

Scio - Skript



*Organische
Chemie*

Kohlenwasserstoffe

Die Organische Chemie ist die Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Ausnahme der Oxide des Kohlenstoffs, der Carbide und der Kohlensäure und ihrer Salze. Durch die Fähigkeit eines Kohlenstoff-Atoms, Bindungen mit weiteren Kohlenstoff-Atomen oder anderen Elementen einzugehen und so lange, verzweigte oder unverzweigte Ketten zu bilden, kommt es zu einer großen Variation von Verbindungen. Die Anzahl der organischen Verbindungen lag 2008 bei ca. 19 Millionen, 2012 schon bei ca. 40 Millionen.

Hauptpartner des Kohlenstoffs in diesen Verbindungen ist der Wasserstoff. Da der Kohlenstoff vierwertig ist, kann er vier Wasserstoff-Atome binden. Es entsteht in diesem Falle Methan (CH_4). Durch Ersatz eines Wasserstoff-Atoms durch ein zweites Kohlenstoff-Atom, welches wiederum mit Wasserstoff abgesättigt wird, kommt man zum Ethan (C_2H_6). Bildet man eine Kette aus drei Kohlenstoffen erhält man das Propan (C_3H_8). Zwei aufeinander folgende Verbindungen dieser Reihe unterscheiden sich durch das Vorhandensein einer CH_2 -Gruppe, man spricht von einer *homologen Reihe*. Die allgemeine Formel lautet $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Verbindungen dieser Summenformel, in denen nur Einfachbindungen vorliegen, werden **Alkane** genannt. Es ist sehr wichtig, die Namen der Alkane zu kennen, da sich aus dieser Stoffklasse die Namensgebung (Nomenklatur) aller Verbindungen der Organischen Chemie ableitet. Die ersten vier Substanzen (Methan bis Butan) führen Trivialnamen, zur Bezeichnung der weiteren Substanzen werden griechische/lateinische Zahlwörter verwendet und die Endung „-an“ angehängt.

Name	Anzahl C-Atome	Summenformel
Methan	1	CH_4
Ethan	2	C_2H_6
Propan	3	C_3H_8
Butan	4	C_4H_{10}
Pentan	5	C_5H_{12}
Hexan	6	C_6H_{14}
Heptan	7	C_7H_{16}
Octan	8	C_8H_{18}
Nonan	9	C_9H_{20}
Decan	10	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

Alkane gehören zu den so genannten *gesättigten* Kohlenwasserstoffen. In diesen binden die Kohlenstoff-Atome die maximal mögliche Anzahl an Wasserstoff-Atomen. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe besitzen eine oder mehrere Mehrfachbindungen. In **Alkenen** liegt eine Doppelbindung vor, die Namen der Verbindungen dieser Stoffklasse enden auf „-en“.

Name	Anzahl C-Atome	Summenformel
Ethen	2	C ₂ H ₄
Propen	3	C ₃ H ₆
Buten	4	C ₄ H ₈
Penten	5	C ₅ H ₁₀
Hexen	6	C ₆ H ₁₂

Die allgemeine Summenformel der Alkene lautet C_nH_{2n}. Liegen mehrere Doppelbindungen vor, wird vor die Endung „-en“ die Vorsilbe „di“ (für zwei Doppelbindungen), „tri“ (für drei Doppelbindungen) etc. gestellt. Man erhält so **Alkadiene**, **Alkatriene** etc. In **Alkinen** liegt eine Dreifachbindung vor, die Endung dieser Verbindungen ist „-in“.

Liegt eine cyclische Struktur vor, bezeichnet man die Stoffklasse als **Cycloalkane**, **Cycloalkene**, **Cycloalkadiene** etc.

Übung: Wie lautet die allgemeine Summenformel der Alkine, der Cycloalkane und der Cycloalkene?

Spaltet man aus den Alkanen ein Wasserstoff-Atom ab, kommt man zu den **Alkyl**-Gruppen der Summenformel C_nH_{2n+1}-, diese enden auf „-yl“, z.B. Methyl (CH₃-), Ethyl (C₂H₅-) etc. Alkyl-Gruppen werden in den allgemeinen Strukturformeln oft mit einem „R“ gekennzeichnet.

Beim Aufstellen der Lewisstrukturen der Kohlenwasserstoffe, wie auch der anderen Organischen Verbindungen, ist immer folgendes zu beachten:

- Kohlenstoff ist vierbindig, ein Kohlenstoff-Atom darf nie mehr als vier Bindungen besitzen
- Wasserstoff ist einbindig, kann daher immer nur einen Bindungspartner haben
- Sauerstoff und Schwefel sind in Verbindungen meist zweibindig, Stickstoff geht meistens drei Bindungen ein

Funktionelle Gruppen

Werden mehrere Alkyl-Gruppen aneinander gehängt, gelangt man zu den eben besprochenen gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Abspaltung von Wasserstoff-Atomen führt zu (mehrfach) ungesättigten Verbindungen.

Werden nun Hetero-Atome wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder den Halogenen in die Verbindungen eingebaut, so erhält man so genannte *funktionelle Gruppen*. Diese definiert dann die Stoffklasse, zu der die jeweilige Verbindung gehört. Ersetzt man in einem Alkan ein Wasserstoff-Atom durch eine OH-Gruppe, gelangt man zur Stoffklasse der Alkohole. Die allgemeine Strukturformel für Alkohole ist R-OH.

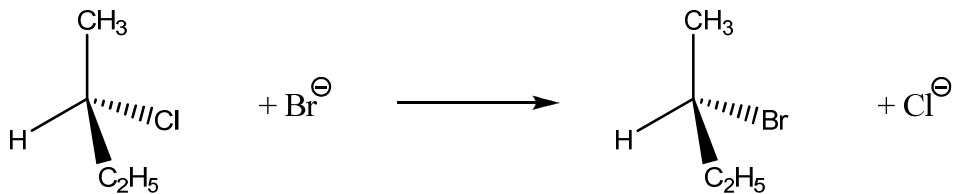
Stoffklasse	Allgemeine Struktur	Endung der Stoffklasse	Beispiel
Alkohole	R-OH	„-ol“	C ₂ H ₅ OH (Ethanol)
Ether	R-O-R	-	CH ₃ -O-CH ₃ (Dimethylether)
Aldehyde	R-CHO	„-al“	CH ₃ CHO (Ethanal)
Ketone	R-C(O)-R	„-on“	CH ₃ -C(O)-CH ₃ (Propanon)
Carbonsäuren	R-COOH	-	CH ₃ -COOH (Ethansäure)
Ester	R-COOR	-	CH ₃ -COOCH ₃ (Ethansäuremethylester)
Amide	R-C(O)-NH ₂	-	CH ₃ -C(O)-NH ₂ (Ethansäureamid)
Cyanide/Nitrile	R-C≡N	-	CH ₃ -CN (Methylnitril)
Thiole (Mercaptane)	R-SH	-	CH ₃ SH (Methylmercaptan)
Thioether	R-S-R	-	CH ₃ -S-CH ₃ (Dimethylthioether)
primäre Amine	R-NH ₂		
sekundäre Amine	R-NHR	-	CH ₃ -NH-CH ₃ (Dimethylamin)
tertiäre Amine	R-NR ₂		

Reaktionstypen in der Organischen Chemie

Grundsätzlich lassen sich chemische Reaktionen in verschiedene Klassen aufteilen:

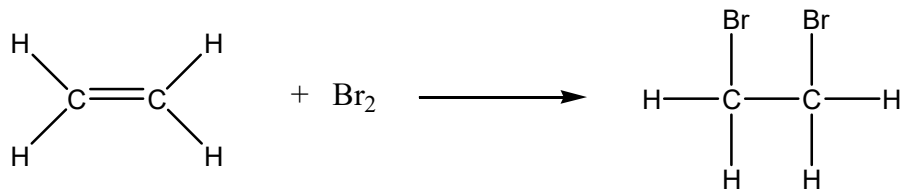
- Substitutionsreaktionen
 - Austausch eines Substituenten gegen einen anderen

Bsp.:



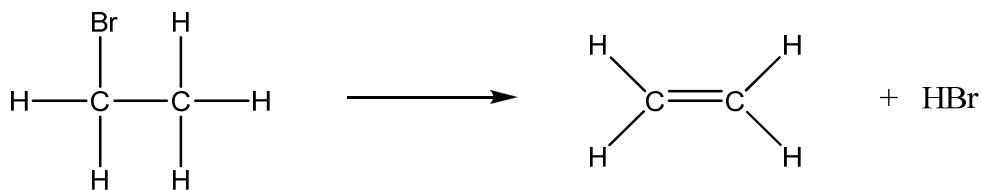
- Additionsreaktionen
 - Anlagerung von Substituenten an eine Mehrfachbindung

Bsp.:



- Eliminierungsreaktionen
 - Abspaltung eines Substituenten unter Ausbildung einer Mehrfachbindung

Bsp.:



- Umlagerungen
 - Verschieben von Bindungen und Substituenten

Radikalische Substitution von Alkanen

Alkane sind sehr reaktionsträge. Sie besitzen keine funktionelle Gruppe und die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung ist nur schwach polar. Bei Reaktionen in der organischen Chemie spielen oft Partialladungen eine Rolle. So können (partiell) positiv geladene Zentren von nucleophilen Teilchen angegriffen werden, Orte hoher Elektronendichte wie negativ geladene Atome oder Doppelbindungen von Elektrophilen. Nucleophile besitzen damit eine negative (Partial-) Ladung oder freie Elektronenpaare, Elektrophile sind oft (partiell) positiv geladen oder besitzen eine Elektronenpaarlücke (→ Lewis-Säuren).

Obwohl Alkane keine solchen reaktiven Zentren besitzen, gibt es dennoch eine für Alkane typische Reaktion, die *radikalische Substitution*. In der chemischen Literatur werden meist Kürzel für den Reaktionstyp verwendet. Dieser besteht aus einem „S“ (Substitution), „A“ (Additionsreaktion) oder einem „E“ (Eliminierung). Ein tiefgestellter Index dahinter zeigt an, ob es sich um eine elektrophile („E“), nucleophile („N“) oder eine radikalische Reaktion („R“) handelt. Für die radikalische Substitution schreibt man demnach kürzer einfach S_R .

Wie aus der Bezeichnung schon hervorgeht, spielen bei diesem Reaktionstyp Radikale eine wichtige Rolle. Radikale sind Stoffe mit mindestens einem halbbesetztem Orbital, sie besitzen ein oder mehrere ungepaarte Elektronen. Das einfachste Radikal ist demnach ein Wasserstoffatom. Auch molekularer Sauerstoff O_2 ist ein (Di-)Radikal, wenn auch die allgemein gebräuchliche Schreibweise $\langle O=O \rangle$ dies nicht vermuten lässt.

Radikale sind eine sehr reaktive Spezies und für den menschlichen Organismus sehr schädlich. Weil sie so reaktiv sind, ist ihre Lebenszeit meist sehr kurz. Sie können unter anderem durch die homolytische Spaltung einer Atombindung entstehen. Eine homolytische Bindungsspaltung kann sowohl thermisch als auch photolytisch herbeigeführt werden.

Sind die gewünschten Radikale auf diese Weise nicht direkt zugänglich, werden so genannte Radikalstarter als Initiatoren verwendet. Dies sind Verbindungen, die durch Thermolyse oder Photolyse spaltbar sind, zu den wichtigsten Vertretern gehören AIBN (Azobisisobutyronitril) und DBPO (Dibenzoylperoxid).

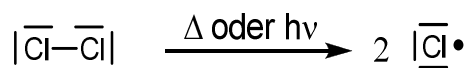
Radikale können auch durch Redoxprozesse entstehen, darauf soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

Eine Radikalreaktion kann in folgende Teilschritte eingeteilt werden: Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch.

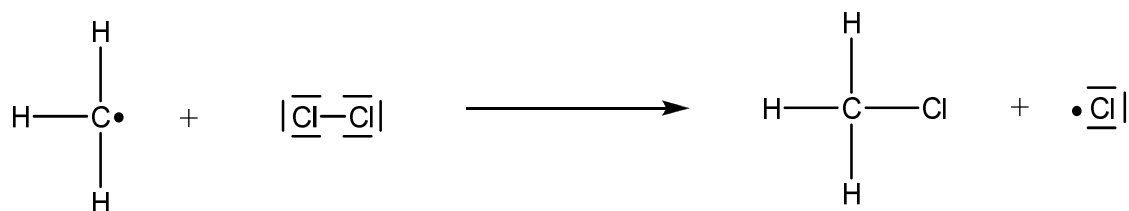
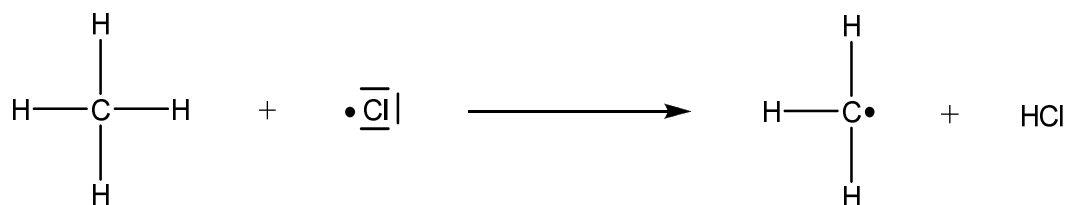
Im Folgenden soll hier die Reaktion von Methan und Chlor als Beispiel für eine radikalische Substitution gelten:

$$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$$

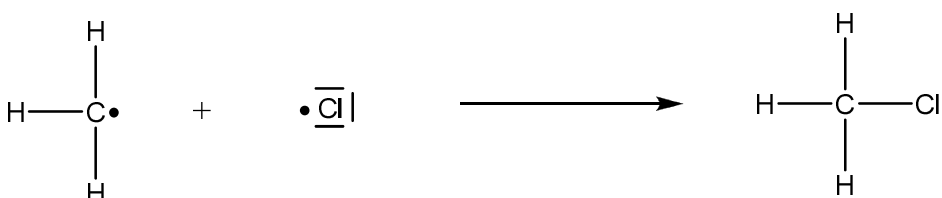
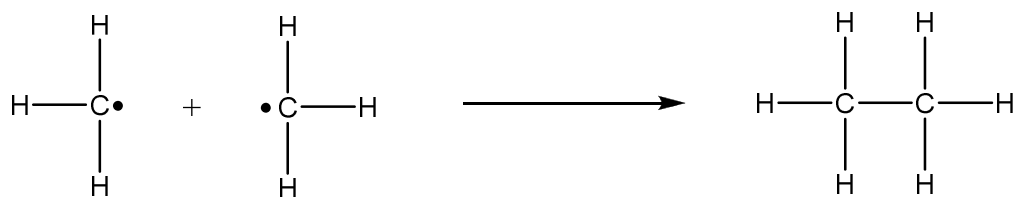
- Kettenstart



- Kettenwachstum



- Kettenabbruch



Bei der radikalischen Substitution kann es zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte kommen, im vorliegenden Beispiel zur Bildung von Ethan. Des Weiteren können auch mehrfach substituierte Kohlenwasserstoffe entstehen, wie CH_2Cl_2 oder CHCl_3 .

Allgemeines über nucleophile Substitutionen

Während Alkane, wie schon beschrieben, recht reaktionsträge sind, reagieren substituierte Kohlenwasserstoffe sehr viel leichter. Eine typische Reaktion für substituierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Halogenalkane, ist die *nucleophile Substitution*.

In Alkanen liegen Bindungen vor, die allenfalls schwach polar sind. Kommt es zu einer Substitution eines der Wasserstoffatome gegen ein anderes Element, z.B. ein Halogenatom, so ist die neu gebildete Halogen-Kohlenstoff-Bindung im entstandenen Halogenalkan polarer als die bisherige Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindung, zumindest bei den Halogenen Fluor und Chlor. Damit kommt es zur Ausbildung von Partiaalladungen. Da Fluor und Chlor stärker elektronegativer sind als der Kohlenstoff, trägt das Kohlenstoffatom nun eine positive Partiaalladung, es kann somit nun von einem Nucleophil angegriffen werden.

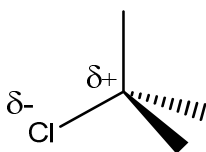


Abbildung 1: Chlormethan

Ein solches Nucleophil kann z.B. ein Bromid-Ion sein, welches bei der Reaktion mit dem Halogenalkan eine neue Bindung zum positiv polarisierten Kohlenstoff eingeht, während die Chlor-Kohlenstoff-Bindung gelöst wird.

Je nachdem, ob Bindungsknüpfung und Bindungsbruch konzertiert (gleichzeitig) erfolgen, oder nacheinander, unterscheidet man zwischen zwei Arten der nucleophilen Substitution, der nucleophilen Substitution 1. Ordnung (S_N1 -Reaktion) und der der nucleophilen Substitution 2. Ordnung (S_N2 -Reaktion). Hierbei ist zu beachten, dass bei einer nicht-konzertierten Reaktion natürlich zuerst der Bindungsbruch erfolgen muss, da der Kohlenstoff in keinem Fall fünfbändig sein kann.

Nachfolgend sollen nun die Unterschiede zwischen S_N1 -Reaktionen und S_N2 -Reaktionen aufgezeigt werden und erklärt werden, unter welchen Bedingungen eine dieser beiden Reaktionen bevorzugt wird.

Nucleophile Substitution 1. Ordnung

S_N1 -Reaktionen verlaufen in zwei aufeinanderfolgenden Schritten ab. In einem ersten Schritt kommt es zum heterolytischen Bindungsbruch zwischen dem Halogenatom und dem Kohlenstoffatom, es bildet sich als Zwischenprodukt ein so genanntes *Carbeniumion* und ein Halogenid wird frei. Ein Carbeniumion ist eine Verbindung, die ein positiv geladenes dreibindiges Kohlenstoffatom besitzt.

Schritt 1:

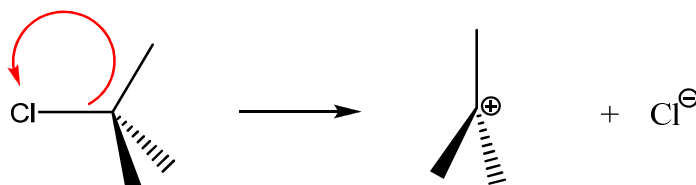


Abbildung 2: heterolytischer Bindungsbruch

Bei dem Bindungsbruch kommt es zu einer Umhybridisierung des Kohlenstoffatoms von sp^3 zu sp^2 . Damit ändert sich auch die Orbitalgeometrie, aus einer tetraedrischen Anordnung wird eine trigonal-planare Geometrie.

Das hat Auswirkungen auf den nucleophilen Angriff, da es für das Nucleophil nun zwei Angriffspunkte gibt, und somit zwei Enantiomere entstehen können. Rein statistisch gesehen entsteht ein 1:1-Gemisch beider Enantiomere, ein solches Gemisch nennt man *Racemat*.

Schritt 2:

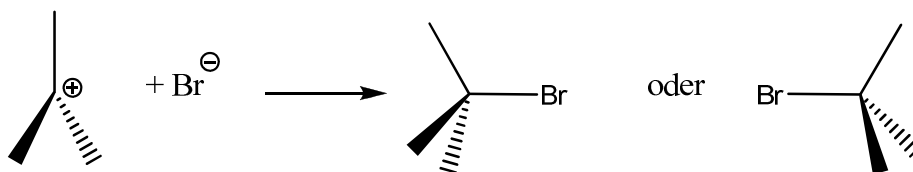


Abbildung 3: nucleophiler Angriff des Bromid-Ions

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist Schritt 1, der Bindungsbruch. Die Geschwindigkeit dieser Teilreaktion hängt nur von der Konzentration des Eduktes, des Halogenalkans, ab. Damit handelt es sich um eine Reaktion 1. Ordnung und die gesamte Reaktion wird als S_N1 -Reaktion bezeichnet.

Nucleophile Substitution 2. Ordnung

S_N2 -Reaktionen verlaufen konzertiert. Bindungsbruch und Bindungsknüpfung erfolgen gleichzeitig. Im Unterschied zur S_N1 -Reaktion kommt es nicht zur Ausbildung eines Zwischenproduktes, sondern es wird ein Übergangszustand durchlaufen, in welchem das Kohlenstoffatom fünffach koordiniert ist.

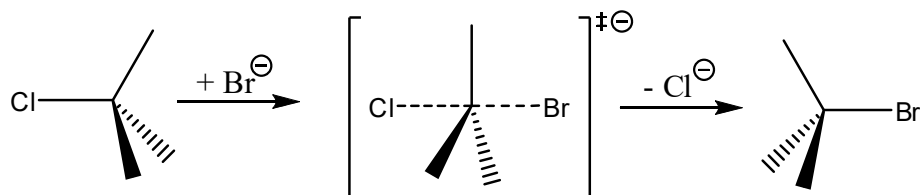


Abbildung 4: konzertierte S_N2 -Reaktion

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Konzentration des Halogenalkans und der Konzentration des Nucleophils abhängig, es handelt sich um eine Reaktion 2. Ordnung.

Ein weiterer Unterschied zur S_N1 -Reaktion fällt auf, wenn man die Stereochemie betrachtet. Da der Angriff des Nucleophils nur von der der Abgangsgruppe gegenüber liegenden Seite erfolgen kann, kommt es hier (gleiche Priorität von Abgangsgruppe und Nucleophil vorausgesetzt) zu einer *Inversion der Konfiguration*.

Der Unterschied beider Reaktionstypen schlägt sich auch in den jeweiligen Energieprofilen der Reaktionen nieder. Während der Übergangszustand (ÜZ) bei der S_N2 -Reaktion auf einem Energiemaximum liegt, liegt das Zwischenprodukt in einem lokalen Energieminimum, darin zeigt sich die relative Stabilität des Carbeniumions.

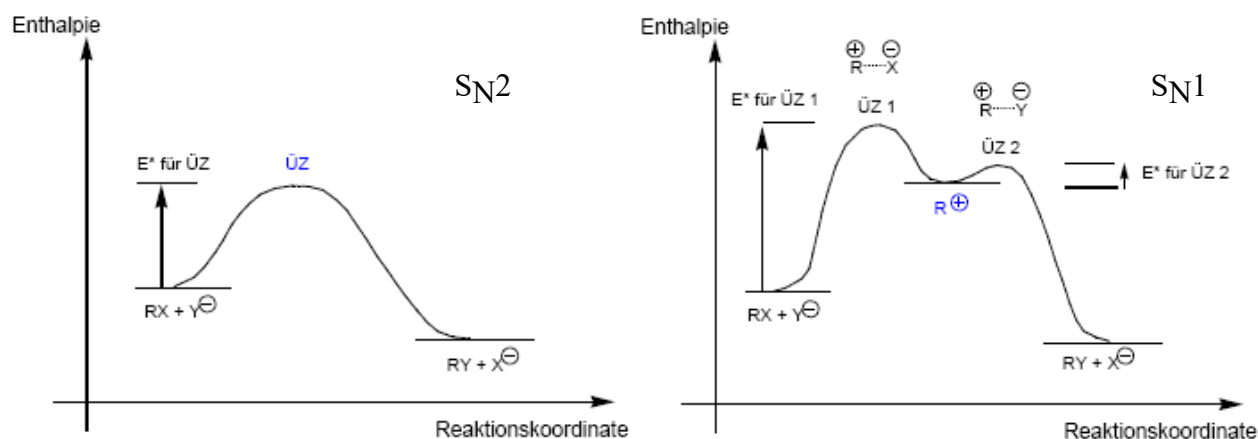


Abbildung 5: Energieprofile von S_N2 -Reaktion und S_N1 -Reaktion

Substitution 1. oder 2. Ordnung?

Ob eine Reaktion nach einem S_N1 - oder S_N2 -Mechanismus abläuft, hängt von verschiedenen Faktoren ab.

- Verläuft eine Reaktion nach dem S_N1 -Mechanismus, so entsteht ein Carbeniumion als Zwischenprodukt. Dieses Carbeniumion ist um so stabiler, je mehr Alkyl-Reste an dem positiv geladenen Kohlenstoffatom hängen, da diese einen +I-Effekt ausüben und somit die positive Ladung vermindern. Außerdem wird das Carbeniumion durch polare Lösungsmittel stabilisiert.
 - Alkyl-Reste und polare Lösungsmittel fördern die S_N1 -Reaktion
 - Wasserstoff-Atome am zentralen Kohlenstoffatom fördern eine S_N2 -Reaktion
- Voluminöse Reste am Kohlenstoffatom hindern wegen der tetraedrischen Anordnung die Annäherung des Nucleophils. Bei einer trigonal-planaren Anordnung kann eine Annäherung leichter erfolgen.
 - voluminöse Reste fördern die S_N1 -Reaktion

Übung: Nenne jeweils zwei Chloralkane, die nach S_N1 -Mechanismus bzw. S_N2 -Mechanismus reagieren!

Abschließend soll noch eine weitere Form der Substitution besprochen werden, welche als S_Ni -Reaktion bezeichnet wird.

Bei einer solchen Reaktion kommt es zu einer *Retention der Konfiguration*, also einer Konfigurationserhaltung. Es handelt sich um eine „innere“ Substitution, die Eintrittsgruppe greift von der gleichen Seite her an, an der die Abgangsgruppe das Molekül verlässt. Das Produkt besitzt dann wieder die gleiche Konfiguration wie das Edukt (wieder gleiche Priorität von Abgangsgruppe und Nucleophil vorausgesetzt).

Beispiel:

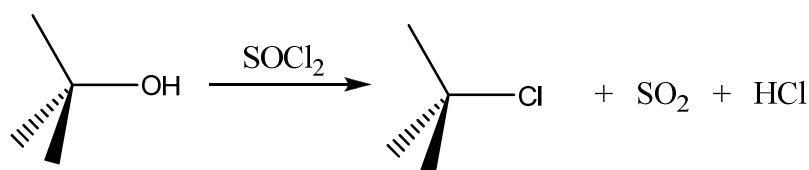


Abbildung 6: Ersatz von OH durch Cl mit Hilfe von Thionylchlorid

Allgemeines über Eliminierungen

Bei Eliminierungsreaktionen organischer Verbindungen werden aus einem Molekül zwei Atome oder Gruppen abgespalten, ohne dass sie, wie bei der Substitution, durch andere Atome oder andere Gruppen ersetzt werden. Dadurch entsteht eine Mehrfachbindung.

Bei den meisten Eliminierungen sind die Atome oder Gruppen, die abgespalten werden, an benachbarte Kohlenstoff-Atome gebunden. Nehmen wir als Beispiel die Abspaltung von Bromwasserstoff (H-Br). Das Kohlenstoff-Atom, das als Abgangsgruppe das Bromid-Ion verliert, wird als Kohlenstoff-Atom 1 oder α -Kohlenstoffatom bezeichnet, das Kohlenstoff-Atom, von dem dann das Proton abgespalten wird, als Kohlenstoff-Atom 2 oder β -Kohlenstoffatom. Daher spricht man bei diesem Vorgang von einer 1,2-Eliminierung bzw. einer β -Eliminierung.

Verbreitete Eliminierungsreaktionen sind die Abspaltung von Halogenwasserstoff oder die Dehydratisierung (Abspaltung von Wasser).

Der Ablauf einer 1,2-Eliminierung kann durch drei verschiedene Mechanismen beschrieben werden. Welcher davon der zutreffende ist, hängt u.a. von den austretenden Gruppen, dem Lösungsmittel oder der Anwesenheit von Protonen bzw. Basen ab. Wie bei der nucleophilen Substitution sollte man sich auch hier darüber im Klaren sein, dass es nicht immer eine präzise Abgrenzung der einzelnen Mechanismen voneinander gibt, sondern auch Mischformen vorliegen können.

Nachfolgend sollen die drei Mechanismen am allgemeinen Beispiel der Abspaltung der Gruppe H-Y diskutiert werden.

E1-Mechanismus

Beim E1-Mechanismus wird im ersten Schritt durch einen heterolytischen Bindungsbruch die Gruppe Y abgespalten, es kommt zur Bildung eines Carbeniumions. Dieser Schritt läuft langsam ab, ist demnach geschwindigkeitsbestimmend, die Reaktionsgeschwindigkeit hängt alleine von der Konzentration des Substrates ab. In der nachfolgenden zweiten schnellen Teilreaktion wird dann das Proton abgespalten, es entsteht das entsprechende Alken.

Der erste Teilschritt dieser Reaktion ist identisch mit der ersten Teilreaktion bei einer S_N1 -Reaktion. Substitution und Eliminierung sind demnach Konkurrenzreaktionen, der weitere Reaktionsverlauf hängt von den konkreten Reaktionsbedingungen ab, dies soll hier jedoch nicht weiter erörtert werden.

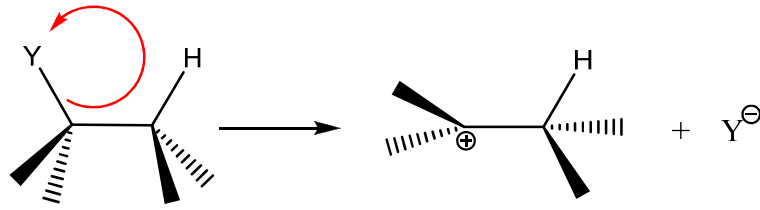


Abbildung 7: heterolytischer Bindungsbruch analog der S_N1 -Reaktion

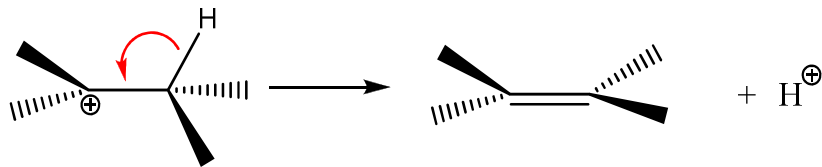


Abbildung 8: Abspaltung eines Protons unter Ausbildung des Alkens

E1cb-Mechanismus

Unter dem Einfluss starker Basen, wie z.B. Ethanolat, kann es zu einem Mechanismus kommen, bei dem zuerst durch Abspaltung eines Protons ein Carbanion als Zwischenprodukt gebildet wird. Erst dann wird die Abgangsgruppe Y abgespalten. Es entsteht demnach zuerst die konjugierte Base des Eduktes. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist wiederum die Abspaltung von Y. Die Geschwindigkeit dieses Reaktionsschrittes ist nur von der Konzentration des Carbanions abhängig, es handelt sich demnach um eine Reaktion 1. Ordnung.

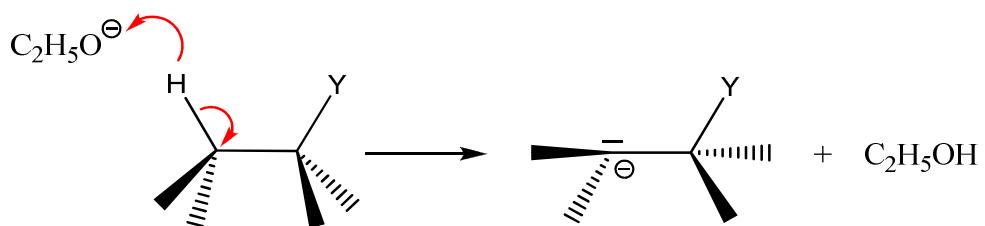


Abbildung 9: Abspaltung eines Protons mit Hilfe einer starken Base

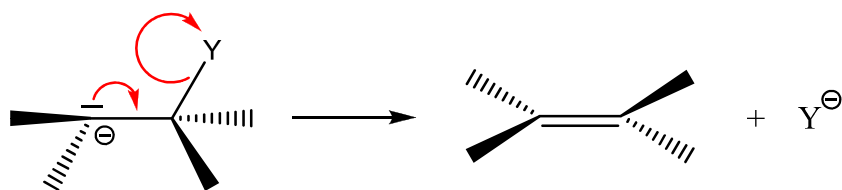


Abbildung 20: Bildung des Alkens

E2-Mechanismus

Der E2-Mechanismus ist der mit Abstand am häufigsten auftretende Mechanismus. Es handelt sich dabei um eine bimolekulare Reaktion, bei der das Proton und die Abgangsgruppe Y gleichzeitig abgespalten werden. Der E2-Mechanismus ähnelt damit dem S_N2-Mechanismus, auch hier wird nur ein Übergangszustand durchlaufen. Im Gegensatz zur E1- und E1cb-Reaktion wird kein Zwischenprodukt gebildet.

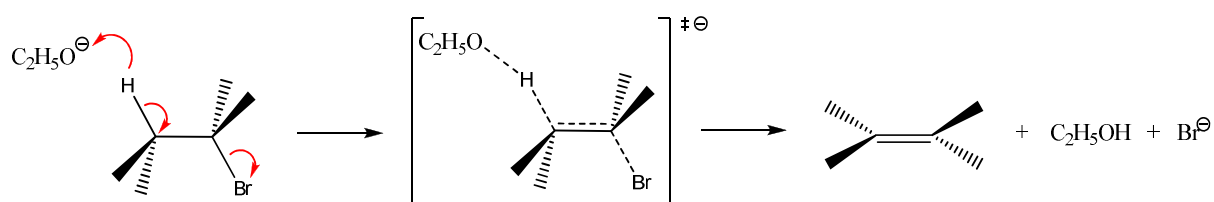


Abbildung 31: Konzertierte Abspaltung von Proton und Bromid unter Ausbildung der Doppelbindung

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Konzentration des Ausgangsstoffes als auch von der Konzentration der Base ab, man erhält demnach ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Ist die Basenkonzentration sehr viel größer als die Konzentration des Halogenalkans, so ändert sie sich nur unwesentlich, man spricht dann von Reaktionen „pseudo-1. Ordnung“. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann nur noch von der Konzentration des Halogenalkans abhängig.

Durch Drehung um die C-C-Einfachbindung nimmt das Molekül verschiedene Konformationen ein. Aus sterischen Gründen kommt es in den meisten Fällen zur Abspaltung der beiden Gruppen wenn sich diese gegenüber liegen (so genannte „anti-Eliminierung“).

Je nach Molekül können aus verschiedenen Konformationen unterschiedliche Produkte entstehen.

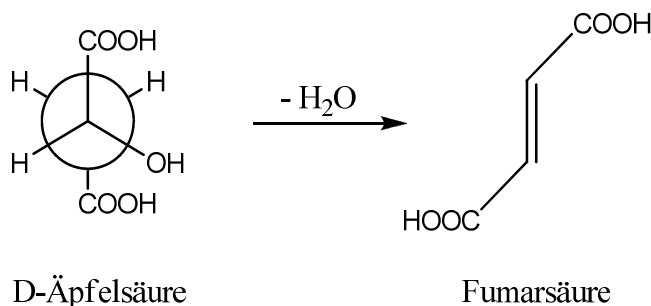


Abbildung 12: Eliminierung von Wasser aus der antiperiplanaren Anordnung

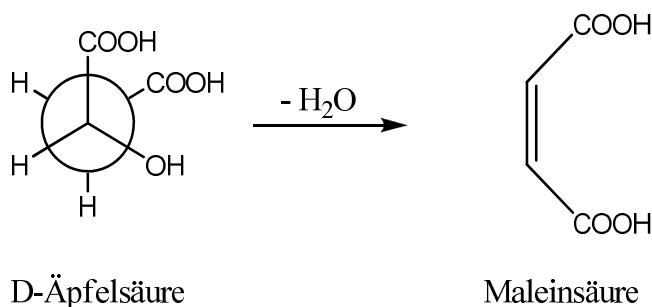


Abbildung 13: Eliminierung von Wasser aus der gauche-Anordnung

Orientierung bei Eliminierungen

Findet eine 1,2-Eliminierung von HBr aus 2-Brombutan statt, so stehen mehrere H-Atome für die Abspaltung zur Verfügung. Es sind zwei mögliche Produkte denkbar, 1-Buten und 2-Buten.

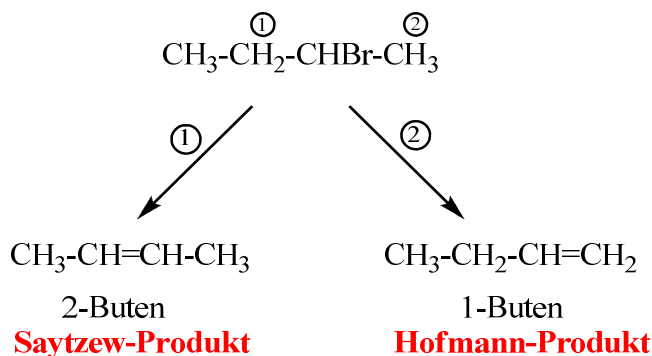


Abbildung 44: 1,2-Eliminierung von HBr aus 2-Brombutan

Vergleicht man die beiden denkbaren Produkte, so sieht man, dass im 2-Buten zwei Alkylreste und zwei Wasserstoffatome an den an der Doppelbindung beteiligten C-Atomen hängen, im 1-Buten sind es ein Alkylrest sowie drei Wasserstoffatome. Die Doppelbindung in 2-Buten ist damit höher substituiert.

Sind bei einer 1,2-Eliminierung zwei Produkte denkbar, so nennt man das Produkt mit der höher substituierten Doppelbindung *Saytzev-Produkt*, das andere Produkt mit der geringer substituierten Doppelbindung wird *Hofmann-Produkt* genannt.

Das Saytzev-Produkt ist das thermodynamisch stabilere Produkt, es entsteht daher bevorzugt. Im obigen Beispiel kommt es in etwa zu einer Verteilung der Produkte von 80:20 (2-Buten:1-Buten).

Hofmann-Produkte entstehen bevorzugt bei Eliminierungsreaktionen von Ammoniumsalzen.

Allgemeines über Additionen

Kohlenstoff-Atome, die eine Doppelbindung ausbilden sind sp^2 -hybridisiert. Damit liegen im Ethen sämtliche Atome und auch die σ -Bindungen in einer Ebene. Die p-Orbitale der beiden Kohlenstoff-Atome, zwischen denen die π -Bindung ausgebildet wird, stehen senkrecht auf dieser Ebene.

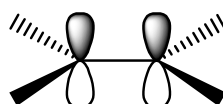


Abbildung 15: Ethen

Die Elektronendichte der π -Bindung liegt außerhalb der Molekülebene und ist daher ein geeigneter Angriffsort für elektrophile Teilchen. Kommt es zu einem solchen Angriff, werden zwei Gruppen an die beiden C-Atome der Doppelbindung addiert. Ein typisches Beispiel ist die Addition von molekularem Brom oder Halogenwasserstoff an Alkene.

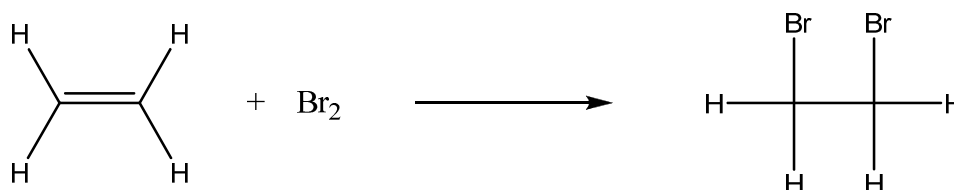


Abbildung 16: elektrophile Addition von Brom an Ethen unter Bildung von 1,2-Dibromethan

Addition von symmetrischen Molekülen

Bei der Addition von Brom liegt ein zweistufiger Mechanismus vor. Bei der Annäherung des Brom-Moleküls an die Doppelbindung des Alkens kommt es in einem ersten Schritt im unpolaren Brom-Molekül zu einer Ladungsverschiebung. Die Bindungselektronen im Brom-Molekül werden durch die Abstoßung mit den π -Elektronen etwas mehr zu dem Brom-Atom hin verschoben, das etwas weiter von den π -Elektronen entfernt ist. Es bilden sich Partialladungen aus (es entsteht ein so genannter π -Komplex). Dies verstärkt den Effekt, da das partiell positiv geladene Brom-Atom nun von dem Ort hoher Elektronendichte (der π -Bindung) angezogen wird, während das andere partiell negativ geladene Brom-Atom mitsamt dem Bindungselektronenpaar nun noch stärker abgestoßen wird. Schließlich kommt es zu einem heterolytischer Bindungsbruch, es entsteht ein Bromid-Ion und ein Brom-Kation.

Das entstandene Brom-Kation ist das Elektrophil, welches dann die π -Bindung angreift, worauf es zur Ausbildung eines cyclischen Bromonium-Ions kommt.

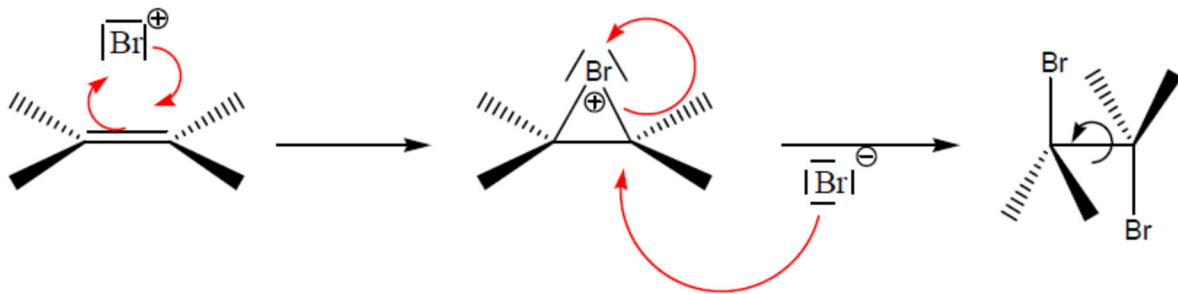


Abbildung 17: Mechanismus der elektrophilen Addition eines Brom-Moleküls

Durch den Dreiring ist diese Seite dann für das Bromid-Ion unzugänglich, daher erfolgt der zweite Angriff von der gegenüberliegenden Seite. Man spricht deshalb von einer „*trans-Addition*“. Da es beim entstandenen 1,2-Dibromethan zu einer Rotation um die Einfachbindung zwischen den Kohlenstoff-Atomen kommt, werden die beiden addierten Brom-Atome jedoch auch zeitweilig direkt nebeneinander vorliegen. Die energieärmste Konformation ist jedoch diejenige, bei der die Brom-Atome antiperiplanar stehen.

Der Mechanismus der *trans*-Addition wird dann sichtbar, wenn sich verschiedene Substituenten an der Doppelbindung befinden. Ein typisches Beispiel ist die Addition von Brom an die beiden Diastereomere Fumarsäure und Maleinsäure.

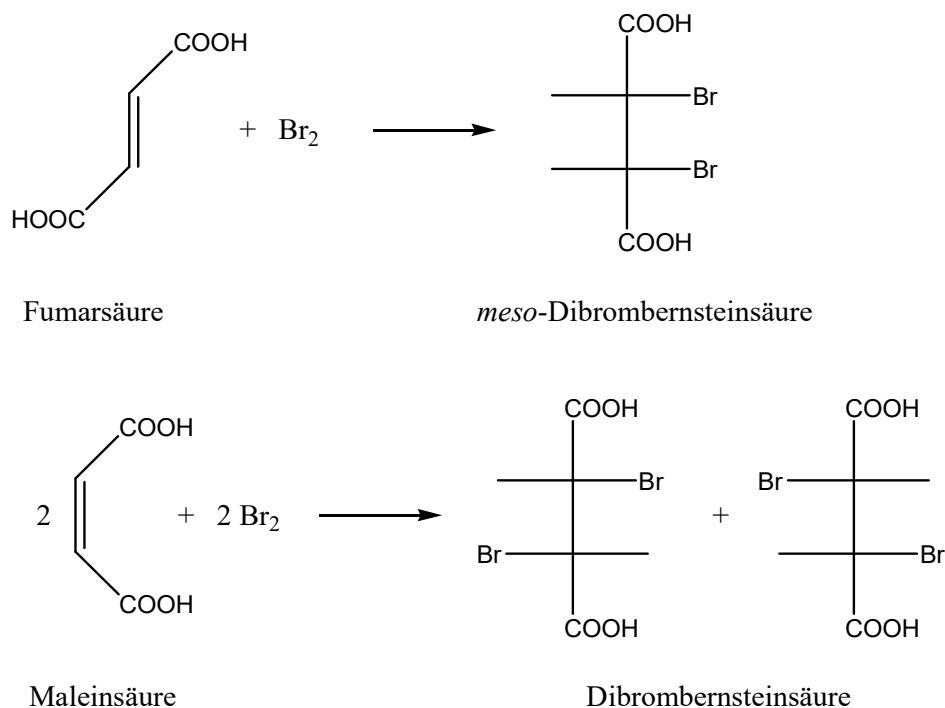


Abbildung 58: Addition von Brom an Fumarsäure und Maleinsäure

Ein weiterer Beweis für die *trans*-Addition: Wird die Drehung verhindert, z.B. bei cyclischen Alkenen, so entsteht das nur entsprechende *trans*-Produkt.

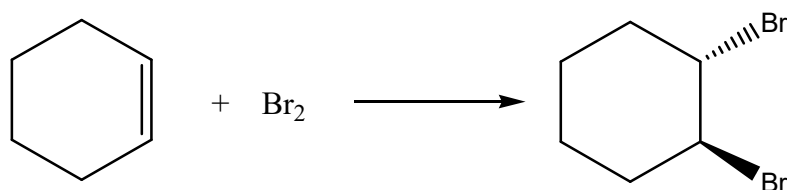


Abbildung 69: Addition von Brom an Cyclohexen

Addition von unsymmetrischen Molekülen

Bei der Addition von Bromwasserstoff kommt prinzipiell der gleiche Mechanismus zum tragen. Das Bromwasserstoff-Molekül ist polar, bei Annäherung an die Doppelbindung wird das Molekül noch stärker polarisiert, bis der heterolytische Bindungsbruch das Molekül in ein Proton und ein Bromid-Ion spaltet. Das angreifende Elektrophil ist hier das Proton, welches in einem ersten Schritt an die Doppelbindung addiert wird. Im Gegensatz zum Brom-Atom ist ein Wasserstoff-Atom sehr klein, zum anderen kann sich kein Dreiring bilden, da ein Wasserstoff-Atom immer nur maximal eine Bindung eingehen kann. Der folgende Angriff des Bromid-Ions auf das nun positiv geladene zweite Kohlenstoff-Atom kann daher von beiden Seiten stattfinden.

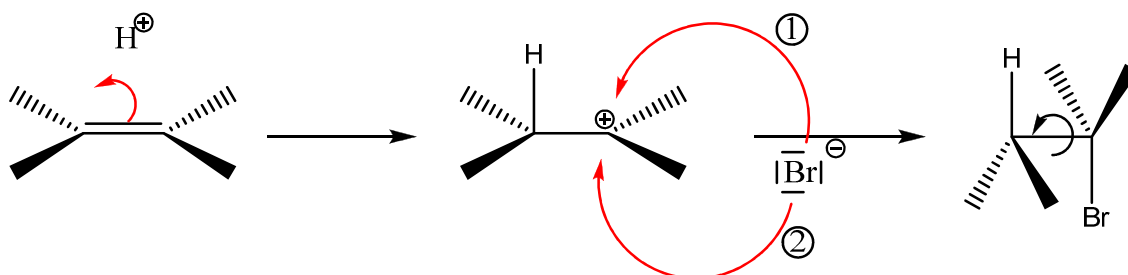


Abbildung 20: Mechanismus der elektrophilen Addition eines HBr-Moleküls

Addiert man Bromwasserstoff an unsymmetrische Alkene, wie z.B. Propen, so sind zwei mögliche Produkte denkbar: 1-Brompropan und 2-Brompropan. Hier greift nun die *Regel von Markownikoff*: Das Bromid-Ion bzw. allgemein der negativere Teil des Additionsreagenz wird an das höher substituierte Kohlenstoff-Atom der Doppelbindung angelagert.

Das bedeutet für die Addition von Halogenwasserstoff, dass das Proton sich an das Kohlenstoff-Atom anlagert, an dem sich mehr Wasserstoff-Atome befinden. Der Grund ist, dass im ersten Schritt der Anlagerung des Protons das stabilere Carbeniumion entsteht.

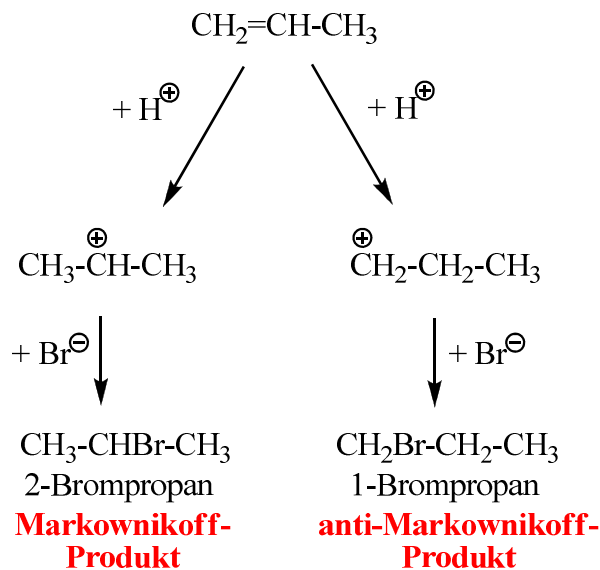


Abbildung 27: Addition von HBr an Propen

Eine Addition entgegen der Regel von Markownikoff findet sich z.B. bei der Hydroborierung oder bei enzymatischen Reaktionen.

Hydroxylierung

Bei Verwendung von bestimmten Reagenzien ist es auch möglich, eine *cis*-Addition durchzuführen. Dies ist z.B. bei der Einführung zweier OH-Gruppen mittels Osmiumtetroxid oder Permanganat der Fall, der so genannten *Hydroxylierung*.

Der Grund hierfür ist darin zu sehen, dass sich zuerst ein cyclischer Ester bildet. Durch Hydrolyse werden dann die Metall-Sauerstoff-Bindungen gespalten und nicht die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, ein Angriff von der anderen Seite ist damit nicht möglich.

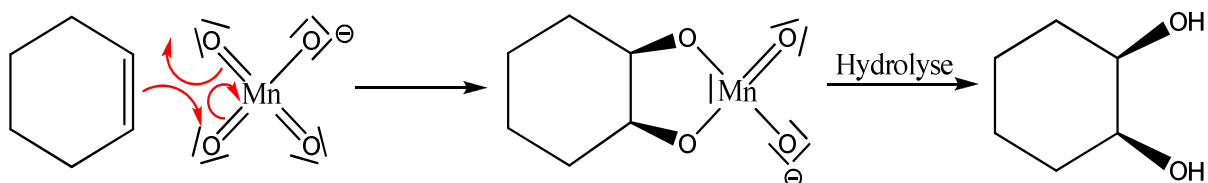


Abbildung 22: Hydroxylierung mittels Permanganat

Eine weitere Möglichkeit für eine *cis*-Addition ist die Hydrierung (Anlagerung von Wasserstoff) mit Hilfe geeigneter Metall-Katalysatoren wie Platin, Palladium oder Nickel. Dabei adsorbiert der Wasserstoff an der Metall-Oberfläche, bei der Annäherung des Alkens an den Katalysator lagern sich dann die Wasserstoff-Atome von der gleichen Seite an die Doppelbindung des Alkens an.

Der aromatische Zustand

Definition Aromatizität: Ebene Ringsysteme mit $(4n + 2)$ π -Elektronen und einem ringförmig geschlossenen delokalisierten π -Elektronensystem bezeichnet man als **aromatisch**.

Aromatische Systeme zeichnen sich durch eine besondere Stabilität aus, welche auf das Vorhandensein mehrerer Resonanzstrukturen zurückzuführen ist, welche auch als mesomere Grenzstrukturen bezeichnet werden.

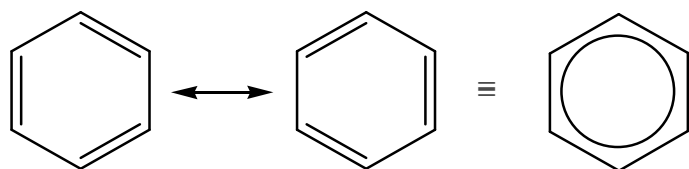
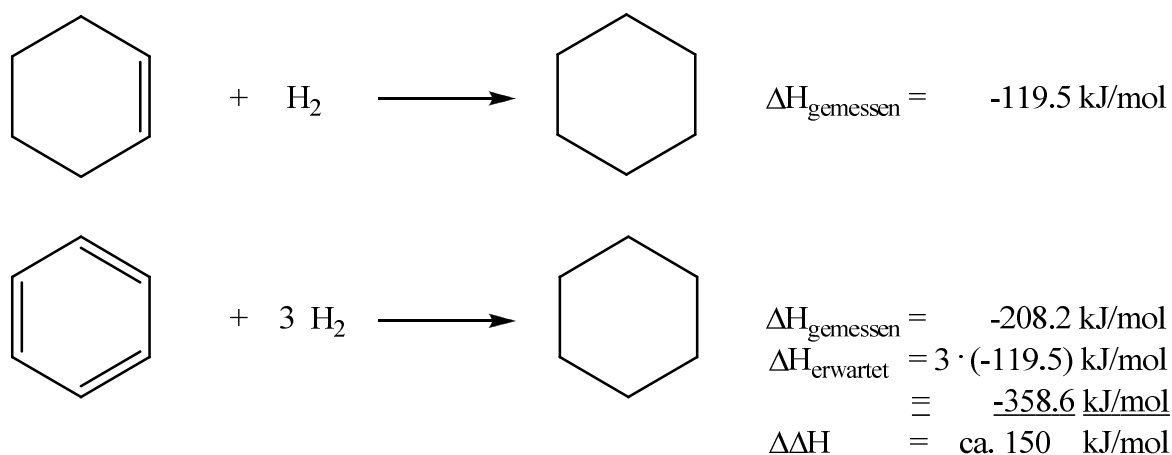


Abbildung 23: mesomere Grenzstrukturen

Es ist sehr wichtig, sich klarzumachen, dass keine der mesomeren Grenzstrukturen den wirklichen Zustand darstellt und die Elektronenverteilung auch nicht zwischen den mesomeren Strukturen hin und her wechselt. Die wirkliche Elektronenverteilung ergibt sich aus der Kombination sämtlicher möglicher mesomere Grenzstrukturen, welche ggf. auch unterschiedlich gewichtet werden.

Aufgrund seiner mesomeren Grenzstrukturen ist Benzol energieärmer als man dies für ein hypothetisches „Cyclohexatrien“ erwarten würde. Dies lässt sich durch den Vergleich der Hydrierungswärmen belegen.



Den Energiegewinn, den man erhält, bezeichnet man als „Resonanzenergie“.

Diese Stabilisierung führt dazu, dass aromatische Verbindungen nicht mehr die typischen Eigenschaften zeigen, die für Verbindungen mit Mehrfachbindungen charakteristisch sind. So kommt es bei aromatischen Verbindungen nicht zu Additionsreaktionen wie bei den Alkenen, sondern es werden Substitutionen durchgeführt, bei denen die Wasserstoff-Atome des aromatischen Systems durch andere Atome oder Moleküle ersetzt werden. Dabei bleibt der aromatische Zustand der Verbindung erhalten, welcher bei einer Addition zerstört werden würde.

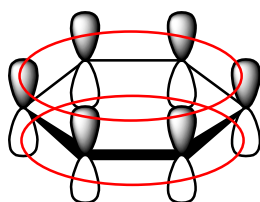


Abbildung 24: Benzol

Wie bei den Alkenen liegt die Elektronendichte der π -Bindung außerhalb der Molekülebene und ist so ein geeigneter Angriffsort für elektrophile Teilchen. Daher wird die Substitution genauer als „elektrophile Substitution am Aromaten (S_{EAr})“ bezeichnet.

Die elektrophile Substitution am Aromaten

Der Mechanismus der Substitution kann als Additions-Eliminations-Mechanismus aufgefasst werden.

Dabei erfolgt in einem ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Anlagerung des Elektrophils an das aromatische System, welches dabei seinen aromatischen Zustand verliert. Es entsteht ein so genannter „ σ -Komplex“. Von diesem σ -Komplex lassen sich mehrere mesomere Grenzstrukturen formulieren.

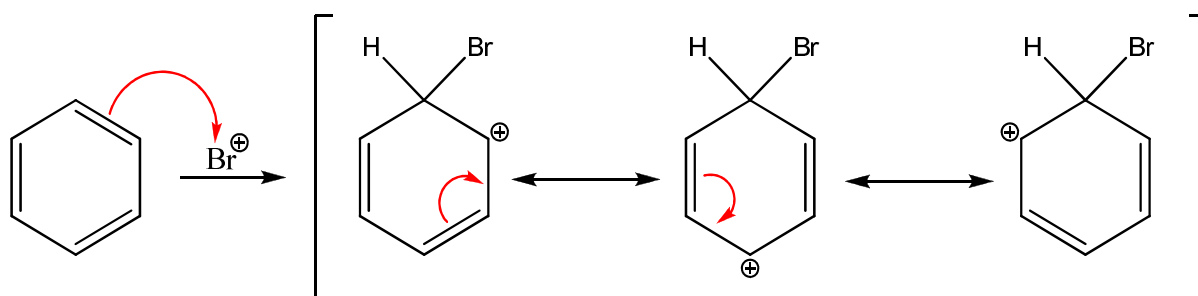


Abbildung 25: Bildung eines σ -Komplexes

Zur Wiederherstellung der Aromatizität wird nun in einem zweiten, schnellen Reaktionsschritt ein Proton abgespalten.

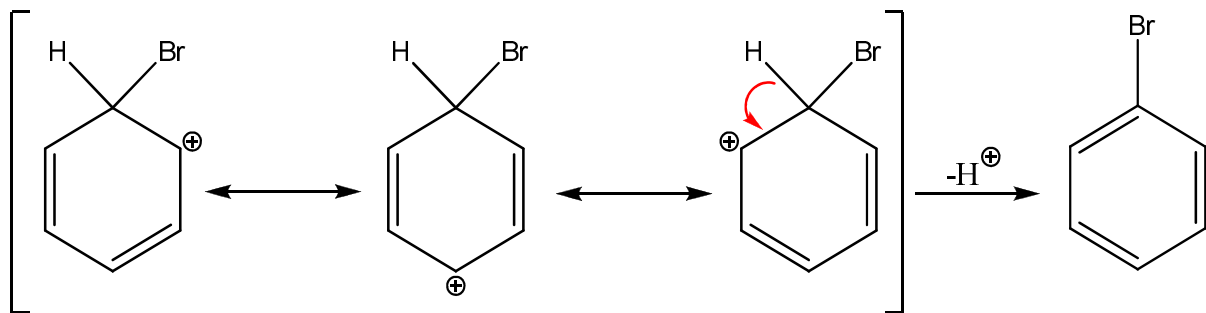


Abbildung 26: Abspaltung des Protons

Beispiele für die elektrophile Substitution am Aromaten sind die

- Halogenierung
- Nitrierung
- Sulfonierung
- Friedel-Crafts-Alkylierung
- Friedel-Crafts-Acylierung

Bei den letztgenannten Friedel-Crafts-Reaktionen wird ein so genannter Friedel-Crafts-Katalysator verwendet. Dabei handelt es sich um eine Lewis-Säure, also eine Verbindung mit einer Elektronenpaarlücke.

Der Friedel-Crafts-Katalysator hilft bei der Entstehung des elektrophilen Teilchens und beschleunigt so die Reaktion. Dabei wird bei der Friedel-Crafts-Alkylierung das eingesetzte Halogenalkan durch den Katalysator heterolytisch gespalten.

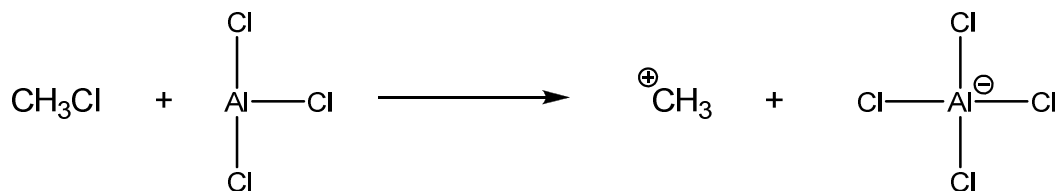


Abbildung 27: Wirkung des Friedel-Craft-Katalysators

Bei der Friedel-Crafts-Acylierung wird entsprechend ein Carbonsäurechlorid eingesetzt.

Zweitsubstitution am Aromaten

Wird ein substituiertes Benzolmolekül nochmals substituiert, so gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten, an welchen Stellen der Zweitsubstituent angelagert werden kann.

Diese Positionen werden mit *ortho*, *meta* und *para* bezeichnet.

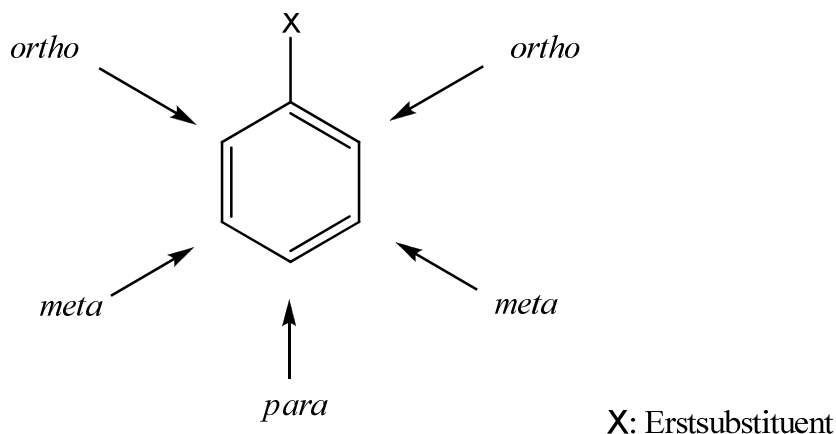


Abbildung 28: die drei möglichen Positionen der Zweitsubstitution

Die Position der Zweitsubstitution ist von der Art des Erstsubstituenten abhängig. Dieser kann auf zwei Arten Einfluss auf die Position der Zweitsubstitution ausüben, über den induktiven Effekt (I-Effekt) und über den mesomeren Effekt (M-Effekt).

Beim **induktiven Effekt** kommt es zu einer Erhöhung (+I-Effekt) oder einer Verringerung der Elektronendichte (-I-Effekt) im Ring. Der induktive Effekt kommt zustande durch den Unterschied der Elektronegativität des Atoms des Erstsubstituenten, das an den Ring gebunden ist und der Elektronegativität des Kohlenstoffatoms im Ring.

Der **mesomere Effekt** findet sich bei Erstsubstituenten, die in der Lage sind, dem Ring ein Elektronenpaar zur Verfügung zu stellen (+M-Effekt) oder die ein Elektronenpaar aus dem Ring zu sich ziehen (-M-Effekt).

Beide Effekte dirigieren den Zweitsubstituenten in bestimmte Positionen, wobei es grundsätzlich nur zwei Möglichkeiten der Anlagerung gibt:

- *ortho* und *para*
- *meta*

Dabei findet man folgende Beziehungen:

- +I-Effekt und +M-Effekt dirigieren in *ortho*- und *para*-Position
- -I-Effekt und -M-Effekt dirigieren in *meta*-Position

Dabei wirkt der mesomere Effekt meistens stärker als der induktive Effekt.

Der +I-Effekt

Der +I-Effekt erhöht die Elektronendichte am Ring, damit wird die Reaktivität des Aromaten, im Vergleich zum reaktionsträgen Benzol, gesteigert, da ein elektrophiles Teilchen nun noch stärker angezogen wird.

An welche Position der Angriff dirigiert wird, soll am Beispiel des Toluols demonstriert werden, indem die σ -Komplexe für den jeweiligen Angriff auf die drei möglichen Positionen aufgestellt werden.

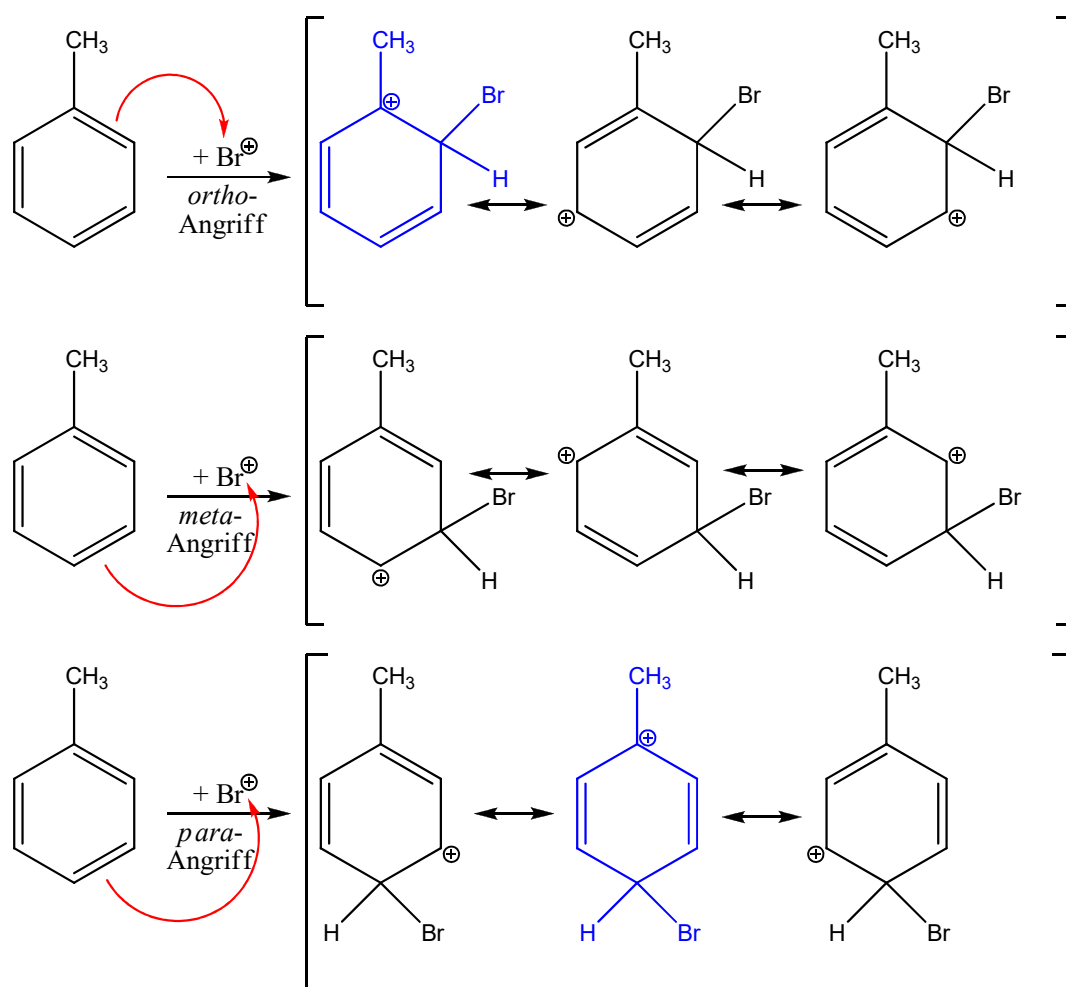


Abbildung 29: σ -Komplexe bei der Substitution am Toluol

Wie man sieht, gibt es beim Angriff in *ortho*- und *para*-Position jeweils eine mesomere Grenzstruktur, bei der die positive Ladung in Nachbarschaft zur Methylgruppe steht. Diese mesomere Grenzstruktur liegt gegenüber den anderen Grenzstrukturen energetisch auf einem niedrigeren Niveau, da die positive Ladung durch den Elektronenschub der Methylgruppe verringert werden kann. Damit sind die entsprechenden σ -Komplexe des Angriffs in *ortho*- und *para*-Position stabiler und die Anlagerung des Substituenten erfolgt dort.

Der -I-Effekt

Der -I-Effekt verringert die Elektronendichte am Ring, die Reaktivität des Aromaten sinkt im Vergleich zum Benzol noch weiter ab.

Als Beispiel für den -I-Effekt soll hier die Ammoniumgruppe genommen werden.

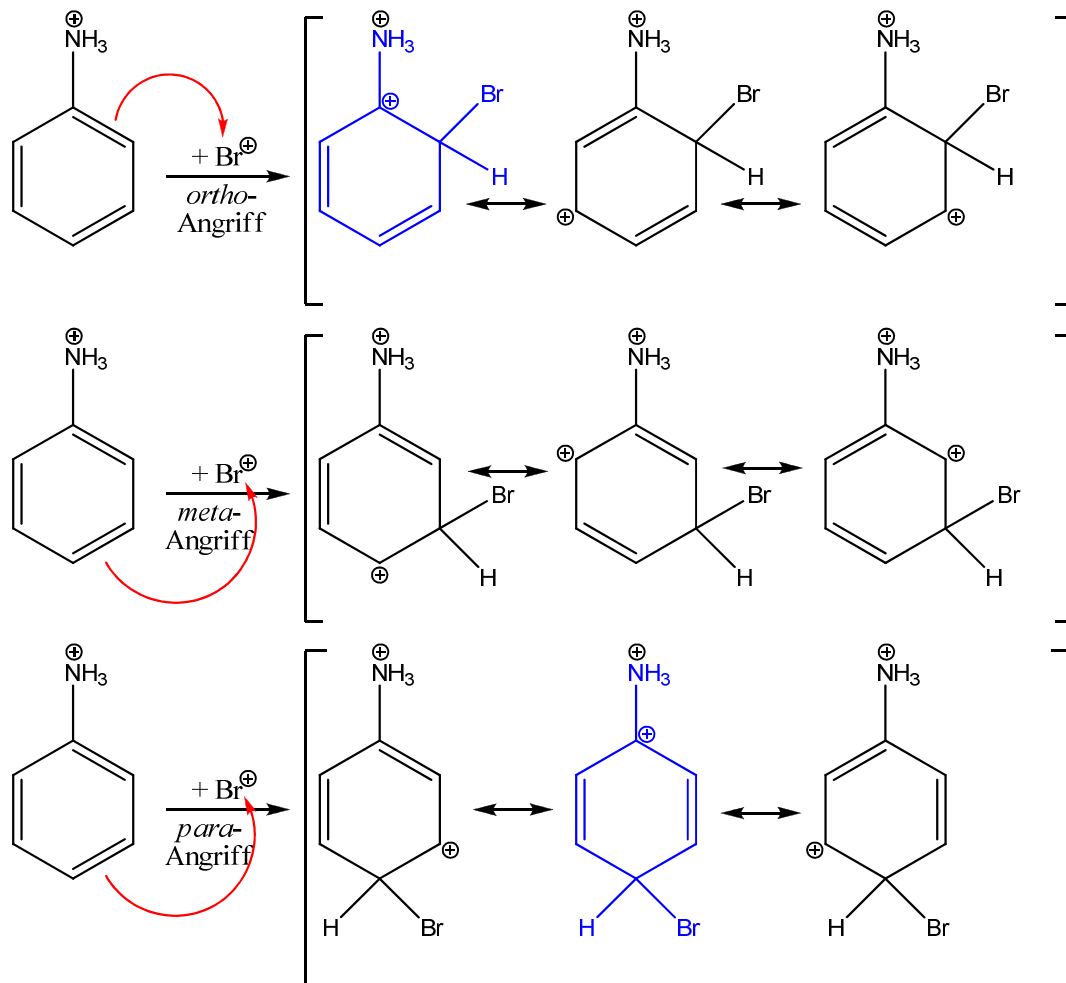


Abbildung 30: σ -Komplexe bei der Substitution am Ammoniumbenzol

Hier gibt es beim Angriff in *ortho*- und *para*-Position jeweils eine mesomere Grenzstruktur, bei der die positive Ladung in Nachbarschaft zur Ammoniumgruppe steht. Diese mesomere Grenzstruktur ist energetisch ungünstig, weil zwei positiv geladene Atome benachbart sind. Damit wird der Angriff auf die *ortho*- oder *para*-Position unwahrscheinlicher. Der σ -Komplex für den Angriff in *meta*-Position weist keine ungünstige mesomere Grenzstruktur auf, daher erfolgt eine Substitution in *meta*-Position.

Der +M-Effekt

Durch die Möglichkeit, dass der Ersts substituent ein Elektronenpaar in den Ring verschiebt, erhöht sich dort die Elektronendichte, die Reaktivität wird gesteigert und zwar in stärkerem Ausmaß, als es beim induktiven Effekt der Fall ist.

Einen +M-Effekt übt z.B. eine OH-Gruppe aus, dies soll als Beispiel der Substitutionsreaktion am Phenol gezeigt werden.

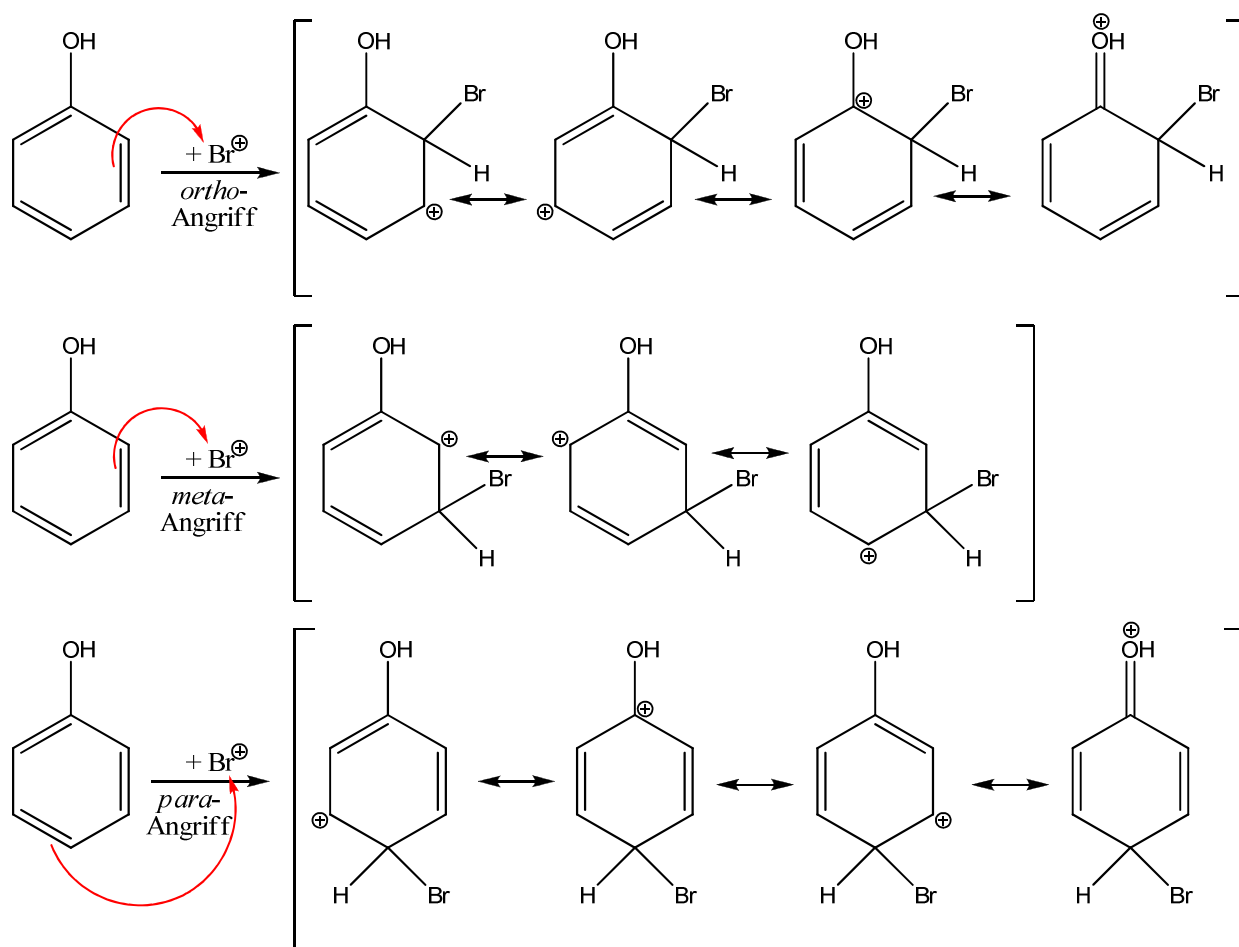


Abbildung 31: σ -Komplexe bei der Substitution am Phenol

Bei der Substitution in *ortho*- und *para*-Position gibt es vier mesomere Grenzstrukturen, im Gegensatz zum Angriff in der *meta*-Position, wo sich keine vierte mesomere Grenzstruktur formulieren lässt, da hier die positive Ladung nie am obersten Kohlenstoff-Atom liegt. Prinzipiell gilt, dass bei ähnlichem Energieinhalt der mesomeren Strukturen, die größere Anzahl zu einer Absenkung des Energieniveaus führt. Die Wirkung des -I-Effekts der OH-Gruppe wird durch die Wirkung des +M-Effekts kompensiert bzw. übertroffen.

Der -M-Effekt

Beim -M-Effekt wird die Elektronendichte des Ringes herabgesetzt, da ein Elektronenpaar des aromatischen Systems von dem Erstsubstituenten aus dem Ring herausgezogen wird. Dies ist u.a. beim Nitrobenzol zu beobachten.

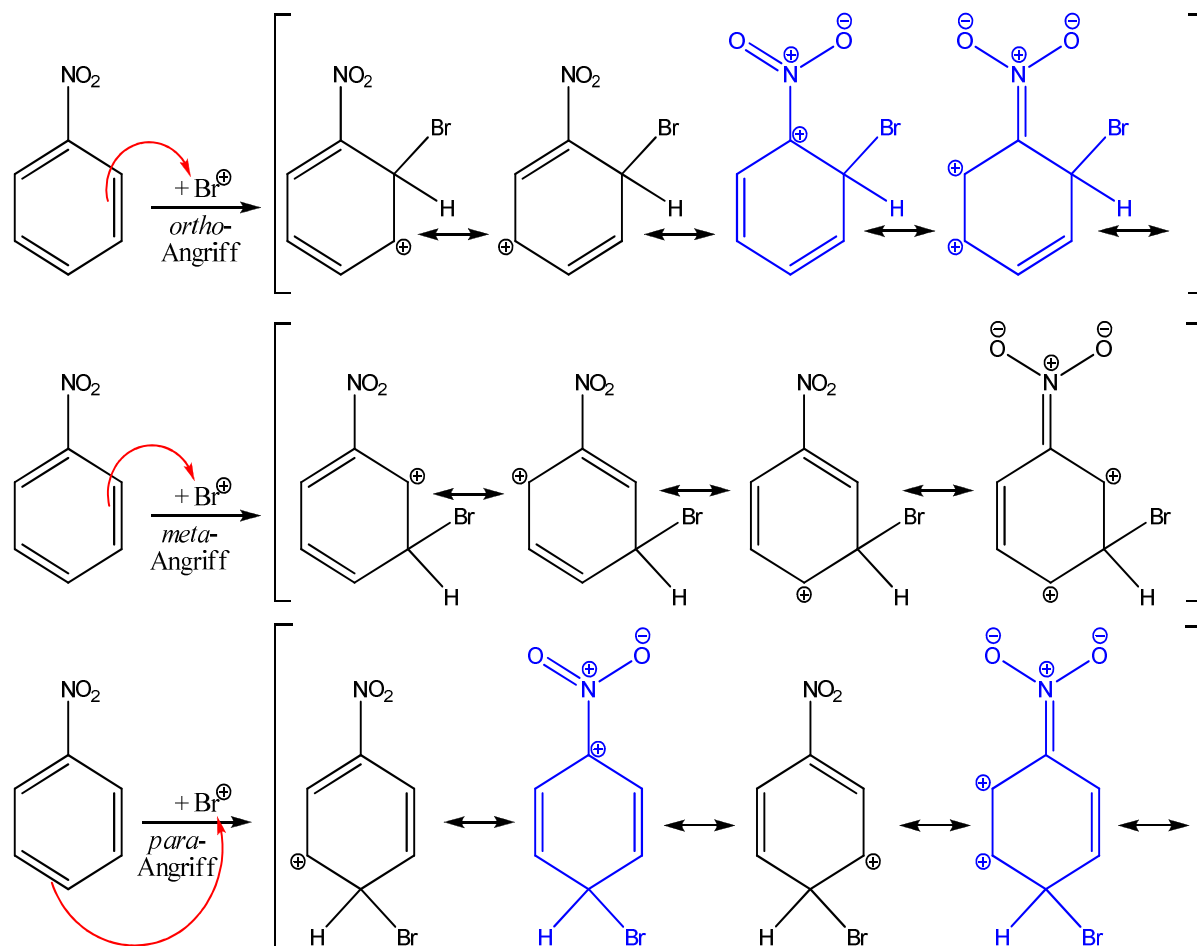


Abbildung 32: σ -Komplexe bei der Substitution am Nitrobenzol

Hier wird es bei den mesomeren Grenzstrukturen fast ein wenig unübersichtlich, da man für jede der drei Angriffspositionen mehr als vier mesomere Grenzstrukturen aufstellen kann. Hier kommt es nun weniger auf die Zahl der mesomeren Grenzstrukturen insgesamt, als auf die (blau markierten) energetisch äußerst ungünstigen mesomeren Grenzstrukturen an, bei denen immer zwei positive Ladungen in direkter Nachbarschaft zueinander auftreten.

Dies ist nur beim Angriff in *ortho*- und *para*-Position der Fall, beim Angriff in *meta*-Position kommt es nicht zu einer solchen Konstellation, damit ist die Substitution in *meta*-Stellung begünstigt.

Wirkung von Erstsustituenten

Erstsustituent	Effekt	Richtung	Reaktivität
O^{\ominus}	+I, +M	o, p	sehr stark aktivierend
NH ₂ , NHR, NR ₂ , OH, OR	-I, +M	o, p	stark aktivierend
NHCOR, OCOR	-I, +M	o, p	aktivierend
Phenyl	-I, +M	o, p	mäßig aktivierend
CH ₃ , andere Alkylgruppen	+I	o, p	mäßig aktivierend
H	-	-	-
F	-I, +M	o, p	ähnlich Benzol
Cl, Br, I, CH=CH-COOH	-I, +M	o, p	schwach desaktivierend
CHO, COR, COOH, COOR, CN, NO ₂ , SO ₃ H	-I, -M	m	stark desaktivierend
$\oplus NH_3, \oplus NR_3$	-I	m	stark desaktivierend

Es mag auf den ersten Blick vielleicht sonderbar erscheinen, dass ein negativ geladenes Sauerstoff-Atom einen +I-Effekt aufweisen soll, obwohl die Elektronegativität des Sauerstoff größer ist als die des Kohlenstoff-Atoms im Ring. Die Erklärung ist, dass die negative Formalladung am Sauerstoff-Atom energetisch ungünstig ist und das Sauerstoff-Atom daher bestrebt ist, diese Ladung auf andere Atome zu verteilen. Damit schiebt das Sauerstoff-Atom in diesem Fall die Bindungselektronen zum Kohlenstoff-Atom des Ringes anstatt die Bindungselektronen an sich zu ziehen und damit die (energetisch ungünstige) negative Formalladung noch zu vergrößern.

Betrachtet man das Fluor-Atom, so sieht man, dass zwar ein +M-Effekt vorliegt, dieser jedoch durch die sehr starke Elektronegativität des Fluors kompensiert wird, so dass zwar die durch den mesomeren Effekt bedingt Orientierung der Substitution zur *ortho*- und *para*-Position vorliegt, trotzdem die Reaktivität schwächer ist, als die des Benzols. Da nun in der 7. Hauptgruppe die Elektronegativität von oben nach unten abnimmt, könnte man meinen, das nun bei den anderen Halogenen irgendwann der +M-Effekt überwiegt und damit die Reaktivität gesteigert wird.

Das Gegenteil ist der Fall, die Reaktivität nimmt trotz abnehmender Elektronegativität weiter ab. Dies liegt daran, dass die größeren Halogene immer schlechter ihr Elektronenpaar zur Verfügung stellen können, da zur Überlappung der π -Orbitale eine ähnliche Größe der p-Orbitale vorliegen muss. Der induktive Effekt überwiegt bei den Halogenen immer den Resonanzeffekt.

Zum Abschluss soll noch gezeigt werden, wie man anhand der Ausgangssubstanzen die Reaktivität und Orientierung der Substitutionsreaktion ermitteln kann, ohne sämtliche mesomeren Grenzstrukturen der σ -Komplexe aufstellen zu müssen. Dies funktioniert allerdings nur bei mesomeren Effekten.

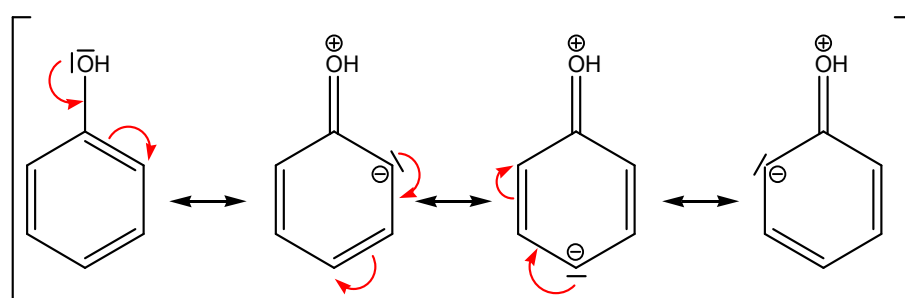


Abbildung 33: +M-Effekt

1. an *ortho*- und *para*-Position befindet sich eine negative Ladung, dies erleichtert dort den elektrophilen Angriff
2. insgesamt wird die Reaktivität des Aromaten gesteigert, da die Elektronendichte im Ring zunimmt

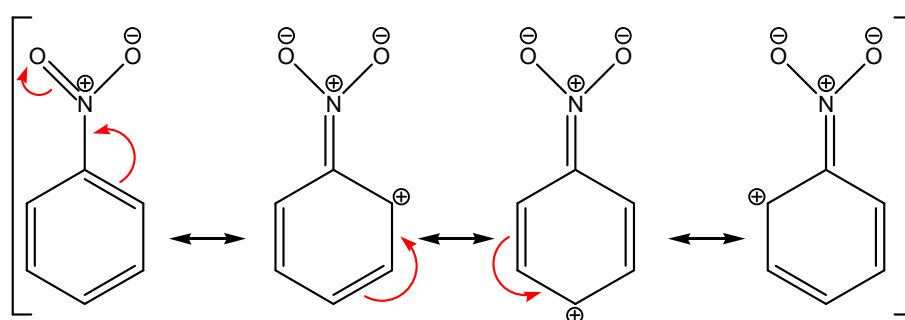


Abbildung 34: -M-Effekt

- an *ortho*- und *para*-Position befindet sich eine positive Ladung, ein elektrophiler Angriff an diesen Positionen wird damit erschwert, ein Angriff an der *meta*-Position nicht
- aufgrund der positiven Ladung nimmt die Reaktivität allgemein ab

Allgemeines über Alkohole

Als Alkohole bezeichnet man Verbindungen, welche die funktionelle Gruppe „-OH“ (Hydroxyl-Gruppe) enthalten. Die Stoffklasse der Alkohole kann man mehrfach unterteilen. Zum einen nach der Anzahl der Alkohole, man bezeichnet Alkohole mit einer OH-Gruppe als einwertige Alkohole, solche mit zwei Hydroxyl-Gruppen als zweiwertige Alkohole etc.

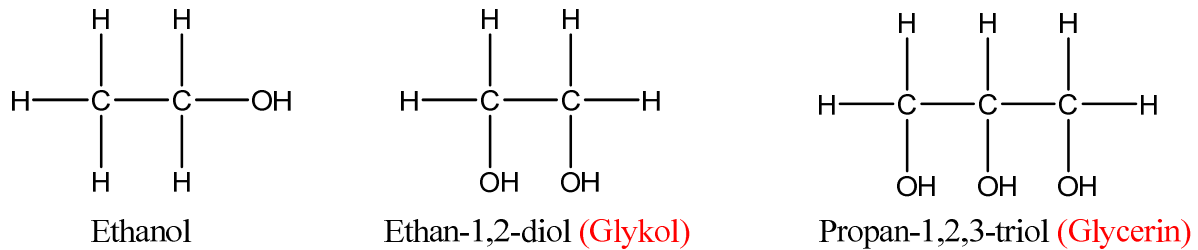


Abbildung 35: Beispiele für einen einwertigen, einen zweiwertigen und einen dreiwertigen Alkohol

Die roten Bezeichnungen der Verbindungen in Abbildung 1 sind gebräuchliche Trivialnamen, Glykol hat u.a. als Frostschutzmittel einen gewissen Bekanntheitsgrad erreicht, Glycerin ist ein wichtiger Bestandteil der Triacylglyceride (TAG), einer wichtigen Gruppe von Lipiden.

Zu einem weiteren Unterscheidungsmerkmal der Alkohole gelangt man, indem das Kohlenstoff-Atom betrachtet wird, welches die Hydroxyl-Gruppe trägt.

Besitzt das Kohlenstoff-Atom einen Alkyl-Rest als Nachbargruppe und sonst nur Wasserstoff-Atome, bezeichnet man den entsprechenden Alkohol als „*primären Alkohol*“. Alkohole mit einem Kohlenstoff-Atom, welches mit zwei Alkyl-Gruppen eine Bindung eingeht, bezeichnet man als „*sekundären Alkohol*“, ist das Kohlenstoff-Atom mit drei Alkyl-Gruppen benachbart, spricht man von einem „*tertiären Alkohol*“.

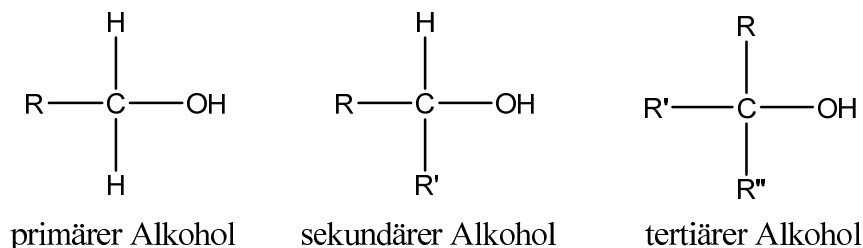


Abbildung 36: primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole

Oxidationsstraßen

Oxidiert man Alkohole, so entstehen je nach Alkohol unterschiedliche Stoffklassen, man erhält so genannte „Oxidationsstraßen“.

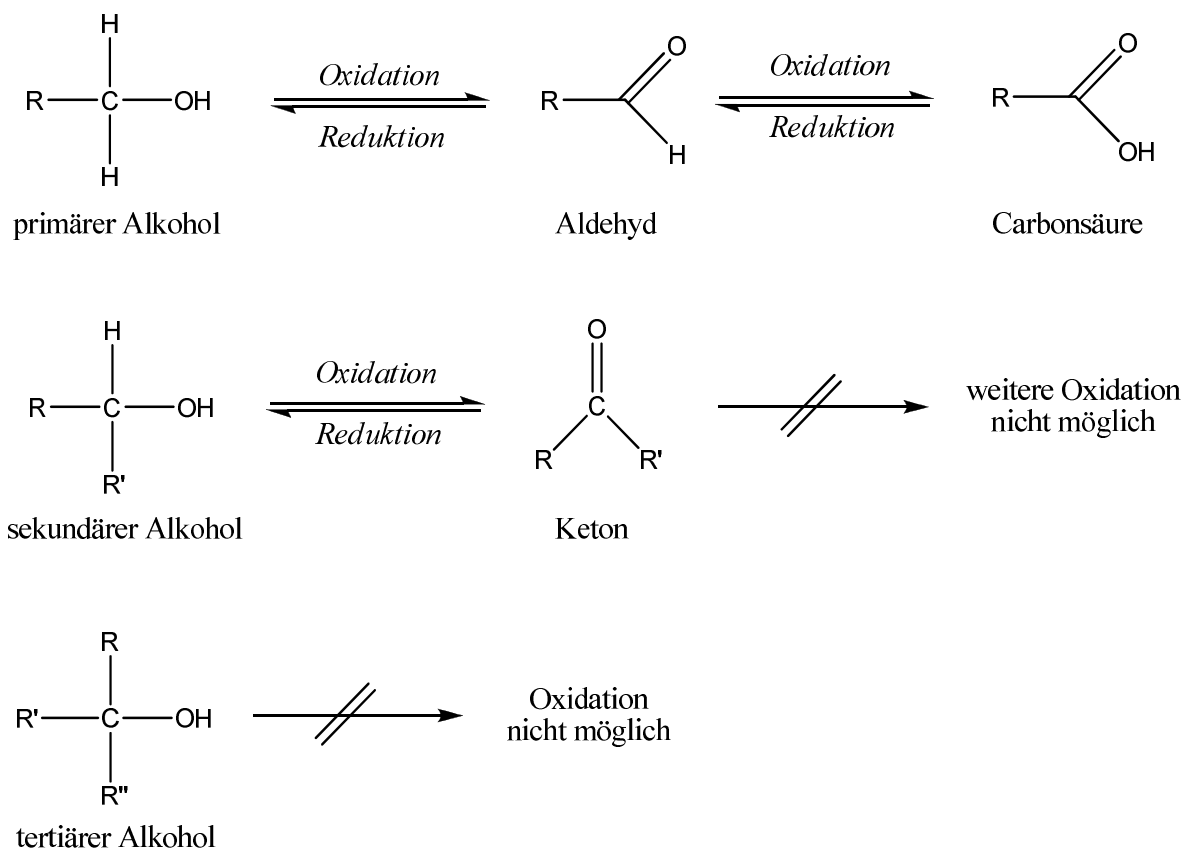


Abbildung 37: Oxidationsstraßen

Wie zu erkennen ist, nimmt die Anzahl der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen von links nach rechts zu, die der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen von links nach rechts ab. Ist kein Wasserstoff mehr an das Kohlenstoff-Atom gebunden, kann keine weitere Oxidation mehr stattfinden, da zur Bildung einer weiteren Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung nun eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gelöst werden müsste. Weitere Oxidation führt damit zu einer Zerstörung des Moleküls. Im Körper geschieht dies, dort werden organische Verbindungen vollständig zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert.

**Übung: Bestimme die Oxidationszahlen der Kohlenstoffatome der Verbindungen in
Abbildung 37!**

Keto-Enol-Tautomerie

Es gibt Alkohole, bei denen das Kohlenstoff-Atom, das die Hydroxyl-Gruppe trägt zusätzlich eine Doppelbindung ausbildet. Eine solche Verbindung bezeichnet man als „Enol“.

Bei diesen Enolen kommt es oft zu einer intramolekularen Wasserstoff-Wanderung, einer so genannten „Tautomerie“. Im konkreten Fall spricht man von einer „Keto-Enol-Tautomerie“, da die entstehende Verbindung der Stoffklasse der Ketone angehört. Beide Verbindungen, Enol und Keton, stehen miteinander im Gleichgewicht. Meist liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Keto-Verbindung, als Daumenregel spricht man von einem Verhältnis Keton:Enol von 90:10. Es gibt aber auch Ausnahmen, in denen das Enol stabiler ist als die Keto-Verbindung.

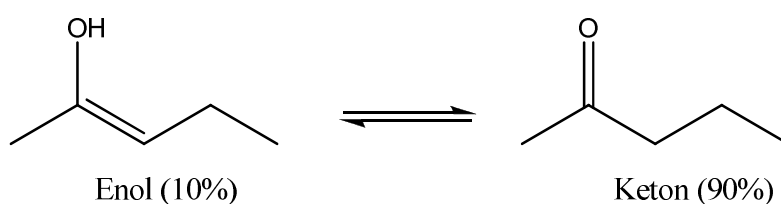


Abbildung 8: Keto-Enol-Tautomerie

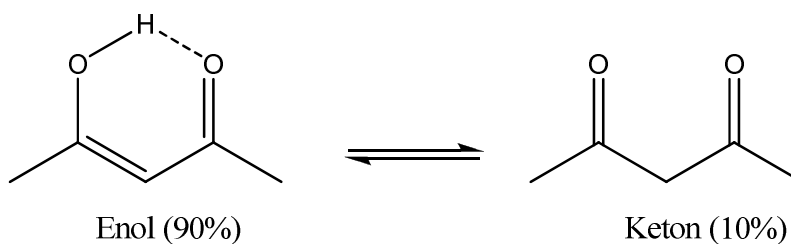


Abbildung 38: Beispiel für ein durch H-Brücken stabilisiertes Enol

Die Umwandlung des Enols in ein Keton und umgekehrt ist ein dynamisches Gleichgewicht. Es werden im Gleichgewichtszustand gleichzeitig so viele Enol-Moleküle zu Keton-Molekülen, wie umgekehrt. Bei sehr tiefen Temperaturen kann die Aktivierungsenthalpie für die Umwandlung nicht mehr aufgebracht werden und entsteht ein statisches Gleichgewicht. Jedes Molekül bleibt in der Form, die es zu diesem Zeitpunkt hat, die Reaktion kommt auf molekularer Ebene zum Stillstand. Bei Erhöhung der Temperatur kann sich dieses statische Gleichgewicht wieder in ein dynamisches Gleichgewicht umwandeln und auf molekularer Ebene findet wieder eine Umsetzung statt. Für den Betrachter sind beide Arten des Gleichgewichts nicht voneinander unterscheidbar. Will man beide Arten des Gleichgewichtes unterscheidbar machen, so muss man eine Spezies durch eine Reaktion aus dem Gleichgewicht entfernen, z.B. durch Bromierung der Doppelbindung des Enols. Wird das Enol nicht wieder nachgebildet, liegt ein statisches Gleichgewicht vor.

Oxidative Decarboxylierung von Äpfelsäure

Äpfelsäure ist eine Dicarbonsäure mit einer zusätzlichen Hydroxyl-Gruppe. Gibt man ein Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid zur Äpfelsäure, findet eine Oxidation der Hydroxyl-Gruppe statt. Da es sich um eine sekundäre Alkoholgruppe handelt, wird diese zu einer Keto-Gruppe oxidiert, es entsteht Oxalessigsäure.

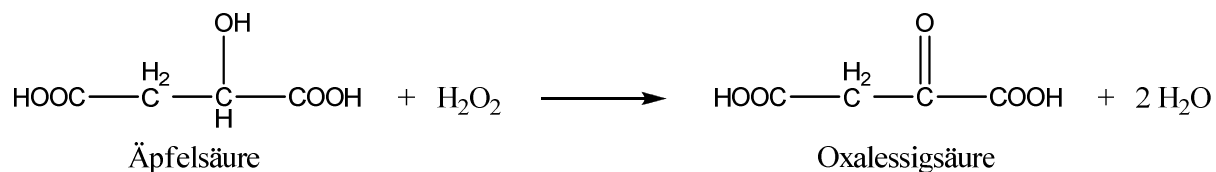


Abbildung 39: Oxidation der Äpfelsäure

Oxalessigsäure ist eine Ketodicarbonsäure, aufgrund der zwei vorliegenden Carboxyl-Gruppen ist die Verbindung sowohl eine α -Ketosäure als auch eine β -Ketosäure. Eine typische Reaktion der β -Ketosäuren ist die Decarboxylierung, also die Abspaltung von CO_2 .

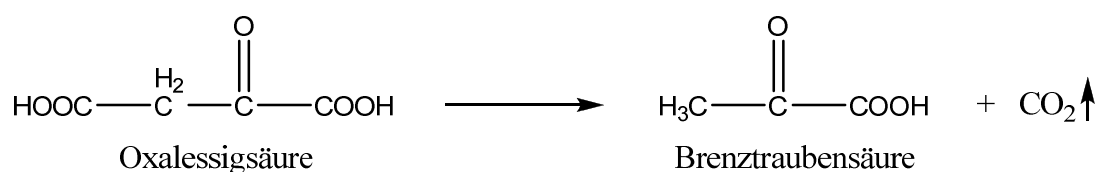


Abbildung 40: Decarboxylierung der Oxalessigsäure

Dabei bildet sich bei der Abspaltung des Kohlendioxids zuerst die Enol-Form der Brenztraubensäure aus, welche sich dann in die stabilere Keto-Verbindung umwandelt.

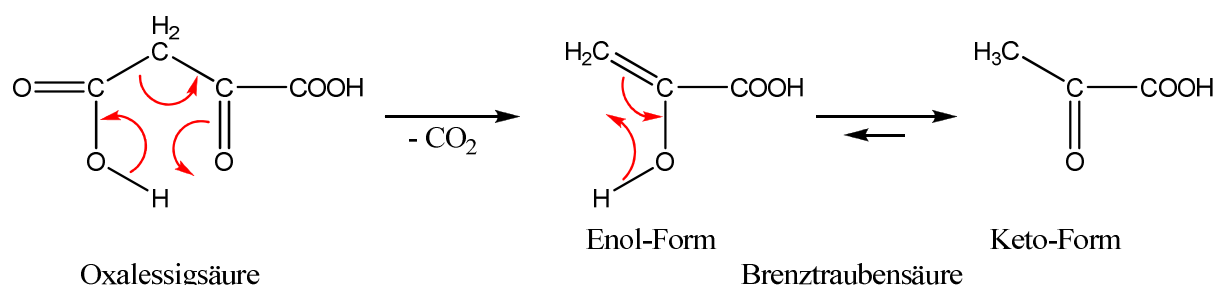


Abbildung 41: Mechanismus der Decarboxylierung

Eigenschaften der Carbonyl-Gruppe

Die Carbonyl-Gruppe besitzt eine C-O-Doppelbindung. Diese funktionelle Gruppe findet sich u.a. in den Stoffklassen der Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivaten.

Aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffatoms kommt es zur Ausbildung von Partialladungen, einer negativen Partialladung am Sauerstoff-Atom und einer positiven Partialladung am Kohlenstoffatom.

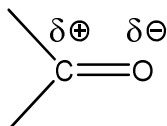


Abbildung 42: Carbonyl-Gruppe

Diese Partialladungen ermöglichen sowohl elektrophile als auch nucleophile Angriffe auf die Atome der Carbonyl-Gruppe. Da diese auch die Reaktionen einer typischen Doppelbindung eingehen kann, gibt es verschiedenste Reaktionsmöglichkeiten einer Carbonyl-Gruppe.

Esterbildung der Carbonsäuren

Carbonsäuren können in einer reversiblen Reaktion mit Alkoholen zu Carbonsäureestern (kurz „Ester“) reagieren.

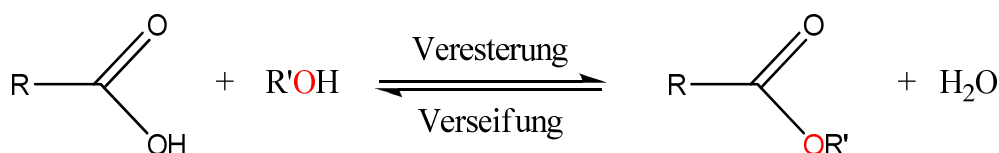


Abbildung 43: reversible Esterbildung und Verseifung

Bei der Esterbildung greift das Sauerstoffatom des Alkohols (in Abbildung 42 rot markiert) den positiv polarisierten Kohlenstoff der Carboxyl-Gruppe nucleophil an. Eine Carboxyl-Gruppe besteht aus einer Carbonyl-Gruppe, an deren Kohlenstoff-Atom noch eine Hydroxyl-Gruppe gebunden ist. Danach kommt es zu einer Abspaltung der Hydroxyl-Gruppe, es entsteht Wasser. Eine solche Veresterung kann nur im sauren Milieu durchgeführt werden, da die im basischen Milieu vorliegenden Carbonsäure-Anionen gegen einen nucleophilen Angriff des Alkohol-Sauerstoffs auf den Carbonyl-Kohlenstoff sehr unempfindlich sind. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass eine Verseifung möglichst im basischen durchgeführt wird, da sie dort irreversibel verläuft.

Auch in der Biochemie gibt es wichtige Carbonsäure-Ester, u.a. die **Triacylglycerine** (TAG). Diese zu den Lipiden gehörenden Verbindungen, die bei uns das Körperfett bilden, setzen sich zusammen aus einem dreiwertigen Alkohol (Glycerin), welcher mit drei Fettsäuren Esterbindungen eingegangen ist. Fettsäuren sind langkettige gesättigte oder ungesättigte Carbonsäuren mit mehr als vier Kohlenstoffatomen.

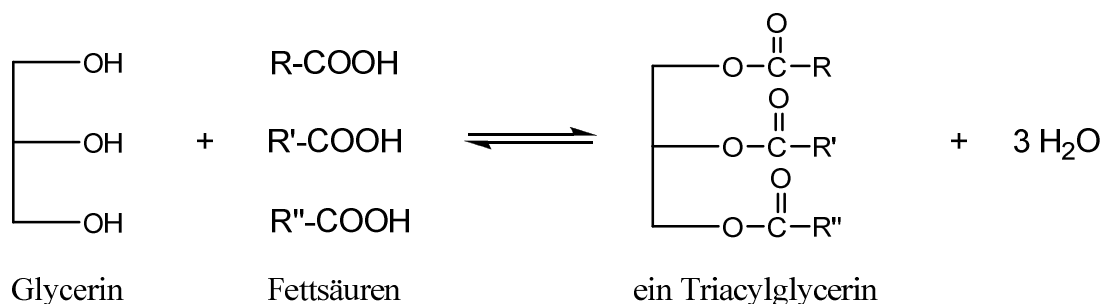


Abbildung 44: Bildung von Triacylglycerinen

Auch anorganische Säuren können verestert werden, dies spielt in der Biochemie eine große Rolle, z.B. im Bereich der Nucleotide oder bestimmter Lipide (Phospholipide und Sphingosin-Derivate), dort liegen Ester der Phosphorsäure vor.

Reaktionen von Carbonylverbindungen mit primären Aminen

Viele Reaktionen der Carbonyl-Gruppe basieren darauf, dass in einem ersten Schritt ein nucleophiler Angriff auf den Carbonyl-Kohlenstoff erfolgt. Eine solche Reaktion ist die Reaktion von Carbonylverbindungen mit primären Aminen. Dabei entsteht ein Imin (auch Schiffsche Base genannt). Ein Imin hat als funktionelle Gruppe eine C-N-Doppelbindung.

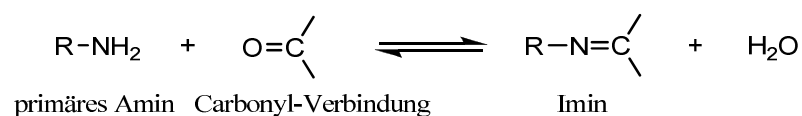


Abbildung 45: Bildung eines Imins

Der nucleophile Angriff erfolgt hier vom Stickstoff des Amins aus. Diese Reaktion ist auch wieder ein gutes Beispiel dafür, das man sich in der organischen Chemie meistens darauf beschränken kann, die funktionellen Gruppen eines Moleküls zu betrachten, die Reste (hier Rest „R“ am Amin und die beiden anderen Bindungen der Carbonyl-Gruppe) spielen bei einer Reaktion keine Rolle.

Ein weiterer wichtiger Reaktionstyp, die Halbacetal- und Acetal-Bildung wird im nächsten Kapitel besprochen.

Aldoladdition/Aldolkondensation

Eine weitere typische Reaktion von Carbonylverbindungen (Aldehyden oder Ketonen) ist die nucleophile Addition (A_N) einer zweiten Carbonylverbindung an die C-O-Doppelbindung.

Diese Reaktion läuft in Gegenwart einer starken Base ab. Die Base hilft bei der Abspaltung eines so genannten „ α -Wasserstoffatoms“, welches als Proton die Verbindung verlässt.

α -Wasserstoffatome sind alle diejenigen Wasserstoffatome, die an einem Kohlenstoffatom gebunden sind, das in direkter Nachbarschaft zur Carbonylgruppe steht. Hängt, wie bei den Aldehyden, ein Wasserstoffatom direkt an der Carbonylgruppe, so handelt es sich demnach **nicht** um ein α -Wasserstoffatom.

Im nächsten Reaktionsschritt greift nun das so entstandene Carbanion mit seinem freien Elektronenpaar an der Carbonylgruppe eines weiteren Moleküls an, das kann ein Molekül der gleichen Art wie beim Angreifer sein, oder eine andere Carbonylverbindung.

Diese Reaktion wird Aldoladdition genannt.

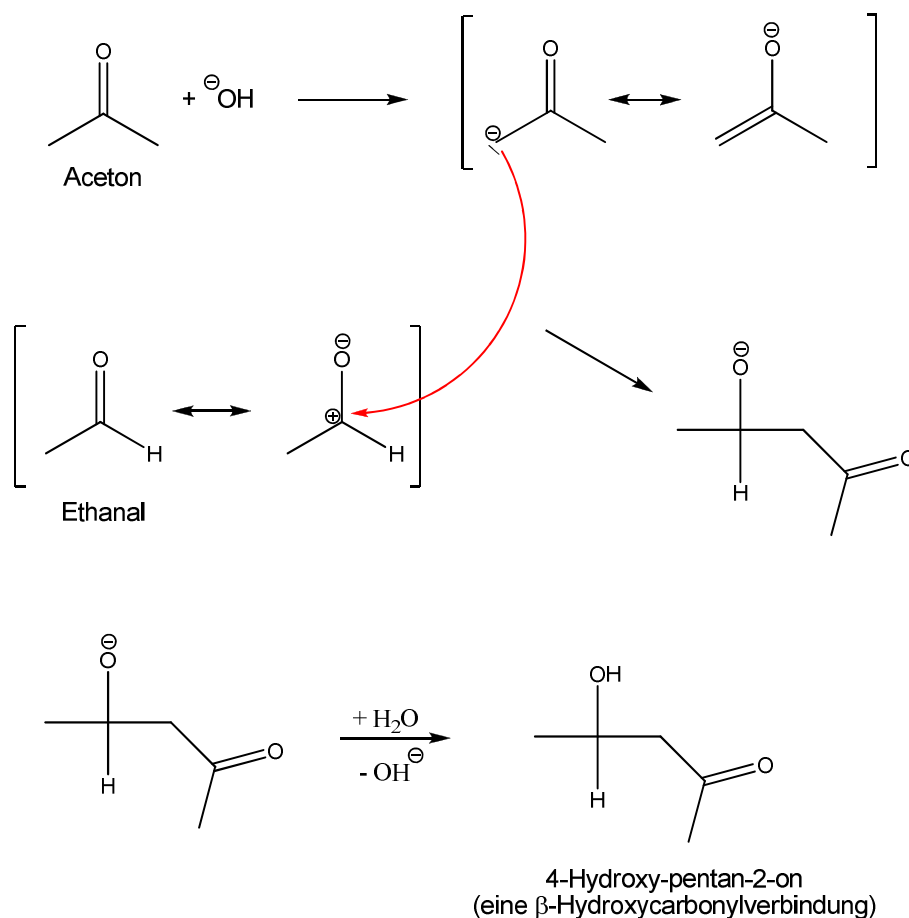


Abbildung 46: Aldol-Addition

Besitzt die entstandene β -Hydroxycarbonylverbindung ein weiteres α -Wasserstoffatom, so kann es zu einer nachgelagerten Abspaltung von Wasser kommen, der Gesamtvorgang wird dann als Aldolkondensation bezeichnet.

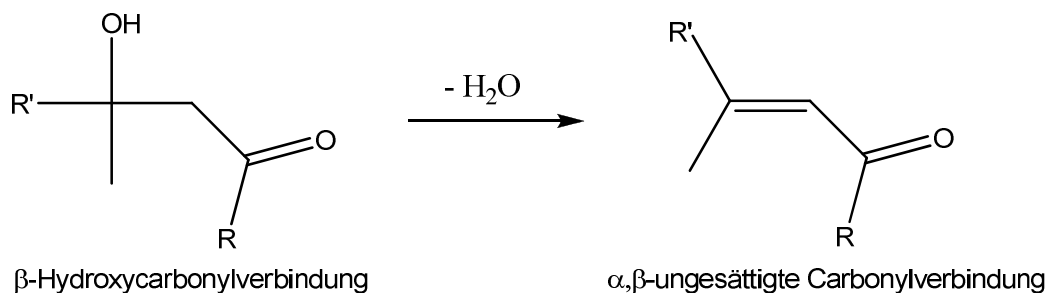


Abbildung 47: nachfolgender Schritt bei einer Aldol-Kondensation

Addition von Wasser oder Alkohol an Carbonylverbindungen

Eine weitere nucleophile Addition an eine Carbonylgruppe kann in Gegenwart von Wasser erfolgen. Hierbei entsteht ein so genanntes „Hydrat“, gerne auch als „geminales Diol“ in meist älteren Lehrbüchern zu finden (1).

Wird anstelle des Wassers Alkohol addiert, so erhält man ein Halbacetal (2). Ist Alkohol im Überschuss vorhanden, kann dieses Halbacetal in einer nucleophilen Substitution zum Acetal umgesetzt werden (3).

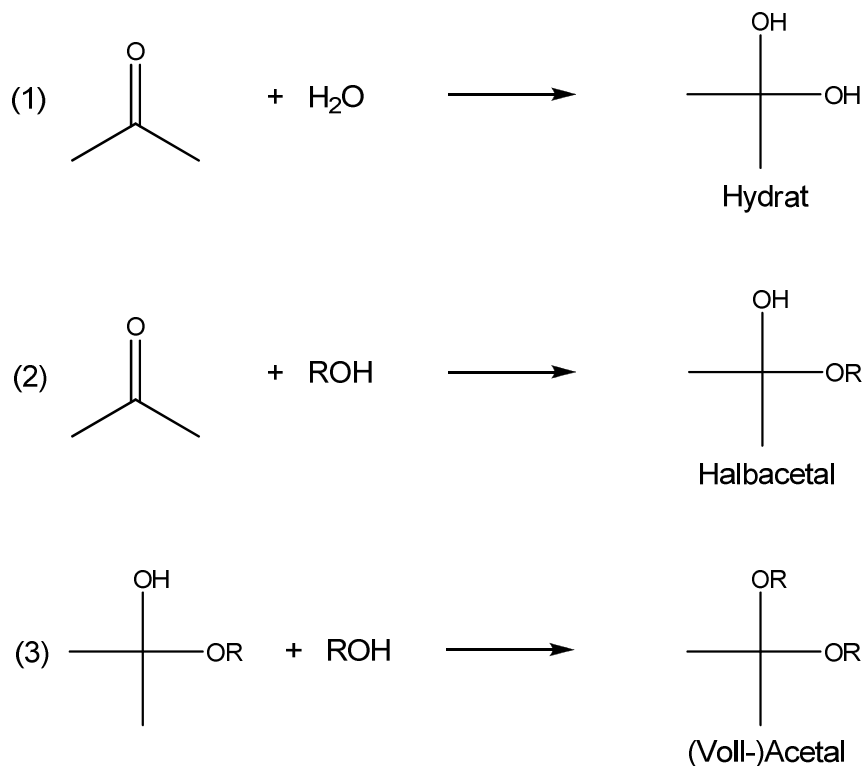


Abbildung 48: Bildung eines Hydrats, Halb- oder Vollacetals

Allgemeines über Kohlenhydrate

Als Kohlenhydrate bzw. Zucker oder Saccharide werden Aldehyde oder Ketone bezeichnet, die zusätzlich noch mehrere Alkohol-Gruppen enthalten. Monosaccharide besitzen die allgemeine Formel $C_n(H_2O)_n$, so ist z.B. die Summenformel von Glucose oder von Fructose $C_6H_{12}O_6$.

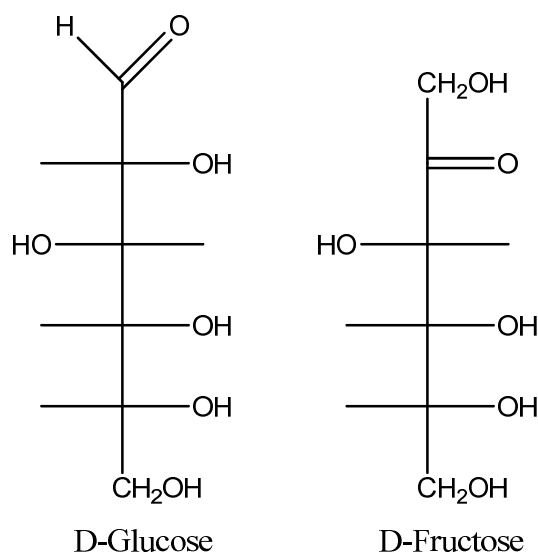


Abbildung 49: Beispiele für eine Aldohexose und eine Ketohexose

Monosaccharide lassen sich auf zwei verschiedene Arten einteilen. Zum Einen gibt es die Einteilung nach der funktionellen Gruppe. Liegt ein Aldehyd vor, so spricht man von *Aldosen*, die Keton-Zucker werden *Ketosen* genannt.

Eine andere Einteilung basiert auf der Anzahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoff-Atome. Da eine Aldehyd- bzw. Keto-Gruppe vorliegen muss, sowie mindestens zwei zusätzliche Alkoholgruppen, besteht der kleinstmögliche Zucker demnach aus drei Kohlenstoffatomen (die Alkoholgruppen müssen an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden sein, sonst handelt es sich nicht um einen Alkohol, sondern um ein Hydrat!). Die Bezeichnung der Zucker erfolgt dann mit den schon bekannten griechischen Zahlwörtern sowie der Endung „-ose“, man erhält die Bezeichnungen *Triose*, *Tetrose*, *Pentose*, *Hexose* etc.

Beide Bezeichnungen sind zusammen verwendbar, für die oben schon erwähnte Glucose ergibt sich damit die Zugehörigkeit zu den *Aldohexosen*, für Fructose zu den *Ketohexosen*.

In Abbildung 45 sind die beiden Zuckermoleküle in der *Fischer-Projektion* dargestellt. Beim Erstellen einer Fischer-Projektion sind folgende Regeln zu beachten:

- die Kohlenstoff-Atome bilden eine senkrechte Kette
- das am höchsten oxidierte Kohlenstoff-Atom ist oben und bekommt im Falle der Aldosen die Nummer 1
- per Definition zeigen die waagerechten Substituenten immer nach vorne, die senkrechten Substituenten immer nach hinten, als Keilstrichschreibweise würde sich damit eine Darstellung gemäß Abbildung 50 ergeben

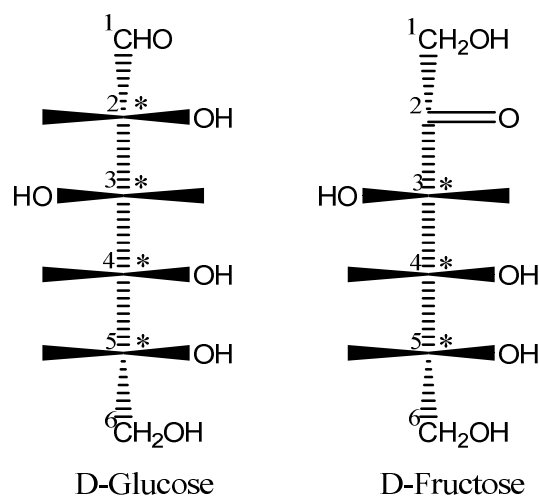


Abbildung 50

Die Kohlenstoff-Atome 2 bis 5 der Glucose, sowie die Kohlenstoff-Atome 3 bis 5 der Fructose sind mit einem „*“ gekennzeichnet. Das bedeutet, dass es sich um so genannte *chirale Kohlenstoff-Atome* handelt, das sind Kohlenstoff-Atome, die vier verschiedene Substituenten haben (nicht vier verschiedene Nachbaratome, es zählt die gesamte Gruppe). Chirale Kohlenstoff-Atome werden oft auch als *asymmetrische Kohlenstoff-Atome* bezeichnet.

Betrachtet man bei Zuckern die in der Fischer-Projektion dargestellt sind, das am weitesten unten stehende chirale Kohlenstoff-Atom, so sieht man, dass die Hydroxyl-Gruppe an diesem Kohlenstoff-Atom in den abgebildeten Molekülen der Glucose und Fructose nach rechts zeigt. Man bezeichnet diese Zucker als D-Zucker (D-Glucose und D-Fructose), die Zucker, bei denen die Hydroxyl-Gruppen am untersten chiralen Kohlenstoff-Atom nach links zeigen, werden L-Zucker genannt. D- und L-Form eines bestimmten Zuckers sind Enantiomere und verhalten sich wie Bild und Spiegelbild.

Wichtig: Um von der D-Glucose das Enantiomer L-Glucose zu erhalten, müssen alle Hydroxyl-Gruppen an den chiralen Kohlenstoff-Atomen die Position wechseln.

Reaktionen von Kohlenhydraten

Kohlenhydrate besitzen unterschiedliche funktionelle Gruppen, primäre und sekundäre Alkohol-Gruppen, sowie eine Aldehyd- oder eine Keto-Gruppe. Wird die Aldehyd-Gruppe einer Aldose zur Carbonsäure-Gruppe oxidiert, so entstehen die *Aldonsäuren*, aus Glucose wird so die Gluconsäure. Oxidiert man die endständige primäre Alkoholgruppe der Kohlenhydrate, so erhält man die *Uronsäuren*, im Falle der Glucose die Glucuronsäure.

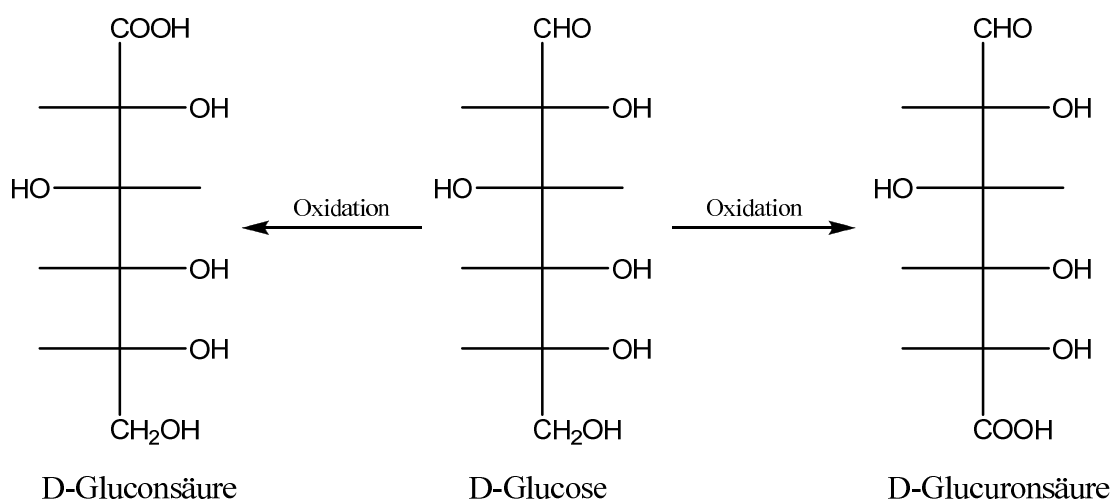


Abbildung 51: Oxidation von D-Glucose

Die Oxidation der Aldehyd-Gruppe ist eine Reaktion, die auch als Nachweis für Aldosen angewendet wird. Zwei Nachweismethoden sind die Oxidationen nach Fehling und nach Tollens (auch Silberspiegelprobe genannt).

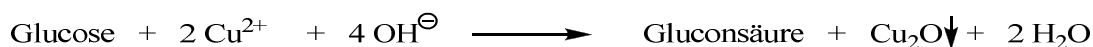


Abbildung 52: Oxidation von Glucose mittels Fehling'scher Lösung

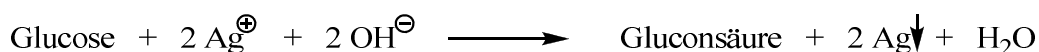


Abbildung 53: Oxidation von Glucose mittels Tollensreagenz

Weiterhin können sowohl Aldehyd-Gruppe als auch Keto-Gruppe der Kohlenhydrate zu Alkohol-Gruppen reduziert werden, es entstehen, die Zuckeralkohole (*Alditole*). Aus verschiedenen Zuckern kann hierbei durchaus der gleiche Zuckeralkohol entstehen, so erhält man z.B. Sorbit (Glucit) sowohl durch Reduktion der Glucose als auch der Fructose.

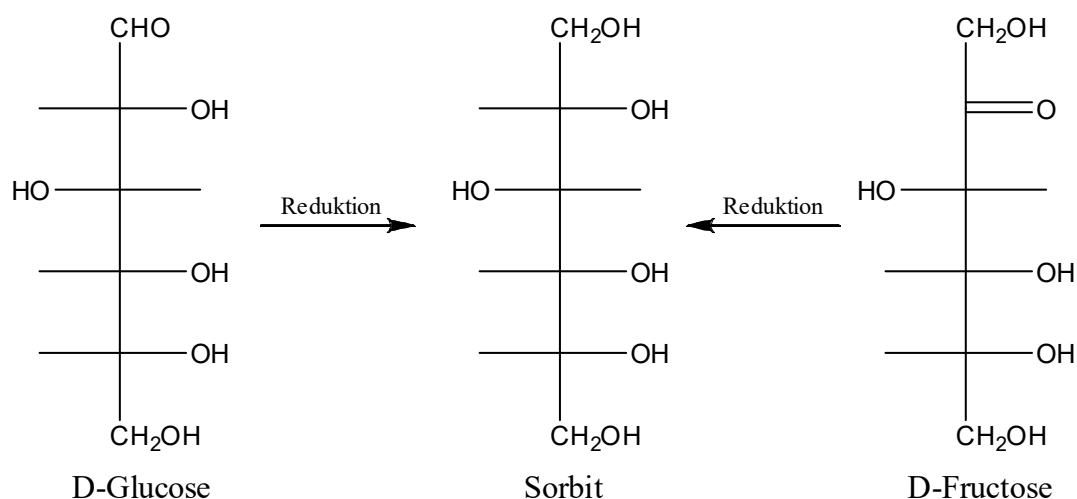


Abbildung 54: Entstehung von Sorbit

Kohlenhydrate liegen in wässriger Lösung als ringförmige Strukturen vor. Bei den Aldohexosen bilden sich 6-Ringe (*Pyranosen*), bei den Kethexosen 5-Ringe (*Furanosen*). Von diesen existieren jeweils zwei verschiedene *Anomere*, diese werden als α - bzw. β -Form bezeichnet und stehen in wässriger Lösung über die offenkettige Form im Gleichgewicht.

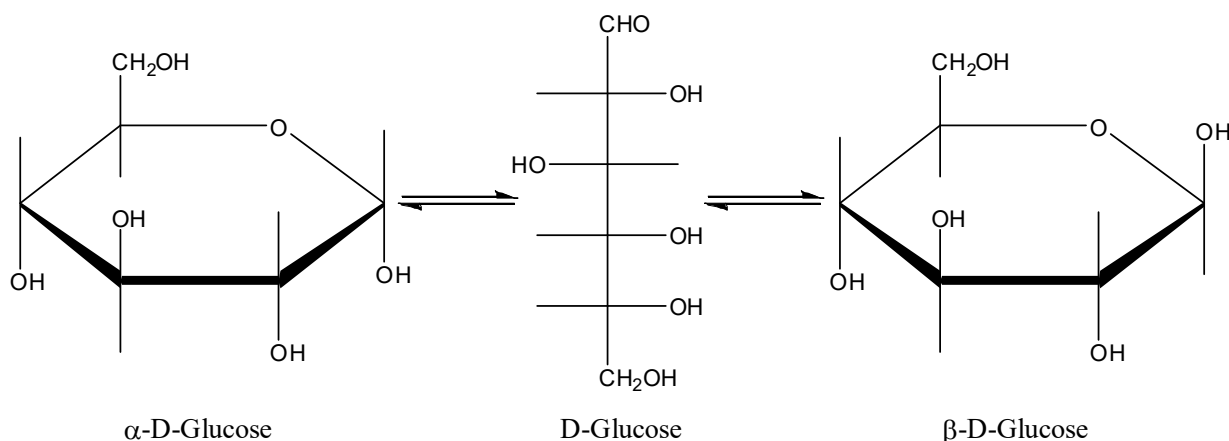


Abbildung 55: Gleichgewicht der Glucose-Strukturen

Die β -Glucose ist stabiler als die α -Form, im Gleichgewicht stellt sich ein Verhältnis von α -Glucose zu β -Glucose von ca. 36 % zu 64 % ein. Das Gleichgewicht, dass sich immer in wässrigen Lösungen einstellt, ist verantwortlich für das Phänomen der Mutarotation. Beide Glucose-Formen drehen linear polarisiertes Licht um verschiedene Beträge (α -D-Glucose: $+112.2^\circ$; β -D-Glucose: $+18.7^\circ$). Löst man jeweils α -D-Glucose und β -D-Glucose auf, so entspricht der Drehwert der beiden Lösungen anfangs 112.2° bzw. 18.7° . Nach einiger Zeit ändert sich jeweils der Drehwert, bis er in beiden Lösungen den Wert 52.7° erreicht, was dem oben angegebenen Verhältnis von α -Form und β -Form entspricht.

Disaccharide und Polysaccharide

Die cyclischen Formen der Aldohexosen enthalten eine Halbacetal-Gruppe am anomeren Kohlenstoff-Atom 1. Hier kann es durch Reaktion mit einem Alkohol oder Phenol zur Ausbildung einer Acetal-Gruppe kommen, es entsteht ein Glycosid. Daher wird die Hydroxyl-Gruppe am anomeren Kohlenstoff-Atom auch als glycosidische Hydroxyl-Gruppe bezeichnet.

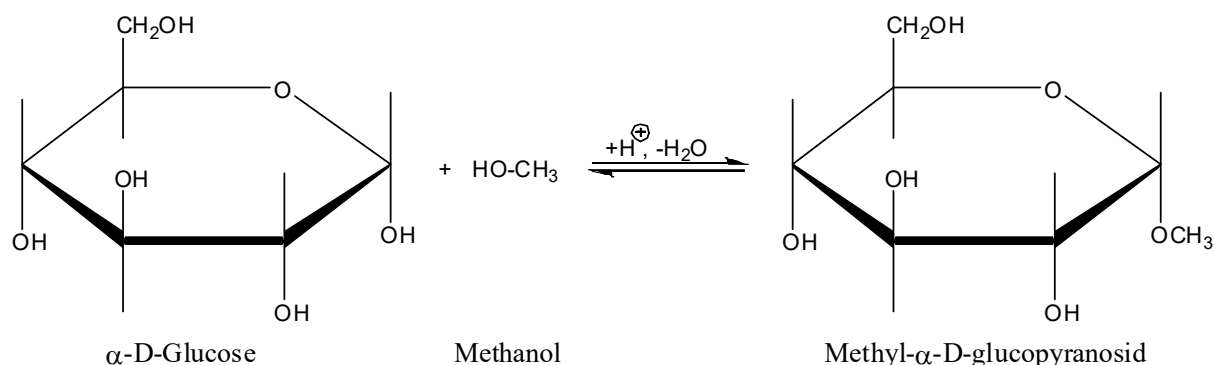


Abbildung 56: Bildung eines Glycosids

Diese Reaktion ist auch zwischen zwei Monosacchariden möglich, dabei entstehen dann Disaccharide, Oligo- oder Polysaccharide. Wichtige Disaccharide sind z.B. Saccharose, Lactose, Maltose, Isomaltose oder Cellobiose.

Wenn zwei Monosaccharide eine Bindung eingehen, kann die Reaktion zwischen der glycosidischen Hydroxyl-Gruppe des einen Monosaccharides entweder mit der glycosidischen Hydroxyl-Gruppe oder einer anderen alkoholischen Gruppe des zweiten Monosaccharides stattfinden. Im ersten Fall entsteht ein so genannter *nicht-reduzierender Zucker*, im zweiten Fall ein *reduzierender Zucker*. Bei nicht-reduzierenden Zuckern gibt es keine halbacetalische Funktion mehr, damit ist auch keine Umwandlung mehr in eine offenkettige Form mit ihrer Carbonyl-Gruppe möglich. Bei den reduzierenden Zuckern ist diese *latente Carbonyl-Gruppe* noch vorhanden und kann damit weiterhin oxidiert werden, der Zucker wirkt dann selber reduzierend.

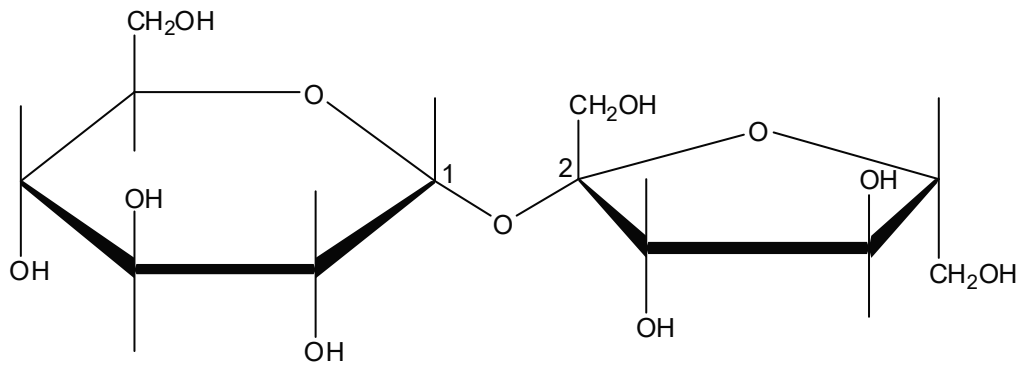


Abbildung 57: nicht-reduzierender Zucker Saccharose (β -D-Fructofuranosyl- α -D-glucopyranosid)

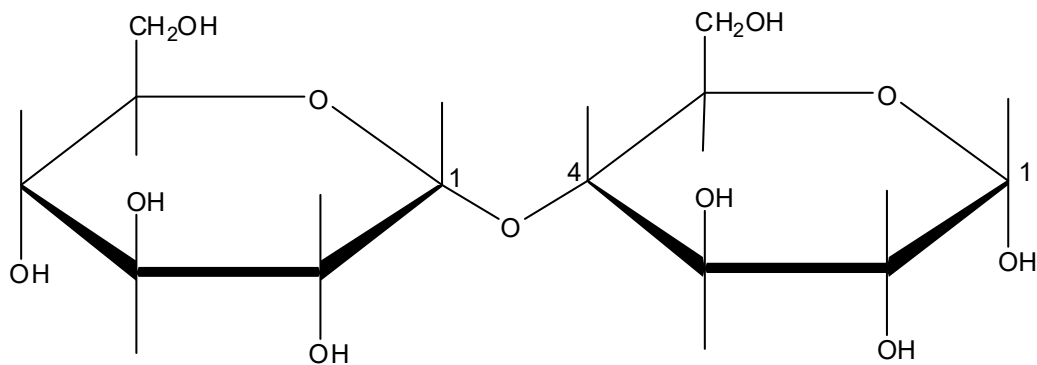


Abbildung 58: reduzierender Zucker Maltose (4- α -D-Glucopyranosyl- α -D-glucopyranosid)

Polysaccharide bestehen aus einer sehr großen Anzahl von Saccharid-Einheiten. Man kann zwischen Homoglykanen und Heteroglykanen unterscheiden. Erstere bestehen aus nur einer Sorte Monosacchariden, Heteroglykane sind aus mehreren verschiedenen Monosacchariden zusammengesetzt. Um die Bindungsverhältnisse in Polysacchariden leichter wiederzugeben, gibt man auch oft die Disaccharid-Einheiten an, aus denen sie aufgebaut sind.

So bestehen die Glucosespeicher in Pflanzen (Stärke) und Tieren (Glycogen) jeweils aus Maltose- und Isomaltose-Bausteinen. Diese wiederum sind aufgebaut aus α -1,4- bzw. α -1,6-verknüpften Glucosemolekülen, wobei das Glycogen etwas stärker verzweigt ist als die Stärke. Cellulose ist aufgebaut aus Cellubiose-Einheiten und enthält β -1,4-glycosidisch verknüpfte Glucose-Moleküle. Cellulose kann vom Körper nicht abgebaut werden, da die entsprechenden Spaltungs-Enzyme nur α -glycosidische Bindungen spalten können. Damit gehört Cellulose zu den Ballaststoffen, das sind Verbindungen, die vom Körper unverändert wieder ausgeschieden werden.

Aminosäuren

Aminosäuren sind Carbonsäuren, die zusätzlich eine NH_2 -Gruppe besitzen. Bei den proteinogenen Aminosäuren sitzen diese Amino-Gruppe am zur Carboxyl-Gruppe α -ständigen Kohlenstoff-Atom und werden daher auch als α -Amino-Carbonsäuren bezeichnet. Ihre allgemeine Struktur ist in Abbildung 1 dargestellt, wobei „R“ für einen aliphatischen oder aromatischen Rest steht.

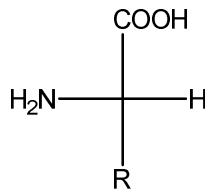


Abbildung 9: Struktur von α -Aminosäuren

Wie bei den Zuckern gibt es auch bei den Aminosäuren eine D- und eine L-Form, wobei die L-Form die physiologisch wichtige ist. Zeigt die Amino-Gruppe nach links, ist das L-Enantiomer dargestellt, steht sie rechts, das D-Enantiomer. Nur eine Aminosäure besitzt kein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom, das Glycin, bei der der Rest „R“ ein Wasserstoff-Atom ist. Von Glycin gibt es somit keine D- oder L-Form.

In wässriger Lösung liegen die Aminosäuren als Zwitterion vor, da die Carboxyl-Gruppe deprotoniert vorliegt, die Amino-Gruppe dagegen protoniert. Der pH-Wert, bei dem die jeweilige Aminosäure nach außen hin ungeladen ist, wird als *isoelektrischer Punkt* (pH_i) bezeichnet, bei niedrigerem pH-Wert liegt die Aminosäure überwiegend als Kation vor, bei höherem pH-Wert überwiegend als Anion. Die Löslichkeit der Aminosäuren ist bei ihrem pH_i am geringsten.

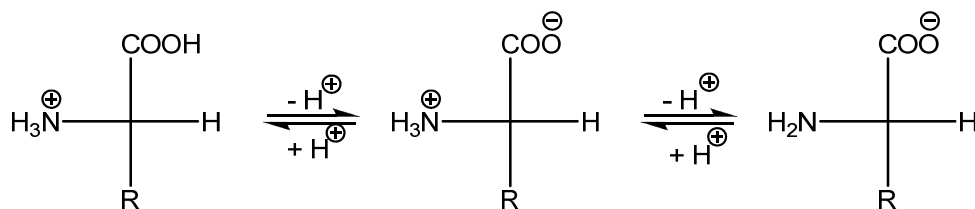


Abbildung 59: Struktur einer Aminosäure bei verschiedenen pH-Werten

Der isoelektrische Punkt berechnet sich bei den neutralen Aminosäuren wie folgt:

$$\text{pH}_i = \frac{\text{pKs1(Carboxyl-Gruppe)} + \text{pKs2(Amino-Gruppe)}}{2}$$

Die pK_{S1} -Werte der Carboxyl-Gruppen liegen zwischen 2 und 2.5, die der α -Amino-Gruppe zwischen 9 und 10. Die pH_i -Werte der meisten Aminosäuren liegen damit im leicht sauren Bereich, daher liegen die Aminosäuren bei physiologischem pH-Wert (7.4) als Zwitterion vor. Von den 20 proteinogenen Aminosäuren sind acht Aminosäuren essenziell. Essenzielle Aminosäuren können vom Körper nicht selbst synthetisiert werden und müssen daher mit der Nahrung zugeführt werden. Dies sind die Aminosäuren: Valin, Leucin, Isoleucin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Threonin und Lysin. Außerdem gibt es noch zwei semiessenzielle Aminosäuren: Tyrosin und Cystein.

Die 20 proteinogenen Aminosäuren bilden die Grundbausteine der Peptide und Proteine. Dabei sind die Aminosäuren über so genannte Peptid-Bindungen miteinander verknüpft. Zwei verknüpfte Aminosäuren bilden ein Dipeptid, drei ein Tripeptid etc. Ketten bis zu zehn Aminosäuren werden unter dem Begriff Oligopeptid zusammengefasst, Ketten zwischen 10 und 100 Aminosäuren bezeichnet man als Polypeptide, noch längere Ketten schließlich als Proteine. Die Verknüpfung der einzelnen Aminosäuren erfolgt über die Reaktion einer Carboxyl-Gruppe der einen Aminosäure mit der Amino-Gruppe einer anderen Aminosäure, es entsteht eine Säureamid-Bindung.

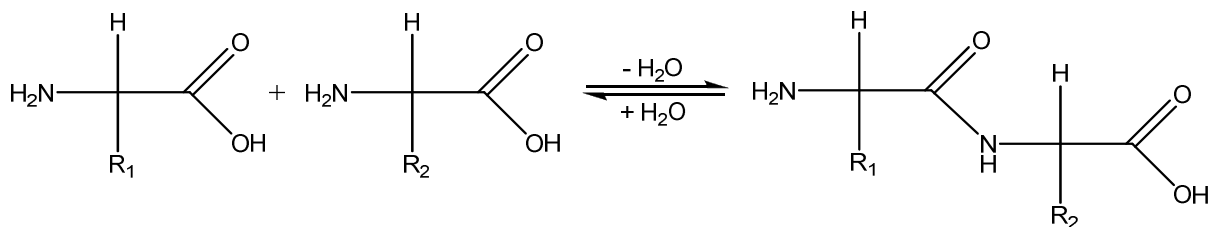


Abbildung 60: Bildung eines Dipeptids

Die Abfolge der Aminosäuren in einem Protein wird als Primärstruktur bezeichnet. Durch Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich Strukturen aus, die als Sekundärstrukturen bezeichnet werden, die wichtigsten Sekundärstrukturen sind die α -Helix und das β -Faltblatt. Ein wichtiger Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht darin, dass in der α -Helix nur intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, während beim β -Faltblatt zusätzlich auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sein können. Die Seitenketten sind an der Ausbildung der Sekundärstruktur nicht beteiligt. Als Tertiärstruktur wird die Art und Weise der dreidimensionalen Faltung der Aminosäure-Ketten bezeichnet. Sie wird stabilisiert durch Disulfidbrücken sowie ionische Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten. Schließlich gibt es noch die Quartärstruktur, bei der sich mehrere Proteine zu größeren Einheiten zusammenschließen, als Beispiel sei hier das Hämoglobin genannt.

Heterocyclen

Als Heterocyclen werden cyclische Verbindungen bezeichnet, bei denen sich Heteroatome im Ring befinden, also andere Atome als Kohlenstoff, oft sind dies Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel aber auch andere Atome wie Phosphor, Arsen, Silicium etc.

Viele Heterocyclen besitzen Trivialnamen, die nur selten Aufschluss über die genaue Struktur der Verbindung geben. Für eine Einteilung bieten sich mehrere Möglichkeiten an, so kann man die Heterocyclen nach der Anzahl der Ringatome, nach der Art des Heteroatoms oder auch nach der Anzahl der Heteroatome unterscheiden.

Im Kapitel über die Kohlenhydrate fielen im Zusammenhang mit der Ringbildung der Monosaccharide schon Namen von sauerstoffhaltigen Heterocyclen und zwar Furan und Pyran. Furan ist ein Fünfring mit einem Sauerstoff-Atom, Pyran ein Sechsring mit einem Sauerstoffatom, von den zwei möglichen Formen des Pyrans ist nur γ -Pyran bekannt. Während Furan aromatischen Charakter besitzt, zeigt γ -Pyran typische Eigenschaften eines Alkens. Erst das Pyrylium-Kation zeigt wieder aromatischen Charakter.

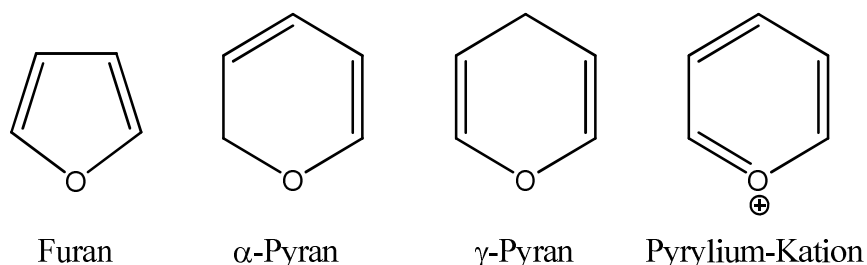


Abbildung 61: sauerstoffhaltige Heterocyclen

Wichtige stickstoffhaltige Heterocyclen sind die der Fünfring Pyrrol und Sechsringe Pyridin und Pyrimidin. Alle drei Verbindungen sind Aromatische Systeme.

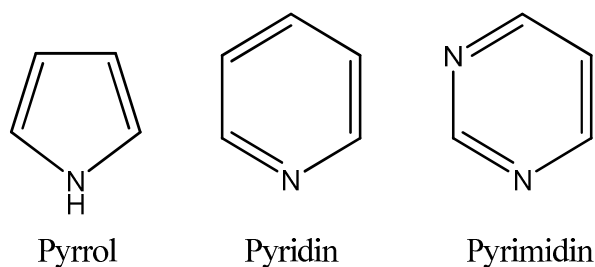


Abbildung 62: stickstoffhaltige Heterocyclen

Vom Pyrimidin leiten sich drei Basen der Nucleotide ab: Cytosin, Thymin und Uracil.

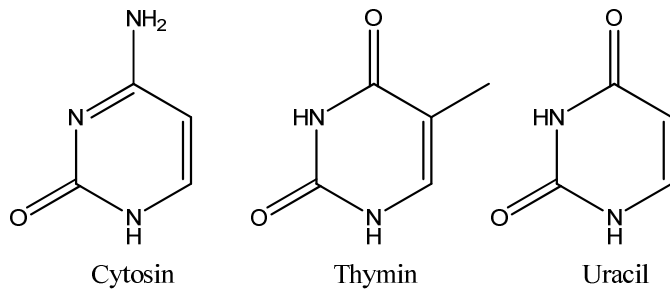


Abbildung 63: Pyrimidinbasen der Nucleotide

Die Nucleotid-Basen Adenin und Guanin leiten sich vom Purin ab. Wichtig ist hier auch die Nummerierung der Ring-Atome.

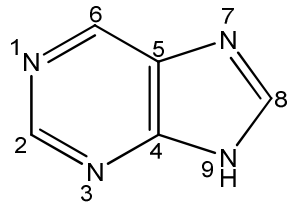


Abbildung 64: Purin

Neben den Purinbasen der Nucleinsäuren spielt die Verbindung Hypoxanthin noch eine wichtige Rolle in diesem Themenbereich. Auch das Coffein gehört zu dieser Stoffklasse.

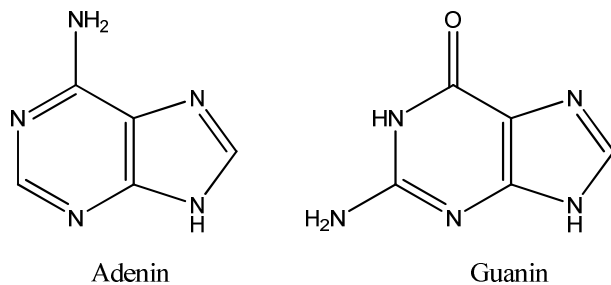


Abbildung 65: Purinbasen

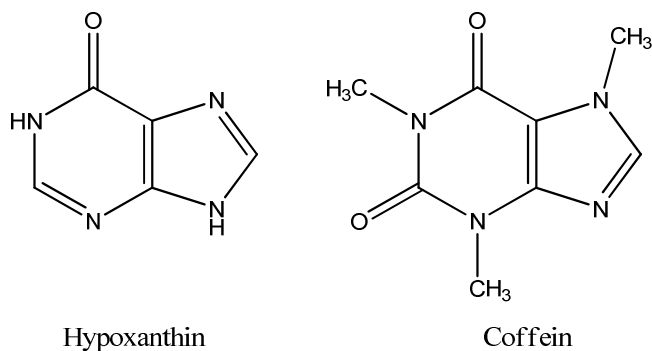


Abbildung 66: weitere Purin-Derivate

Stereochemie

Isomere sind Verbindungen, die die gleiche Summenformel besitzen, aber eine unterschiedliche Struktur aufweisen. Lassen sich zwei Moleküle durch Translation (Bewegung im Raum) zur Deckung bringen, handelt es sich dagegen um Homomere.

Bei den Isomerie-Arten bietet sich zuerst folgende Einteilung an:

- **Konstitutionsisomere:** Hier sind die Atome unterschiedlich miteinander verknüpft. Es gibt hier mehrere Unterarten:
 1. *Strukturisomere:* es liegen unterschiedliche funktionellen Gruppen vor
 2. *Stellungsisomere:* die funktionelle Gruppe sitzt an unterschiedlichen Stellen
 3. *Tautomere:* intramolekulare Wasserstoff-Wanderung
 4. *Bindungsisomere/Valenzisomere:* Verschiebung einzelner Einfach- oder Mehrfachbindungen
- **Stereoisomere:** Die Verknüpfung der Atome ist identisch
 1. *Enantiomere:* die Moleküle verhalten sich wie Bild und Spiegelbild
 2. *Diastereomere:* die Moleküle verhalten sich nicht wie Bild und Spiegelbild

Enantiomere und Diastereomere lassen sich weiter unterteilen in Konformere, die sich durch Drehung um eine Einfachbindung ineinander überführen lassen und Konfigurationsisomere.

Beispiele für die verschiedenen Isomerie-Arten:

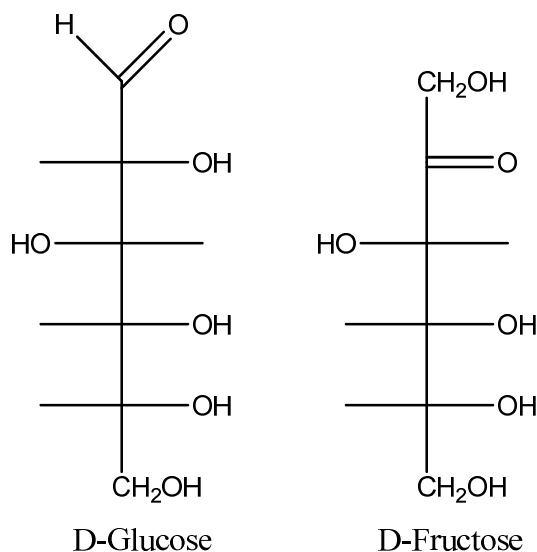


Abbildung 67: Strukturisomere

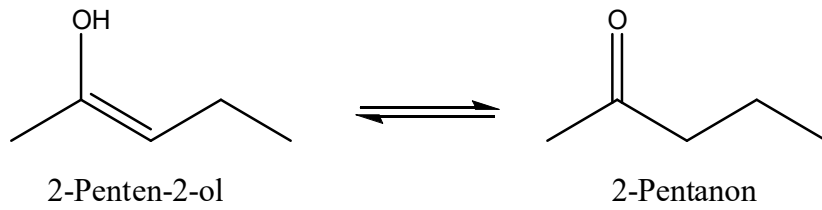


Abbildung 68: Tautomere

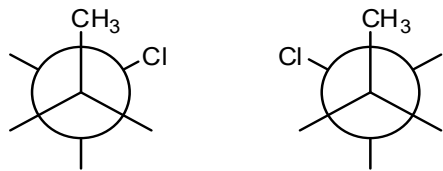


Abbildung 69: zwei konformere Enantiomere von 1-Chlor-propan

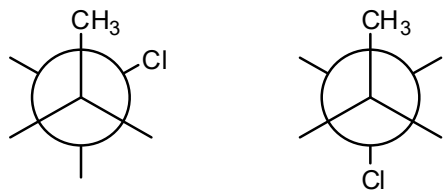


Abbildung 70: zwei konformere Diastereomere von 1-Chlor-propan

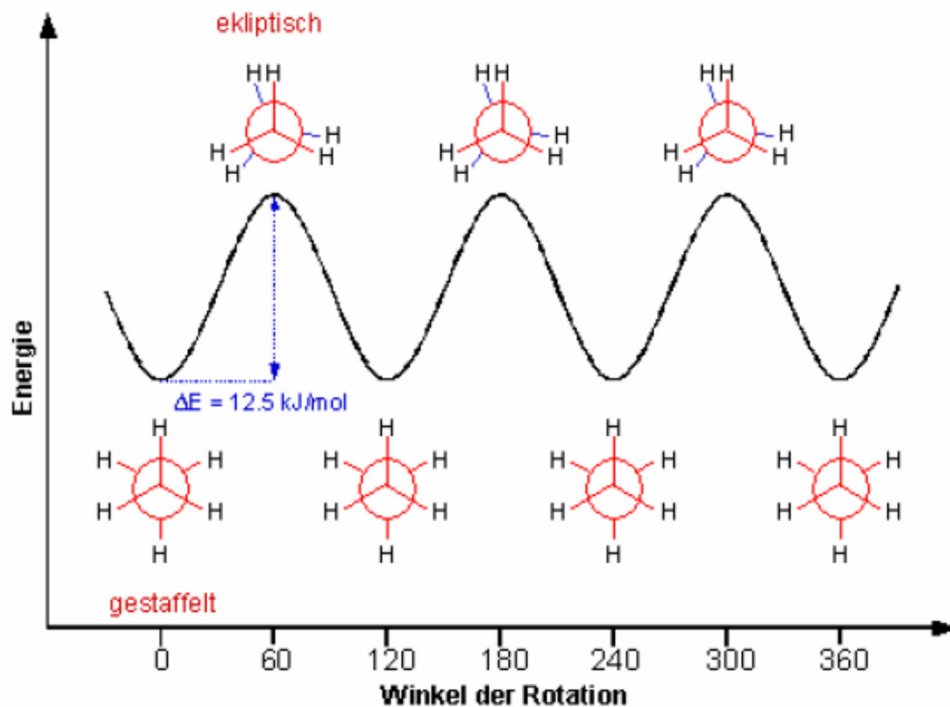


Abbildung 710: Konformationen des Ethans

Streng genommen werden nur die gestaffelten Konformationen in den Energieminima als Konformere bezeichnet, in den Energiemaxima liegen Übergangszustände vor.

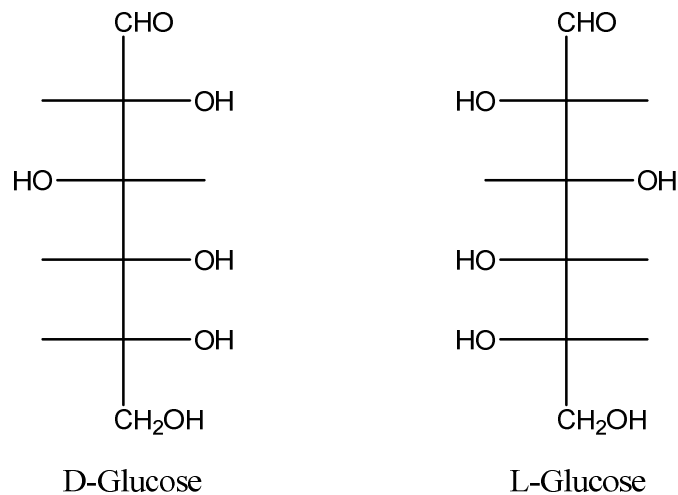


Abbildung 72: konfigurationsisomere Enantiomere

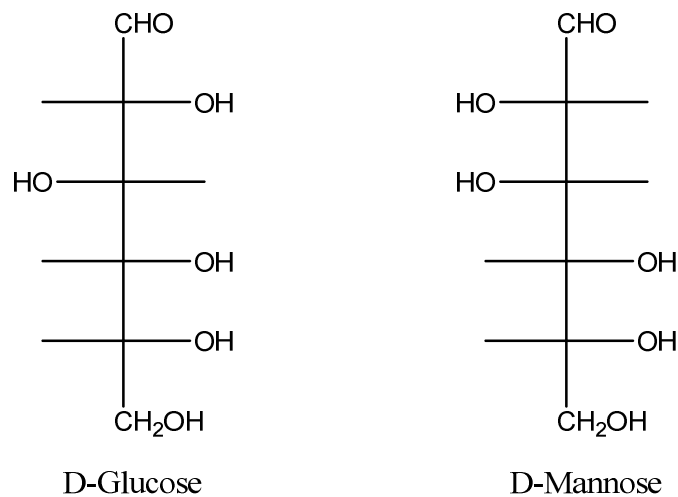


Abbildung 73: konfigurationsisomere Diastereomere

Besitzen Diastereomere mehrere Chiralitätszentren und unterscheiden sich nur in einem einzigen dieser chiralen Zentren in der Konfiguration, so spricht man von *Epimeren*, wie z.B. bei den beiden Molekülen der Glucose und der Mannose in Abbildung 70.

Für die Konfiguration am untersten chiralen Kohlenstoff-Atom der Monosaccharide gibt es zwei mögliche Orientierungen, die Hydroxyl-Gruppe zeigt nach links (L-Enantiomer) oder rechts (D-Enantiomer).

Bei dieser Einteilung handelt es sich um eine relative Konfiguration, um die Konfiguration an einem chiralen Zentrum eindeutig zu bestimmen, verwendet man die R, S-Nomenklatur, diese beruht auf dem CIP-System (nach Cahn, Ingold, Prelog).

Die Benennung der absoluten Konfiguration nach den R, S-System geschieht nach bestimmten Regeln, welche am Beispiel des Glycerinaldehyds verdeutlicht werden sollen:

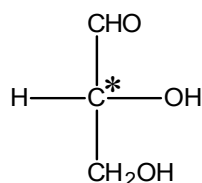


Abbildung 74: Glycerinaldehyd

Die direkt am chiralen Kohlenstoff-Atom gebundenen Substituenten werden nach fallender Priorität geordnet. Dabei richtet man sich nach der Masse der Atome und zwar Ebene für Ebene.

Im Glycerinaldehyd findet man die folgenden vier Substituenten vor:

- H
- CHO
- OH
- CH₂OH

Betrachtet man nun zuerst die direkt am chiralen Zentrum gebundenen Atome, so sieht man ein Wasserstoff-Atom, zwei Kohlenstoff-Atome und ein Sauerstoff-Atom. Damit lassen sich direkt zwei Prioritäten bestimmen, nämlich die höchste (Sauerstoff) und niedrigste Priorität (Wasserstoff).

Die beiden anderen Gruppen lassen sich zu diesem Zeitpunkt noch nicht unterscheiden. Daher geht man nun weiter (auf dem Weg der höchsten Priorität, also in Richtung des höchsten Atoms) und betrachtet die zweite Ebene, auch hier lässt sich allerdings auf den ersten Blick kein Unterschied feststellen, da beide Kohlenstoff-Atome mit einem Sauerstoff-Atom verknüpft sind. Hier greift allerdings eine Regel, die besagt, dass bei gleichen Atomen Doppelbindungen eine höhere Priorität als Einzelbindungen besitzen, damit hat die Aldehyd-Gruppe insgesamt die Priorität 2.

Vereinfacht sieht das Molekül damit so aus:

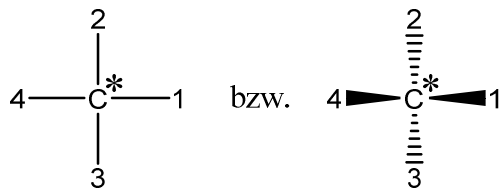


Abbildung 75

Laut Konvention muss nun das Molekül so stehen, dass die Gruppe mit der geringsten Priorität nach hinten zeigt, dabei ist es egal, ob der Substituent oben oder unten steht. Ist dies nicht der Fall dreht man das Molekül, indem man jeweils zwei Substituenten vertauscht.

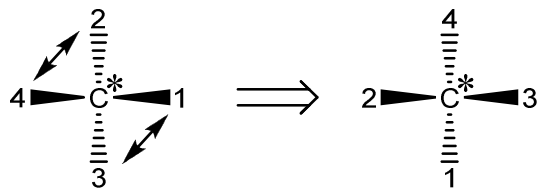


Abbildung 76

Schaut man nun in Richtung des Substituenten mit der kleinsten Priorität, ergibt sich je nach Konfiguration eine Reihenfolge der anderen drei Substitution im Uhrzeigersinn (R) oder entgegen dem Uhrzeigersinn (S). In unserem Beispiel handelt es sich demnach um R-Glycerinaldehyd.

Vergleicht man die drei verschiedenen Stereoisomere der Weinsäure, so erhält man neben dem D-Enantiomer und L-Enantiomer eine Struktur, die als *meso*-Weinsäure bezeichnet wird und eine innere Spiegelebene besitzt. *Meso*-Verbindungen besitzen damit zwar Chiralitätszentren, zeigen aber als Molekül keine chiralen Eigenschaften, d.h. diese Verbindungen drehen linear polarisiertes Licht nicht.

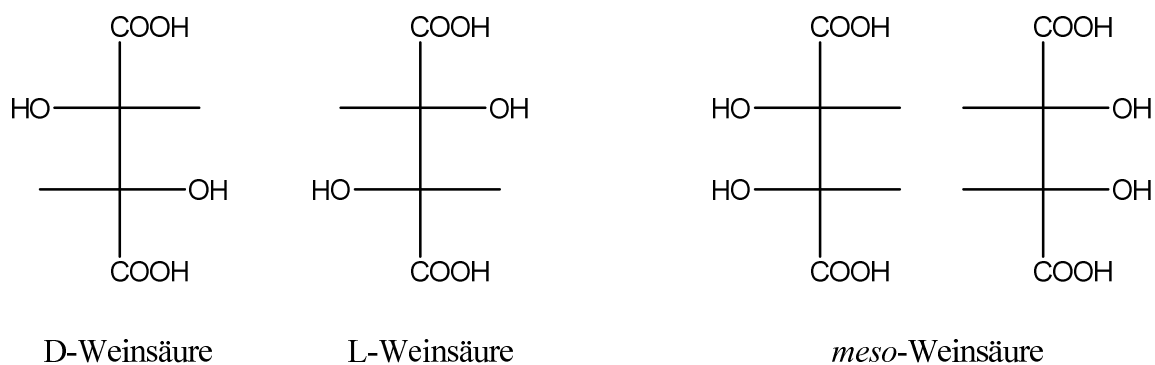


Abbildung 77: verschiedene Stereoisomere der Weinsäure

Übung: Bestimme die absolute Konfiguration an sämtlichen Chiralitätszentren der Stereoisomere der Weinsäure. Warum gibt es eigentlich nur drei Stereoisomere und nicht vier?

Zum Abschluss soll hier das Thalidomid (Wirkstoff des Schlaf- und Beruhigungsmittels Contergan) als ein bekanntes Beispiel für die unterschiedliche biologische Wirksamkeit eines Enantiomerenpaares dienen. Die konfigurationsisomeren Enantiomere wurden als Racemat (1:1-Gemisch beider Enantiomere) auf den Markt gebracht, doch nur ein Enantiomer (das S-Enantiomer) induziert die entstandenen Missbildungen an Embryonen.

Allerdings traten diese teratogenen Nebenwirkungen auch bei Einnahme des reinen R-Enantiomers auf. Dies beruht darauf, dass im Körper eine Umwandlung der beiden Enantiomere ineinander stattfindet, und zwar über eine Keto-Enol-Tautomerie.

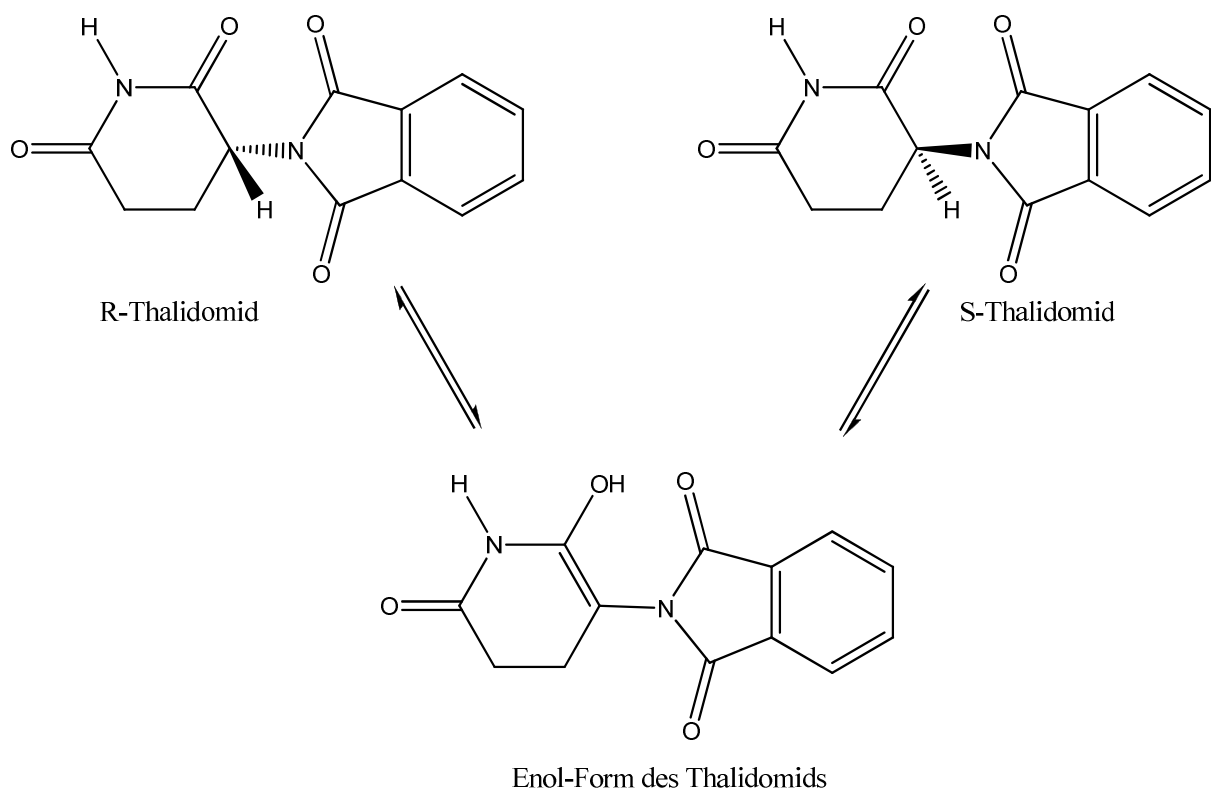


Abbildung 78: Umwandlung der Thalidomid-Enantiomere

9.	Grundlagen der Organischen Chemie	53 - 56
10.	Radikalische Substitution von Alkanen	57 - 58
11.	Nucleophile Substitutionen	59 - 62
12.	Eliminierungen	63 - 66
13.	Additionen an C-C-Doppelbindungen	67 - 70
14.	Elektrophile Substitution am Aromaten	71 - 80
15.	Alkohole	81 - 84
16.	Carbonylverbindungen	85 - 88
17.	Kohlenhydrate	89 - 94
18.	Aminosäuren	95 - 96
19.	Heterocyclen	97 - 98
20.	Stereochemie	99 - 104