

# Mitschrift der Vorlesung “Organische Chemie” (Prof. Christl)

Christian Selig

Sommersemester 2003

*Wichtiger Hinweis:* Diese Mitschrift wurde nach persönlichen Gesichtspunkten erstellt. Sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und kann zahlreiche Fehler enthalten. Sie ist darüber hinaus nicht von Herrn Professor Christl authorisiert oder korrigiert. Diese Mitschrift ersetzt unter keinen Umständen das Hören der Vorlesung, die Sammlung von Formeln und Tabellen zur Vorlesung sowie ein gutes Buch zur Organischen Chemie.

Dauerhafte Adresse dieses Dokuments:

<http://www.stud.uni-wuerzburg.de/s173919/>

Letzte Aktualisierung:

28.10.2004

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>5</b>
1.1. Organisatorisches	5
1.1.1. Empfohlene Lehrbücher	5
1.1.2. Molekülbaukasten	5
1.1.3. Übungen	5
1.1.4. Skript	5
1.2. Inhaltliches	5
<b>2. Chemische Bindung, Struktur, Analyse</b>	<b>7</b>
2.1. Reine Stoffe	7
2.2. Bindungen	7
2.3. Räumlicher Bau der Moleküle	8
2.4. Bestimmung von Molekülstrukturen	9
2.4.1. Qualitative Elementaranalyse	10
2.4.2. Quantitative Elementaranalyse	10
<b>3. Alkane</b>	<b>11</b>
3.1. Einteilung und Struktur	11
3.2. Methan	11
3.2.1. Reaktionen	11
3.2.2. Thermischer Zerfall	12
3.2.3. Chlorierung	13
3.3. Erdöl und Erdgas	13
3.3.1. Wirtschaftliche und ökologische Aspekte	13
3.3.2. Chemische Aspekte	14
3.4. Gaschromatographie	14
3.5. Konformationen des Ethans	15
<b>4. Cycloalkane</b>	<b>16</b>
4.1. Spannung in Cycloalkanen	16
4.2. Cyclohexan	16
<b>5. Alkene</b>	<b>18</b>
5.1. Einteilung und Struktur	18
5.2. Modelle der CC-Doppelbindung	19
5.3. Nachweisreaktionen	20
5.3.1. Reaktionen von einfach konjugierten Doppelbindungen	20
5.3.2. Reaktionen von zweifach konjugierten Doppelbindungen	22
5.3.3. Polymerisation	23
<b>6. Alkine</b>	<b>24</b>
6.1. Einteilung und Struktur	24
6.2. Synthese	24
6.3. Reaktionen	24

---

<b>7. Halogenverbindungen</b>	<b>26</b>
7.1. Einteilung und Struktur . . . . .	26
7.2. Stereochemie, Konfiguration, Chiralität, Chiralitätssinn . . . . .	26
7.2.1. Wechselwirkung von Enantiomeren mit chiralen Objekten . . . . .	27
7.3. Synthese von Halogenalkanen . . . . .	27
7.3.1. Beispiele . . . . .	28
7.3.2. Nucleophile Substitution . . . . .	28
<b>8. Alkohole und Ether</b>	<b>29</b>
8.1. Alkohole . . . . .	29
8.1.1. Allgemeines . . . . .	29
8.1.2. Reaktionen . . . . .	29
8.2. Ether . . . . .	30
8.2.1. Acyclische Ether . . . . .	31
8.2.2. Cyclische Ether . . . . .	31
8.3. Schwefelverbindungen . . . . .	31
<b>9. Amine</b>	<b>33</b>
<b>10. Aldehyde und Ketone</b>	<b>34</b>
10.1. Reaktionen der Carbonylgruppe . . . . .	34
10.2. Wichtige Aldehyde und Ketone . . . . .	35
10.3. Tautomerie, Enole und Enolate . . . . .	36
<b>11. Carbonsäuren</b>	<b>37</b>
11.1. Allgemeines . . . . .	37
11.1.1. Einteilung und Struktur . . . . .	37
11.1.2. Acidität . . . . .	37
11.1.3. Carbonsäurepuffer . . . . .	38
11.2. Tenside . . . . .	38
11.3. Dicarbonsäuren . . . . .	39
<b>12. Aromatische Kohlenwasserstoffe</b>	<b>41</b>
12.1. Allgemeines . . . . .	41
12.2. Reaktionen von Aromaten . . . . .	41
12.3. Reaktionen von Alkyaromaten . . . . .	43
<b>13. Aromaten mit funktionellen Gruppen, Chinone, Farbstoffe</b>	<b>44</b>
13.1. Phenole . . . . .	44
13.2. Aromatische Nitroverbindungen, Amine und Diazoniumsalze . . . . .	45
13.2.1. Aromatische Nitroverbindungen . . . . .	45
13.2.2. Aromatische Amine . . . . .	45
13.2.3. Aromatische Diazoniumsalze . . . . .	45
<b>14. Hydroxy- und Oxocarbonsäuren</b>	<b>47</b>
14.1. Hydroxycarbonsäuren . . . . .	47
14.2. Oxocarbonsäuren . . . . .	47

---

---

<b>15. Hydroxyaldehyde und -ketone, Kohlehydrate</b>	<b>49</b>
15.1. Hydroxyaldehyde und -ketone . . . . .	49
15.2. Kohlehydrate . . . . .	49
15.2.1. Allgemeines . . . . .	49
15.2.2. Fischer-Projektion . . . . .	49
15.2.3. Reaktionen der Monosaccharide . . . . .	50
15.2.4. Polysaccharide . . . . .	50
<b>16. Aminosäuren, Peptide, Proteine</b>	<b>51</b>
16.1. Aminosäuren . . . . .	51
16.1.1. Allgemeines . . . . .	51
16.1.2. Reaktionen . . . . .	51
<b>17. Miscellaneen</b>	<b>53</b>

---

# 1. Einführung

## 1.1. Organisatorisches

### 1.1.1. Empfohlene Lehrbücher

- Harold Hart, L.E. Craine, D.J.Hart: Organische Chemie, Ein kurzes Lehrbuch. 2., vollständig überarbeitete und aktualisierte Ausgabe, WILEY-VCH Verlag GmbH, ISBN 3-527-30379-0.
- Hans Peter Latscha, Helmut Alfons Klein: Chemie-Basiswissen, 2. Organische Chemie, 5., vollständig überarbeitete Auflage, Springer Verlag GmbH + Co, ISBN 3-540-42941-7.

### 1.1.2. Molekülbaukasten

Ein Molekülbaukasten enthält Bausteine, mit denen Moleküle in ihrer räumlichen Darstellung modelliert werden können. Er kann für 13 Euro an der Chemikalienausgabe im Zentralbau Chemie erworben werden.

### 1.1.3. Übungen

Sechzig Übungsfragen auf sechs Blättern werden zur Verfügung gestellt. Für die Hälfte der Übungsblätter existieren Musterlösungen. Für die andere Hälfte existieren inoffiziell welche ... Die Aufgaben sind auch eine gute Vorbereitung für Biologen in Bezug auf das Vordiplom.

Die Übungsblätter sind im Internet unter

[http://www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de/ak\\_chris/index.html](http://www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de/ak_chris/index.html)  
abrufbar. Ebenso hängen Kopien am Anschlagbrett zwischen dem Hauptgebäude Chemie

und dem Institut für Organische Chemie aus. Für die Biologen: Genau da ist auch der Eingang zu den Praktikumsräumen des Anorganisch-Chemischen Praktikums.

### 1.1.4. Skript

Das Skript kostet 12 Euro und wird vor den ersten Vorlesungen an einem Eingang zum Hörsaal verkauft. Danach ist es für 13 Euro bei Frau Kämpf oder Frau Wilhelm im Institut für Organische Chemie, Zimmer 017 bzw. 016 im Erdgeschoss, vormittags von 8:30 bis 11:00 Uhr erhältlich.

Anm. d. Autors: Das Skript sollte man sich trotz des Wucherpreises<sup>1</sup> besorgen oder zumindest kopieren, da die Vorlesung darauf aufbaut.

## 1.2. Inhaltliches

Die Wissenschaften sind drei Bereichen der Natur zugeordnet, die aufeinander aufbauen. Um den Menschen drehen sich Geistes- und Gesellschaftswissenschaften, Medizin und Technik. Die Erforschung von Tieren und Pflanzen ist Aufgabe der Biowissenschaften. Die Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten von Materie und Energie sind Forschungsgegenstand der Physik und der Chemie.

---

<sup>1</sup>Vergleich: Physik-Praktikumsskript mit etwa gleichem Umfang kostet 3 Euro.

---

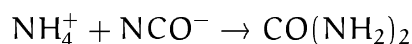
Die Chemie fungiert hierbei als ein Bindeglied zwischen der klassischen Physik und der Atom- und Teilchenphysik. Aus Beobachtungen werden aus einer möglichst kleinen Zahl von Axiomen, welche nicht weiter begründet oder bewiesen werden müssen bzw. können, Theorien geformt. Als Mechanismen und Techniken der Chemie existieren Regeln, qualitative Kontrollen und Modelle.

Die Formelsprache der Chemie beschreibt experimentelle Fakten und erfasst Elemente und Verbindungen sowie deren Veränderung im Rahmen von Reaktionen. Insbesondere die organische Chemie verwendet graphische Strukturformeln, da sie weit mehr räumliche Gegebenheiten betrachtet als die anorganische Chemie.

Die Formelsprache folgt definierten Regeln und Gesetzmäßigkeiten.

Der Vorläufer der Chemie ist die Alchemie des Mittelalters, deren „Heiliger Gral“ die Umwandlung eines unedlen Metalls in Gold war<sup>2</sup>.

Bis etwa 1850 unterteilte man die Chemie in Mineral- und Metallchemie sowie Tier- und Pflanzenchemie. Man sah beide Bereiche als unvereinbar an. Diese Ansicht wurde durch ein Experiment Friedrich Wöhlers im Jahr 1828 gestört, der zum ersten Mal aus anorganischen Komponenten Harnstoff synthetisierte:



Seither wird die Chemie neben der Physikalischen in die Anorganische Chemie, die Chemie der Nichtkohlenstoffverbindungen und die Organische Chemie, die Chemie der Kohlenstoffverbindungen und ihrer Derivate, eingeteilt. Der Kohlenstoff genießt seine Sonderstellung aufgrund der Vielzahl seiner Verbindungen.

Die Anzahl der Publikationen stieg in den letzten 200 Jahren rapide an. Wurden 1830 403 Publikationen gezählt, waren es 100 Jahre später bereits 48.000. 1997 gab es 716.000 Publikationen.

Die Anzahl der registrierten Stoffe lag bis 1919 noch bei 200.000, 1998 bereits bei 6.200.000.

---

<sup>2</sup>Das erklärt wohl einiges.

---

## 2. Chemische Bindung, Struktur, Analyse

### 2.1. Reine Stoffe

Reine Stoffe lassen sich grob in fünf Kategorien einteilen (siehe Tabelle 1).

Klasse	Eigenschaften	stromleitend	Löslichkeit
Metalle	Glanz, Schmelzpunkt $> 380^\circ$	fester o. flüssiger Zustand	unlöslich in $H_2O$
Salzartige Stoffe	hohe Schmelzpunkte, hohe Siedepunkte	gelöst oder geschmolzen	teils löslich, teils unlöslich
Flüchtige Stoffe	durchsichtig, niedrige Schmelzpunkte, niedrige Siedepunkte	-	-
Diamantartige St.	große Härte, hohe Schmelzpunkte, hohe Siedepunkte	nein, isolierend	-
Makromoleküle	erweichen bei $\geq 200^\circ$ , verkohlen	-	Zersetzung in $H_2O$

Tabelle 1: Übersicht der reinen Stoffe

*Versuch:* Das Erhitzen von Glucose führt zum Schmelzen und Verkohlen bei etwa  $150^\circ$ . Kochsalz ( $NaCl$ ) kann nicht mit dem Bunsenbrenner geschmolzen werden.

Diese Stoffe können sich auf unterschiedliche Art und Weise anlagern (siehe Tabelle 2).

Stoff	Art der Anlagerung
salzartige	Ionengitter mit hohen intermolekularen Kräften
diamantartige	Atomgitter
flüchtige	in der Regel ungeordnet, kaum intermolekulare Kräfte

Tabelle 2: Arten der Anlagerung von Verbindungen

*Versuch:* Ethanol brennt, Toluol ( $C_7H_8$ , aromatische Verbindung) brennt mit gelber Flamme und rußt, d.h. verbrennt nur unvollständig. 1,1,1-Trichlorethan flammt bedingt durch den hohen Halogengehalt nur kurz nach dem Erhitzen auf. Der Versuch weist auf verschiedene Bindungen hin.

### 2.2. Bindungen

Die Bindungen zwischen Atomen werden mit dem Periodensystem der Elemente (PSE) und dem *Atommodell von Bohr* erklärt.

Atome bestehen aus einem *Atomkern*, der positiv geladene Elementarteilchen (*Protonen*) sowie neutralen Elementarteilchen (*Neutronen*) enthält und mehreren *Schalen*, auf denen sich *Elektronen* um den Atomkern herum bewegen. Elektronen auf der äußersten Schale heißen *Valenzelektronen*.

---

*Gilbert Newton Lewis* stellte 1920 eine wichtige Regel auf: Die *Elektronenkonfiguration* der Edelgase ist besonders stabil.

Die *Oktettregel* besagt: Bei der Bildung einer chemischen Bindung streben die Elemente die Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgases an. Edelgase bilden deshalb in der Regel keine Verbindungen (Ausnahme beispielsweise  $\text{XeF}_3$ ).

Für Nichtedelgase gibt es zwei Extremfälle zur Realisierung einer *Edelgaskonfiguration*:

1. Elektronenübertragung unter Bildung von Ionen (*Ionenbindung*):



Dieser Vorgang ist sehr exotherm, er führt mit  $\Delta H = -411 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu festem  $\text{NaCl}$ .

2. Elektronenpaarbindung (*kovalente Bindung*) unter Bildung von Molekülen:

- Einfachster Fall:  $\text{H} + \text{H}$  fehlen jeweils ein Elektron zum Erreichen der He-Konfiguration und teilen sich deshalb ihre Elektronen  $\text{H} - \text{H}$ ,  $\Delta H = -436 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- $\text{Cl} + \text{Cl}$  fehlen jeweils ein Elektron zum Erreichen der Ar-Konfiguration ( $\Delta H = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).
- Kohlenstoff und atomarer Wasserstoff reagieren theoretisch äußerst exotherm:  $\text{C} + 4\text{H} \rightarrow \text{CH}_4$  mit  $\Delta H = -1700 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Praktisch muss aber elementarer Wasserstoff bei hohen Temperaturen und hohem Druck an den Kohlenstoff gebunden werden,  $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$  mit  $\Delta H \gg 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- $\text{B} + 3\text{H} \rightarrow \text{BH}_3$  mit Elektronenlücke, d.h. das Molekül ist instabil. Mit Hilfe von  $\text{H}^-$  (mit  $\text{Li}^+$  zusammen, d.h. als  $\text{LiH}$ ) kann ein Anion ( $\text{BH}_4^-$ ) entstehen. Diese Tatsache nutzt man im Labor aus, um Hydridtransfers ( $\text{H}^-$  wird übertragen) zu ermöglichen.
- $\text{N} + 3\text{H} \rightarrow \text{NH}_3$  mit einem nichtbindendem, d.h. freiem Elektronenpaar am N. Es kann mit einem Proton ( $\text{H}^+$ , z.B. in Form von in Wasser gelöstem  $\text{HCl}$ ) zu einem Kation reagieren:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ . Daher ist es basisch.
- Kohlenstoff, Bor und Stickstoff können sich in Ketten anlagern ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{B}_n^-\text{H}_{2n}$ ,  $\text{N}_n^+\text{H}_{2n}$ ), wobei die letzteren zwei nur in sehr kurzen Ketten vorkommen können, da sie zu viele sich abstoßende Ladungen tragen. Dies ist einer der Gründe, warum Kohlenstoff als Element eine Sonderstellung besitzt.

### 2.3. Räumlicher Bau der Moleküle

*Van't Hoff* und *Le Bel* postulierten 1884 unabhängig voneinander, dass Kohlenstoff einen perfekten Tetraeder um sich aufbaut und sich selbst im Schwerpunkt befindet.

Die tetraedrische Form des Methans erklärt sich aus der Wellenmechanik nach Erwin Schrödinger (1926) bzw. aus der *Quantenmechanik* nach Werner Heisenberg.

Die Aufenthaltsbereiche der Elektronen eines Atoms nennt man *Atomorbitale* (AOs). Zu AOs gehören Energie sowie ein räumlicher Bereich. Sie werden durch *Quantenzahlen* spezifiziert (siehe Tabelle 3 auf der nächsten Seite).

Die Form eines Atomorbitals wird durch Nebenquantenzahlen und Magnetquantenzahlen der zugehörigen Elektronen spezifiziert (siehe Tabelle 4 auf der nächsten Seite).

Für die Quantenzahlen gilt das sogenannte *Pauli-Prinzip*: In einem Atom gibt es keine zwei Elektronen, deren vier Quantenzahlen gleich sind.

Eigenschaft	Quantenzahl	Bezeichnung und Wertebereich
Energie	Hauptquantenzahl	$n = 1, 2, 3, \dots$
Räumlicher Bereich	Nebenquantenzahl	$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$
Magnetismus	Magnetquantenzahl	$m = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, (l - 1), l$
Drehrichtung	Spinquantenzahl	$\pm \frac{1}{2}$

Tabelle 3: Quantenzahlen

Nebenquantenzahl	Magnetquantenzahl	Orbitaltyp	räumliche Form
0	0	s	Kugelform
1	$0, \pm 1$	$p_x, p_y, p_z$	Hantelform
2		(fünf verschiedene)	

Tabelle 4: Orbitalform in Abhängigkeit der Quantenzahlen

## 2.4. Bestimmung von Molekülstrukturen

Die Struktur von Molekülen kann auf verschiedene Arten und Weisen mit unterschiedlicher Genauigkeit beschrieben werden. Die *Summenformel* enthält die vorhandenen Elemente und deren Verhältnis zueinander. Die *Konstitution* beschreibt die Reihenfolge der Verknüpfung der vorkommenden Elemente, während die *Konfiguration* die räumliche Anordnung beschreibt. Die *Konformation* beschreibt die räumliche Anordnung, die durch Rotation an einer Einfachbindung verändert werden kann.

Die Bestimmung der Struktur von Molekülen ist mit den verschiedenen Methoden der Chemie möglich. Wählt man einen beliebigen Ausgangsstoff, so kann man durch Isolation und Reinigung eine reine Substanz erhalten. Während die qualitative Elementaranalyse die im Molekül vorkommenden Elemente erfasst, erhält man mit einer quantitativen Elementaranalyse das Verhältnis der vorkommenden Elemente. Dann kann man mit Hilfe der Molmassenbestimmung eine Summenformel ableiten.

Mit spektroskopischen Methoden kann die Struktur eines Moleküls ermittelt und visualisiert werden.

Materie kann wie folgt eingeteilt werden:

- Heterogene Gemische
- Homogene Stoffe
  - Homogene Gemische
  - Reine Substanzen
    - \* Verbindungen
    - \* Elemente

Es gibt eine Reihe physikalischer Trenn- und Reinigungsmethoden, die zum Teil im Praktikum durchgeführt werden. Die *Destillation* beruht auf der Flüchtigkeit von Verbindungen, ebenso wie

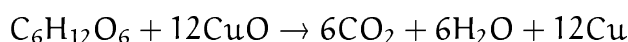
---

die *Sublimation*, die *Kristallisation*, die *Adsorption*, die *Desorption* und die *Extraktion*. In einer Kolonnen-Destillation kann man den Destillationsvorgang mehrfach hintereinander koppeln und so das Ergebnis deutlich verbessern. Ebenso verwendet werden *chromatographische Methoden*, die auf der Verteilung zwischen stationärer und mobiler Phase beruhen.

### 2.4.1. Qualitative Elementaranalyse

Qualitative Elementaranalyse bezeichnet alle Methoden, die die Anwesenheit eines Stoffes beispielsweise in einer Lösung nachweisen. Beispiele für den quantitativen Nachweis von Zuckern:

- Der Kohlenstoff in Glucose lässt sich ganz einfach durch Versetzen mit Kupfer(I)oxid nachweisen:



Das aufsteigende  $\text{CO}_2$  wiederum lässt sich mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  nachweisen.

- Eine etwas komplexere Lösung ist die Verwendung von *Fehlingscher Lösung*, die aus Kupfer(II)oxid, Natrium-Aluminium-Tartrat und Natronlauge besteht: In Gegenwart eines reduzierenden Zuckers entsteht  $\text{Cu}_2\text{O}$  und färbt die Lösung orange.

### 2.4.2. Quantitative Elementaranalyse

Quantitative Elementaranalyse bezeichnet Analysemethoden, die nicht nur die Anwesenheit eines Stoffes, sondern auch seine Struktur, sein Verhältnis zu anderen Stoffen und seine absolute Menge aufklären kann.

Auf Absorption elektromagnetischer Strahlung beruhen die sogenannten *Spektroskopiemethoden*:

- **UV/VIS:** Hier wird mit *ultraviolettem* und *sichtbarem* (engl. *visible*) Licht gearbeitet. Die Wellenlängen liegen bei 200 – 400nm bzw. 400 – 800nm. Dabei werden die Valenzelektronen angeregt. Die UV/VIS-Spektroskopie gibt Rückschluss auf Zahl und Anordnung von Doppelbindungen, Heteroatomen und funktionellen Gruppen.
- **IR:** Die *Infrarot-Spektroskopie* arbeitet mit Wellenlängen von 1 – 40µm. Hier werden die ebenso die Valenzelektronen angeregt, jedoch erlaubt sie nur Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen.
- **NMR:** Die *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* arbeitet bei Wellenlängen um 1m. Atomkerne mit der Kern-Spinquantenzahl  $\neq 0$  werden angeregt, der sich bei Anregungsende abbaut und ein messbares hochfrequentes Signal zurückgibt (vgl. Physik-Praktikum). Die NMR erlaubt Rückschlüsse auf Art und Zahl gleichartig und unterschiedlich gebundener Atome und deren Position zueinander.

Es gibt ebenso Methoden zur Untersuchung der Molekülstruktur. Dazu gehört die Massenspektrometrie und die Röntgenbeugungsanalyse. Letztere ist nur kristalline Stoffe geeignet. Die Röntgenbeugungsanalyse untersucht Beugungsmuster der Atome im Kristall und erlaubt somit Rückschlüsse auf Lage, Winkel und Abstände der Atome. Dafür wird etwa 1mg Substanz benötigt. Die notwendigen Geräte kosten zwischen 250.000 und 1.000.000 Euro.

---

## 3. Alkane

### 3.1. Einteilung und Struktur

*Alkane* sind Ketten von Kohlenstoffatomen ohne Ringschluss. Die übrigen freien Bindungen bestehen mit Wasserstoffatomen. Damit ist die homologe Reihe der unverzweigten Alkane  $C_nH_{2n+2}$ .

Alkane haben grundsätzlich die Endsilbe „-an“. Dazu gehören die bei Standardbedingungen gasförmigen Alkane Methan ( $CH_4$ ), Ethan ( $C_2H_6$ ), Propan

( $C_3H_8$ ), Butan ( $C_4H_{10}$ ), darüber die flüssigen Alkane Pentan ( $C_5H_{12}$ ), Hexan ( $C_6H_{14}$ ), Heptan ( $C_7H_{16}$ ) ... mit bis zu 16 C-Atomen, darüber sind die unverzweigten Alkane fest (Paraffin).

*Alkylreste* hängen an anderen Atomen (in der Regel C). Ihnen fehlt an einem Ende das H-Atom, so dass sie diese Bindung eingehen können. Alkylreste erhalten die Endsilbe „-yl“, wie etwa Methyl, Propyl, Butyl, ...

Der Name eines verzweigten Alkans besteht aus dem Namen der längsten Kohlenstoffkette und den Orten, Anzahlen und Arten der Substituenten. Beispiel: An einer Kohlenstoffkette mit fünf C-Atomen hängt am zweiten C-Atom eine Kohlenstoffkette mit zwei C-Atomen, am dritten C-Atom eine Kohlenstoffkette mit einem C-Atom. Der Name dieser Verbindung ist 2-Ethyl-3-methylpropan.

Alkane haben verschiedene Eigenschaften. Zunächst sind sie unpolar und unterliegen nur geringen intermolekularen Wechselwirkungen (van der Waals-Kräfte). Sie haben niedrige Siedepunkte, eine niedrige Dichte ( $\rho = 0.6 - 0.8 \frac{g}{cm^3}$ ) und lösen sich nur in unpolaren Lösungsmitteln. Bei Konstitutionsisomeren nehmen mit Verzweigung die Siedepunkte ab, die Schmelzpunkte hingegen zu.

### 3.2. Methan

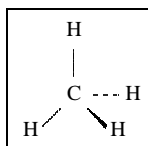


Abbildung 1: Methan

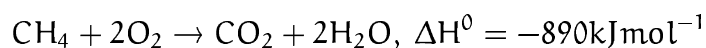
*Methan* (siehe Abbildung 1) kommt als *Erdgas*, *Sumpfgas* (durch anaerobe Bakterien) und *Grubengas* vor. In die Atmosphäre (Konzentration  $1.3 \text{ppm} = 0.00013\%$ ) wird es durch Reisanbau, Moore, Feuchtgebiete, Wiederkäuer, Meere, Süßwasserseen, Termiten, Müllkippen, Verbrennung von Biomasse, Bergbau und Gasförderung freigesetzt.

Neben  $CO_2$ , FCKW-11, FCKW-12 und  $NO_2$  ist es ein wichtiges Treibhausgas.

#### 3.2.1. Reaktionen

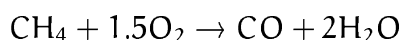
Methan ist ein gutes Modellobjekt für eine Reihe von Reaktionen.

Methan verbrennt in einem stark exothermen Prozess:

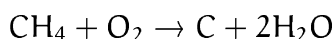


---

Das Methan-Sauerstoff-Gemisch ist prinzipiell reaktionsfähig, benötigt aber eine gewisse Aktivierungsenergie  $E_A$ , um den Verbrennungsprozess in Gang zu setzen: Das Gemisch ist *metastabil*. Bei  $O_2$ -Mangel verbrennt Methan unvollständig zu



Das Kohlenmonoxid,  $CO$ , ist für den Menschen und andere Wirbeltiere höchst giftig, weil es die aktive Bindestelle des Hämoglobins blockiert und sich nur schlecht davon löst. Eine unvollständige Verbrennung



findet auch bei Dieselmotoren statt.

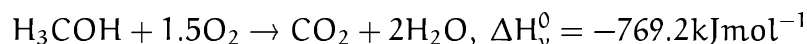
Trotz der Exothermie der Reaktion ist eine Aktivierungsenergie notwendig.

Methan kann leicht explodieren. Dies zeigt ein Blick auf die unteren und oberen Explosionsgrenzen (EG) in Vol-% brennbares Gas in Luft (siehe Tabelle 5).

Gas	untere EG	obere EG
$H_2$	4.0	75.6
$CH_4$	5.0	15.0
Benzin	0.6	0.8

Tabelle 5: Explosionsgrenzen dreier Gase

*Katalyse* ist eine Methode, um die zum Anstoßen einer Reaktion notwendigen Aktivierungsenergie zu erniedrigen. Der katalysierende Stoff heißt *Katalysator*. Beispiel ist die Verbrennung von Methanol



Eine andere Möglichkeit zur Katalyse ist Absorption der Edukte an einer Pt-Oberfläche. Dadurch lockern sich die Bindungen des Kohlenstoffs mit den Wasserstoffen sowie die Bindung zwischen den Sauerstoff-Atomen im  $O_2$ . Es kommt zur sogenannten Desorption.

Katalysiert wird auch bei der  $NH_3$ -Synthese im Haber-Bosch-Verfahren.

Bio-Katalysatoren heißen *Enzyme*. Enzyme setzen die Aktivierungsenergie für eine Reaktion dergestalt herunter, dass die Reaktion und physiologischen Bedingungen ablaufen kann. Beispiel dafür ist die Alkoholdehydrogenase, ein Enzym, welches Alkohol in der Leber abbauen kann.

### 3.2.2. Thermischer Zerfall

Methan zerfällt bei 900 bis  $1400^\circ C$  zu festem Kohlenstoff und Wasserstoff:



Die Zerfallsenthalpie entspricht dabei der umgekehrten Bildungsenthalpie, kurz

$$\Delta H_Z = -\Delta H_f$$

Bei der Reaktion erfolgt eine Volumenverdopplung, da  $C_{\text{fest}}$  vernachlässigbar klein ist und aus 1 mol  $CH_4$  2 mol  $H_2$  entstehen.

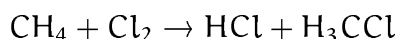
Hier spielt auch der *Satz von Hess* (1840) eine Rolle: Zustandsgrößen hängen nur vom Zustand des Systems ab, und nicht vom Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wurde.

---

### 3.2.3. Chlorierung

Methan kann durch *radikalische Substitution* im Rahmen einer *Radikalkettenreaktion* zu Chlormethan umgesetzt werden.

Ein möglicher Weg ist die Verschmelzung von Methan und Chlorgas



bei hoher Temperatur oder Lichtblitz, die Reaktionsenthalpie beträgt dabei  $\Delta H_R = -99.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Um die notwendige Energie zur Bildung einer Verbindung quantifizieren zu können, führt die Chemie die Größe der *Standardbildungsenthalpie* ein. Diese Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$  ist die Wärmemenge, die bei der Bildung einer Verbindung aus seinen Elementen im Standardzustand (298K, 1.013bar) frei wird oder aufgewendet werden muss (siehe Tabelle 6).

Stoff	$\Delta H_f^0$ in $\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_4$	-74.9
$\text{HCl}$	-92.1
$\text{H}_3\text{CCl}$	-82.1

Tabelle 6: Standardbildungsenthalpien für drei Stoffe

In einem mehrstufigen Prozess kann Methan soweit chloriert werden, bis Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  gebildet wird (siehe Abbildung 2).

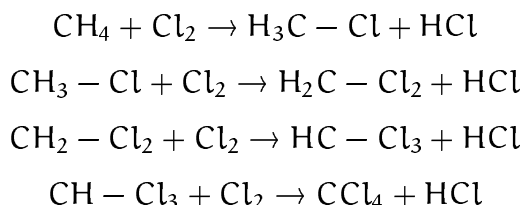


Abbildung 2: Tetrachlorkohlenstoff aus Methan und Chlor

Grundlage für diesen Reaktionsverlauf bildet eine Radikalkettenreaktion (siehe Abbildung 3 auf der nächsten Seite).

## 3.3. Erdöl und Erdgas

### 3.3.1. Wirtschaftliche und ökologische Aspekte

*Erdöl* entstand aus Faulschlamm und anaerober Zersetzung vor mehreren 10-100 Millionen Jahren. Es ist förderbar aus Tiefen von bis zu 4000m.

Erdölreserven sind nach Schätzungen von 1994 für 40-50 Jahre ausreichend, Erdgas für 60-70 Jahre, Kohle für 185 Jahre. Dabei wird der Weltenergieverbrauch weiter steigen. Die größten Erdölförderer sind Saudi-Arabien, die USA, die GUS, weiter abgeschlagen Iran, Mexiko, Venezuela, Norwegen,

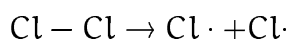
3.8

3.9

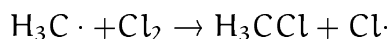
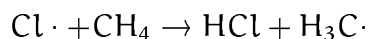
3.9

---

Kettenstart ( $\Delta H_R = +242 \text{ kJ mol}^{-1}$ ):



Kettenübertragung:



Kettenabbruch:

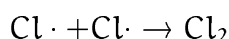
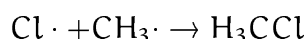
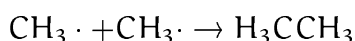


Abbildung 3: Tetrachlorkohlenstoff aus einer Radikalkettenreaktion

China, Kanada, Großbritannien. Es zeigt sich eine Diskrepanz zu den größten Verbrauchern, nämlich den USA, Japan und die GUS. Die größte Ölreserven halten Saudi-Arabien, Irak, Kuwait und die Arabischen Emirate vor. Die größte Gasreserven existieren in den GUS, Iran, Katar, den Arabischen Emirate und Saudi-Arabien.

3.10

3.11

3.11

Quellen der weltweiten  $\text{CO}_2$ -Emission sind Rodung (Wanderwirtschaft zum Beispiel in Südamerika), private Haushalte und Gewerbe, Industrie, Verkehr und Stromerzeugung zu ähnlich großen Anteilen.

3.12

### 3.3.2. Chemische Aspekte

Erdgas setzt sich vorwiegend aus Methan, Ethan und Propan zusammen und enthält Anteile von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$  und He. Erdöl setzt sich aus höher molekularen Kohlenstoffverbindungen wie Alkanen, Cycloalkanen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, spurenmäßig Alkenen und Schwefelverbindungen zusammen. Die häufigsten Elemente sind damit C, H, S und O.

Erdöl wird durch Destillationsverfahren gereinigt. Hochsiedende Erdölbestandteile werden durch Spaltung (sog. *Cracken*) konvertiert. Bei der thermischen Spaltung acyclischer Alkane werden C-H-Bindungen (*Dehydrierung*) und C-C-Bindungen homolytisch gespalten, entstehende instabile Radikale disproportionieren.

3.14

3.15

3.16

Das so genannte *Reforming* ist ein chemischer Prozess, in dem Rohbenzin umgewandelt wird. Beispielsweise entstehen aus Hexan durch einen Platin-Katalysator bei 225 bis 475°C verschiedene Produkte: Benzol durch *Cyclisierung* und *Aromatisierung*, Methylcyclopentan durch Cyclisierung, 2-Methylpentan durch Isomerisierung und Propan durch Hydrogenolyse.

3.17

## 3.4. Gaschromatographie

*Gaschromatographie* ist ein Verfahren zur Auftrennung von Gasen, die in einem Gemisch vorliegen. Grundlage dafür ist *Adsorption*, das heißt dass Stoffe an anderen "festgehalten" werden. Zwischen

---

zwei flüssigen Phasen beschreibt der *Nernstsche Verteilungskoeffizient* das Verteilungsverhalten; zwischen einer flüssigen und einer festen Phase wendet man die *Langmuir-Freundlich-Gleichung* an; zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase gilt das *Henry-Daltonsche Gesetz*.

In einem Gaschromatographen wird Gas durch eine mit einer Flüssigkeit getränkten porösen Struktur geleitet, die unterschiedlichen Gase "haften" auf einem Abschnitt des porösen Materials.

3.19-

3.22

### 3.5. Konformationen des Ethans

C-C-Einfachbindungen können bei normalen Temperaturen an ihren Enden drehen. Diese so genannte *Torsion* kann man in einer *Newman-Projektion* graphisch darstellen (siehe Abbildung 4).

3.26

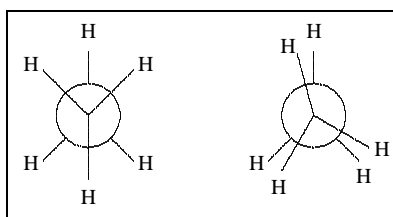


Abbildung 4: Newman-Projektionen: links gestapelt, rechts eklipse

Bei eklipse Konformation, das heißt bei  $0^\circ$  Torsionswinkel  $\theta$  besteht ein Energiemaximum, bei  $0 < \theta < 60^\circ$  besteht eine Torsionsspannung von  $12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Bei gestapelter Konformation, das heißt bei  $\theta = 60^\circ$  befindet sich das Energieminimum, diese *Konformation* ist daher energetisch am günstigsten.

Ein Diagramm, in dem man den Torsionswinkel gegen die Energie aufträgt, ergibt eine sinusförmige Kurve, deren Maxima bei  $\theta = 0^\circ$ ,  $\theta = 120^\circ$ , ... und die Minima bei  $\theta = 60^\circ$ ,  $\theta = 180^\circ$ , ... liegen. Wenn der Torsionswinkel nicht in einem Minimum liegt, spricht man von *Torsionsspannung*.

---

## 4. Cycloalkane

*Cycloalkane* sind Alkane, deren Kettenenden miteinander verbunden sind und damit einen Ring bilden. Ihre allgemeine Summenformel ist die die der Alkane ohne die endständigen H-Atome, also  $C_nH_{2n}$ . Typische Vertreter sind *Cyclohexan* oder cis-1,2-Dimethylpentan.

### 4.1. Spannung in Cycloalkanen

Alle Cycloalkane weisen eine *Ringspannung* oder auch *Winkelspannung* auf. Sie rührt daher, dass die C-Atome, um einen Ring zu bilden, Bindungswinkel aufbauen müssen, der nicht ihrem "natürlichen" Bindungswinkel entspricht. So "platzt" Cyclopropan bei Kontakt mit  $Br_2$ , es entsteht Propan. Die Spannungsenergie kann mit der Verbrennungsenthalpie  $\Delta H_v^0$  pro  $CH_2$ -Gruppe quantifiziert werden. Der einzige Ring, in dem keine Ringspannung auftritt, ist das *Cyclohexan*. Auf keinen Fall sollte man Winkelspannung und Torsionsspannung verwechseln.

4.2

### 4.2. Cyclohexan

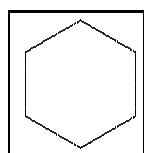


Abbildung 5: Cyclohexan

*Cyclohexan* (siehe Abbildung 5) ist ein gesättigter Sechsring. Es tritt in drei Konformationen, das heißt bei Raumtemperatur nicht trennbaren räumlichen Anordnungen, auf:

4.4

- Sesselkonformation  $E_{rel} = 0$  (siehe Abbildung 6)

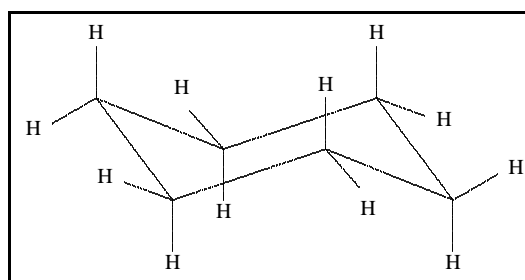


Abbildung 6: Cyclohexan in der Sesselkonformation

- Bootkonformation  $E_{rel} = 28\text{kJmol}^{-1}$ , van-der-Waals-Wechselwirkung (*sterische Wechselwirkung*) zwischen gegenüberliegenden Wasserstoffen
- Twistbootkonfiguration  $E_{rel} = 23\text{kJmol}^{-1}$

---

Unter Normalbedingungen sind Sesselkonformation (99.99%) und Twistboot-Konfiguration (0.01%) vorhanden. Wie oben ersichtlich, ist die Sesselkonformation die energetisch günstigste und daher weit im Überschuss vorhanden.

Es gibt in der Sesselkonformation des Cyclohexan eine axiale ( $H_a$ ) Stellung, das heißt auf der "Ebene" des Rings stehende und eine äquatoriale ( $H_e$ ) Stellung, das heißt in der "Ebene" des Rings stehende Stellung der Wasserstoffatome.

4.5

Cycloalkane weisen eine hohe Variierbarkeit auf. An ihnen können zum Beispiel Alkylgruppen und cis- und trans-Isomere vorkommen etc. Insbesondere für die Naturstoffchemie sind die Decahydro-naphthaline wichtig, denn sie sind Bauelemente der *Steroide*.

---

## 5. Alkene

### 5.1. Einteilung und Struktur

Alkene sind Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen. Sie haben die gleiche Summenformel  $C_nH_{2n}$  wie Cycloalkane.

Alkene sind ungesättigt; so kann Ethen leicht mit einer Addition von XY gesättigt werden (siehe Abbildung 7).

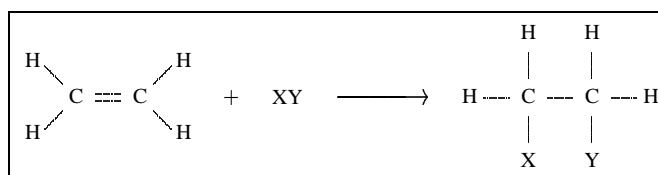


Abbildung 7: Addition von XY an ein Alken

Aufgrund einfacher Berechnungen an den Hybridorbitalen des C-Atoms findet in aller Regel keine Drehung an der Doppelbindung statt, da die notwendige Energie für die Rotation  $E_a = 270\text{kJmol}^{-1}$  beträgt.

Deshalb entstehen durch die Art der Additionsreaktion Konfigurationsisomere, zum Beispiel kann Dichlorethan  $C_2H_2Cl_2$  als cis-1,2-Dichlorethan und trans-1,2-Dichlorethan auftreten (siehe auch Abbildung 8). Diese Konfigurationsisomere besitzen unterschiedliche Eigenschaften, so ist der Siedepunkt häufig verschieden.

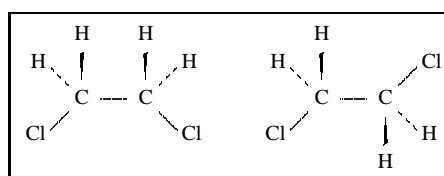


Abbildung 8: Dichlorethan als cis-Isomer (links) und trans-Isomer (rechts)

Maleinsäure ist eine instabile Dicarbonsäure mit einer mittigen Doppelbindung. Es ist instabil und gut löslich in Wasser. Es bildet mit Fumarsäure, seinem stabilen und schlecht wasserlöslichen trans-isomer ein Gleichgewicht, jedoch nicht bei Standardtemperatur (wegen notwendiger Energie). Bei Lösung in Wasser, mit Hilfe eines Katalysators, wandelt sich Maleinsäure in Fumarsäure, die Lösung färbt sich dann schwarz.

Mit Hilfe einer *homogenen Katalyse* lässt sich die Reaktion beschleunigen. Als Katalysator dient  $Br_2$ . Dieses absorbiert sichtbares Licht, es entstehen zwei Bromradikale. Ein Bromradikal bindet sich dann kurzzeitig an eines der beiden C-Atome der Doppelbindung, wodurch diese zu einer Einfachbindung aufgelöst wird und sich frei drehen kann. Sie dreht sich in die stabilere Konformation, dann wird das Bromradikal wieder abgestoßen (siehe Abbildung 9 auf der nächsten Seite).

Bei den Alkenen gibt es unterschiedliche Nomenklaturen für ihre Konfigurationen. Dazu gehören die *acyclischen Alkene*  $C_nH_{2n}$ , sie erhalten den Namen des entsprechenden Alkans mit der Endung

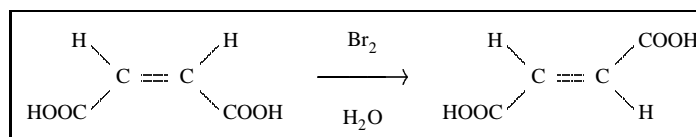


Abbildung 9: Fumarsäure (rechts) aus Maleinsäure (links) durch homogene Katalyse

”en”. Dabei existieren viele Isomere, so hat das Buten alleine schon drei Isomere. Sie enthalten deshalb zusätzlich noch die Nummer des C-Atoms, an dem die Doppelbindung steht als Präfix, zum Beispiel 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten.

Cycloalkene  $C_nH_{(2n-2)}$  erhalten den Namen des entsprechenden Cycloalkans mit der Endung ”en”. Das Präfix kann auch vor die Ensilbe rutschen, wie bei trans-3,4-Dimethyl-cyclopent-1-en; dies ist ein Fünfring (”cyclopent-”) mit der Doppelbindung am ersten C-Atom (”1-en”) und zwei Methylgruppen am dritten und vierten C-Atom (”3,4-Dimethyl-”), die trans zueinander stehen (”trans-”).

Alkene können natürlich auch mehrere Doppelbindungen enthalten. Man unterscheidet dann zwischen

- nichtkonjugierten Doppelbindungen, wie etwa 1,4-Pentadien und 1,5-Hexadien<sup>3</sup>;
- konjugierten Doppelbindungen, wie etwa 1,3-Butadien und cis-1,3,5-Hexatrien und
- kumulierten Doppelbindungen, wie etwa Propadien  $H_2C = C = CH_2$  (Trivialname *Allen*, Betonung auf der letzten Silbe) und 1,2-Butadien  $H_2C = C = CH - CH_3$ .

## 5.2. Modelle der CC-Doppelbindung

Die *p-Orbitale* der beiden C-Atome im Ethen überschneiden sich, das heißt, die  $p_z$ -Atomorbitale bilden eine so genannte  *$\pi$ -Bindung*. Dieses Modell einer Doppelbindung heißt  *$\sigma$ - $\pi$ -Modell*. Eine Doppelbindung ist wegen der auftretenden Spannung im Molekül reaktiv und leicht angreifbar, worauf Additionsreaktionen an Doppelbindungen aufbauen.

5.2

5.3

Das *Molekülorbital-Modell* (MO-Modell) von Elektronenpaarbindungen fasst  $n$  Atomorbitale zu  $n$  Molekülorbitalen zusammen. Mathematisch gesehen handelt es sich um eine Linearkombination. Molekülorbitale sind jedoch nicht exakt, das heißt geschlossen, beschreibbar.

Ein  $1s$  Atomorbital wird zu einem  $1s$  Atomorbital entweder über ein antibindendes Molekülorbital (so genanntes  $\sigma^*$ ), was bedeutet, dass das Teilchen sich abstößt und kein Molekül bildet, oder ein bindendes Molekülorbital, das sich anzieht und Moleküle bildet (so genanntes  $\sigma$ ).

5.4a

Das *HMO-Modell* erklärt  $\pi$ -Bindungssysteme. Dabei ist *LUMO* (lowest unoccupied molecular orbital) das niedrigste unbesetzte Molekülorbital, *HOMO* (highest occupied molecular orbital) das höchste besetzte Molekülorbital. HOMO und LUMO repräsentieren also zwei unterschiedliche Energieniveaus.

5.5a

Das HMO-Modell bietet ein gutes Verständnis zahlreicher Moleküleigenschaften wie Lichtabsorption, Photochemie und Reaktivität. Als Beispiel sei hier die Lichtabsorption konjugierter Polyene vermerkt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus erlaubt einen Rückschluss auf die

5.5b

5.6

<sup>3</sup>Die Endung ”dien” bezeichnet die Tatsache, dass zwei Doppelbindungen auftreten.

Wellenlänge des absorbierten Photons und lässt sich mit der Gleichung  $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$  errechnen. Die Energie von  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}_3$  nimmt mit zunehmendem  $n$  ab, die Wellenlänge  $\lambda_{\text{max}}$  nimmt dabei zu. Ab  $n = 5$  wird Licht im sichtbaren Spektrum absorbiert. Im Labor setzt man diese Eigenschaften bei der Untersuchung der Molekülstruktur mit UV/VIS-Spektroskopie ein.

2.13

### 5.3. Nachweisreaktionen

#### 5.3.1. Reaktionen von einfach konjugierten Doppelbindungen

Alkene können durch elektrophile Reagenzien angegriffen werden. Dieser Vorgang, die so genannte *elektrophile Addition* spielt in der Synthese organischer Substanzen eine wichtige Rolle. So kann man an Ethen eine Substanz XY an einer Seite des Moleküls addieren (*cis*-Addition) oder X an einer, Y an einer anderen Seite (*trans*-Addition). Dadurch entsteht  $\text{C}_2\text{H}_2\text{XY}$  mit zwei möglichen *Isomeren*.

Beispiele:

5.7

- Alkene reagieren mit Halogenen  $\text{X}_2$  zu Dihalogenalkanen:  
Einem cyclischen Alken, Cyclohexen, wird  $\text{Br}_2$  (braune Farbe) zugegeben. Es entsteht *trans*-1,2-dibrom-Cyclohexan (siehe Abbildung 10).

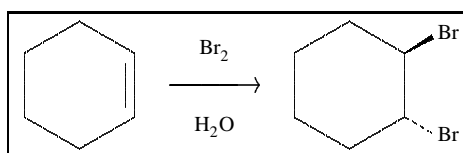


Abbildung 10: *trans*-1,2-Dibromcyclohexan aus Cyclohexen und  $\text{Br}_2$

- An Cyclohexen werden mit Kaliumpermanganat (rotviolette Farbe) zwei Hydroxygruppen addiert. Es entsteht *cis*-1,2-dihydroxy-Cyclohexan und  $\text{MnO}_2$ , der Braunstein (siehe Abbildung 11).

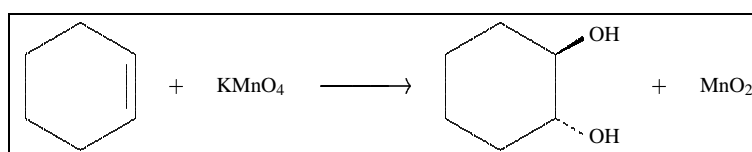


Abbildung 11: *cis*-1,2-Dihydroxy-Cyclohexan aus Cyclohexen und  $\text{KMnO}_4$

- Alkene reagieren mit HOX zu Halogenalkoholen:  
Unterchlorige Säure HOCl besteht aus einer Hydroxygruppe (mit  $\delta^-$ ) und einem Chloratom ( $\delta^+$ ). Cyclohexen reagiert mit HOCl zu *trans*-1-hydroxy-2-chlor-Cyclohexan (siehe Abbildung 12 auf der nächsten Seite).
- Additionen von Mineralsäure, Wasser und Halogenwasserstoffen:

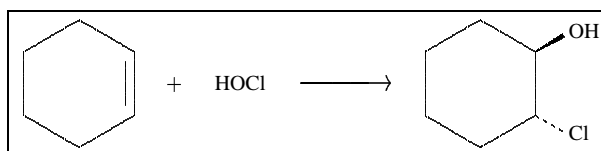


Abbildung 12: trans-1-hydroxy-2-chlor-Cyclohexan aus Cyclohexen und HOCl

- Halogenwasserstoffe, allgemein  $HX$ , also  $HBr$  und  $HCl$  mit  $H = \delta^+$  und  $X = \delta^-$ , addieren an ein C-Atom der Doppelbindung ein H, an das andere das Halogen X (siehe Abbildung 13).

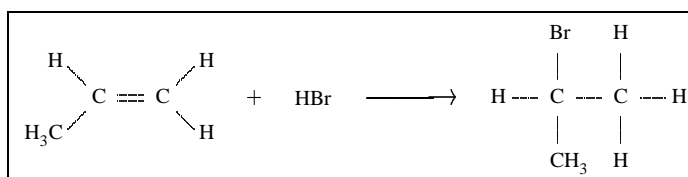


Abbildung 13: 2-Brompropan aus Propen

- Schwefelsäure addiert eine Sulfongruppe  $SO_3H$  an Alkene (siehe Abbildung 14).

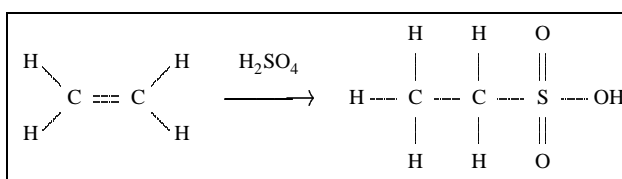


Abbildung 14: Sulfonethan aus Ethen

- Unter bestimmten Bedingungen (in der Regel katalytisch) reagiert auch Wasser mit Doppelbindungen (siehe Abbildung 15).

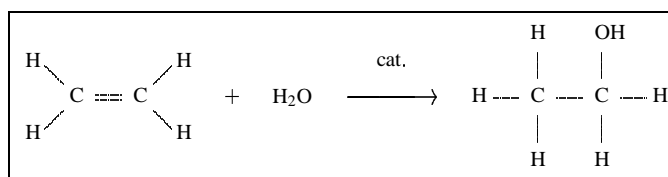


Abbildung 15: Ethanol aus Ethen

- Ein Alken wird mit  $H_2$  und einem Katalysator (z.B. Pd) abgesättigt, das heißt, alle Doppelbindungen werden mit Wasserstoff zu Einfachbindungen abgesättigt oder auch *hydriert*. Diese Reaktion ist industriell von Bedeutung, da somit ungesättigte Pflanzenfette abgesättigt werden können (Margarine). Die Umkehrreaktion heißt *Dehydrierung*. So werden 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten bei 870K zu Butadien und  $H_2$ .
- Durch Ozon  $O_3$  entsteht ein Ozonid. Ozon wird dabei an die Doppelbindung eines Alkens angelagert. Diese Verbindungen sind sehr instabil (nur bei weniger als 170K), sekundäre Ozonide entstehen; diese können dann zum Beispiel reduktiv oder oxidativ aufgearbeitet werden.

Die *Regel von Markownikow* (1869) besagt, wo der Wasserstoff eines Halogenwasserstoffs addiert wird. HX wird stets so addiert, dass  $X^-$  an das wasserstoffärmste C-Atom tritt,  $H^+$  hingegen an das wasserstoffreichste C-Atom (vergleiche auch Abbildung 13 auf der vorherigen Seite). Vorsicht: Es gibt Additionsreaktionen (beispielsweise bei *Hydridtransfers*), bei der die Addition "anti-Markownikow" stattfindet.

Zusätzliche Alkylgruppen an der Doppelbindung haben eine stabilisierende Wirkung (so genannter +I-Effekt) während des Zwischenschrittes der Reaktion, welches ein kurzlebiges Carbenium-Ion (ein Kation) ist.

Ethen kann zu *Ethanal* ( $H_3CHC = O$ , auch *Acetaldehyd* genannt) oxidiert werden. Dies geschieht im *Wacker-Verfahren* unter Verwendung von Katalysatoren:

- $C_2H_4$  wird mit Wasser und  $PdCl_2$  wird zu  $CH_3COOH$ ,  $Pd$  und  $2HCl$ .
- $PdCl_2$  wird mit  $2CuCl_2$  aufgefüllt zu  $2CuCl$ . Dessen  $Cl$  kommt von den  $2HCl$ , die mit  $\frac{1}{2}O_2$  zu  $H_2O$  werden.
- In der Summe entsteht  $C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_3CCOH$  (Ethanal).

### 5.3.2. Reaktionen von zweifach konjugierten Doppelbindungen

Trans-1,3-butadien kann durch Energiezufuhr in cis-1,3-Butadien umgewandelt werden. Dieses Dien reagiert mit einem *Dienophil* (zum Beispiel 2-Propin) zu einem Cyclohexenderivat. Diese Reaktion heißt [4+2]-Cycloaddition oder auch *Diels-Alder-Reaktion* (siehe Abbildung 16), für die ihre beiden Entdecker Diels und Alder 1928 den Nobelpreis in Chemie erhielten.

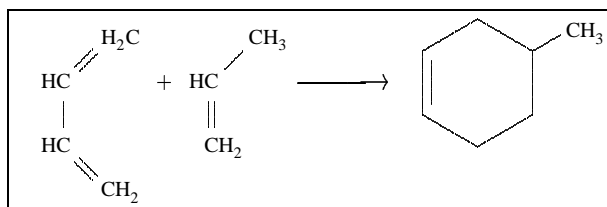


Abbildung 16: Diels-Alder-Reaktion von cis-1,3-Butadien und Propen

Eine andere Reaktion ist die Addition von  $Br_2$  an 1,3-Butadien, es entsteht 1,2-dibrom-Buten und 1,4-dibrom-Buten (siehe Abbildung 17).

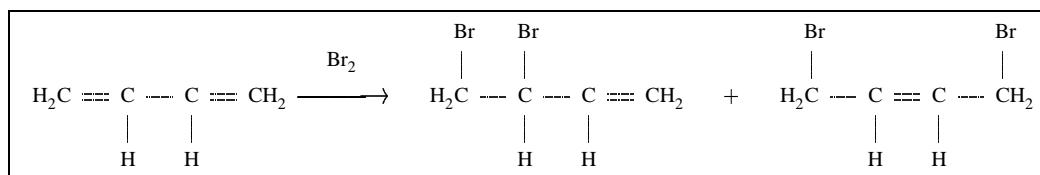


Abbildung 17: 1,2-dibrom-Buten und 1,4-dibrom-Buten aus 2,3-Butadien

---

### 5.3.3. Polymerisation

*Polymerisation* von einfachen Alkenen zu langkettigen Molekülen führt zu synthetischen Polymeren mit gesättigter Kohlenstoffkette. Dieser Prozess ist industriell sehr wichtig und wird unter anderem bei der Herstellung von Plastik und Kunstfasern eingesetzt. Dafür ist ein Initiator nötig. Beispiel dafür ist Polymerisation von Ethen (auch Ethylen) durch einen *Ziegler-Natta-Katalysator*, deren Erfinder 1963 den Nobelpreis erhielten. Bei dem Polymerisationsprozess wird Ethen mit den Katalysatoren  $\text{ClAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  und Benzin zu Polyethylen (high density polyethylene, kurz *HDPE*) umgesetzt.

Koordinativ kann Propen zu Polypropylen (PP) polymerisiert werden. Die Methylgruppe kann *isotaktisch* (in die gleiche Richtung), *syndiotaktisch* (in abwechselnde Richtung) oder *ataktisch* (in verschiedene Richtungen, unregelmäßig) stehen.

Zu unterscheiden sind anionische, kationische und radikalische Polymerisation, die sich in ihren Reaktionsmechanismen positiver oder negativer Ladungen bzw. Radikale bedienen (vergleiche Übungsblätter).

Kanonisches Beispiel ist die *Kautschuk*-Synthese: Aus Naturkautschuk werden durch *Vulkanisation* Schwefelbrücken zwischen den einzelnen Molekülen hergestellt.

5.11a

5.11b

Alkene in der belebten Natur, z.B. *Isoprenoide*, sind häufig formal aus Isopren-Einheiten aufgebaut, die aus fünf C-Atomen bestehen und als 2-Methylpropene konfiguriert sind. Zu den daraus abgeleiteten Verbindungen gehören

- *Terpene* bestehen aus 2-10 Isopren-Einheiten. Beispiele dafür sind Geraniol (Geranien- und Rosenöl), Terpeninöle wie etwa Pinen aus Kiefern, Limonen, Campher und Borneol. 5.12
- *Steroide* bestehen aus 6 Einheiten. Biochemisch wichtige Steroide sind Lanosterol, *Cholesterol* und Squalen. Aus Cholesterol kann der menschliche Körper Cholsäure, Progesteron, Cortison, Testosteron und Östradiol herstellen. Aus Cholesterol kann über den Umweg über 7-Dehydrocholesterol und Prävitamin  $\text{D}_3$  auch Vitamin  $\text{D}_3$  hergestellt werden. 5.14  
5.15
- *Carotinoide* bestehen aus 8 Einheiten. Carotinoide ( $\text{C}_{40} = 2 \cdot \text{C}_{20}$ ): Aus Lycopin (Farbstoff der Tomate) können durch Umformungen zu Ringen an den Enden des Moleküls  $\beta$ -Carotin, daraus wiederum Vitamin A hergestellt werden. Darüber hinaus können aus  $\beta$ -Carotin Zeaxanthin, daraus oxidativ Crocin (Krokus, Safran) hergestellt werden.
- Kautschuk besteht aus etwa 5000 Einheiten.

---

## 6. Alkine

### 6.1. Einteilung und Struktur

Alkine sind Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Dreifachbindungen und haben die allgemeine Summenformel  $C_nH_{(2n-2)}$ . Die Namen der Alkine entspricht denen der analogen Alkane mit der Endsilbe "-in" angehängt. Damit heißen die ersten Vertreter *Ethin* (Trivialname *Acetylen*), *Propin*, 1-Butin, 2-Butin, ...

6.1

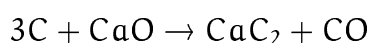
Im Modell der Bindungen entspricht eine C-C-Dreifachbindung einer  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen.

6.2

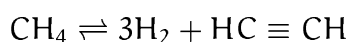
6.3

### 6.2. Synthese

Die Synthese von Ethin läuft unter sehr extremen Bedingungen ab: Kohlenstoff wird mit Calciumoxid bei Temperaturen zwischen 2200 und 2300°C zu Calciumcarbid und Kohlenmonoxid umgesetzt; Calciumcarbid reagiert mit Wasser weiter zu Calciumhydroxid und Ethin:



Alternativ kann Methan bei 1500°C zu Wasserstoff und Ethin reagieren, die Reaktion wird durch kaltes Wasser abgebrochen:



Anhand der Bildungsenthalpien von Ethan, Ethen und Ethin ist schnell ersichtlich, dass Ethin einen hohen Energieaufwand in seiner Synthese erfordert, dafür aber auch sehr viel Energie bei Reaktionen freisetzen kann (siehe Tabelle 7).

Ethan	$2C + 3H_2 \rightarrow H_3C - CH_3$	$\Delta H_f^0 = -84.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
Ethen	$2C + H_2 \rightarrow H_2C = CH_2$	$\Delta H_f^0 = +52.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Ethin	$2C + H_2 \rightarrow HC \equiv CH$	$\Delta H_f^0 = +227 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabelle 7: Bildungsenthalpien der Kohlenwasserstoffe mit  $C_2$

### 6.3. Reaktionen

Damit ist Ethin ein exzellenter Stoff zum autogenen Schweißen und Schneiden, die Temperatur der Ethin-Flamme liegt bei etwa 2800°C. Die Verbrennung erfolgt höchst exotherm:



Zum Vergleich verbrennt Ethan unter wesentlich geringerer Energieabgabe:

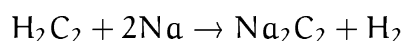


---

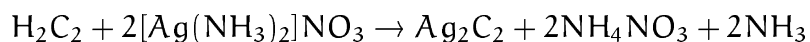
Additionsreaktionen mit Ethin sind in einer Vielzahl möglich. Der einfachste Fall ist die Addition eines Wasserstoffs, eines Halogenwasserstoffs oder eines Halogens. Ebenso wichtig ist Ethin als Dienophil im Rahmen einer *Diels-Alder-Reaktion* (siehe dazu auch Abschnitt 5.3.2 auf Seite 22).

Substitutionsreaktionen des Ethins sind deshalb möglich, da die H-Atome der zwei sp-hybridisierten C-Atome relative acide ( $pK_a \approx 25$ ) sind. Typische Reaktionen sind:

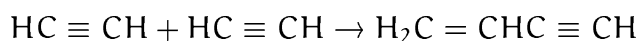
- $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{NH}_2\text{Na} \rightarrow \text{HC} \equiv \text{CNa} + \text{NH}_3$  reagiert mit Natrium-Katalysator weiter zu  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ .
- Ebenso kann Natrium in stöchiometrischen Mengen zur Diaddition verwendet werden:



- Ethin reagiert mit Silberammoniumnitrat zu einer Silber-Kohlenstoff-Verbindung, Ammoniumnitrat und Ammoniak:



- Ethin kann dimerisieren:



Das Produkt kann dann zum Beispiel mit HCl oder einem anderen Katalysator zu Chloropren (3-Chlorbuta-1,3-dien) umgesetzt werden kann.

---

## 7. Halogenverbindungen

### 7.1. Einteilung und Struktur

Halogene können leicht in Substitutions- und Additionsreaktionen an Kohlenwasserstoffe addiert werden. Typische Beispiele für Verbindungen von Kohlenwasserstoffen und Halogenen sind Chlor-7.1methan  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , Brommethan  $\text{CH}_3\text{Br}$ , analog dazu Iodmethan, Chlorethan, 2-Chlorpropan, 2-Chlor-2-Methylpropan, Chlormethylbenzol, Chlorethen  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$  und Chlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .

### 7.2. Stereochemie, Konfiguration, Chiralität, Chiralitätssinn

Wie schon zuvor besprochen, können C-Atome vier Bindungen um sich herum in einem Tetraeder bilden. Bei vier verschiedenen *Liganden*, das sind die am C-Atom gebundenen Atome, gibt es zwei Möglichkeiten, wie diese angeordnet sein können. Die zwei Möglichkeiten erhält man, indem man eine der beiden möglichen Konfigurationen spiegelt; der Tetraeder ist damit eine so genannte enantiomorphe Figur. Diese Tatsache entdeckte schon 1827 der Mathematiker Möbius.

Die organische Chemie nennt diese Tatsache *Chiralität* vom griechischen "chiros" für Hand. Die beiden Hände eines Menschen sind ein gutes Beispiel für eine enantiomorphe Figur: Man kann die eine aus der Spiegelung der anderen erhalten, die beiden lassen sich aber im Raum nicht zur Deckung bringen.

Um die Konfiguration, also den *Chiralitätssinn* exakt angeben zu können, führt die organische Chemie zwei Deskriptoren ein, nämlich S oder Si vom Lateinischen "sinister" für links und R oder Re vom Lateinischen "rectus" für rechts. Die Angabe des Chiralitätssinns findet durch das *CIP-System* (nach den Anfangsbuchstaben seiner Erfinder Cahn, Ingold und Prelog) statt.

Das CIP-System führt folgende Konventionen ein:

1. Die Priorität der Liganden entspricht ihrer Ordnungszahl im PSE. Bei Gleichheit in der 1. Sphäre muss die 2. Sphäre untersucht werden etc.
2. Das Koordinatensystem wird festgelegt, indem der Ligand niedrigster Priorität nach hinten zeigt.
3. Wenn der Weg vom Liganden höchster Priorität über den Liganden zweithöchster Priorität zum Liganden dritthöchster Priorität führt, dann besteht im Uhrzeigersinn eine *R-Konfiguration*, entgegen dem Uhrzeigersinn besteht eine *S-Konfiguration*.

Die Unterscheidung von Molekülen gleicher Konstitution findet anhand der Moleküleigenschaften statt (siehe Tabelle 8 auf der nächsten Seite).

*Skalare Eigenschaften* sind zum Beispiel Siedepunkt, Schmelzpunkt, die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$  etc. Chirale Objekte sind chirale Reagenzien und linear polarisiertes Licht.

n konstitutionell verschiedene *Chiralitätszentren* führen somit durch topologische Überlegungen zu  $2^n$  Stereoisomeren und zu  $2^{n-1}$  Enantiomerenpaaren.

Enantiomere in einem äquimolaren Gemisch heißen *Racemat* oder *racemisches Gemisch*. Der Vorgang, wenn ein einzelnes Enantiomer zu seinem Enantiomerenpaar wandelt, heißt *Racemisierung*. Diese Racemisierung muss nicht unbedingt äquimolar erfolgen, es kann beispielsweise bei einem Enantiomerenverhältnis von 70:30 ein *Enantiomerenüberschuss* existieren.

	achirales Objekt	chirales Objekt	Untersch. skalare Eigenschaften
gleiche Moleküle	nein	nein	nein
Enantiomere	nein	ja	nein
Diastereomere	ja	ja	ja

Tabelle 8: Unterscheidung von Molekülen gleicher Konstitution

### 7.2.1. Wechselwirkung von Enantiomeren mit chiralen Objekten

Enantiomere zeigen unterschiedliche biologische Wirkungen. So wurde 1957 bis 1962 *Thalidomid*<sup>4</sup> als Schlafmittel an Schwangere verabreicht. Es führte zu Missbildungen von Neugeborenen und wurde später als “*Contergan*”-Skandal Teil der deutschen Geschichte. Der Grund für die Missbildungen war, dass ein Enantiomer des Thalidomids die gewünschte sedative Wirkung hatte, die andere aber teratogenetisch, das heißt missbildungserzeugend wirkte.

3.7

Linear polarisiertes Licht wirkt als chirales Objekt. Dieses Licht schwingt nicht in verschiedene Richtungen bei seiner Fortpflanzung durch den Raum, sondern nur in eine. Durch Auftreffen linear polarisiertem Lichts auf das Enantiomer eines Stoffes wird das Licht in der Polarisationssebene gedreht. Dieser Effekt heißt *Optische Aktivität*, man misst ihn mit Hilfe eines *Polarimeters*.

7.9

Dreht das Licht im Uhrzeigersinn, erhält es das Vorzeichen “+”, andernfalls “-”. Der Drehwinkel  $\alpha$  hängt nun von einer Reihe von Größen ab: dem Mengenverhältnis des einen Enantiomers zu seinem anderen, seiner Konzentration, der Länge des Lichtwegs, der Wellenlänge des Lichts, der Temperatur und dem Lösungsmittel.

Bei der Chromatographie wirkt eine chirale stationäre Phase als chirales Objekt, somit lassen sich zwei Enantiomere voneinander trennen, da sie unterschiedlich stark an die stationäre Phase binden.

Ein chirales Molekül ist selbstverständlich auch ein chirales Objekt. Diese Tatsache dient zur Trennung von Enantiomerengemischen, indem das Racemat sich mit einer chiralen Reagenz G zu Diastereomeren  $F-G$  und  $F'-G$  verbindet. Diese können mit physikalischen Methoden getrennt werden. Danach kann G wieder abgespalten werden.

Ein chiraler Katalysator als chirales Objekt findet sich sehr häufig in der Natur, beispielsweise ein Racemat, welches einem *Enzym* ausgesetzt wird. Die chirale Substanz F passt zum Enzym und reagiert schnell. Sein Enantiomer F' passt nicht zum Enzym, reagiert daher nicht und bleibt übrig.

Louis Pasteur fand 1858 schon heraus, dass von ein Racemat aus (R,R)-(+)-Weinsäure und (S,S)-(-)-Weinsäure das Bakterium *Penicillium glaucum* nur die (R,R)-(+)-Variante verarbeitet.

Um ein bestimmtes Enantiomer zu erzeugen, ist immer ein definierter Prozess nötig, denn reine Enantiomere entstehen nie von alleine.

### 7.3. Synthese von Halogenalkanen

Halogenalkane sind Verbindungen zwischen Alkanen und einem oder mehreren Halogenatomen.

<sup>4</sup>von der Firma mit dem Fußballverein

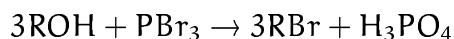
---

### 7.3.1. Beispiele

In einer radikalischen Substitution kann 1-Chlorbutan, cis-2-Chlorbutan und trans-2-Chlorbutan aus Isobutan und  $\text{Cl}_2$  dargestellt werden.

Eine andere Möglichkeit ist die Addition eines Halogenwasserstoffs HX oder eines Halogens  $\text{X}_2$  an Alkene und Alkine (siehe Abbildungen 10 auf Seite 20 und 13 auf Seite 21).

Alkohole können recht einfach ihre OH-Gruppe abgeben. Entscheidend sind dabei einige wichtige Reagenzien, die diese Reaktion vermitteln. So entsteht aus einem Alkohol und Bromwasserstoff das Bromalkan und  $\text{H}_2\text{O}$ . Eine andere Möglichkeit ist Phosphorbromid:



Mit  $\text{SOCl}_2$  kann eine Alkoholgruppe auch durch Chlor ersetzt werden:



### 7.3.2. Nucleophile Substitution

*Nucleophile Substitutionen*, kurz  $\text{S}_\text{N}$ -Reaktionen, sind ein zentrales Element der organisch-chemischen Praxis. In ihnen reagiert ein *Elektrophil*, kurz  $\text{E}^+$ , mit einem *Nucleophil*, kurz  $\text{N}^-$ .

7.10

Ein eingehendes Studium der *Reaktionsgeschwindigkeit* (RG) mit Elektrophilen verschiedener Struktur ergab zwei Grenzfälle für den Reaktionsmechanismus:

- In einer monomolekularen nucleophilen Substitution, kurz  $\text{S}_\text{N}1$ , tritt zunächst eine Gruppe aus einem Molekül aus, so dass das Molekül zu einem Nucleophil (*Carbenium-Ion*) wird und ein Elektrophil angreifen kann. Die Austrittsgeschwindigkeit der Gruppe ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Durch die Tatsache, dass an dem C-Atom, an dem die Austrittsgruppe hängt, im Zwischenschritt eine planare Konfiguration vorliegt, kann das entstehende Molekül ein Racemat werden.
- In einer bimolekularen nucleophilen Substitution, kurz  $\text{S}_\text{N}2$ , verdrängt das Elektrophil durch Einwirkung am gleichen C-Atom, an dem die Austrittsgruppe hängt, die Gruppe. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Überwindung intermolekularer Kräfte beim Angriff. Stereochemisch wird meist die Konfiguration invertiert.

7.11

Eine  $\text{S}_\text{N}1$ -Reaktion tritt in aller Regel dann ein, wenn eine Reaktion als  $\text{S}_\text{N}2$  sterisch gehindert ist, das Carbenium-Ion gut stabilisiert ist, und die Reaktion in einem gut ionisierenden Solvens aufgelöst wird. Alkenylgruppen wirken sich hierbei positiv auf die Stabilität von Carbenium-Ionen aus.

[Mitschriften vom 22. und 23.05. fehlen!]

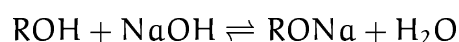
---

## 8. Alkohole und Ether

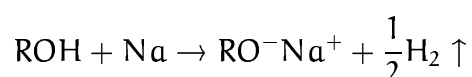
### 8.1. Alkohole

#### 8.1.1. Allgemeines

*Alkohole* sind Kohlenwasserstoffe mit einer OH-Gruppe. Sie besitzen wegen des Protons saure beziehungsweise basische Eigenschaften:



Insbesondere kurzkettige Alkohole reagieren mit metallischem Natrium



Diese Reaktion verwendet man bei der Entsorgung von Natrium, indem man zu einem Gefäß mit Petrolether und Natrium langsam Ethanol oder Isopropanol zutropft.

In der Natur haben eine Reihe von Alkoholen mehrere Hydroxygruppen und heißen deshalb *mehrwertig*. Dies sind zum Beispiel die zweiwertigen Alkohole, die *Glycole*, das Glycerin (siehe Abbildung 18) und das D-Sorbit.

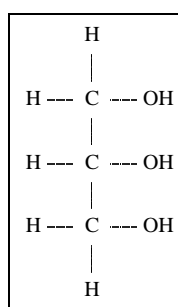
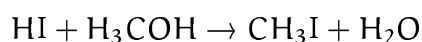


Abbildung 18: Glycerin (1,2,3-Propantriol)

#### 8.1.2. Reaktionen

Die OH-Gruppe lässt sich durch ein Halogen substituieren. Gibt man Iodwasserstoff zu Methanol, dann protoniert der Sauerstoff des Alkohols, Wasser kann abgehen und ein Iodatome an dessen Stelle treten; es entsteht Iodmethan:



Dieser Vorgang findet also offensichtlich in einem zweistufigen Prozess statt, es handelt sich somit um eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion.

1-Butanol ist in  $\text{H}_2\text{O}$  nur zu 10% löslich. Mit  $\text{HCl}$  wird es zu einem gut löslichem Oxonium-Salz umgebildet. Darauf folgt jedoch keine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, da  $\text{Cl}^-$  ein zu schwaches Nucleophil ist. Deshalb wird auch  $\text{SOCl}_2$  als *Chlorierungsmittel* verwendet, allgemein heißt das



Das Protons der OH-Gruppe kann auch durch Reste anorganischer Sauerstoffsäuren ersetzt werden. Somit lassen sich *Mineralsäureester* darstellen. Allgemein formuliert reagiert ROH mit einer Säure zu einem Ester und H<sub>2</sub>O. Da Wasser abgespalten wird, spricht man auch von *Dehydratisierung*. So reagiert beispielsweise 1-Propanol in salpetriger Säure HNO<sub>2</sub> und HCl zu einem Ester.

In *Nitriersäure*<sup>5</sup> entsteht aus Glycerin *Glycerintrinitrat* (siehe Abbildung 19). Glycerintrinitrat ist ein Medikament, welches gefäßerweiternde Wirkung hat und seinen Einsatz bei Herzinsuffizienz, Angina pectoris etc. findet. Darüber hinaus ist es ein sehr wirksamer Sprengstoff.

Andere Sprengstoffe sind Glykol-dinitrat, Pentaerythrit-tetranitrat und Cellulose-trinitrat ("Schießbaumwolle").

Einige Insektizide basieren auf Phosphorsäureestern, wie etwa Parathion, Methamidophos und Demeton-S-methylsulfoxid.

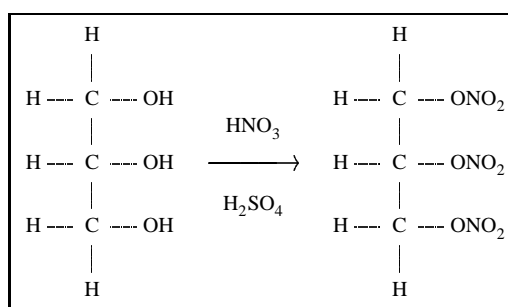
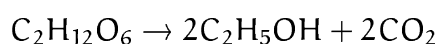


Abbildung 19: Glycerintrinitrat aus Glycerin und Nitriersäure

Ebenso können durch Dehydratisierung OH-Gruppen und ein H-Atom so abgespalten werden, dass sich eine Doppelbindung ausbildet und ein Alken entsteht. 2-Propanol reagiert mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator bei 520K zu dem braunen Stoff 2-Propen H<sub>2</sub>C = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; mit Br<sub>2</sub> hingegen entsteht farbloses 1,2-dibrompropan.

Durch Oxidation können Carbonylverbindungen aus Alkoholen dargestellt werden. Dies geschieht in aller Regel durch *Dehydrierung*<sup>6</sup>, also der Eliminierung von H<sub>2</sub>. Oxidation heißt zunächst mal die Reaktion mit einem Oxidationsmittel, wie beispielsweise Cu, aktiviertem MnO<sub>2</sub> und einer ganzen Reihe anderer Oxidationsmittel. 2-Propanol wird mit Cu als Katalysator bei ca. 520K zu einem 2-Propanon und H<sub>2</sub>. Das Aufstellen einer Redoxgleichung sollte aus der anorganischen Chemie bekannt sein<sup>7</sup>.

Ein wichtiger Alkohol ist die Glucose (welches auch in die Stoffgruppe der Kohlehydrate fällt, siehe Abschnitt 15.2 auf Seite 49 , die mit Hilfe von *Hefen* wie zum Beispiel *Saccharomyces cerevisiae*, unter anaeroben Bedingungen zu Ethanol und Kohlenstoffdioxid verbrannt wird:



8.10

## 8.2. Ether

Ether sind Kohlenwasserstoffe, die an einer nicht randständigen Stelle ein zu zwei Kohlenstoffen jeweils einfach gebundenes Sauerstoffatom aufweisen.

<sup>5</sup>So heißt die Lösung aus konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub>.

<sup>6</sup>Dehydrierung ist nicht zu verwechseln mit Dehydratisierung, der Eliminierung von H<sub>2</sub>O.

<sup>7</sup>... und kommt bestimmt in der Klausur dran.

---

### 8.2.1. Acyclische Ether

Acyclische Ether sind nicht in einem Ringsystem angeordnet. Vertreter der acyclischen Ether sind Dimethylether  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ , Diethylether  $\text{H}_5\text{C}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ , Di-1-propylether  $\text{C}_3\text{H}_7-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$  und Ethylvinylether  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ . Sie sind schlecht oder gar nicht in Wasser löslich.

8.12a

*Diethylether*, ein früher häufig benutztes Lösungsmittel, zerfällt mit Sauerstoff zu einem explosiven Hydroperoxid, weshalb man heute *tert-Butylmethylether* (kurz MTB, siehe Abbildung 20) bevorzugt.

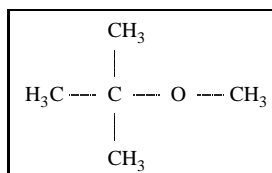
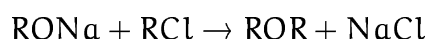


Abbildung 20: tert-Butylmethylether

Ether sind im *Williamson-Verfahren* aus einem Alkoholat und einem Halogenalkan über eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion synthetisierbar:



Ebenso kann man einen Alkohol und eine geeignete Lewis-Säure als Katalysator verwenden, so kann man bei 570K mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $2\text{ROH}$  zu  $\text{ROR}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umsetzen. Als letzte Möglichkeit kann man einen Alkohol, ein Alken und eine geeignete Säure verwenden.

### 8.2.2. Cyclische Ether

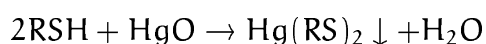
Cyclische Ether tragen ein Sauerstoffatom als Heteroatom in einem Kohlenwasserstoffring. Dazu gehören Oxiran, Tetrahydrofuran, 2,3-Dihydropyran und 1,4-Dioxan. Ein Ether, das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) ist hochgiftig, ein Mikrogramm pro Kilogramm Meerschweinchen ist schon eine letale Dosis! Ebenso ist der in den organisch-chemischen Praktika als Phasentransferkatalysator verwendete Kronenether 18-Krone-6 bei Verschlucken sehr giftig.

8.12b

### 8.3. Schwefelverbindungen

Der aus der anorganischen Chemie bekannte Schwefel tritt in seiner zweibindigen Form auch in vielen organischen Verbindungen auf, darunter auch in der Aminosäure Cystein.

Der Nachweis einer SH-Gruppe erfolgt über eine Fällungsreaktion mit Quecksilber(I)oxid:



Beispiele für acyclische Schwefel(II)-Verbindungen sind das Methanthiol  $\text{CH}_3\text{SH}$ , das 1-Butanthiol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  und der Dimethylthioether  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ .

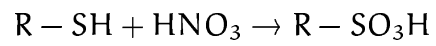
8.13

Beispiele für cyclische Schwefel(II)-Verbindungen sind Thiiran, Thiophen, 1,3-Dithian und 1,4-Dithian.

---

Wichtige Reaktionen der Schwefelverbindungen sind Redox-Reaktionen, wie zum Beispiel bei der Reaktion von Acetyl-Coenzym A in Tieren.

Manche Amide bestimmter Sulfonsäuren sind antibakteriell wirksam, sie heißen *Sulfonamide* und lassen sich aus Thiolverbindungen mit Salpetersäure synthetisieren: 8.15

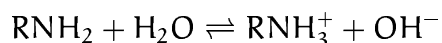


---

## 9. Amine

Amine sind Verbindungen, die ein Stickstoffatom besitzen. Randständig eines Kohlenwasserstoffes bezeichnet man sie als primär  $R - NH_2$ , als Verbindung zweier Kohlenwasserstoffe als sekundär  $R_2 - NH$  und als "Zentralatom" dreier Kohlenwasserstoffe als tertiär  $R_3N$ . Typische gesättigte, aliphatische (das heißt nichtcyclische) Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin oder auch Tetramethylammonium-iodid. Zu den cyclischen, gesättigten Aminen gehören Aziridin, Pyrrolidin und Piperidin. Auch die DNA-Basen bauen auf cyclischen Aminverbindungen auf.

Amine wirken grundsätzlich als schwache Basen in einer Gleichgewichtsreaktion



Darüber hinaus sind Amine auch nucleophil. Wichtige Beispiele dafür sind die *Hofmann-Eliminierung* oder die Wirkung insbesondere tertiärer Amine als *Phasentransfer-Katalysatoren*; So transportiert  $N(C_4H_7)_4$  in Toluol Kaliumionen aus Kaliumpermanganat in die organische Phase.

Das Nitrosylkation  $NO^+$  wirkt als Elektrophil.

9.2

---

## 10. Aldehyde und Ketone

*Aldehyde* (siehe Abbildung 21) und *Ketone* (siehe Abbildung 22) sind Verbindungen, die an einem ihrer Kohlenstoffatome ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom aufweisen. Jenes C-Atom heißt auch Carbonyl-C-Atom beziehungsweise heißt die  $C = O$ -Gruppe *Carbonylgruppe*, daher heißen Aldehyde und Ketone auch *Carbonylverbindungen*. Das Carbonyl-C kann auch keine weiteren Heteroatome mehr binden.

Aldehyde enden mit einer Carbonylgruppe, das heißt, das Carbonyl-C hat Bindungen zu einem C der Kohlenstoffkette, eine doppelte zum O und eine einfache zu einem H. Bei Ketonen befindet sich das Carbonyl-C zwischen zwei Kohlenwasserstoffketten.

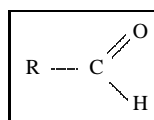


Abbildung 21: Ein Aldehyd

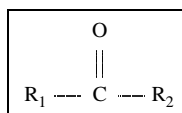


Abbildung 22: Ein Keton

Aldehyde benennt man nach ihrem Kohlenstoffgerüst mit der Endung "-al", wie bei z.B. Methanal, Ethanal und Propanal. Ketone erhalten die Endsilbe "-on", wie bei Propanon, Butanon oder auch 2-Pentanon.

Carbonylverbindungen können tautomerisieren (siehe Abschnitt 10.3 auf Seite 36), wenn es ein H-Atom in  $\alpha$ -Stellung (siehe Abbildung 41 auf Seite 47) gibt.

### 10.1. Reaktionen der Carbonylgruppe

Trichlorethanal (Chloral), eine kristalline Substanz, ist das älteste käufliche Schlafmittel. In Wasser wird es zu Chloral-Hydrat (siehe Abbildung 23). Diese *Hydratbildung* ist typisch für Carbonylgruppen.

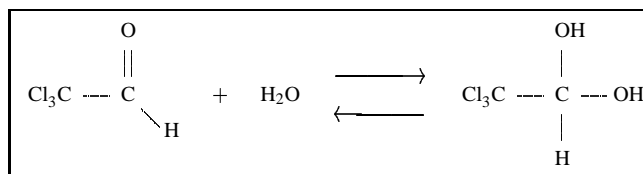


Abbildung 23: Chloral-Hydrat aus Chloral und Wasser

Die wichtigsten Reaktionen der Carbonylgruppe sind Reduktionen und Oxidationen. Hierbei gilt: Ketone sind nicht oxidierbar, Aldehyde schon!

Typische Reaktionen:

- *Fehlingsche Lösung* (siehe Abschnitt 2.4.1 auf Seite 10) wirkt als Oxidationsmittel und fällt  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit Aldehyden aus.
- *Tollens-Reagenz* dient als Oxidationsmittel:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag} \downarrow + \text{Rest}$ .
- An eine Carbonylgruppe kann man Halogenwasserstoffe addieren. Diese Reaktion ist prinzipiell reversibel, verläuft bei Aldehyden schneller als bei Ketonen und wird säure- oder basekatalysiert.
- Man kann Aldehyde an metallorganische Verbindungen addieren. Mit Methanal entsteht ein primärer Alkohol (siehe Abbildung 24); mit höheren Aldehyden entsteht ein sekundärer Alkohol; aus Ketonen entstehen tertiäre Alkohole (siehe Abbildung 25).

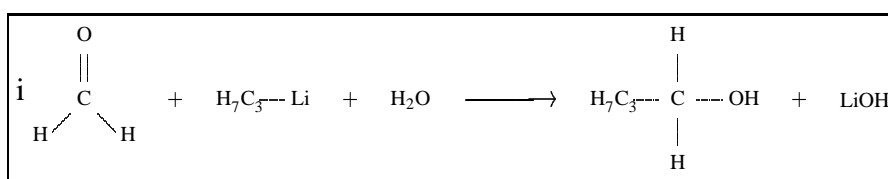


Abbildung 24: Primärer Alkohol aus Methanal und Propyllithium

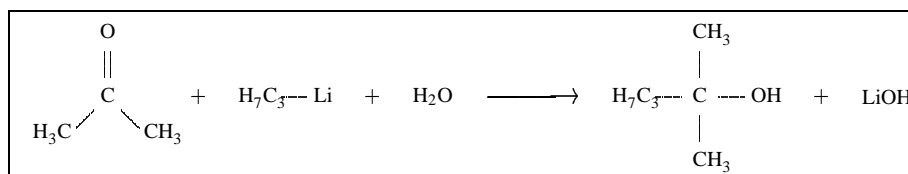
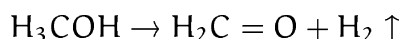


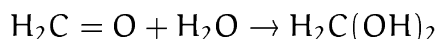
Abbildung 25: Tertiärer Alkohol aus Aceton und Propyllithium

## 10.2. Wichtige Aldehyde und Ketone

*Methanal* ist das Edukt für *Polyoxymethylene*, eine wichtige Werkstoffgruppe. Synthetisieren kann man es durch Dehydrierung von Methanol an einem Silberkatalysator bei 970K:



Mit Wasser reagiert es zu einem Hydrat namens *Formalin*:



Dieses reagiert mit mit *Formaldehyd*  $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$  zu Paraformaldehyd. Ersetzt man die H-Atome am Kettenende durch andere Stoffe, kann man die Kette auf Größen um  $n = 10^5$  zu Polyoxymethylenen wandeln.

*Ethanal* ist ein Ausgangsstoff für Essigsäure. Im industriellen Rahmen wird Ethanal mit Luftsauerstoff zu Essigsäure oxidiert.

Wichtige natürlich vorkommende Aldehyde und Ketone sind Citral (Duft- und Geschmacksstoff von Zitrusfrüchten), Retinal (Pigment der Vertebratenaugen), Vanillin, Zimtaldehyd, (R)-(-)-Carvon, (S)-(+)-Carvon, (+)-Campher, (S)-(+)-Muscon oder auch Zibeton.

10.3

---

### 10.3. Tautomerie, Enole und Enolate

Ein Aldehyd beziehungsweise Keton hält ein Gleichgewicht zu einem Konstitutionsisomer (ein so genanntes *Tautomer*), dem *Enol*. Diese *Keto-Enol-Tautomerie* (siehe Abbildung 26) ermöglicht eine Vielzahl von Reaktionen der Aldehyde und Ketone.

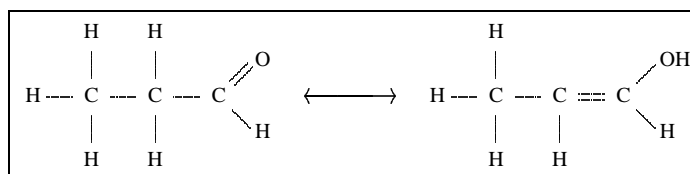


Abbildung 26: Propanal in der Aldehyd- und der Enolform

Das Gleichgewicht zwischen Aldehyd/Keton und seinem Enol kann unter Säure- oder Basenkatalyse eingestellt werden, wobei der Zwischenschritt über ein *Enolat* verläuft.

10.4

Substitutionen am  $\alpha$ -C-Atom können in Gegenwart eines Elektrophils stattfinden.

Halogenalkane wie Iodmethan  $\text{H}_3\text{CI}$  und Brommethan  $\text{H}_3\text{CBr}$  reagieren nur mit Enolaten. Halogene reagieren zu halogenierten Verbindungen und dem entsprechenden Halogenwasserstoff.

Eine Carbonylverbindung kann selbst als Elektrophil fungieren. Diese Reaktion heißt *Aldol-Reaktion*.

10.4

Verallgemeinert kann man sagen, dass alle elektronenziehenden Gruppen H-Atome am  $\alpha$ -C-Atom acidifizieren, weil sich ein stabiles Anion, analog dem Enolat, bilden kann.

10.5b

Elektronenziehende Gruppen sind zum Beispiel Aldehydgruppen, Ketongruppen, Carbonsäureestergruppen und Sulfongruppen. In ihnen gibt es eine Polarisierung, in dem das C-Atom eine positive und ein gebundener Teil eine negative Partialladung besitzt.

---

## 11. Carbonsäuren

### 11.1. Allgemeines

#### 11.1.1. Einteilung und Struktur

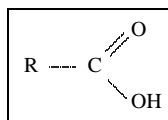


Abbildung 27: Eine Carbonsäure

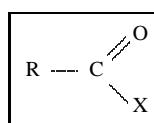


Abbildung 28: Ein Carbonsäurederivat

*Carbonsäuren* (siehe Abbildung 27) und ihre Derivate (siehe Abbildung 28) sind Stoffe, die an ihrer Carbonylgruppe neben dem doppelt gebundenen Sauerstoff und dem Kohlenwasserstoffrest noch ein weiteres Heteroatom bzw. eine Nichtkohlenstoffgruppe tragen. Echte Carbonsäuren tragen als Gruppe eine Alkoholfunktion OH, Carbonylnitrate tragen  $\text{NH}_3$ , Carbonsäurehalogene X (also Br, Cl, ...) ...

Bei Carbonsäuren sind die Sauerstoffe negativ geladen ( $\delta^-$ ), das H der Alkoholfunktion und das Carbonyl-C-Atom sind  $\delta^+$ . Das H kann als Proton abgegeben werden, womit eine Carbonsäure, wie der Name schon sagt, sauer ist.

Bekannte Vertreter der gesättigten aliphatischen Carbonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$  (mit  $n = 0, 1, \dots$ ) sind Ameisensäure (Methansäure), Essigsäure (Ethansäure), Propionsäure (Propansäure) und Buttersäure (Butansäure).

11.1

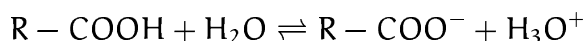
#### 11.1.2. Acidität

*Acidität* ist ein Maß für die Fähigkeit, Protonen abzugeben. Aus der anorganischen Chemie sollte diese Größe als  $\text{p}K_a$  bekannt sein.

Die Ursache der Acidität von Carbonsäuren liegt darin begründet, dass die  $\text{C} = \text{O}$ -Bindung ein Dipol ist. Der  $\delta^-$  geladene Kohlenstoff zieht Elektronen benachbarter C-Atome an sich, womit diese ihre H-Atome nicht mehr "elektronisch abschirmen" können und somit abgeben beziehungsweise für einen Basenangriff offen stehen. Der  $\text{p}K_a$  dafür beträgt 4 bis 5. Ersetzt man das O durch zwei H-Atome, beträgt der  $\text{p}K_a$  16 bis 17.

Am Beispiel von Chlorcarbonsäuren kann man die Acidität von Carbonsäuren leicht nachvollziehen. Im Wasser gehen Carbonsäuren allgemein ein Gleichgewicht ein:

11.2



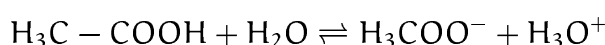
Daraus lässt sich die Acidität über

$$pK_a = -\log \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

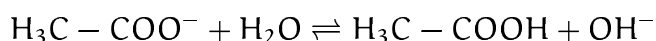
berechnen. Mit zunehmender Chlorierung steigt die Acidität aufgrund eines  $-I$ -Effektes an, der Stoff  $Cl_3COOH$  hat einen  $pK_a$ -Wert von 0.70. Rückt man das chlorierte Kohlenstoffatom weiter weg von der Carbonsäuregruppe, ist der Effekt wesentlich geringer: So hat etwa  $Cl_3C(CH_2)_2COOH$  einen  $pK_a$ -Wert von 4.82.

### 11.1.3. Carbonsäurepuffer

Eine Carbonsäure wirkt als recht schwache Säure:



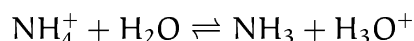
Gibt man jedoch ein Carbonsäureenolat wie Natriumacetat in Wasser, wirkt es als schwache Base



in 0.1M wässriger Lösung sorgt es für einen pH-Wert von etwa 9. Gibt man Essigsäure und Natriumacetat zusammen, erhält man ein *Puffersystem*, in diesem Fall der *Essigsäure-Acetat-Puffer*.

In einer äquimolaren Mischung von  $H_3CCOOH$  und  $H_3CCOO^-Na^+$  gilt:  $pH = pK_a \approx 5$ . Der pH-Wert ändert sich bei Zusatz einer relativ großen Menge an einer starken Säure oder einer starken Base nur wenig, diese Lösung puffert somit Schwankungen gut ab.

Ein Beispiel für ein anderes Puffersystem ist Ammoniak:



## 11.2. Tenside

Fette kann man irreversibel *verseifen* (siehe Abbildung 29), indem man sie mit NaOH zu einem Alkohol und Natrium-Carboxylaten umsetzt. Strukturelle Voraussetzung für eine Waschwirkung dieser Seife sind die langkettigen Fettsäuremoleküle mit einem langen, hydrophoben Alkylrest und einem kurzen, hydrophilen Ende.

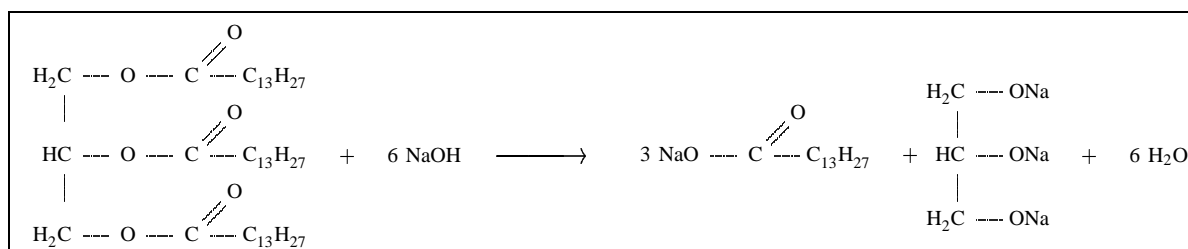


Abbildung 29: Verseifung des Fettes Trimyristin

---

Seifenlösungen reagieren grundsätzlich alkalisch. Fettsäuren werden mit Mineralsäuren, Calcium- oder Magnesium-Ionen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) aufgefüllt. Gegen Wasserhärte verwendet man *Calgon*, ein Polyphosphat, es komplexiert  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  — inzwischen ist man jedoch zu Polysilicaten übergegangen.

Tenside klassifiziert man in Anionische Tenside, wie etwa Seife, Fettalkoholsulfonate (Kettenende ist  $\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ ) und Alkylbenzolphosphate; Kationische Tenside, wie Invertseife; Amphotere Tenside; und nichtionische Tenside, das sind Monocarbonsäureester von Polyalkoholen. 11.3

Tenside wirken als Waschmittel, weil sie die Oberflächenspannung des Wassers vermindern, die Oberfläche fester Stoffe wie Benetzung und Dispersion verändern, monomolekulare Schichten an der Wasseroberfläche und Micellen bilden (so genannte Spreitung) und hydrophobe Teilchen solubilisieren.

[Mitschrift vom 12.06.2003 fehlt]

### 11.3. Dicarbonsäuren

*Dicarbonsäuren* sind Kohlenwasserstoffe mit zwei Carbonsäuregruppen. Deshalb weisen sie Eigenschaften und Reaktionen wie Monocarbonsäuren auf, aber die Bifunktionalität bietet eine neue Qualität: mit Dialkoholen und Diaminen können kettenförmige Makromoleküle hergestellt werden, nämlich *Polyester* bzw. *Polyamide*. 11.18

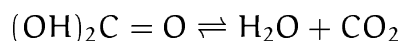
Beispiele für Dicarbonsäuren sind Ethandisäure (Oxalsäure)  $\text{HOOC-COOH}$ , Propandisäure (Malonsäure)  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  etc. oder auch als Gruppen an Ringstrukturen wie etwa 1,2-Benzoldicarbonsäure.

Aus Dicarbonsäuren lassen sich Polyamide herstellen, zum Beispiel entsteht aus Adipinsäure und 1,6-Hexamethylendiamin unter Hitze das fadenförmige Molekül *Nylon 6,6*. Mit Sebacinsäuredichlorid und 1,6-Hexanmethylendiamin entsteht unter Abgabe von  $\text{HCl}$  das Nylon 10,6 schon bei Raumtemperatur. 11.19

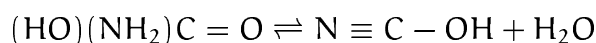
Aus  $\epsilon$ -Caprolactam und  $\epsilon$ -Aminocapronsäure entsteht *Perlon*. 11.20

*Kohlensäure* und ihre Derivate finden eine wichtige industrielle Verwendung in Syntheseprozessen oder als Sprudel in Mineralwasser. 11.21

Kohlensäure ist instabil und hält mit Wasser und Kohlenstoffdioxid ein Gleichgewicht: 11.24

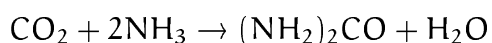


*Carbamidsäure* ist ebenso instabil:



Stabile Verbindungen sind hingegen Urethan (Harnstoff), Guanidin, Phosgen  $\text{Cl}_2\text{CO}$ , Chlorkohlensäuremethylester und Kohlensäuredimethylester.

*Harnstoff* ist das typische ausgeschiedene Stoffwechselprodukt von vielen Tieren. Die industrielle Synthese erfolgt unter hohem Druck und einer Temperatur von 420K:

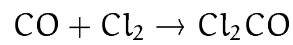


---

Mit Formaldehyd entsteht ein Formaldehyd-Harnstoff-Duroplast.

11.25

Die Synthese von *Phosgen* läuft mit Licht oder Aktivkohle als Katalysator:



*Polycarbonate* können mit Phosgen und Bisphenol zu Makrolon (Bayer-Handelsname) in einer Polykondensation umgesetzt werden.

11.26

*Polyurethane* als wichtige Plaste können mit Diisocyanat und einem bifunktionellen Alkohol durch Polyaddition dargestellt werden.

11.27

---

## 12. Aromatische Kohlenwasserstoffe

### 12.1. Allgemeines

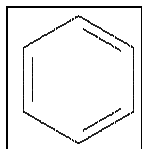


Abbildung 30: Ein Benzolring

Aromatische Kohlenwasserstoffe ("Aromaten") sind cyclische Kohlenwasserstoffe, die durch Besonderheiten ihrer Bindung gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen besondere Eigenschaften, insbesondere eine hohe Stabilität aufweisen. Die prototypische Substanz ist das Benzol mit der Summenformel  $C_6H_6$  (siehe Abbildung 30). Nur unter relativ extremen Bedingungen kann man etwa mit einem Pt-Katalysator Benzol und  $H_2$  zu Cyclohexan umformen.

Vergleicht man die Reaktivität von Alkanen, Alkenen und Aromaten, stellt man fest, dass Benzol sich also nicht wie ein "1,3,5-Benzoltrien" verhält, insbesondere sind die Bindungslängen einheitlich bei 139 pm. Auch gibt es im Benzol keine lokalisierten Elektronen – die Ladung scheint sich über den ganzen Ring zu verteilen.

12.2

Aus den Standardreaktionsenthalpien der Hydrierung dreier cyclischer Kohlenwasserstoffe zu Cyclohexan kann man erkennen, dass Benzol eine besondere Energiedifferenz aufweist. Diese Energie steckt in der Stabilisierung des Rings.

Ausgangsstoff	$\Delta H_R^0$ in $\text{kJmol}^{-1}$
Cyclohexen	-120
Cyclohexadien	$2 \cdot -120 = -240$
Benzol	-209

Tabelle 9: Standardreaktionsenthalpien der Hydrierung eines Stoffes zu Cyclohexan

Das *HMO-Modell* für Benzol ergibt 6  $\pi$ -Atomorbitale, die diese Stabilität bedingen.

Die *Hückel-Regel* gibt Entscheidungskriterien für aromatische Verbindungen: Sie sind monocyclische, konjugierte und ebene (=planare)  $\pi$ -Elektronen-Systeme mit  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronen (mit  $n = 0, 1, 2, \dots$ ). Daraus ergibt sich, dass sich bei Benzol eine Mesomerie einstellt, 4-Annulene und 8-Annulene hingegen Gleichgewichte halten!

Jedoch gibt es für die Hückel-Regel Ausnahmen: Pyren mit 16  $\pi$ -Elektronen, Benzopyren und Perylen mit 20  $\pi$ -Elektronen sind Aromaten.

### 12.2. Reaktionen von Aromaten

Aromaten reagieren in aller Regel in elektrophilen aromatischen Substitutionen, kurz  $S_EAr$ . Das heißt, ein elektrophiles Reagenz verbindet sich mit dem Aromaten und "wirft" ein H aus dem Ring.

---

Halogene lassen sich unter Katalyse mit entsprechenden Lewissäuren an Aromaten addieren (siehe Abbildungen 31 und 32). Nitrieren kann man Aromaten mit *Nitriersäure*; es entsteht Nitrobenzol (siehe Abbildung 33). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht Benzolsulfonsäure (siehe Abbildung 34).

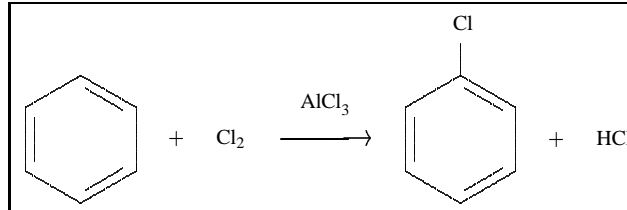


Abbildung 31: Chlorierung von Benzol

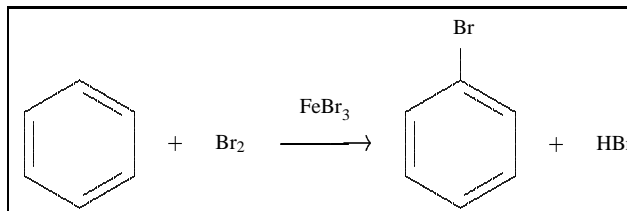


Abbildung 32: Bromierung von Benzol

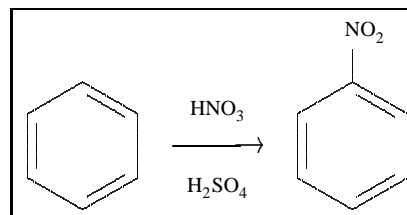


Abbildung 33: Nitrierung von Benzol

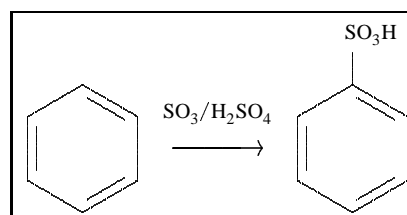


Abbildung 34: Sulfonierung von Benzol

---

### 12.3. Reaktionen von Alkyaromaten

Zu den Alkyaromaten gehören beispielsweise die Methyl-derivate des Benzols, unter anderem Methylbenzol (Toloul), 1,2-Dimethylbenzol (ortho-Xylol), 1,3-Dimethylbenzol (meta-Xylol) und 1,4-Dimethylbenzol (para-Xylol). Diese reagieren auf zwei auffällige Reaktionsweisen:

12.6

1. Am aromatischen Teil kann eine leichte elektrophile Substitution stattfinden (siehe Abbildung 35). Daraus leitet man die *KKK-Regel* (Kälte, Katalysator, Kern) ab.

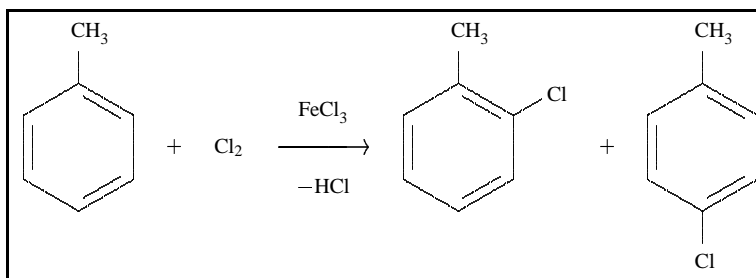


Abbildung 35: Elektrophile aromatische Substitution bei Ringen mit einer Seitenkette

2. Am C-Atom, welches mit dem Benzolring verbunden ist, kann eine leichte Radikalkettenreaktion ablaufen (siehe Abbildung 36). Die Zwischenstufe dieser Reaktion ist ein Benzyl-Radikal. Daraus leitet man die *SSS-Regel* (Sonne, Siedehitze, Seitenkette) ab.

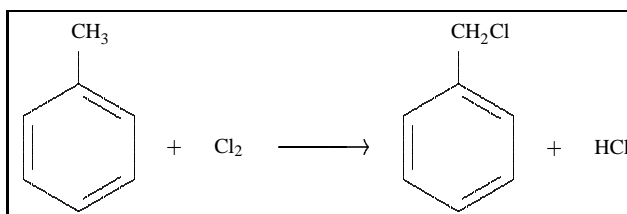


Abbildung 36: Radikalreaktion an einer Seitenkette

## 13. Aromaten mit funktionellen Gruppen, Chinone, Farbstoffe

Wie wir im vorigen Abschnitt schon gesehen haben, können Aromen funktionelle Gruppen wie Nitro-, Amino-, Carbonsäure- und auch Alkylgruppen tragen, die in einer elektrophilen aromatischen Substitution (kurz  $S_{EAr}$ ) angelagert werden. Dieser Mechanismus sei hier noch etwas ausführlicher dargestellt.

Eine  $S_{EAr}$  läuft immer in zwei Schritten ab. Zunächst addiert das Elektrophil  $E^+$  (beispielsweise ein Halogen,  $SO_3H$ ,  $NO_2^+$ , ...) an ein C-Atom des Rings. In der Zwischenstufe ist der Aromat also positiv geladen. Dann spaltet sich ein  $H^+$  an dem nächsten C-Atom ab, der Ring ist rearomatisiert. Man kann also bei der  $S_{EAr}$  von einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus sprechen.

Um die Ringstabilität zu überwinden, verwendet man häufig Katalysatoren wie etwa Lewis-Säuren ( $AlCl_3$ ,  $FeBr_3$ ,  $BF_3$  und konzentrierte Mineralsäuren), weil sie entweder das  $E^+$  erzeugen oder zumindest ein Teilchen erzeugen, dass das  $E^+$  überträgt.

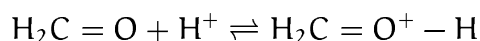
Spannend wird eine Disubstitution, das heißt nach einer ersten  $S_{EAr}$  wird eine zweite  $S_{EAr}$  durchgeführt. Der bereits vorhandene Substituent bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit und dirigiert die Position der Zweitsubstitution (so genannte  $+I/-I$  und  $+M/-M$ -Effekte). 13.1

Aromatische Sulfonsäuren werden häufig im Labor erzeugt, um die Position der Zweitsubstitution zu dirigieren. Sulfonamide fanden früher Einsatz als Antibiotikum. 13.4  
13.5

### 13.1. Phenole

*Phenole* sind Stoffe, deren Grundgerüst aus einem Benzolring mit einer OH-Gruppe besteht. In einem Phenol können auch mehrere Hydroxygruppen vorkommen, zum Beispiel ortho-, meta- und para-Hydroxyphenol oder auch 1,2,3-Trihydroxybenzol. 13.6

Die Hydroxymethylierung von Phenol verläuft über Formaldehyd als Reagenz unter Säurekatalyse. Dabei wird das Elektrophil  $E^+$  aus dem Formaldehyd über die Säure gebildet: 13.7



Phenole mit weiteren funktionellen Gruppen sind *Paracetamol*, *Acetylsalicylsäure* (bekannt als Aspirin, Synthese siehe Abbildung 37) und ihre Ausgangssubstanz, die Salicylsäure.

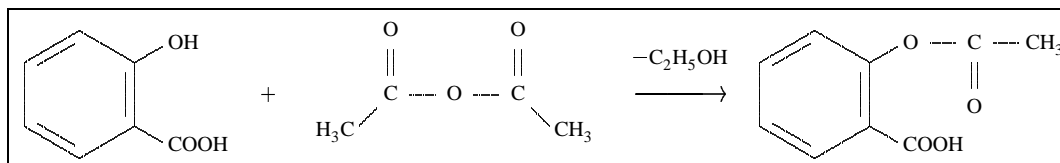


Abbildung 37: Acetylsalicylsäure aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid

---

## 13.2. Aromatische Nitroverbindungen, Amine und Diazoniumsalze

### 13.2.1. Aromatische Nitroverbindungen

Aromatische Nitroverbindungen enthalten eine Nitrogruppe  $\text{NO}_2$ . Die Nitrierung von Benzol verläuft, wie andere Nitrierungen auch, mit Nitriersäure (siehe Abbildung 33 auf Seite 42). Ein bekanntes Beispiel für eine aromatische Nitroverbindung ist TNT (siehe Abbildung 38).

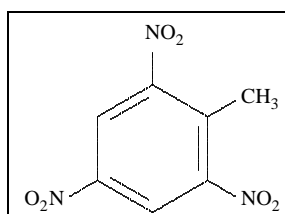


Abbildung 38: Trinitrotoloul, ein bekannter Sprengstoff

### 13.2.2. Aromatische Amine

Durch Hydrierung lässt sich das so entstandene Nitrobenzol zu *Anilin* umsetzen (siehe Abbildung 39).

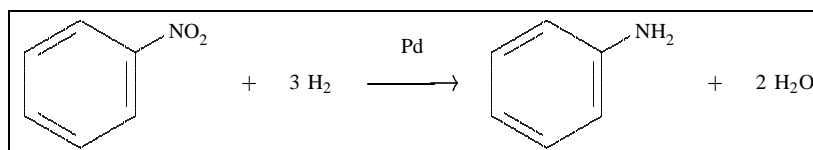


Abbildung 39: Anilin aus Nitrobenzol durch Hydrierung

[Mitschrift vom 21.06.2003 fehlt]

### 13.2.3. Aromatische Diazoniumsalze

Durch ein Nitratsalz wie zum Beispiel Natriumnitrit  $\text{NaNO}_2$  oder Kaliumnitrit  $\text{KNO}_2$  und Salzsäure kann man Anilin in ein Diazoniumion beziehungsweise -salz umsetzen. Diese Reaktion heißt *Diazonierung* (siehe Abbildung 40).

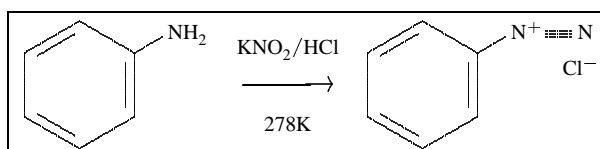


Abbildung 40: Diazonierung von Anilin

Diazoniumsalze lassen sich einfach mit reaktiven Aromaten kuppeln. Dieser Vorgang heißt *Azokuppung*, es entstehen *Azofarbstoffe*, zum Beispiel  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} =$

---

$N - C_6H_4 - N(CH_3)_2$ . Die Lichtabsorption dieser konjugierten Polyene im HMO-Modell liefert eine Erklärung für die Farbeigenschaften von Azofarbstoffen. Ein Farbstoff absorbiert seine Komplementärfarbe, z.B. absorbiert ein roter Farbstoff grünes Licht der Wellenlängen zwischen 450 und 550nm. Ein grüner Farbstoff absorbiert hauptsächlich rotes Licht, deshalb erscheint Chlorophyll für das Auge auch grün.

13.14  
5.6

Textilfasern werden gefärbt, indem bei Wolle oder Seide anionische oder kationische Farbstoffe, Baumwolle mit Küpen-Farbstoffen, substantive Farbstoffe, reaktive Farbstoffe, Synthefasern mit anionischen Farbstoffen (bei Polyamiden), kationische Farbstoffe (bei Polyacrylnitril) und Dispersionsfarbstoffe (bei Polyester) eingesetzt werden.

13.20

Vernetztes Polystyrol aus Styrol und 1,4-Divinylbenzol im Verhältnis 5:1 löst sich nicht mehr in Wasser. Eine Sulfonierung mit  $H_2SO_4$  führt zu einem Kationenaustauscher auf Polystyrolbasis. Ein ähnlicher Mechanismus ist möglich, um Anionenaustauscher herzustellen.

13.23  
13.24  
13.25

## 14. Hydroxy- und Oxocarbonsäuren

### 14.1. Hydroxycarbonsäuren

*Hydroxycarbonsäuren* sind Kohlenwasserstoffe mit einer Carbonylgruppe und einer Hydroxygruppe.

14.1

Benannt werden Hydroxy- und Oxocarbonsäuren nach der relativen Stellung ihrer funktionalen Gruppen: Eine Gruppe samt ihres Kohlenstoffatoms wird als Bezugsgruppe genommen, von dort aus ausgehend werden die C-Atome als  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ... bezeichnet, die dann als Positionsangabe verwendet werden, wie etwa eine  $\alpha$ -Aminosäure,  $\gamma$ -Oxosäure (siehe Abbildung 41) ...

14.2

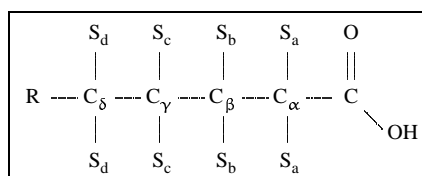


Abbildung 41: Nomenklatur einer Carbonsäure mit weiteren funktionellen Gruppen

Hydroxydicarbonsäuren sind Moleküle mit zwei konstitutionell äquivalenten Chiralitätszentren, die man am Beispiel der Weinsäuren gut erklären kann.

14.3

14.4

Aus Hydroxycarbonsäuren entstehen unter natürlichen oder auch Laborbedingungen Ester. Dies kann intramolekular und intermolekular stattfinden. Intramolekular entstehen cyclische Ester, die *Lactone* genannt werden. Eine energetisch nachteilhafte Konformation, die einen fast geschlossenen Ring bildet, reagiert unweigerlich (meistens mit  $\Delta T$ ) mit sich selbst zu einem Lacton, wie etwa  $\gamma$ -Butyrolacton (Fünf-Ring) oder  $\delta$ -Valerolacton (Sechs-Ring) und  $H_2O$ .

Intermolekular entstehen die bekannten *Polyester*.

Natürlich vorkommende Lactone sind Ascorbinsäure (bekannter als Vitamin C), das Antibiotikum Erythromycin A, und die Schimmelpilzgifte Aflatoxin B<sub>1</sub> und Patulin.

14.5

Eine große biochemische Bedeutung haben Hydroxycarbonsäuren im *Zitronensäurezyklus*.

14.6

### 14.2. Oxocarbonsäuren

*Oxocarbonsäuren* sind Kohlenwasserstoffe mit einer Carboxylgruppe und einer Oxogruppe. Ein Beispiel dafür ist die *Acetessigsäure*, sie wird mit  $\Delta T$  zu  $CO_2$  und Aceton. Diese Reaktion nennt sich *Keton-Spaltung* (siehe Abbildung 42).

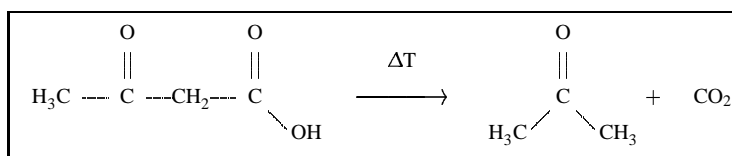


Abbildung 42: Aceton und  $CO_2$  durch Ketonspaltung aus Acetessigsäure

---

*Acetessigester* hat polare Acetylgruppen, die folglich auch die Acidität erhöhen ( $pK_a = 11$ ). Deshalb kommt es mit NaOH leicht zur Deprotonierung. Es entstehen zwei mesomere Formen eines Enolations. Daraus entsteht mit  $H^+$  zu 75% die Enolform des Acetessigesters und zu 25% die Ketoform. Aufgrund der geringen Enolform gibt es keine Reaktion mit Brom und keine Farbreaktion mit  $FeCl_3$ .

Die Synthese von Acetessigester verläuft über eine *Esterkondensation*, auch *Claisen-Reaktion* genannt. Diese Reaktion ist prinzipiell reversibel und kommt in der Natur vor.

Der Abbau von Fettsäuren im Organismus findet durch  $\beta$ -Oxidation und ihrer Umkehrung, der Fettsäuresynthese aus Essigsäure, statt.

14.5

---

## 15. Hydroxyaldehyde und -ketone, Kohlehydrate

### 15.1. Hydroxyaldehyde und -ketone

*Hydroxyaldehyde* und *-ketone* sind Aldehyde und Ketone mit einer Hydroxygruppe, zum Beispiel Hydroxyethanal, 3-Hydroxybutanal, 4-Hydroxybutanal, 3-Hydroxybutan-2-on oder auch 4-Hydroxy-4-methyl-pentan-2-on.

15.1

Wichtige Reaktionen der  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde und -ketone sind die *Osazonbildung*; die *Isomerisierung* eines  $\alpha$ -Hydroxyaldehyds in einem Gleichgewicht zu einem Endiol und im Gleichgewicht zu einem  $\alpha$ -Hydroxyketon über *Keto-Enol-Tautomerie* (siehe Abbildung 26 auf Seite 36; sowie die Bildung cyclischer *Halbacetale* und *Acetale* bei  $\gamma$ - und  $\delta$ -Hydroxyaldehyden in einem Gleichgewicht zu einem cyclischen Halbacetal, welches reduzierend wirkt (*Fehlingsche Lösung*, siehe Abschnitt 2.4.1 auf Seite 10). Mit  $\text{HO}-\text{CH}_3$  und einer starken Säure als Katalysator wird daraus eine neue, nicht reduzierend wirkende Verbindung.

### 15.2. Kohlehydrate

#### 15.2.1. Allgemeines

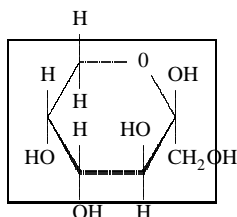


Abbildung 43: Haworth-Projektion der  $\beta$ -D-Fructopyranose

*Kohlehydrate* sind für das tierische wie pflanzliche Leben auf der Erde als Träger des Energiehaushaltes und Stoffwechsels unverzichtbar. Wie der Name ausdrückt, handelt es sich bei ihnen um Kohlenstoffe, die mit Wasser verbunden sind und haben deshalb auch die allgemeine Summenformel  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ . In der *Photosynthese* wird netto Kohlenstoffdioxid und Wasser zu Glucose und Sauerstoff umgebaut  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$  beziehungsweise umgekehrt kann Glucose mit Sauerstoff zurück verbrannt werden, dies ist die so genannte Zellatmung.

15.6

Die Kohlehydrate werden nach Anzahl der Kohlenstoffe eingeteilt und erhalten die Endung "-ose", wie die Tetrosen, Pentosen, Hexosen (siehe Beispiel in Abbildung 43) und Heptosen. Bei Verknüpfung mehrerer *Monosaccharide* spricht man von Disacchariden, Trisacchariden etc. Zu den *Monosacchariden* zählen insbesondere das Glykolaldehyd  $(\text{CH}_2\text{O})_2$  und das Glycerinaldehyd oder auch 1,3-Dihydroxyaceton  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ .

15.3

#### 15.2.2. Fischer-Projektion

Die Konfiguration der Zucker wird nach den Konventionen der *Fischer-Projektion* (Beispiel in Abbildung 44 auf der nächsten Seite) dargestellt:

15.4

15.5

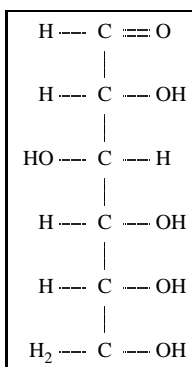


Abbildung 44: Fischer-Projektion der D-Glucose

1. C-Atome sind in all-ekliptischer Konformation vertikal angeordnet.
2. Das am höchsten oxidierte C-Atom (C = O) steht oben.
3. Alle vertikalen Bindungen zeigen nach hinten, alle horizontalen nach vorne.
4. Wenn die OH-Gruppe am untersten Chiralitätszentrum rechts steht, handelt es sich um eine *D-Konfiguration*, steht sie links, handelt es sich um eine *L-Konfiguration*.

### 15.2.3. Reaktionen der Monosaccharide

*Osazonbildung*, eine *reduzierende Wirkung* in alkalischer Lösung (*Fehlingsche Lösung*, siehe Abschnitt 2.4.1 auf Seite 10) beziehungsweise in saurer Lösung zu *Gluconsäure* durch Umsetzung mit  $\text{Br}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , *Glucarsäure* mit  $\text{HNO}_3$  sind die einfachsten Reaktionen der Monosaccharide.

Zwischen zwei cyclischen Halbacetalen wie etwa der D-Glucose stellt sich ein Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Glycopyranose ein, da in wässriger Lösung eine reine D-Glucopyranose über die nichtcyclische Form zur anderen reagieren kann. In einem Polarimeter kann man diesen Effekt messen.

15.7

### 15.2.4. Polysaccharide

*Polysaccharide* sind Makromoleküle aus glycosidisch verknüpften Monosaccharid-Einheiten. Bei Glucoseeinheiten gilt die Summenformel  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  mit  $n > 1000$ .

Stärke besteht aus 20 – 30% Amylose und Amylopektin. Amylose besteht aus verketteten Maltosen. *Cellulose*, ebenfalls ein wichtiger Naturstoff, ist im Prinzip Amylose mit einer anderen (in diesem Fall  $\beta$ -) Konfiguration. Damit nimmt sie eine gestreckte Form an. Zwischen den einzelnen Molekülen bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus. Es entsteht ein festes, langgestrecktes Material, aus dem Pflanzenfasern entstehen.

15.6

15.14

Holz besteht zu 10 – 30% aus Hemicellulose, zu 20 – 30% aus Lignin und 40 – 50% aus Cellulose. Gebildet wird es aus Coniferylalkohol-Einheiten. Die unlösliche Cellulose erhält man aus Holz mit  $\text{NaHSO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  unter  $\Delta T$ , es entstehen zusätzlich lösliche "Ligninsulfonate".

Das Aminoacetylderivat der Cellulose heißt *Chitin* und ist das Material für das Exoskelett der Insekten.

---

## 16. Aminosäuren, Peptide, Proteine

### 16.1. Aminosäuren

#### 16.1.1. Allgemeines

*Aminosäuren* beinhalten grundsätzlich eine *Aminogruppe* (NH<sub>2</sub>) und eine COOH-Gruppe. Beispiele für Aminosäuren sind 2-Aminoethansäure (*Glycin*), 3-Aminopropansäure (*β-Alanin*), 4-Aminobutansäure (*γ*-Aminobuttersäure oder kurz *GABA*) und in aromatischer Form 2-Aminobenzoesäure, 4-Aminobenzoesäure und 4-Amino-2-hydroxybenzoesäure .

16.1

Aminosäuren sind wegen ihrer basischen Aminogruppe und ihrer sauren Hydroxygruppe Zwitterione, die mit Säure protoniert (dann  $pK_{a1} = 2.4$ ) und mit Lauge deprotoniert (dann  $pK_{a2} = 9.8$ ) werden. Bei  $pH = pK_a$  gilt, dass die Säurekonzentration gleich der Basenkonzentration ist. Die maximale Konzentration einer bestimmten Aminosäure in seiner *Zwitterion*-Form liegt dann bei

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_{a1} + pK_{a2}) = 6.1$$

dem sogenannten *isoelektrischen Punkt*, vor.

$\alpha$ -Aminosäuren sind Bausteine der *Peptide* und der *Proteine*. Dazu gehören Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin und Prolin. Die Aminosäuren in der Natur (siehe Abbildung 45) sind grundsätzlich linksdrehend konfiguriert. Sie sind in der DNA codiert und werden über chemische Wege (Translation und Transkription) zu Proteinen übersetzt.

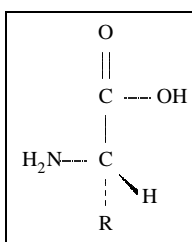


Abbildung 45: Grundgerüst einer natürlichen Aminosäure

$\alpha$ -Aminosäuren mit weiteren funktionellen Gruppen sind Serin (mit OH), Threonin (mit OH), Cystein (mit HS), Methionin (mit CH<sub>3</sub>S), Tryptophan (mit Heterocyclus), Tyrosin, Asparagin (mit = O), Glutamin und Selenocystein (mit HSe, obwohl Se eigentlich giftig ist).

$\alpha$ -Aminosäuren mit einer weiteren Carbonylgruppe sind Asparaginsäure und Glutaminsäure, mit einer weiteren basischen Gruppe sind es Lysin, Arginin und Histidin.

#### 16.1.2. Reaktionen

Mit NaOH und einem Carbonsäurechlorid R – CCl = O entsteht ein Carbonsäureamid.

Mit CH<sub>3</sub>OH und einer starken Säure als Katalysator entsteht ein Ester.

Mit NaNO<sub>2</sub>, HCl und H<sub>2</sub>O wird die Aminogruppe zu einem Diazoniumion umgesetzt, welches mit dem Wasser zu einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure, N<sub>2</sub> ↑ und HCl reagiert (vergleiche auch den Abschnitt 13.2.3 auf Seite 45).

---

Mit Schwermetallen können sich verschiedene Chelat-Komplexe bilden. Bekannt ist zum Beispiel *EDTA*, die *Ethylendiamintetraessigsäure*. 16.7

Die Nachweisreaktion für Aminosäuren ist *Ninhydrin*, welches in einer Redoxreaktion unter Abgabe von  $\text{CO}_2 \uparrow$  einen blauvioletten Farbstoff bildet.

---

## 17. Miszellaneen

### Urheber

Christian Selig, [christian.selig@bnv-bamberg.de](mailto:christian.selig@bnv-bamberg.de)

### Lizenz

Dieses Dokument unterliegt folgender Lizenz:

#### **Attribution-ShareAlike 1.0**

You are free:

- to copy, distribute, display, and perform the work
- to make derivative works
- to make commercial use of the work

Under the following conditions:

- Attribution. You must give the original author credit.
- Share Alike. If you alter, transform, or build upon this work, you may distribute the resulting work only under a license identical to this one.

Further conditions:

- For any reuse or distribution, you must make clear to others the license terms of this work.
- Any of these conditions can be waived if you get permission from the author.

**Your fair use and other rights are in no way affected by the above.**

This is a human-readable summary of the Legal Code (the full license):

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/>

Darüber hinaus gilt für den Fall, dass einzelne Klauseln der obigen Lizenz ungültig werden, die von Creative Commons veröffentlichte deutsche Übersetzung.

Maschinenlesbare Lizenzinformationen im RDF-Format finden sich am Ende der der Quelldatei.

### Quellen

Die Quelltexte im  $\LaTeX$ -Format sind unter

<http://www.stud.uni-wuerzburg.de/s173919/organik/> oder elektronischer Anfrage an den Autor erhältlich. Der chemische Formelsatz entstand mit Hilfe von  $\text{PPCH}\TeX$ .

### Weitere Anlaufstellen

Creative Commons, <http://www.creativecommons.org/>

Institut für Rechtsfragen der Freien und Open Source Software (ifross), <http://www.ifross.de/>

---

## Tabellenverzeichnis

1.	Übersicht der reinen Stoffe . . . . .	7
2.	Arten der Anlagerung von Verbindungen . . . . .	7
3.	Quantenzahlen . . . . .	9
4.	Orbitalform in Abhängigkeit der Quantenzahlen . . . . .	9
5.	Explosionsgrenzen dreier Gase . . . . .	12
6.	Standardbildungsenthalpien für drei Stoffe . . . . .	13
7.	Bildungsenthalpien der Kohlenwasserstoffe mit $C_2$ . . . . .	24
8.	Unterscheidung von Molekülen gleicher Konstitution . . . . .	27
9.	Standardreaktionsenthalpien der Hydrierung eines Stoffes zu Cyclohexan . . . . .	41

## Abbildungsverzeichnis

1.	Methan . . . . .	11
2.	Tetrachlorkohlenstoff aus Methan und Chlor . . . . .	13
3.	Tetrachlorkohlenstoff aus einer Radikalkettenreaktion . . . . .	14
4.	Newman-Projektionen: links gestapelt, rechts ekliptisch . . . . .	15
5.	Cyclohexan . . . . .	16
6.	Cyclohexan in der Sesselkonformation . . . . .	16
7.	Addition von XY an ein Alken . . . . .	18
8.	Dichlorethan als cis-Isomer (links) und trans-Isomer (rechts) . . . . .	18
9.	Fumarsäure (rechts) aus Maleinsäure (links) durch homogene Katalyse . . . . .	19
10.	trans-1,2-Dibromcyclohexan aus Cyclohexen und $Br_2$ . . . . .	20
11.	trans-1,2-Dihydroxy-Cyclohexan aus Cyclohexen und $KMnO_4$ . . . . .	20
12.	trans-1-hydroxy-2-chlor-Cyclohexan aus Cyclohexen und $HOCl$ . . . . .	21
13.	2-Brompropan aus Propen . . . . .	21
14.	Sulfonethan aus Ethen . . . . .	21
15.	Ethanol aus Ethen . . . . .	21
16.	Diels-Alder-Reaktion von cis-1,3-Butadien und Propen . . . . .	22
17.	1,2-dibrom-Buten und 1,4-dibrom-Buten aus 2,3-Butadien . . . . .	22
18.	Glycerin (1,2,3-Propantriol) . . . . .	29
19.	Glycerintrinitrat aus Glycerin und Nitriersäure . . . . .	30
20.	tert-Butylmethylether . . . . .	31
21.	Ein Aldehyd . . . . .	34
22.	Ein Keton . . . . .	34
23.	Chloral-Hydrat aus Chloral und Wasser . . . . .	34
24.	Primärer Alkohol aus Methanal und Propyllithium . . . . .	35
25.	Tertiärer Alkohol aus Aceton und Propyllithium . . . . .	35
26.	Propanal in der Aldehyd- und der Enolform . . . . .	36
27.	Eine Carbonsäure . . . . .	37
28.	Ein Carbonsäurederivat . . . . .	37
29.	Verseifung des Fettes Trimyristin . . . . .	38
30.	Ein Benzolring . . . . .	41
31.	Chlorierung von Benzol . . . . .	42

---

32.	Bromierung von Benzol . . . . .	42
33.	Nitrierung von Benzol . . . . .	42
34.	Sulfonierung von Benzol . . . . .	42
35.	Elektrophile aromatische Substitution bei Ringen mit einer Seitenkette . . . . .	43
36.	Radikalreaktion an einer Seitenkette . . . . .	43
37.	Acetylsalicylsäure aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid . . . . .	44
38.	Trinitrotoloul, ein bekannter Sprengstoff . . . . .	45
39.	Anilin aus Nitrobenzol durch Hydrierung . . . . .	45
40.	Diazonierung von Anilin . . . . .	45
41.	Nomenklatur einer Carbonsäure mit weiteren funktionellen Gruppen . . . . .	47
42.	Aceton und CO <sub>2</sub> durch Ketonspaltung aus Acetessigsäure . . . . .	47
43.	Haworth-Projektion der $\beta$ -D-Fructopyranose . . . . .	49
44.	Fischer-Projektion der D-Glucose . . . . .	50
45.	Grundgerüst einer natürlichen Aminosäure . . . . .	51

## Index

- $\beta$ -Alanin, 51
- $\pi$ -Bindung, 19
- $\sigma$ - $\pi$ -Modell, 19
  
- Acetaldehyd, 22
- Acetale, 49
- Acetessigester, 48
- Acetessigsäure, 47
- Acetylen, 24
- Acetylsalicylsäure, 44
- Acidität, 37
- Addition
  - elektrophile, 20
- Adsorption, 10, 14
- Aldehyde, 34
- Aldol-Reaktion, 36
- Alkane, 11
  - cyclische, 16
- Alkene
  - acyclische, 18
  - elektrophile Addition, 20
- Alkohole, 29
  - mehrwertige, 29
- Alkylreste, 11
- Allen, 19
- Aminogruppe, 51
- Aminosäuren, 51
- Anilin, 45
- Aromatisierung, 14
- Aspirin, 44
- ataktisch, 23
- Atomkern, 7
- Atommodell von Bohr, 7
- Atomorbitale, 8
- Azofarbstoffe, 45
- Azokupplung, 45
  
- Bindung
  - $\pi$ , 19
- Bohrsches Atommodell, 7
  
- Calgon, 39
- Carbamidsäure, 39
- Carbenium-Ion, 28
  
- Carbonsäuren, 37
- Carbonylgruppe, 34
- Carbonylverbindungen, 34
- Carotinoide, 23
- Cellulose, 50
- Chiralität, 26
- Chiralitätssinn, 26
- Chiralitätszentren, 26
- Chitin, 50
- Chlorierungsmittel, 29
- Cholesterol, 23
- Chromatographie, 10
- CIP-System, 26
- Claisen-Reaktion, 48
- Contergan, 27
- Cracken, 14
- Cyclisierung, 14
- Cycloalkane, 16
- Cyclohexan, 16
  
- D-Konfiguration, 50
- Dehydratisierung, 30
- Dehydrierung, 14, 21, 30
- Desorption, 10
- Destillation, 9
- Diazonierung, 45
- Dicarbonsäuren, 39
- Diels-Alder-Reaktion, 22, 25
- Dienophil, 22
- Diethylether, 31
  
- Edelgaskonfiguration, 8
- EDTA, 52
- Elektronen, 7
- Elektronenkonfiguration, 8
- Elektrophil, 28
- Enantiomerenüberschuss, 26
- Enolat, 36
- Enole, 36
- Enzyme, 12, 27
- Erdöl, 13
- Erdgas, 11
- Essigsäure-Acetat-Puffer, 38
- Esterkondensation, 48

---

Ethanal, 22, 35  
 Ethin, 24  
 Ethylendiamintetraessigsäure, 52  
 Extraktion, 10  
  
 Fehlingsche Lösung, 10, 35, 49, 50  
 Fischer-Projektion, 49  
 Formaldehyd, 35  
 Formalin, 35  
  
 GABA, 51  
 Gaschromatographie, 14  
 Glucarsäure, 50  
 Gluconsäure, 50  
 Glycerintrinitrat, 30  
 Glycin, 51  
 Glycole, 29  
 Grubengas, 11  
  
 Hückel-Regel, 41  
 Halbacetale, 49  
 Harnstoff, 39  
 HDPE, 23  
 Hefe, 30  
 Henry-Daltonsches Gesetz, 15  
 HMO-Modell, 19  
     Benzol, 41  
 Hofmann-Eliminierung, 33  
 HOMO, 19  
 Hydratbildung, 34  
 Hydridtransfer, 22  
 Hydrierung, 21  
 Hydroxyaldehyde, 49  
 Hydroxycarbonsäuren, 47  
 Hydroxyketone, 49  
  
 Infrarot-Spektroskopie, 10  
 Ionenbindung, 8  
 isoelektrischer Punkt, 51  
 Isomer, 20  
 Isomerisierung, 49  
 Isoprenoide, 23  
 isotaktisch, 23  
  
 Katalysator, 12  
 Katalyse, 12  
     homogene, 18  
 Kautschuk, 23  
  
 Keto-Enol-Tautomerie, 36, 49  
 Keton-Spaltung, 47  
 Ketone, 34  
 KKK-Regel, 43  
 Kohlehydrate, 49  
 Kohlensäure, 39  
 Konfiguration, 9  
 Konformation, 9, 15  
 Konstitution, 9, 27  
 kovalente Bindung, 8  
 Kristallisation, 10  
  
 L-Konfiguration, 50  
 Lactone, 47  
 Langmuir-Freundlich-Gleichung, 15  
 Le Bel, 8  
 Lewis, Gilbert Newton, 8  
 Lewis-Regel, 8  
 Ligand, 26  
 LUMO, 19  
  
 Markownikow, 22  
 metastabil, 12  
 Methan, 11  
     Explosionsgrenzen, 12  
     radikalische Chlorierung, 13  
     Thermischer Zerfall, 12  
     Verbrennung, 11  
 Methanal, 35  
 Mineralsäureester, 30  
 Molekülorbital-Modell, 19  
 Monosaccharide, 49  
     Osazonbildung, 50  
     Reduzierende Wirkung, 50  
  
 Nernstscher Verteilungskoeffizient, 15  
 Neutronen, 7  
 Newman-Projektion, 15  
 Ninhydrin, 52  
 Nitriersäure, 30, 42  
 NMR, 10  
 Nucleophil, 28  
 Nylon, 39  
  
 Oktettregel, 8  
 Optische Aktivität, 27  
 Orbitale

---

---

p, 19  
Osazonbildung, 49  
    bei Monosacchariden, 50  
Oxocarbonsäuren, 47

p-Orbital, 19  
Paracetamol, 44  
Pauli-Prinzip, 8  
Penicillium glaucum, 27  
Peptide, 51  
Perlon, 39  
Phasentransfer-Katalysatoren, 33  
Phenol, 44  
Phosgen, 40  
Photosynthese, 49  
Polarimeter, 27  
Polyamide, 39  
Polycarbonat, 40  
Polyester, 39, 47  
Polymerisation, 23  
Polyoxymethylene, 35  
Polysaccharide, 50  
Polyurethan, 40  
Propin, 24  
Proteine, 51  
Protonen, 7  
Puffersystem, 38

Quantenmechanik, 8  
Quantenzahlen, 8

R-Konfiguration, 26  
Racemat, 26  
racemisches Gemisch, 26  
Racemisierung, 26  
radikalische Substitution, 13  
Radikalkettenreaktion, 13  
Reaktionsgeschwindigkeit, 28  
Reforming, 14  
Regel von Markownikow, 22  
Ringspannung, 16

S-Konfiguration, 26  
Saccharomyces cerevisiae, 30  
Satz von Hess, 12  
Schalen, 7  
Skalare Eigenschaften, 26

Spektroskopiemethoden, 10  
SSS-Regel, 43  
Standardbildungsenthalpie, 13  
sterische Wechselwirkung, 16  
Steroide, 17, 23  
Sublimation, 10  
Substitution  
    nucleophile, 28  
    radikalische, 13  
Sulfonamide, 32  
Summenformel, 9  
Sumpfgas, 11  
syndiotaktisch, 23

Tautomere, 36  
Tautomerie, 36  
Terpene, 23  
tert-Butylmethylether, 31  
Thalidomid, 27  
Tollens-Reagenz, 35  
Torsion, 15  
Torsionsspannung, 15

UV-Spektroskopie, 10

Valenzelektronen, 7  
Van't Hoff, 8  
Verseifung, 38  
VIS-Spektroskopie, 10  
Vulkanisation, 23

Wacker-Verfahren, 22  
Williamson-Verfahren, 31  
Winkelspannung, 16

Ziegler-Natta-Katalysator, 23  
Zitronensäurezyklus, 47  
Zucker  
    D-Konfiguration, 50  
    Konfiguration, 49  
    L-Konfiguration, 50  
Zwitterion, 51

---