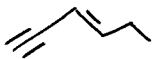
Boonhoff

Alkine sind sehr energiereiche Verbindungen



OCV

2013-12-16 (1)

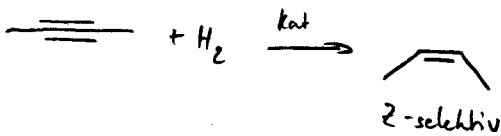


Hex-3-en-1-in



Oct-1-en-6-in

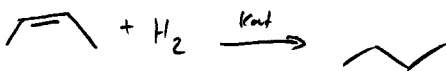
• Alkine können auch hydriert werden.



$$\Delta_r H^\ominus = -175 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

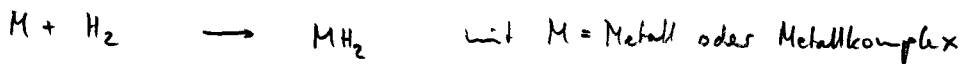
Katalysatoren:

Pd/C, Pt, Ni, RL



$$\Delta_r H^\ominus = -137 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Mechanismus:

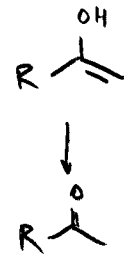
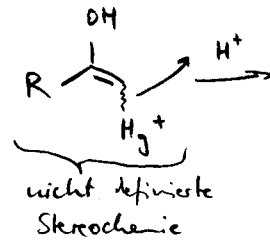
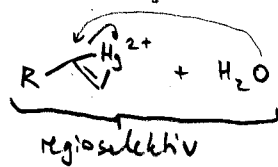
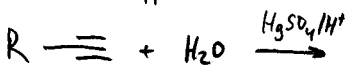


Es ergeben sich zwei Selektivitätsprobleme:

- Chemoselektivität (Hydrierung von Alkinen über nicht Alkenen)
- Regioselektivität

• Alkine können hydratisiert werden: Mercurinium-ion

↳ Markownikoff-Addition:



Methylketon

OC U

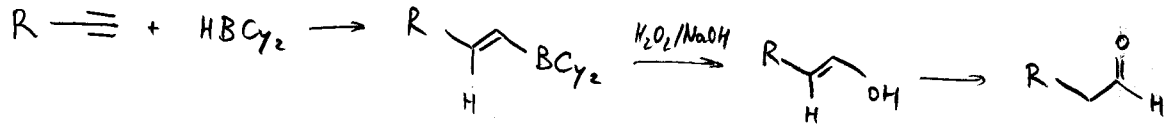
2013-12-16(2)

Prof. Schneider

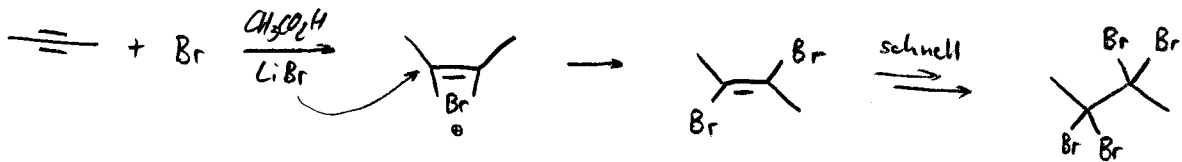
Reaktionen von Alkine (fortgesetzt)

• Hydratisierung:

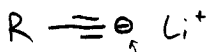
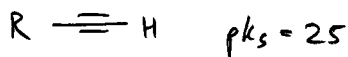
anti-Markownikoff:



• Brom addition

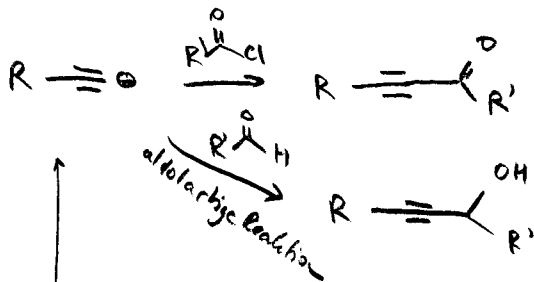
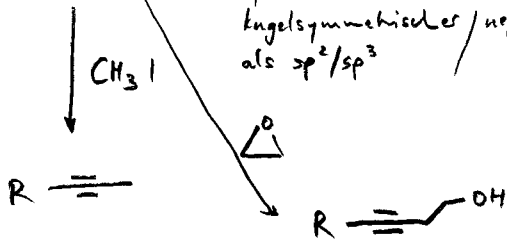


Einige Reaktionen der Alkine verlaufen aufgrund der hohen C-H-Acidität.



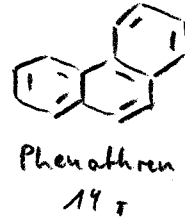
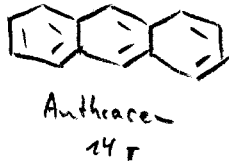
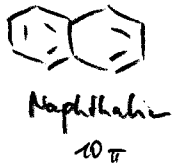
ein Acetylid e^- in sp -Hybridorbital

↑ kugelsymmetrischer / negative Ladung weiter
als sp^2/sp^3 an Kern → besser stabilisiert

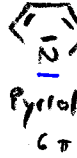
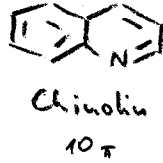
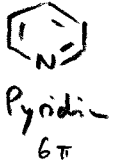


sehr wichtiges C-Nucleophil

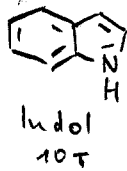
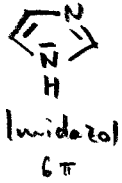
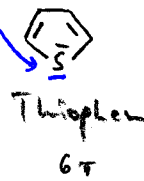
Aromatenchemie (Benzol und Verwandte)



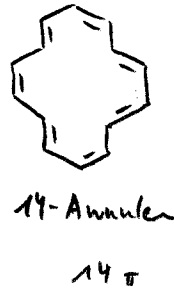
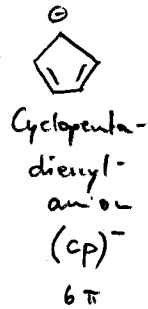
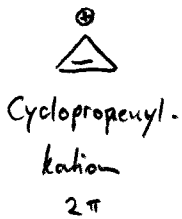
Heteroaromate - Aromaten mit Atomen außer C und H



freie, nicht Teil des π -Systems



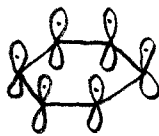
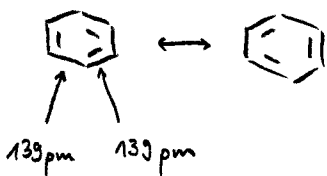
Aromaten müssen keine Sechsringer haben:



Aromaten (Kriterien)

- sind cyclisch
- haben durchkonjugiertes π -System (alle Ringatome sp^2 -hybridisiert)
- sind planar
- erfüllen die Hückelregel: $(4n+2)$ π -Elektronen mit $n \in \mathbb{N}_0$

Benzol:

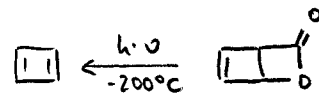


$6p_z \rightarrow 6MO$

vollständige
Delokalisation
des 6- π -Elektronen-
systems

Antiaromaten

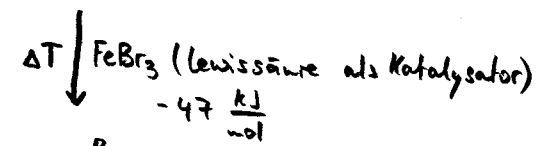
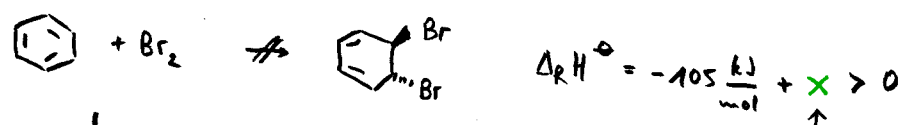
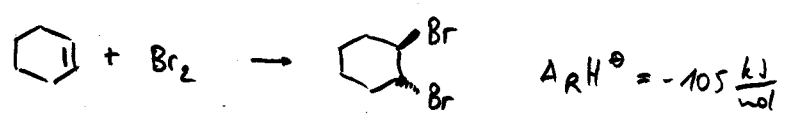
- sind cyclisch
- sind durchkonjugiert
- sind planar
- haben $4n$ π -Elektronen
- extrem instabil



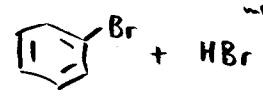
Nichtaromat
(nicht antiaromatisch)

OC V
2013-12-17 (2)

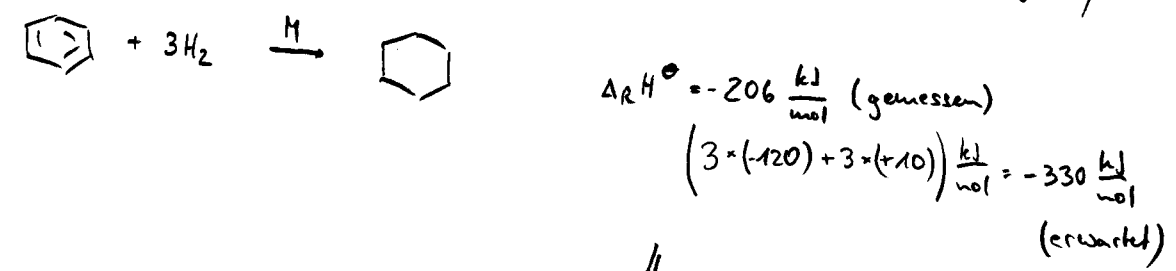
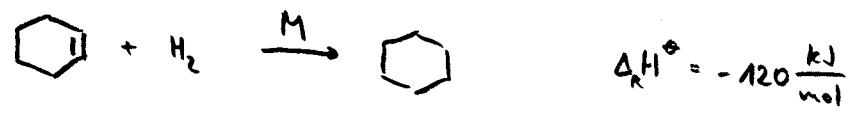
Aromatizität hat Konsequenzen für die Reaktivität



↑
aromatische
Stabilisierung



Vergleich der Hydrierwärmen:

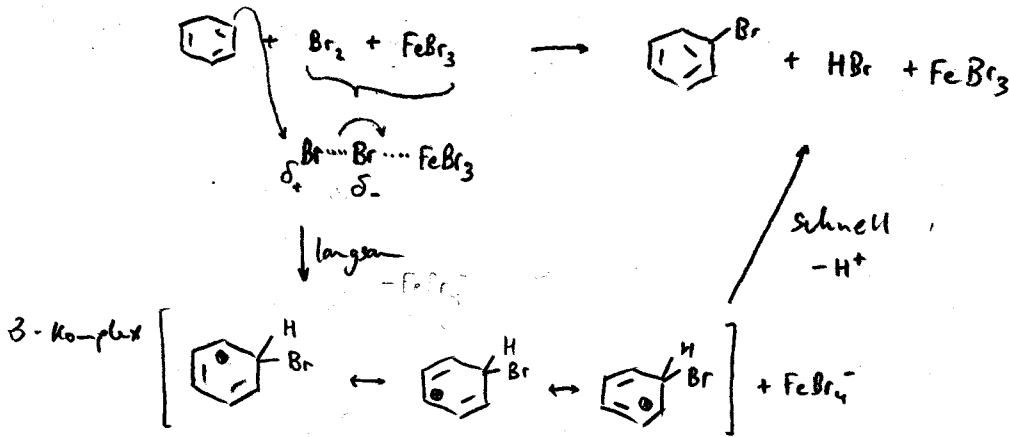


⇓
aromatische Stabilisierungsenergie
X = 124 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

109-6015

Elektrophile Substitution an Aromaten SEAr

Beispiel: Bromierung von Benzol.

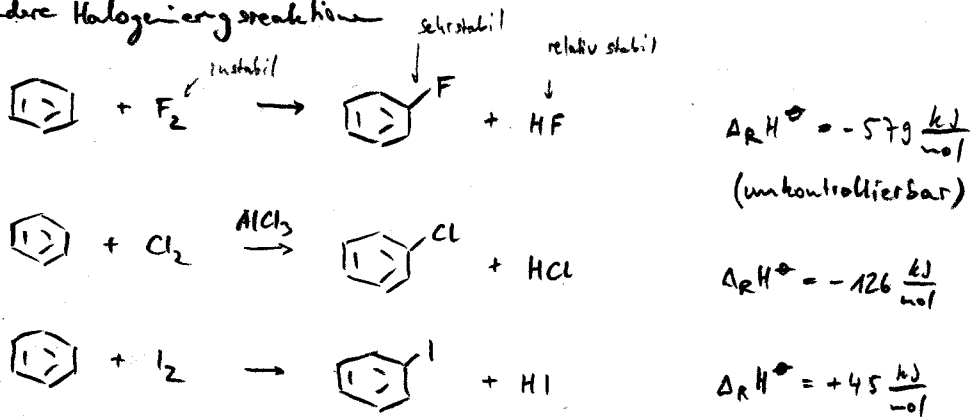


Z-Stufen-Reaktion



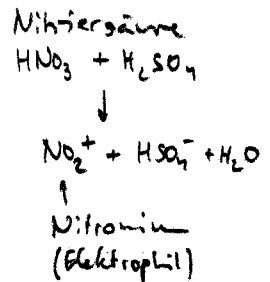
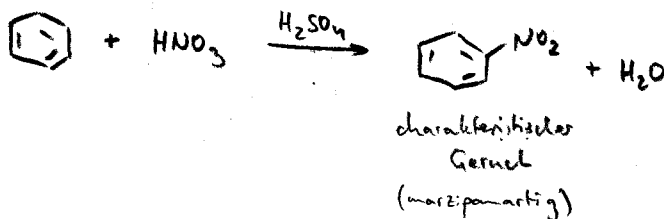
• δ-Komplex ist (entsprechend Hammond-Postulat) gutes Modell für die Übergangszustände, insbesondere den des geschwindigkeitsbestimmenden erste Teilschrittes

Andere Halogenierungsreaktionen



↳ Gleichgewichtsverschiebung mit AgNO_3 möglich.
 Die Reaktion verläuft dann praktisch stöchiometrisch.

Nitrierung



Nitroaromate sind Vorläufer von Anilinen

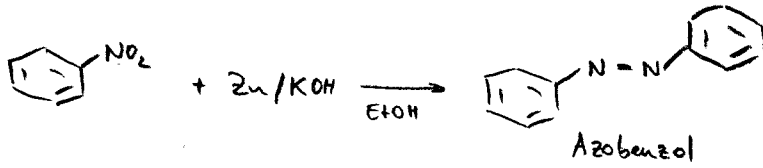


typische Reduktionsmittel: Fe/HCl, Zn/HCl, Raney-Ni

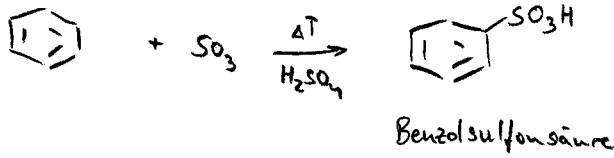
OC ✓
2013-12-18 (2)

Nitrierung von Aromaten (fortgesetzt)

Experiment:

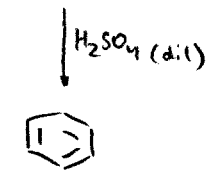


Sulfonierung von Aromaten - reversibel!

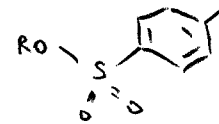


aktives Reagenz:

- SO_3
- HSO_3^+

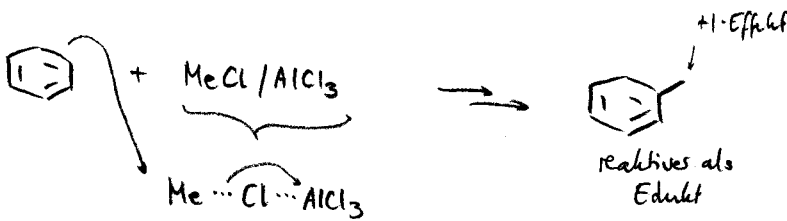


Erinnerung:



para-Toluolsulfonsäureester
Elektrophil für S_N2

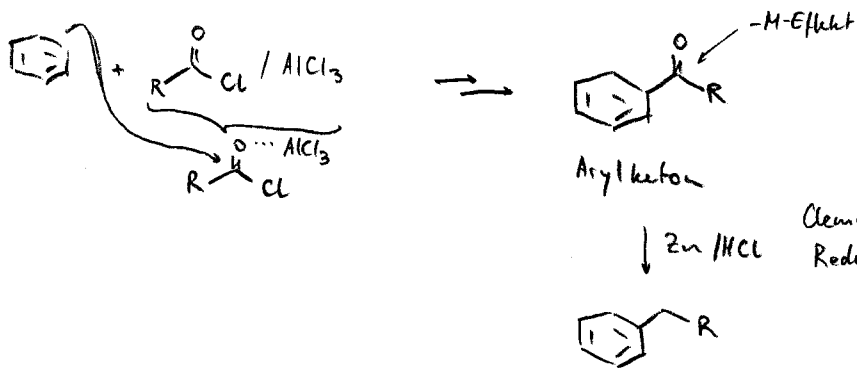
Friedel-Crafts-Alkylierung



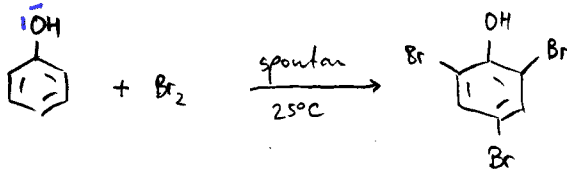
Problem:

Polyalkylierung

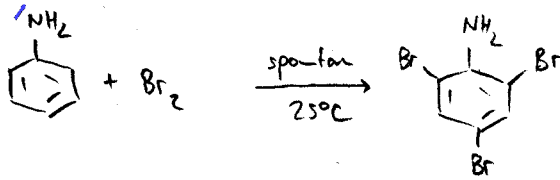
Friedel-Crafts-Acylierung - präparativ nützlich



Bromierung von Phenol / Anilin

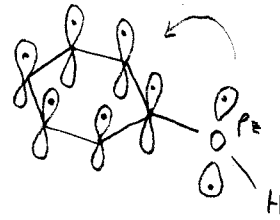


schnelle Entfärbung



Grund: positiver mesomerer Effekt

+M-Effekt

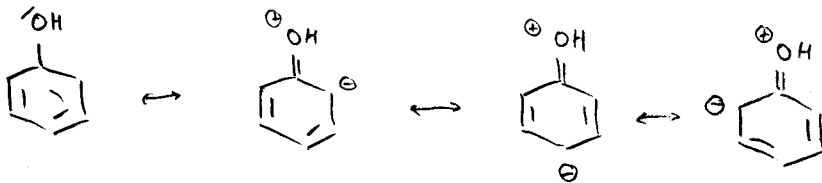


$p_z \rightarrow \pi$

(analog beim Anilin)

Ein positiver mesomerer Effekt erhöht die Elektronendichte des Aromaten, sodass die S_EAr-Reaktion schneller stattfindet. +M-Substituenten sind etwa -OH, -OR, -NH₂, -NR₂, -SH, -SR

Mesomere Grenzformeln für den +M-Effekt



Die Elektronendichte wird besonders in den ortho- und para-Positionen gesteigert. Entsprechend ist dort die S_EAr-Reaktion besonders begünstigt.

Positiver induktiver Effekt

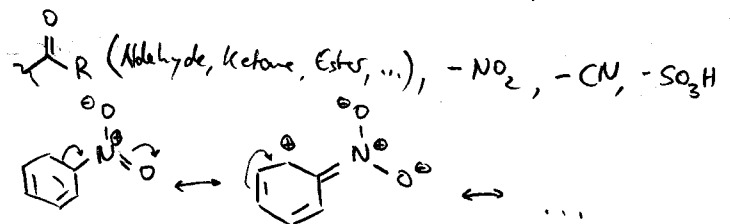
Beispiel: Alkylgruppe



Induktive Effekte sind immer schwächer als mesomere Effekte.

Negative mesomere/induktive Effekte

negativer mesomerer Effekt (-M): verringert Elektronendichte durch Konjugation



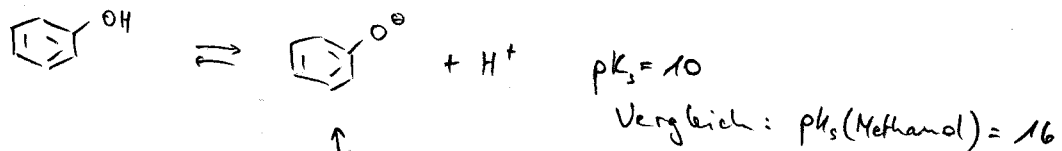
↳ Verlangsamung, besonders in ortho- und para-Position

↳ -M-Substituenten dirigieren eine Zwertsubstitution in meta-Stellung

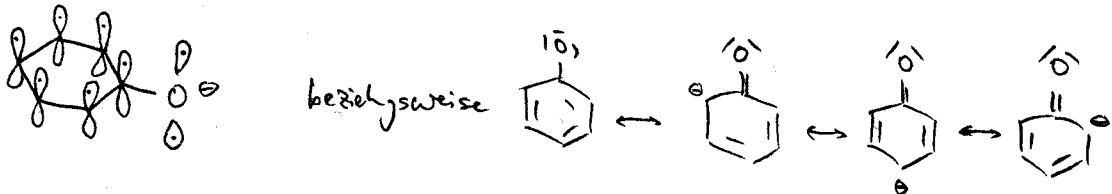
negativer induktiver Effekt (-I)

Alle Halogene deaktivieren Aromate durch -I-Effekte

Phenol ist (für einen Alkohol) äußerst acide.



↑
besser stabilisiert als MeO^-
(Delokalisation der negative
Ladung in den Ring)



Vergleiche auch mit dem Experiment zum Anilin:

Anilin ist weniger basisch als Methylamin

$$pK_B(\text{Anilin}) = 10$$

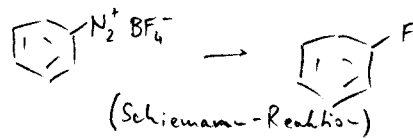
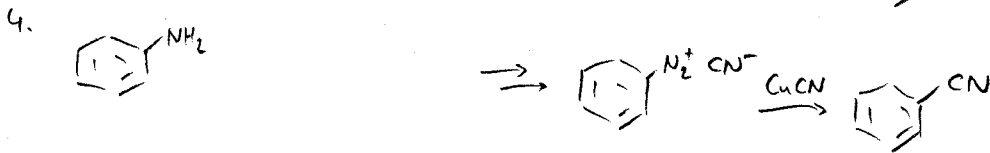
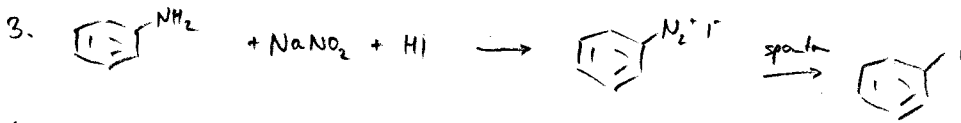
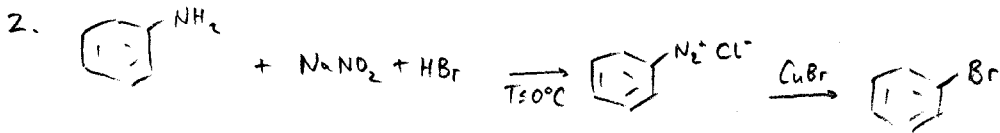
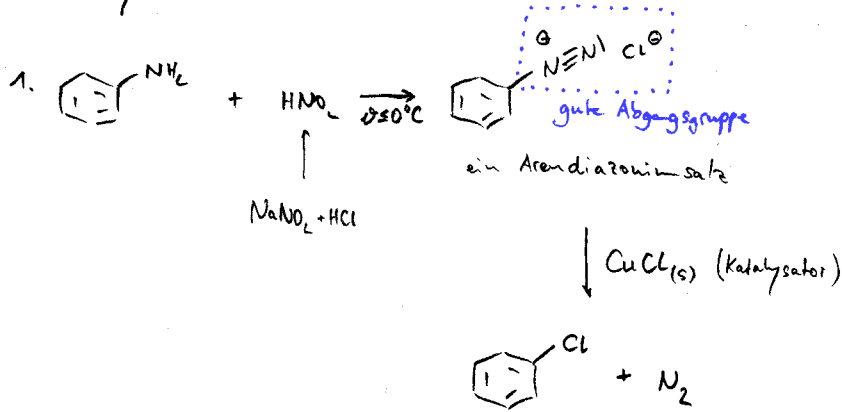
$$pK_B(\text{Methylamin}) = 4$$

Grund: Zur Protonierung muss die Konjugation aufgehoben werden.
Anderer formuliert: Das Anilin ist durch Konjugation stärker
stabilisiert als das Methylamin.

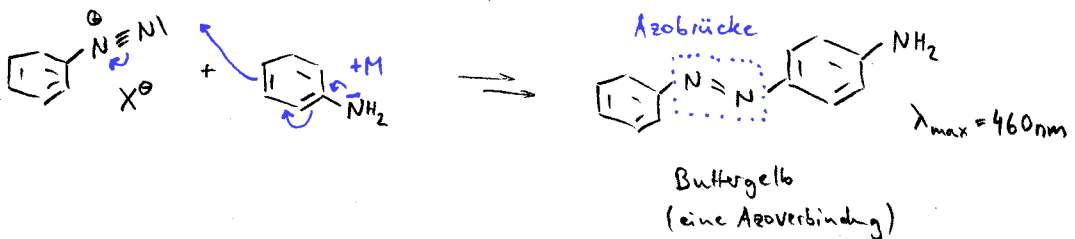
Anmerkung zu Halogenaromaten:

Halogene haben einen +M- und einen -I-Effekt. Der -I-Effekt ist hier stärker, aber der +M-Effekt führt zu einer Substitution, die bevorzugt in ortho- und para-Stellung stattfindet.

Sandmeyer-Reaktion



Elektronenreiche (!) Aromate addieren an Diazoniumsalze

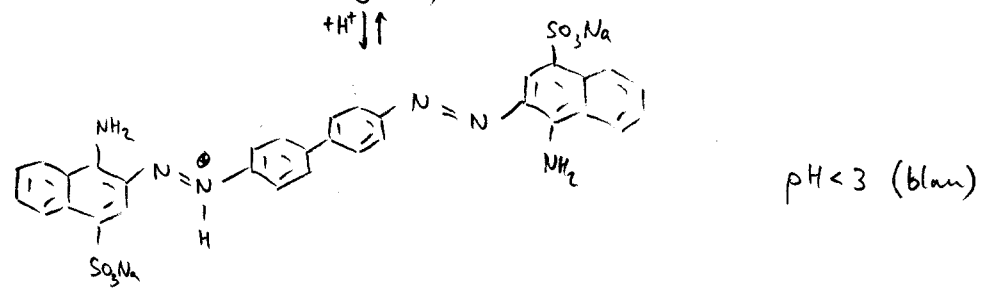
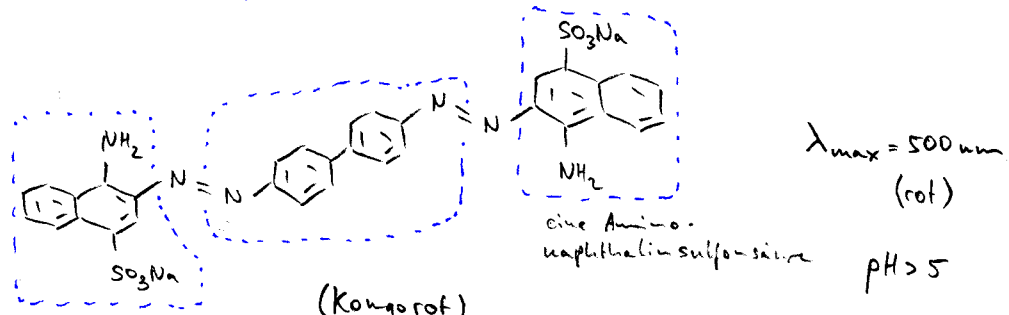
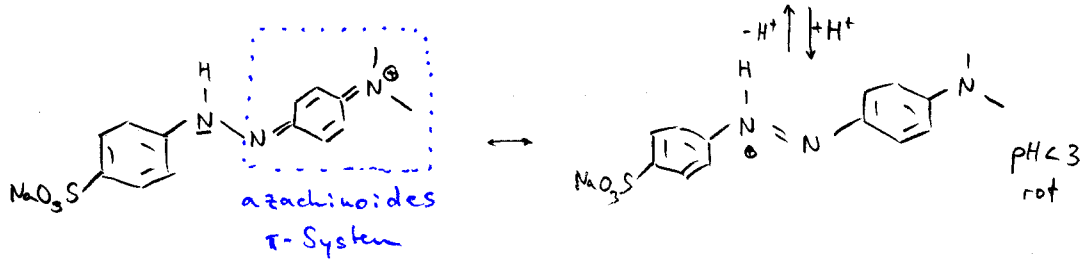
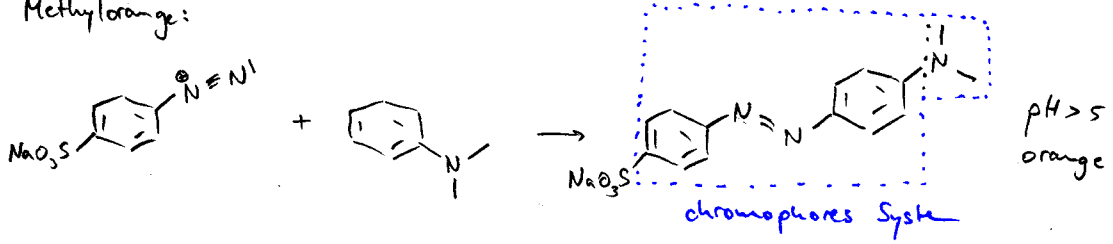


Grundvoraussetzung für die Farbigkeit von organischen Stoffen

- Möglichkeit einer elektronischen Anregung durch Absorption sichtbaren Lichts
- ↳ konjugierte π -Systeme mit geringen Energiedifferenzen

OC v
2014-01-07(2)

Methylorange:

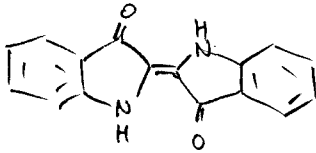


OC v

2013-01-08(1)

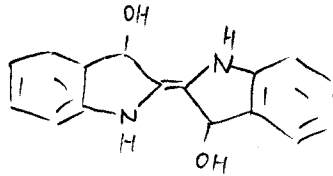
Dr. M. Boomhoff

Indigo

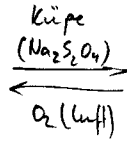


$\lambda_{max} = 585 \text{ nm}$
 wenig farbecht
 wasserlöslich

Indigoweiß



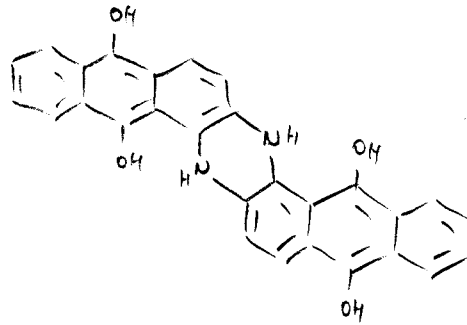
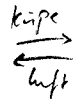
schwach gelb



↑
 „Blau machen“
 ↳ Man muss nichts machen,
 es passiert von allein.

Anthrachinonfarbstoffe wie Indanthrenblau lassen sich ähnlich reduzieren

Indanthrenblau
(wasserlöslich)



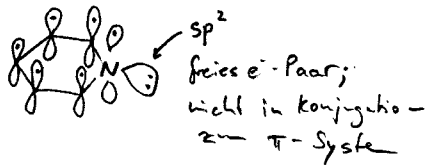
Heteroaromate



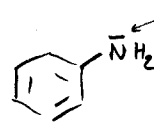
Pyridin

$pK_B = 9$

$pK_B(\text{MeNH}_2) = 4$



$sp^2 \Rightarrow$ mehr p-Charakter
 ↳ weniger an den Kern gebunden
 (weiter weg)
 ↳ Bindungsbildung leichter

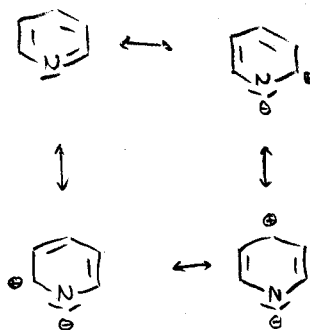


$pK_B = 10$

↳ weniger basisch
als Pyridin

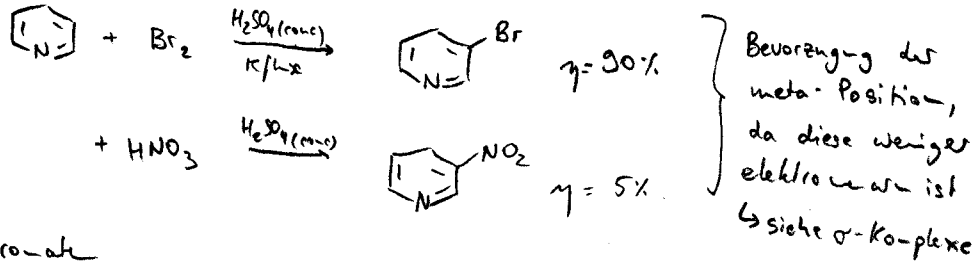
sp^2
in Konjugation
zum π -System

Pyridin ist ein elektronenarmer Aromat,
 da N e⁻-Dichte aus dem Ring zieht
 ↓
 geringere aromatische Stabilisierungsenergie
 von etwa $100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (gegenüber $125 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ in C_6H_6)

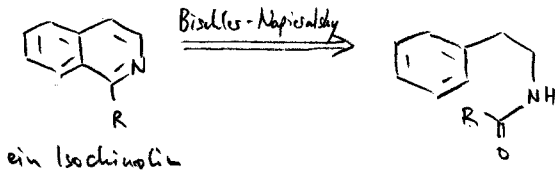
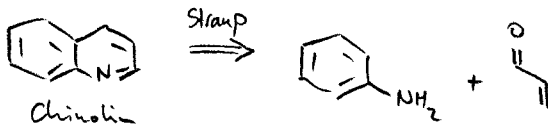


Folgen für die Reaktivität des Pyridins

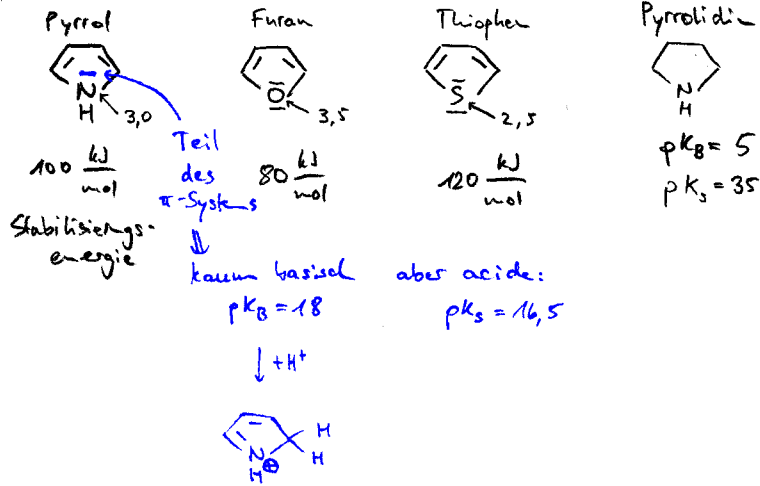
Pyridin ist ein desaktiviertes Aromat



Annellierte Aromate

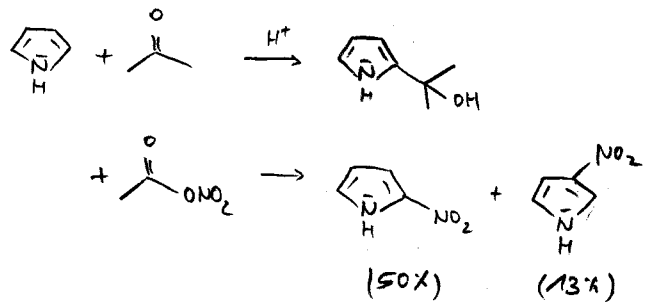


Fünfringaromate

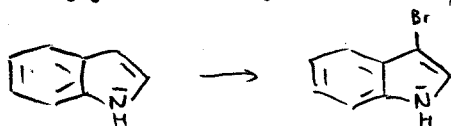


Pyrrrol ist elektronenreich

- ↳ -I-Effekt ist nicht entscheidend
- ↳ 6 π -Elektrone auf 5 Atome
- ↳ +M-Effekt dominiert
- ↳ 2-Substitution bevorzugt

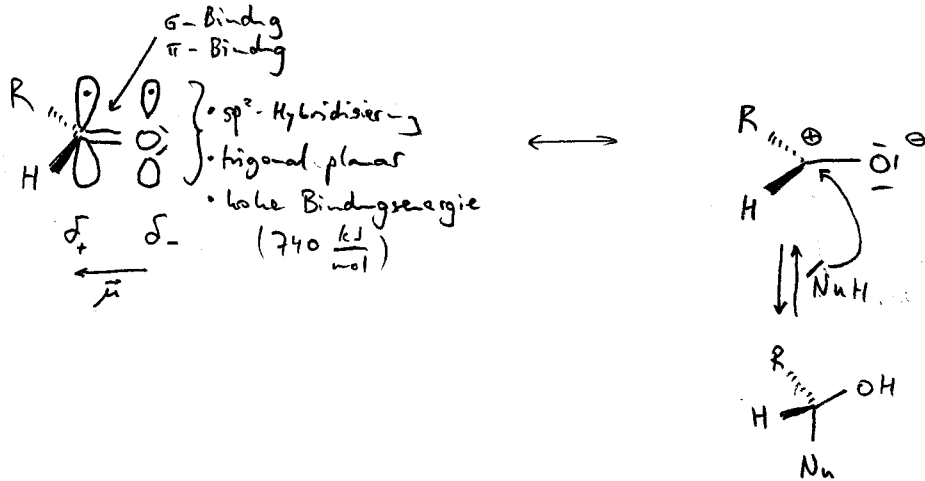
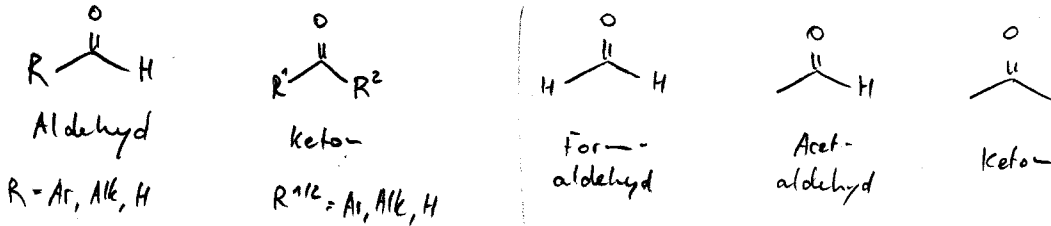


Indol dagegen bevorzugt 3-Position, da Substitution in



2-Position einen nicht-aromatischen Übergangszustand erfordert;
 3-Position erhält Benzolring auch in Übergangszustand

Carbonylverbindungen



Physikalische Eigenschaften

	Siedepunkt
$H-\overset{O}{\parallel}C-H$ Formaldehyd	-21°C
$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-H$ Acetaldehyd	21°C
$CH_3-CH_2-\overset{O}{\parallel}C-H$ Propionaldehyd	48°C
$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\parallel}C-H$ Butyraldehyd	76°C
$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$ Aceton	78°C

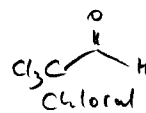
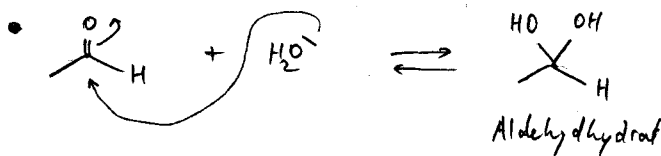
Nomenklatur nach IUPAC

↳ Alkanale

HCHO	Methanal (Formaldehyd)
H_3CCHO	Ethanal (Acetaldehyd)
H_3C_2CHO	Propanal (Propionaldehyd)

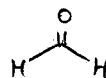
Reaktivität

Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Nucleophilen sind typischerweise schnell und reversibel:



Gleichgewichtsanteil des Hydrats in H_2O

100%



99%



58%



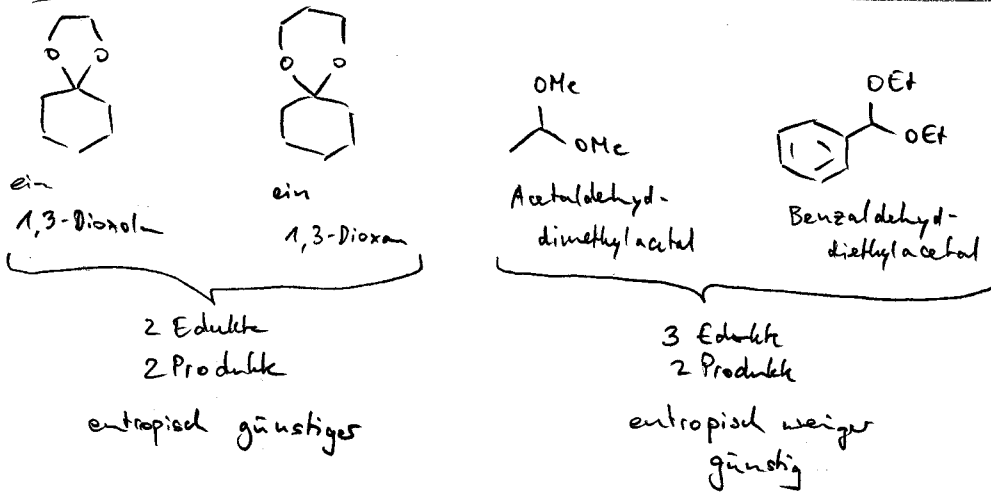
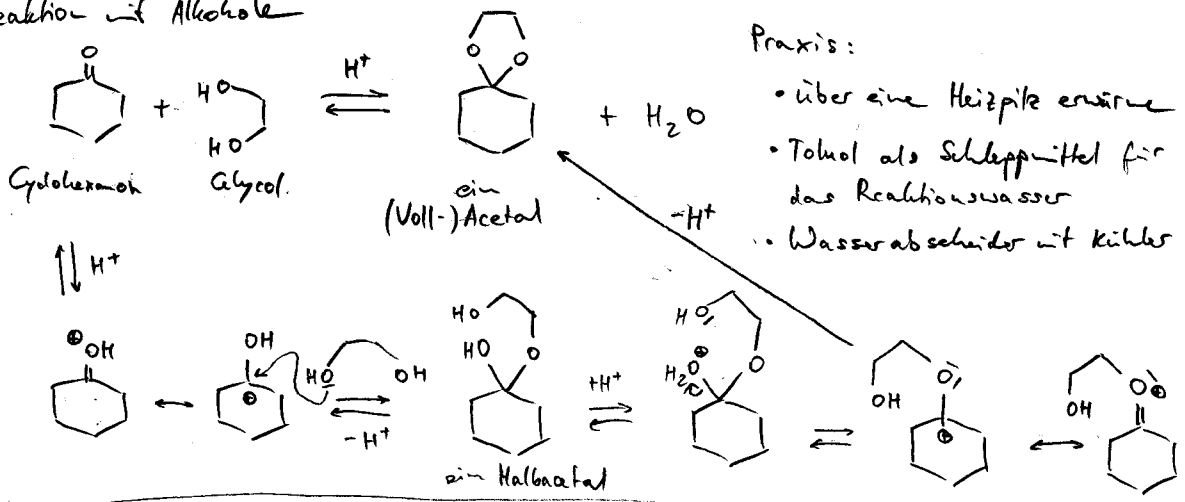
< 1%

Der Hydratanteil im Gleichgewicht ist ein Maß für die Carbonylaktivität.

↳ Aldehyde sind reaktiver als Ketone

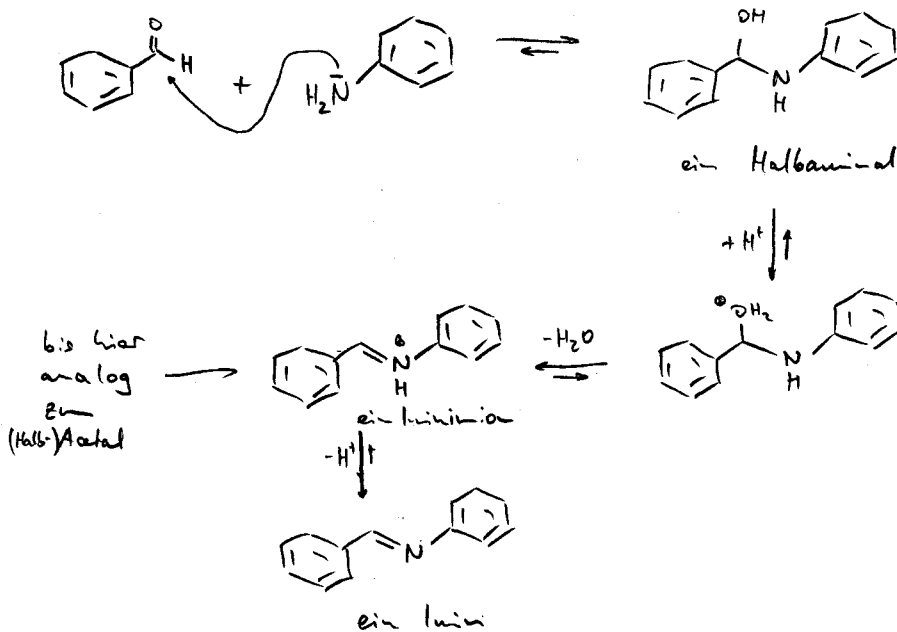
weniger aktiv,
 ... da besser stabilisiert (+I)
 ... da sterisch gehindert

• Reaktion mit Alkohole

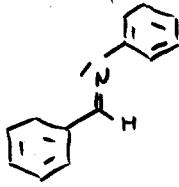


Bildung von Vollacetalen ausschließlich im Säure, im Basische kann das H_2O/OH^- nicht abgespalten werden. In Basische entstehen nur Halbacetale.

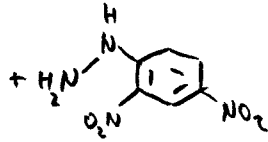
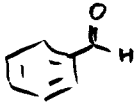
• Reaktion mit Aminen



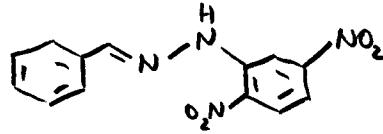
Imine (Schiffsche Basen)



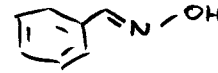
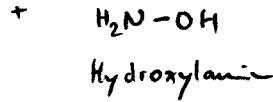
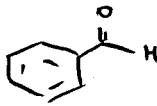
ein Aldimin
↳ bei Bildung ausschließlich E-konfiguriert
aber nicht konfiguratv stabil



2,4-Dinitrophenyl-
hydrazin

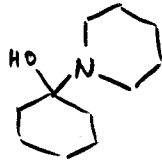
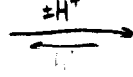
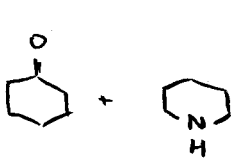


ein Hydrazon
↳ hohe Kristallisationsneigung
(Möglichkeit des Schmelz-
punktbestimmung)

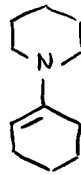
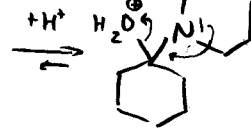


ein Oxim
↳ ebenfalls Kristallisationsneigung

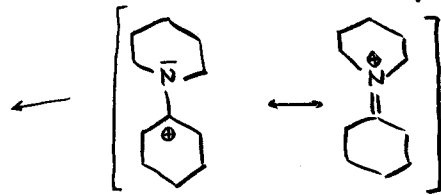
Reaktion mit sekundäre Amine



ein Halbami-nal



ein Enamin

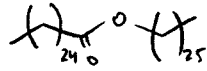


Bedingungen: Katalysator: H⁺

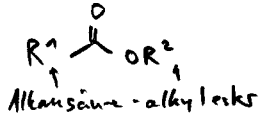
Koppelprodukt: H₂O (entfernen im Wasserabscheider)

Carbonsäure derivative

- Carbonsäureester:
- häufig Aromastoffe
 - Pflanzenwaxe
 - Cerotinsäureester



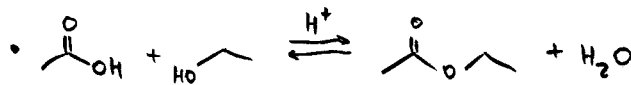
- Nomenklatur:



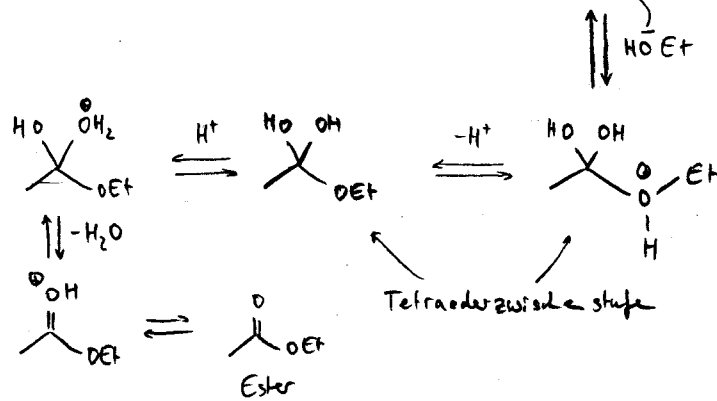
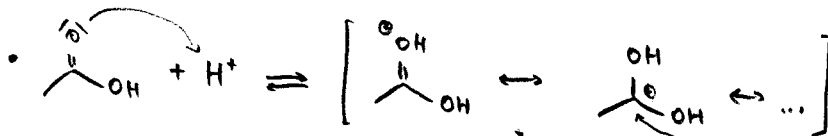
Physikalische Eigenschaften

- permanenter Dipol (keosom)
- aber keine H-Brücken
- ↳ geringe Siedepunkte als vergleichbare Säure

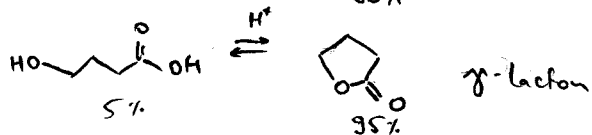
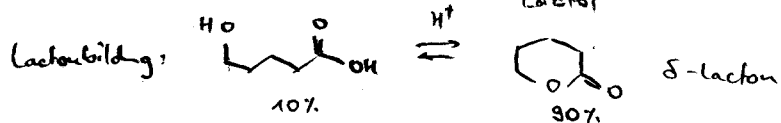
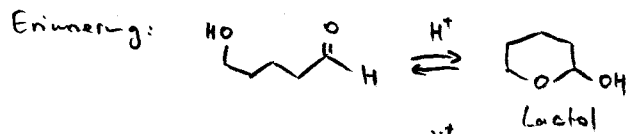
Synthese:



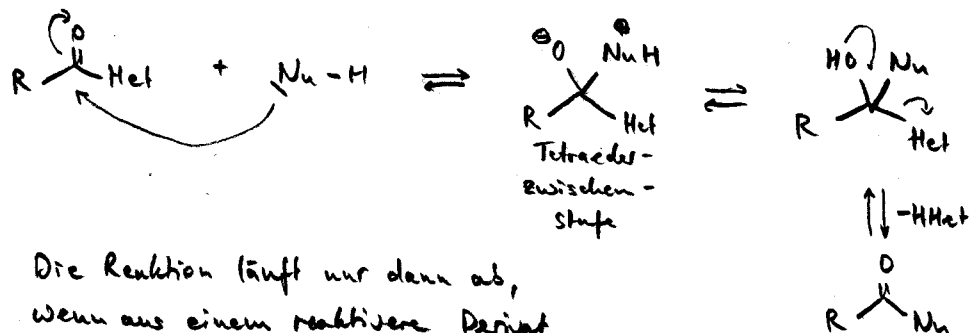
Säure katalysierte Gleichgewichtsreaktion



- Carbonsäurechloride und Alkohol
- Carbonsäureanhydride und Alkohol
- intramolekulare Veresterung



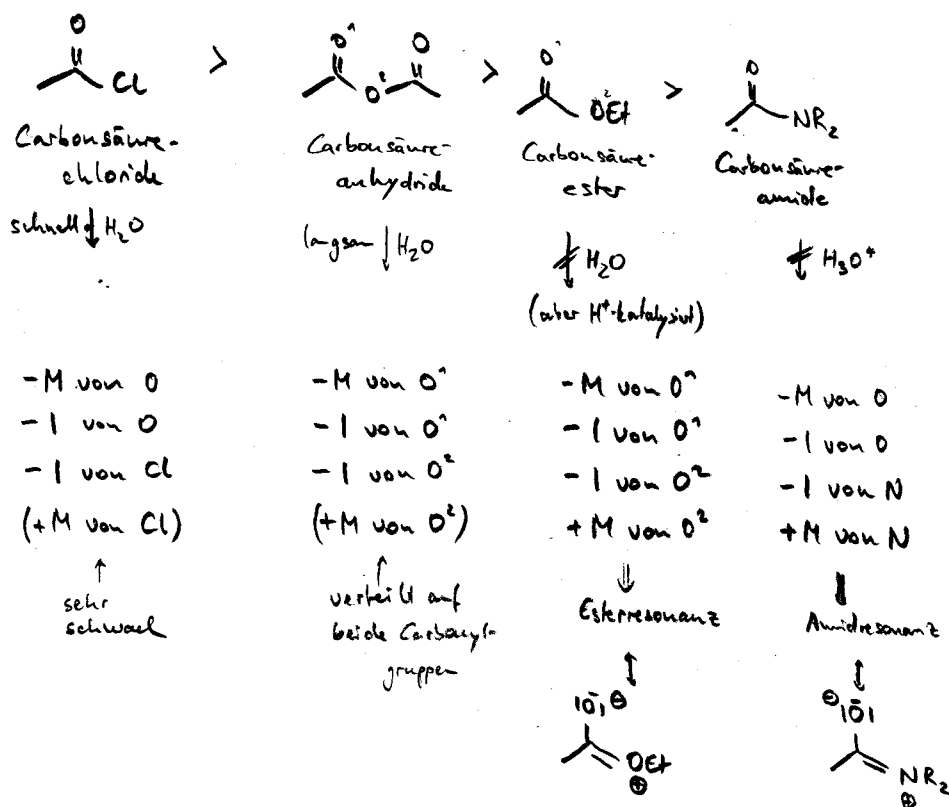
Allgemeiner Reaktionsmechanismus von Carbonsäure derivative



Die Reaktion läuft nur dann ab, wenn aus einem reaktiveren Derivat ein stabileres Derivat gebildet wird!

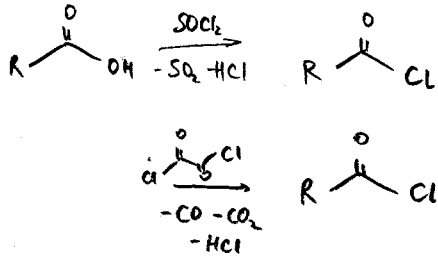
- Säurechloride / Säureanhydride → Ester, Amide, Säuren
- Ester → Amide / Säuren
- Amide → Säuren

Reaktivität von Carbonsäurederivate

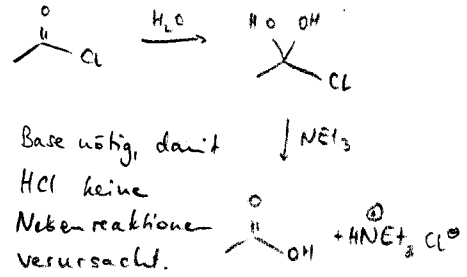


Noch weniger reaktiv als ein Carbonsäureamid ist ein Carboxylat. Dieses ist so stark mesomeriestabilisiert, dass es praktisch keine Carbonylaktivität mehr aufweist.

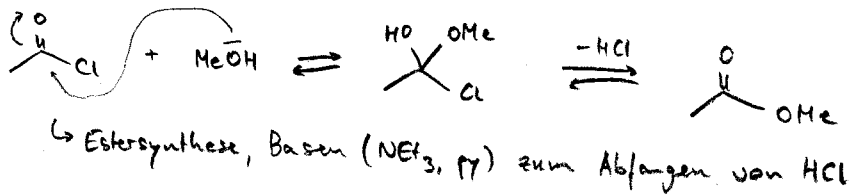
Herstellung reaktiver Carbonsäurederivate



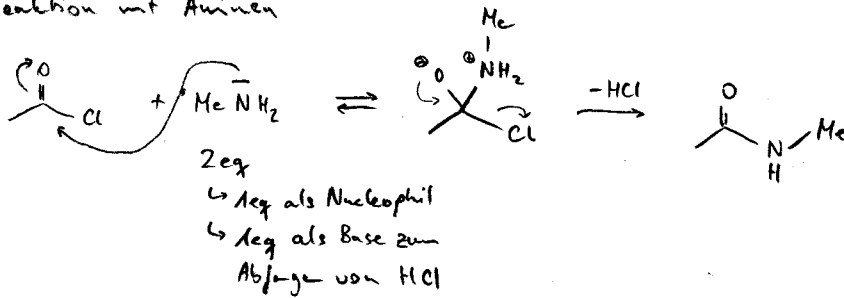
Reaktion mit H₂O



• Reaktion mit Alkoholen



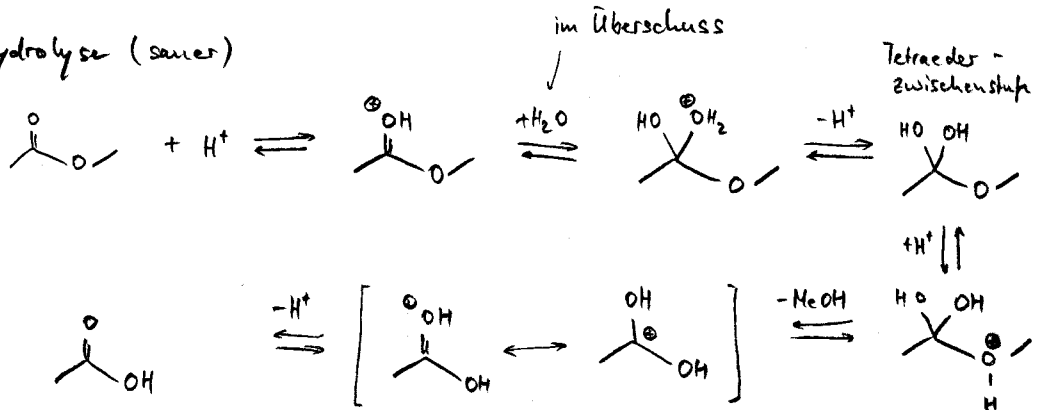
• Reaktion mit Aminen



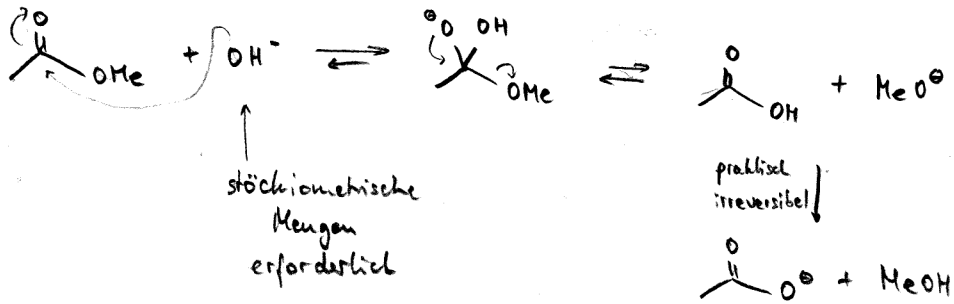
Analog gehen die Reaktionen mit Carbonsäureanhydriden

Reaktionen von Estern

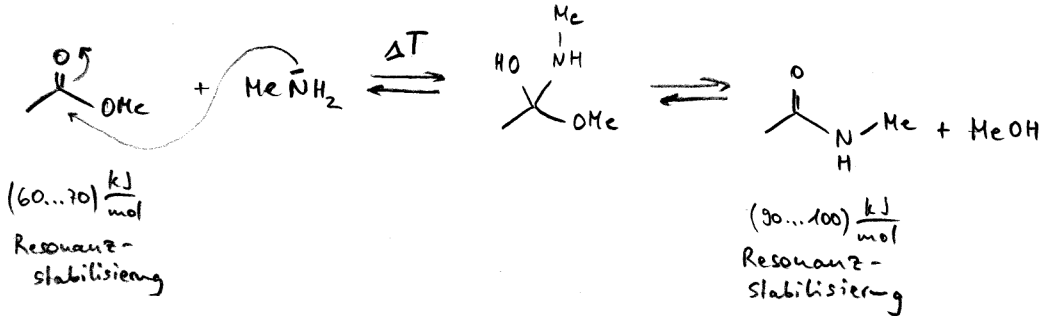
• Hydrolyse (sauer)



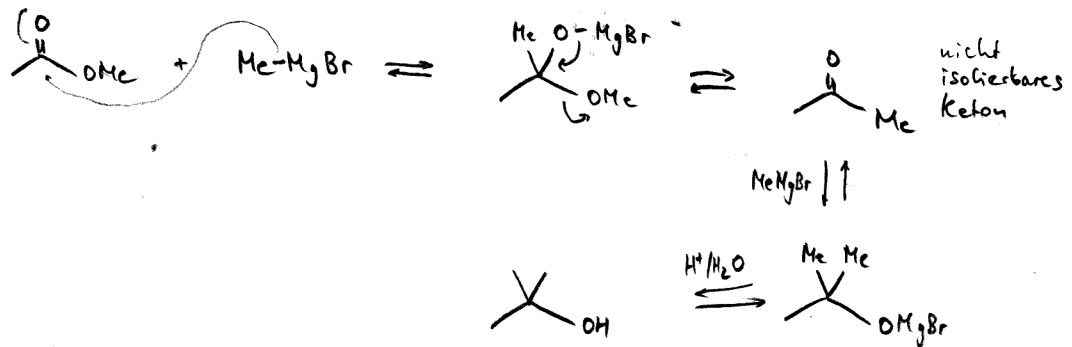
• Hydrolyse (alkalisch)



• Reaktion mit Aminen

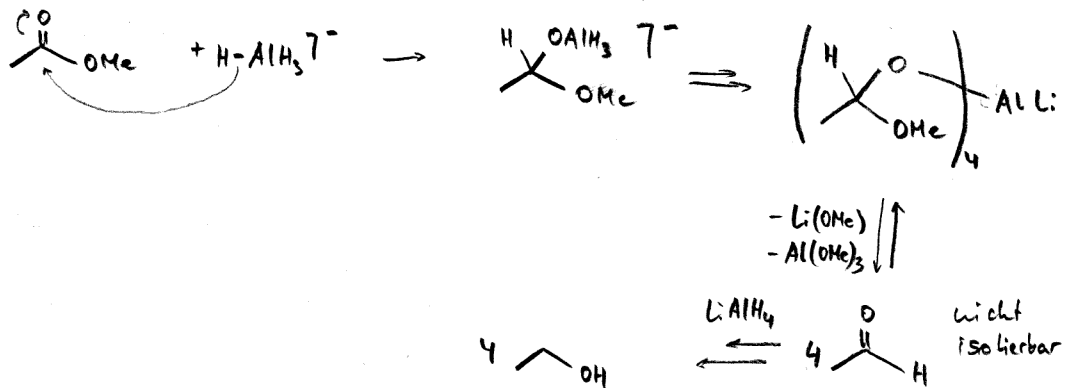


• Reaktion mit Grignard-Reagenzien



• NaBH₄ reduziert nur Aldehyde, Amine und Imine; nicht jedoch Ester

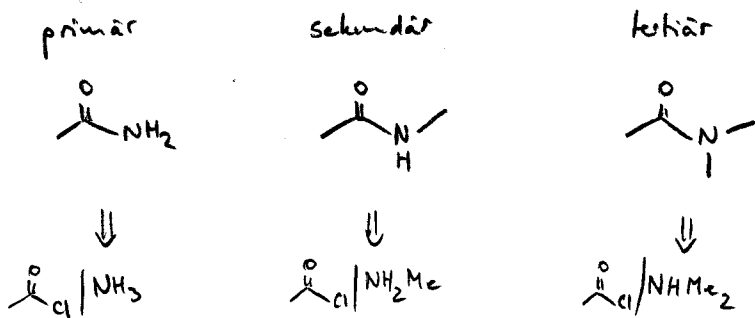
• LiAlH₄ reduziert jedoch Ester:



zur Reduktion von Estern mind. $\frac{1}{2}$ eq

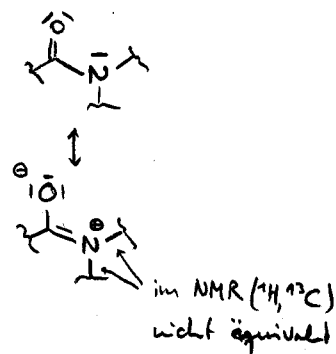
Säure mind. $\frac{3}{4}$ eq ($\frac{1}{4}$ eq neutralisiert Säure)

Carbonsäureamide



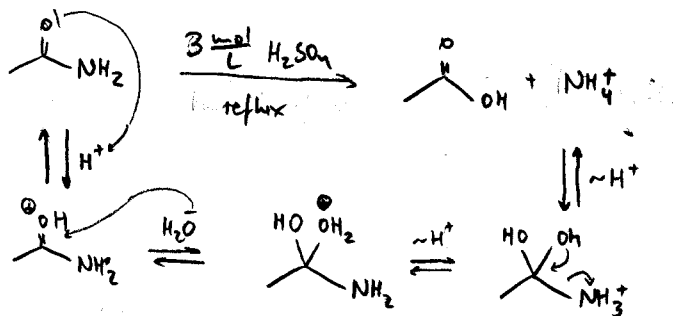
Erinnerung:

Anidresonanz

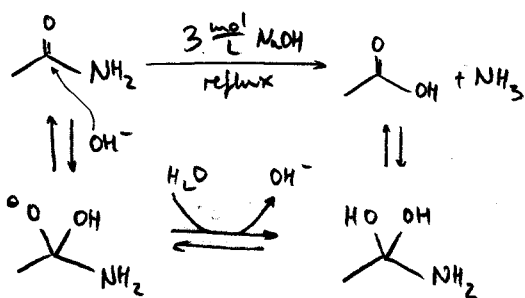


Reaktionen von Amide

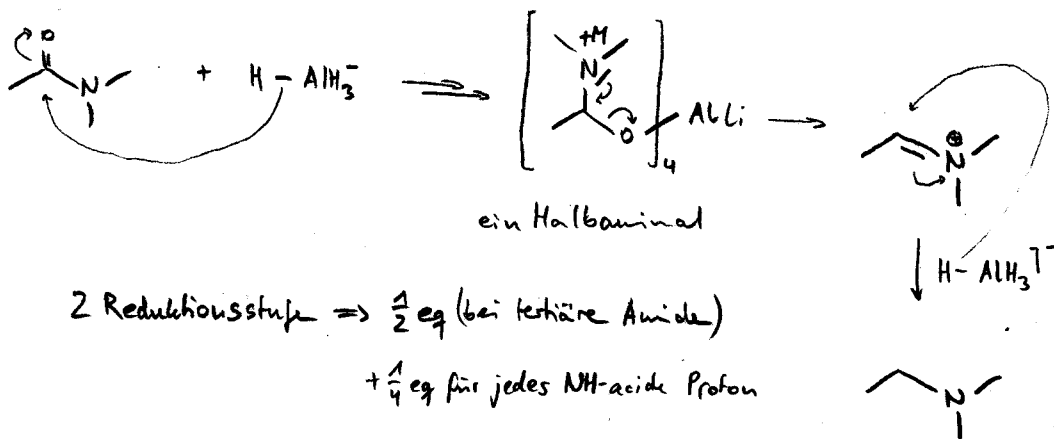
• Hydrolyse (sauer)



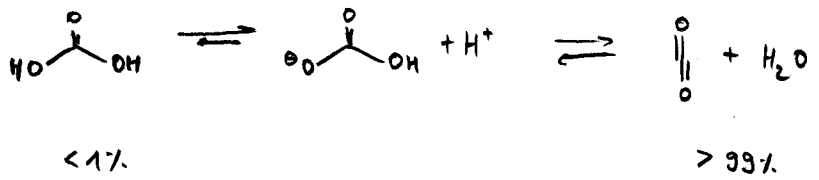
• Hydrolyse (alkalisch)



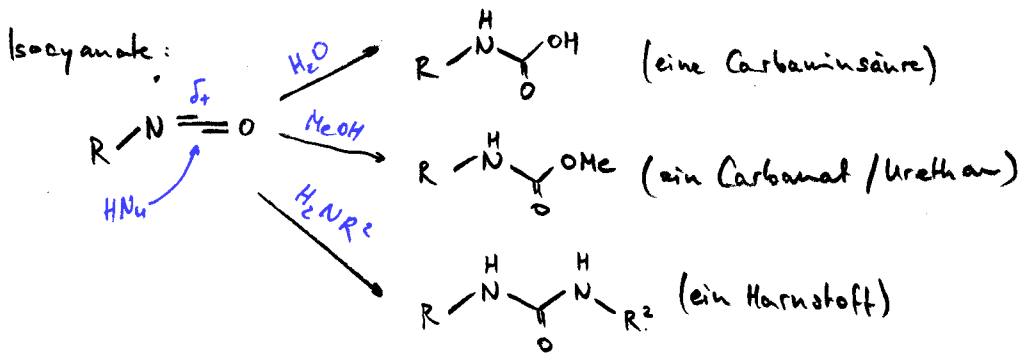
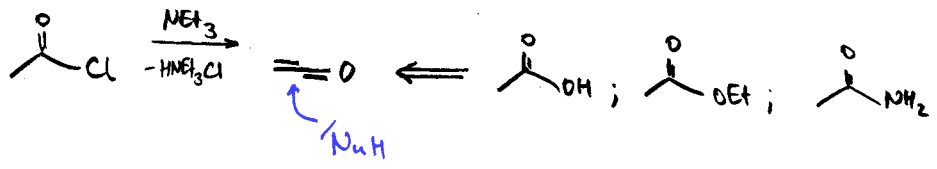
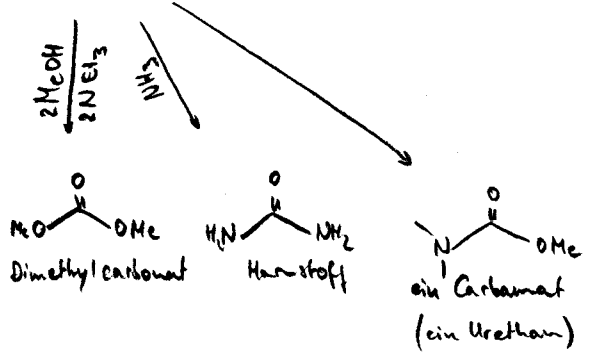
• Reduktion (mit LiAlH_4)



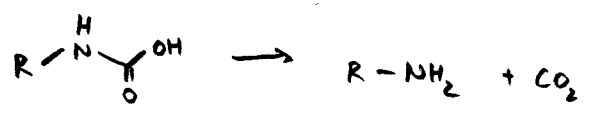
Kohlensäure derivative



ClC(=O)Cl Phosgen (Kohlensäuredichlorid) siedet bei 8°C



Carbininsäuren sind instabil:



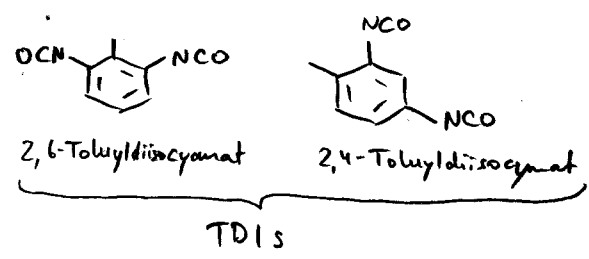
Herstellung von Polyurethanen:

- Diisocyanat und Diol zur Reaktion bringen
- Die verwendeten Alkohole sind hygroskopisch und bringen so Wasser ins System \rightarrow Freisetzen von CO_2

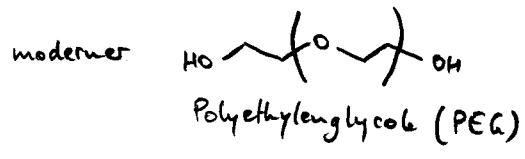
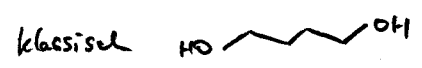
Polyurethane - Schaumstoffe

Verwendung in Polstermöbeln, Matratzen, Schwämmen, Isoliermaterial, Dämmstoffe, Verpackungen

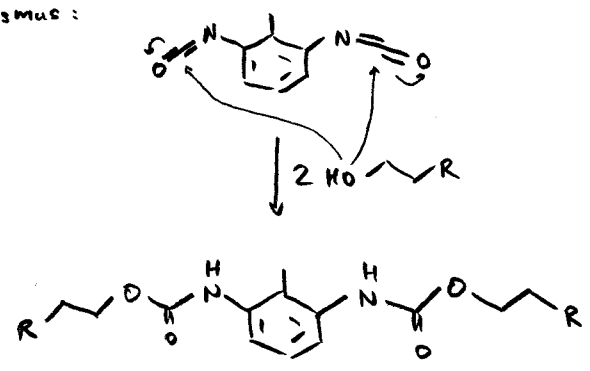
Komponenten: • Diisocyanat



• Diole



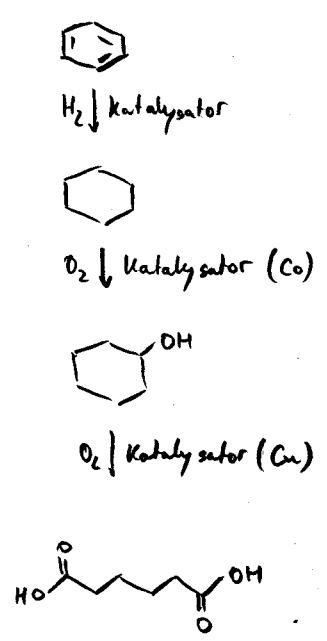
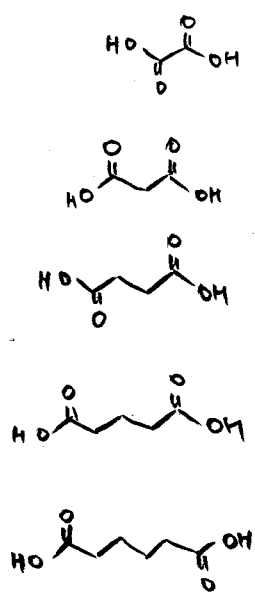
Mechanismus:



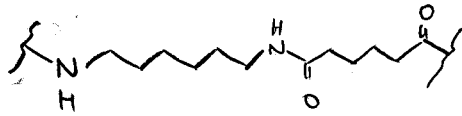
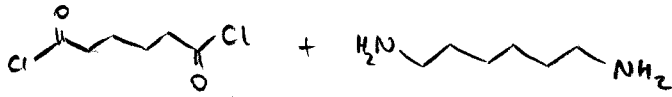
Materialigenschaften steuerbar über Diolkomponente

Weitere bifunktionale Reagenzien

Synthese von Adipinsäure



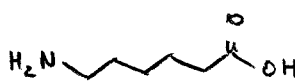
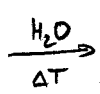
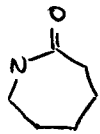
Polyamide: Dicarbonsäure und Diamin



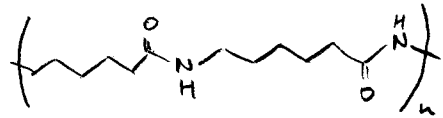
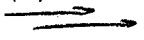
Nylon [6,6]

Variation der
Komponente
ermöglicht
Selektion
zwischen
Hart- und
Weichschäumen

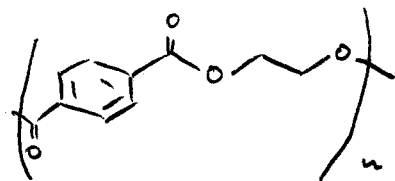
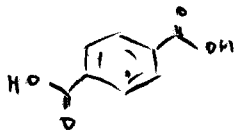
ε-Caprolactam (Lactam der Capronsäure)



polymerisiert



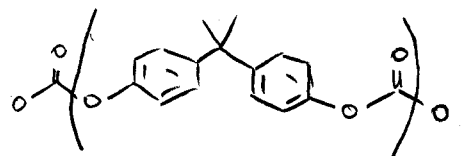
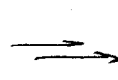
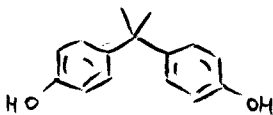
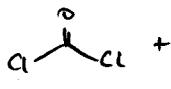
Polyester: (aromatische) Dicarbonsäure und Diol-



Polyethylterephthalat
(PET)

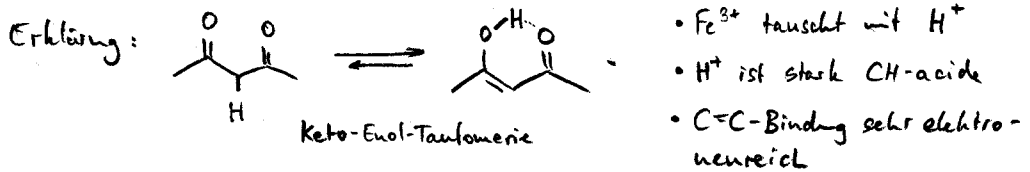
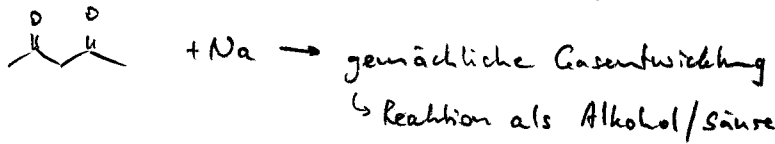
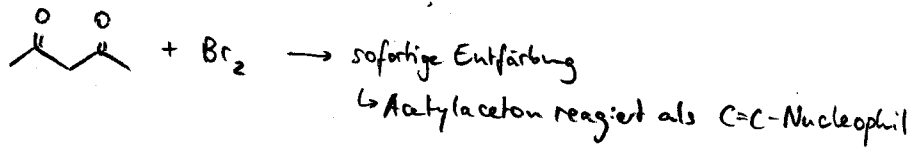
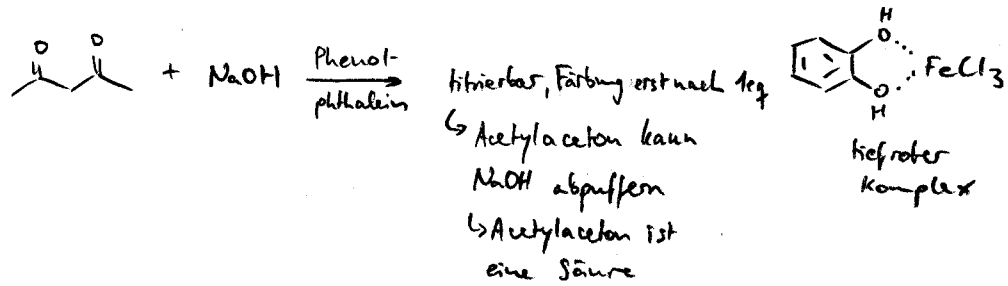
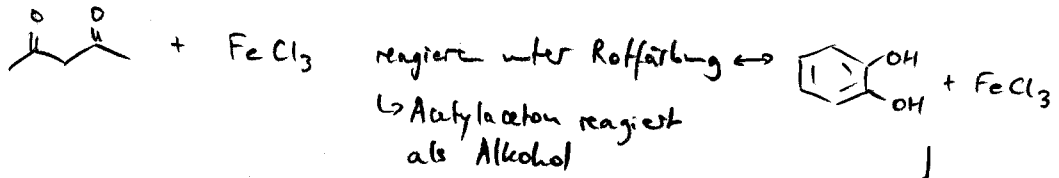
Material für Verpackungen
Kunstfasern (Terylen®)

Polycarbonat



Macrolon®
(Bayer)

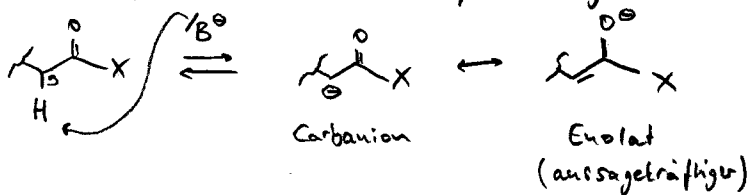
β -Dicarbonylverbindungen



- Keton und Enol sind echte Strukturisomere
- langsame Umwandlung \Rightarrow eindeutige Charakterisierung möglich

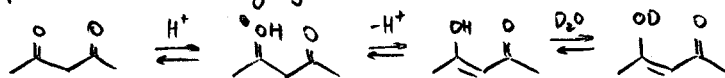
	pKa	Enolgehalt
<chem>CC(=O)C</chem>	20	0,001%
<chem>O=C1C=CC=C1</chem>	20	1%
<chem>CCOC(=O)CC(=O)OCC</chem>	13	7%
<chem>CCOC(=O)CC(=O)C</chem>	11	50%
<chem>CC(=O)CC(=O)C</chem>	9	75%

Deprotonierung von CH-aciden Carbonylverbindungen



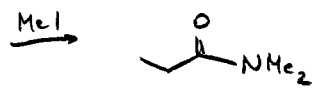
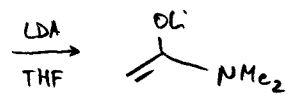
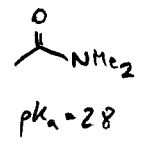
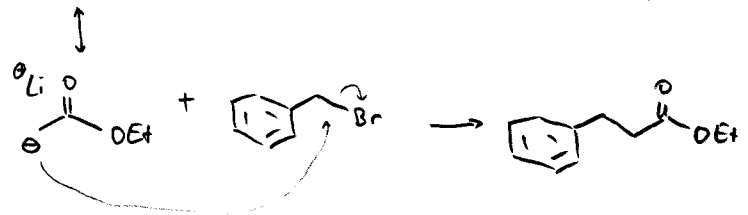
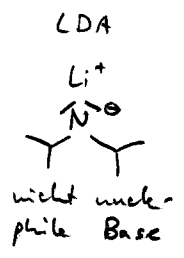
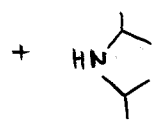
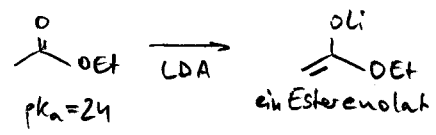
Enole und Enolate sind durch den +M-Effekt der Hydroxy-/Oxido-Gruppe sehr elektronenreiche Alkene. Leichtere Reaktion mit Elektrophilen.

Experimentelle Bestätigung:



\hookrightarrow 1H -NMR-Spektren vor und nach Schütteln mit D_2O

• Alkylierung von Enolaten (S_N2)



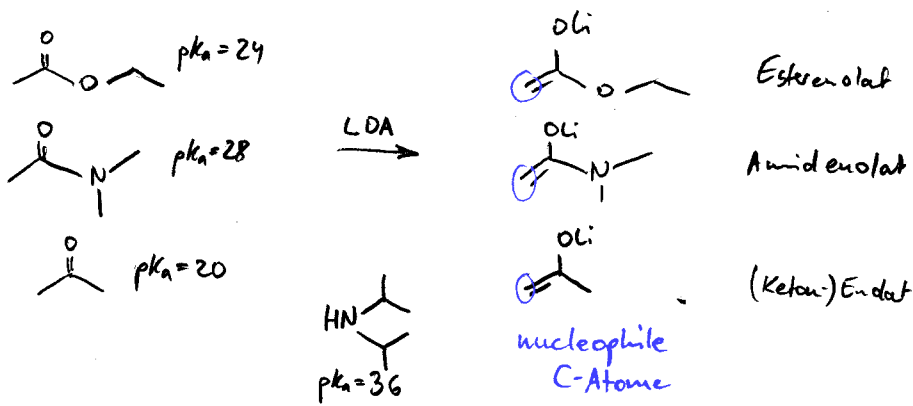
Besonders wichtig:

- Radikale
- Aromaten (auch Indol, Pyridin, Furan → Elektronenreichtum)
- Polymere (C-C- und COOH-Polymer)
- Carbonsäurederivate (Reaktionen an Carbonsäureestern)
- Konstitution, Konfiguration, Konformation (A-Werte (bzw.))
- Überföhrung von Stoffgruppe in andere (Synthese ohne Mechanismen)

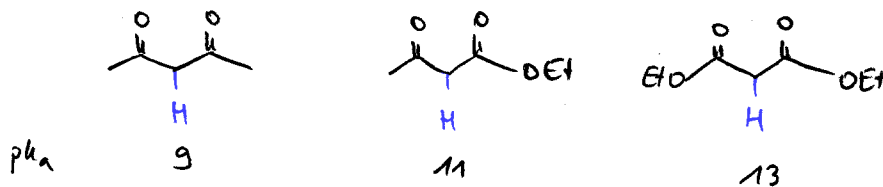
} Mechanismen

Nachklausur etwa Anfang März bis 15. März ⇒ 10. März 10:00 Uhr in Exp./KL. Hörsaal

Bildung nucleophiler Enolate

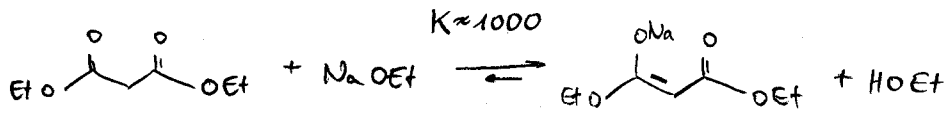


Im Vergleich dazu:

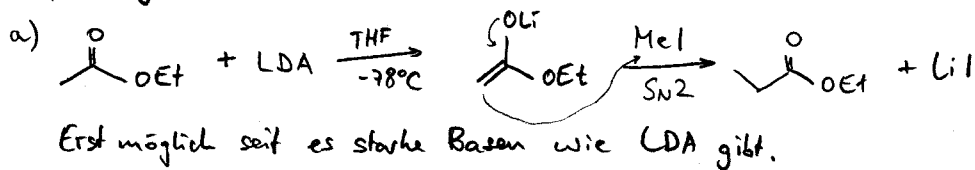


Basen wie
 • NaOH ($pK_a=15,5$)
 • NaOEt ($pK_a=16$)
 reichen hier aus

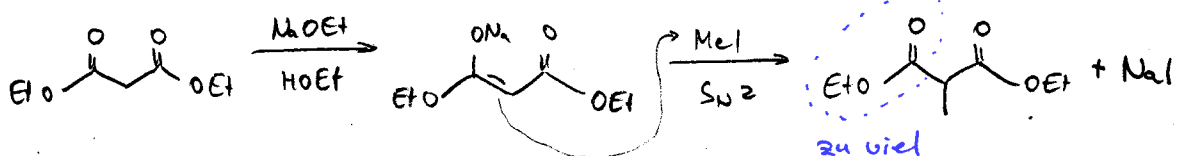
Beispiel:

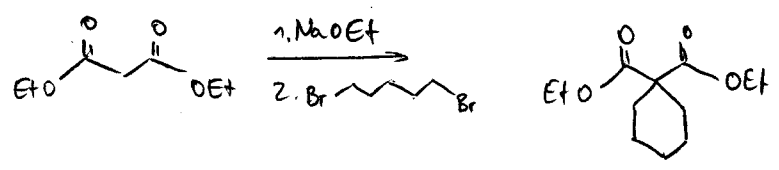
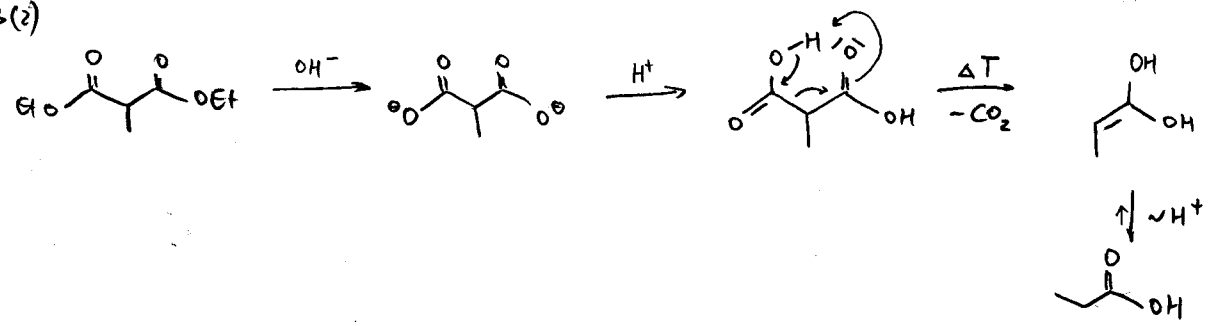


• Alkylierung

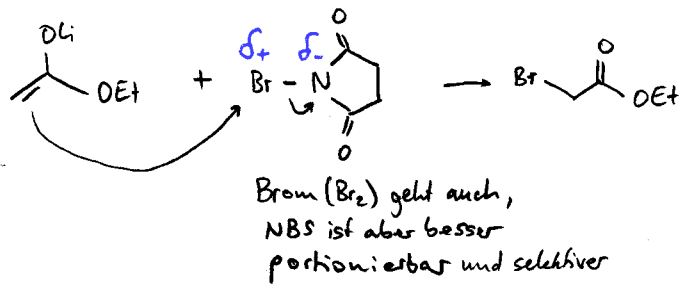


b) klassisch:

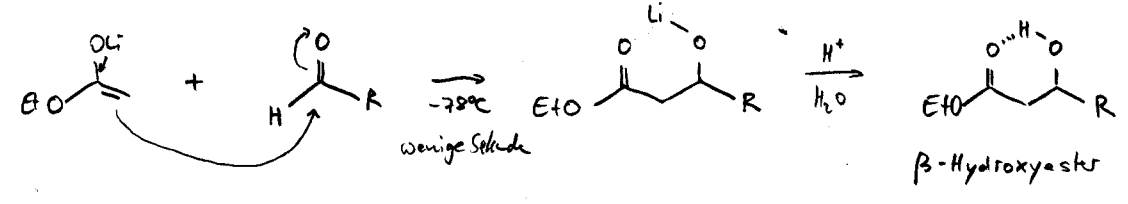




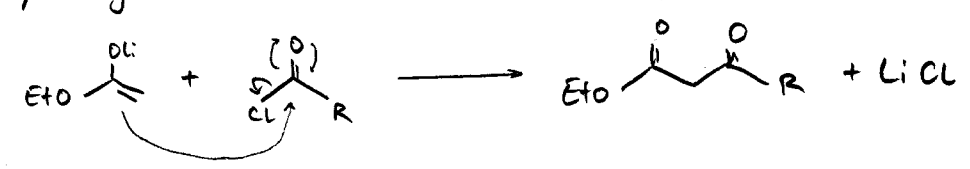
• Halogenierung N-Bromsuccinimid



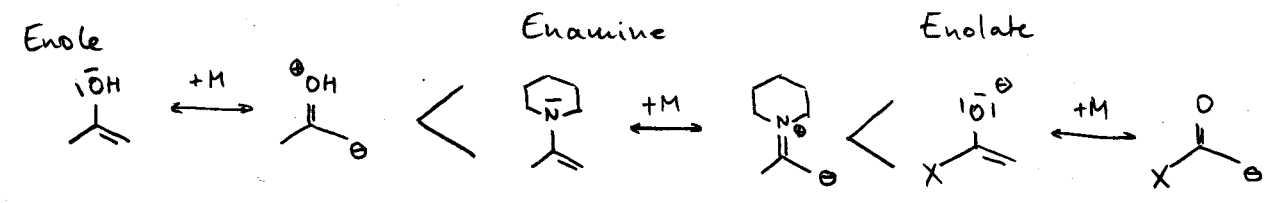
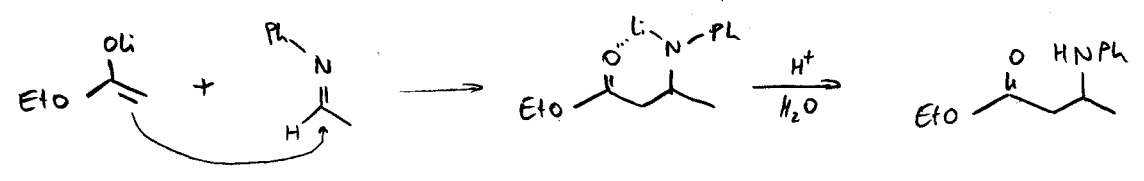
• Aldoladdition



• Acylierungen



• geht auch mit Iminen (Stickstoffanaloge der Carbonylverbindungen) - Mannich-Reaktion

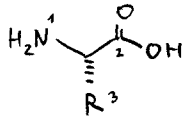


Enamine können überall
ein gesetzt werden, wo
auch Enole reagieren.
Stickstoff macht ein stärker
elektronen reiches Alken, ist
also reaktiver

OC V
2014-02-04 (1)

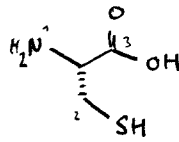
Aminosäuren

→ 20 proteinogene natürliche Aminosäuren



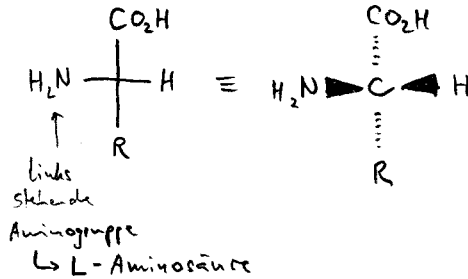
S-konfigurierte
Aminosäure
(bis auf Cystein sind
alle proteinogenen
Aminosäure S-konf.)

Ausnahme:



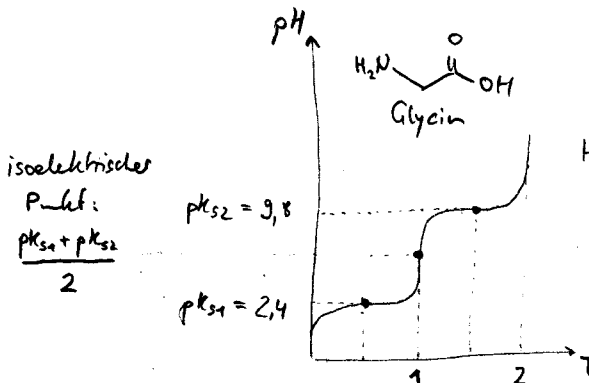
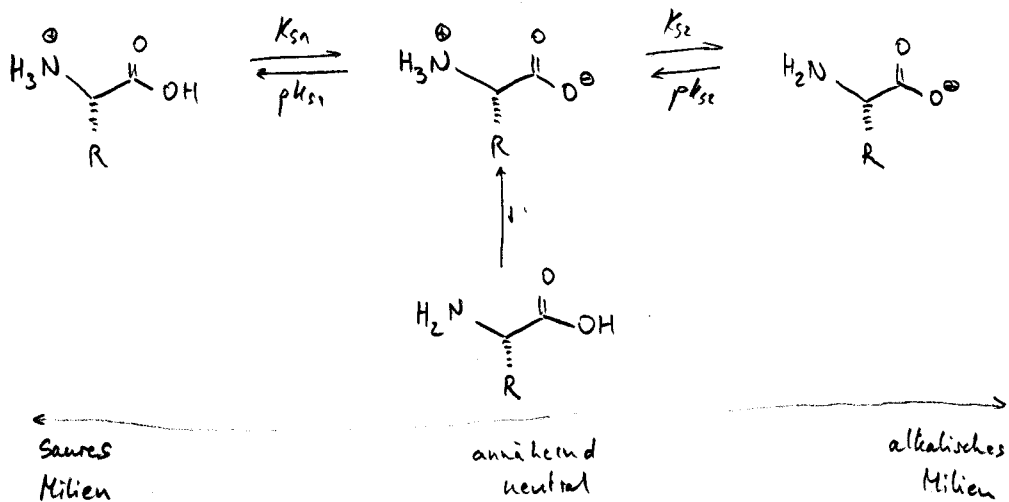
R-konfiguriertes
natürliches Cystein

Alternative Schreibweise: Fischer-Projektion

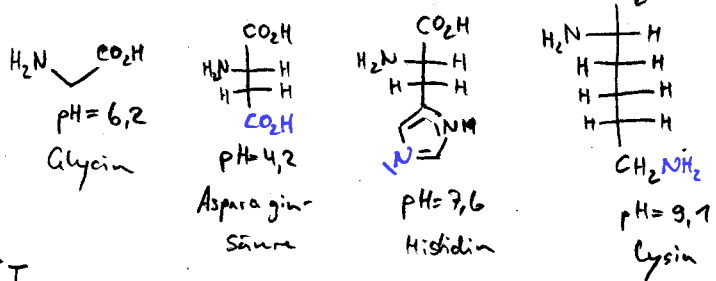


Aminosäuren haben eine
- saure Carbonsäurefunktion
- basische Aminofunktion
und sind somit Säure-Base-Amphotere

In wässriger Lösung liegen die Aminosäure als internes Salz
(Zwitterion) vor:

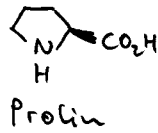
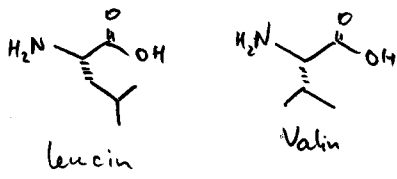
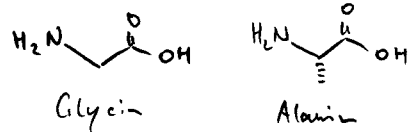


gemessene pH-Werte einiger Aminosäuren

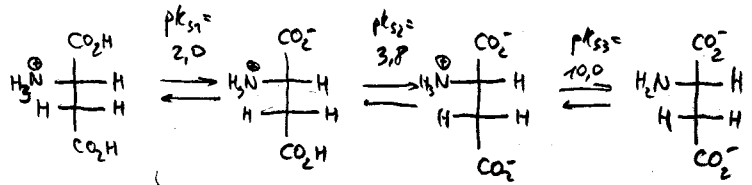


Entsprechend ihren Resten werde Aminosäure eingeteilt

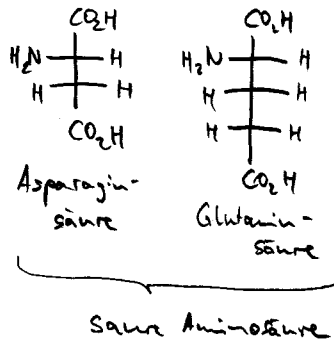
neutrale Aminosäuren



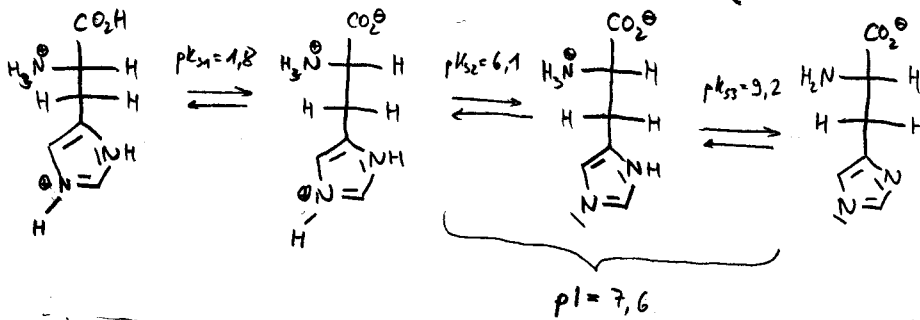
Säure-Dissoziationsstufen



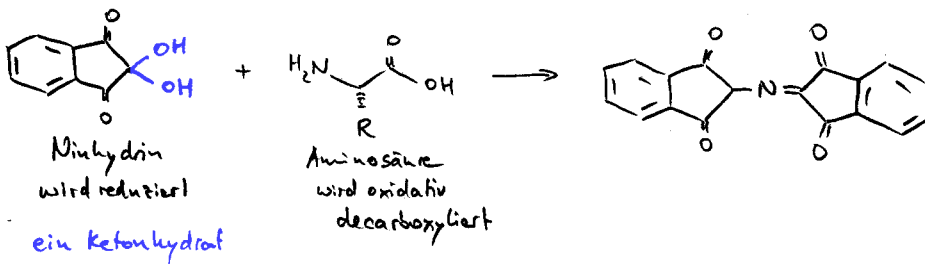
Zwitterionenkonzentration maximal bei pH=2,9
↳ Isoelektrischer Punkt bei pH=2,9



basische Aminosäuren



Nachweis von Aminosäuren



Prof. Dr. Schneider
„Chemie der organischen Stoffklassen“
Vorlesung 05.02.2013 (nicht besucht)

Inhalt waren Polypeptide (Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur) sowie Zucker (Monosaccharide: Glucose, Fructose, Galactose; Disaccharide: Maltose, Saccharose, Lactose).