

Grundlagen der Organische Chemie

Vorlesungszyklus über 4+2 SWS
im SS 2012

Prof. Dr. Norbert Schön

Lehrbücher

Lehrbücher für Anfänger:

H. Hart, L.E. Craine und D.J. Hart, Organische Chemie, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim 2007, ISBN: 3-527-31801-1; 55.- €

Paula Y. Bruice, Organische Chemie, 5.erw. Aufl., Pearson Studium, München 2011; ISBN 978-3-86894-102-9; 89,95 €+ Übungsbuch OC, 1. Aufl. 2011 29,95 €

K. Peter C. Vollhardt, N.E. Schore, Organische Chemie, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim 2011, ISBN 978-3-527-32754-6 **FB-CuB-Bibl.** ; 89.90 €+ Arbeitsbuch OC 34,90 €

A. Winter, Organische Chemie für Dummies, 1.Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2006, ISBN 3-527-70292-3; 19.95 €+ Übungsbuch, 19,95 €

Reaktionsmechanismen:

Peter Sykes, Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, 9. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim 2001, ISBN 3-527-26872-3, **FB-CuB-Bibl**; 49.90 €

Lehrbuch für Fortgeschrittene:

F.A. Carey und R.J. Sundberg, Organische Chemie, 1. Aufl. VCH, Weinheim 1995; ISBN 3-527-29217-9, **FB-CuB-Bibl**; 99.90.-€

Industrielle Organische Chemie:

K. Weissermel und H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 6. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim 2007, ISBN 3-527-31540-3, **FB-CuB-Bibl.**; 149.- €

Inhaltsverzeichnis

I.	Allgemeine Einführung	Folie
1.	Kohlenstoffverbindungen: Bindungsverhältnisse, Strukturen und Reaktivität	11-47
1.1	Einführung	11-13
1.2	Die Sonderstellung des Kohlenstoffatoms im Periodensystem der Elemente	14-17
1.3	Kovalente Bindungen zum Kohlenstoffatom	18-34
1.3.1	Einfachbindungen (sp^3 -Hybridisierung)	23
1.3.2	Mehrfachbindungen (sp^2 - und sp -Hybridisierung)	24-25
1.3.3	Bindungstheorien (VB- und MO-Theorie)	26-34
1.4	Eigenschaften und Reaktivität von Kohlenstoffverbindungen	35-41
1.5	Strukturen organischer Moleküle	42-47
1.5.1	Strukturformeln nach Lewis	42-43
1.5.2	Klassifizierung und Nomenklatur organischer Verbindungen	43-47
II.	Die Kohlenwasserstoffe	
	Allgemeines	
2.	Die Alkane und Cycloalkane	48-73
2.1	Strukturen und Nomenklatur der Alkane	48-50
2.2	Strukturen und Nomenklatur der Cycloalkane	51-54
2.3	Physikalische Eigenschaften von Alkanen und Cycloalkanen	55-56
2.4	Isomerieformen der Alkane und Cycloalkane	57-67
2.5	Synthese und Gewinnung von (Cyclo)alkanen	68
2.6	Reaktionen der Alkane	69-73

Inhaltsverzeichnis

	Folie
3. Die Alkene und Alkine	74-125
3.1 Strukturen und Nomenklatur	74-76
3.2 Molekülbau der Alkene	77-78
3.3 Geometrische Isomerie	79-80
3.4. Mehrfach ungesättigte Alkene	81-86
3.5 Eigenschaften von Alkenen und Dienen	87
3.6 Gewinnung, Synthesen und Vorkommen von Alkenen	88-89
3.7 Reaktionen der Alkene	90-116
3.7.1 Allgemeine Reaktivität	90
3.7.2 Die katalytische Hydrierung	91-92
3.7.3 Elektrophile Additionen	93-106
- Halogenaddition	93-97
- Halogenwasserstoffaddition	98-101
- Addition von Hydroxverbindungen	102-103
- Hydroxylierungen zu 1,2-Diolen	104-105
- Kohlenstoffelektrophile	106
3.7.4 Radikalische Additionen	107-110
3.7.5 Additionen an konjugierte Diene	111-114
3.7.6 [4+2]-Cycloadditionen	115-116

Inhaltsverzeichnis

	Folie
3.8 Alkine	117-125
3.8.1 Strukturen und Nomenklatur	117
3.8.2 Molekülbau der Alkine	118-119
3.8.3 Eigenschaften	120
3.8.4 Gewinnung und Synthesen	121
3.8.5 Reaktionen der Alkene	122-125
- Allgemeine Reaktivität	122
- Hydrierungen	123
- Elektrophile Additionen	124-125
4. Die Aromaten I	126-180
4.1 Das Benzol	126-132
4.2 Der aromatische Zustand: Allgemeine Kriterien	133-139
4.3 Nomenklatur der Aromaten	140-143
4.4 Gewinnung und Synthese von Aromaten	144-145
4.5 Reaktionen der Aromaten	146-180
- Allgemeine Reaktivität	146
4.5.1 Elektrophile aromatische Substitution (S_EAr): Prinzipien	147-158
4.5.2 Spezielle elektrophile Substitutionsreaktionen	159-180
- Halogenierung	160-161
- Sulfonierung	162-164
- Nitrierung	165-167

Inhaltsverzeichnis

	Folie
- Nitrosierung (Diazotierung)	168-169
- Azokupplung	170
- Friedel-Crafts-Alkylierung	171-173
- Eigenschaften von Alkyларomaten (die Benzylstellung)	174-175
- Friedel-Crafts-Acylierung	176-179
- Formylierung	180
5. Stereochemie und Chiralität	181-203
- Allgemeines	181
5.1 Enantiomere und Chiralität	182-183
5.2. Das Asymmetrie- oder Stereozentrum	184-193
5.2.1 Allgemeine Bedingungen für Chiralität	185
5.2.2 Konfiguration eines Stereozentrums	186
5.2.3 Die Fischer-Projektion	187-190
5.2.4 Die Konfiguration an der Fischer-Projektion	191-193
5.3 Stereochemie an Cycloalkanen	194
5.4 Chiralität an Molekülen ohne Stereozentren	195-196
5.5 Eigenschaften von Enantiomeren und Diastereomeren	197-202
5.6 Enantiomere Konformationen	203

Inhaltsverzeichnis

III.	Funktionelle Verbindungen mit Einfachbindungen zum C-Atom	Folie
6.	Aliphatische Halogenverbindungen	204-272
6.1	Strukturen und Eigenschaften	204-207
6.2	Synthesen für aliphatische Halogenverbindungen	208-209
6.3	Reaktionen der aliphatischen Halogenverbindungen	210
6.4	Die nukleophile Substitution an gesättigten (sp ³)-C-Atomen	211-236
6.4.1	Allgemeines	211-214
6.4.2	S _N 2-Mechanismus	215-217
6.4.3	S _N 1-Mechanismus	218-221
6.4.4	Einflüsse der Reaktionsparameter	222-236
6.5	Spezielle nukleophile Substitutionen	237-249
6.5.1	Halogenaustausch	238-239
6.5.2	Hydrolyse von Alkylhalogeniden	240-242
6.5.3	Williamson-Ether-Synthese	243-244
6.5.4	Alkylierung von Schwefelverbindungen	245
6.5.5	Alkylierung von Aminen	246
6.5.6	Alkylierung von C-Nukleophilen	247
6.5.7	Metallorganische Verbindungen	248-249
6.6	Die β-Eliminierung	250-272
-	Allgemeines	250-252
6.6.1	E1-Mechanismus	253-256
6.6.2	E2-Mechanismus	257-260
6.6.3	E1cB-Mechanismus	261-262

Inhaltsverzeichnis

	Folie	
6.6.4	Regiochemie der Eliminierung	263-265
6.6.5	Konkurrenz zwischen S _N und E-Reaktion	266
6.7	Spezielle Eliminierungsreaktionen	267-272
6.7.1	Alkylhalogenide, -sulfonate und -sulfate	267
6.7.2	Vicinale (1,2-) Halogenide	268
6.7.3	Reduktive Eliminierung von 1,2-Dibromverbindungen	269
6.7.4	Hofmann-Eliminierung von Aminen	270
6.7.5	Pyrolytische Eliminierungen	271-272
7.	Sauerstoff- und Schwefelverbindungen	273-302
7.1	Strukturen und Eigenschaften von Alkoholen	273-275
7.1.1	Nomenklatur	273
7.1.2	Physikalische Eigenschaften	274-275
7.2	Synthesen von Alkoholen	276-277
7.3	Chemisches Verhalten von Alkoholen und Phenolen	278-290
7.3.1	Alkohole und Phenole als Säuren und Basen	279-280
7.3.2	Alkohole als Elektrophile	281-285
-	Halogenierung	282-283
-	Etherbildung	284
-	Dehydratisierung	285
7.3.3	Redoxreaktionen von Alkoholen und Phenolen	286-290

Inhaltsverzeichnis

	Folie
7.4 Ether und Epoxide (Oxirane)	291-298
7.4.1 Nomenklatur	291-292
7.4.2 Physikalische Eigenschaften	293
7.4.3 Synthesen von Ethern	294-295
7.4.4 Reaktionen der Ether und Epoxide	296-298
7.5 Schwefelverbindungen	299-302
7.5.1 Nomenklatur	299
7.5.2 Physikalische und chemische Eigenschaften	300-301
7.5.3 Oxidationsreaktionen von Thiolen und Thiolaten	302
IV. Funktionelle Verbindungen mit Mehrfachbindungen zum C-Atom	
8. Carbonylverbindungen	303-342
8.1 Strukturen und Eigenschaften von Aldehyden und Ketonen	303-307
8.1.1 Nomenklatur der Aldehyde und Ketone	304-305
8.1.2 Strukturen und physikalische Eigenschaften	306
8.1.3 Vorkommen in der Natur	307
8.2 Synthesen von Aldehyden und Ketonen	308-309
8.3 Allgemeine Reaktivität von Aldehyden und Ketonen	310
8.4 Nukleophile Additionen (A_N -Reaktionen)	311-326
8.4.1 Wasseraddition: Hydratbildung	313
8.4.2 Alkoholaddition: Acetalbildung	314-315
8.4.3 Bisulfid-addition	316

Inhaltsverzeichnis

	Folie
8.4.4 Addition von Aminen	317-318
8.4.5 Addition von weiteren Aminderivaten	319
8.4.6 Die Beckmann-Umlagerung von Oximen	320
8.4.7 Cyanwasserstoffaddition	321-322
8.4.8 Addition von 1-Alkinen	323
8.4.9 Grignard-Reaktionen	324-325
8.4.10 Hydridadditionen	326
8.5 Addition von CH-aciden Verbindungen	327-336
8.5.1 Nukleophilbildung: Enole und Enolate	328
8.5.2 Die Aldolreaktion	329-333
8.5.3 Knoevenagel-Reaktionen	334
8.5.4 Mannich-Reaktion	335
8.5.5 Wittig-Olefinierung	336
8.6 Weitere Reaktionen von Enolen und Enolaten	337-339
8.6.1 Elektrophile Halogenierungen	337-338
8.6.2 Elektrophile Alkylierungen	339
8.7 Reaktionen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen	340-342
9. Carbonsäuren und Carbonsäurederivate	343-362
9.1 Strukturen und Eigenschaften	343-348
9.1.1 Nomenklatur	343-345

Inhaltsverzeichnis

	Folie	
9.1.2	Physikalische Eigenschaften von Carbonsäuren	346
9.1.3	Säureeigenschaften	347
9.1.4	Vorkommen in der Natur	348
9.2	Synthese von Carbonsäuren	349
9.3	Allgemeine Reaktivität von Carbonsäuren und deren Derivaten	350
9.4	Nukleophile Substitutionsreaktionen (S_N2)	351-359
9.4.1	Reaktivitäten bei S_N2 -Reaktionen	352
9.4.2	Substitutionen an Carbonsäuren und Estern	353-356
9.4.3	Substitutionen an Carbonsäurehalogeniden und -anhydriden	357-358
9.4.4	Reaktionen von Carbonäureamiden	359
9.5	Carbonsäurenitrile	360
9.6	Reaktionen mit α -CH-aciden Verbindungen	361-362
10.	Die Aromaten II	363-374
	Nukleophile aromatische Substitutionen (S_{Nar})	
10.1	Allgemeines	363
10.2	Additions-/Eliminierungsmechanismus	364-368
10.3	Reaktionen aromatischer Diazoniumsalze	369-371
10.4	Arinmechanismus	372-374

1. Kohlenstoffverbindungen:

1.1 Einführung

Seit dem Altertum bis Anfang des 19. Jahrhunderts beschäftigte sich die Chemie mit der **mineralischen Umwelt**, der

Anorganischen Chemie

- Mineralogie
- Metallgewinnung
- Herstellung von Gold
- Keramik, Porzellan

Frühe Kenntnisse über **Organische Verbindungen** stammen aus

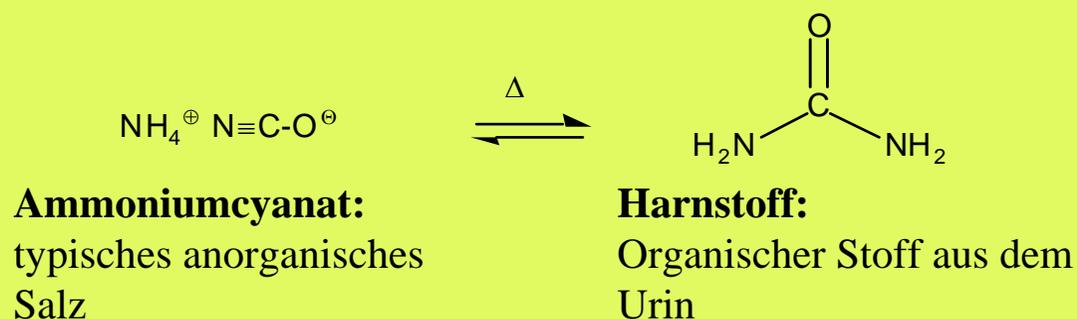
- Naturstoffen
- allgemein aus „Organismen“

1. Kohlenstoffverbindungen:

1.1 Einführung

Man nahm an, dass zur Herstellung „Organischer Verbindungen“ die „vis vitalis“ = Lebenskraft eines Organismus notwendig ist.

Erster Gegenbeweis: **Wöhler'sche Harnstoffsynthese (1828)**



In der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts Entwicklung der „**Synthetischen Organischen Chemie**“

Der 2. Aufschwung am Anfang des 20. Jahrhunderts durch Entwicklung leistungsfähiger „**Struktur- und Bindungstheorien**“

1. Kohlenstoffverbindungen:

1.1 Einführung

Moderne Definition:

Organische Chemie = Chemie der Kohlenwasserstoffverbindungen

Man kennt heute ca.

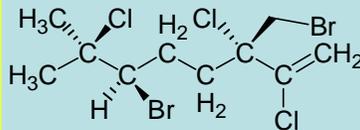
10^7 verschiedene „Organische Verbindungen“ gegenüber
 $5 \cdot 10^5$ „Anorganischen Verbindungen“

Obwohl interessanterweise „Organische Verbindungen nur aus wenigen der 110 bekannten chemischen Elemente bestehen.

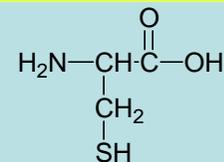
C Kohlenstoff
H Wasserstoff
O Sauerstoff
N Stickstoff
P Phosphor
X Halogene (Cl, Br, I)



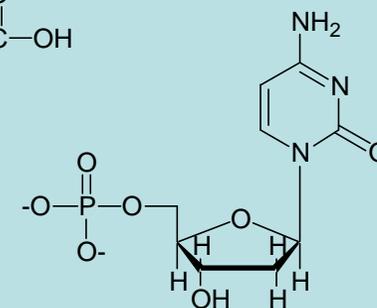
Hexansäure = Fettsäure



**Halomon =
natürliches Antitumormittel**



**Cystein =
Aminosäure**



Desoxyribonucleotid

1. Kohlenstoffverbindungen:

1.2 Die Sonderstellung des Kohlenstoff im Periodensystem der Elemente

Periodensystem der Elemente

Elementsymbol, Ordnungszahl und relative Atommasse (Atomgewicht)

1A „Europäische“ Gruppenbezeichnung und alte IUPAC-Empfehlung
 1 Neuer Vorschlag der IUPAC 1986
 IA „Amerikanische“ Gruppenbezeichnung, verwendet vom Chemical Abstracts Service bis 1986

1 H 1.0079	2A 2 IIA																		0 18 VIII A
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180		
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3A 3 IIIB	4A 4 IVB	5A 5 VB	6A 6 VIB	7A 7 VIIB	8 8 VIII	8 9 VIII	8 10 VIII	1B 11 IB	2B 12 IIB	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948		
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80		
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc* 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29		
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33		72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po* 208.98	85 At* 209.99	86 Rn* 222.02		
87 Fr* 223.02	88 Ra* 226.03		104 Rf* 261.11	105 Db* 262.11	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun ^a	111 Uuu ^a	112 Uub ^a		114 Uuq ^a		116 Uuh ^a		118 Uuo ^a		

Quantenzahlen und Quantenzustände des Wasserstoffatoms

- 1) **Hauptquantenzahl n:**
(Schalen, Größe des Orbitals)
n = 1, 2, 3, n
(n = K, L, M, N,....)
- 2) **Nebenquantenzahl l (Bahndrehimpuls QZ):**
(Unterschale, Gestalt des Orbitals)
l = 0, 1, 2, (n-1)
(l = s, p, d, f ...)
- 3) **Magnetische Quantenzahl m_l:**
(Anzahl und Orientierung der Orbitale
pro Unterschale)
m_l = -l, -(l-1), 0, (l-1), l (2l+1)-Zustände
- 4) **Spinquantenzahl s (m_s):**
(Eigendrehimpuls des Elektrons)
s = + 1/2; - 1/2;

Quelle: Riedel, Verlag deGruyter

Tabelle 1.5 Quantenzustände des Wasserstoffatoms bis n = 4

Schale	n	l	Orbital- typ	m _l	Anzahl der Orbitale	m _s	Anzahl der Quanten- zustände
K	1	0	1s	0	1	±1/2	2
L	2	0	2s	0	1	±1/2	2
		1	2p	-1 0 +1	3	±1/2	6
M	3	0	3s	0	1	±1/2	2
		1	3p	-1 0 +1	3	±1/2	6
		2	3d	-2 -1 0 +1 +2	5	±1/2	10
N	4	0	4s	0	1	±1/2	2
		1	4p	-1 0 +1	3	±1/2	6
		2	4d	-2 -1 0 +1 +2	5	±1/2	10
		3	4f	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	7	±1/2	14

1. Kohlenstoffverbindungen:

1.2 Die Sonderstellung des Kohlenstoff im Periodensystem der Elemente

Die **Bindungsverhältnisse in Verbindungen** zu den verschiedenen Elementen werden durch folgende Regeln vorhergesagt:

1. Oktettregel: Jedes Element ist bestrebt durch verschiedene Arten der Bindungsbildung um sich herum eine stabile „**Edelgas-Elektronenschale**“ aufzubauen.

- | | | |
|-------------|---------------------------|----------------------------|
| 1. Periode: | leere oder volle K-Schale | 0- oder 2-Elektronenschale |
| 2. Periode: | leere oder volle L-Schale | 2- oder 8-Elektronenschale |
| 3. Periode: | leere oder volle M-Schale | oder gefüllte Teilschalen |

für die Elemente der 2. Periode gilt die „Oktettregel“ relativ streng.

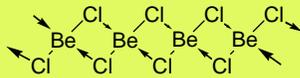
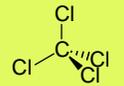
2. Bildung von möglichst vielen energieliefernden Bindungen

3. Anzahl der Bindigkeit bei den Elementen der 2. Periode ist durch die Zahl der energetisch verfügbaren Orbitale auf 4 beschränkt.

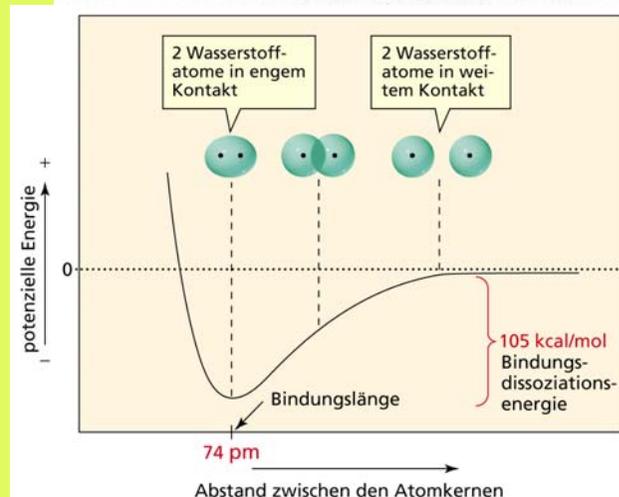
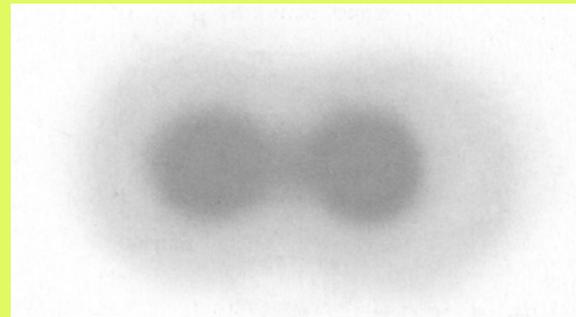
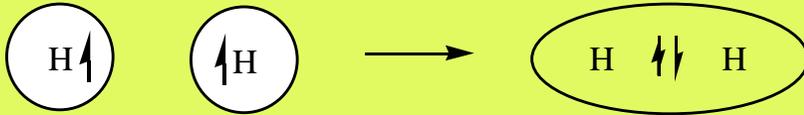
Bei Elementen der 3. und von höheren Perioden auch höhere Bindigkeit möglich!

1. Kohlenstoffverbindungen:

1.2 Die Sonderstellung des Kohlenstoff im Periodensystem der Elemente

Gr	Verbindungen der 2. und 3. Periode	Elektronenkonfiguration i.d. Valenzschale	typische Bindungsart	Strukturen	Eigenschaften [°C]	
					Fp.	Sdp.
I	LiCl	$2s^1$	ionisch	$\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ Ionengitter	614	1382
II	BeCl_2	$2s^2$	kovalent-polymer / Lewisäure		410	547
II	MgCl_2	$3s^2$	ionisch	$\text{Mg}^{2+} 2 \text{Cl}^-$ Ionengitter	718	1412
III	BCl_3	$2s^2 2p_x^1$	kovalent / Lewisäure	$\text{Cl}-\text{B}(\text{Cl})_2$ stabilisiert durch Rückbindungen	-107	12,5
III	AlCl_3	$3s^2 3p_x^1$	kovalent-dimer / Lewis-Säure	$\text{Cl}-\text{Al}(\text{Cl})_2-\text{Al}(\text{Cl})_2-\text{Cl}$ intermolekular stabilisiert	183 (sublimiert)	
IV	CCl_4	$2s^2 2p_{x,y}^2$	kovalent-unpolar keine Lewisäure	 monomer	-23	77
V	$[\text{NH}_3]$	$2s^2 2p_{x,y,z}^3$	kovalent-polar Lewisbase	 H-Brücken	-78	-33
VI	OH_2	$2s^2 2p_{x,y,z}^4$	kovalent-polar Lewisbase	 H-Brücken	0	100
VII	F-H	$2s^2 2p_{x,y,z}^5$	kovalent-polar	F—H H-Brücken	-83	20
VII	F Li, F Na	$2s^2 2p_{x,y,z}^5$	ionisch	$\text{Li}^+ \text{F}^-$ Ionengitter		
VIII	Ne	$2s^2 2p_{x,y,z}^6$	atomar	Ne Atomgitter	-249	-246

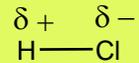
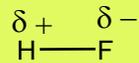
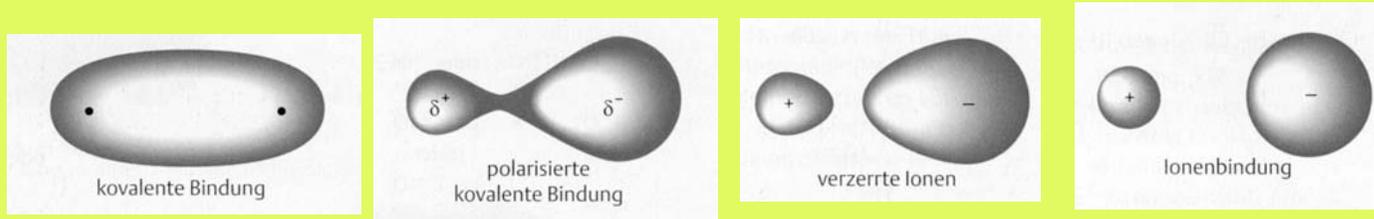
1.3 Die kovalente Bindung -Atombindung-



Die kovalente Bindung kommt dadurch zustande, dass sich zwei Atome ein gemeinsames Elektronen-paar in einem gemeinsamen Orbital (Molekülorbital) teilen.

Es bildet sich eine stark gerichtete Bindung zwischen den Atomen aus.

1.3 Übergänge zwischen kovalenter Bindung und Ionenbindung



**rein kovalente Bindungen
nur zwischen gleichartigen
Atomen**

**polare kovalente
Bindungen
zwischen unter-
schiedlichen
Atomen**

**kleine Kationen mit
hoher Ladungsdichte
verzerren bevorzugt
große leicht polarisier-
bare Anionen**

**reine Ionenbindungen
zwischen großen Kationen
und kleinen Anionen**

Quelle: Mortimer, Thieme Verlag

1.3 Geometrie einfacher Moleküle

Die Valenzelektronen-Abstoßungs-Theorie für kovalente Verbindungen (VSEPR-Theorie)

Regeln:

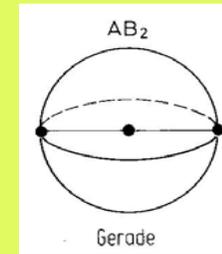
- 1) Die räumliche Anordnung der Substituenten an einem Zentralatom wird durch die Anzahl aller Elektronenpaare in kovalenten Bindungen und die der freien Elektronenpaare bestimmt!
- 2) Ein Zentralatom ordnet seine Substituenten und freien Elektronenpaare so um sich an, dass diese auf einer Kugelfläche um das Zentralatom möglichst großen Abstand besitzen.
- 3) Nicht alle EPs haben gleiche sterische Ansprüche; diese hängen vom Substituenten und anderen Faktoren ab. Ein freies Elektronenpaar nimmt sogar etwas mehr Raum ein als ein Elektronenpaar in einer Bindung zu Atomen, die nicht sehr groß sind (z.B. H, F, Cl).)

1.3 Geometrie einfacher Moleküle

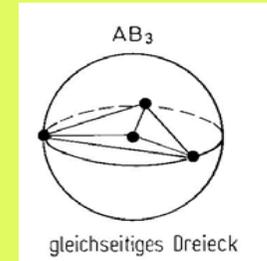
Die Valenzelektronen-Abstoßungs-Theorie für kovalente Verbindungen (VSEPR-Theorie)

	Elektronenkonfiguration						Bindigkeit	
	K		L					
	1s	2s	2p					
Li	↑↓	↑					1	LiH
Be	↑↓	↑	↑				2	BeCl ₂
B	↑↓	↑	↑	↑			3	BCl ₃
C	↑↓	↑	↑	↑	↑		4	CCl ₄
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		3	NH ₃
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		2	H ₂ O
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1	HF
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		0	Ne

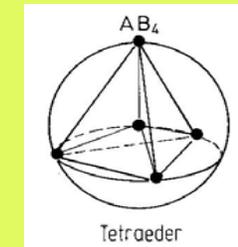
Quelle: Riedel, deGruyter Verlag



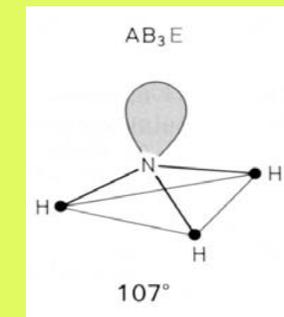
BeCl₂ = linear



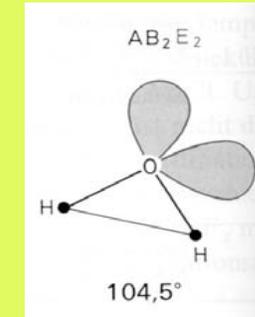
BCl₃ = trigonal



CCl₄ = tetraederisch



NH₃ = trigonale Pyramide



H₂O = Dreieck verzerrter Tetraeder

1.3 Geometrie einfacher Moleküle

Das Hybridisierungsmodell

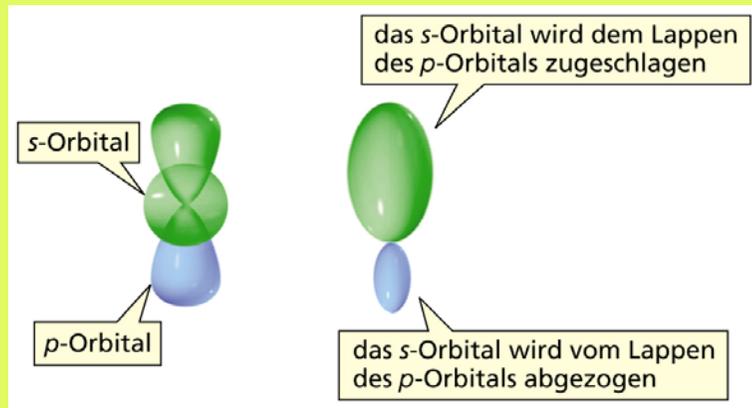


Abbildung 12.1: Die Wellenfunktion des s -Orbitals interferiert mit dem einen Lappen des p -Orbitals in konstruktiver (additiver), mit dem anderen in destruktiver (subtraktiver) Weise.

Quelle: Bruice, Pearson

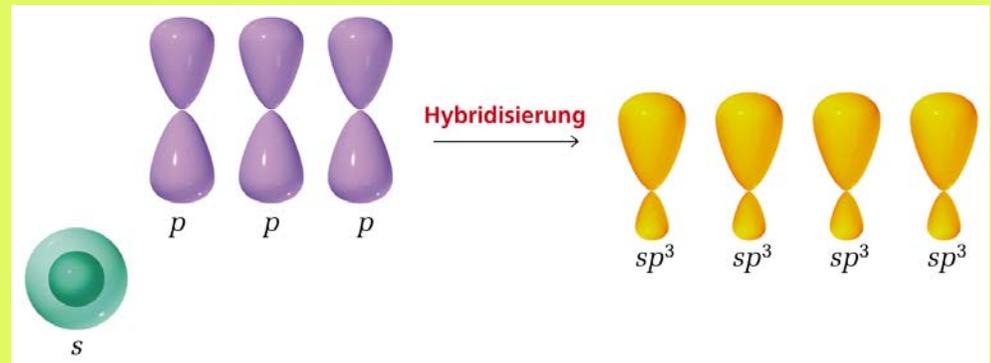
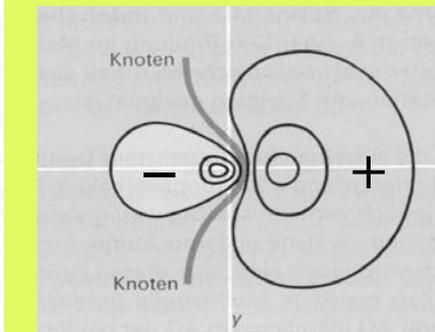
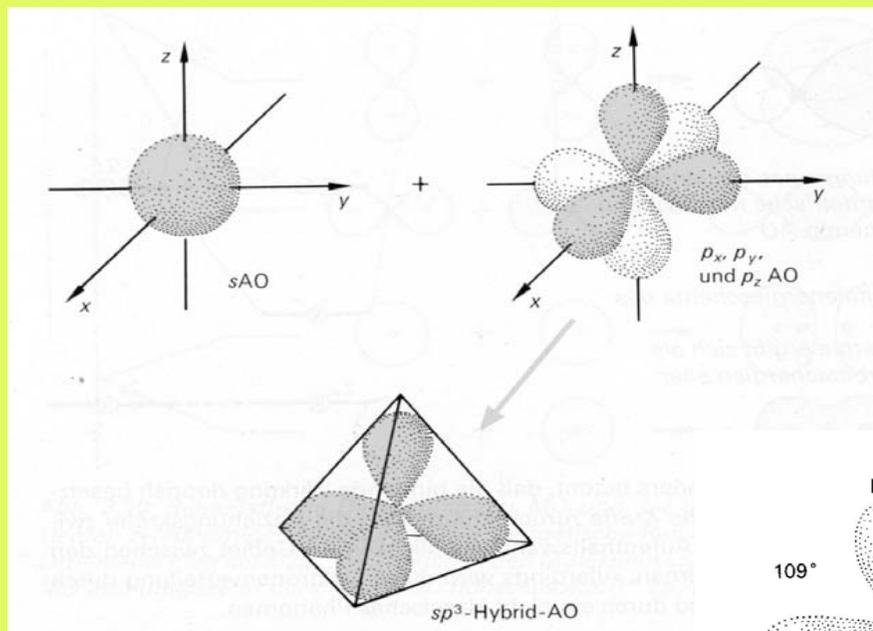


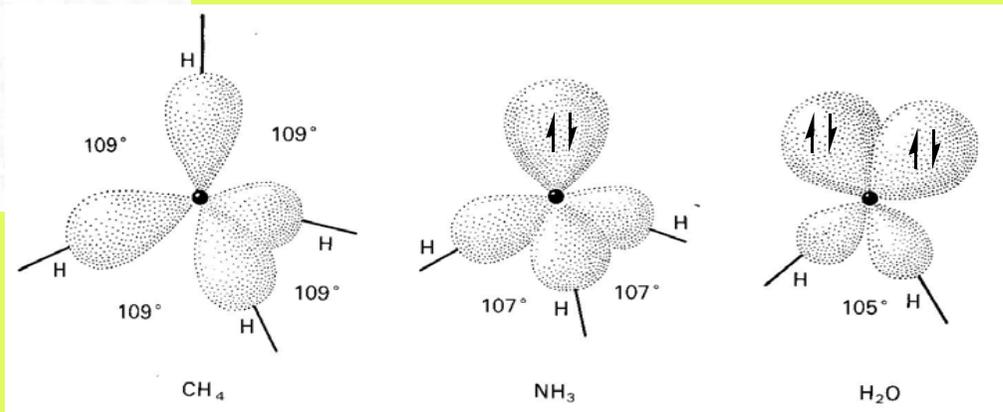
Abbildung 12.2: Ein s -Orbital und drei p -Orbitale hybridisieren zu vier sp^3 -Orbitalen. Ein sp^3 -Atomorbital ist energieärmer als ein p -Orbital, aber energiereicher als ein s -Orbital.

1.3.1 sp^3 -Hybridisierung tetraedrische Strukturen

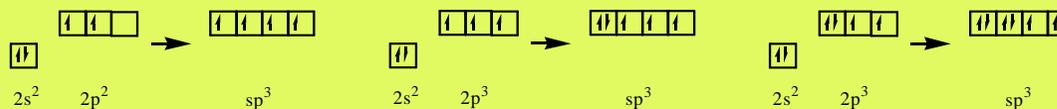


einzelnes sp^3 -Orbital:
besitzt eine Vorzugs-
richtung; die beiden
Orbitallappen sind
durch eine Knotenebene
getrennt.

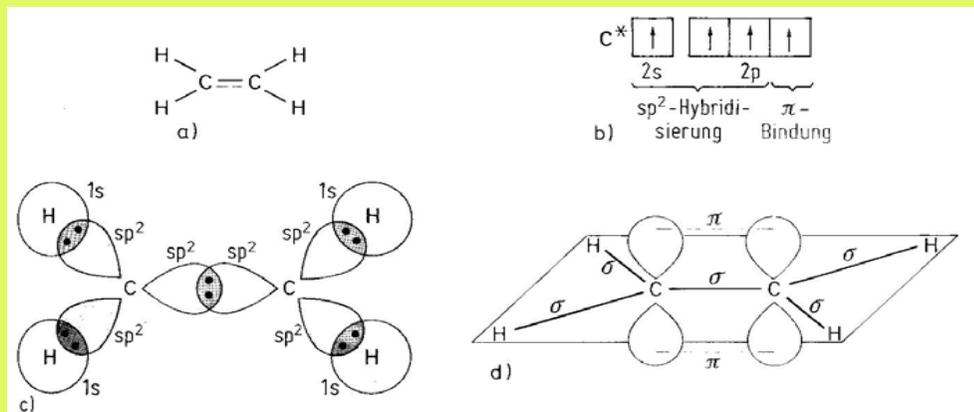
**Aus $1s$ und $3p$ -AOs werden
4 gleichwertige sp^3 -Hybrid-AOs
gebildet.**



Quelle: Christen-Meyer, Salle+Sauerländer



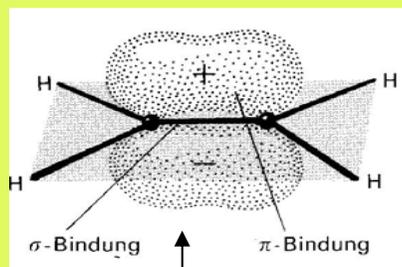
1.3.2 Zustandekommen einer Doppelbindung im Ethen-Molekül



Aufgrund der trigonalen Umgebung nimmt man im Hybridisierungsmodell des Ethens sp^2 -AOs für die C-Atome an.

Das übrige p-AO kann mit einem zweiten p-AO eines benachbarten sp^2 -C-Atoms eine zusätzliche π -Bindung eingehen.

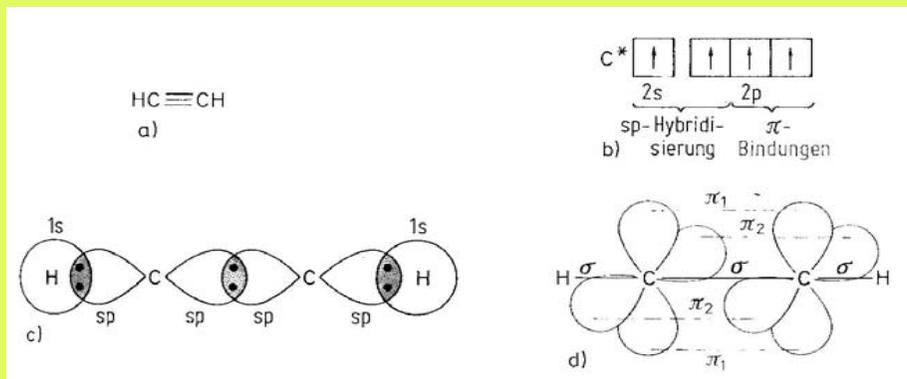
Molekülorbital-Bild:



Elektronenverteilung
 π -MO

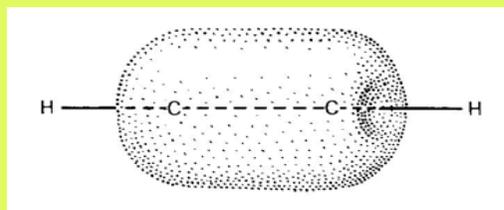
Das π -MO ist antisymmetrisch bezgl. der C-C-Bindungsachse (Vorzeichenwechsel). Die Ladngsdichte verteilt sich oberhalb und unterhalb der Molekülebene.

1.3.2 Zustandekommen einer Dreifachbindung im Ethin-Molekül



Aufgrund der linearen Umgebung nimmt man im Hybridisierungsmodell des Ethins sp-AOs für die C-Atome an.

Die übrigen zwei p-AO können mit einem zweiten sp-C-Atom zwei zusätzliche π -Bindungen eingehen.



Elektronenverteilung
 π -MOs

Die π -MOs sind antisymmetrisch bezgl. der C-C-Bindungsachse (Vorzeichenwechsel). Die Ladungsdichte verteilt sich zylindrisch um die Molekülachse.

1.3.3 Bindungstheorien (VB- und MO-Theorie)

In Molekülen sind die Atomorbitale (AOs) der beteiligten Atome zu Molekülorbitalen (MOs) verschmolzen. Da die Wellenfunktionen (Eigenfunktionen) und deren Energien (Eigenwerte) von Mehrelektronensystemen nicht mehr vollständig aus der Schrödingergleichung berechenbar sind, benutzt man **Näherungsverfahren** z.B.:

Valence-bond-Theorie (VB-Theorie von Heitler, London, Slater und Pauling)
= **Mathematischer Formalismus zur Berechnung von chemischen Bindungen**

Man betrachtet die einzelnen **Atomorbitale** in einem Molekül oder einer Bindung und erklärt die Bindungskraft durch eine **Austausch-WW**, die bei wechselweiser Zuordnung der Bindungselektronen zu jeweils einem der Atome zustande kommt. Bei der Rechnung tritt eine **Energie-senkung**, also eine bindende Wechselwirkung auf.

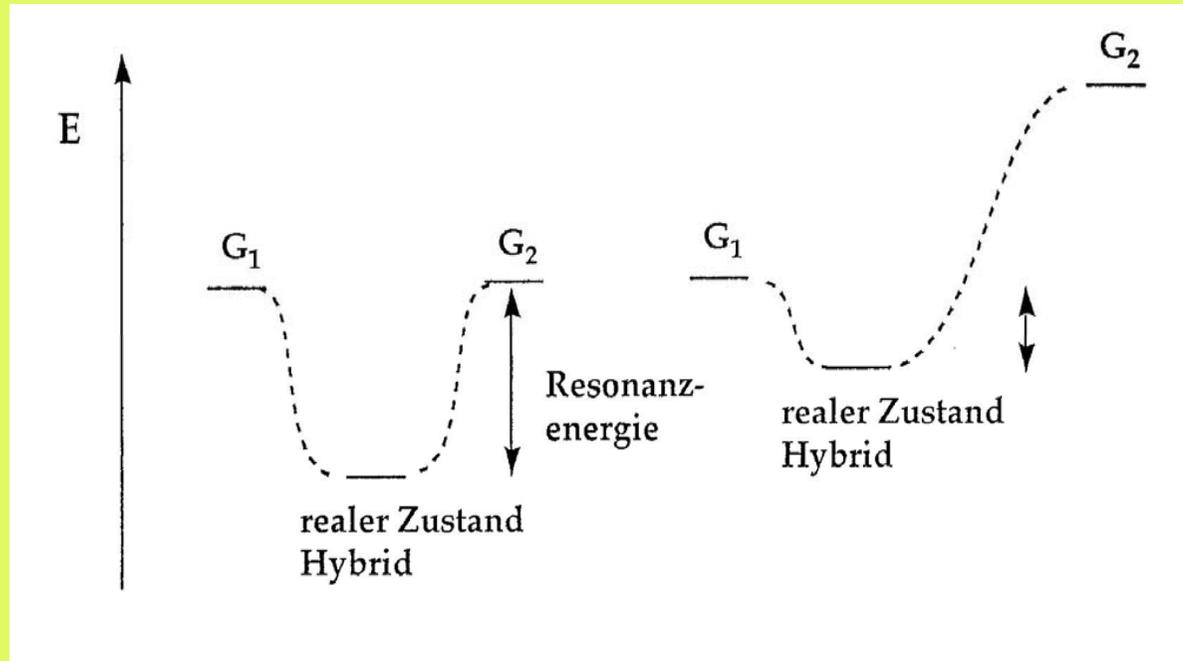
Man kombiniert also **mesomere Grenzstrukturen** oder Resonanzhybride zur Beschreibung der tatsächlichen Elektronenverteilung in einer Bindung, einem Bindungssystem oder einem Molekül.

⇒ **Mesomerie, mesomere Grenzstrukturen**

1.3.3 Eigenschaften von mesomeren Grenzstrukturen

- 1) **Eine mesomere Grenzstruktur besitzt keine Realität; die Summe aller möglichen Grenzstrukturen beschreibt die tatsächliche Elektronenverteilung in einem Molekül.**
- 2) **Der mesomere Zwischenzustand besitzt geringere Energie als jede der benutzten hypothetischen Grenzstrukturen; die durch Kombination der Grenzstrukturen berechnete Stabilisierung nennt man Resonanz- oder Mesomerieenergie**
- 3) **Eine maximale Stabilisierung erhält man, wenn sich möglichst viele energetisch gleichartige oder ähnliche Grenzstrukturen formulieren lassen.**
- 4) **Die tatsächliche Elektronenverteilung eines Moleküls kommt der in der stabilsten Grenzstruktur am nächsten; diese trägt am meisten zur Elektronenverteilung bei.**
- 5) **Stabilitätsabschätzung von Grenzstrukturen:**
 - **Zahl der Formalladungen an den Atomen möglichst gering;**
 - **gleichartige Ladung möglichst weit voneinander getrennt;**
 - **Elektronensextett ungünstiger als Elektronenoktett**
 - **negative Formalladung auf dem elektronegativsten Element;**
 - **positive Formalladung auf dem elektropositivsten Element.**

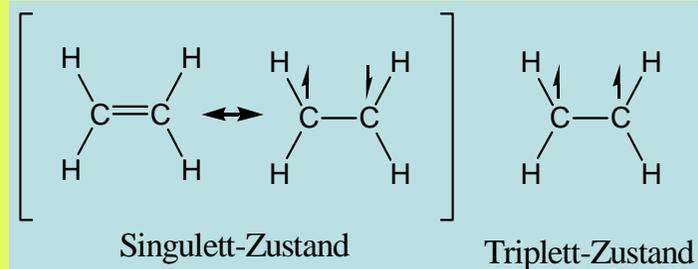
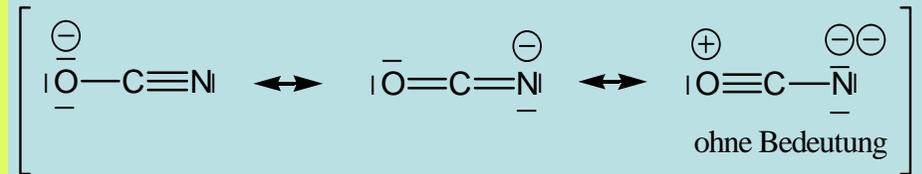
1.3.3 Eigenschaften von mesomeren Grenzstrukturen



1.3.3 Regeln zur Formulierung von mesomeren Grenzstrukturen

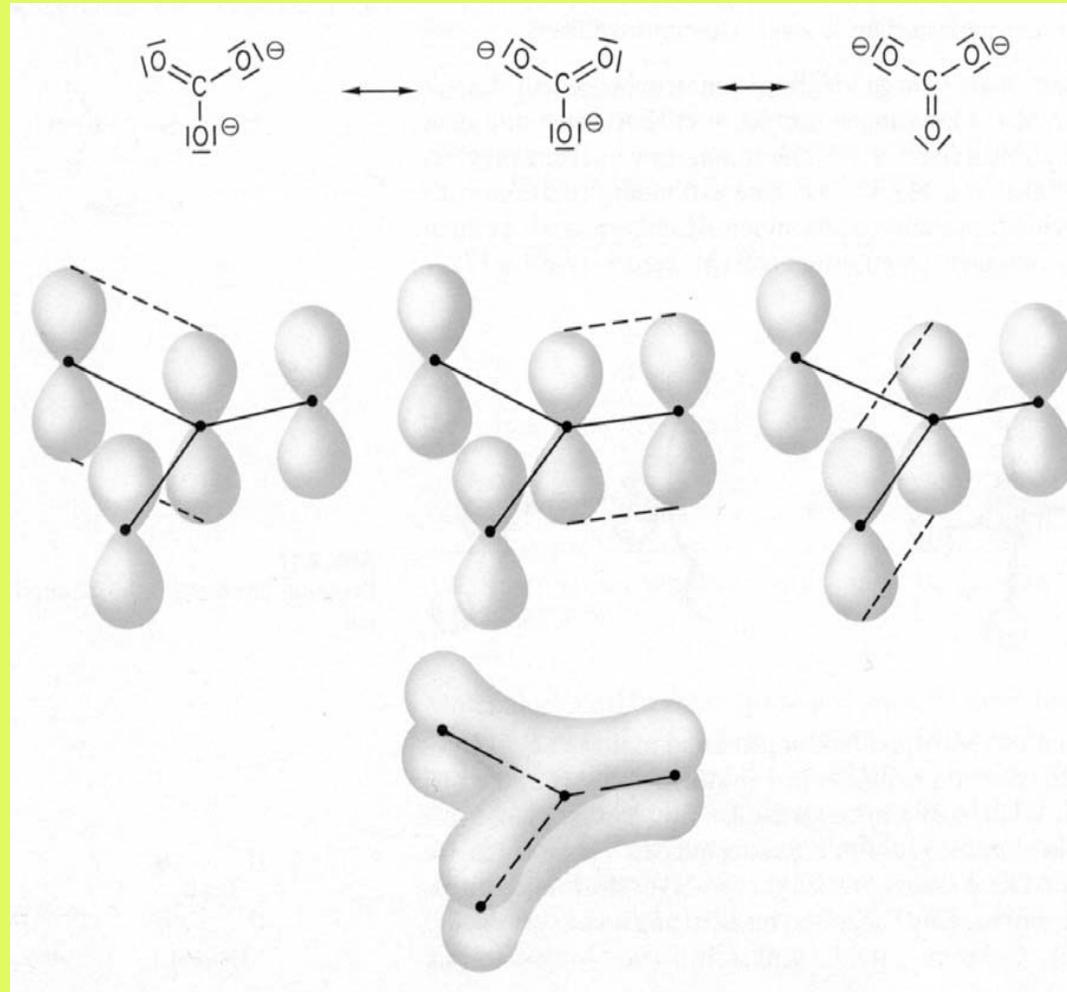
- 1) Für alle mesomeren Grenzstruktur einer Verbindung muß die räumliche Anordnung aller Atomkerne die gleiche sein. Grenzstrukturen einer Verbindung unterscheiden sich nur in ihrer Elektronenverteilung, nicht im Atomgerüst!
- 2) Die Oktettregel muss für die Elemente der 2. Periode erfüllt sein
- 3) Die Zahl der gepaarten bzw. ungepaarten Elektronen muss in allen Grenzstruktur in Summe gleich sein. Es darf keine Spinumkehr eingetreten sein.

Beispiele für Mesomerieregeln: Isocyanat-Ion



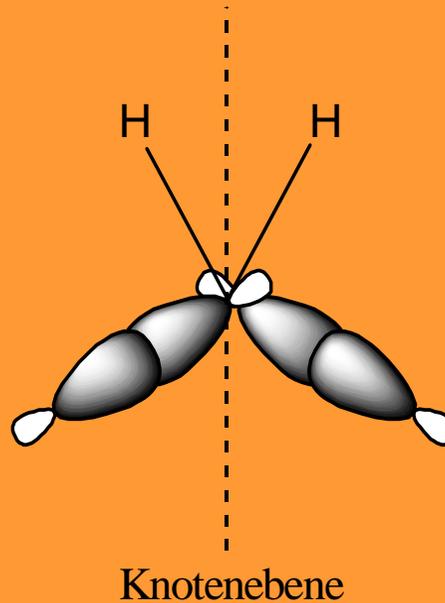
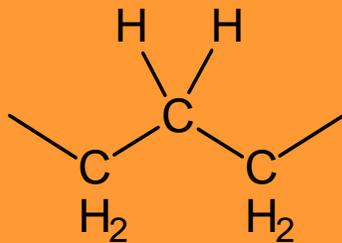
Mesomere Grenzstrukturen haben vor allem Bedeutung für π -Systeme aber praktisch keine Bedeutung für Verbindung, die nur Einfachbindungen (σ -Bindungen) besitzen, da σ -Bindungselektronen untereinander nur geringe Wechselwirkung zeigen.

1.3.3 Mesomerie in π -Bindungen



1.3.3 Mesomerie in σ -Bindungen

σ -Bindungen:



geringe Wechselwirkung zwischen σ -Bindungen

1.3.3 MO-Theorie: Die Linear-Kombination von Atomorbitalen zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen (LCAO-Verfahren)

MO-Theorie (LCAO-Verfahren (Hund und Mulliken)

Ein Elektron wird im Feld aller Atomkerne betrachtet; eine Linearkombination der Atomorbitale (LCAO) ergibt das Molekülorbital (MO). Modellhaft können wir nach diesem LCAO-Verfahren MO-Schemata durch Kombination von AO mit gleichem Vorzeichen zu bindenden MO bzw. mit unterschiedlichen Vorzeichen zu antibindenden MOs aufbauen (siehe **Folie 33**)

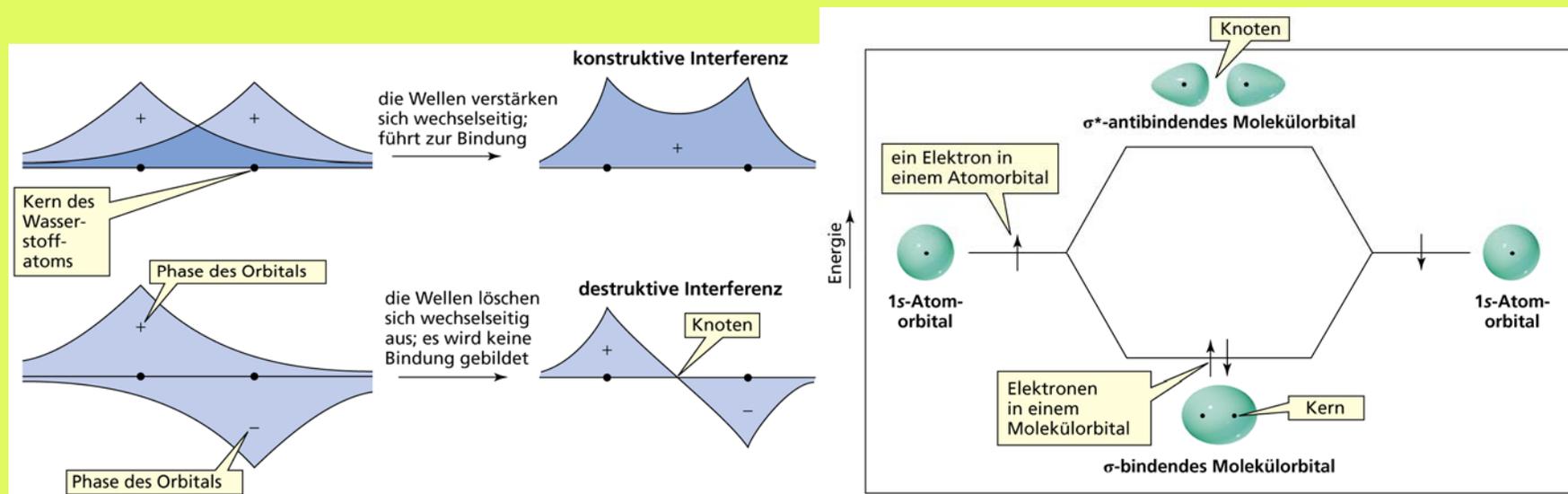
Mathematischer Formalismus:

$$\Psi = N \cdot (c_1 \cdot \psi_1 + c_2 \cdot \psi_2 + \dots + c_n \cdot \psi_n)$$

Koeffizienten können positives oder negatives Vorzeichen besitzen.

Die Kombination der AOs folgt bestimmten Regeln (siehe **Folie 34**).

1.3.3 MO-Theorie: Die Linear-Kombination von Atomorbitalen zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen (LCAO-Verfahren)

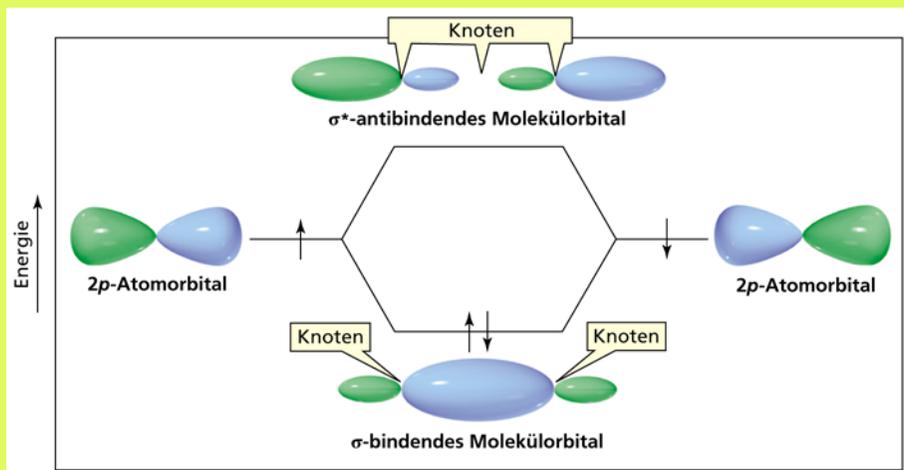


Quelle: Bruice, Pearson

Die Molekülorbitale werden nach dem Pauli-Prinzip und der Hundschen Regel nach dem Aufbau-Prinzip mit Elektronen besetzt.

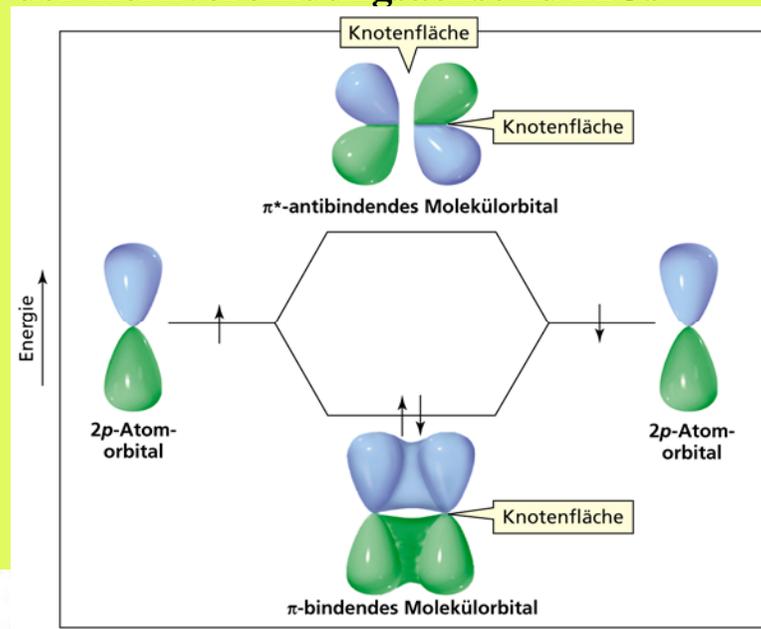
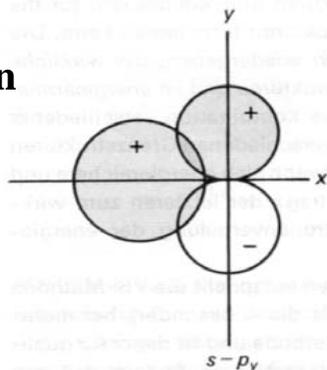
1.3.3 Bedingungen für die Kombination von AOs zu MOs

- 1) Die Kombination von n Atomorbitalen führt zur gleichen Anzahl von n Molekülorbitalen.
- 2) Die AOs müssen vergleichbare Energien besitzen
- 3) Es lassen sich nur AO gleicher Symmetrie bzgl. der Kernverbindungsachse zu MOs kombinieren.



Zur Bindungsachse rotations-symmetrische AOs kombinieren zu σ -MOs

Quelle: Bruice, Pearson



Zur Bindungsachse antisymmetrische AOs kombinieren zu π -MOs

unterschiedliche Symmetrie:
keine bindende Wechselwirkung!

1.4 Eigenschaften und Reaktivität von Kohlenstoffverbindungen

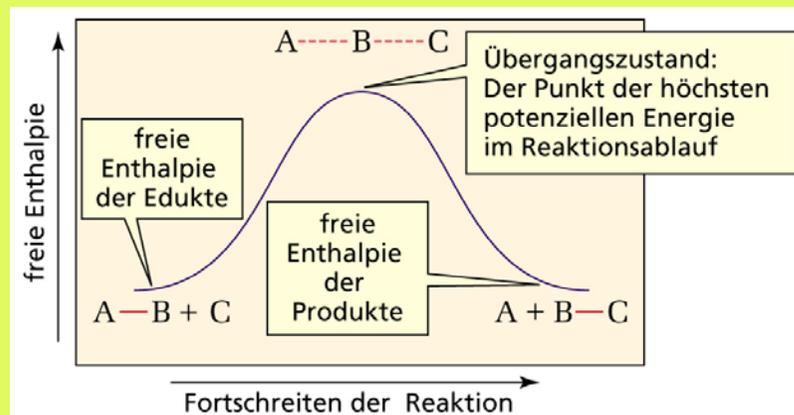
Der Ablauf einer chemischen Reaktion wird einerseits durch die **Chemische Thermodynamik**, andererseits durch die **Chemische Kinetik** beschrieben.



Thermodynamik: wie viel?

Kinetik: wie schnell?

Durch ein **Reaktionskoordinatendiagramm** kann der Verlauf einer Reaktion einfach dargestellt werden: Dabei wird die Energie (hier freie Enthalpie ΔG) gegen den Reaktionsverlauf (in Form einer eindimensionalen Koordinate) dargestellt.



1.4 Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Gibbsenergie ΔG°



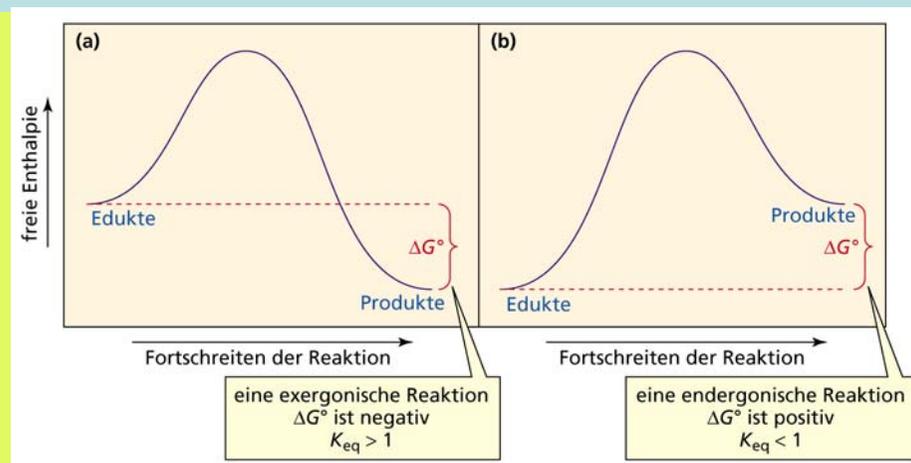
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a^c_C \cdot a^d_D}{a^a_A \cdot a^b_B}$$

mit Q = Reaktionsquotient; a = Aktivität = $f \cdot c$; f = Aktivitätskoeffizient; für Gase: $a = p/p^0$ (1,013 bar)
 ΔG° = freie Standard-Reaktionsenthalpie : = Änderung der freien Enthalpie von Edukten in ihren Standard-Zuständen zu Produkten in ihren Standard-Zuständen.

(kann aus den freien Standard-Bildungsenthalpien ΔG°_f berechnet werden).

Im Gleichgewicht gilt: $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$ oder $\ln K = -\Delta G^\circ/RT$; $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$
(K = Gleichgewichtskonstante; aus den Gleichgewichtsaktivitäten)

Aus den freien Standardenthalpien ΔG° kann die Gleichgewichtskonstante K bei einer Temp. T [K] berechnet werden:



1.4 Eigenschaften und Reaktivität von Kohlenstoffverbindungen

Tab. A: Bindungsdissoziationsenergien ausgewählter Bindungen:
 $A-X \rightarrow A\cdot + X\cdot$ (in kcal/mol)

I. Einfachbindungen									
A-X	Bindungsenergien (kcal/mol)								
	X = H	F	Cl	Br	I	OH	NH₂	CH₃	CN
CH ₃ -X	105	108	84	70	57	92	85	90	122
CH ₃ CH ₂ -X	100	108	80	68	53	94	84	88	
(CH ₃) ₂ CH-X	96	107	81	68	54	94	84	86	
(CH ₃) ₃ C-X	96		82	68	51	93	82	84	
H-X	104	136	103	88	71	119	107	105	124
X-X	104	38	59	46	36			90	
Ph-X	111	126	96	81	65	111	102	101	
CH ₃ C(O)-X	86	119	81	67	50	106	96	81	
H ₂ C=CH-X	106								
HC=C-X	132								

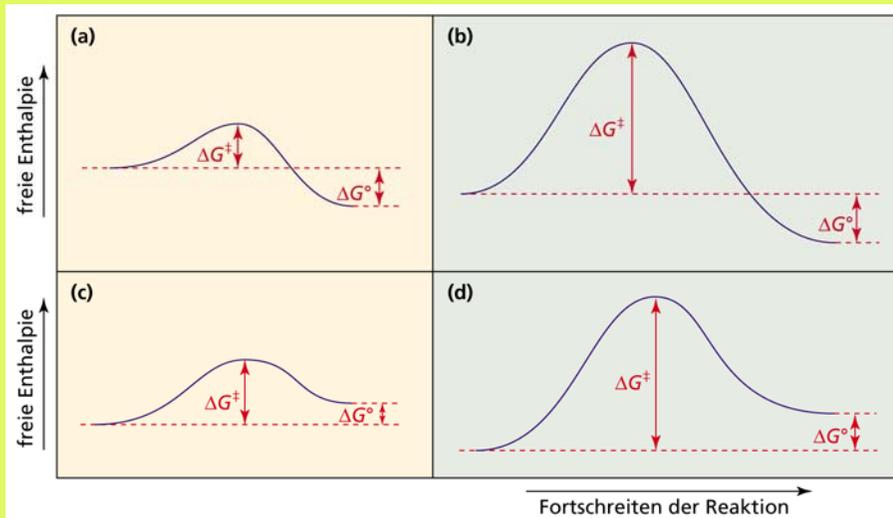
II. Mehrfachbindungen		Bindungsenergien (kcal/mol)							
H ₂ C=CH ₂	163								
HC=CH	230								
H ₂ C=NH	154								
HC=N	224								
H ₂ C=O	175								
C=O	257								

Tab. B: Bindungslängen ausgewählter Bindungen (in Ångström, Å)

I. Einfachbindungen				II. Doppelbindungen		III. Dreifachbindungen	
Bindung	Länge (Å)	Bindung	Länge (Å)	Bindung	Länge (Å)	Bindung	Länge (Å)
H-H	0,74	H-C=	1,08	C=C	1,33	C≡C	1,20
H-F	0,92	H-Ph	1,08	C=O	1,21	C=N	1,16
H-Cl	1,27	H-C≡	1,06			C=O	1,13
H-Br	1,41	C-C	1,54				
H-I	1,61	C-N	1,47				
H-OH	0,96	C-O	1,43				
H-NH ₂	1,01	C-F	1,38				
H-CH ₃	1,09	C-Cl	1,77				
F-F	1,42	C-Br	1,94				
Cl-Cl	1,98	C-I	2,21				
Br-Br	2,29						
I-I	2,66						

1.4 Eigenschaften und Reaktivität von Kohlenstoffverbindungen

Die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen (Kinetik)

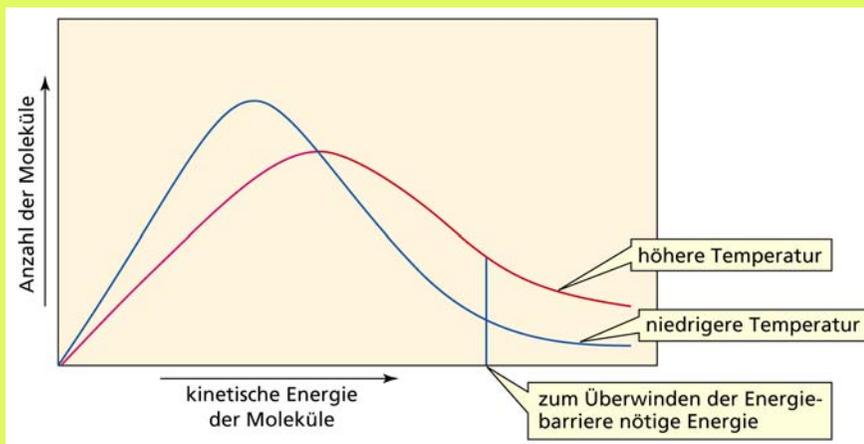


Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird unter anderem durch ihre Aktivierungsenergie ΔG^* oder E_a bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion zeigt nach der Gl. von Arrhenius die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von E_a :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Arrheniusgleichung

- a) schnelle exergonische Reaktion , b)langsame exergonische Reaktion
c) schnelle endergonische Reaktion d) langsame endergonische Reaktion



Die Boltzmannverteilung für die kinetische Energie der reagierenden Moleküle bei zwei unterschiedlichen Temperaturen T [K] zeigt, dass bei höheren Temperaturen mehr Moleküle die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie E_A aufbringen können.

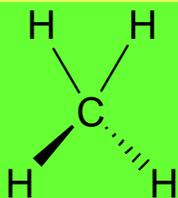
höhere Temperatur \Rightarrow größere Reaktionsgeschwindigkeit

Quelle: Bruice, Pearson

1.4 Reaktivität von Kohlenstoffverbindungen

Allgemeine Reaktivität von Kohlenstoffverbindungen

Organische Verbindungen mit 4-bindigen Kohlenstoffatomen sind im Vergleich zu Verbindungen anderer Elemente vergleichsweise wenig reaktiv! Da C-C- und C-H-Bindungen wenig polar sind treten Reaktionen leichter an polaren C-C- und C-X-Bindungen (X = Heteroatom) auf!



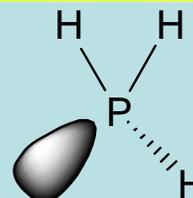
**keine leeren (d)-Orbitale
für den Angriff eines
Reagenzes**

⇒ **geringe Reaktivität:**
bei RT inert gegen Sauerstoff und Wasser



**leere d-Orbitale
für den Angriff eines
Reagenzes**

⇒ **hohe Reaktivität:**
bei RT reaktiv gegen Sauerstoff und Wasser



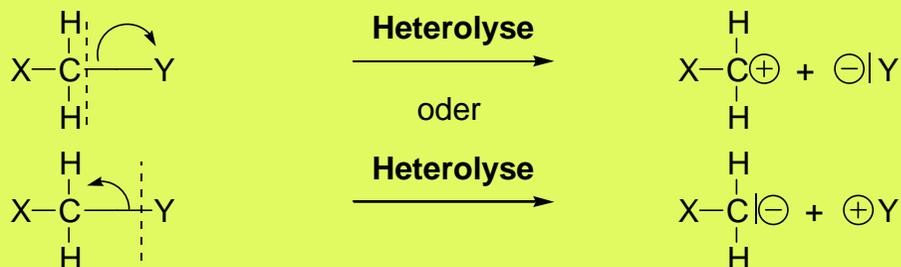
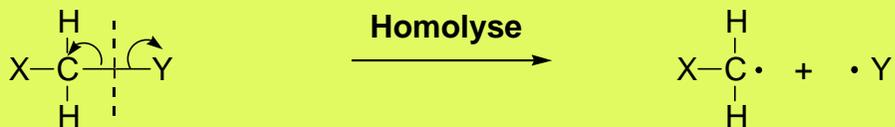
**freies nichtbindendes
Elektronenpaar für den
Angriff auf ein Reagenz**

⇒ **hohe Reaktivität**
bei RT reaktiv gegen Sauerstoff (selbstentzündlich!)

1.4 Reaktivität von Kohlenstoffverbindungen

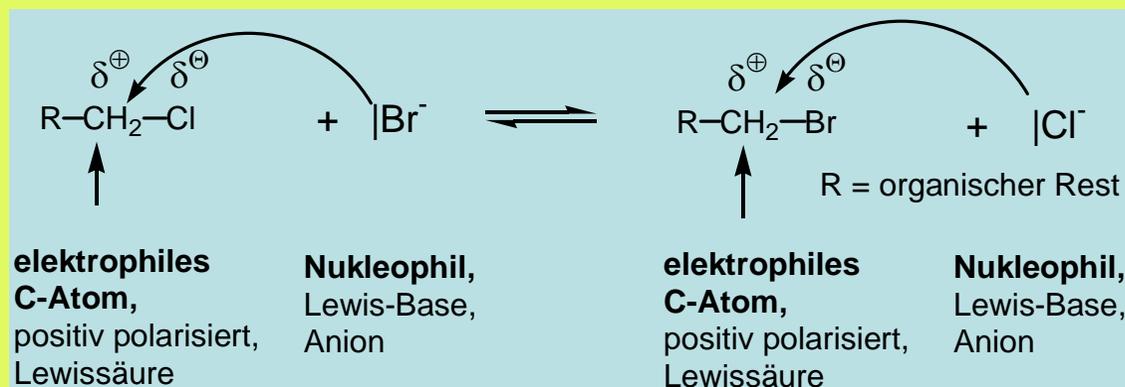
Reaktionswege

Die folgenden Reaktionswege für den Bruch einer Bindung zum Kohlenstoff sind denkbar:



1.4 Reaktivität von Kohlenstoffverbindungen

Polare Reaktionen unter Heterolyse



Definitionen:

Elektrophile (elektronenliebend) = Verbindungen oder Reaktionszentren mit Elektronenlücken, welche bestrebt sind diese unter Ausbildung kovalenter Bindungen aufzufüllen, wobei das Elektrophil keine Elektronen zur Bindung beisteuert.

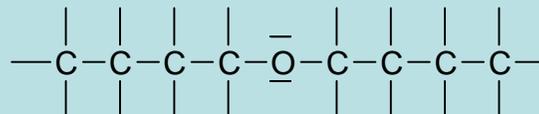
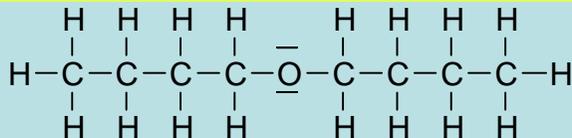
Nukleophile (kernliebend) = Verbindungen oder Reaktionszentren mit Überschusselektronen, die bestrebt sind diese unter Ausbildung einer kovalenten Bindung abzugeben. Das Nukleophil steuert beide Elektronen zur Bindung bei.

Elektrophilie und Nukleophilie werden durch vergleichende Reaktivitäten an speziellen Reaktionen quantifiziert. (**Reaktivitätsgrößen**)

1.5 Strukturformeln und Nomenklatur

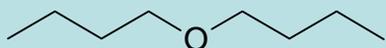
1.5.1 verschiedene Schreibweisen für Strukturformeln nach Lewis

Dibutylether:



diese Schreibweise ist nicht erlaubt !

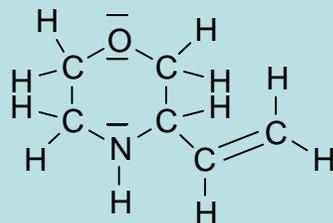
vereinfachte Schreibweisen:



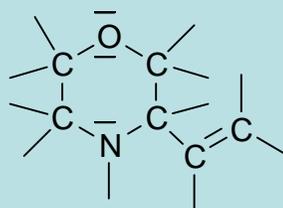
Regel: Jede Linie steht für eine Bindung, jedes Ende eines Strichs für ein C-Atom, das man sich mit H-Atomen auf 4-Bindigkeit ergänzt denkt

komplexeres Beispiel

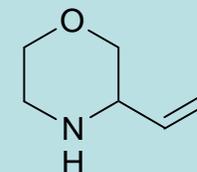
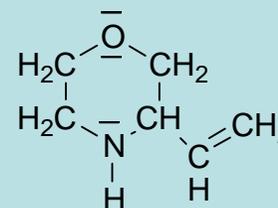
2-Vinylmorpholin:



sehr kompliziert und unübersichtlich

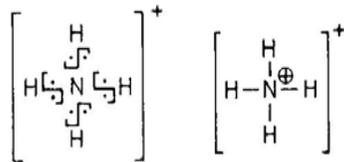
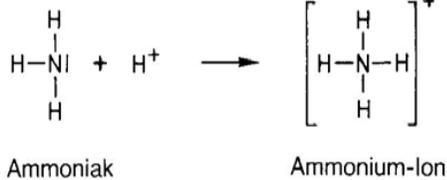
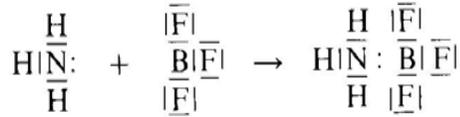


nicht erlaubt !



bevorzugte Schreibweise

1.5.1 Die dative Bindung; Formalladung



Aufteilung der Bindungselektronenpaare im NH_4^+ -Ion zur Ermittlung der Formalladung.

Die dative oder koordinative Bindung kommt dadurch zustande, dass ein Atom ein nichtbindendes Elektronenpaar einem Atom mit einer Elektronenlücke zur Verfügung stellt. Die dative Bindung ist eine normale kovalente Bindung

Formalladung:

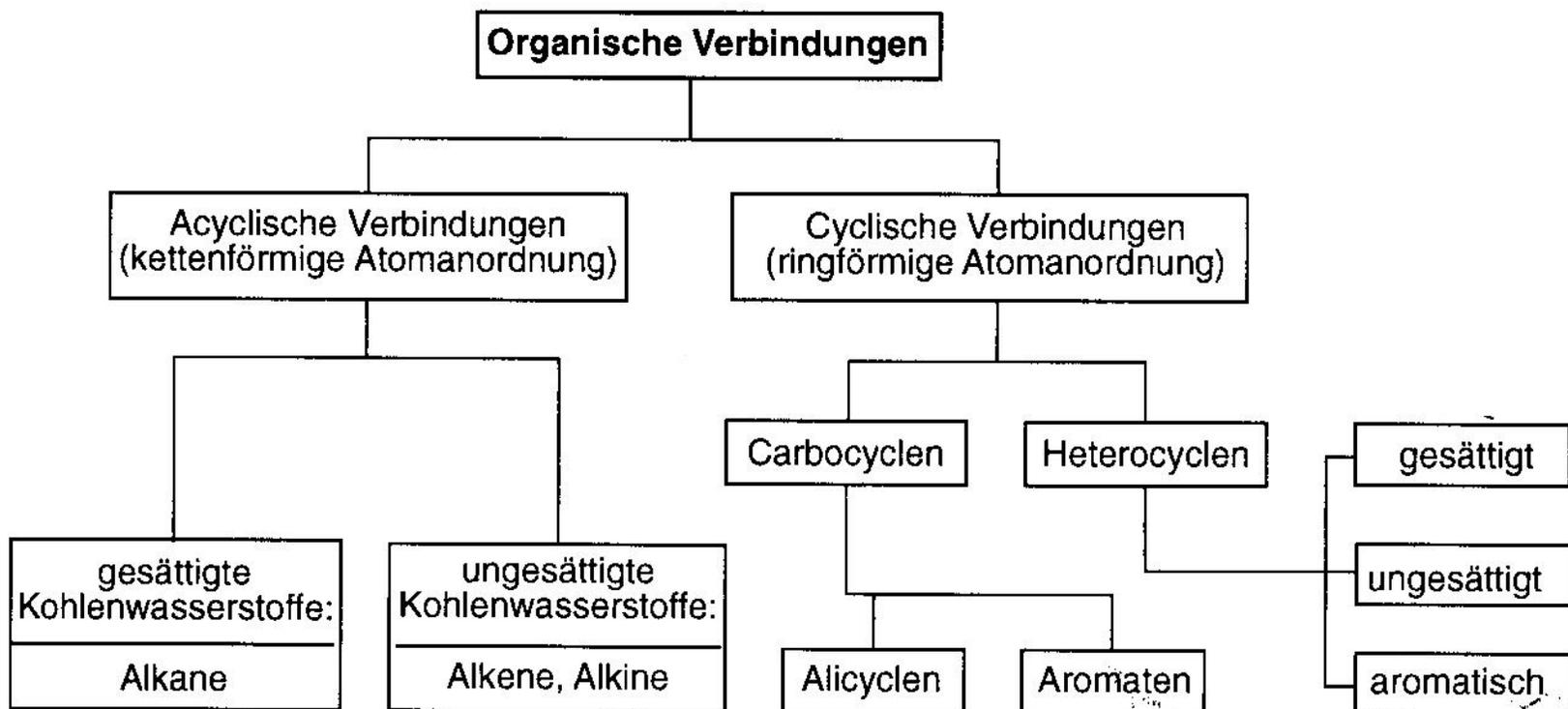
Durch eine dative Bindung erhält ein vorher neutrales Atom eine sogenannte Formalladung; dies geschieht dadurch, dass z.B. das Stickstoff beide vorher nichtbindenden Elektronen zu einer Bindung zur Verfügung stellt. Rein formal wird ihm in der gebundenen Form nur noch eines dieser beiden Elektronen zugeordnet, es ist also formal positiv geladen.

Die Formalladung stimmt allerdings nicht immer mit der effektiven Ladung am betrachteten Atom überein; diese wird durch die Elektronegativität der Atome und die Polarität der Bindung bestimmt.

Quelle: Mortimer, Thieme Verlag

1.5.2 Klassifizierung organischer Moleküle nach dem Grundgerüst

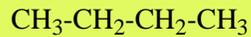
Systematik der Stoffklassen



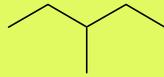
Latscha, Klein

1.5.2 Klassifizierung organischer Moleküle nach dem Grundgerüst

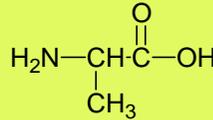
Acyclische Verbindungen:



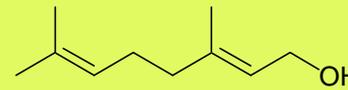
Butan
acyclisches Alkan



3-Methylpenten
verzweigtes
acyclisches Alkan

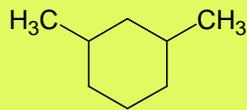


Alanin
funktioneller
acyclischer KW



Geraniol
funktionelles
acyclisches Alken

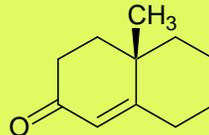
Carbocyclische Verbindungen:



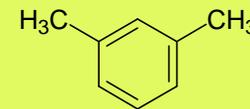
Dimethylcyclohexan
Cycloalkan



α -Pinen
bicyclisches Alken

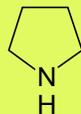


Methylcyclohexanon
funktionelles
bicyclisches Alken

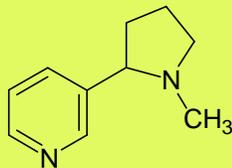


Xylol
aromatischer KW

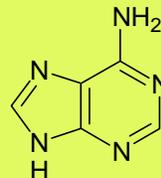
Heterocyclische Verbindungen:



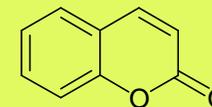
Pyrrolidin
aliphatischer Hetero-
cyclus



Nikotin
aromatisch-aliphatischer
Heterocyclus



Adenin
kondensierter
aromatischer Heterocyclus



Cumarin
Sauerstoffheterocyclus

Allgemeine Nomenklaturregeln

Es ist das Ziel der Nomenklatur, einer Verbindung, die durch eine Strukturformel gekennzeichnet ist, einen Namen eindeutig zuzuordnen und umgekehrt. Bei der Suche nach einem Namen für eine Substanz hat man bestimmte Regeln zu beachten.

Aufbauprinzip der allgemein verbindlichen **IUPAC- oder Genfer Nomenklatur**:

Jede Verbindung ist (in Gedanken) aus einem Stamm-Molekül (Stamm-System) aufgebaut, dessen Wasserstoffatome durch ein oder mehrere Substituenten ersetzt werden können. Das Stamm-Molekül liefert den Hauptbestandteil des systematischen Namens in Form der Endsilbe und ist vom Namen des zugrunde liegenden einfachen Kohlenwasserstoffes abgeleitet. Die Namen der Substituenten werden unter Berücksichtigung einer vorgegebenen Rangfolge (Priorität) als Vor-, Nach- oder Zwischensilben zu dem Namen des Stammsystems hinzugefügt.

Die Verwendung von Trivialnamen ist auch heute noch verbreitet (vor allem bei Naturstoffen), weil die systematischen Namen oft zu lang und daher meist zu unhandlich sind.

Stammsysteme

Stammsysteme sind u. a. die **acyclischen Kohlenwasserstoffe**, die gesättigt (Alkane) oder ungesättigt (Alkene, Alkine) sein können. Zur Nomenklatur bei Verzweigungen der Kohlenwasserstoffe s. Kap. 2. Weitere Stammsysteme sind die **cyclischen Kohlenwasserstoffe**. Auch hier gibt es gesättigte (Cycloalkane) und ungesättigte Systeme (Cycloalkene, Aromaten).

Das Ringgerüst ist entweder nur aus C-Atomen aufgebaut (*isocyclische* oder *carbocyclische* Kohlenwasserstoffe), oder es enthält auch andere Atome (*Heterocyclen*). Ringsysteme, deren Stammsystem oft mit Trivialnamen benannt ist, sind die *polycyclischen* Kohlenwasserstoffe (z.B. einfache kondensierte Polycyclen und Heterocyclen). Cyclische Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten werden entweder als kettensubstituierte Ringsysteme oder als ringsubstituierte Ketten betrachtet.

Substituierte Systeme

In substituierten Systemen werden die funktionellen Gruppen dazu benutzt, die Moleküle in verschiedene Verbindungsklassen einzuteilen. Sind mehrere Gruppen in einem Molekül vorhanden, z.B. bei Hydroxycarbonsäuren, dann wird **eine** funktionelle Gruppe als Hauptfunktion ausgewählt, und die restlichen werden in alphabetischer Reihenfolge in geeigneter Weise als Vorsilben hinzugefügt. Die Rangfolge der Substituenten ist verbindlich festgelegt.

Die wichtigsten funktionellen Gruppen in der organischen Chemie

(nach fallender Priorität)

Substanz-klasse	funktionelle Gruppe	Stammname = Endung	Name als Substituent
Kationen	—NR_3^{\oplus}	-onium	onio-
Carbonsäure	$\text{—C}(=\text{O})\text{OH}$	-säure	carbonsäure
Sulfonsäure	$\text{—SO}_3\text{H}$	-sulfonsäure	sulfo-
Carbonsäureester	$\text{—C}(=\text{O})\text{OR}$	-säureester (-at)	alkyl (aryl)-oxocarbonyl-
Carbonsäurechlorid	$\text{—C}(=\text{O})\text{Cl}$	-säurechlorid	chlorcarbonyl-
Carbonsäureamid	$\text{—C}(=\text{O})\text{NH}_2$	-säureamid	aminocarbonyl-
(Carbonsäure)-Nitril	$\text{—C}\equiv\text{N}$	-nitril	cyano-
Aldehyd	$\text{—C}(=\text{O})\text{H}$	-al	oxo-; formyl-
Keton	$\text{—C}(=\text{O})\text{R}$	-on	oxo-;
Alkohol	$\text{—CH}_2\text{—OH}$	-ol	hydroxy-
Amin	$\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	-amin	amino-
Kohlenwasserstoffe	$\text{—CH}_2\text{—H}$ —CH=CH_2 $\text{—C}\equiv\text{CH}$	-in, -en, -an	Alkynyl- Alkenyl- Alkyl-
Halogenverb. X = F, Cl, Br, I	—F —Cl —Br —I	kein Stammname kein Stammname kein Stammname kein Stammname	Fluor- Chlor- Brom- Iod-
Nitroverb.	—NO_2	kein Stammname	Nitro-
Azoverb.	—N=N-	kein Stammname	Azo-

Definition: Funktionelle Gruppen sind Molekülteile, die die charakteristische Reaktivität einer Verbindung bestimmen. Sie enthalten häufig Heteroatome

2. Alkane und Cycloalkane

2.1 Strukturen

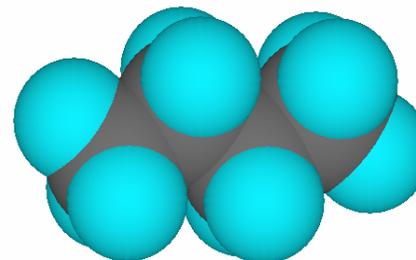
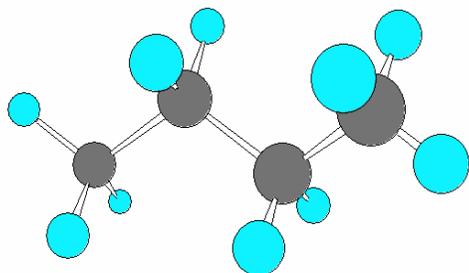
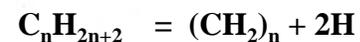


Tabelle 4. Homologe Reihe der Alkane

Summenformel	Formel	Name	Eigenschaften		Alkyl C_nH_{2n+1}	Anzahl der Strukturisomeren
			Fp. (in °C)	Kp. (in °C)		
CH ₄	CH ₄	Methan	-184	-164	Methyl	1
C ₂ H ₆	CH ₃ -CH ₃	Ethan	-171,4	-93	Ethyl	1
C ₃ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	Propan	-190	-45	Propyl	1
C ₄ H ₁₀	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	Butan	-135	-0,5	Butyl	2
C ₅ H ₁₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	Pentan	-130	+36	Pentyl (Amyl)	3
C ₆ H ₁₄	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	Hexan	-93,5	+68,7	Hexyl	5
C ₇ H ₁₆	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	Heptan	-90	+98,4	Heptyl	9
C ₈ H ₁₈	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	Octan	-57	+126	Octyl	18
C ₉ H ₂₀	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	Nonan	-53,9	+150,6	Nonyl	35
C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	Decan	-32	+173	Decyl	75
...						
C ₁₇ H ₃₆	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	Heptadecan	+22,5	+303	Heptadecyl	
C ₂₀ H ₄₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	Eicosan	+37	-	Eicosyl	366.319

allgemeine Summenformel:



Abkürzungen: Methyl = Me, Ethyl = Et, Propyl = Pr, Butyl = Bu

Hinweis: Diese Abkürzungen und auch andere nur verwenden, wenn keine Mißverständnisse auftreten können. So kann Me = Metall und Pr = Praseodym bedeuten.

Allgemeine Nomenklaturregeln

Es ist das Ziel der Nomenklatur, einer Verbindung, die durch eine Strukturformel gekennzeichnet ist, einen Namen eindeutig zuzuordnen und umgekehrt. Bei der Suche nach einem Namen für eine Substanz hat man bestimmte Regeln zu beachten.

Einteilungsprinzip der allgemein verbindlichen **IUPAC- oder Genfer Nomenklatur**:

Jede Verbindung ist (in Gedanken) aus einem Stamm-Molekül (Stamm-System) aufgebaut, dessen Wasserstoffatome durch ein oder mehrere Substituenten ersetzt werden können. Das Stamm-Molekül liefert den Hauptbestandteil des systematischen Namens in Form der Endsilbe und ist vom Namen des zugrunde liegenden einfachen Kohlenwasserstoffes abgeleitet. Die Namen der Substituenten werden unter Berücksichtigung einer vorgegebenen Rangfolge (Priorität) als Vor-, Nach- oder Zwischensilben zu dem Namen des Stammsystems hinzugefügt.

Die Verwendung von Trivialnamen ist auch heute noch verbreitet (vor allem bei Naturstoffen), weil die systematischen Namen oft zu lang und daher meist zu unhandlich sind.

Stammsysteme

Stammsysteme sind u. a. die **acyclischen Kohlenwasserstoffe**, die gesättigt (Alkane) oder ungesättigt (Alkene, Alkine) sein können. Zur Nomenklatur bei Verzweigungen der Kohlenwasserstoffe s. Kap. 2. Weitere Stammsysteme sind die **cyclischen Kohlenwasserstoffe**. Auch hier gibt es gesättigte (Cycloalkane) und ungesättigte Systeme (Cycloalkene, Aromaten).

Das Ringgerüst ist entweder nur aus C-Atomen aufgebaut (*isocyclische* oder *carbocyclische* Kohlenwasserstoffe), oder es enthält auch andere Atome (*Heterocyclen*). Ringsysteme, deren Stammsystem oft mit Trivialnamen benannt ist, sind die *polycyclischen* Kohlenwasserstoffe (z.B. einfache kondensierte Polycyclen und Heterocyclen). Cyclische Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten werden entweder als kettensubstituierte Ringsysteme oder als ringsubstituierte Ketten betrachtet.

Substituierte Systeme

In substituierten Systemen werden die funktionellen Gruppen dazu benutzt, die Moleküle in verschiedene Verbindungsklassen einzuteilen. Sind mehrere Gruppen in einem Molekül vorhanden, z.B. bei Hydroxycarbonsäuren, dann wird **eine** funktionelle Gruppe als Hauptfunktion ausgewählt, und die restlichen werden in alphabetischer Reihenfolge in geeigneter Weise als Vorsilben hinzugefügt. Die Rangfolge der Substituenten ist verbindlich festgelegt.

2. Alkane und Cycloalkane

2.1 Systematische Nomenklatur von Alkanen

(Regeln der IUPAC = International Union of Pure and Appplied Chemistry)

- 1) Acyclische gesättigte KW = Alkane werden mit der Endung **-an** und dem Stammnamen benannt.
- 2) Die längste fortlaufende C-Kette ergibt den Stammnamen (siehe Tabelle der n-Alkane)
- 3) Mit der Hauptkette verbundene Gruppen bezeichnet man als Substituenten. Die C-Atome der längsten Kette werden so durchnumeriert, dass die substituierten C-Atome, bzw. die Substituenten die niedrigst mögliche Zahl erhalten.
- 4) Mehrfach auftauchende Substituenten werden durch die Vorsilben Di-, Tri-, Tetra- etc. gekennzeichnet und so numeriert, daß der 1. Verzweigungspunkte eine möglichst niedrige Nummer erhält und die Anzahl der kleinen Nummern möglichst groß ist. Für komplexe Substituenten, d.h. solche mit zusammengesetztem Namen verwendet man die Präfixe Bis-, Tris-, Tetrakis-, Pentakis- etc.
- 5) Verschiedene Substituenten im Molekül werden in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt.
- 6) Verzweigte Reste werden analog als verzweigte Alkylreste bezeichnet. Alternativ können bis zu den isomeren Pentanen für die Reste Trivialnamen, wie Isopropyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, Isopentyl- und Neopentyl- verwendet werden.

Trivialnamen für zusammengesetzte Alkylgruppen:

Isopropyl oder i-Propyl	= $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	= 1-Methylethyl-Tertiärbutyl,
tert.-Butyl, t-Bu-	= $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	= 1,1-Dimethylethyl-
Isobutyl-	= $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	= 2-Methylpropyl-
sek.-Butyl	= $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$	= 1-Methylpropyl-

Zur allgemeinen Schreibweise der Nomenklatur:

Gemäß den Regeln der Nomenklatur soll man die Namen nicht unnötig trennen; Ziffern und Präfixe z.B. i- oder t- werden aber mit Bindestrich abgetrennt. Der 1. Buchstabe des Substituenten wird groß geschrieben, alle anderen klein.

2. Alkane und Cycloalkane

2.2 Strukturen der Cycloalkane



Cyclopropan
Sdp. -32,7°C



Cyclobutan
Sdp. 12°C



Cyclopentan
Sdp. 49,3°C



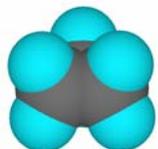
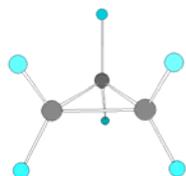
Cyclohexan
Sdp. 80,7°C



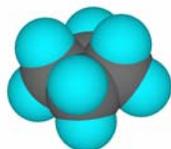
Cycloheptan
Sdp. 118,5°C



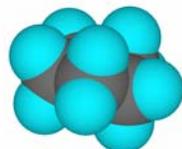
Cyclooctan
Sdp. 149°C



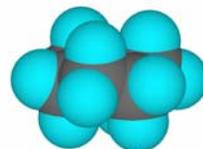
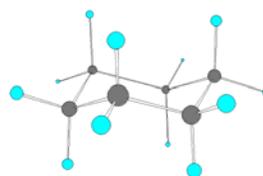
60° Winkel gegen
sp³-Winkel 109°
⇒ **hohe Winkelspannung**
C-H-Bindungen stehen
ekliptisch
⇒ **Pitzerspannung**
sehr hohe Ringspannung
sehr hohe Reaktivität



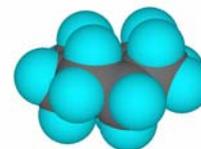
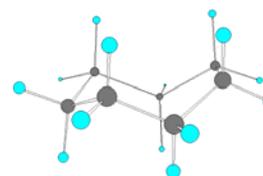
90° Winkel gegen
sp³-Winkel 109°
⇒ **Winkelspannung**
C-H-Bindungen stehen
ekliptisch im planaren
Ring
⇒ **Pitzerspannung**
Ring nicht planar
hohe Ringspannung
hohe Reaktivität



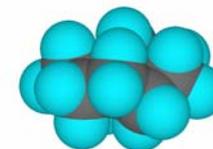
108° Winkel gegen
sp³-Winkel 109°
⇒ **keine Winkelspannung**
C-H-Bindungen stehen
ekliptisch im planaren Ring
⇒ **Pitzerspannung**
Ring nicht planar
geringe Ringspannung
geringe Reaktivität



120° Winkel gegen
sp³-Winkel 109°
sowohl **Winkelspannung**,
als auch **Pitzerspannung**
kann durch Wellung des
Rings vermieden werden
keine Ringspannung
sehr geringe Reaktivität



128° Winkel gegen
sp³-Winkel 109°
sowohl **Winkelspannung**,
als auch **Pitzerspannung**
kann durch Wellung des
Rings nicht völlig vermie-
den werden.
geringe Ringspannung
geringe Reaktivität



135° Winkel gegen
sp³-Winkel 109°
sowohl **Winkelspannung**,
als auch **Pitzerspannung**
kann durch Wellung des
Rings nicht völlig vermie-
den werden.
Ringspannung
geringe Reaktivität

2. Alkane und Cycloalkane

2.2 Ringspannung der Cycloalkane

Cycloalkan	Ringspannungs-energie [kJ/mol]	Spannungsenergie /CH ₂ [KJ/mol]
C3: Cyclopropan	+118	+39,3
C4: Cyclobutan	+115	+28,8
C5: Cyclopentan	+31	+6,2
C6: Cyclohexan	+6	+1
C7: Cycloheptan	+33	+4,7
C9: Cyclononan	+62	+6
C17: Cycloheptadecan	+2	+0,2

2. Alkane und Cycloalkane

2.2 Strukturen der Cycloalkane

Nomenklatur:

Cycloalkane benutzen den gleichen Stammnamen wie Alkane mit der Vorsilbe "Cyclo". Die Substituenten werden wie bei den Alkanen benannt, Die Numerierung beginnt beim Substituenten der höchsten Priorität.



2. Alkane und Cycloalkane

2.2 Strukturen der Cycloalkane

Nomenklatur polycyclischer Systeme

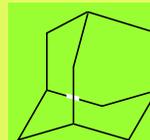
Nomenklatur bicyclischer Ringsysteme:

- 1) Nomenklatur wie bei einfachen Ringsystemen; Präfix Bicyclo-, wird vorangestellt.
- 2) Brückenkopfatom werden festgelegt
- 3) Brückengröße wird durch die Zahl der Atome zwischen den Brückenköpfen festgelegt und in eckiger Klammer in der Reihenfolge fallender Größe angegeben.
- 4) Nummerierung beginnt am Brückenkopf und läuft über die längste Brücke zum nächsten Brückenkopf



Pinan

= 2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]heptan



Adamantan

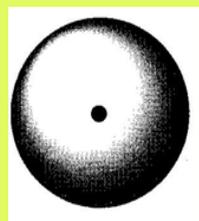
= Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan

Nomenklatur polycyclischer Ringsysteme:

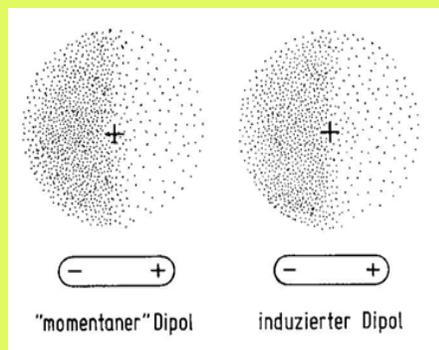
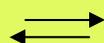
- 5) Man verwendet die Präfixe Tricyclo-, Tetracyclo-, Pentacyclo- etc.
- 6) Zahl der Ringe ist die Anzahl der Schnitte zum offenkettigen System
- 7) Durch den 1. Schnitt trennt man die kleinste Brücke (Nebenbrücke) bis zum Bicyclus und benennt diesen wie oben beschrieben
- 8) Die Brückengröße der Nebenbrücke wird, wie bei Bicyclen angegeben, die Lage der Nebenbrücke wird durch hochgestellte Ziffern gekennzeichnet.

2.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Alkanen

London-Dispersionskräfte



unpolar



Durch Elektronenfluktuationen kommt es auch in unpolaren Atomen oder Molekülen kurzfristig zur Ausbildung von Dipolen. Diese induzieren weitere Dipole in Nachbarmolekülen. London-Dispersionskräfte sind schwach und nehmen sehr schnell mit der Entfernung ab.

Die Stärke von London-Dispersionskräften hängt ab

- 1) von der Polarisierbarkeit der Moleküle
- 2) der Oberfläche der Moleküle

Siedepunkte von binären Wasserstoffverbindungen

Verb. 2. Periode	Sdp. [°C]	Verb. 3. Periode	Sdp. [°C]	Verb. 4. Periode	Sdp. [°C]
HF (20)	20	HCl (36)	-85	HBr (81)	-67
H ₂ O (18)	100	H ₂ S (34)	-60		
NH ₃ (17)	-33	PH ₃ (34)	-88		
CH ₄ (18)	-161	SiH ₄ (32)	-112		

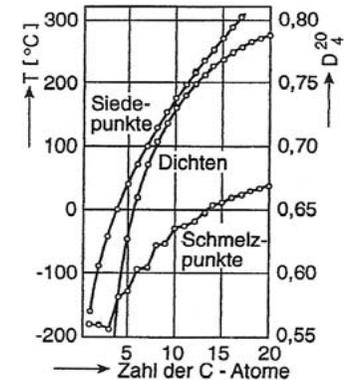
2.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Alkanen

Tabelle 4. Homologe Reihe der Alkane

Summenformel	Formel	Name	Eigenschaften		Alkyl C_nH_{2n+1}
			Fp. (in °C)	Kp. (in °C)	
CH ₄	CH ₄	Methan	-184	-164	Methyl
C ₂ H ₆	CH ₃ -CH ₃	Ethan	-171,4	-93	Ethyl
C ₃ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	Propan	-190	-45	Propyl
C ₄ H ₁₀	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	Butan	-135	-0,5	Butyl
C ₅ H ₁₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	Pentan	-130	+36	Pentyl (Amyl)
C ₆ H ₁₄	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	Hexan	-93,5	+68,7	Hexyl
C ₇ H ₁₆	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	Heptan	-90	+98,4	Heptyl
C ₈ H ₁₈	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	Octan	-57	+126	Octyl
C ₉ H ₂₀	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	Nonan	-53,9	+150,6	Nonyl
C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	Decan	-32	+173	Decyl
⋮					
C ₁₇ H ₃₆	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	Heptadecan	+22,5	+303	Heptadecyl
C ₂₀ H ₄₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	Eicosan	+37	-	Eicosyl

Abkürzungen: Methyl = Me, Ethyl = Et, Propyl = Pr, Butyl = Bu

Hinweis: Diese Abkürzungen und auch andere nur verwenden, wenn keine Mißverständnisse auftreten können. So kann Me = Metall und Pr = Praseodym bedeuten.



Schmelzpunkte, Siedepunkte und Dichten der n-Alkane

2.4 Isomerieformen der Alkane und Cycloalkane

- **Isomere:** lassen sich **bei gleicher Summenformel** nicht zur Deckung bringen; sie sind nicht identisch.
- **Konstitutionsisomere:** Besitzen gleiche Summenformeln, aber unterschiedliche Verknüpfung der Atome und lassen sich deshalb nicht zur Deckung bringen; sie sind nicht identisch
- **Stereoisomere:** lassen sich trotz gleicher Summenformel und gleicher Konstitution (gleiche Atomverknüpfung) nicht zur Deckung bringen; sie haben trotz gleicher Atomverknüpfungen unterschiedliche räumliche Anordnung der Atome; sie sind nicht identisch.

Man unterscheidet bei **Stereoisomeren** die folgenden Begriffspaare:

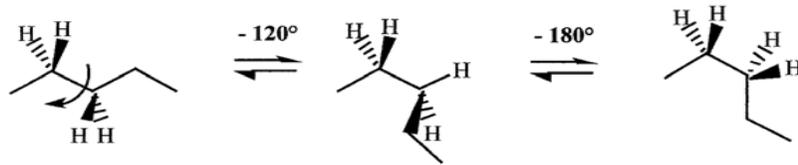
- **Konformationsisomere:** ineinander überführbar durch Drehung um Einfachbindungen
- **Konfigurationsisomere:** ineinander überführbar durch Bindungsbruch von Einfach- und/oder Mehrfachbindungen

unabhängig davon:

- **Enantiomere:** Isomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten
- **Diastereomere:** Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten (siehe Kapitel 5: Stereoisomere und Chiralität)

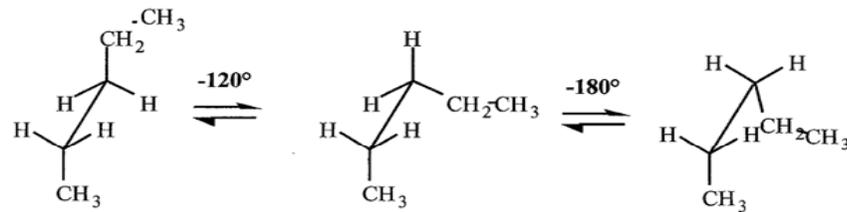
2.4.1 Stereoformeln /-projektionen für Konformationen

Keil/Strich-Projektion

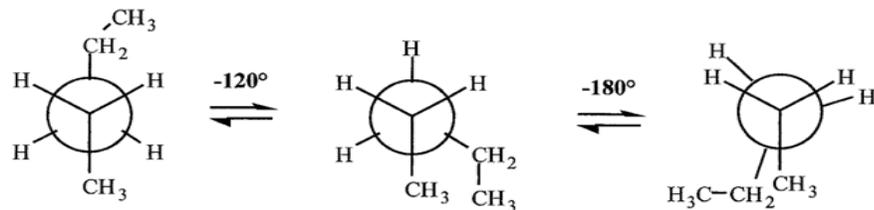


nicht identisch \Rightarrow verschiedene Konformationen

Sägebock-Projektion



Newman-Projektion



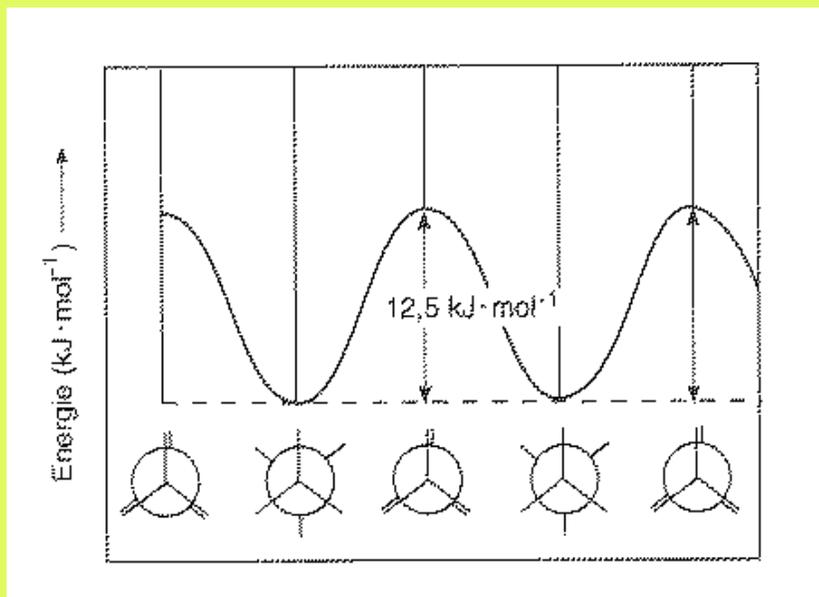
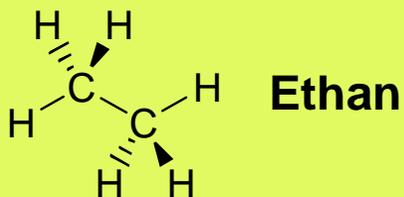
gestaffelte Anordnung
"staggered Konformation"

ekliptische Anordnung
"eclipsed Konformation"

Zur Darstellung von Konformationen benutzt man am besten die „Newman-“ oder die „Sägebockprojektion“.

2. Alkane und Cycloalkane

2.4.1 Konformationen der Alkane



Unter den unendlich vielen Konformationen des Ethans gibt es zwei, die besonders ausgezeichnet sind:

die **ecliptische Form** entspricht einem Energiemaximum, die **gestaffelte** einem Energieminimum (= Konformer) auf der Potentialkurve. Bei der ecliptischen Form ist die Pitzerspannung maximal.

Energieminima auf der Potentialkurve sind im Prinzip isolierbare **Zwischenstufen** (hier **Konformere**)
Energiemaxima auf der Potentialkurve sind prinzipiell nicht isolierbare **Übergangszustände**.

2. Alkane und Cycloalkane

2.4.1 Konformationen der Alkane

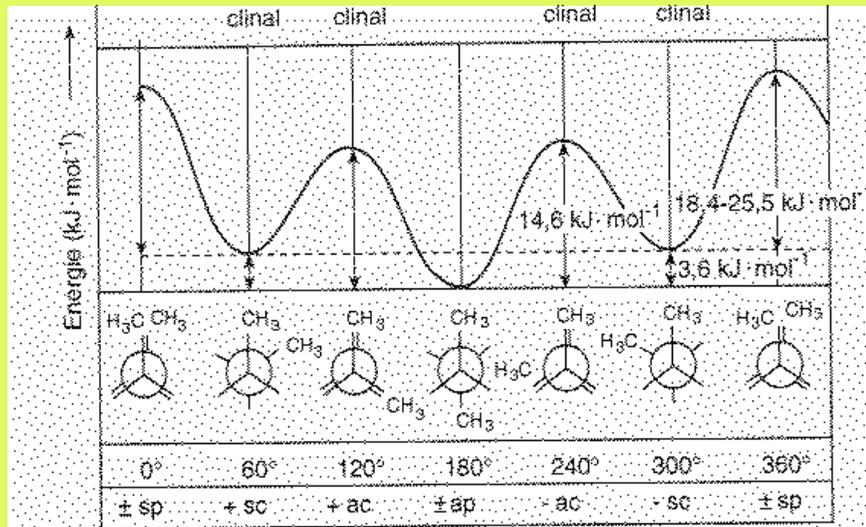
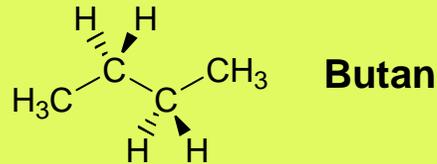


Abb. 24. Potentielle Energie der Konformationen des Butans

Man unterscheidet die folgenden Konformationen:
 0° = synperiplanar; 60° = + synclinal (gauche);
 120° = + anticlinal; 180° = antiperiplanar;
 240° = - anticlinal; 300° = - synclinal (gauche);
 360° = synperiplanar

syn: große Substituenten stehen auf der gleichen Seite

anti: große Substituenten stehen gegeneinander

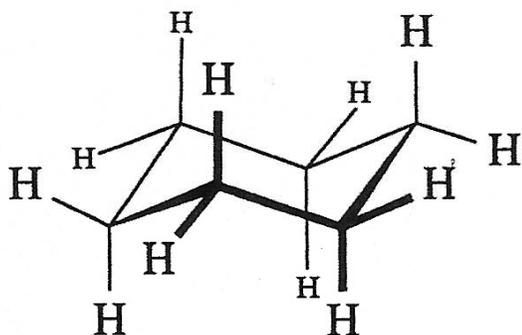
periplanar: 2 großen Substituenten liegen in einer Ebene.

clinal: 2 große Substituenten stehen zueinander gewinkelt.

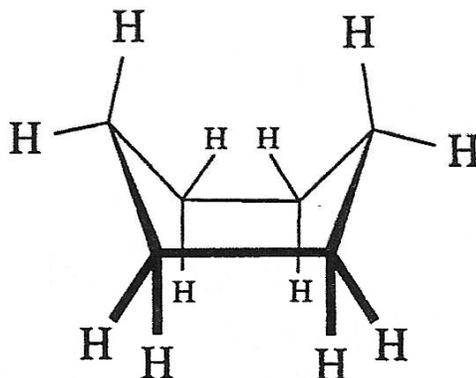
2. Alkane und Cycloalkane

2.4.2 Konformationen des Cyclohexans

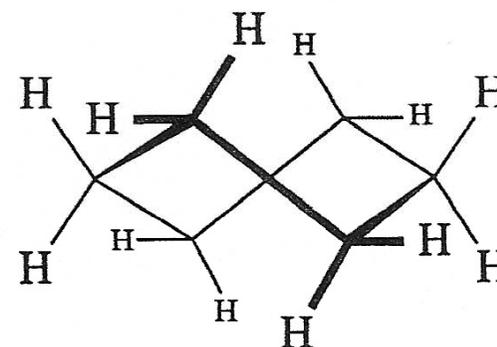
Konformationen des Cyclohexans



Sessel-Konformation
(tiefstes Energieminimum)



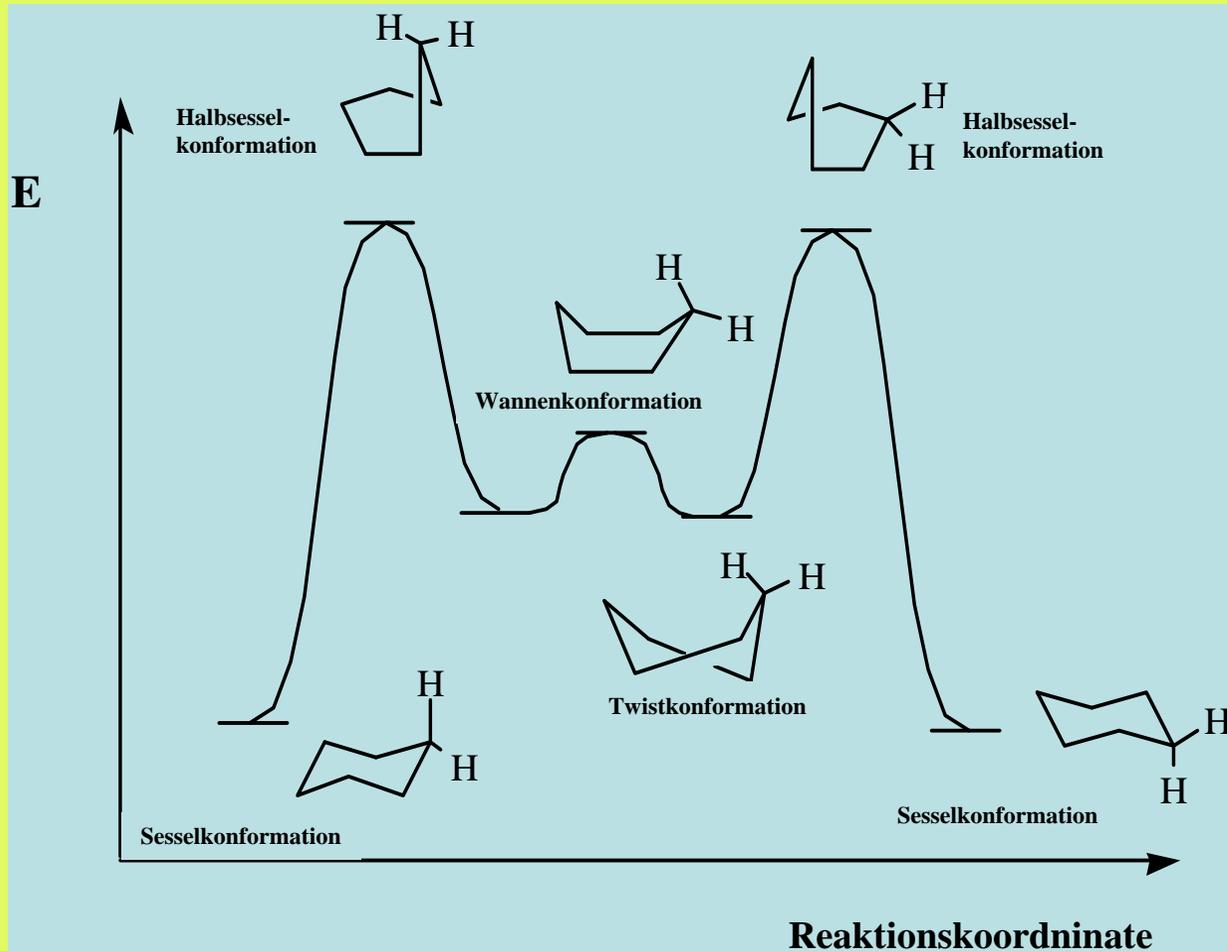
Boot-Konformation
(Wannen-Konformation)
(Energimaximum)



Twistboot-Konformation
(Energieminimum)

2. Alkane und Cycloalkane

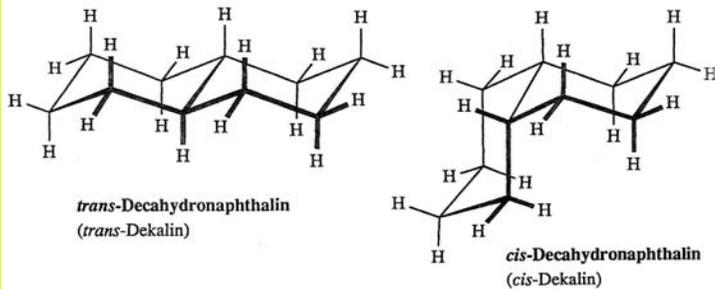
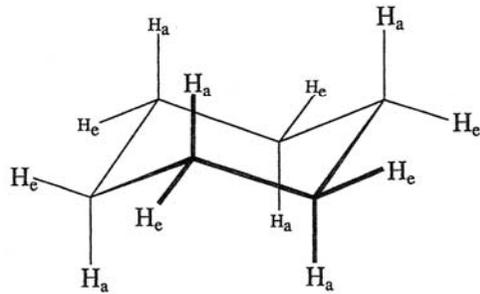
2.4.2 Konformationen des Cyclohexans



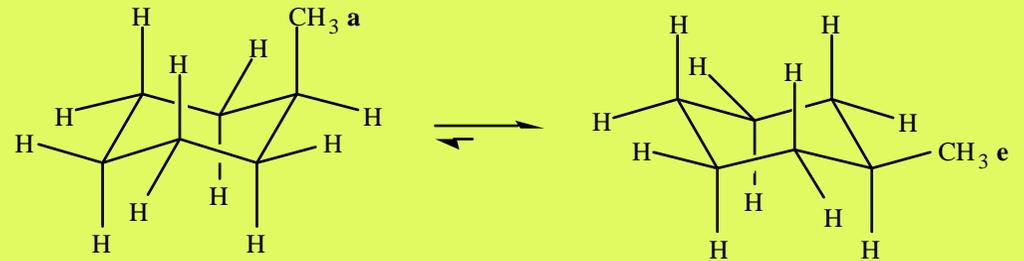
2. Alkane und Cycloalkane

2.4.2 Konformationen substituierter Cyclohexane

4.6
 Axiale (H_a) und äquatoriale Stellung (H_e)
 der Wasserstoffatome an Cyclohexanringen
 in der Sesselkonformation



Methylcyclohexan

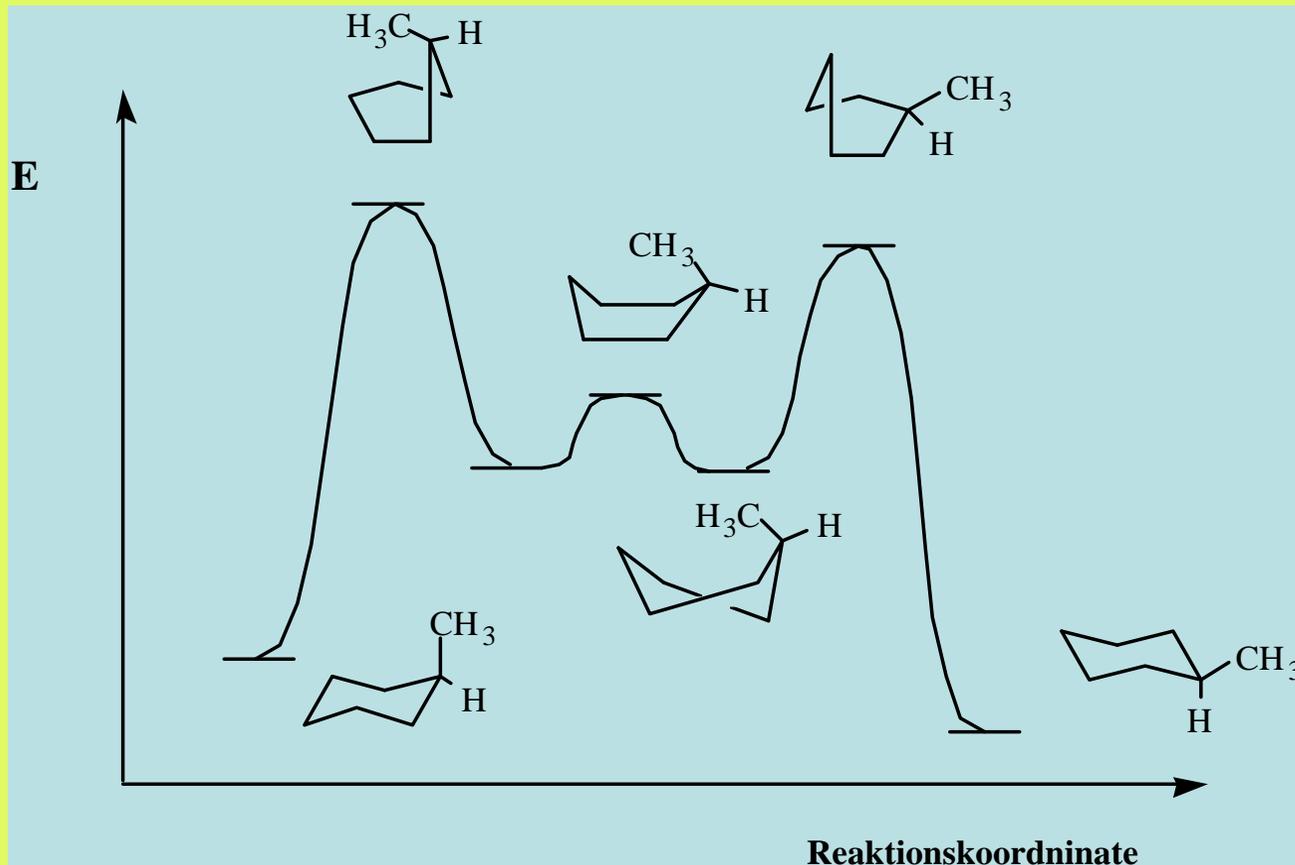


Bei substituierten Cyclohexanen kann es zwei Sessel-
 formen mit unterschiedlicher Energie geben.
 (a = axiale, e = äquatoriale Stellung)

Die Sesselform ist am stabilsten, bei der der größte
 Substituent in äquatorialer Position steht.

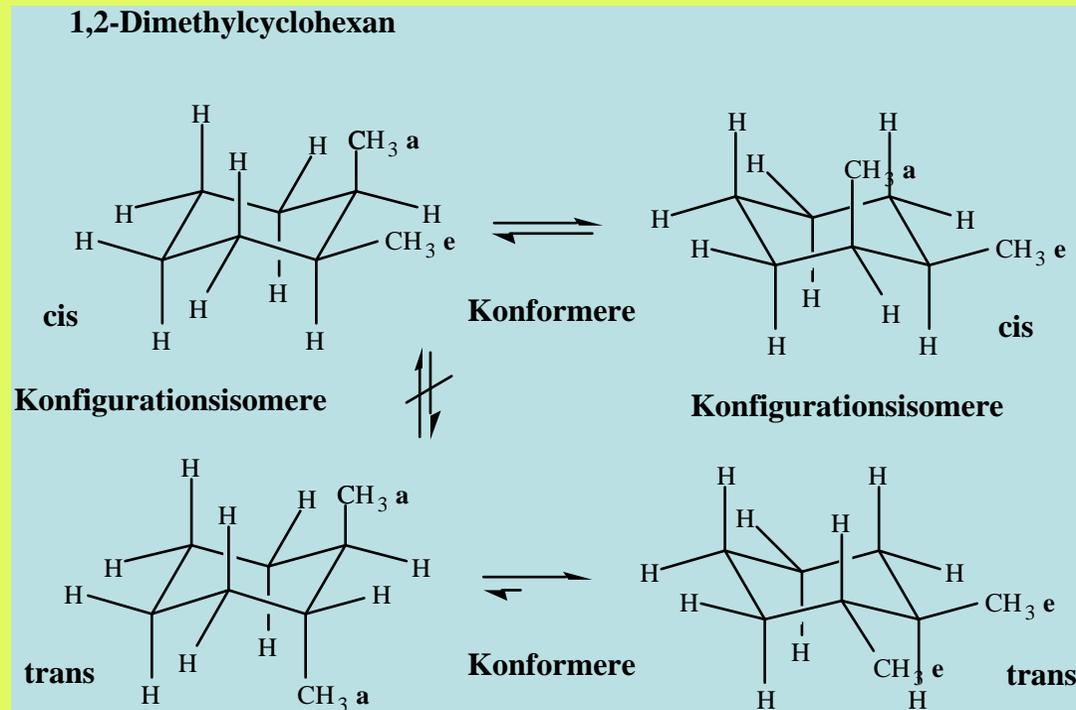
2. Alkane und Cycloalkane

2.4.2 Konformationen substituierter Cyclohexane



2. Alkane und Cycloalkane

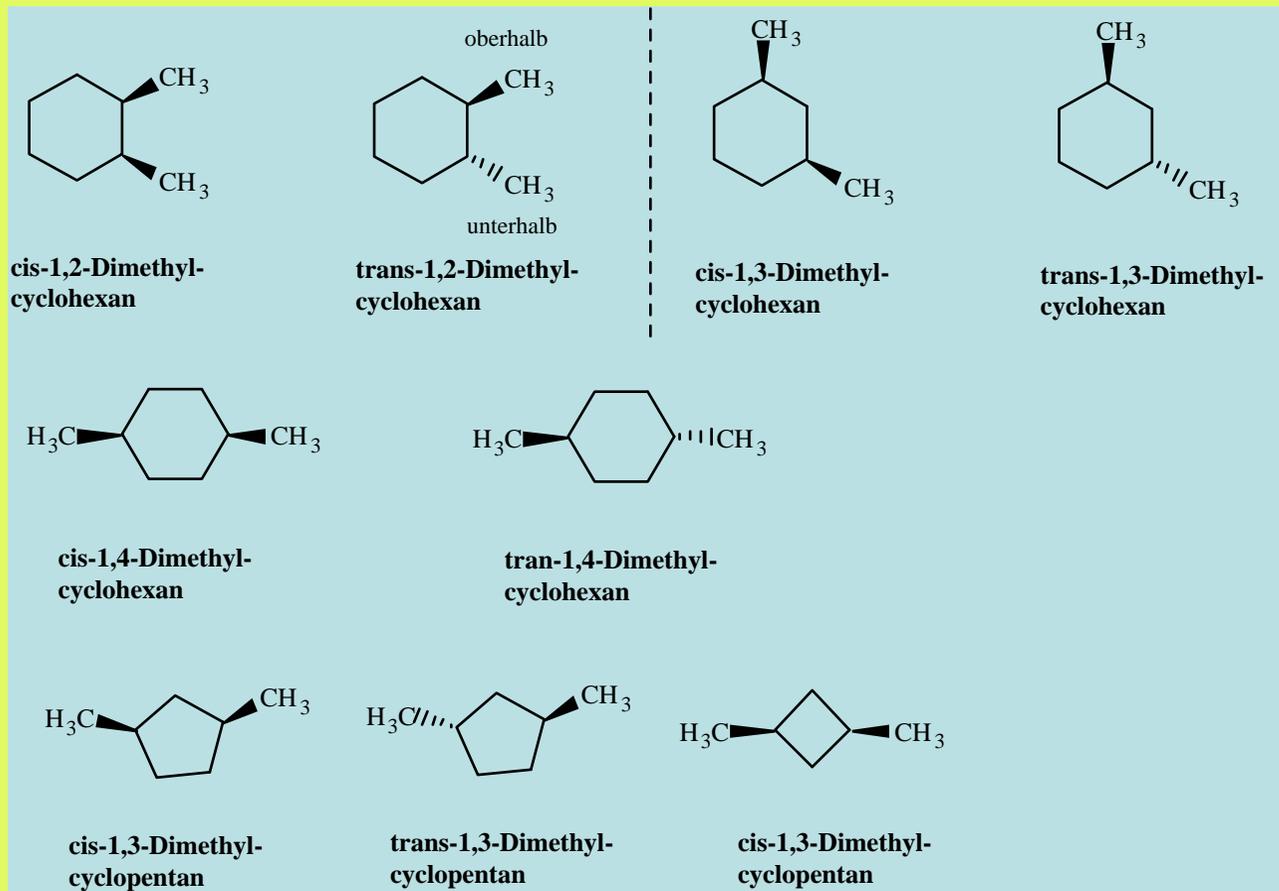
2.4.3 Konfigurationsisomere substituierter Cyclohexane



Definition: Konfigurationsisomere = Stereoisomere, die sich nur durch C-C- oder C=C-Bindungsbruch ineinander überführen lassen
hier: **cis/trans-Isomere**

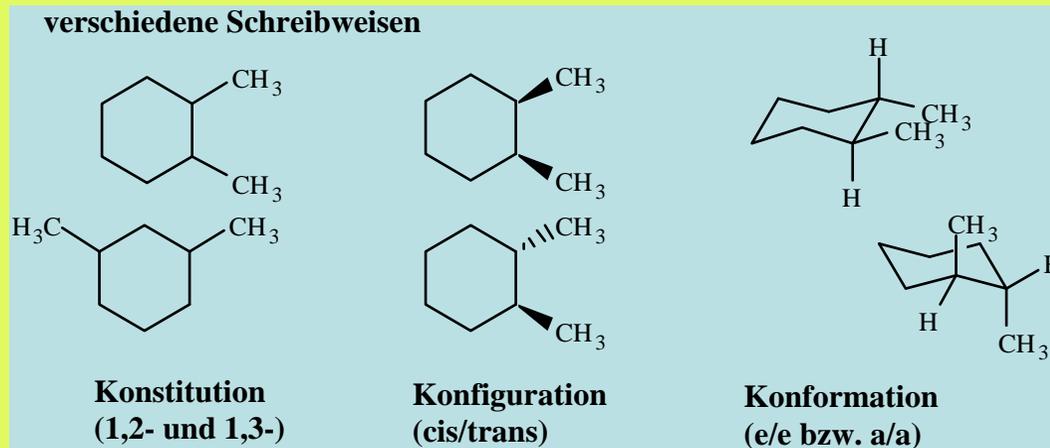
2. Alkane und Cycloalkane

2.4.3 Konfigurationsisomere substituierter Cyclohexane Alternative Darstellung von cis/trans-Isomeren an Cycloalkanen



2. Alkane und Cycloalkane

2.4.4 Isomere von Cycloalkanen: Schreibweisen



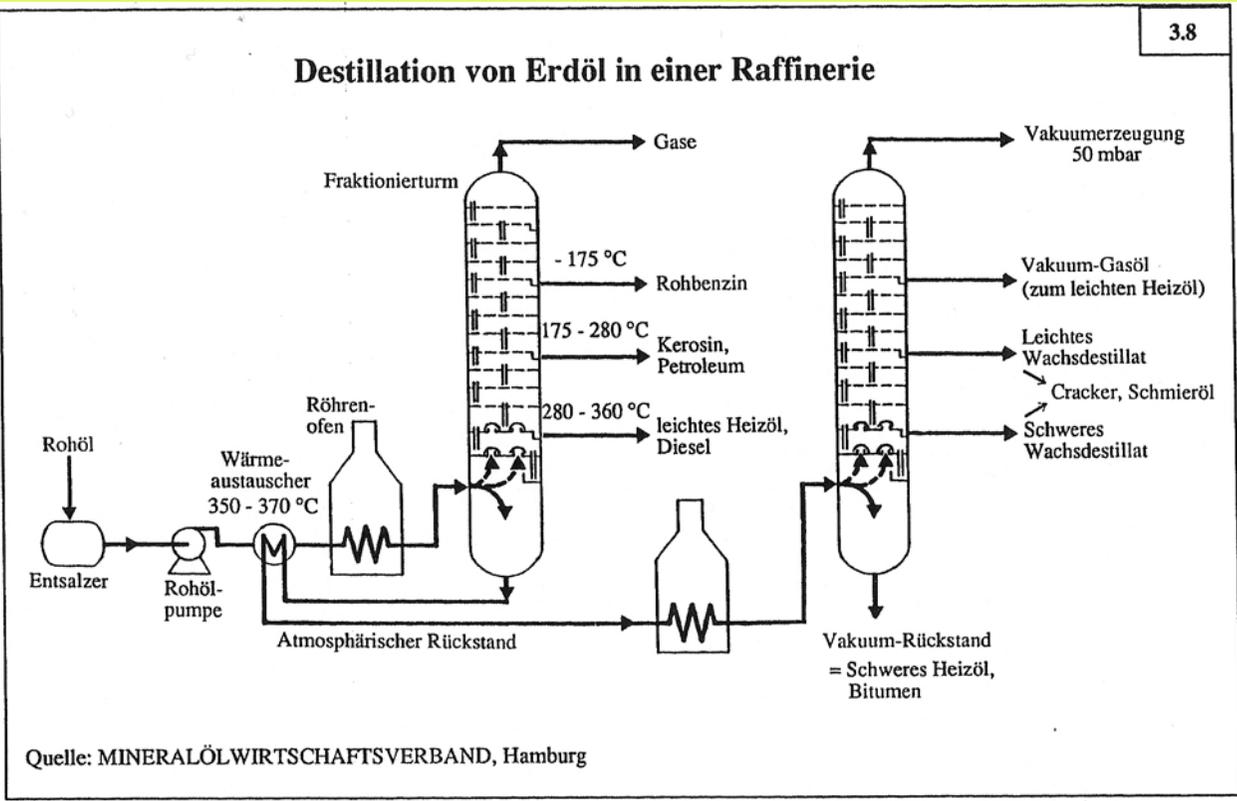
Konstitutionen: in flacher Schreibweise; **Konfigurationen:** in flacher Schreibweise mit Keil-/Strichanordnung der Substituenten; **Konformationen:** in Sägebockschreibweise

2. Alkane und Cycloalkane

2.5 Gewinnung von Alkanen

Zusammensetzung von Erdgas		
(schwankt je nach Herkunft)		
		[Vol %]
Methan	CH ₄	50 - 80
Ethan	C ₂ H ₆	1 - 20
Propan	C ₃ H ₈	0 - 12
Butan	C ₄ H ₁₀	0 - 4
C ₅ -Alkane und höhere		0 - 1
Kohlendioxid	CO ₂	1 - 10
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	0 - 6
Stickstoff	N ₂	1 - 12
Helium	He	0 - 7

Zusammensetzung von Erdöl		
	[Gew %]	Element
Alkane	83 - 87	C
Cycloalkane (Naphthene)	11 - 15	H
aromatische Kohlenwasserstoffe		
Spuren Alkene		
Schwefelverbindungen	0.1 - 10	S
	Spuren	N
	Spuren	O
	Spuren	Metalle



Quelle: H. Quast, Vorlesung Experimentalchemie II

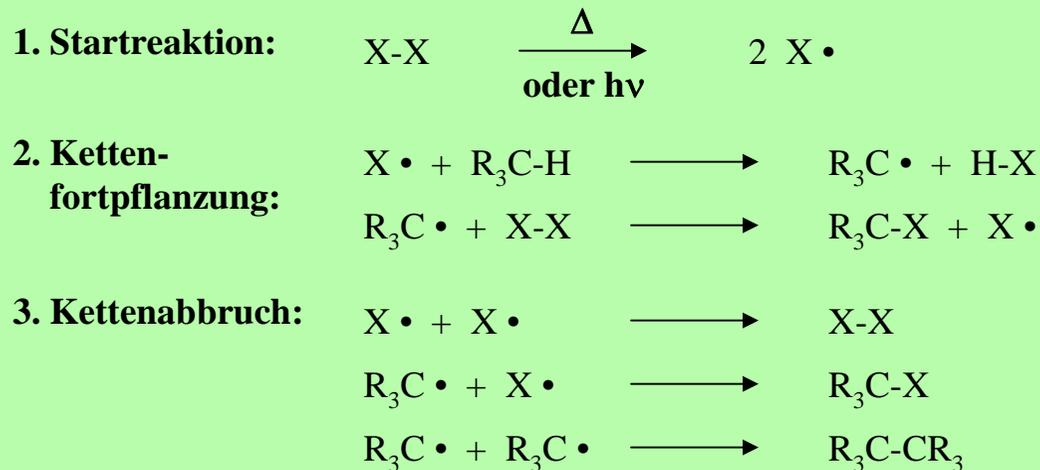
2. Alkane und Cycloalkane

2.6 Radikalische Substitution (S_R)

Halogenierung von Methan:



Radikalkettenmechanismus:



ΔG [kJ/mol]

X =	F	Cl	Br	I
	+155	+243	+193	+151
	-125	+8	+75	+142
	-306	-113	-105	-88
Σ	-431	-105	-30	+54

Fluor ist zu reaktiv, Rkt. führt zur C-C-Bindungsspaltung

Iod ist zu wenig reaktiv; GG liegt auf Eduktseite

Man beachte: Reaktionsschritte, bei denen sich H• Radikale bilden sind unwahrscheinlich, da H• zu energiereich; Alle Radikale sind in der Reaktionsmischung nur in sehr geringer Konzentration vorhanden; Reaktionen zwischen Radikalen (= Rekombinationen) sind unwahrscheinlich und treten erst am Schluß der Reaktion auf, wenn das Halogen abreagiert ist.

2. Alkane und Cycloalkane

2.6 Radikalische Substitution (S_R)

Merke: Die Reaktivität der radikalischen Substitution wird durch die Aktivierungsenergien des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts (hier die Alkyldradikalbildung!) bestimmt; die Aktivierungsenergien sind aus den Stabilitäten der gebildeten Alkyldradikale abschätzbar!

Reaktivität der Alkyl-H Bindung:

Stabilität

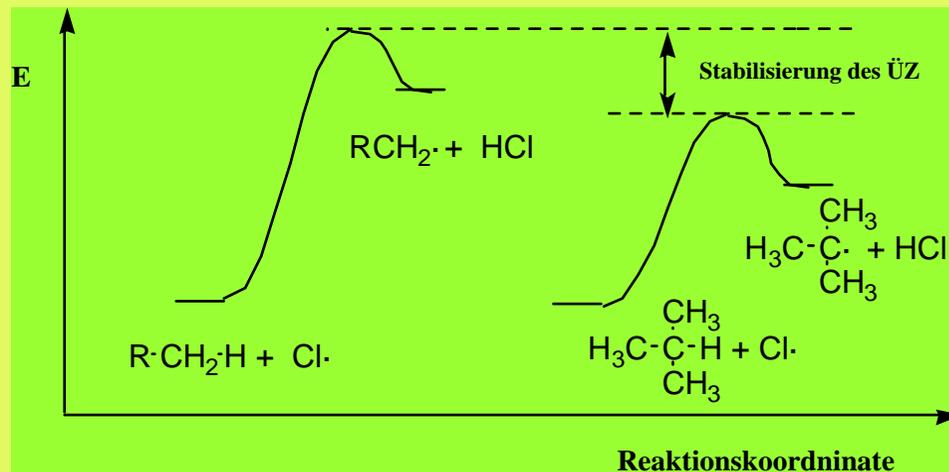


Dissoziationsenergie



Methyl prim. sek. tert.

Reaktivität: nimmt zu: \longrightarrow

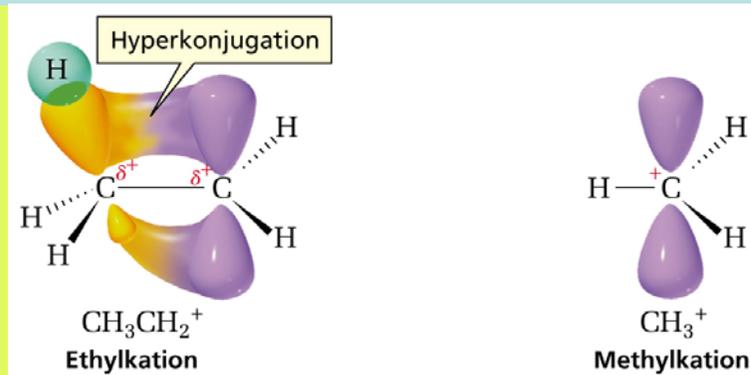
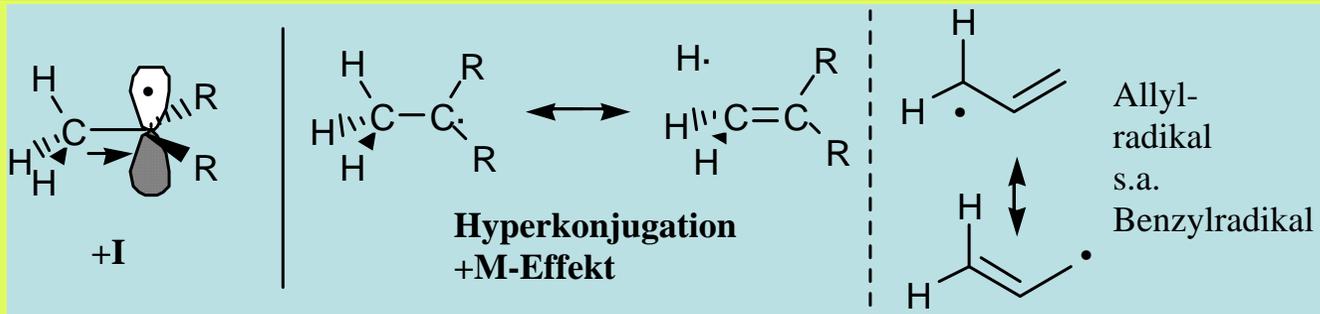


2. Alkane und Cycloalkane

2.6 Radikalische Substitution (S_R)

Alkyldradikale haben am Radikalzentrum ein Elektronendefizit. Dieses kann durch Donorsubstituenten teilweise aufgefüllt werden. Das Radikal wird dadurch stabilisiert!

z.B. durch Alkylgruppen, -OR, -NR₂, -CH=CH₂ etc.

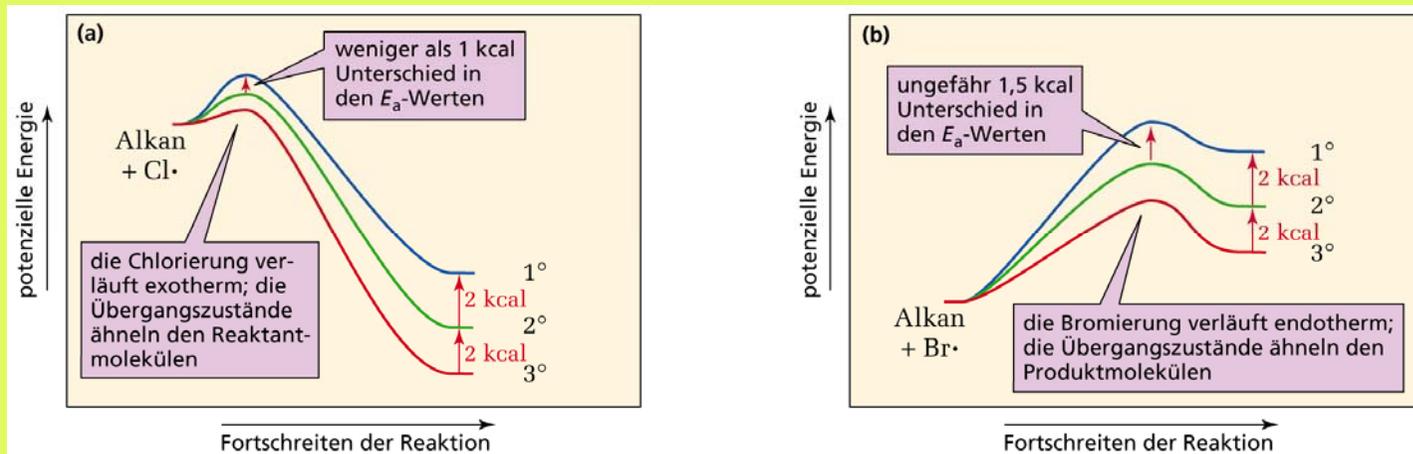


2. Alkane und Cycloalkane

2.6 Radikalische Substitution (S_R)

Reaktivitäts-/Selektivitätsregel:

Hohe Reaktivität eines Reagenzes bedingt niedrige Selektivität, d.h. geringe Unterscheidungsmöglichkeit zwischen verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten und umgekehrt



Die Aktivierungsenergien unterscheiden sich weniger bei der Reaktion mit dem reaktiven Chlorradikal als bei der Reaktion mit dem unreaktiveren Bromradikal.

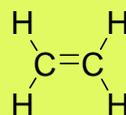
3. Alkene und Alkine

3.1 Strukturen

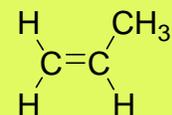
Alkene = Olefine

= ungesättigte Kohlenwasserstoffe

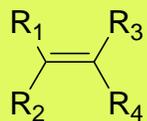
Allgemeine Summenformel:



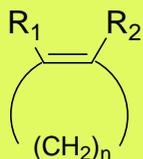
Ethen (Ethylen)



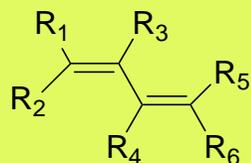
Propen (Propylen)



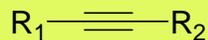
Alken



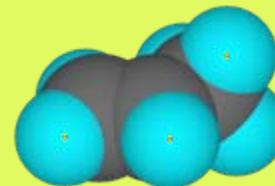
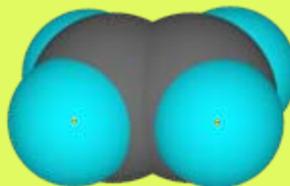
Cycloalken



Dien



Alkin



3. Alkene und Alkine

3.1 Nomenklatur der Alkene

Nomenklatureregeln wie bei den Alkanen:

Verwendung der Endsilbe -en;

Es wird derselbe **Stammname**, wie bei den Alkanen benutzt (siehe dort!)

es sind aber auch Trivialnamen für die niederen Homologen gebräuchlich!

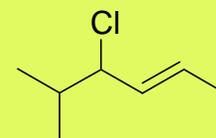
⇒ Ethen (Ethylen); Propen (Propylen), Buten (Butylen)

Penten, Hexen, Hepten etc.

Verzweigte Alkene:

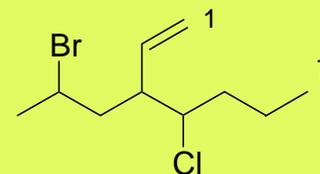
Es wird die längste Kette mit beiden C-Atomen der Doppelbindung als Stammname verwendet!

Bei der Numerierung hat die Lage der Doppelbindung Vorrang vor niederwertigeren Substituenten (siehe Tabelle: Funktionelle Gruppen), erst dann wird die Lage der Substituenten berücksichtigt.



4-Chlor-5-methyl-2-hexen

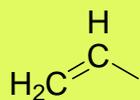
nicht 3-Chlor-2-methyl-4-hexen



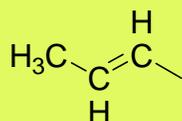
4-Chlor-3-(2-bromopropyl)-2-hepten

nicht 2-Brom-5-chlor-4-ethenyl-octan

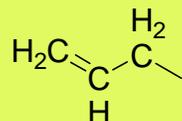
Alkengruppen als Substituenten



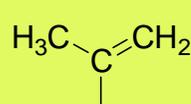
Ethenyl-, Vinyl



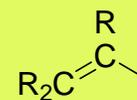
1-Propenyl



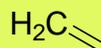
3-Propenyl



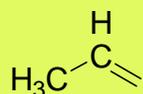
1-Methylethenyl
= i-Propenyl



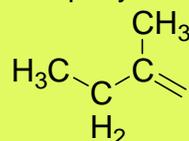
allgemein:
Alkenyl



Methylen, Methyliden



Ethyliden



1-Methylpropyliden



allgemein:
Alkyliden

3. Alkene und Alkine

3.1 Nomenklatur der Alkene und Alkine

Cycloalkene:

Verwendung der Vorsilbe Cyclo- und der Endsilbe -en

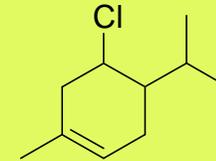
Es wird derselbe **Stammmname**, wie bei den Cycloalkanen benutzt (siehe dort!)

⇒ Cyclopropen, Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen;

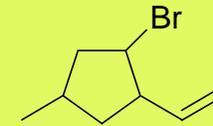
Im Ring hat die Doppelbindung, wie bei den offenkettigen Alkenen

Vorrang vor niederwertigeren Substituenten;

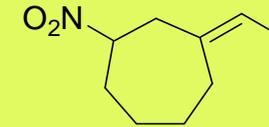
In der Seitenkette werden Alkengruppen wie normale Alkylsubstituenten behandelt.



5-Chlor-1-methyl-
4-i-propylcyclohexen



1-Brom-2-ethenyl-
4-methylcyclopentan



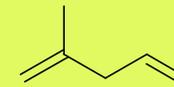
1-Ethyliden-3-nitro-
cycloheptan

mehrfach ungesättigte Alkene: Diene, Triene, Alkine

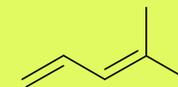
Verwendung der Endsilbe -dien, trien, tetraen, -in etc.

Verbindungen mit Doppel- und Dreifachbindungen werden mit der Endsilbe -enin bezeichnet;

Wenn die Doppel- und Dreifachbindung gleich weit vom Kettenende entfernt sind, erhält die Doppelbindung die niedrigere Nummer.



2-Methyl-1,4-
pentadien



4-Methyl-1,3-
pentadien



2-Hexen-4-in

3. Alkene und Alkine

3.2 Molekülbau der Alkene I

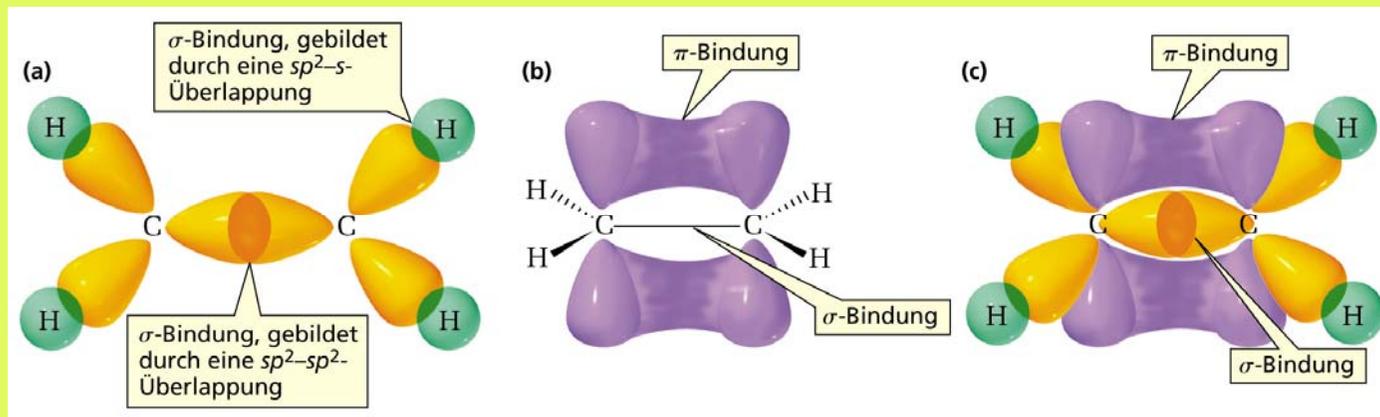


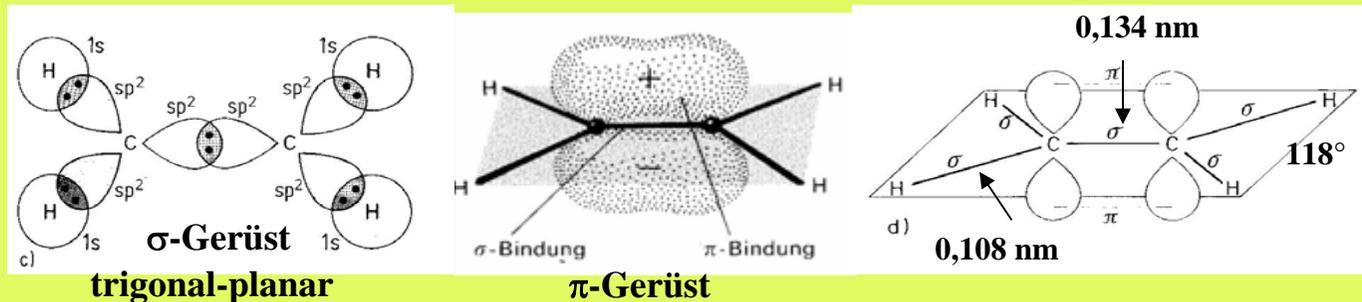
Abbildung 3.2: (a) Eine C—C-Bindung im Ethenmolekül ist eine σ -Bindung, die durch sp^2-sp^2 -Überlappung entsteht. Die C—H-Bindungen entstehen durch sp^2-s -Überlappung.

(b) Die zweite C—C-Bindung ist eine π -Bindung durch seitliche Überlappung eines p -Orbitals des einen C-Atoms mit einem p -Orbital des anderen C-Atoms.

(c) Ober- und unterhalb der Ebene der beiden Kohlenstoff- und der vier Wasserstoffatome kommt es zu einer Konzentrierung von Elektronendichte.

3. Alkene und Alkine

3.2 Molekülbau der Alkene II



Charakteristika:

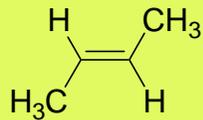
- 1) Höhere C-C-Bindungsordnung als bei Alkanen:
 \Rightarrow kürzere Bindungen: 0,134 nm gegen 0,154 nm;
 stärkere Bindungen: 682 KJ/mol (163 Kcal/mol) gegen 376 KJ/mol (90 Kcal/mol)
- 2) sp^2 - σ -Bindungen besitzen größeren s-Charakter als sp^3 - σ -Bindungen:
 \Rightarrow Bindungsverkürzung und -verstärkung auch der =C-H-Bindungen
aber =C-H-Bindungen sind saurer als -C-H, da sie polarer sind.
- 3) π -Bindung fixiert die Lage der CH_2 -Fragmente:
 \Rightarrow keine freie Drehbarkeit um die C=C-Bindung möglich; **die Konformation ist fixiert!**

3. Alkene und Alkine

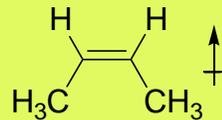
3.3 Geometrische Isomerie (Konfigurationen) bei Alkenen

Cis-trans-Isomerie bei Alkenen:

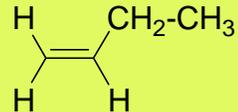
Aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit um die C-C-Doppelbindung können ebenso wie bei Cycloalkanen geometrische Isomere (cis-/trans-) auftreten. Da diese Stereoisomeren nicht durch einfache Drehung um die Doppelbindung ineinander überführt werden können, handelt es sich um „**Konfigurationsisomere**“



trans-2-Buten
unpolar



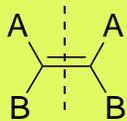
cis-2-Buten
schwach polar



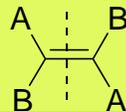
1-Buten bildet keine
cis-trans-Isomere

Voraussetzung für geometrische Isomerie bei Alkenen:

Auf jeder Seite der Doppelbindung müssen zwei unterschiedliche Substituenten stehen!



auf jeder Seite 2 unterschiedliche
Substituenten



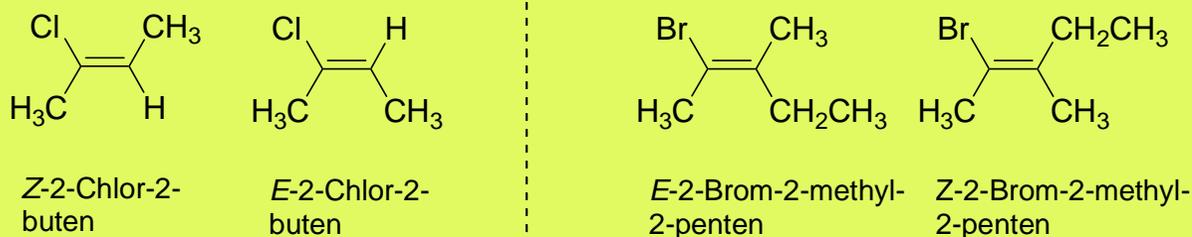
auf der linken Seite 2 gleiche
Substituenten, keine geometrischen
Isomeren möglich!

3. Alkene und Alkine

3.3 Geometrische Isomerie bei Alkenen

E/Z-Nomenklatur:

Bei 1,2-disubstituierten Alkenen kann die Bezeichnung *cis*- oder *trans*- auf die Stellung der beiden H-Atome bezogen werden, bei mehr als zweifach substituierten Alkenen ist die *cis*-/*trans*-Isomerie nicht mehr eindeutig! Man verwendet statt dessen die E-/Z-Nomenklatur!



Regeln für E/Z-Nomenklatur:

- 1) Man bestimme eine Prioritätsreihenfolge der Substituenten für jede Seite (links/rechts) der Doppelbindung (nach Cahn-Ingold und Prelog)
- 2) Rangfolge: direkt gebundenes Atom mit höherer Ordnungszahl hat höhere Priorität, bei gleichen Atomen prüft man die nächste Sphäre
- 3) Stehen die Substituenten mit höherer Priorität jeweils oben bzw. unten
 ⇒ Z-Konfiguration (zusammen)
 Stehen die Substituenten mit höherer Priorität auf verschiedenen Seiten
 ⇒ E-Konfiguration (entgegen)

3. Alkene und Alkine

3.4 mehrfach ungesättigte Alkene

Diene: Man unterscheidet zwischen drei Formen

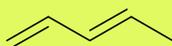
isolierte Diene
(1,ω-Diene)



z.B. 1,4-Pentadien

Diene mit Doppelbindungen, die **keine Wechselwirkung** untereinander besitzen; sie verhalten sich wie normale Alkene

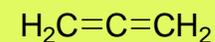
konjugierte Diene
(1,3-Diene)



z.B. 1,3-Pentadien

Diene mit Doppelbindungen, die **eine WW** der π -Bindungen untereinander besitzen; sie besitzen höhere Stabilität und eine modifizierte Reaktivität im Vergleich zu normalen Alkenen.

kumulierte Diene
(1,2-Diene)

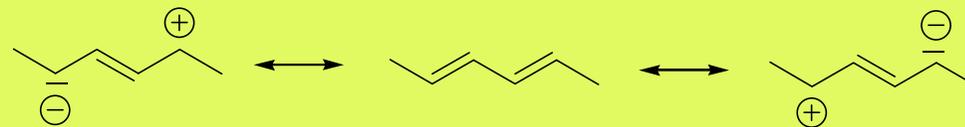
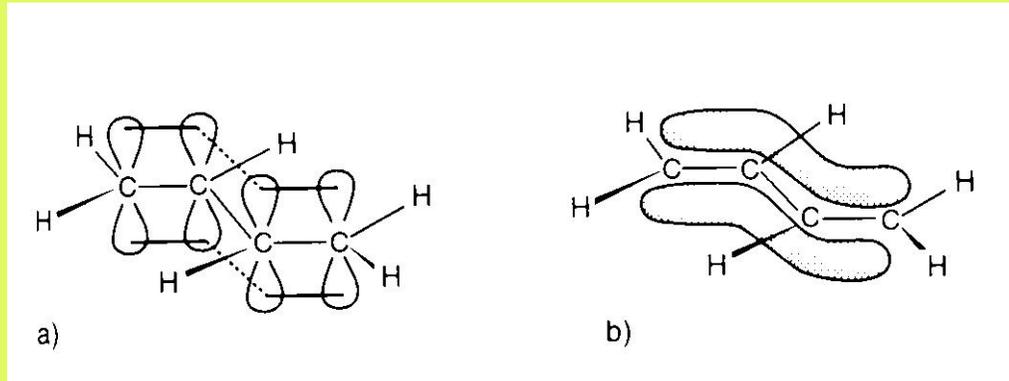


z.B. 1,2-Propadien = Allen

Diene mit Doppelbindungen, die **orthogonal** (= senkrecht) zueinander stehen. Die beiden π -Systeme sind relativ unabhängig voneinander.

3. Alkene und Alkine

3.4 Bindungssituation der konjugierten (1,3-) Diene



Resonanzstrukturbild

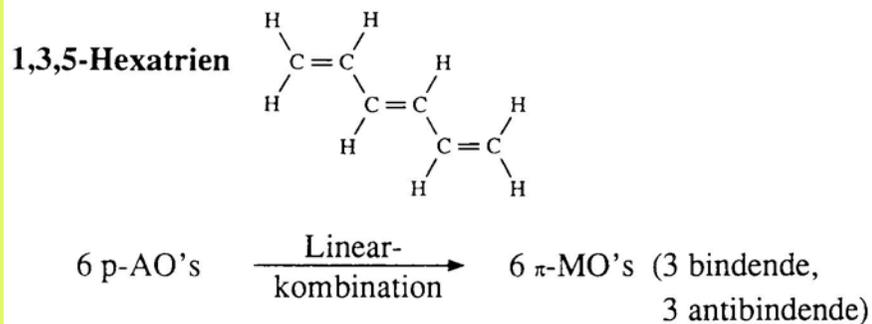
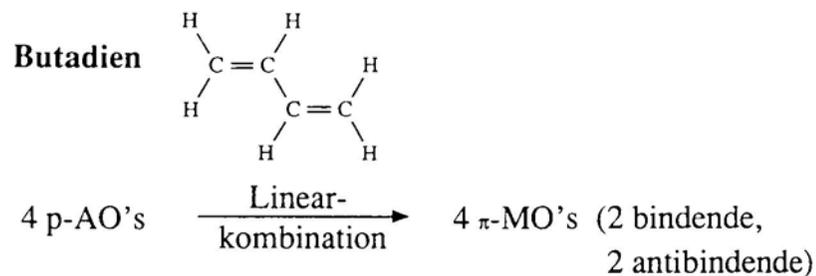
Ein konjugiertes System besteht aus einer lückenlosen Folge von mehr als zwei sp^2 -hybridisierten C-Atomen; Aus den p-AO werden über das ganze Molekül delokalisierte π -Orbitale aufgebaut. Die π -Bindungen der konjugierten Diene beeinflussen einander stark. Die Bindung zwischen den Doppelbindungen ist deutlich kürzer als bei Alkanen (0,148 nm vs. 0,154 nm).

3. Alkene und Alkine

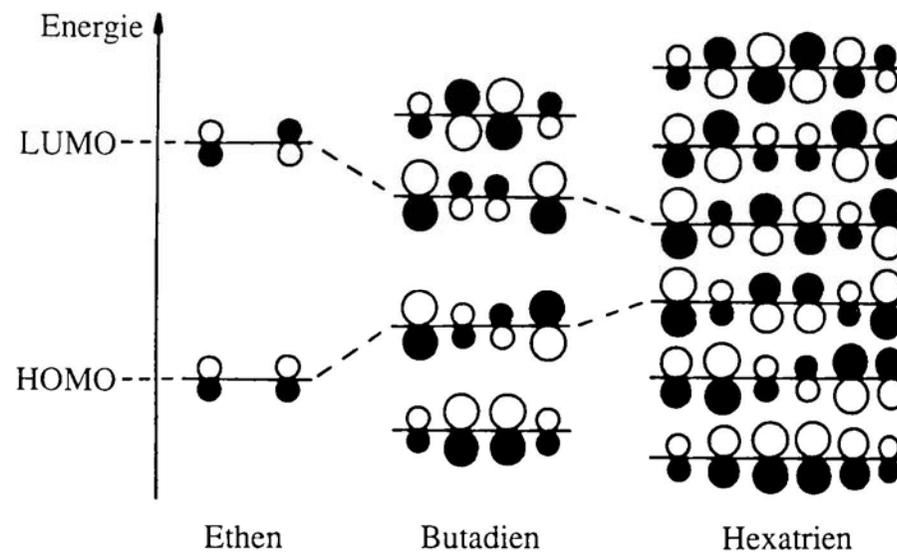
3.4 HMO-Modell von konjugierten (1,3-) Dienen

5.4

HMO-Modell von π -Bindungssystemen (Fortsetzung)



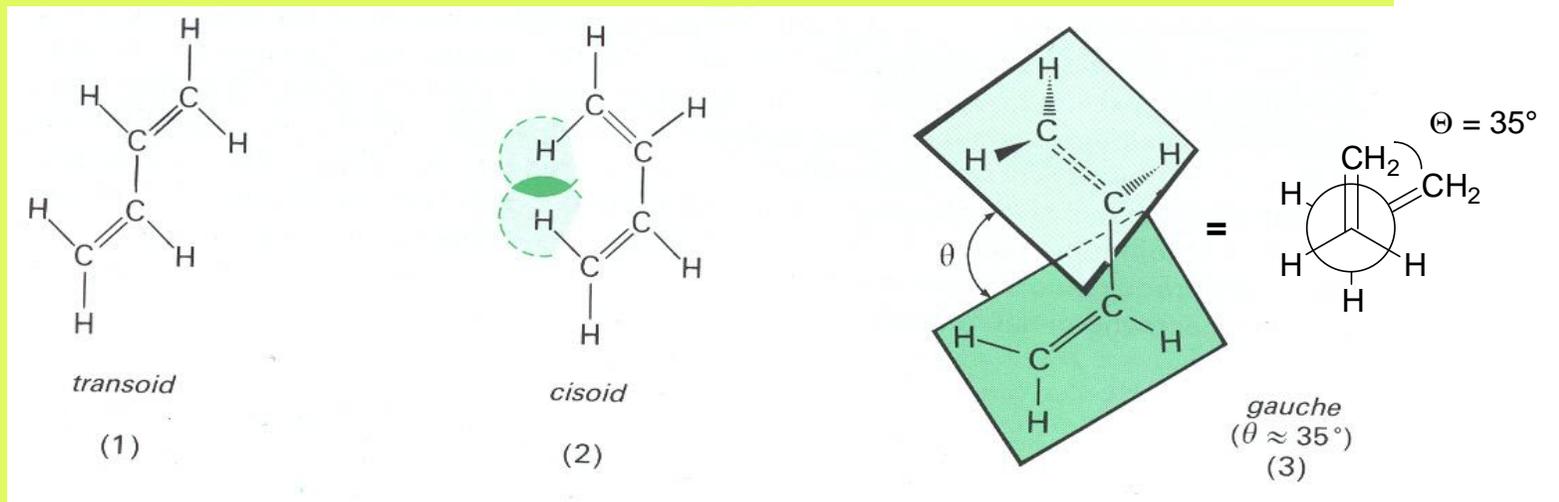
π -MO von Ethen und konjugierten Alkenen



3. Alkene und Alkine

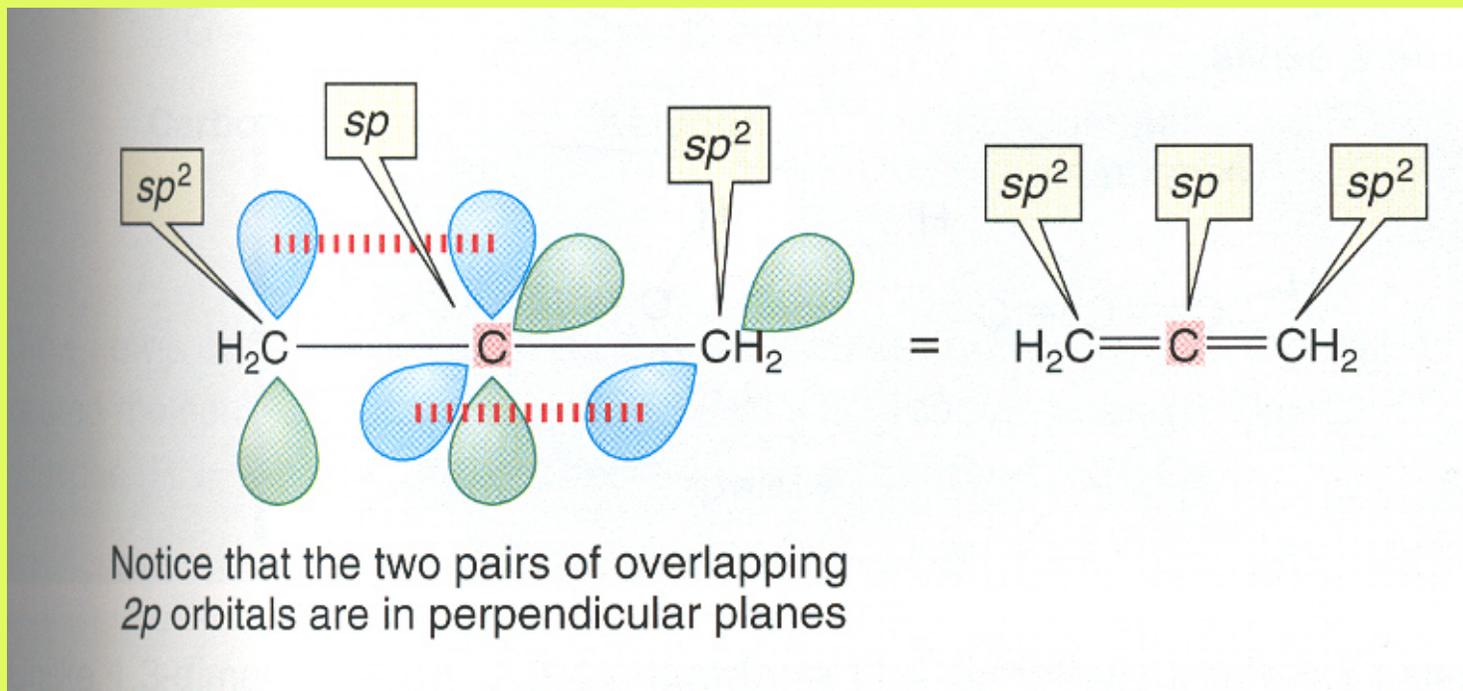
3.4 konjugierte (1,3-) Diene

Durch die Wechselwirkung der beiden π -Bindungen ist die freie Drehbarkeit um die zentrale σ -Bindung behindert. Im Gaszustand liegen drei mögliche Konformere vor. Die transoide Form ist um ca 10 kJ/mol stabiler als die cisoidale Form.



3. Alkene und Alkine

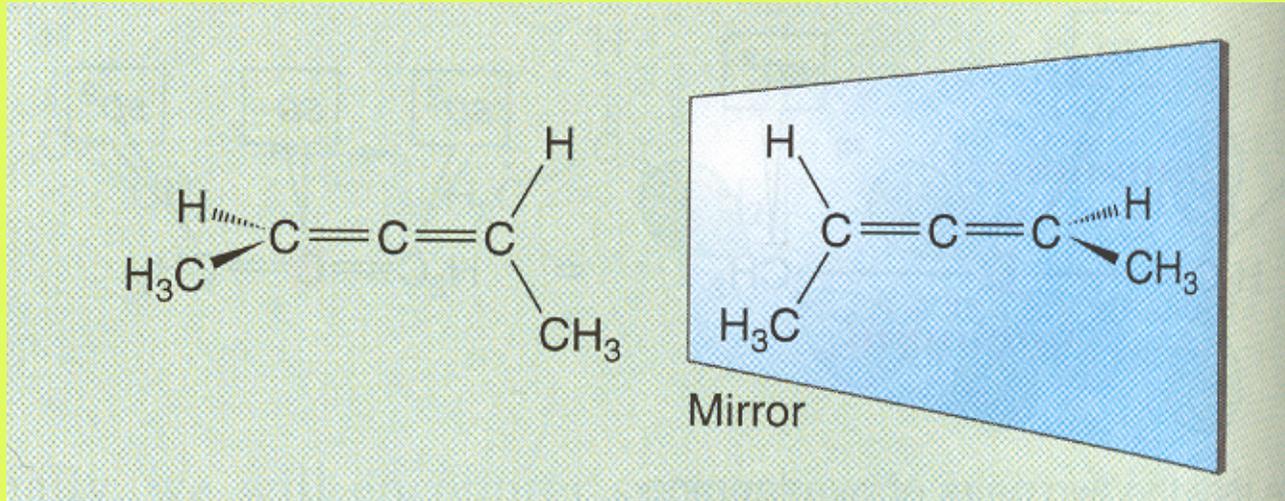
3.4 Struktur von Kumulenen (Allenen)



**Kumulierte Doppelbindungen stehen senkrecht (= orthogonal) zueinander.
Das zentrale C-Atom ist sp -hybridisiert!
Die π -Systeme sind relativ unabhängig von einander.**

3. Alkene und Alkine

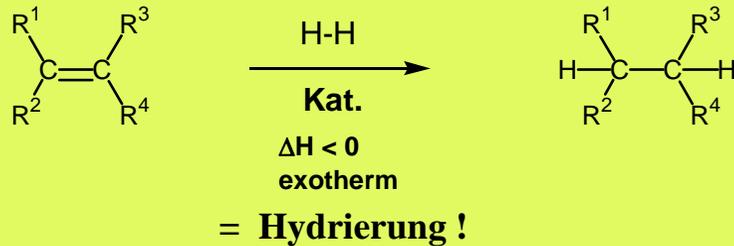
3.4 Struktur von Kumulenen (Allenen)



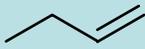
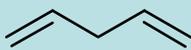
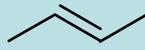
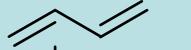
Die Substituenten an kumulierten Doppelbindungen stehen paarweise senkrecht zueinander. Man kann sich diese Struktur entstanden denken durch Dehnung eines Tetraeders entlang der C₂-Drehachse. Es ist keine cis-/trans-Isomerie möglich, bei spezieller Substitution kann axiale Chiralität auftreten.

3. Alkene und Alkine

3.5 Eigenschaften von Alkenen und Dienen: Stabilität



Ein Maß für die relative Stabilität von Alkenen und Dienen sind deren Hydrierungswärmen ΔH°_h . Hydrierungen verlaufen immer exotherm (exergonisch) \Rightarrow **Alkene instabiler als Alkane, da zusätzliche C-H- σ -Bindung stabiler als eine π -Bindung!**

Verb.	$\Delta H / DB$ [kJ/mol]	Verb.	$\Delta H / DB$ [kJ/mol]
	-127		-127
	-116		-120
	-120		-113
	-113		-149
	-111		Abstoßung der e⁻-Wolken

C=C-Bindung wird durch Alkylsubstituenten stabilisiert;
 trans-Verb. stabiler als cis-Verbindung;
 konjugierte Diene stabiler als isolierte Diene und diese stabiler als kumulierte Diene!

3. Alkene und Alkine

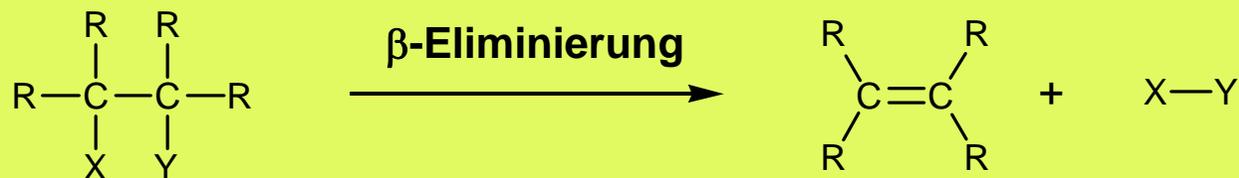
3.6 Gewinnung und Synthesen von Alkenen

Gewinnung:

Alkene kommen, da sie relativ reaktiv sind, nur in geringen Mengen im Rohöl vor. Sie werden vorwiegend aus Erdöl durch „**thermisches Cracken**“ gewonnen. Dieser Vorgang läuft radikalisch ab.

Ethen und **Propen** sind die mengenmäßig wichtigsten Alkene und Grundchemikalien überhaupt (1992: 46 Mio t Ethen und 28 Mio t Propen). Ethen ist das Ausgangsprodukt für ca. 30% aller Petrochemikalien (Ethenstammbaum!, siehe Weisermel, Arpe)

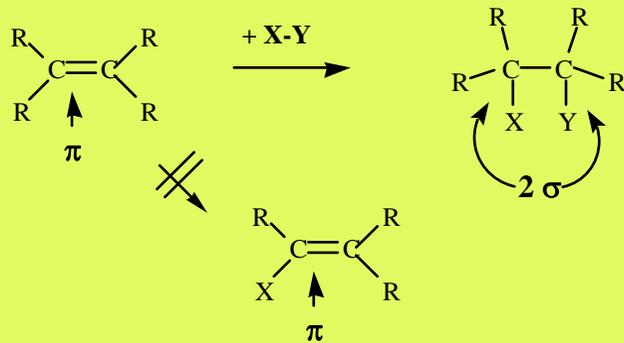
Laborsynthesen (siehe Kap. 6):



3. Alkene und Alkine

3.7 Reaktionen der Alkene

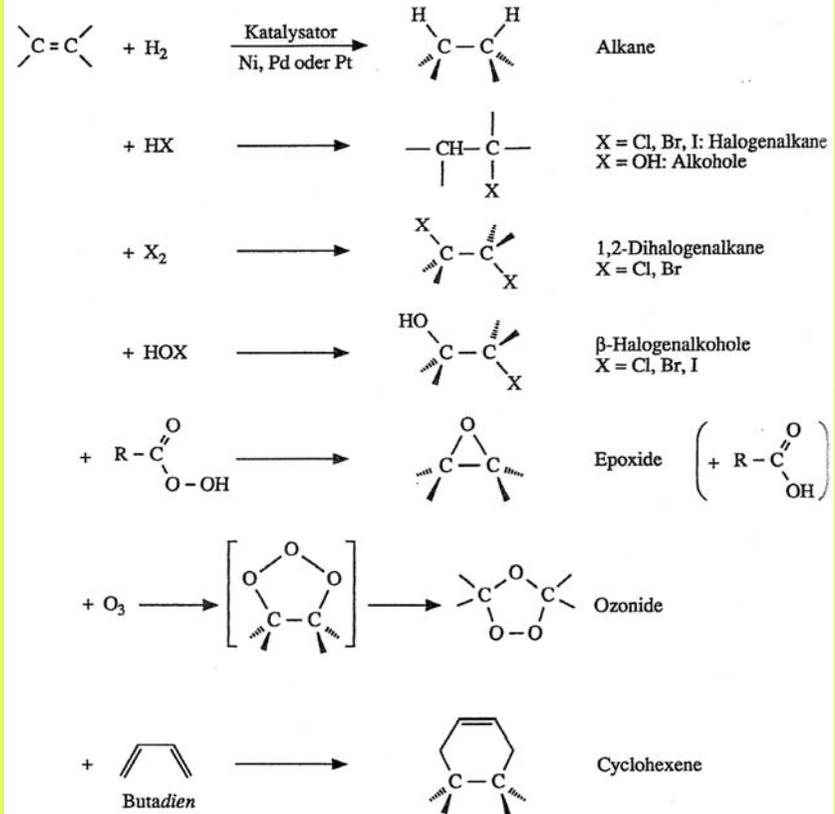
3.7.1 Allgemeine Reaktivität



Die bevorzugte Reaktion aller C=C- und C=X-Bindungen ist die **Additionsreaktion**, da aus einer π -Bindung eine σ -Bindungen gebildet wird.

Aufgrund der leicht verfügbaren π -Elektronen wirken normale Alkene als Nukleophile und reagieren mit Elektrophilen in **elektrophilen Additionsreaktionen (A_E-Reaktion!)**

Additionsreaktionen der Alkene



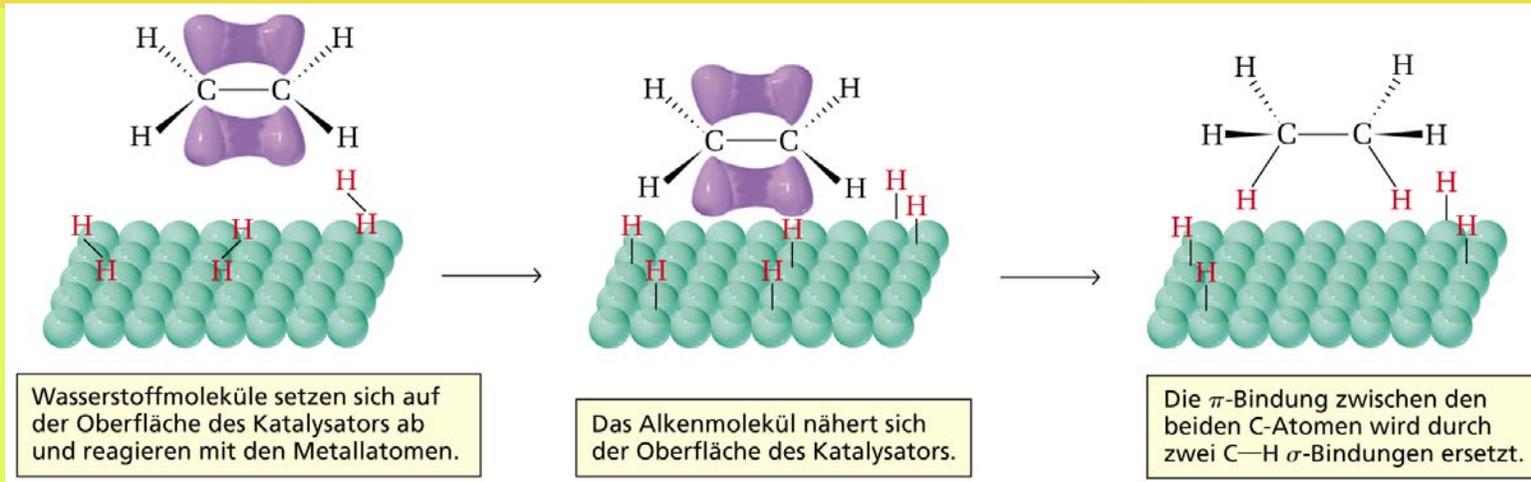
3. Alkene und Alkine

3.7.2 Katalytische Hydrierung

Obwohl die Addition von Wasserstoff an Alkene stark exotherm verläuft (siehe Folie 74) ist die Aktivierungsenergie bei RT zu hoch für eine spontane Reaktion. Es sind Übergangsmetallkatalysatoren zur Aktivierung nötig.

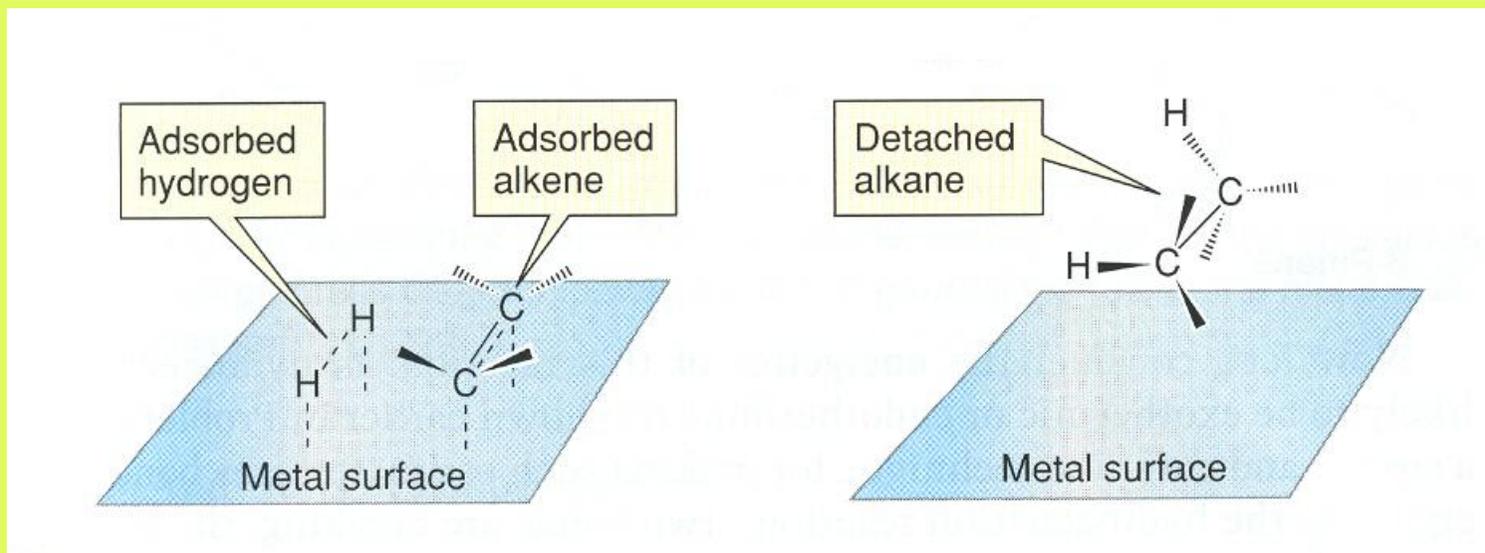
merke: Ein **Katalysator** verändert den Reaktionsweg und setzt dabei die Aktivierungsenergie herab. Er ist an der Reaktion beteiligt, wird dabei aber nicht verbraucht.

Mechanismus: Molekularer Wasserstoff H_2 und das Alken werden an der Metalloberfläche adsorbiert und dabei deren Bindungen gelockert. Der Wasserstoff wird 2-stufig ans Alken angelagert und das Produkt desorbiert. Die Addition erfolgt **stereospezifisch syn**.



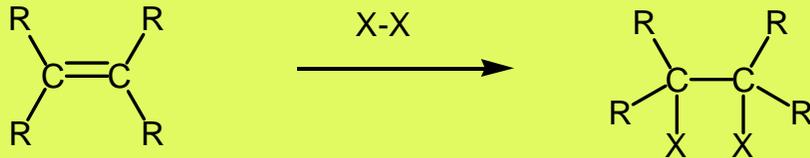
3. Alkene und Alkine

3.7.2 Katalytische Hydrierung



3. Alkene und Alkine

3.7.3 Elektrophile Additionen: Halogenaddition



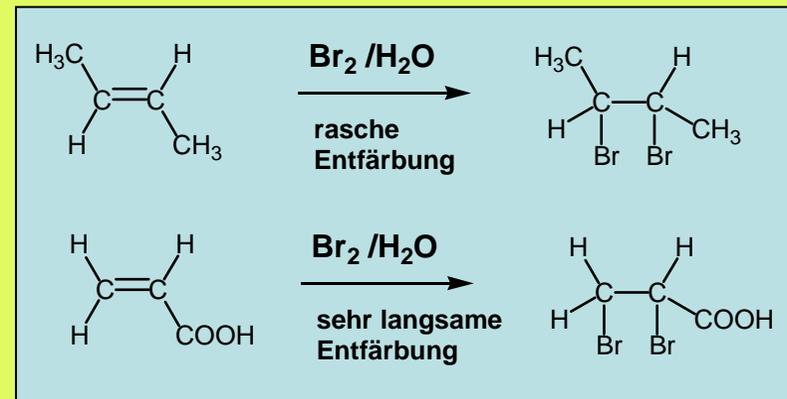
Elementare Halogene X_2 reagieren als typische Elektrophile, die Halogenid-Ionen dagegen als typische Nukleophile

$X = Cl$ u. Br

F_2 zu reaktiv, C-C-Bindungsbruch

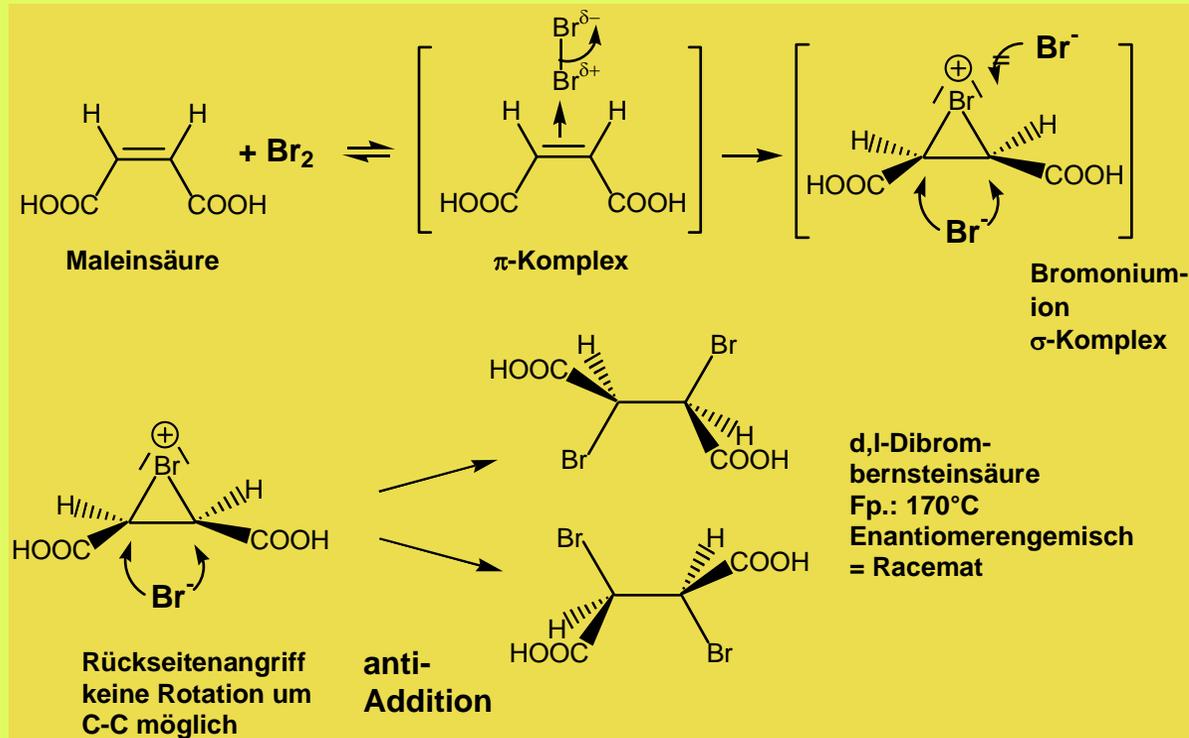
I_2 wenig reaktiv, Additionen reversibel

Von präparativem Interesse sind nur die Chlor- und die Bromaddition;
die **Bromaddition** läuft bei normalen alkyl-substituierten Alkenen bei Raumtemperatur (RT) relativ rasch und dient als **qualitative Nachweisreaktion für Alkene**.



3. Alkene und Alkine

3.7.3 A_E-Reaktionen: Stereospezifische Antiaddition von Brom

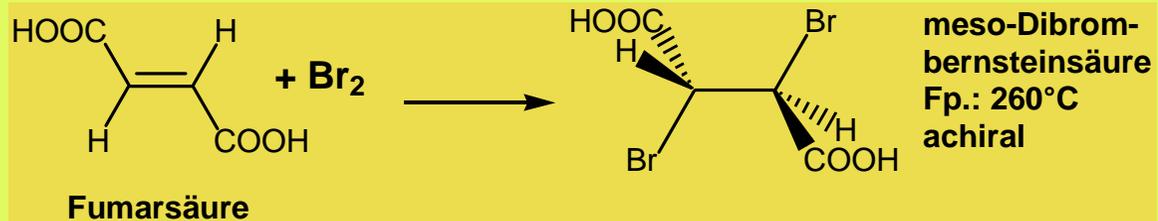


Bromaddition:

- mehrstufige Reaktion über überbrückendes Bromoniumion
- stereospezifische *anti*-Addition durch Rückseitenangriff

3. Alkene und Alkine

3.7.3 A_E-Reaktionen: Stereospezifische Antiaddition von Brom



Stereospezifität:

Eine Reaktion verläuft **stereospezifisch**, wenn aus einem stereochemisch definierten Edukt **ein** stereochemisch definiertes Produkt entsteht. Der Reaktionsweg ist ebenfalls stereochemisch eindeutig festgelegt.

Stereoselektivität:

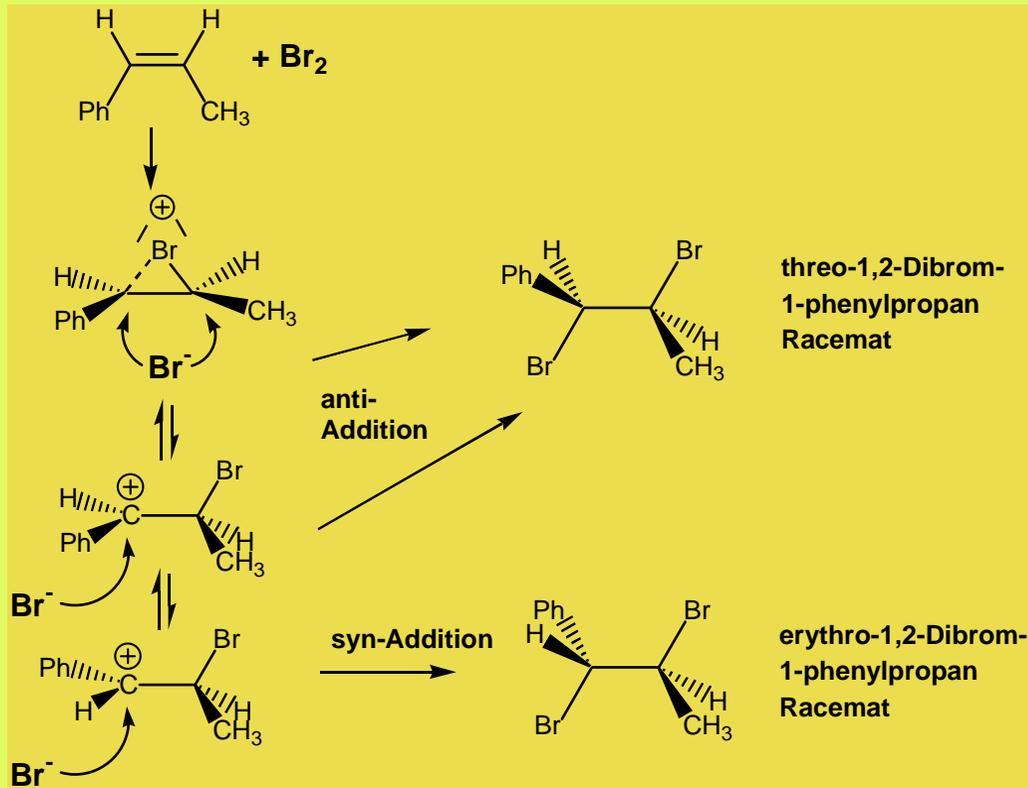
Eine Reaktion verläuft **stereoselektiv**, wenn aus einem stereochemisch nicht definierten Edukt bevorzugt **ein** stereochemisch definiertes Produkt entsteht. Der Reaktionsweg ist stereochemisch nicht eindeutig festgelegt.

Bromaddition:

- mehrstufige Reaktion über überbrückendes Bromoniumion
- stereospezifische *anti*-Addition durch Rückseitenangriff

3. Alkene und Alkine

3.7.3 A_E-Reaktionen: Addition über offenkettige Carbeniumionen

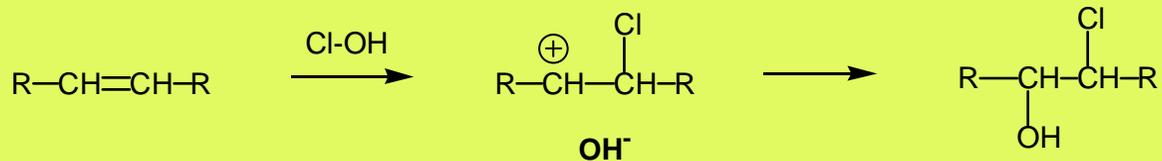
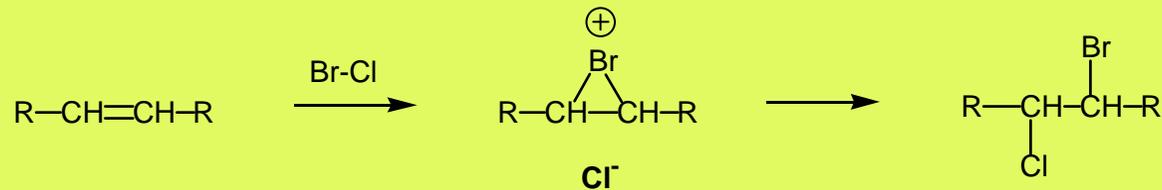


Stereospezifität für anti-Addition geht z.T. verloren, wenn die überbrückenden Carbeniumionen mit einem offenkettigen Carbeniumion im Gleichgewicht steht.

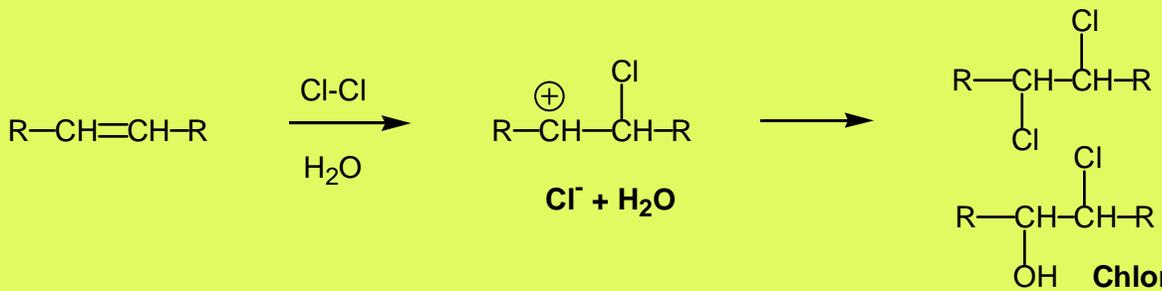
Das ist häufig der Fall bei der Chloraddition und bei Alkenen mit Carbeniumionen stabilisierenden Substituenten z.B. die Phenylgruppe (= Benzolrest)

3. Alkene und Alkine

3.7.3 A_E-Reaktionen mit anderen elektrophilen Halogenverbindungen



β-Chloralkohole
= Chlorhydrine
allg.: **Halogenhydrine**



Typische Nebenreaktion
der Halogenaddition durch
Angriff eines konkurrierenden
Nukleophils (hier H₂O)

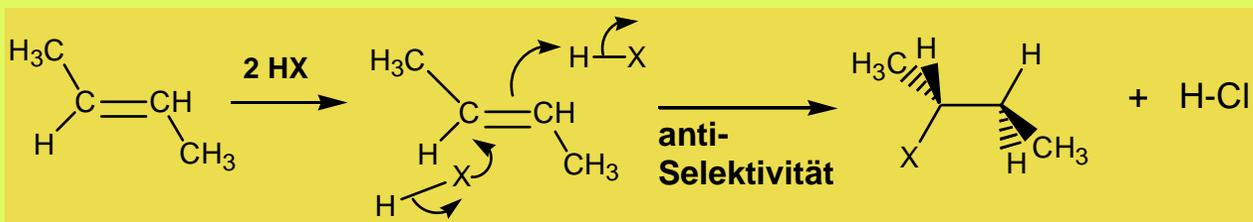
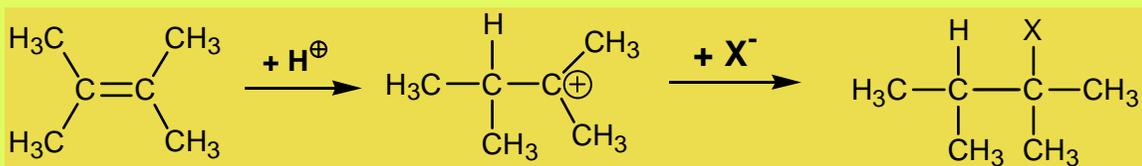
Statt elementarem Halogen können auch andere **elektrophile Halogenverbindungen** mit positiviertem Halogen wie Interhalogenverbindungen (Br-Cl) oder hypohalogenigen Säuren HO-X (mit X = Cl, Br, I) an Alkene addieren. Die Addition dieser unsymmetrischen Addenten verläuft in Richtung der stabileren Carbeniumionen (siehe Kap. 3.7.3 HX-Additionen)

3. Alkene und Alkine

3.7.3 A_E-Reaktionen: Halogenwasserstoffaddition



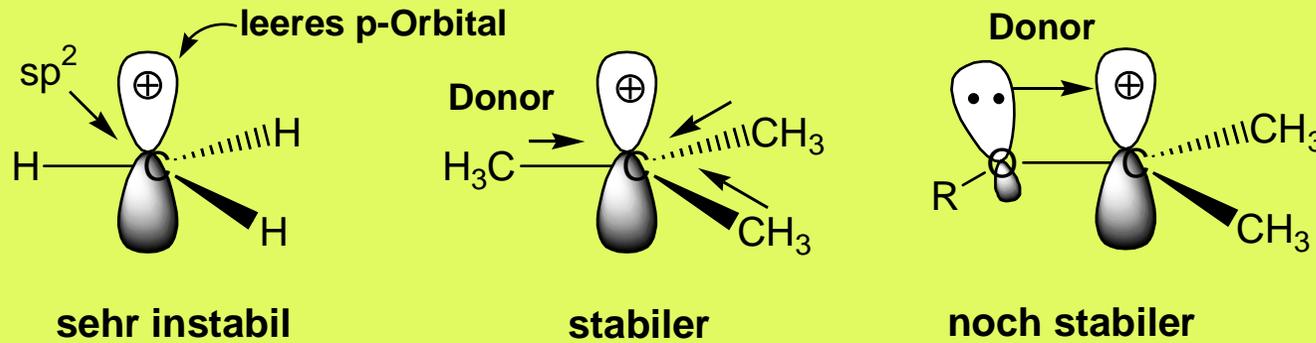
Im Falle alkyli substituierter Alkene verläuft die Halogenwasserstoffaddition als zweistufige Reaktion über **Carbeniumionen-Zwischensufen**. Bei weniger substituierten Alkenen verläuft die Reaktion dagegen häufig einstufig als anti-Addition ähnlich zur Halogenaddition!



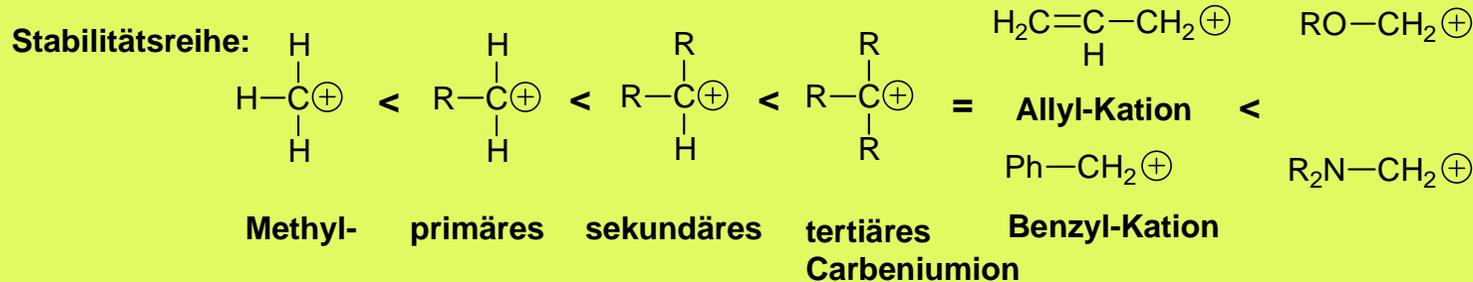
3. Alkene und Alkine

3.7.3 A_E-Reaktionen: Halogenwasserstoffaddition / Carbeniumionen

Bei organischen Reaktionen können immer dann Carbeniumionen-Zwischenstufen auftreten, wenn diese relativ stabil sind. Die **Stabilität von Carbeniumionen** hängt im wesentlichen von den Substituenten am Carbeniumionen-Kohlenstoffatom ab.



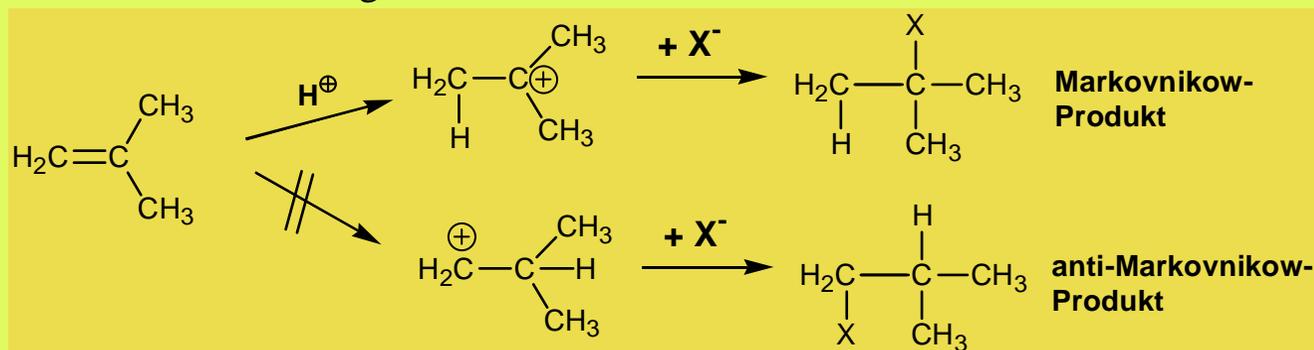
Carbeniumionen können durch **Donorsubstituenten** (+I- und + M-Substituenten) stabilisiert werden. Alkylgruppen, Atome mit freien Elektronenpaaren und konjugierte π -Systeme sind typische Donorsubstituenten.



3. Alkene und Alkine

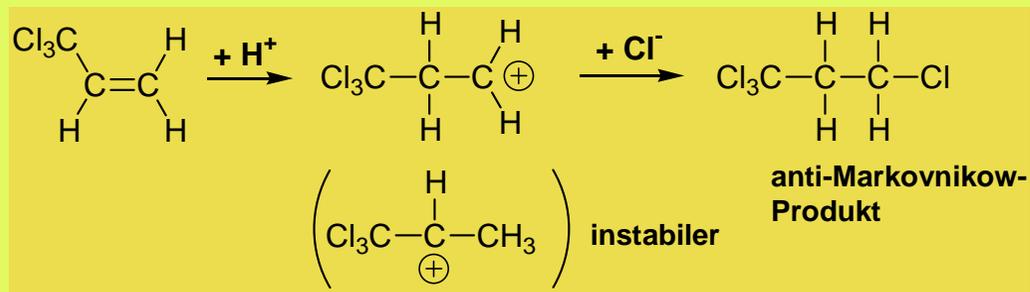
3.7.3 Halogenwasserstoffaddition an unsymmetrische Alkene (Regioselektivität)

Regel von Markownikow: bei der Addition von unsymmetrischen Addenten an unsymmetrische Alkene wird der nukleophile Teil des Addenten an das höher alkylsubstituierte C-Atom des Alkens gebunden.



allgemeinere moderne Deutung: die Addition von unsymmetrischen Addenten an unsymmetrische Alkene erfolgt so, dass als Zwischenstufen die stabileren Carbeniumionen auftreten oder bei einstufigen Reaktionen das Nukleophil das stärker positiv polarisierte Ende des Alkens angreift.

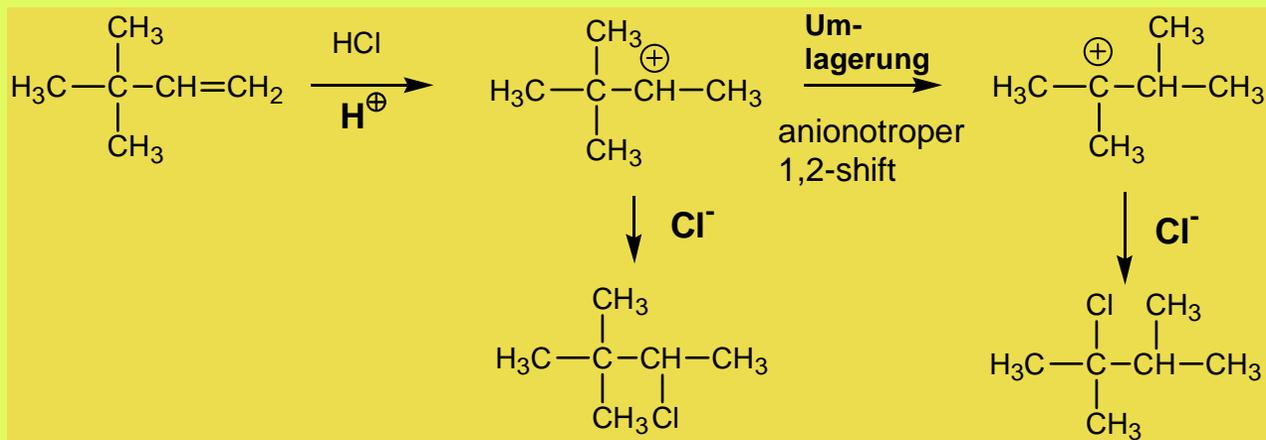
aber:



3. Alkene und Alkine

3.7.3 HX-Addition; Wagner-Meerwein-Umlagerungen

Typisches Kennzeichen der Carbeniumionen-Chemie sind **Umlagerungen vom Wagner-Meerwein-Typ:**

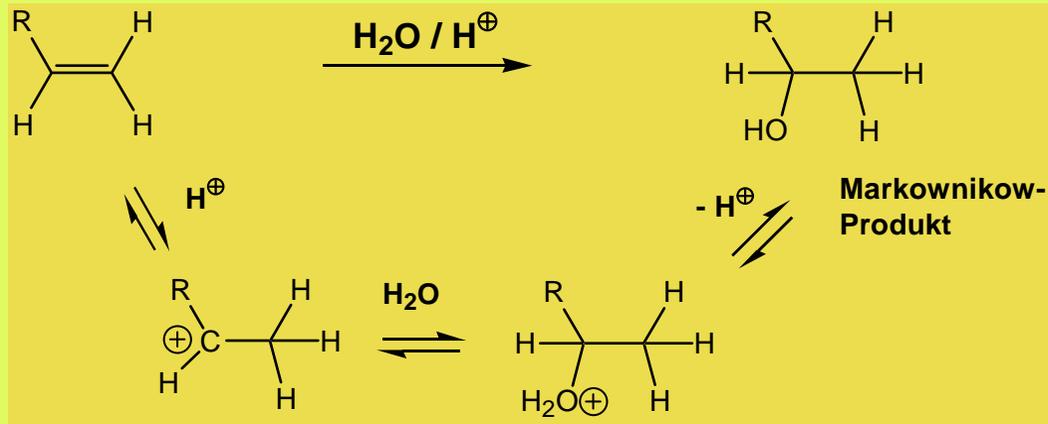


Das primär durch Protonierung gebildete sekundäre Carbeniumion lagert sich durch Wanderung der Methylgruppe als Nukleophil (d.h. mit beiden Bindungselektronen = anionotrop) in das stabilere tertiäre Carbeniumion um, an das sich dann das Chlorid addiert.

3. Alkene und Alkine

3.7.3 Addition von Hydroxyverbindungen (H₂O, ROH, R-C(=O)OH)

Die Addition von Wasser und anderen wenig sauren Hydroxylverbindungen erfordert saure Katalyse, da diese Verbindungen selbst zu wenig sauer und elektrophil sind.



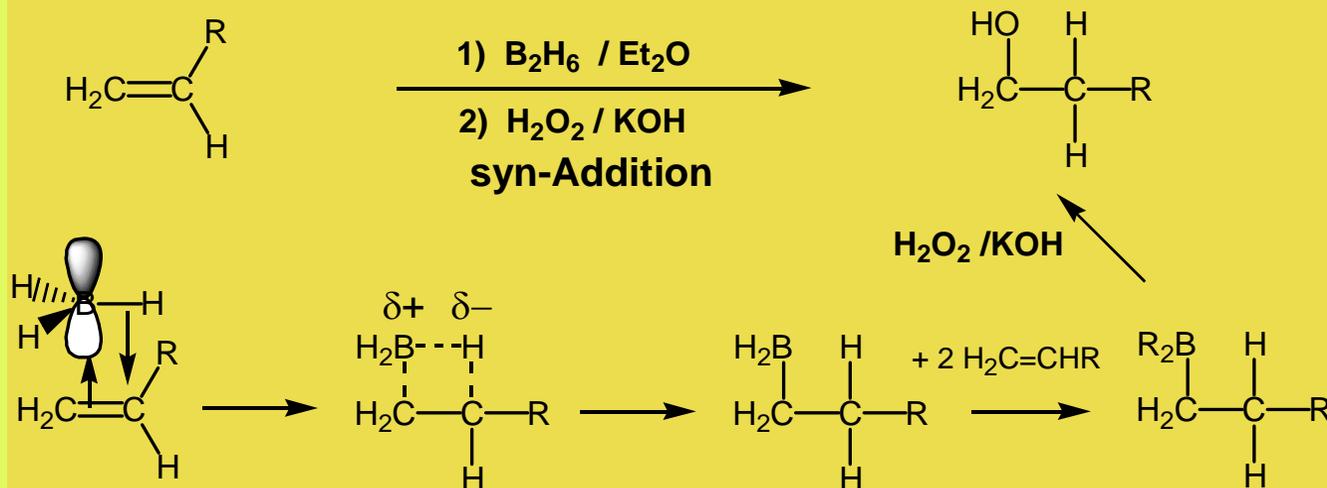
Die säurekatalysierte Wasseraddition verläuft immer nach **Markownikow**. Als **Säuren** verwendet man solche mit **möglichst wenig nukleophilen Anionen**, da diese sonst anstatt von Wasser addiert werden. Das Ausmaß dieser Nebenreaktion hängt von der Konzentration der verwendeten Säure ab.

günstig: H₂SO₄, H₃PO₄, (HCl), Lewisäuren: BF₃, AlCl₃

3. Alkene und Alkine

3.7.3 A_E-Reaktionen: Anti-Markownikow-Addition von Wasser

Hydroborierung / Oxidation

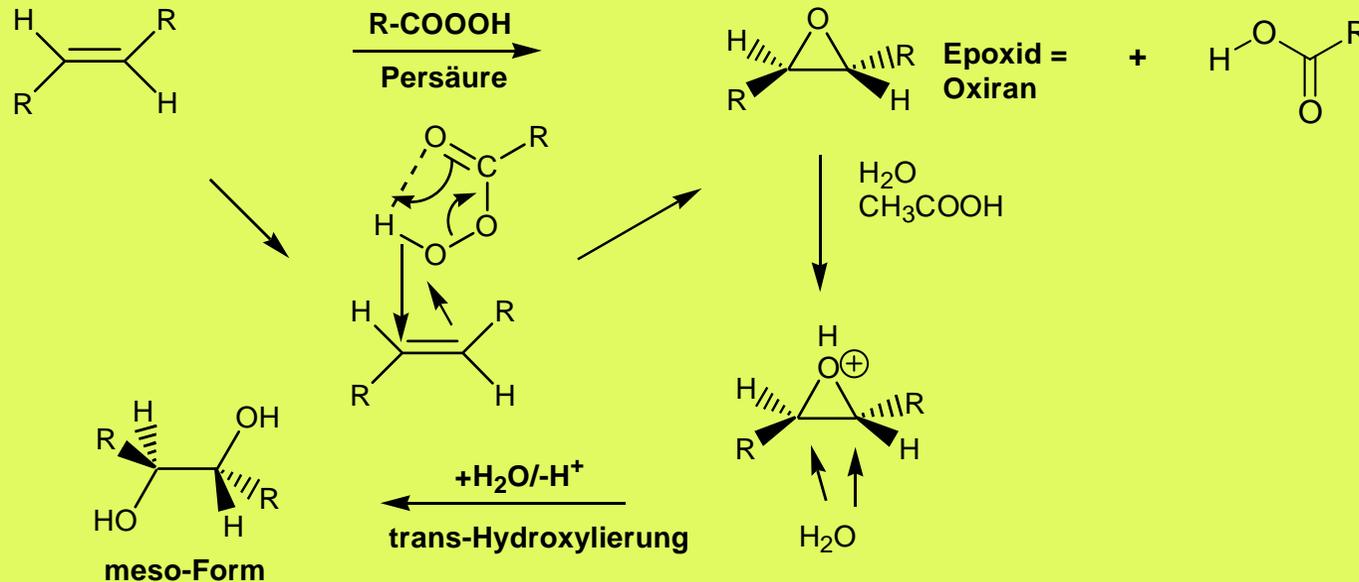


Die Addition von Boranen verläuft als anti-Markownikow-Addition an Alkene, da die B-H-Bindung in Richtung des H-Atoms negativ polarisiert ist. Der **hydridische Wasserstoff** greift das Alken als **Nukleophil**, das **Boratom** als **Elektrophil** an. Die entstandenen Alkyl-Borane können mit alkalischem Wasserstoffperoxid zu Alkoholen umgesetzt werden. Normale Hydrolyse mit Wasser führt zu Alkanen, d.h. das Boratom wird durch ein H-Atom ersetzt. Durch die Hydroborierung sind Alkohole aus Alkenen herstellbar, die durch säurekatalysierte Hydratisierung (siehe Folie 88) nicht zugänglich wären.

3. Alkene und Alkine

3.7.3 A_E-Reaktionen: Hydroxylierungen zu 1,2-Diolen

trans-Hydroxylierungen mit Persäuren über Epoxide

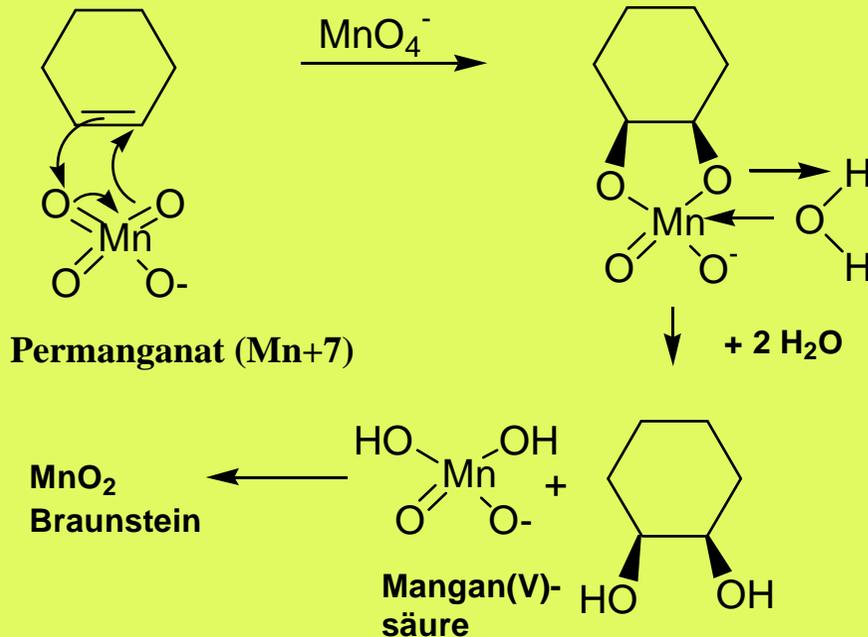


Die Reaktion von Alkenen mit Persäuren, wie Peressigsäure führt stereospezifisch über eine einstufige Sauerstoffübertragung zu einem Epoxid oder Oxiran. Die säurekatalysierte Hydrolyse/Ringöffnung dieses Dreiringheterocyclus führt durch Rückseitenangriff des Wassermoleküls als Nukleophil zu *trans*-1,2-Diolen. (*anti-Addition*)

3. Alkene und Alkine

3.7.3 A_E-Reaktionen: Hydroxylierungen zu 1,2-Diolen

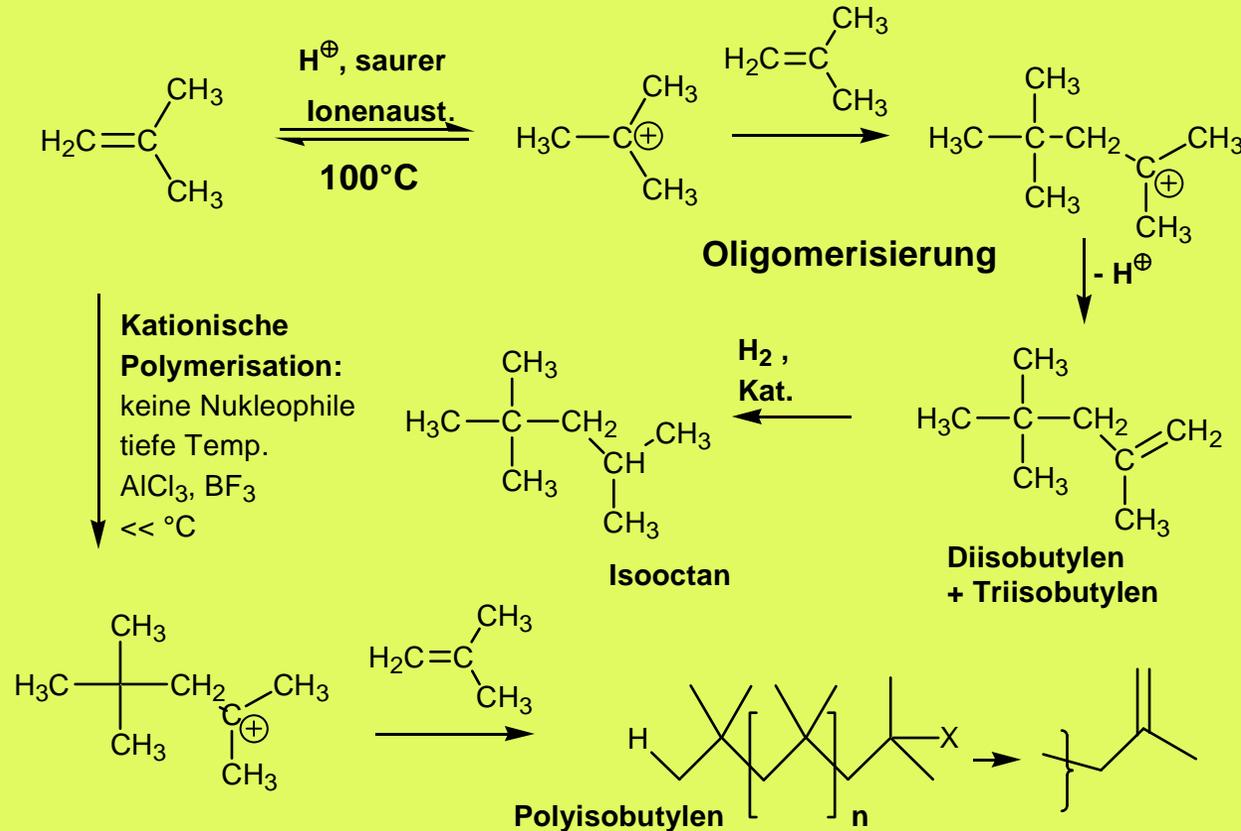
cis-Hydroxylierungen mit Kaliumpermanganat



Die Reaktion von Alkenen mit Kaliumpermanganat, bildet stereospezifisch über eine einstufige *syn-Addition* eine heterocyclische Manganverbindung. Die Hydrolyse/Ringöffnung findet am Manganatom statt und führt zu *cis*-1,2-Diolen.

3. Alkene und Alkine

3.7.3 A_E-Reaktionen: Reaktionen mit Kohlenstoff-Elektrophilen

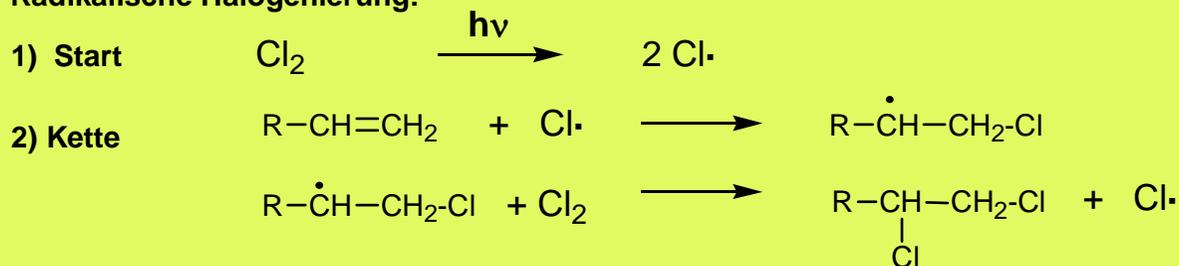


Alkene können säurekatalysiert dimerisiert (oligomerisiert) werden, dabei reagiert ein Alken nach Protonierung zum Carbeniumion als Elektrophil mit einem nicht protonierten Alken als Nukleophil. Bei Vermeidung von Abbruchreaktionen kann die Reaktion zu Polymeren führen.

3. Alkene und Alkine

3.7.4 Radikalische Additionen

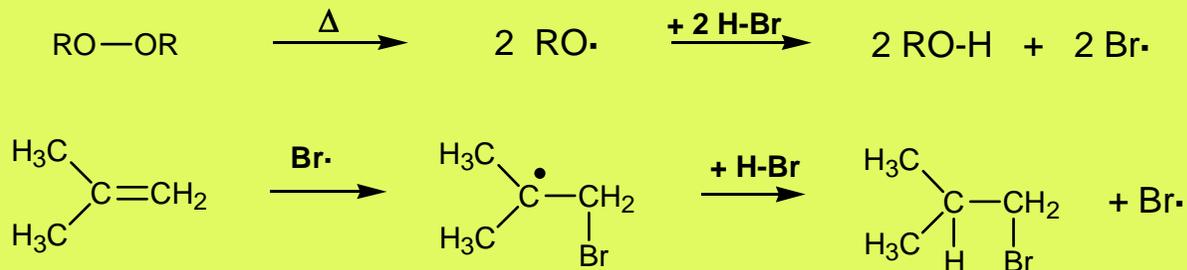
Radikalische Halogenierung:



3) Radikalkettenabbruch: Rekombination, Disproportionierung etc.

In unpolaren Lösemitteln oder in der Gasphase können unter dem Einfluß von Licht oder Radikalinitiatoren Halogenadditionen auch als Radikalkettenreaktionen ablaufen. **Keine Polymerisation!**

Radikalische HX-Addition

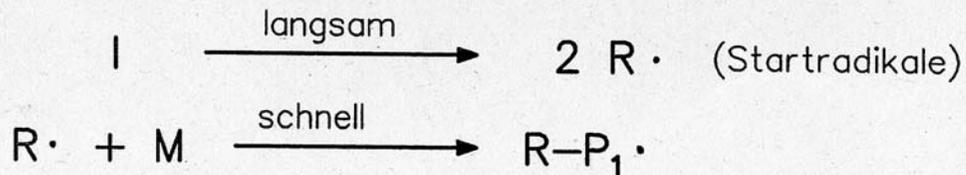


Die radikalische HX-Addition verläuft im Gegensatz zur elektrophilen HX-Addition nach **anti-Markownikow**, da zunächst ein Bromradikal zum stabileren tertiären Alkylradikal addiert wird.

3. Alkene und Alkine

3.7.4 Radikalische Polymerisation

Initiatorbildung
und Startschritt



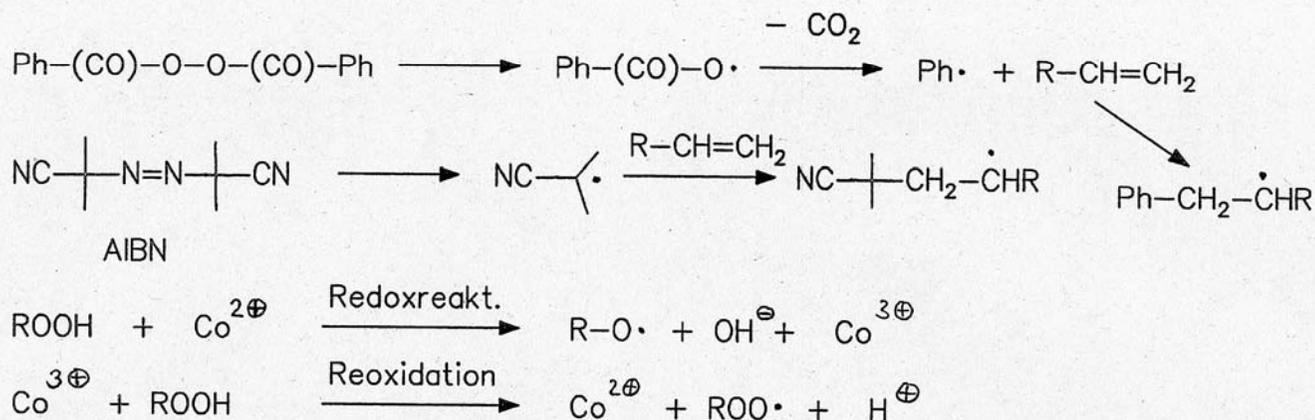
Initiatoren
(Radikalbildner)

organ. und anorganische Peroxide (Dialkylperoxide, Perester, Diacylperoxide, Percarbonate, Peroxodisulfate etc.), aliph. Azoverbindungen, Dibenzylverb., Disulfide etc.

Aktivierung und
Initiatorbildung

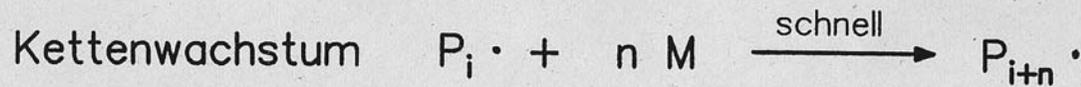
thermisch, photochemisch, durch Redoxkatalysator, durch Elektrolyse

Beispiele:



3. Alkene und Alkine

3.7.4 Radikalische Polymerisation



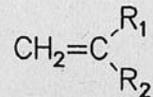
Verknüpfung aus sterischen Gründen vorwiegend Kopf/Schwanz

Monomere:

Ethylen, (nicht höhere Olefine wie Propen, Buten etc.)

1,3-Diene,

Vinylverbindungen mit Akzeptor- und (schwachen Donorsubst.)



$\text{R}_1 = \text{Ph}, \text{R}_2 = \text{H}$ Styrol

$\text{R}_1 = \text{Cl}, \text{R}_2 = \text{H}$, Vinylchlorid

$\text{R}_1 = \text{COOR}, \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3$, Acryl- und Methacrylester

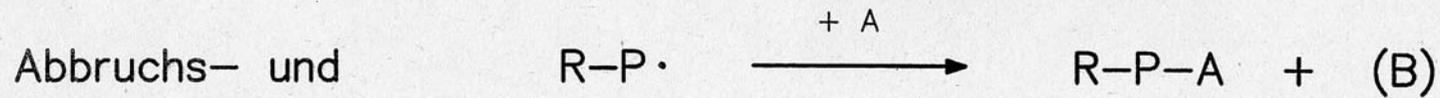
$\text{R}_1 = \text{O}(\text{CO})\text{R}, \text{R}_2 = \text{H}$, Vinylester

$\text{R}_1 = \text{CN}, \text{R}_2 = \text{H}$, Acrylnitril

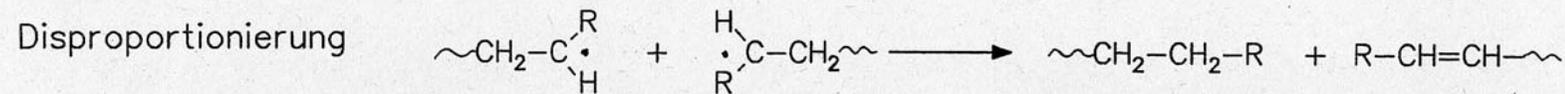
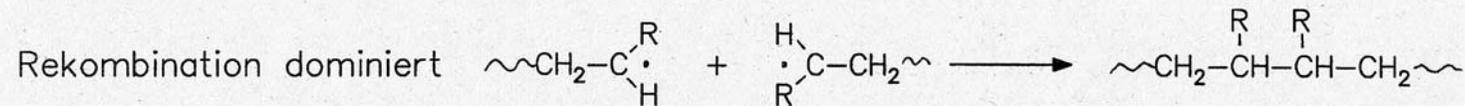
$\text{R}_1 = \text{CN}, \text{R}_2 = \text{COOR}$, Cyanacrylate

3. Alkene und Alkine

3.7.4 Radikalische Polymerisation

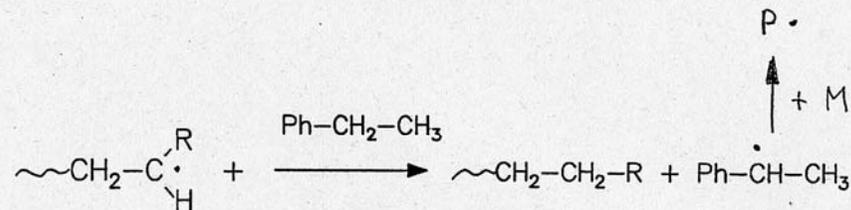


Abbruch: zwangsläufig, mit steigendem Polymerisationsgrad wahrscheinlicher



Übertragung:

zu Verb. mit beweglichen H-Atomen
z.B. Polymer (Verzweigung), LM,
Initiatoren oder separat zugesetzten
Molekulargewichtsreglern

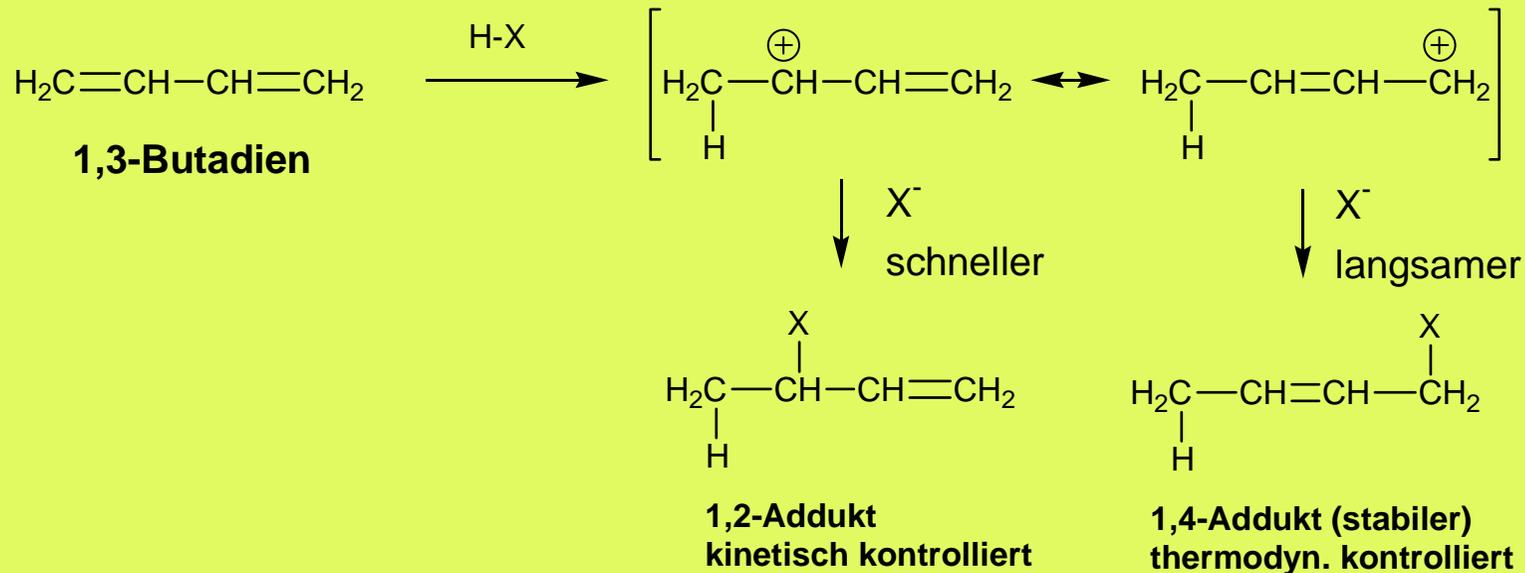


Mercaptane $R-SH$ sehr effektive Regler

3. Alkene und Alkine

3.7.5 Additionen an konjugierte Diene

Obwohl konjugierte Diene thermodynamisch stabiler als normale Alkene sind, sind sie gegenüber Elektrophilen reaktiver, da sich bei der Addition eines Elektrophils ein resonanzstabilisiertes Allyl-Kation bildet.

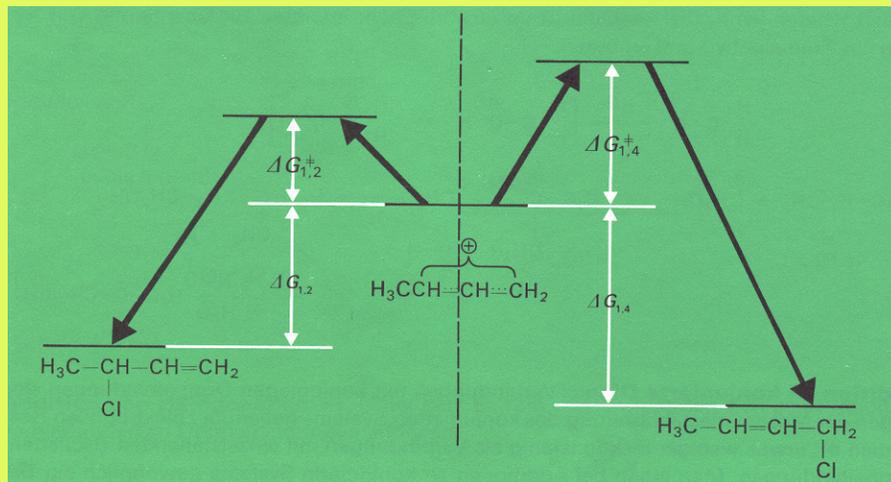
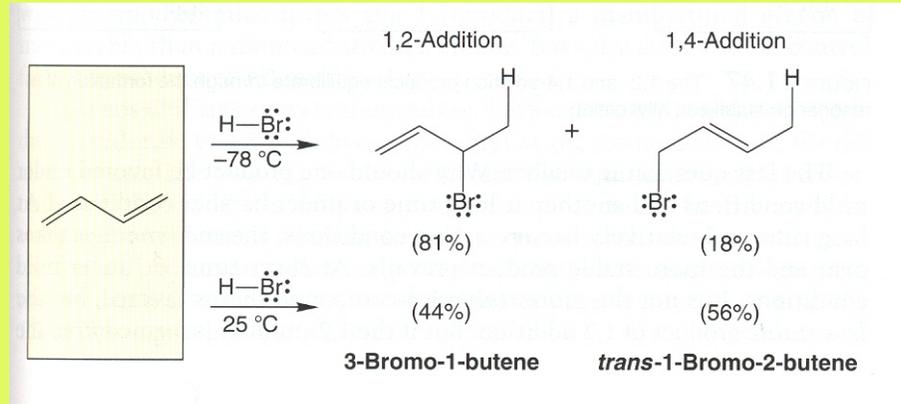


Dieses Allylkation kann vom Nukleophil X in 2- oder 4-Position angegriffen werden und bildet ein 1,2-Addukt (3-Halogen-1-buten) bzw. ein 1,4-Addukt (1-Halogen-2-buten)

3. Alkene und Alkine

3.7.5 Additionen an konjugierte Diene

Bei **tiefen Temperatur** bildet sich bevorzugt das **1,2-Addukt**, bei **höheren Temperaturen** das **1,4-Addukt**. Die 2-Position im Butadien hat auf Grund der Substitution die höhere positive Ladungsdichte und wird schneller von Nukleophil angegriffen. Reaktion in 4-Position führt zum stabileren, d.h. höher substituierten 1,4-Addukt.

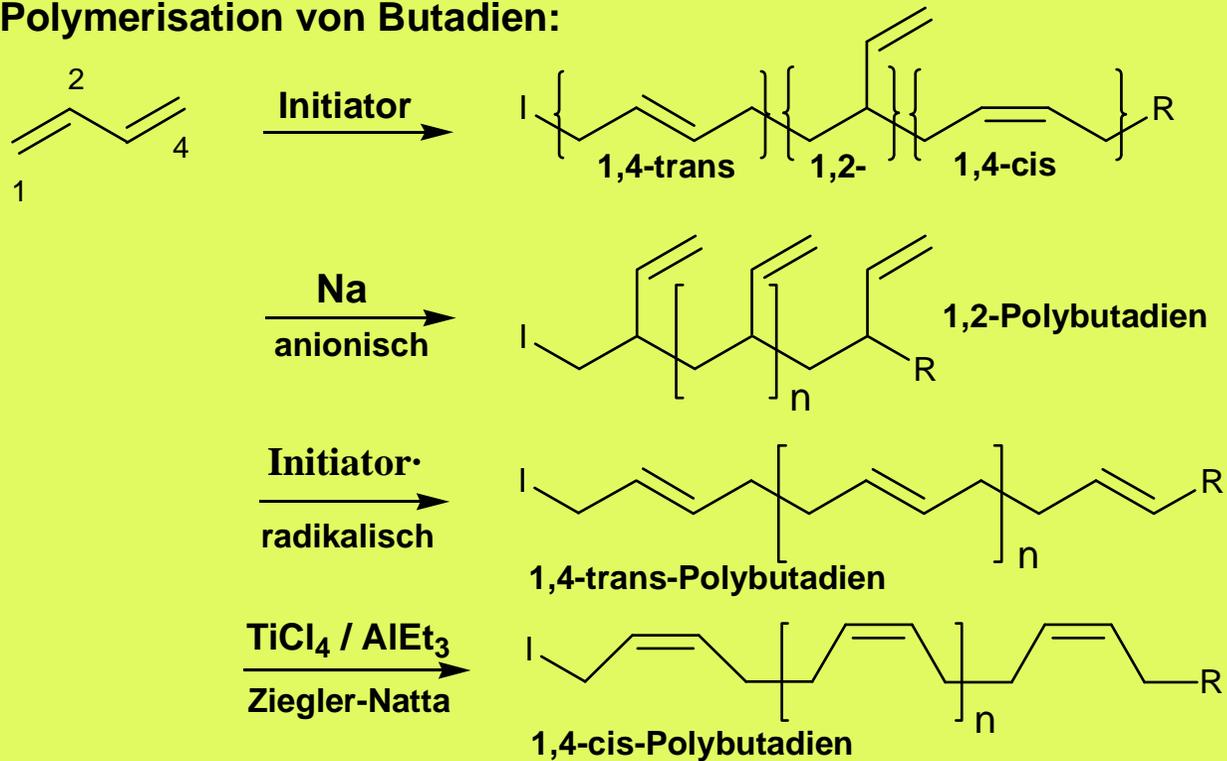


Die 1,2-Addition verläuft schneller (= **kinetisch kontrolliert**), die 1,4-Addition führt zum stabileren Produkt (= **thermodynamisch kontrolliert**). Bei tiefen Temperaturen kann sich bei normalen Reaktionszeiten das Reaktionsgleichgewicht zum stabileren Produkt nicht einstellen.

3. Alkene und Alkine

3.7.5 Additionen an konjugierte Diene

Polymerisation von Butadien:

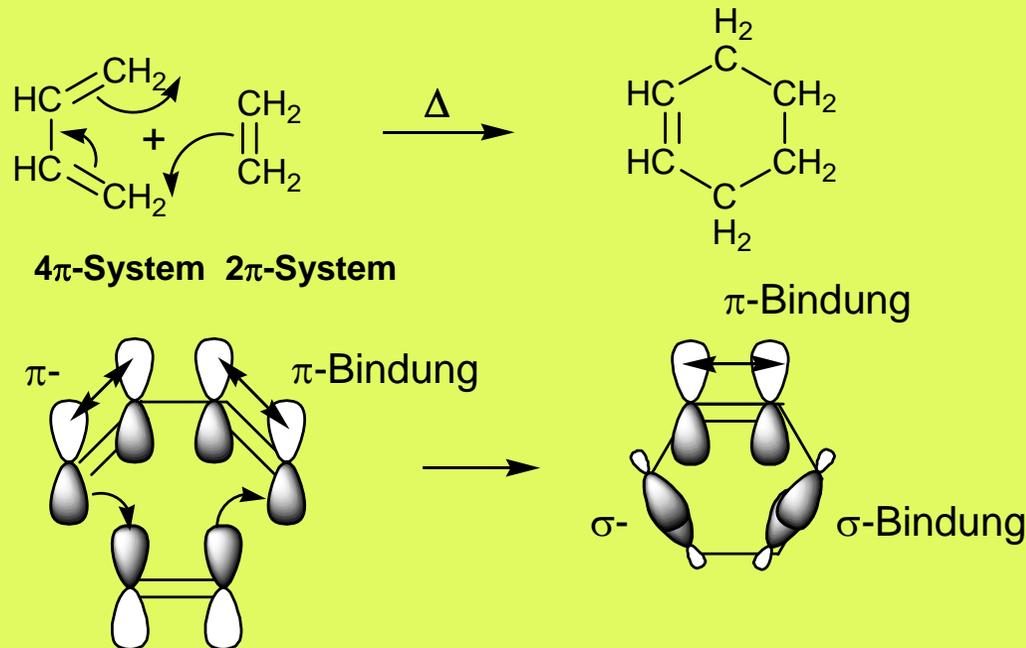


Die Polymerisation von Butadien kann unter 1,2- und 1,4-Addition ablaufen, außerdem entstehen cis- und trans-Doppelbindungen. Durch Benutzung verschiedener Polymerisationsbedingungen können bestimmte Strukturen bevorzugt werden. Es entstehen Polymere mit Doppelbindungen, die zu Elastomeren (Gummis) vernetzt werden können.

3. Alkene und Alkine

3.7.6 [4+2]-Cycloadditionen: Diels-Alder-Reaktion

[4+2]-Cycloadditionen sind Reaktionen von konjugierten 1,3-Dienen (4π -System) mit Alkenen (2π -System) zu 6-Ringverbindungen. Sie sind Beispiele für „pericyclische Reaktionen, die weder über radikalische Zwischenstufen, noch über ionische Zwischenstufen, sondern durch konzertierte (= gleichzeitiger) Bindungsumbildung ablaufen.



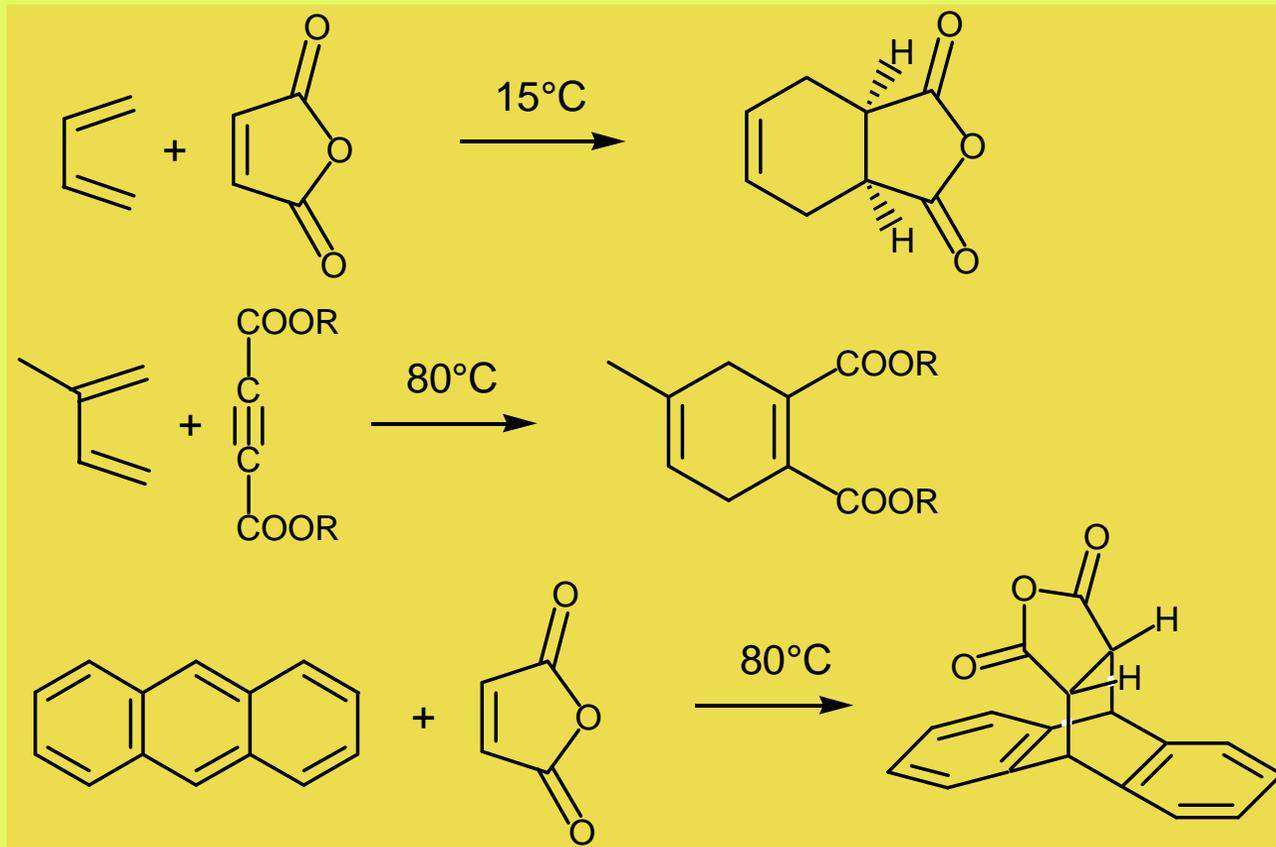
Die [4+2]-Cycloaddition ist nach den Regeln von „Woodward und Hofmann“ eine thermisch erlaubte Reaktion.

3. Alkene und Alkine

3.7.6 [4+2]-Cycloadditionen: Diels-Alder-Reaktion

Die [4+2]-Cycloaddition verläuft **stereospezifisch** als **syn-Addition** und dient zum Aufbau komplexer 6-Ringsysteme; besonders leicht reagieren **elektronenreiche Diene mit elektronenarmen Alkenen** (= Dienophilen) bzw. umgekehrt. Notwendig ist die **cisoidale Konformation** des Diens!

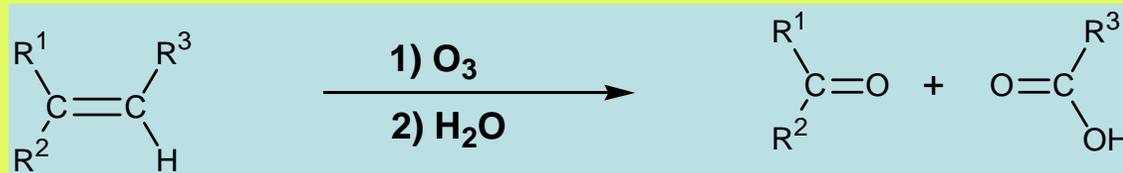
Beispiele:



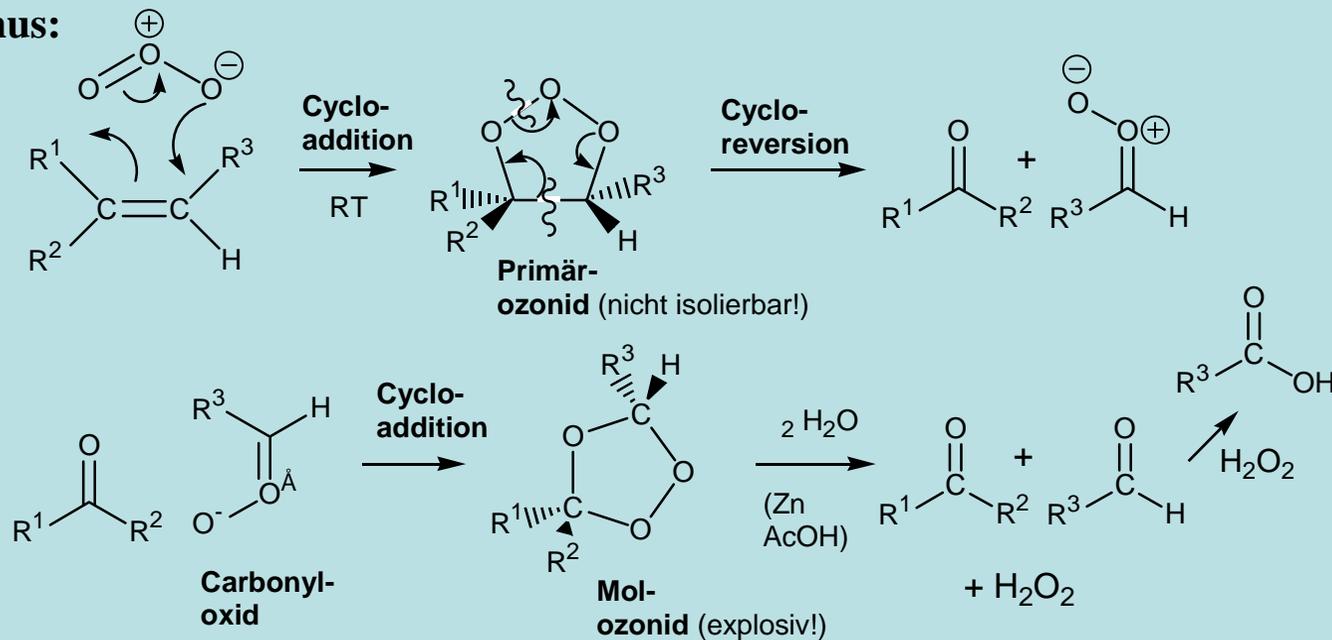
3. Alkene und Alkine

3.7.6 [4+2]-Cycloadditionen: Ozonisierung

Bei 1,3-dipolaren Reaktionen werden als 4π -Komponenten statt 1,3-Diene Verbindungen verwendet, bei denen die 4 π -Elektronen auf 3 Atome verteilt sind. Man erhält als Produkte 5-Ringverbindungen. Ein solches Reagenz ist Ozon (O_3), das Alkene völlig in Carbonylverbindungen spaltet.



Mechanismus:



3.8 Alkine

3.8.1 Strukturen und Nomenklatur

Alkine

= ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Allgemeine Summenformel:

C_nH_{2n-2} Monoalkine

C_nH_{2n-6} Dialkine

Nomenklatur:

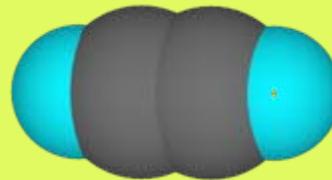
Verwendung der Endsilbe **-in**

weiteres siehe Nomenklatur der Alkene (Folie Kap.3/62)

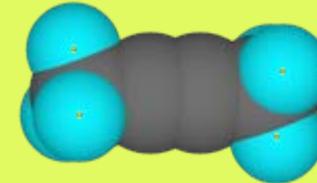


Ethin

Acetylen



2-Butin



3.8 Alkine

3.8.2 Molekülbau der Alkine

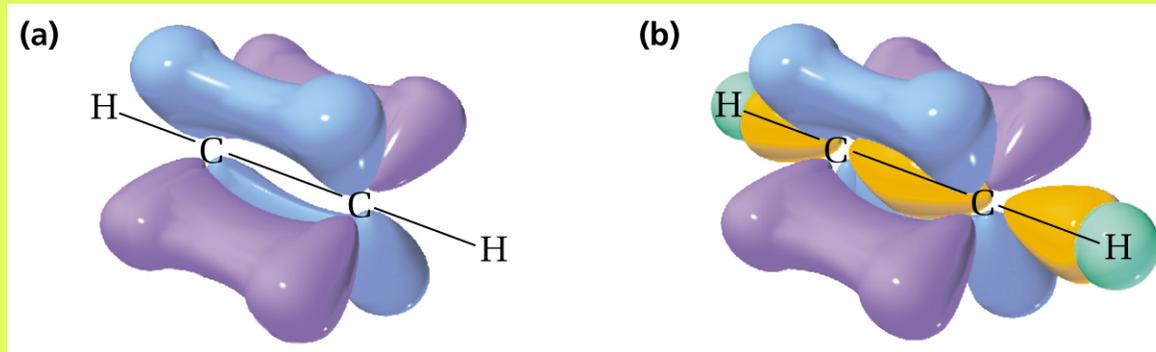
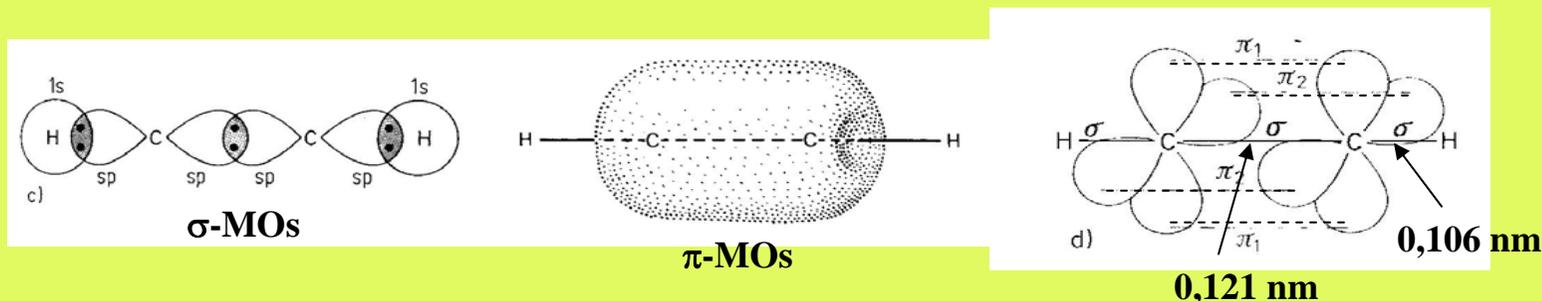


Abbildung 6.1: (a) Jede der beiden π -Bindungen einer Dreifachbindung bildet sich durch die seitliche Überlappung eines p -Orbitals des einen C-Atoms mit einem parallel liegenden p -Orbital des Nachbarkohlenstoffatoms. (b) Eine Dreifachbindung besteht aus einer σ -Bindung, die durch die $sp-sp$ -Überlappung zustande kommt (gelb), und zwei π -Bindungen, die durch $p-p$ -Überlappungen zustande kommen (blau und purpur).

3.8 Alkine

3.8.2 Molekülbau der Alkine



Charakteristika:

- Höhere Bindungsordnung als bei Alkenen und Alkanen:
 - \Rightarrow kürzere Bindungen: 0,121 nm gegen 0,134 nm (C=C) bzw. 0,153 nm (C-C)
 - stärkere Bindungen: 962 KJ/mol gegen 681 KJ/mol bzw. 376 KJ/mol
- sp - σ -Bindungen besitzen größeren s-Charakter als sp^2 - und sp^3 - σ -Bindungen
 - \Rightarrow Bindungsverkürzung und -verstärkung auch der \equiv C-H-Bindungen
 - aber** \equiv C-H-Bindungen sind noch saurer als -C-H und =C-H.
 - (**pK_S-Werte:** Ethin: 22, Ethen: 44, Ethan: 50, Wasser: 16)
- Aufgrund der linearen Struktur (\angle H-C \equiv C = 180°) ist keine Stereoisomerie an der C \equiv C-Bindung möglich!

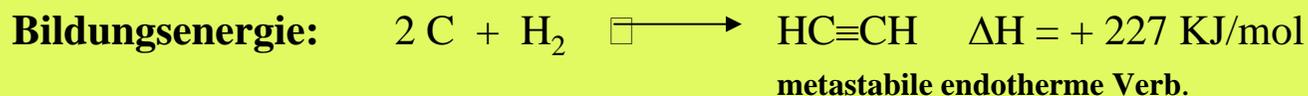
3.8 Alkine

3.8.3 Eigenschaften von Alkinen

Siedepunkte, Schmelzpunkte, Dichten und Löslichkeiten entsprechen weitgehend denen der Alkene.

⇒ **unpolare Verbindungen und lipophil**

Alkine besitzen beträchtlichen Energieinhalt:



⇒ bei Aufhebung der kinetischen Hemmung ist **Ethin explosiv!**

bei plötzlichen Druckstößen oder durch Katalyse (Cu) kann es unter Detonation in die Elemente zerfallen. Im Handel wird Acetylen unter geringem Überdruck in Stahlflaschen gelöst in Aceton angeboten.

Verbrennung:

Die Verbrennung von Ethin liefert sehr hohe Energie, d.h. sie ist sehr exotherm

⇒ hohe Flammentemperatur von 2500°C, Schweißen mit Acetylenflamme;

Explosionsgrenzen: 3 - 70% Acetylen / Luft

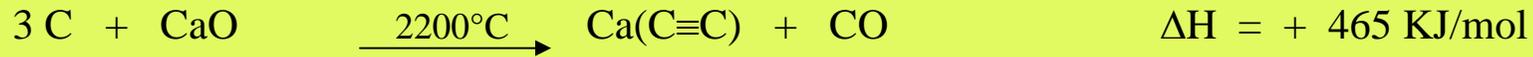
3.8 Alkine

3.8.4 Gewinnung und Synthesen von Alkinen

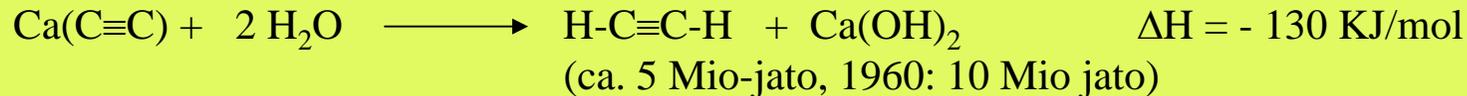
Gewinnung:

Alkine wurden früher aus Kohle nach dem Carbidverfahren gewonnen; ausgehend von Ethin wurden die wichtigsten organischen Grundchemikalien hergestellt (BASF)

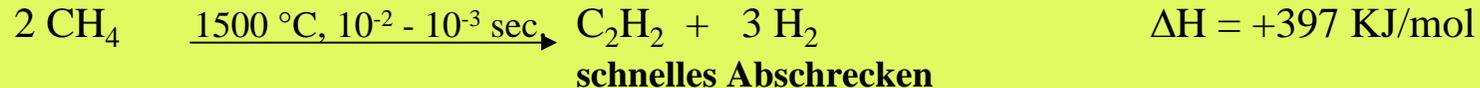
Carbidverfahren (aus Kohle):



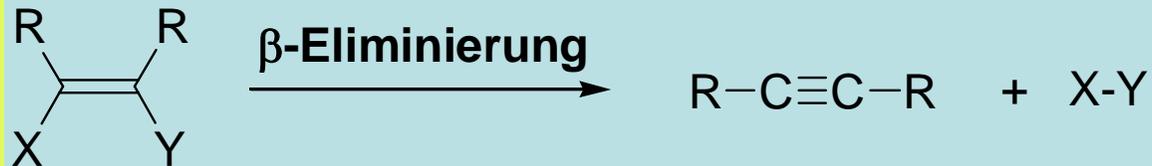
Koks gebr.Kalk



Thermisches Verfahren (aus Erdgas oder Erdöl, allotherm):



Laborsynthesen (siehe Kap. 6):



3.8 Alkine

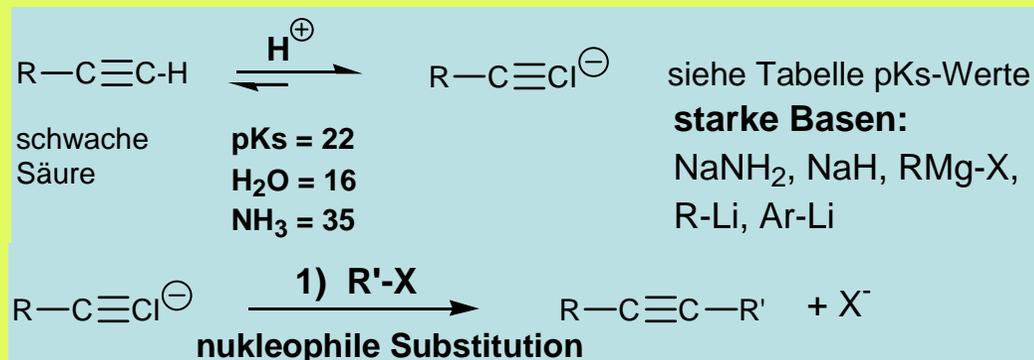
3.8.5 Reaktionen von Alkinen: Allgemeine Reaktivität

Die Reaktivität der Alkine ähnelt der der Alkene, d.h. es treten Additionsreaktionen an die π -Bindungen ein.

Unterschiede zu den Alkenen: Bei elektrophilen Additionen (A_E) sind Alkine weniger reaktiv, da Carbeniumionen oder positiv geladene Übergangszustände beim sp -C-Atom weniger stabil sind als beim sp^2 -C-Atom. Umgekehrt sind Alkine dafür eher für nukleophile Additionen zugänglich.

Substitutionen an Alkinen:

Da die C-H-Bindung in Alkinen deutlich saurer als in Alkenen oder gar Alkanen ist können mit sehr starken Basen 1-Alkine zu den entsprechenden Acetylid-Ionen deprotoniert werden.



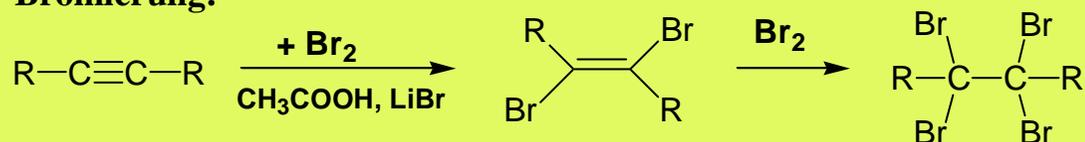
Diese **Acetylid-Carbanionen** sind nicht nur sehr starke Basen, sondern auch **sehr reaktive Nukleophile** und reagieren mit Elektrophilen, wie Alkylhalogeniden unter Alkylierung zu höheren Alkinen (siehe Kap. 6: **Nukleophile Substitution**).

3.8 Alkine

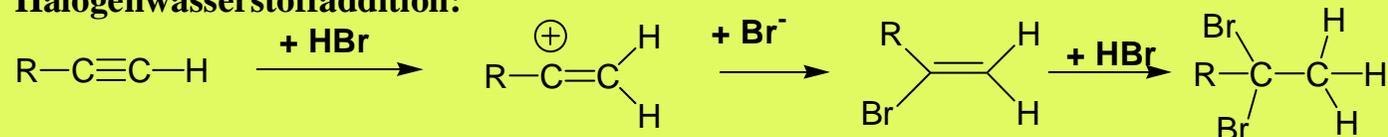
3.8.5 Reaktionen von Alkinen: A_E-Reaktionen

Alkine sind allgemein weniger reaktiv gegenüber Elektrophilen.

Bromierung:



Halogenwasserstoffaddition:



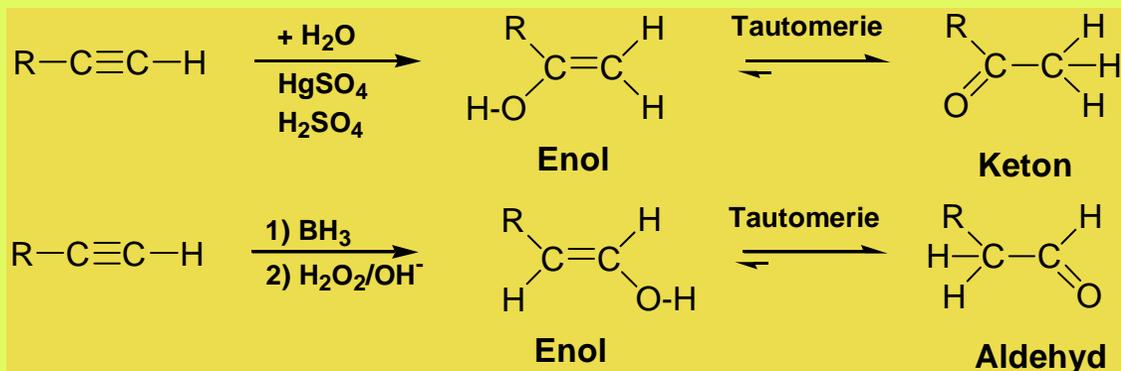
Bei der **Bromierung** entsteht mit einem Bromüberschuss ein Tetrabromalkan, unter milden Reaktionsbedingungen können die Dibromalkene isoliert werden.

Die **HX-Addition** verläuft, wie bei den Alkenen nach Markownikow, die Weiterreaktion des Halogenalkens führt zu α,α -Dibromalkanen.

3.8 Alkine

3.8.5 Reaktionen von Alkinen: Wasseraddition

Wasseradditionen an Alkine:



Die **säurekatalysierte Wasseraddition** an Alkine bedarf wegen der geringeren Reaktivität zusätzlich zur Protonenkatalyse der Lewissäure-Katalyse. Es entsteht das **Markownikow-Hydroxyalken (Enol)**, welches zur stabileren Ketonform unter Protonenverschiebung umlagert (tautomerisiert).

Das **anti-Markownikow-Enol** erhält man durch **Hydroborierung/Oxidation**, dass in diesem Fall zum stabileren Aldehyd tautomerisiert.

4. Aromaten I

4.1.1 Benzol: Strukturen

Benzol =

Prototyp aromatischer Kohlenwasserstoffe

Summenformel: C_6H_6

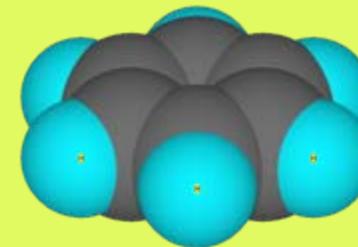
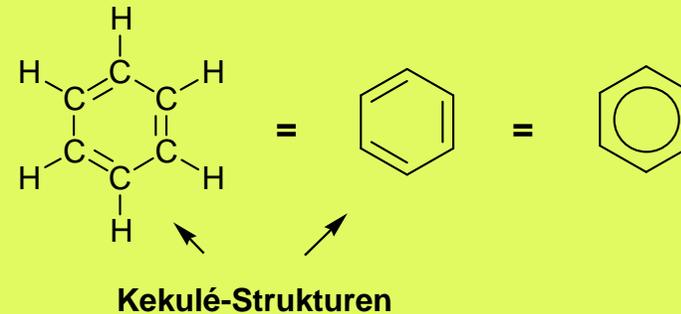
⇒ 4 Doppelbindungsäquivalente
hoch ungesättigte Verbindung

Kekulé

schlug eine Sechsringstruktur mit drei konjugierten C=C-Doppelbindungen, also eine Cyclohexatrienstruktur vor.

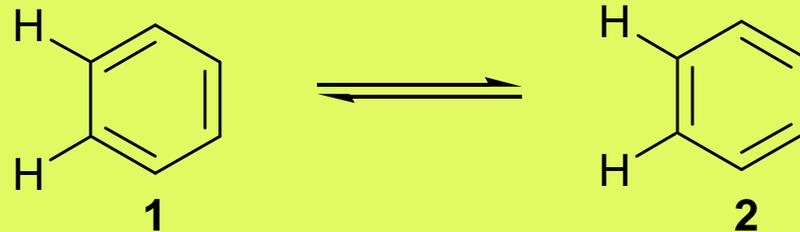
aber: Röntgenstrukturanalyse von Benzol zeigt alle C-C-Bindungen sind gleich lang (0,139 nm); das kann nicht durch alternierende Einfach- und Doppelbindungen erklärt werden.

Alle C-C-Bindungen sind gleichwertig!

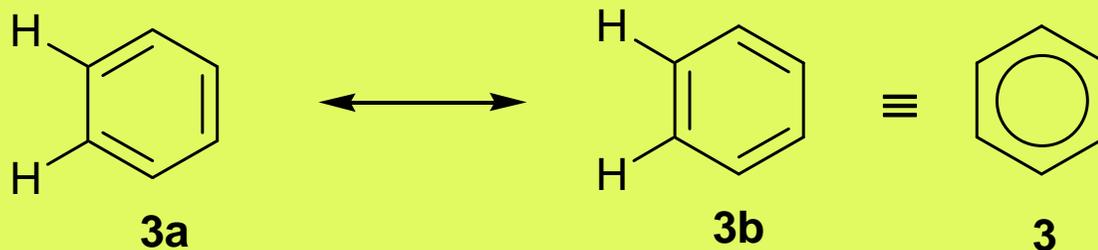


4. Aromaten I

4.1.1 Benzol: Resonanz-Modell



Kekulé: schnelles Gleichgewicht zwischen den Strukturen **1** und **2** = nicht völlig korrekt!



Kekulé-Strukturen sind mesomere Grenzstrukturen **3a/b** eines gemeinsamen Resonanz-Hybrids **3**

4. Aromaten I

4.1.2 Benzol: Reaktivität und Stabilität

Vergleich der Reaktivität von Alkanen, Alkenen und Aromaten

Reagenz	Alkane	Alkene	Aromaten
H ₂ [Kat.]	—	Addition	Addition (schwierig)
Cl ₂ , Br ₂	bei Belichtung Substitution	rasche Addition	—
H ₂ O [H ⁺]	—	Addition	—
HBr, HCl	—	Addition	—
konz. HNO ₃	—	Addition	Substitution (Nitrierung)
konz. H ₂ SO ₄	—	Addition	Substitution (Sulfonierung)
Oxidationsmittel	O ₂	katalytische Oxidation bei hoher Temp.	langsame Autoxidation
	KMnO ₄ CrO ₃	—	rasche Oxidation
	O ₃	—	rasche Addition
			langsame Addition

Charakteristische Reaktion des Benzols ist die **Substitution**, bei der die charakteristische Benzolstruktur erhalten bleibt.

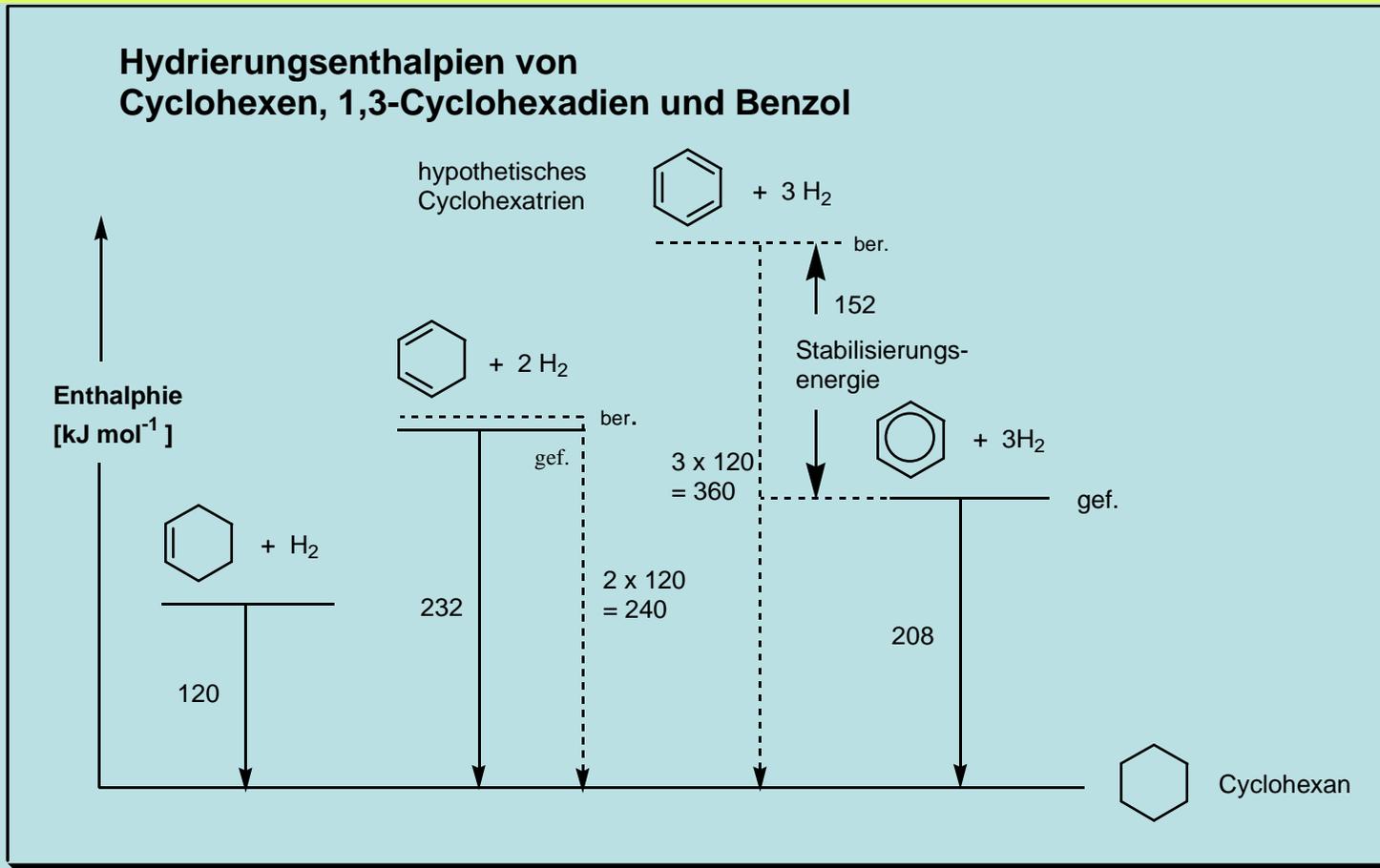
Additionsreaktionen unter Aufhebung des cyclisch-konjugierten π -Systems werden nur unter drastischen Reaktionsbedingungen gefunden.

Fazit:

Das **cyclisch-konjugierte** π -System im Benzol ist besonders stabil und lässt sich nur unter drastischen Bedingungen aufheben!

4. Aromaten I

4.1.3 Benzol: Thermodynamische Stabilität



Beim Benzol liegt ein besonders großer Resonanz-Stabilisierungseffekt von 152 KJ/mol vor

4. Aromaten I

4.1.4 Benzol: Molekülbau und Molekülorbitale

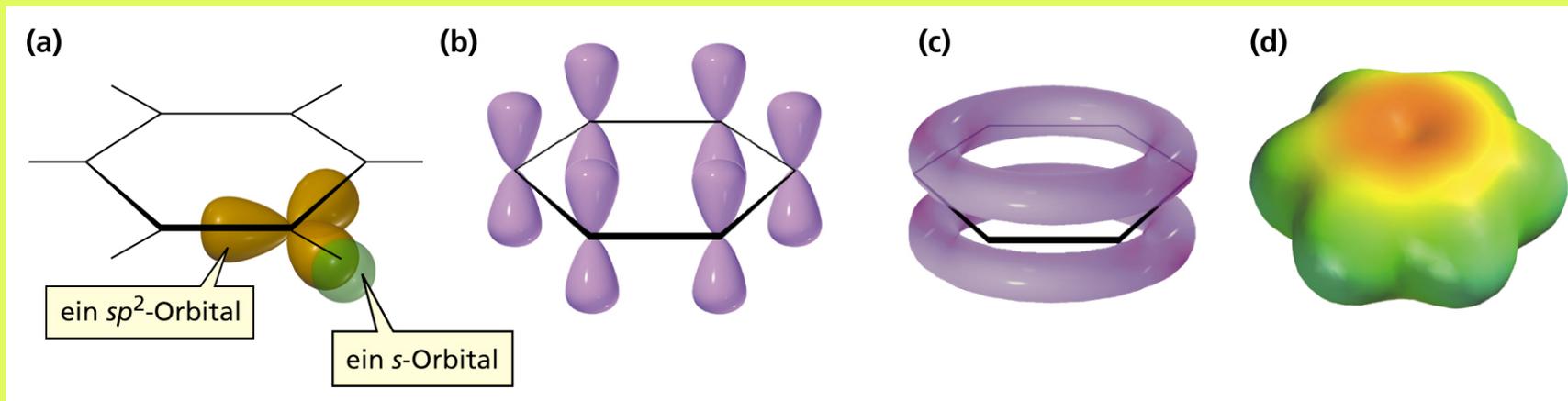
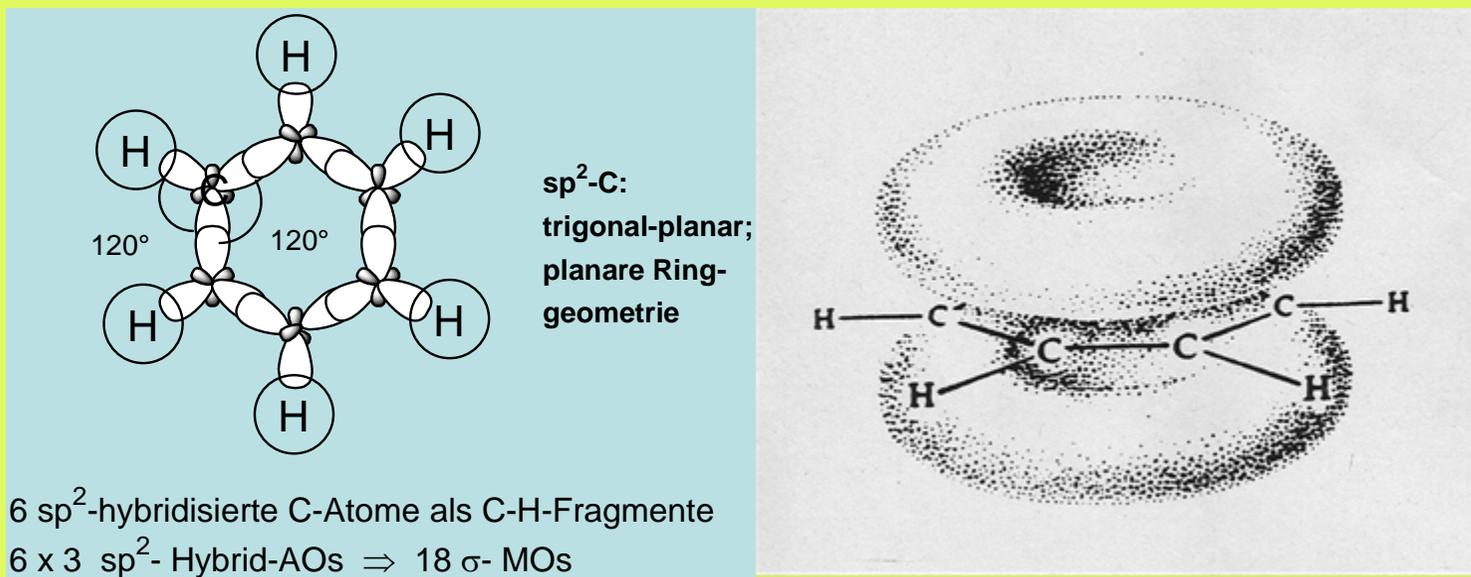


Abbildung 4.1.4: (a) die Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff- σ -Bindungen im Benzolmolekül; (b) das p -Orbital jedes Kohlenstoffatoms überlappt mit zwei weiteren p -Orbitalen zu beiden Seiten; (c) die Elektronenwolken oberhalb und unterhalb der Ringebene des Benzolmoleküls; (d) die elektrostatische Potenzialkarte des Benzols.

4. Aromaten I

4.1.4 Benzol: Molekülbau und Molekülorbitale

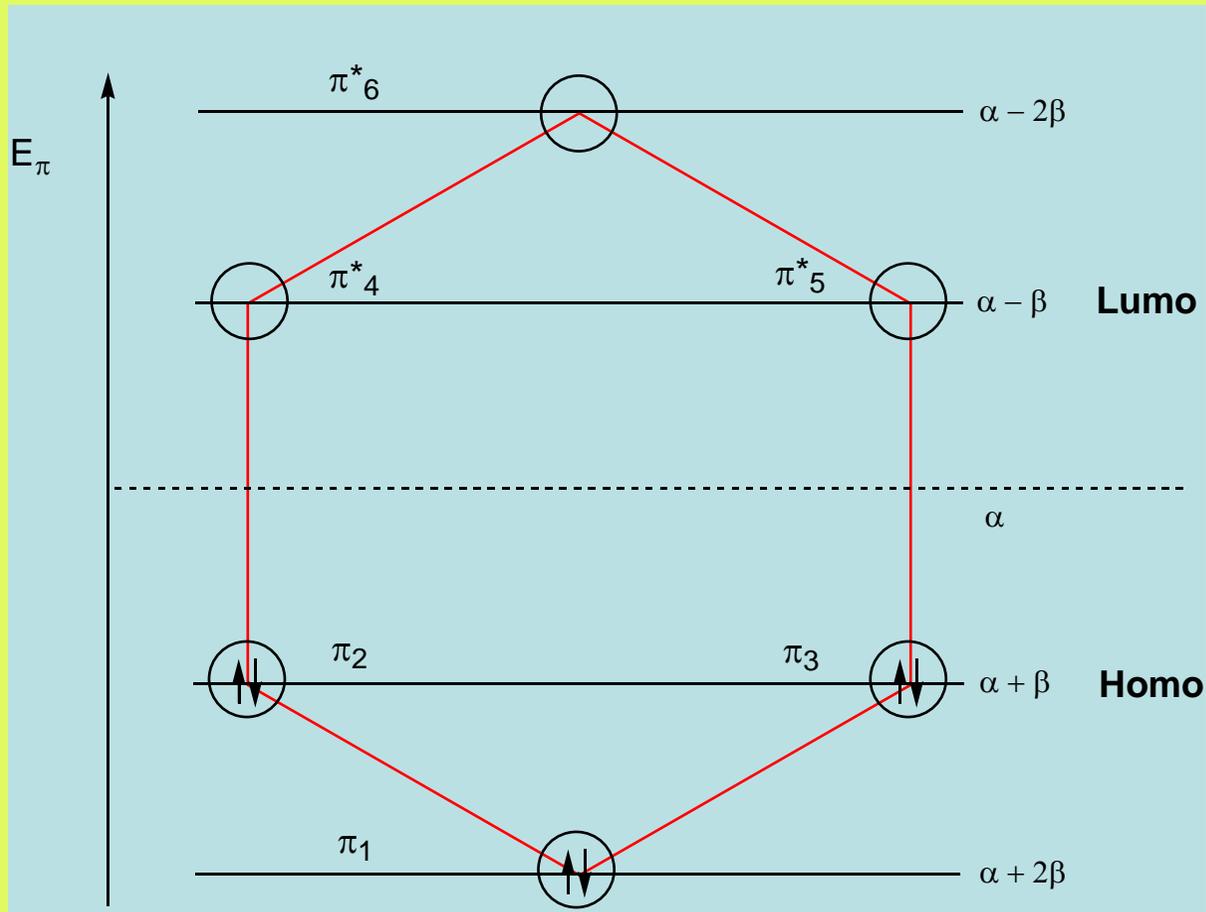


Charakteristika:

Das Benzol bildet ein regelmäßiges ebenes Sechseck mit C-C-C- und C-C-H-Winkeln von 120° . Die 6 C-Atome sind alle sp^2 -hybridisiert. Das σ -Gerüst wird aus sp^2 -Hybridorbitalen gebildet. Die π -Elektronen befinden sich in einem ringförmigen π -Molekülorbital unterhalb und oberhalb der Ringebene. C-C-Bindungslänge: 0,139 nm

4. Aromaten I

4.1.4 Benzol: π -MO nach dem HMO-Modell



4. Aromaten I

4.2 Allgemeine Kriterien für den aromatischen Zustand

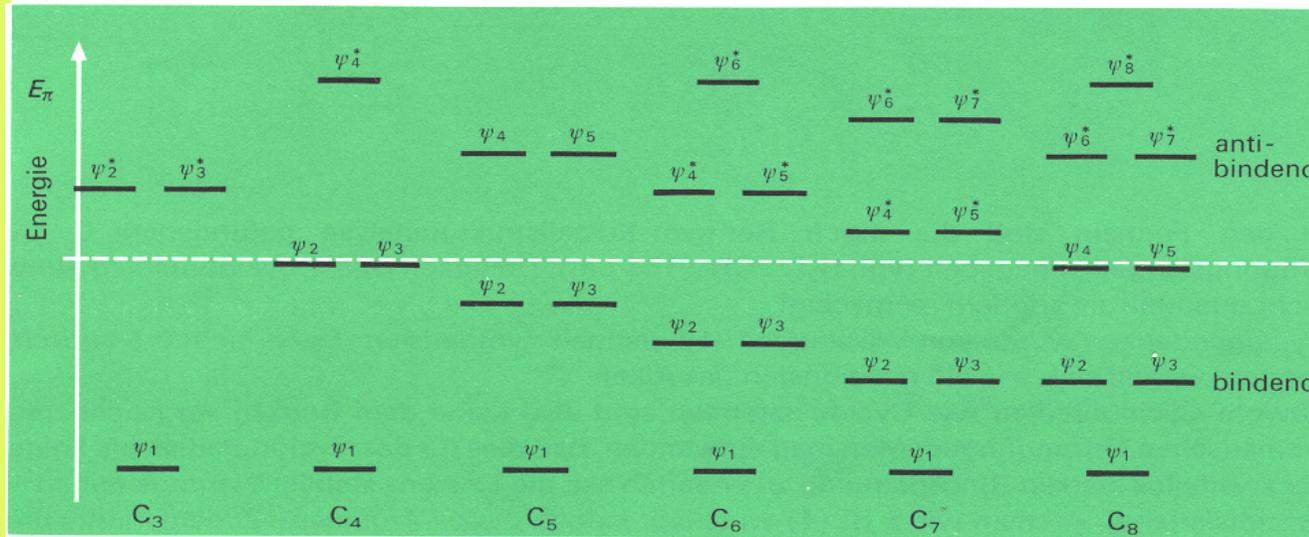
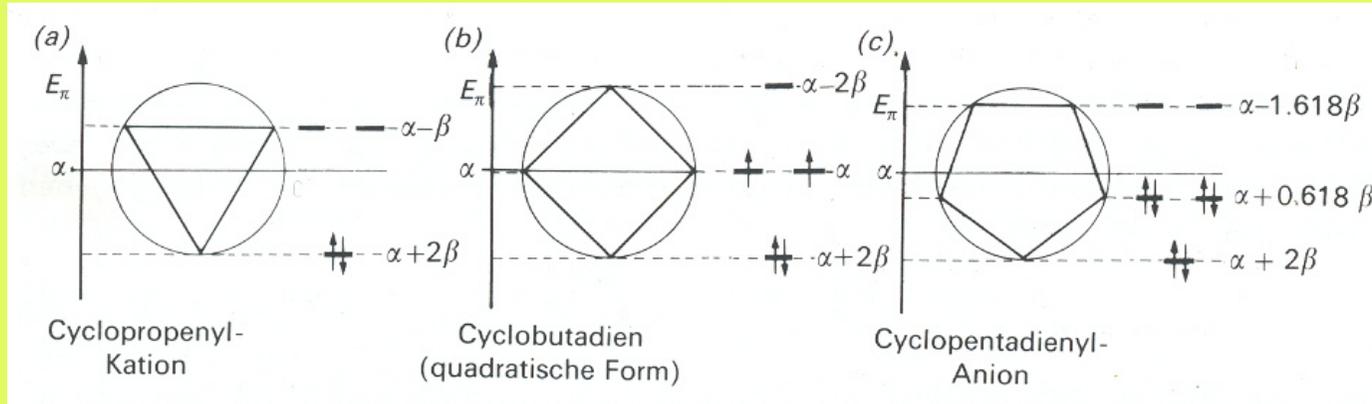
Die Hückel-Regel (aus der HMO-Theorie)

- 1. Ebene Ringsysteme mit $(4n+2)$ - π -Elektronen, die cyclisch konjugiert sind, sind aromatisch** ($n =$ natürliche Zahl von $0 - n$)
 \Rightarrow sie sind gegenüber offenkettigen Alkenen oder Cycloalkenen mit nicht durchgehender cyclischer Konjugation stabilisiert.
- 2. Ebene Ringsysteme mit $(4n)$ - π -Elektronen, die cyclisch konjugiert sind, sind antiaromatisch** ($n =$ natürliche Zahl von $0 - n$)
 \Rightarrow sie sind gegenüber offenkettigen Alkenen oder Cycloalkenen mit nicht durchgehender cyclischer Konjugation destabilisiert.
- 3. Nicht cyclisch-konjugierte π -Systeme auch in Ringen sind nicht aromatisch oder antiaromatisch, sondern verhalten sich wie normale Alkene oder Polyene.**

Merke: Die Hückelregel gilt nur für cyclisch-konjugierte π -Systeme!

4. Aromaten I

4.2 Graphisches Verfahren zur Ermittlung der MO-Energien in cyclisch-konjugierten π -Systemen nach Frost-Musulin



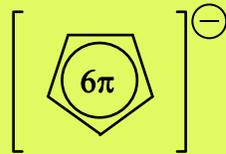
4. Aromaten

4.2 Allgemeine Kriterien für den aromatischen Zustand

Beispiele für Hückel-Aromaten



Benzol

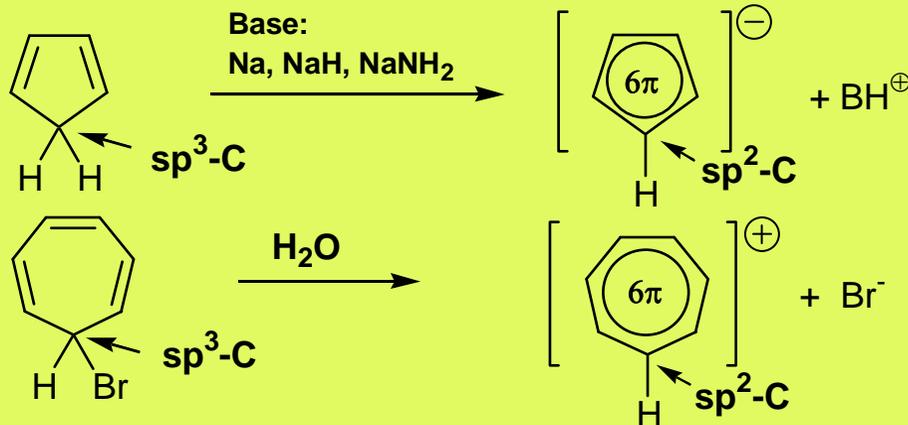


Cyclopentadienyl-anion



Cycloheptatrienyl-kation

Nicht nur 6-Ringe wie im Benzol können cyclisch-konjugierte π -Systeme ausbilden, sondern auch 5- und 7-Ringe; diese müssen allerdings dann geladen sein.

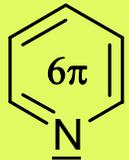


Cyclische Konjugation eines π -Systems erfordert eine lückenlose Folge von sp^2 -hybridisierten Atomen im Ring.

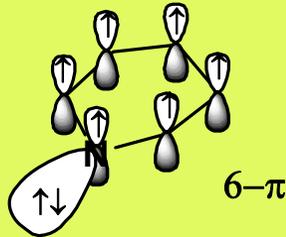
4. Aromaten I

4.2 Allgemeine Kriterien für den aromatischen Zustand Beispiele für Hückel-Aromaten

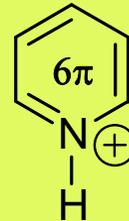
6-Ringheterocyclen:



Pyridin

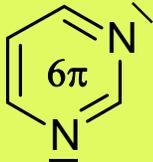


basisch!

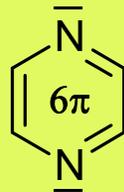


Pyridiniumion

6π-System bleibt erhalten
aromatisch



Pyrimidin



Pyrazin

Bei den **6-Ring-Stickstoffheterocyclen** wird das freie Elektronenpaar des Stickstoff nicht für das aromatische π -System benötigt. Es steht für Reaktionen zum Beispiel mit Säuren zur Verfügung; **Solche Heterocyclen sind basisch!**

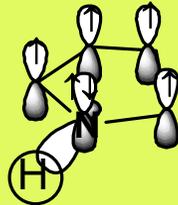
4. Aromaten I

4.2 Allgemeine Kriterien für den aromatischen Zustand Beispiele für Hückel-Aromaten

5-Ringheterocyclen:



Pyrrol



wenig basisch
kein freies e-Paar
6 π



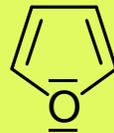
Pyrryliumion
nicht aromatisch
reaktives
4 π -Dien



Pyrazol



Thiophen



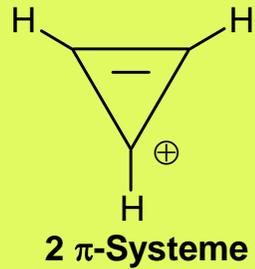
Furan

Bei den **5-Ringheterocyclen** wird noch ein Elektronenpaar eines Heteroatoms für das aromatische π -System benötigt. Pyrrol, Thiophen und Furan sind deshalb **wenig basisch**. Bei Protonierung wird der aromatische Zustand aufgehoben, es entstehen reaktive Diene!

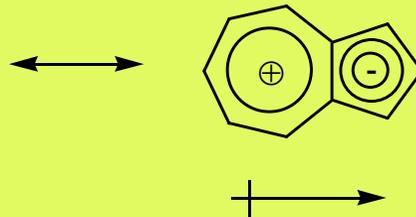
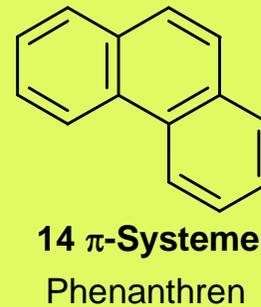
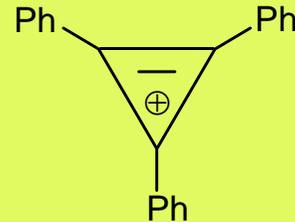
4. Aromaten I

4.2 Allgemeine Kriterien für den aromatischen Zustand

Beispiele für Hückel-Aromaten



Cyclopropenyl-
Kation

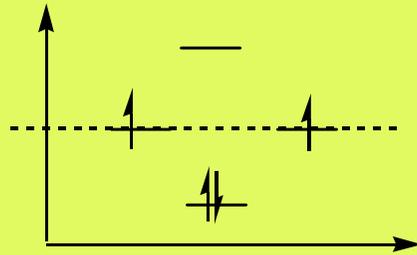
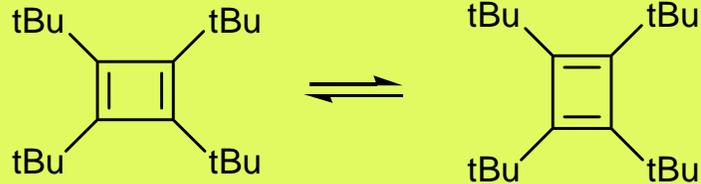


Azulen ist in Richtung des 5-Rings polarisiert, da auf diese Weise der 7- und der 5-Ring mit je 6 π -Elektronen aromatisch werden

4. Aromaten I

4.2 Allgemeine Kriterien für den aromatischen Zustand Beispiele für Hückel-Antiaromaten

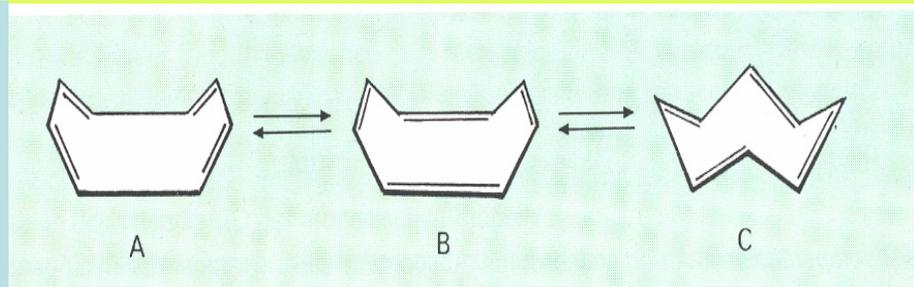
4 π -Antiaromat:
Cyclobutadien



Cyclobutadien wäre als cyclisch-konjugiertes π -System ein **Antiaromat** und ein Diradikal. Es weicht diesem energetisch sehr ungünstigen Zustand aus, indem die es die cyclische Konjugation aufgibt (Einfach- und Doppelbindungen verschieden!). Es wurden bisher nur hochsubstituierte Vertreter isoliert.

8 π -Aromat:

Cyclooctatetraen ist nicht planar gebaut, damit nicht cyclisch-konjugiert und weicht damit dem antiaromatischen Zustand aus. Es verhält sich, wie ein reaktives Alken!



4. Aromaten I

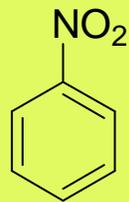
4.3 Nomenklatur von Benzolderivaten I

Da die Aromatenchemie sich frühzeitig und lange vor Einführung der IUPAC-Nomenklatur entwickelt hat, sind **Trivialnamen** Teil der systematischen Nomenklatur.

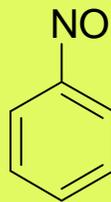
Substituentennamen (niederwertige Substituenten):



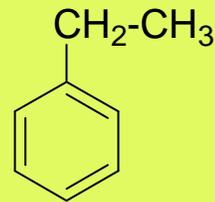
Chlorbenzol



Nitrobenzol



Nitrosobenzol



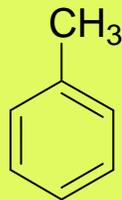
Ethylbenzol



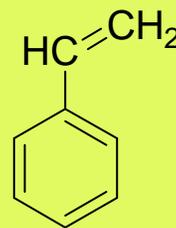
Hydroxybenzol



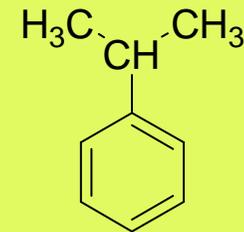
Mercaptobenzol



Methylbenzol



Ethenylbenzol



i-Propylbenzol

Trivialnamen:

Phenol

Thiophenol

Toluol

Styrol

Cumol

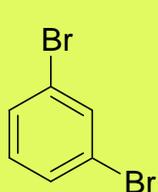
4. Aromaten I

4.3 Nomenklatur von Benzolderivaten II

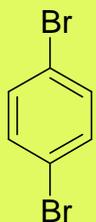
Bei disubstituierten Benzolen sind 3 Stellungsisomere möglich; sie werden durch die Präfixe **ortho-** (o-, 1,2-), **meta-** (m-, 1,3-) und **para-** (p-, 1,4-Stellung) gekennzeichnet.



o-Dibrombenzol
1,2-Dibrombenzol



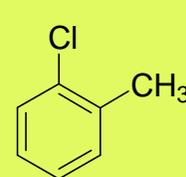
m-Dibrombenzol
1,3-Dibrombenzol



p-Dibrombenzol
1,4-Dibrombenzol

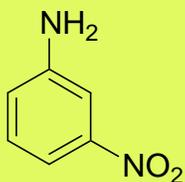


m-Bromchlorbenzol
1-Brom-3-chlorbenzol

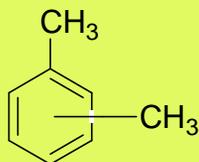


o-Chlortoluol
2-Chlortoluol

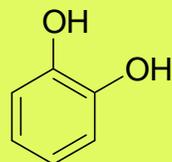
Trivialnamen:



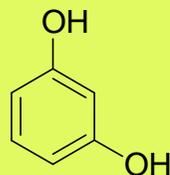
m-Nitroanilin
3-Nitroanilin



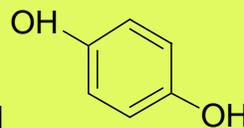
o-,m-,p-Kresole



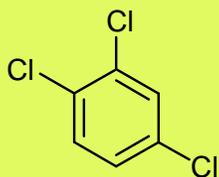
Brenzkatechin



Resorcin



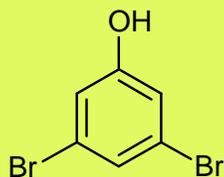
Hydrochinon



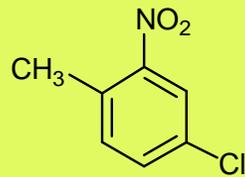
1,2,4-Trichlorbenzol



1-Brom-3-chlor-
2-nitrobenzol



3,5-Dibrom-
phenol



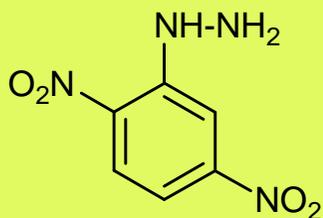
2-Nitro-4-chlortoluol

Sind mehr als 2 Substituenten vorhanden, werden ihre Positionen im Ring nummeriert (kein o-, m- p-) (**alphabetische Reihenfolge!**)

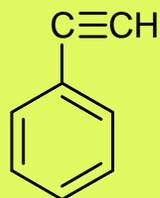
4. Aromaten I

4.3 Nomenklatur von Benzolderivaten III

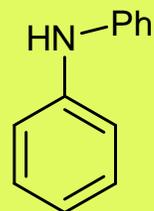
Falls Funktionelle Gruppen **höherer Priorität** vorhanden sind, dienen diese als **Stammmamen**; der Benzolrest wird als Phenylgruppe (Ph) bezeichnet (allgemein aromatischer Rest = Aryl, Ar)



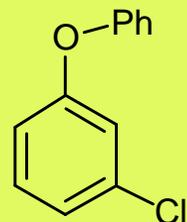
2,4-Dinitrophenyl-
hydrazin



Phenylacetylen
Ethynylbenzol

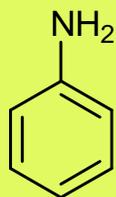


Diphenylamin

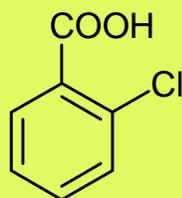


m-Chlorphenyl-
phenylether

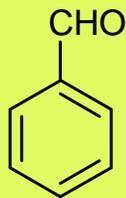
aber Trivialnamen:



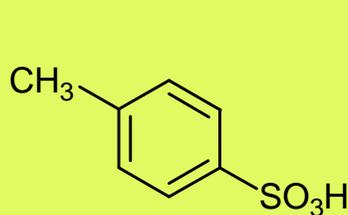
Phenylamin
Aminobenzol
Anilin



o-Chlorbenzoe-
säure



Benzaldehyd



p-Toluolsulfonsäure

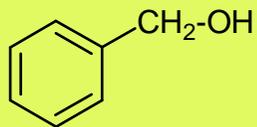


Benzonitril

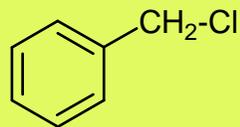
4. Aromaten I

4.3 Nomenklatur von Benzolderivaten IV

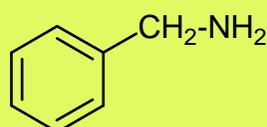
Spezieller aromatischer Benzylrest:



Benzylalkohol
Hydroxymethylbenzol

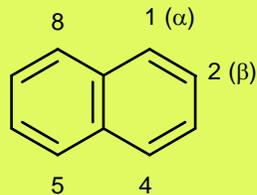


Benzylchlorid
Chlormethylbenzol

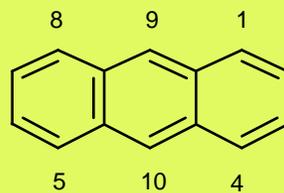


Benzylamin

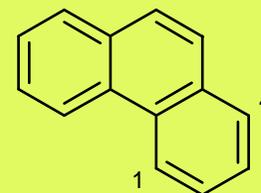
Kondensierte Aromaten:



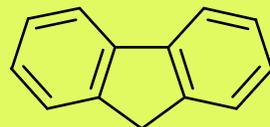
Naphthalin



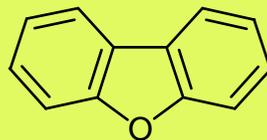
Anthracen



Phenanthren



Fluoren



Dibenzofuran

4. Aromaten I

4.4 Gewinnung und Synthesen von Aromaten

Gewinnung:

Benzol und andere aromatische Verbindungen kommen in der Kohle und im Erdöl vor. Wegen der geringen Konzentration ist eine wirtschaftliche Gewinnung daraus nicht möglich. Heute wird Benzol durch besondere „Crack-Verfahren“ aus der „Naphtha-Fraktion im Erdöl hergestellt.

Es besteht ein hoher Bedarf an Benzol und Aromaten:
1985 ca. 27 Mio.t.

Laborsynthesen (siehe Kap. 4.6):

Ein gezielter Aufbau des Benzolrings und anderer Aromaten ist nur von akademischem Interesse und wird nur in Ausnahmefällen durchgeführt. Man gewinnt Aromaten durch Einführung der gewünschten Substituenten (elektrophile oder nukleophile Substitution!).



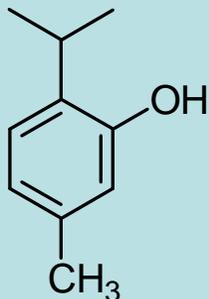
4. Aromaten I

4.4 Aromaten in Naturstoffen

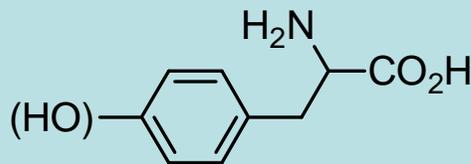
Vor allem in Pflanzen kommen eine Reihe von aromatischen Verbindungen vor. Ihr **charakteristischer Geruch** gab der Verbindungsklasse den Namen **Aromaten**. Dieser Name steht **heute** allgemein für Verbindungen mit dem **besonderem Bindungssystem**.



Vanilin
(Vanilleschote)



Thymol
(Thymianaroma)



α -Aminosäuren:
Phenylalanin, (Tyrosin)

Huminsäuren

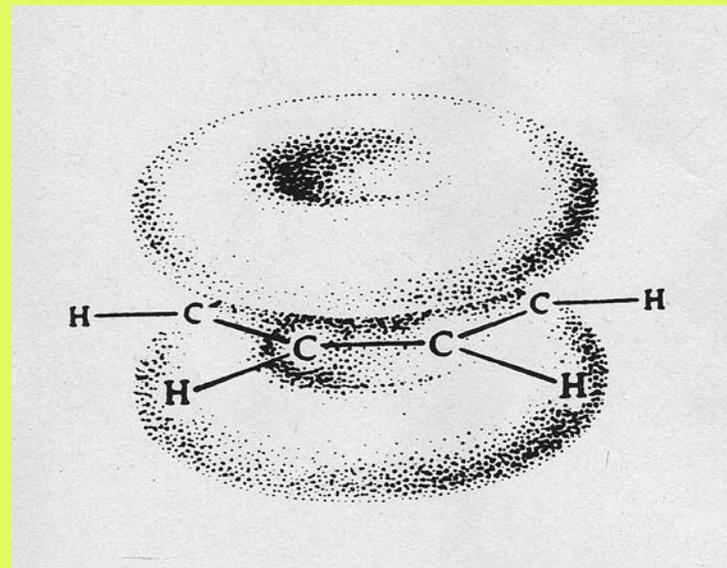
komplexe phenolische
Verbindungen im Boden

4. Aromaten I

4.5 Reaktionen der Aromaten: Allgemeine Reaktivität

Aromaten besitzen ein in sich geschlossenes delokalisiertes π -Elektronensystem oberhalb und unterhalb des Ringes. π -Elektronen sind im Vergleich zu σ -Elektronen lockerer gebunden und in der Lage mit Elektrophilen zu reagieren. Normale Aromaten wirken also als **Nukleophile** gegenüber Elektrophilen.

Aufgrund der besonderen Stabilität des aromatischen 6π -Systems treten keine Additionsreaktionen, wie bei Alkenen ein, sondern Substitutionsreaktion unter Rückbildung des aromatischen Systems!



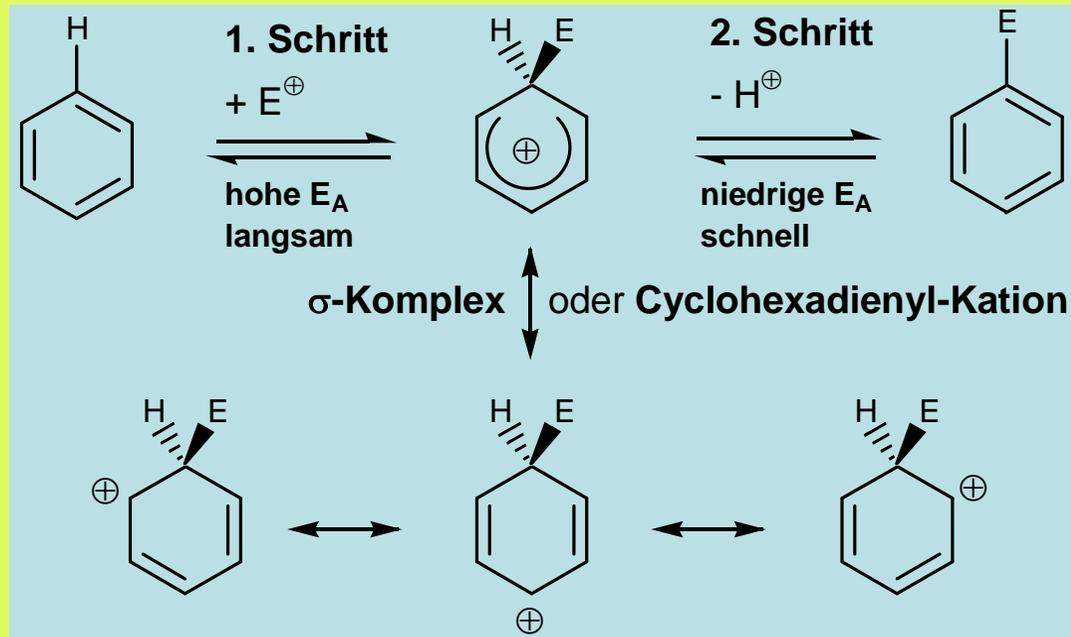
Benzol und andere elektronenreiche Aromaten reagieren als Nukleophile in einer **Elektrophilen Substitution S_Ear (Aromaten I)**

Elektronenarme Aromaten reagieren dagegen als Elektrophile in einer **Nukleophilen Substitution S_Nar (Aromaten II)**

4. Aromaten I

4.5.1 Elektrophile aromatische Substitution ($S_{E}ar$)

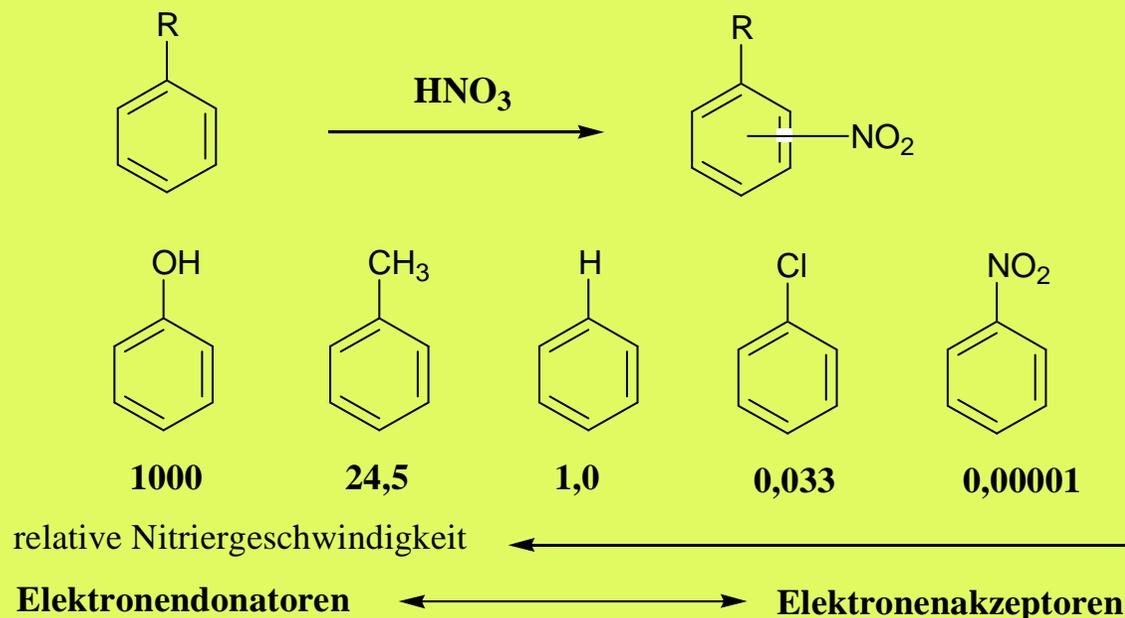
Elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen verlaufen nach einem einheitlichen **Reaktionsmechanismus** in einer 2-Stufenreaktion!



Im 1. Schritt wird ein Elektrophil zu einem σ -Komplex oder Cyclohexadienyl-Kation **addiert**, im 2. Schritt wird das aromatische System durch Eliminierung eines anderen Elektrophils, meist H^+ wieder zurückgebildet (Additions-/Eliminierungs-, **A/E-Mechanismus!**).

4. Aromaten I

4.5.1 Reaktivität und Zweitsubstitutionslenkung

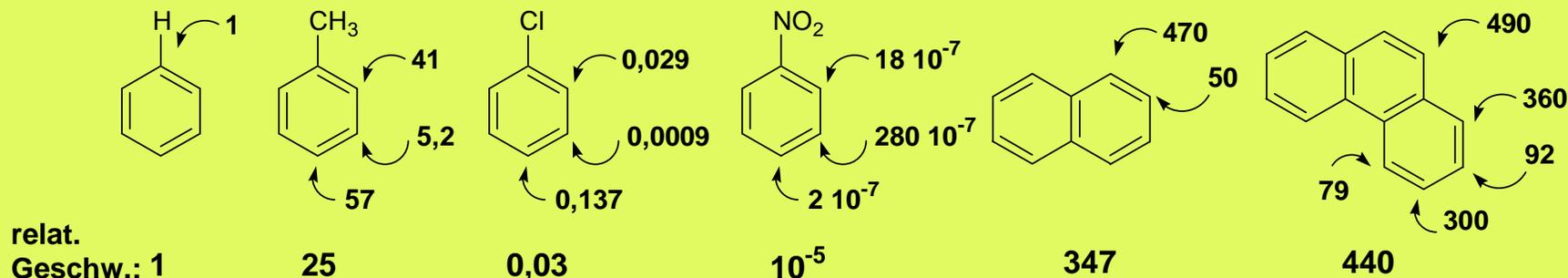


Bei der Nitrierungsreaktion und anderen $\text{S}_{\text{E}}\text{ar}$ -Reaktionen von substituierten Aromaten wird in Abhängigkeit vom Substituenten eine stark unterschiedliche Reaktivität beobachtet. Donorsubstituenten aktivieren, Akzeptorsubstituenten deaktivieren die elektrophile Substitution. Diese Beobachtung lässt sich mit dem oben gezeigten Additions-/Eliminierungsmechanismus über positiv geladene σ -Komplexe leicht erklären.

4. Aromaten i

4.5.1 S_Ear-Reaktion: Zweitsubstitutionslenkung

partielle Geschwindigkeitkonstanten:

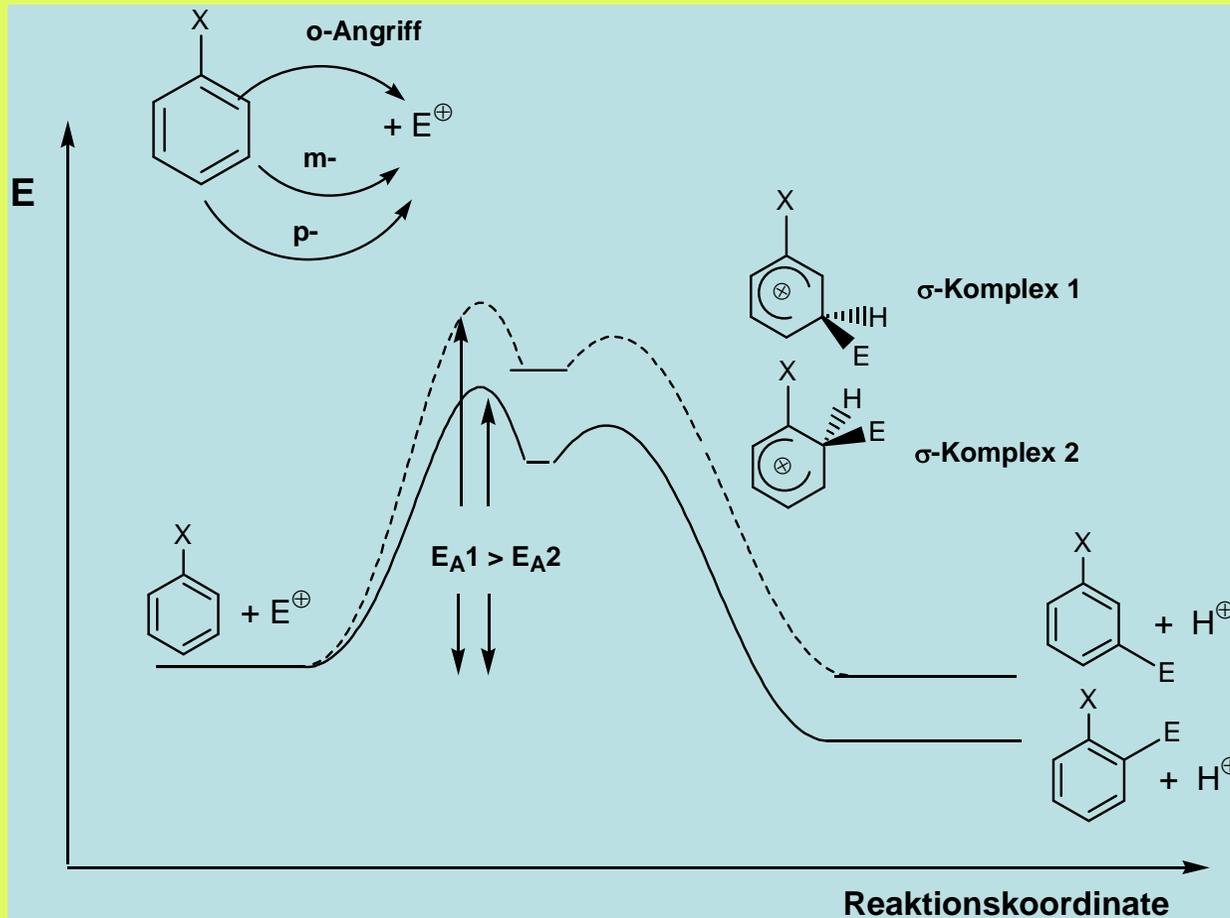


Nicht nur die Gesamtreaktivität der Aromaten ist abhängig vom Erstsubstituenten, auch die Reaktivität der einzelnen o-, m- und p-Positionen wird vom Substituenten gelenkt. Im Toluol sind alle Positionen reaktiver als beim Benzol, die o- und p-Position sind besonders reaktiv, im Chlorbenzol beobachtet man eine Gesamtdesaktivierung, wobei o- und p-Positionen am reaktivsten sind. Die **Methylgruppe und das Chlor** lenken also in **o- und p-Position**. Dagegen wird die Reaktion im stark desaktivierten **Nitrobenzol** vor allem in die **m-Position** gelenkt.

Kondensierte Aromaten, wie Naphthalin und Phenanthren sind gegenüber Benzol **stark aktiviert**. Auch hier beobachtet man eine starke Substitutionslenkung!

4. Aromaten I

4.5.1 S_Ear-Reaktion: Reaktivität und Zweitsubstitutionslenkung



4. Aromaten I

4.5.1 S_Ear-Reaktion: Reaktivität und Zweitsubstitutionslenkung

- 1) Die Reaktivität und Zweitsubstitutionslenkung bei der S_Ear wird durch die Aktivierungsenergie des langsamen 1. Reaktionsschrittes (Addition) bestimmt.
- 2) Diese Aktivierungsenergien lassen sich aus den relativen Stabilitäten der möglichen σ -Komplexe halbquantitativ abschätzen.
(Hammond-Prinzip: energiereiche Zwischenstufen ähneln dem ÜZ)
- 3) Elektronendonoren-Substituenten (σ - und π -Donoren, +I, +M-Subst.) stabilisieren positiven σ -Komplex gegenüber Benzol \Rightarrow aktivieren
Elektronenakzeptorsubstituenten (σ - und π -Akzeptoren, -I, -M-Subst.) destabilisieren positiven σ -Komplex gegenüber Benzol \Rightarrow desaktivieren.

4. Aromaten I

4.5.1 S_Ear-Reaktion: Klassifizierung der Substituenten

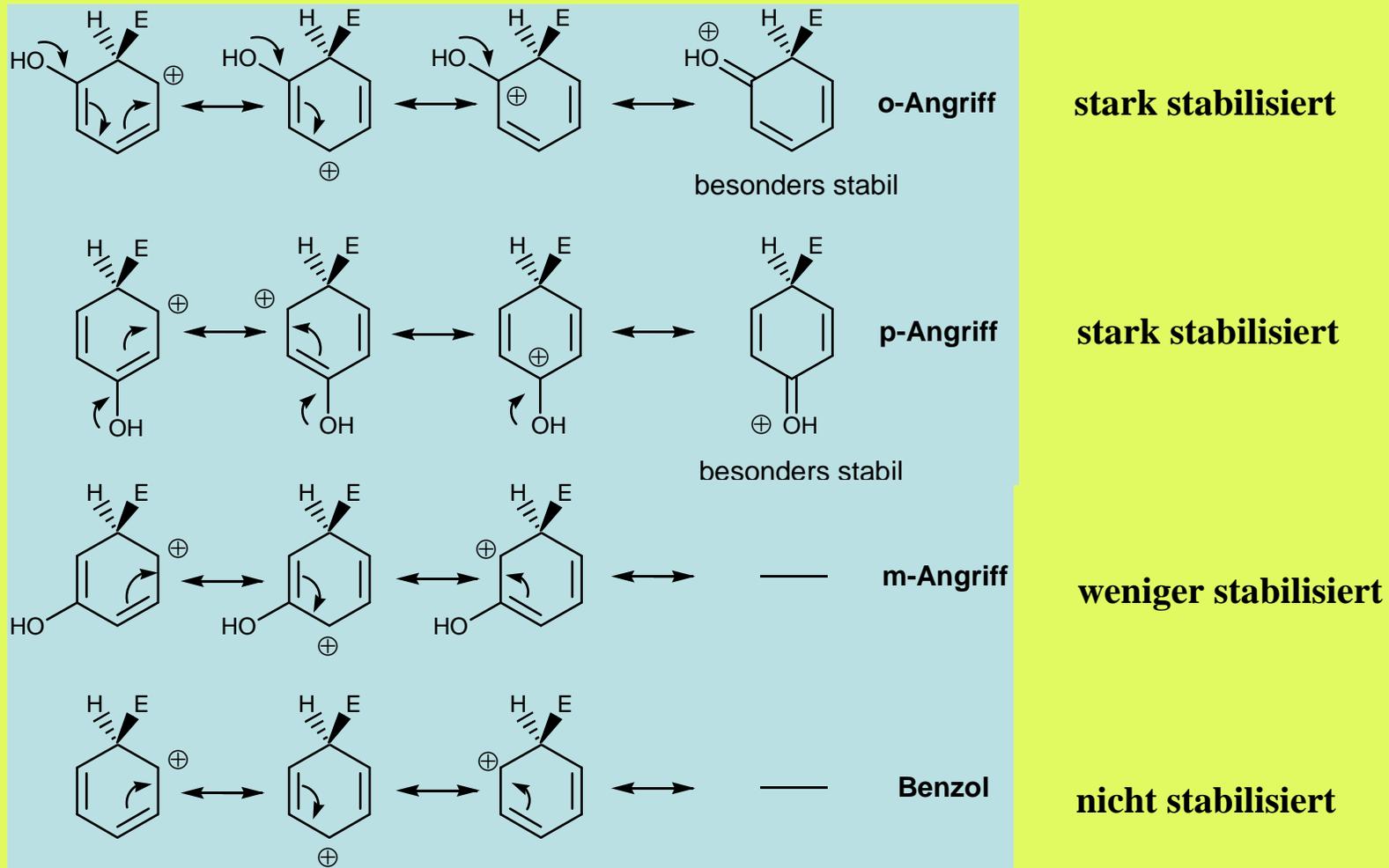
	Substituentengruppe	Name der Gruppe	
ortho-, para-dirigierend	$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\ddot{\text{N}}\text{HR}, -\ddot{\text{N}}\text{R}_2$	Amino-	Aktivierend
	$-\ddot{\text{O}}\text{H}, -\ddot{\text{O}}\text{CH}_3, -\ddot{\text{O}}\text{R}$	Hydroxy-; Alkoxy-	
	$-\ddot{\text{N}}\text{HC}(\text{O})-\text{R}$	Acylamino-	
	$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{R}$	Alkyl-	
	$-\ddot{\text{F}}:, -\ddot{\text{Cl}}:, -\ddot{\text{Br}}:, -\ddot{\text{I}}:$	Halogen-	
meta-dirigierend	$-\overset{\text{:O:}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ $-\overset{\text{:O:}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	Acyl-; Carboxy-	Desaktivierend
	$-\overset{\text{:O:}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $-\overset{\text{:O:}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}\text{R}$	Carboxamido-; Carboalkoxy-	
	$-\overset{\text{:O:}}{\parallel}{\text{S}}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	Sulfonsäure	
	$-\text{C}\equiv\text{N}:$	Cyano-	
	$-\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{O}}:$ $\quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \text{:}\overset{\ominus}{\text{O}}:$	Nitro-	

Man unterscheidet 3 Substituentengruppen:

- Elektronendonorsubstituenten mit starkem +M- oder + I-Effekt **aktivieren** und lenken in **o- und p-Position**
= Substituenten 1. Ordnung
- Elektronenakzeptorsubstituenten mit starkem -I- und schwachem + M-Effekt **desaktivieren schwach** und lenken in **o- und p-Position**
= Substituenten 1. Ordnung
- Elektronenakzeptorsubstituenten mit starkem -M- und -I-Effekt **desaktivieren stark** und lenken in **m-Position**
= Substituenten 2. Ordnung

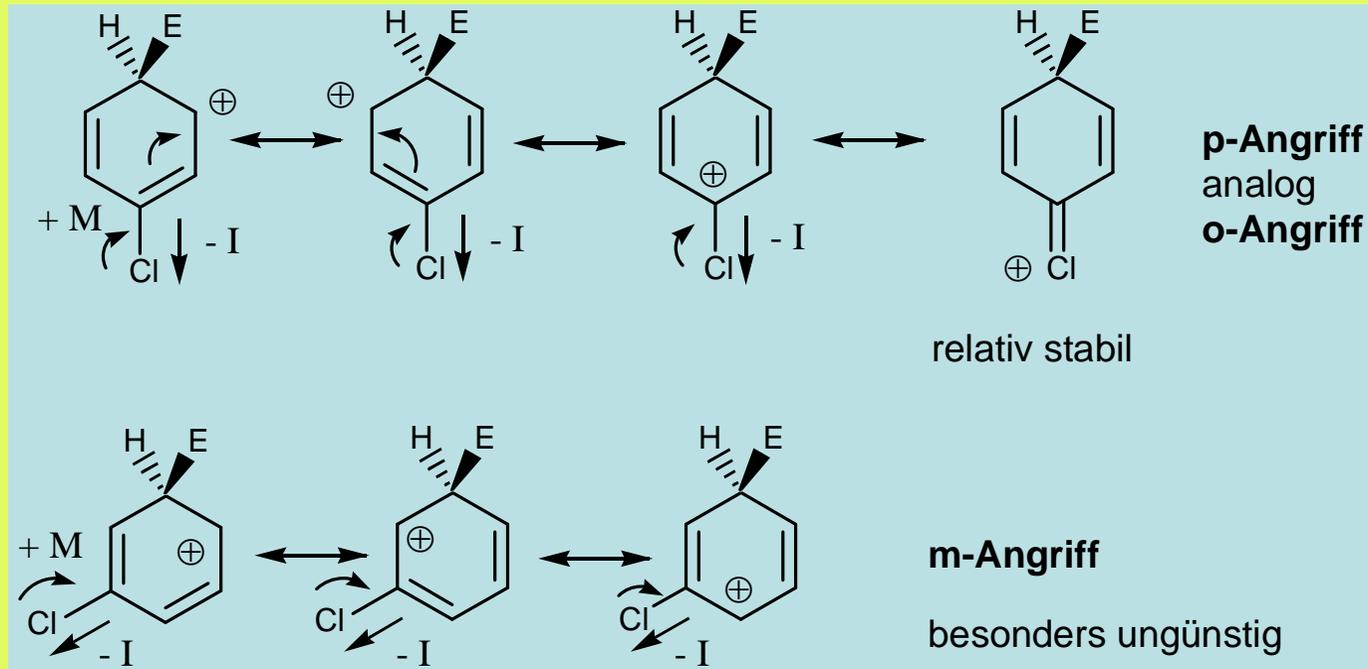
4. Aromaten I

4.5.1 S_Ear-Reaktion: σ-Komplex im Phenol



4. Aromaten I

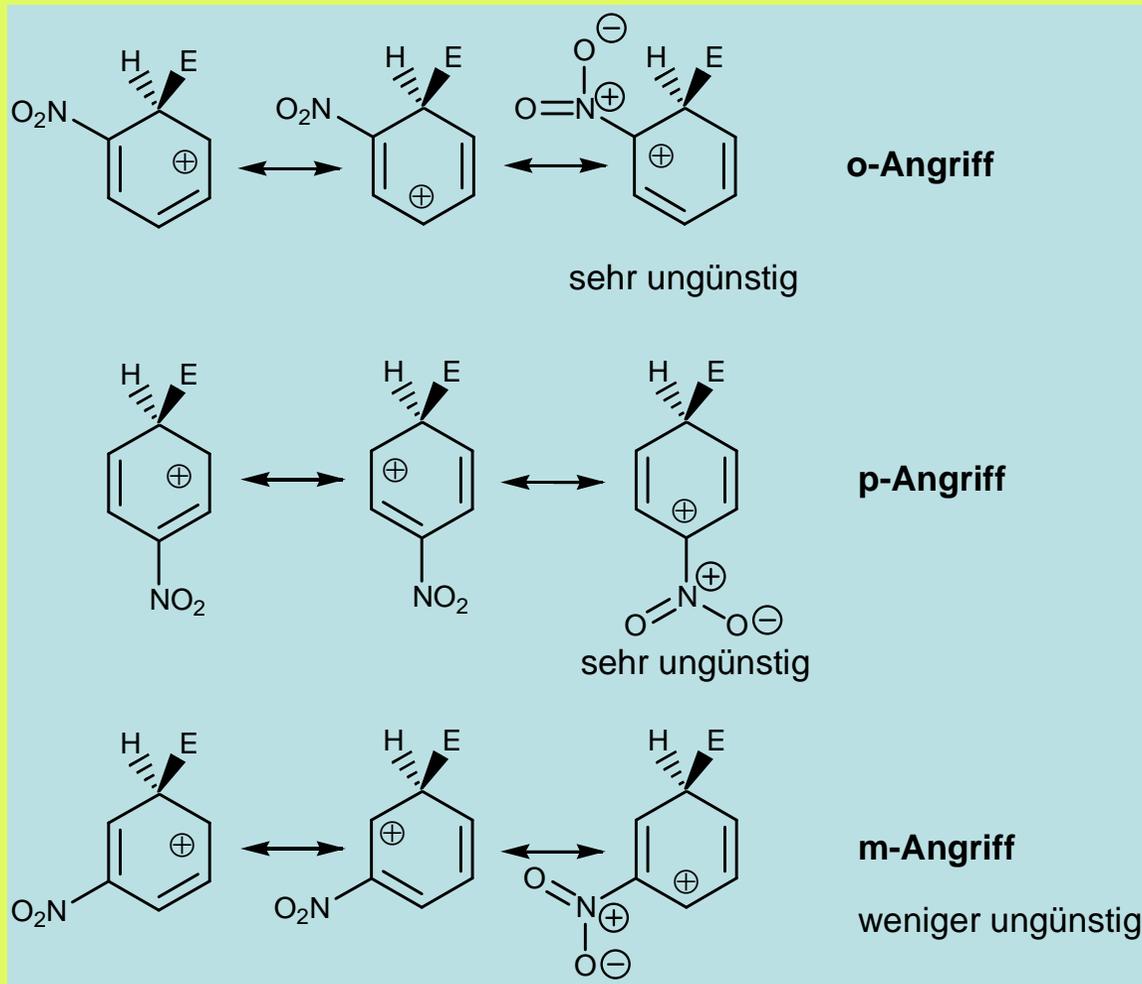
4.5.1 S_Ear-Reaktion: σ -Komplex im Chlorbenzol



Insgesamt dominiert der relativ starke **-I**-Effekt des Chloratoms und **desaktiviert** den Aromaten; am stabilsten sind noch die o- und p-Komplexe, da hier der schwache π -Donor-Effekt (**+M**) des Chlors zum Tragen kommt.

4. Aromaten I

4.5.1 S_Ear-Reaktion: σ -Komplex im Nitrobenzol

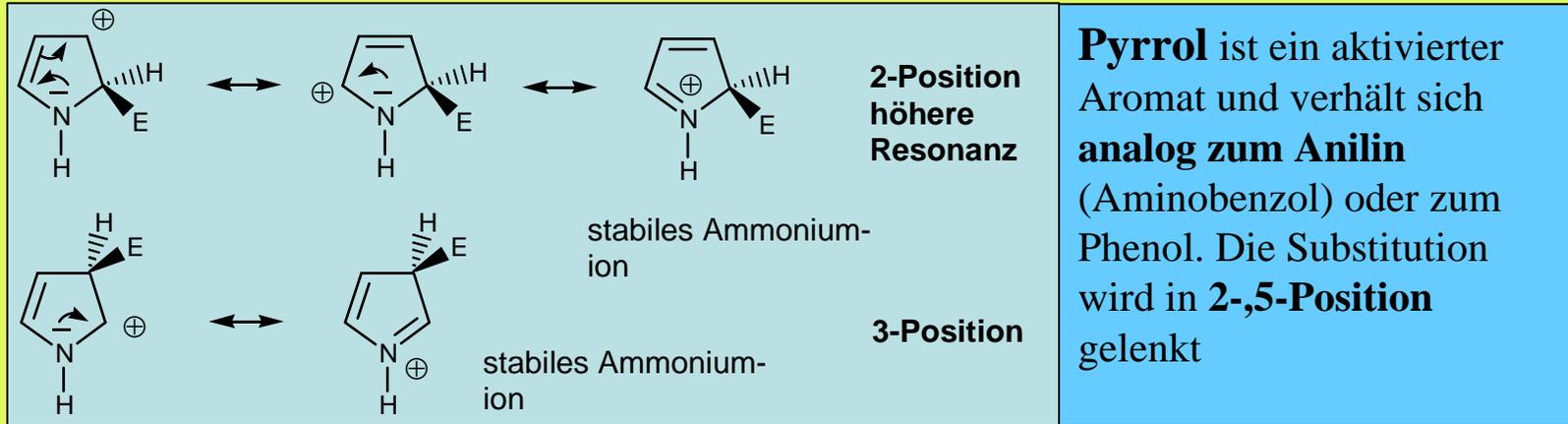


o- und p-Angriffe sind **energetisch sehr ungünstig**, da die positive Ladung des σ -Komplexes noch verstärkt wird!

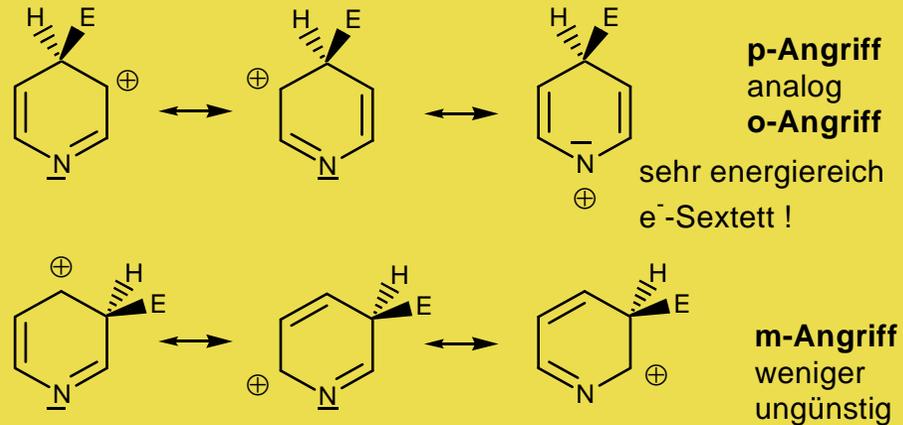
Beim m-Angriff wirkt der -M-Effekt der Nitrogruppe weniger stark auf den positiven σ -Komplex

4. Aromaten I

4.5.1 S_Ear-Reaktion: σ -Komplexe in 5- und 6-Ringheteroaromaten



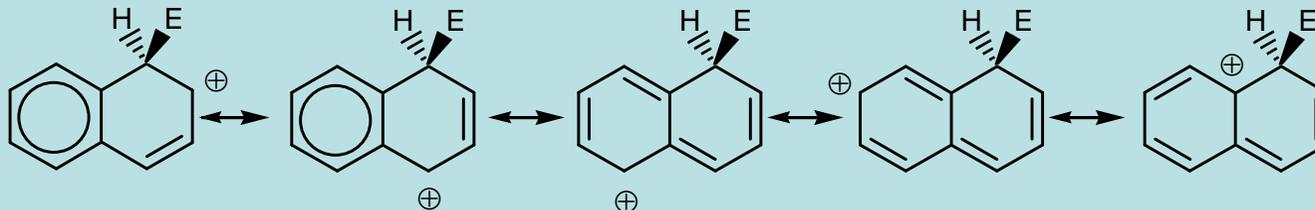
Pyridin ist ein desaktivierter Aromat und verhält sich **analog zum Nitrobenzol!**. Die Substitution wird in **3-,5-Position** gelenkt



4. Aromaten I

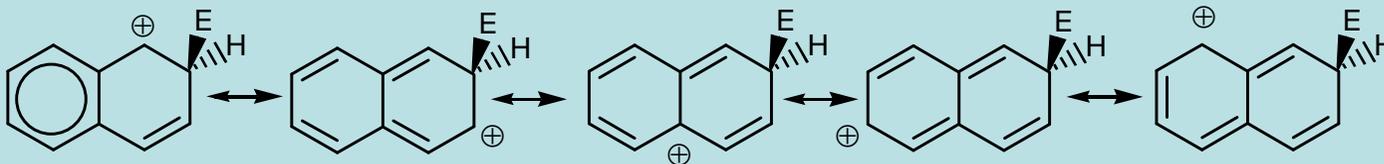
4.5.1 S_Ear-Reaktion: σ -Komplexe in annelierten Aromaten

Substitution in α -Position



2 Grenzstrukturen mit vollaromatischem Benzolring

Substitution in β -Position

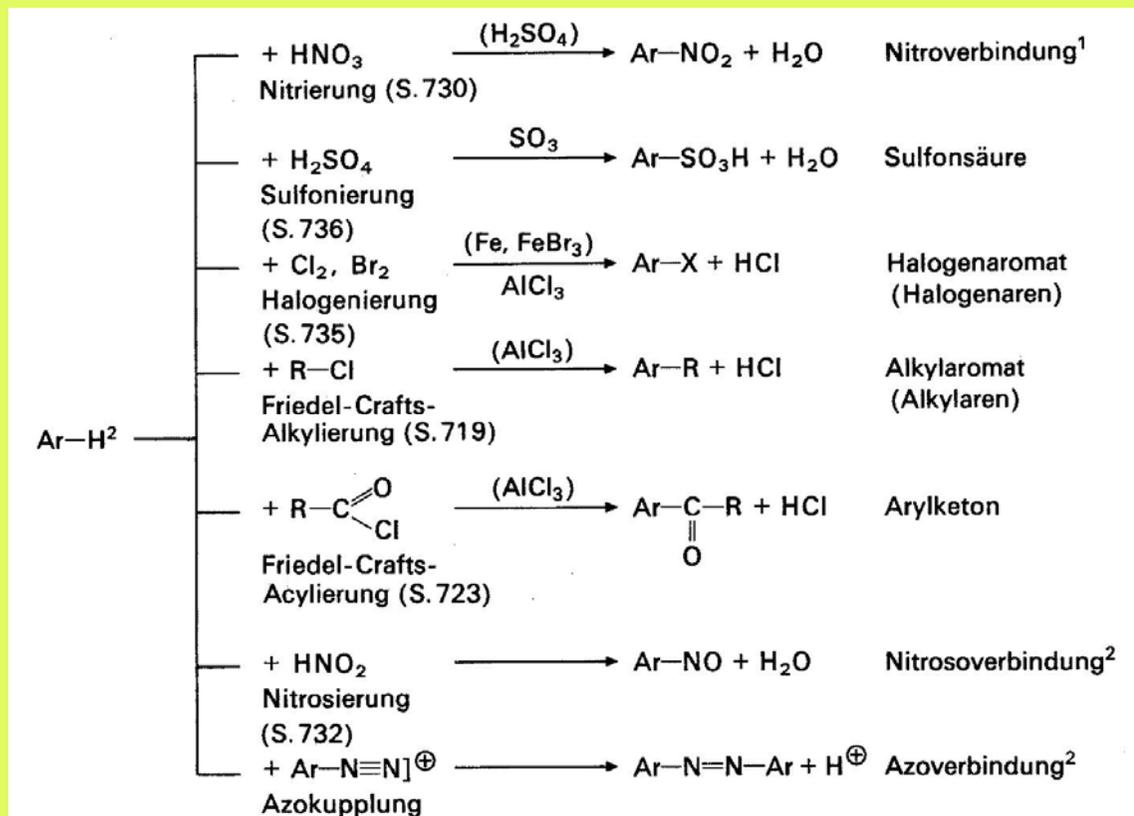


1 Grenzstruktur mit vollaromatischem Benzolring

Naphthalin und ähnliche kondensierte Aromaten sind wesentlich **reaktiver als Benzol** (siehe Folie 135). Die Substitution in den 1-, 4-, 5- und 8-Positionen (= α -Positionen) verlaufen schneller als in den übrigen β -Positionen. Aus sterischen Gründen sind die β -Substitutionsprodukte jedoch thermodynamisch stabiler als die α -Produkte.

4. Aromaten I

4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Übersicht



Nahezu alle elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen verlaufen im Prinzip nach dem selben Additions-/Eliminierungs-Mechanismus. Sie unterscheiden sich vor allem durch die Art der Bildung des reaktiven Elektrophils und die Anwendbarkeit aufgrund der Reaktivität des Elektrophils.

4. Aromaten I

4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Halogenierung



X = Cl und Br

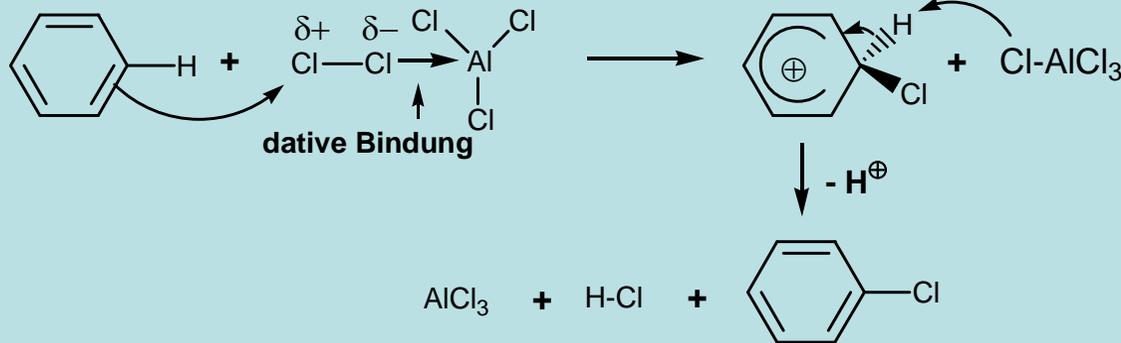
F₂ zu reaktiv, C-C-Bindungsbruch

I₂ zu wenig reaktiv, Additionen reversibel;

Für die Fluorierung und Iodierung werden spezielle Methoden z.B. S_Nar-Rkt. benutzt.

Chlor und Brom sind für die direkte Reaktion mit Benzol zu schwache Elektrophile, sie müssen mit **Lewissäure-Katalysatoren** aktiviert werden.

Mechanismus:

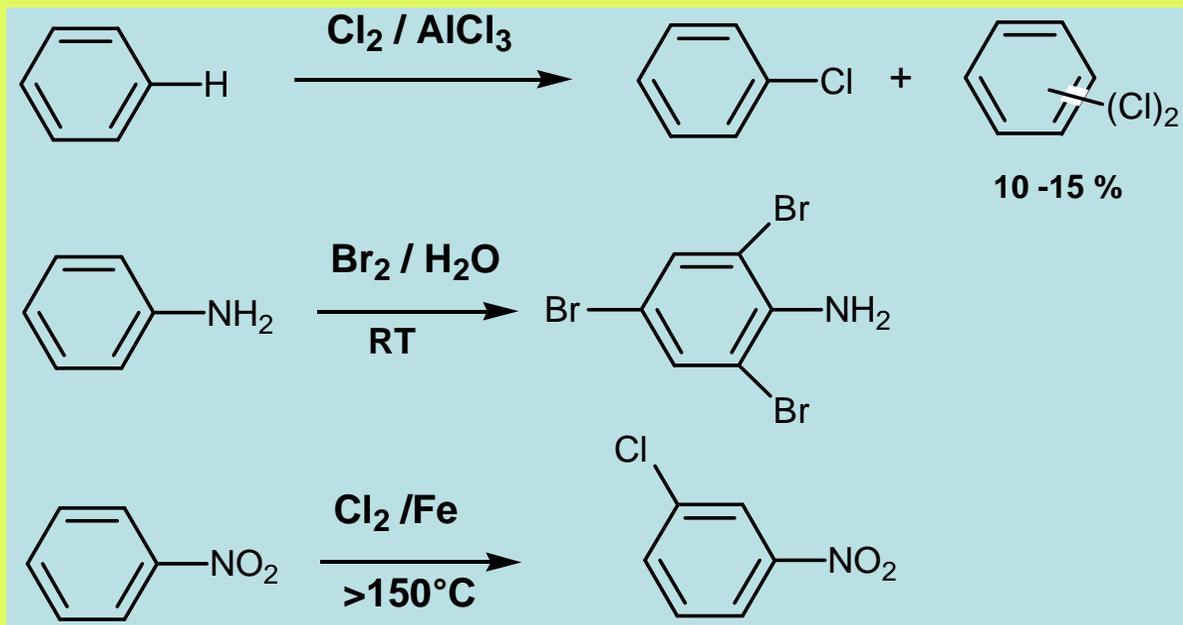


Als Lewissäuren können Fe, Fe(III)-Halogenide, Al- und Borverbindungen verwendet werden.

Bei stark aktivierten Aromaten, wie Phenol und Anilin wird kein Katalysator benötigt. Hier tritt leicht Mehrfachhalogenierung in o-, p-Position ein.

4. Aromaten I

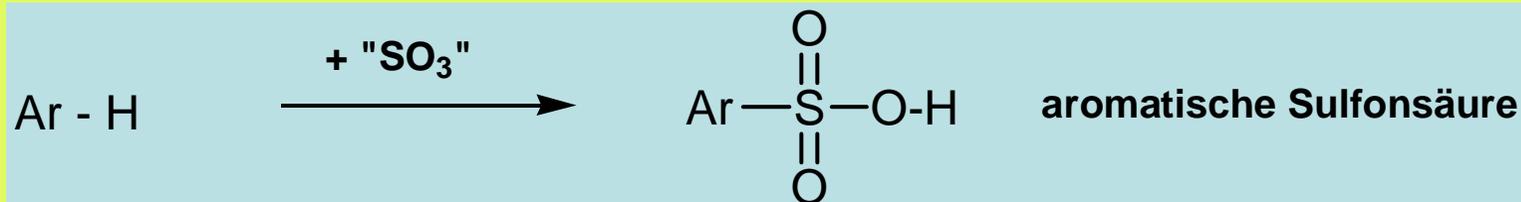
4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Halogenierungsbeispiele



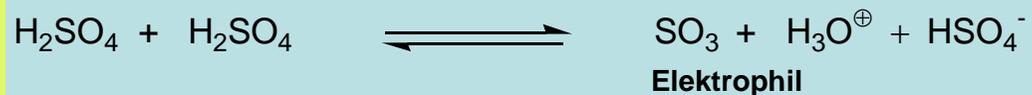
Die Beispiele zeigen die sehr unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen Aromaten und die Zweitsubstituentenlenkung durch den 1. Substituenten.

4. Aromaten I

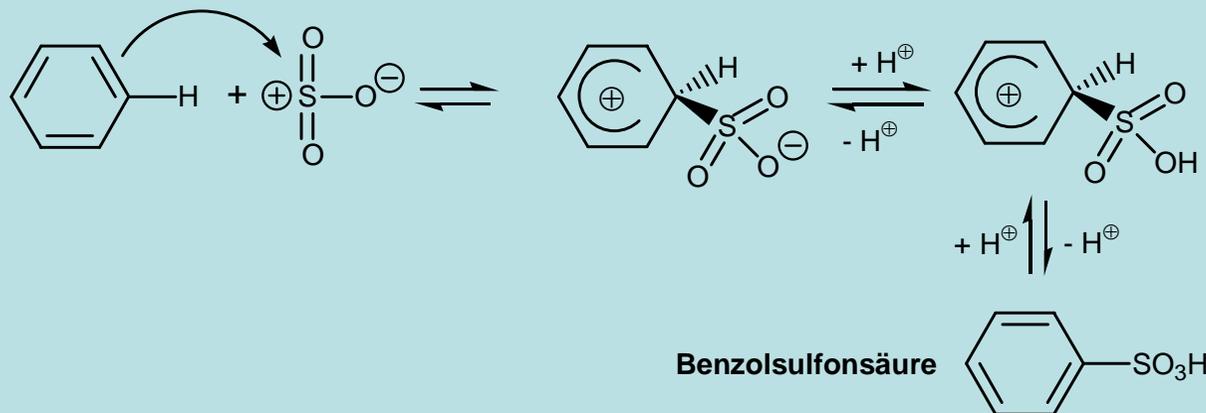
4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Sulfonierung



Autoprotolyse der Schwefelsäure (Elektrophilbildung):



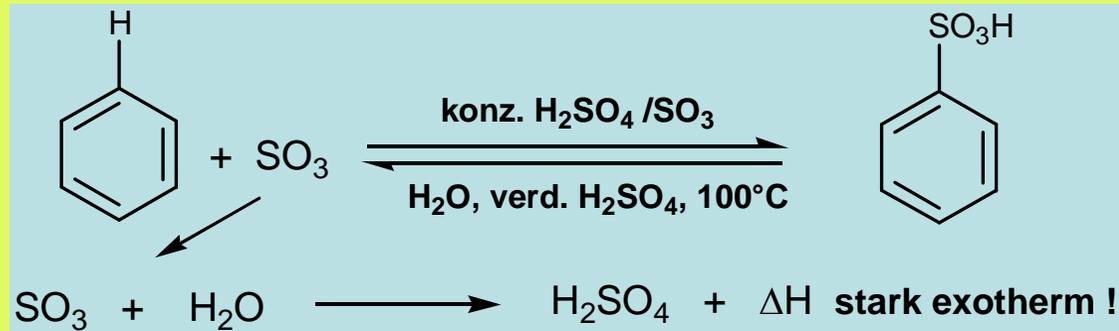
Mechanismus der Sulfonierung



Bei der Sulfonierung ist **Schwefeltrioxid SO₃** das eigentliche Elektrophil. Es entsteht aus konzentrierter Schwefelsäure durch Autoprotolyse!
In **Oleum** = rauchende Schwefelsäure ist SO₃ in höheren Konzentrationen vorhanden.

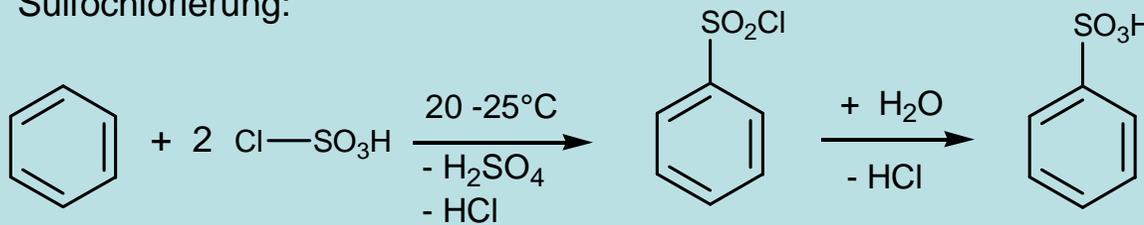
4. Aromaten I

4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Eigenschaften der Sulfonierung

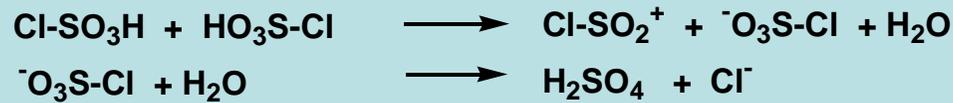


Die **Sulfonierung** ist eine der wenigen S_Ear-Reaktionen die **reversibel** verläuft, d.h. die Sulfonsäuregruppe kann wieder aus dem Aromaten entfernt werden (**Schutzgruppe!**)

Sulfochlorierung:



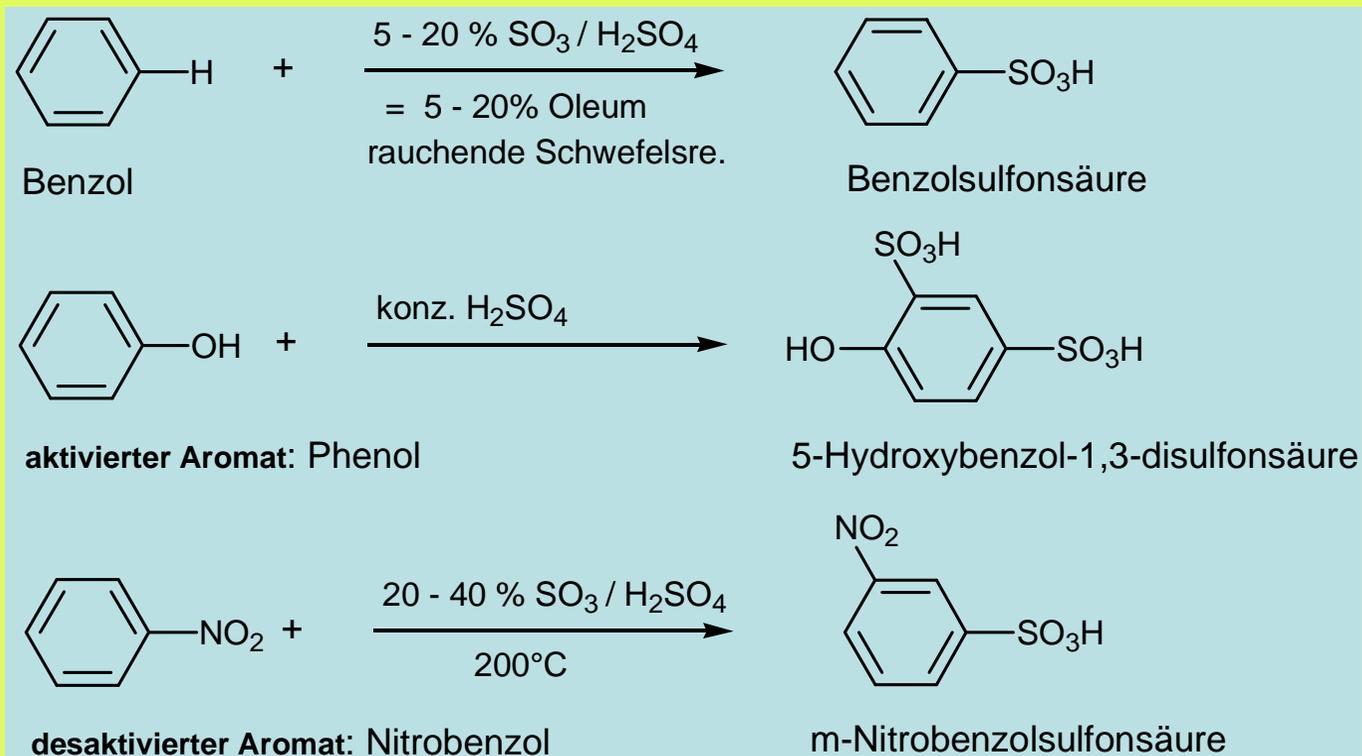
Autoprotolyse der Chlorsulfonsäure:



Die Sulfonierung mit Chlor-sulfonsäure führt im 1. Schritt zum Sulfonsäurechlorid (Sulfochlorierung). Nach Hydrolyse erhält man eine Sulfonsäure. Das Elektrophil ist wahrscheinlich Cl-SO₂⁺.

4. Aromaten I

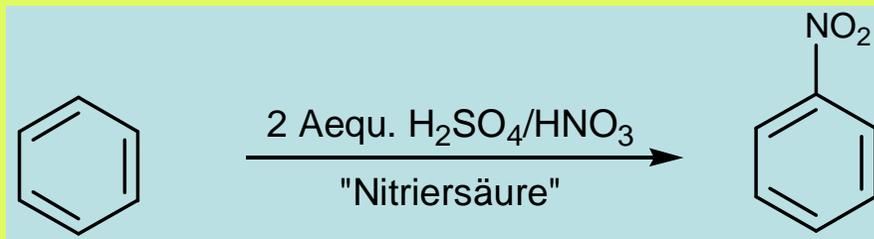
4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Sulfonierungsbeispiele



Unsubstituiertes Benzol reagiert noch nicht mit konz. Schwefelsäure, sondern benötigt Oleum mit höherem SO₃-Gehalt. Dies macht man sich bei der Entfernung des aktivierten Aromaten Thiophen aus Rohbenzol zu Nutze.

4. Aromaten I

4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Nitrierung

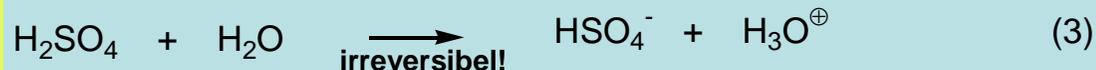


Mechanismus der Nitrierung:



Bei der Nitrierung ist das Nitryl-Kation NO_2^+ das angreifende Elektrophil. Reine Salpetersäure HNO_3 enthält nur wenig NO_2^+ . Wesentlich effektiver ist dagegen die **Nitriersäure** (1:2-Verhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$), da hier die Schwefelsäure das Reaktionswasser vollständig bindet.

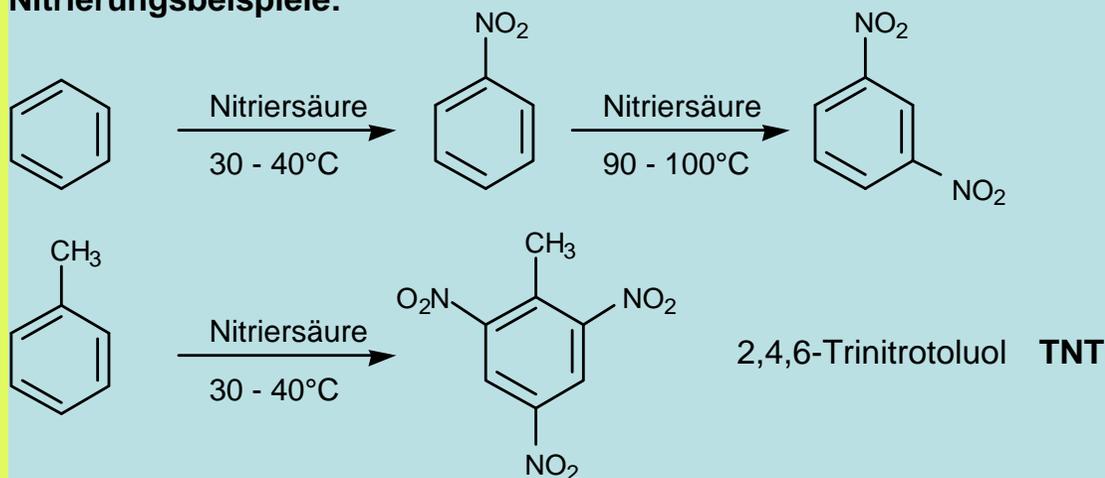
Bildung des Nitryl-Kations aus Nitriersäure ($\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$):



4. Aromaten I

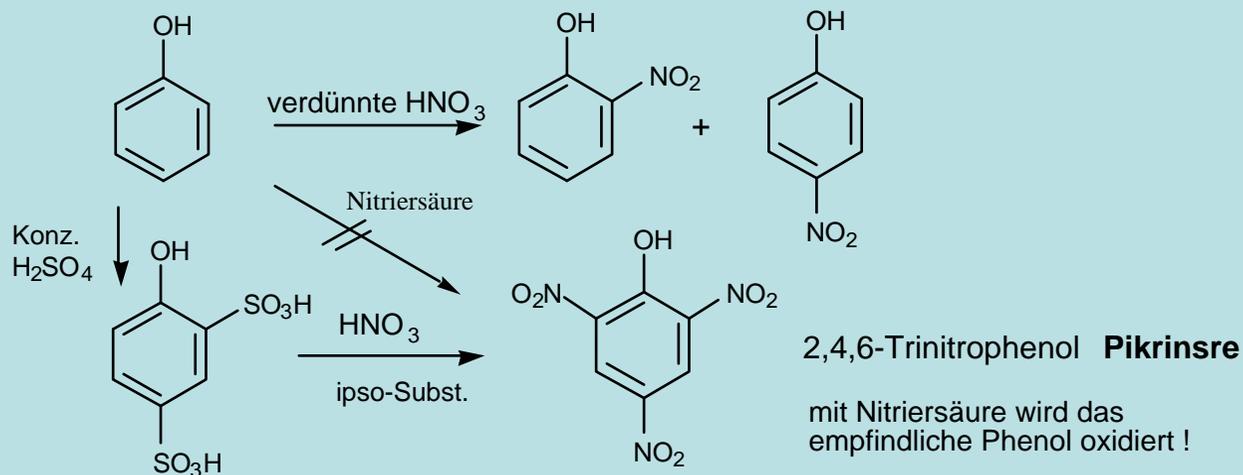
4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Nitrierungsbeispiele

Nitrierungsbeispiele:



Wenig aktivierte Aromaten benötigen Nitriersäure; da die eingeführte Nitrogruppe den Aromaten desaktiviert müssen für die Mehrfachnitrierung, die in m-Position eintritt schärfere Reaktionsbedingungen eingesetzt werden.

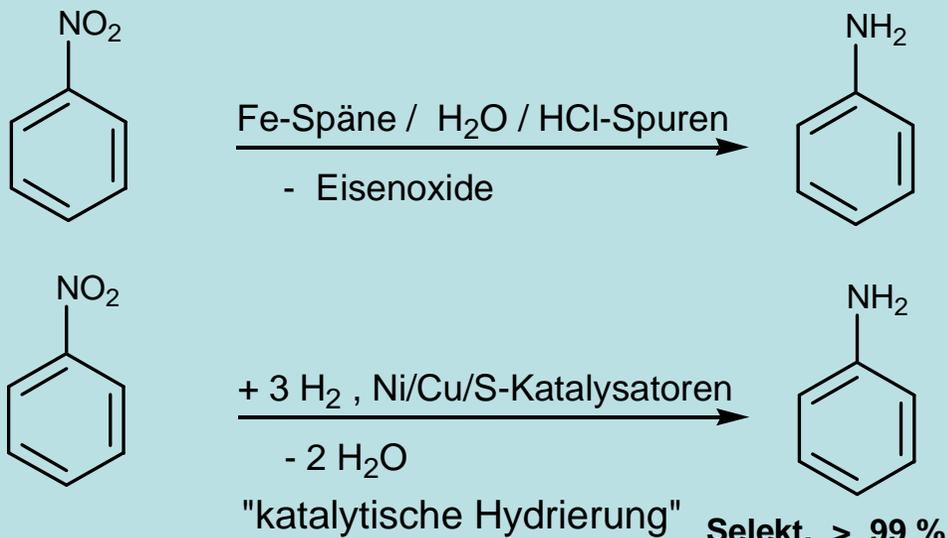
Einige Aromaten, wie Phenol oder Anilin lassen sich nicht direkt mit konz. HNO₃ oder Nitriersäure umsetzen, da sie oxidationsempfindlich sind. Eine Nitrierung wird mit Schutzgruppen erreicht.



4. Aromaten I

4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Verwendung von Nitrobenzol

Anilin durch Nitrobenzolreduktion



Stöchiometrisches Verf.:
Die anfallenden Eisenoxide
sind Rohstoffe für wertvolle
Pigmente
(Koppelproduktion)

Konti-Verfahren:
katalyt. Gasphasenverfahren
sehr exotherme Reaktion,
daher Verkokung des Kat.
Katalysatorregenerierung
mit Luft nötig!

Anilin (= Aminobenzol) kann nicht direkt aus Benzol durch Einführung der Aminogruppe hergestellt werden. Es wird indirekt durch Nitrierung von Benzol zu Nitrobenzol und anschließender Reduktion großtechnisch hergestellt.

4. Aromaten I

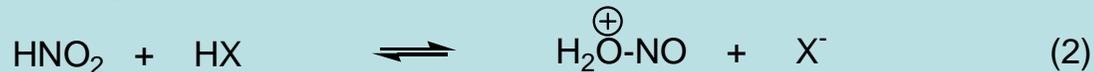
4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Nitrosierung



Mechanismus der Nitrosierung:



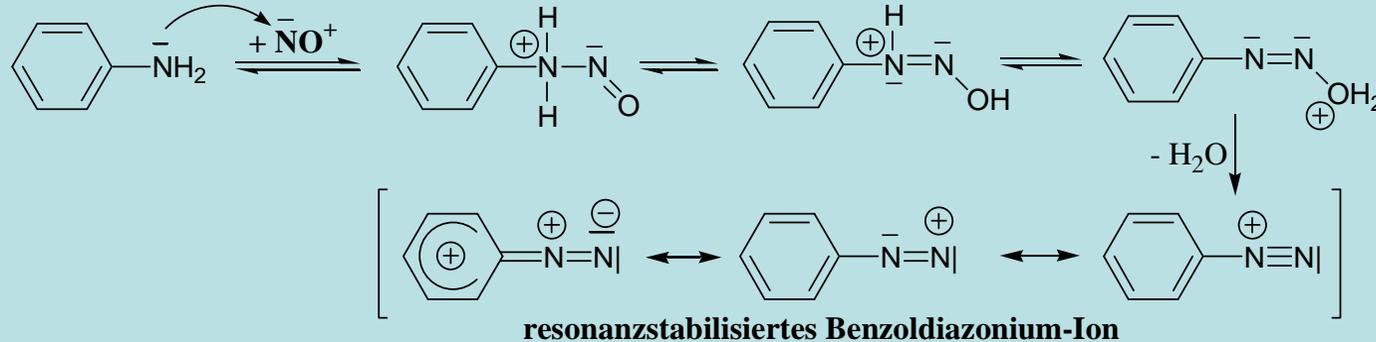
Bildung des Nitrosyl-Kations (Elektrophil)



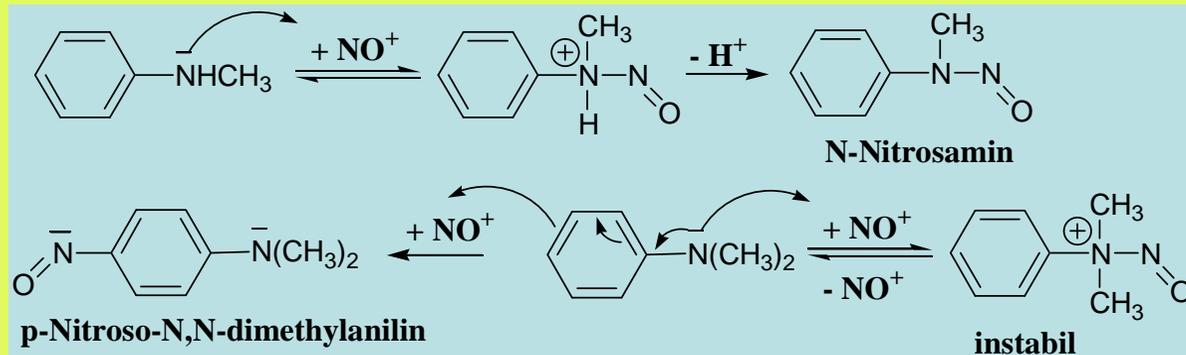
Die Nitrosierung gelingt nur mit sehr reaktiven Aromaten, wie Phenolen, Anilinen und annelierten Aromaten (Naphthalin, Anthracen etc.). Das angreifende Elektrophil ist das Nitrosyl-Kation NO^{\oplus} , das aus salpetriger Säure mit starken Protonensäuren gebildet wird. Dieses ist nur ein schwaches Elektrophil!

4. Aromaten I

4.5.2 Nitrosierung von Anilinen: Diazotierung



Die Nitrosierung tritt beim Anilin an der stark nukleophilen Aminogruppe ein. Das entstehende N-Nitrosylanilin kann sich durch Wasserabspaltung zum Benzoldiazoniumsalz stabilisieren.

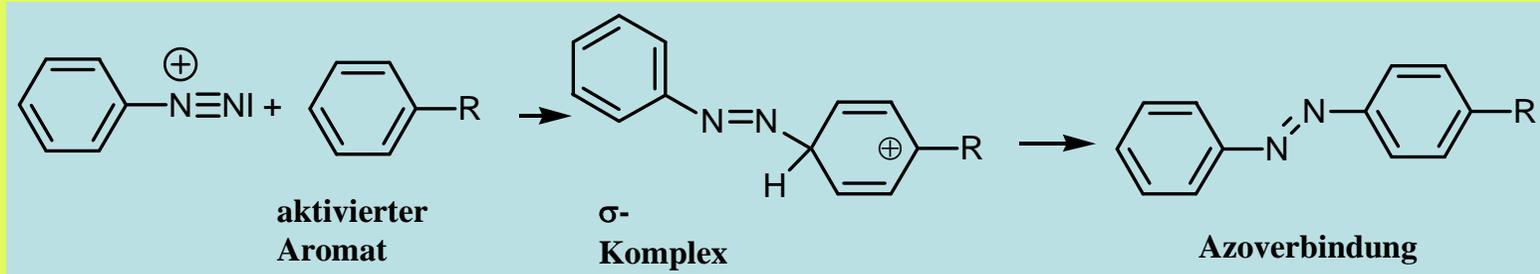


Im Falle des sekundären N-Methylanilins kann das entstehende N-Nitrosoanilin nicht durch Wasserabspaltung zum Diazoniumion reagieren.

Beim N,N-Dimethylanilin ist die Nitrosoverbindung nicht stabil, stattdessen tritt C-Nitrosierung in p-Position des Aromaten ein.

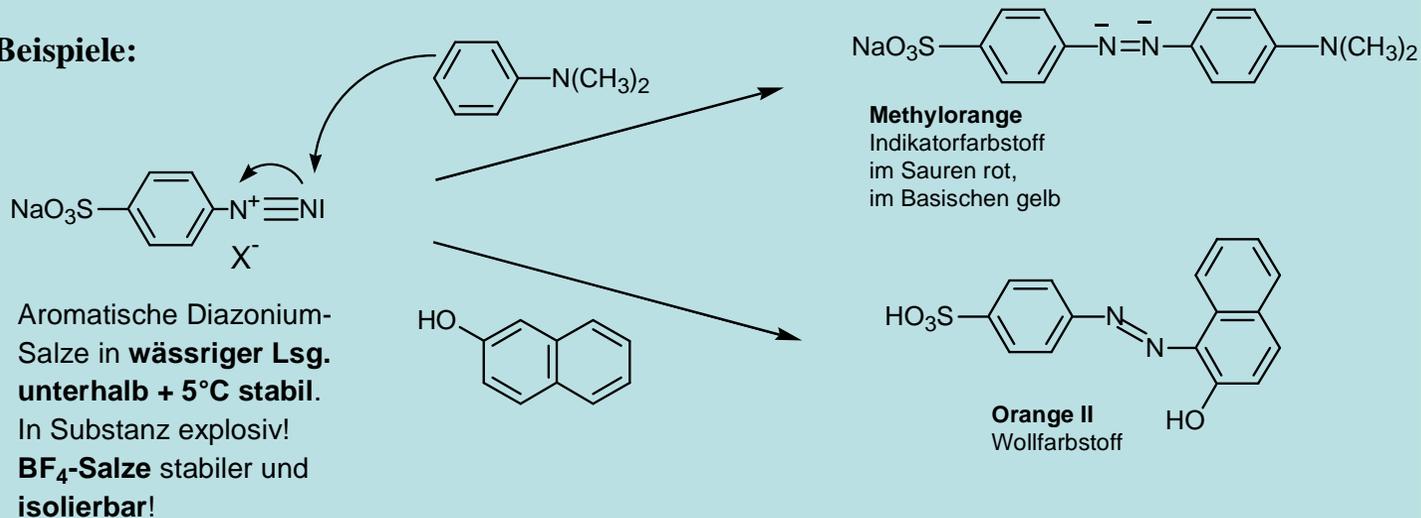
4. Aromaten I

4.5.2 Reaktionen von Diazoniumsalzen; Azokupplung



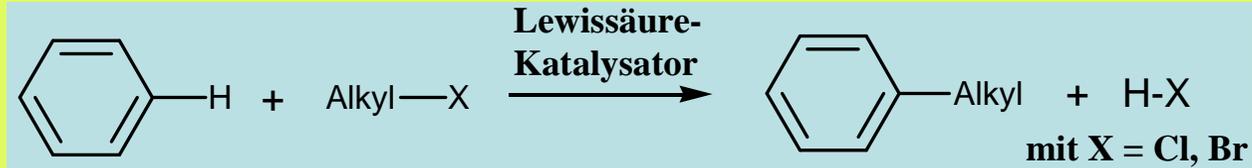
Das Diazoniumion ist nur ein **sehr schwaches Elektrophil**, deshalb gelingt die Azokupplung nur mit sehr reaktiven (elektronenreichen) Aromaten. Benzol selbst kann nicht zum Azobenzol gekuppelt werden. Azobenzol wird aus Nitrobenzol durch Reduktion hergestellt.

Beispiele:



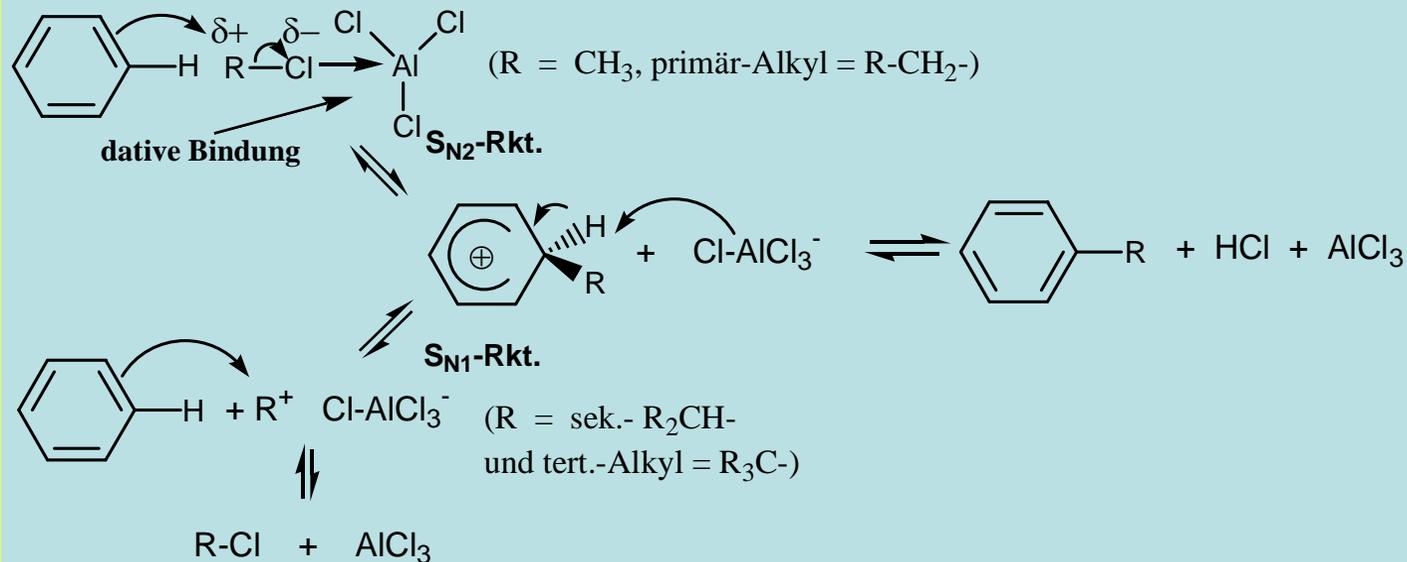
4. Aromaten I

4.5.2 Spezielle S_E-ar-Reaktionen: Alkylierung nach Friedel-Crafts



Die Substitution durch eine Alkylgruppe bezeichnet man allgemein als Alkylierung. Die Alkylierung mit Alkylhalogeniden (Cl, Br) unter Lewissäure-Katalyse bezeichnet man als **Friedel-Crafts-Alkylierung**.

Mechanismen der Friedel-Crafts Alkylierung: mit Alkylchloriden

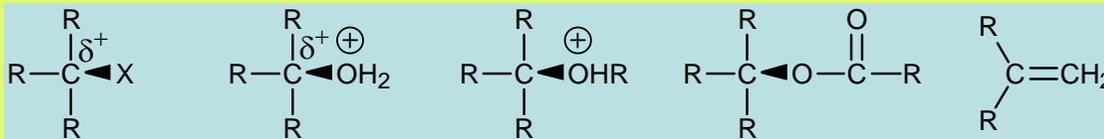


4. Aromaten I

4.5.2 Charakteristika der Friedel-Crafts-Alkylierung I

Aromaten: Es reagieren nur Benzol und aktivierte Aromaten, wie Alkyларomaten, Phenylether, Phenylester und kondensierte Aromaten, wie Naphthalin und Anthracen. Phenole und Aniline desaktivieren die Lewisäure durch Bildung schwerlöslicher und beständiger Komplexe;

Alkylierungsmittel: Elektrophile Alkylierungsmittel reagieren mit Nucleophilen (hier mit dem Aromat) unter nukleophiler Substitution (S_N -Reaktion siehe Kap. 6). Typische Alkylierungsmittel besitzen gute, wenig basische nukleofuge Abgangsgruppen:



typische Lewisäuren: AlCl₃, AlBr₃, FeCl₃, SnCl₄, BF₃, ZnCl₂, TiCl₄

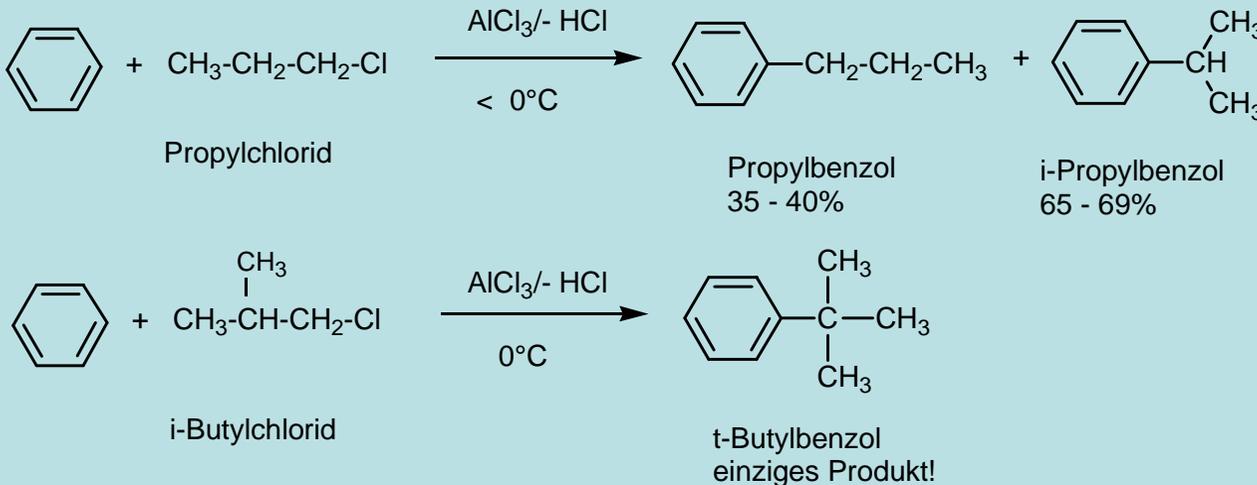
da die Lewisäure am Ende eines Reaktionszyklus wieder freigesetzt werden, benötigt man nur katalytische Mengen.

Mehrfachalkylierung: Da der Aromat durch Einführung der Alkylgruppe reaktiver gegenüber Elektrophilen wird tritt meist Mehrfachalkylierung in o-, p-Position ein (Alkylgruppe = aktiverer Substituent bei der S_{EAr} -Reaktion siehe Folie 153).

4. Aromaten I

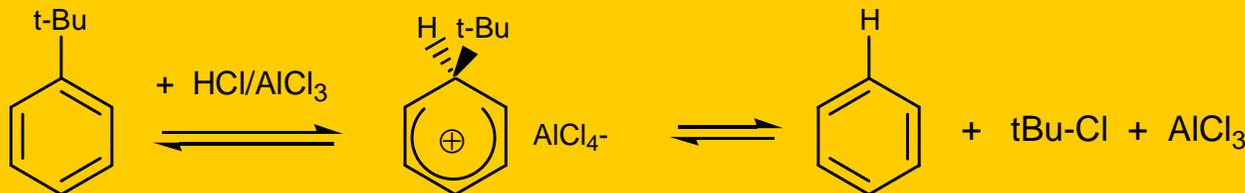
4.5.2 Charakteristika der Friedel-Crafts-Alkylierung II

Umlagerungen bei der Friedel-Crafts-Alkylierung



Da die Alkylierungen über Carbeniumionen-ähnliche Zwischenstufen verlaufen, treten Umlagerungen vom **Wagner-Meerwein-Typ** auf. Die treibende Kraft ist die Bildung stabilerer Carbeniumionen (siehe Kap.3, Folie 85 und Kap.6)

Reversibilität der Friedel-Crafts-Alkylierung

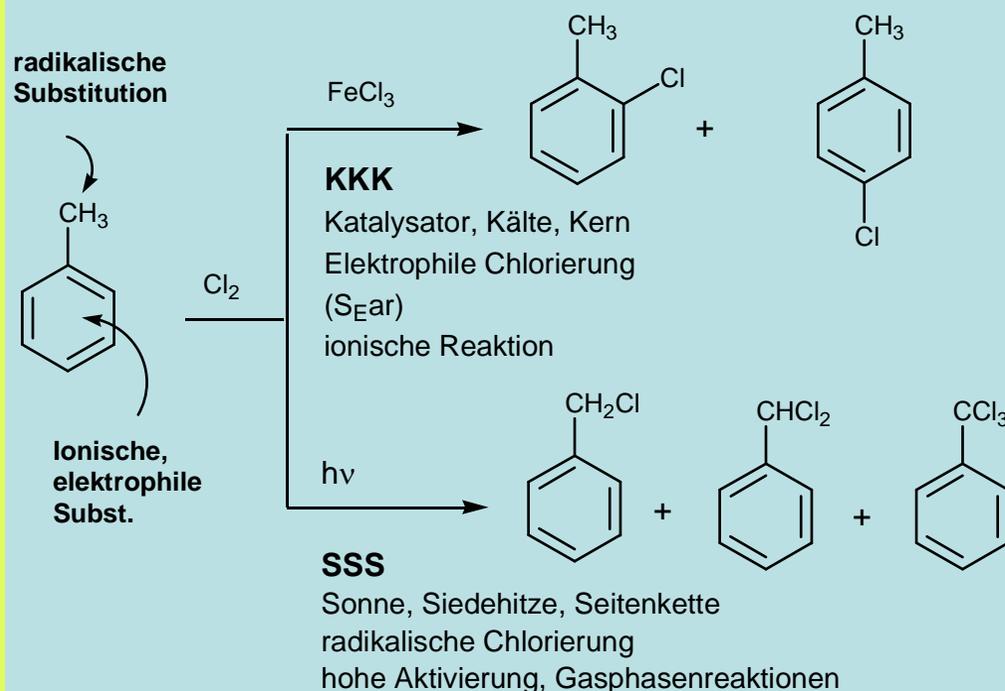


Da die Alkylierung, vor allem bei tertiären Alkylgruppen reversibel verläuft, können diese als Schutzgruppen verwendet werden.

4. Aromaten i

4.5.2 Eigenschaften von Alkylaromaten

Kernhalogenierung versus Seitenkettenhalogenierung

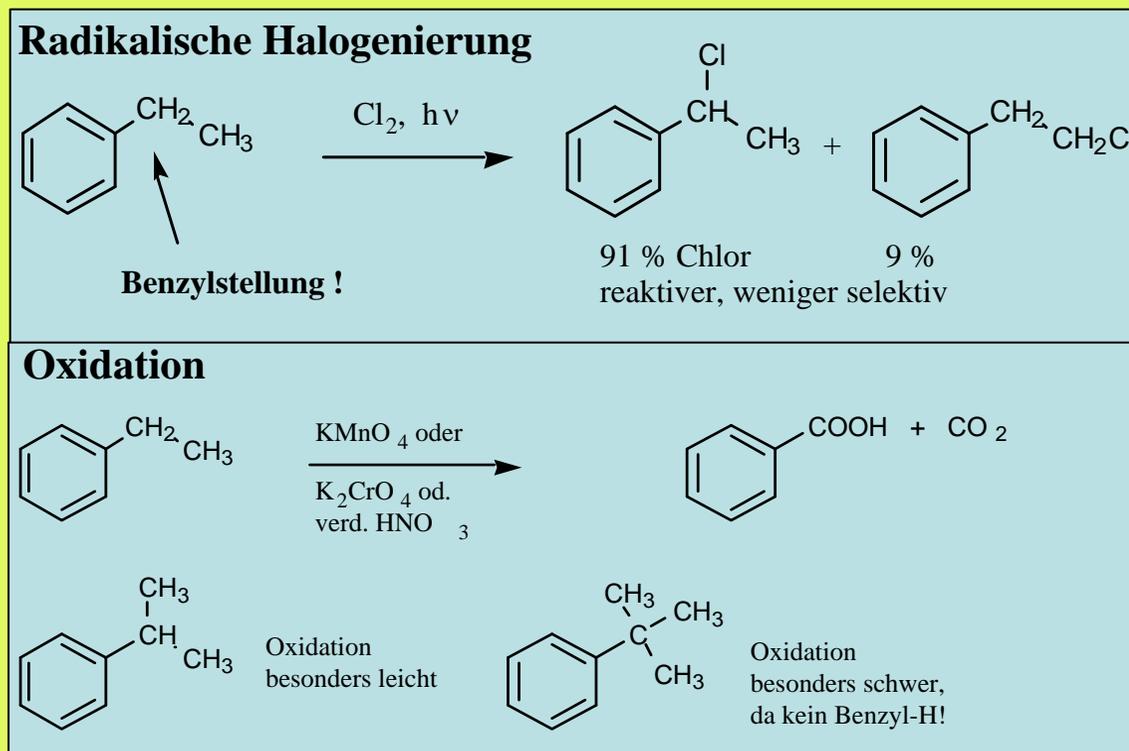


Alkylaromaten zeigen sowohl Eigenschaften der Aromaten, als auch der Alkane.

Die Chlorierung kann durch Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen sowohl in den Aromaten (= Kern), als auch in die Seitenkette gelenkt werden.

4. Aromaten I

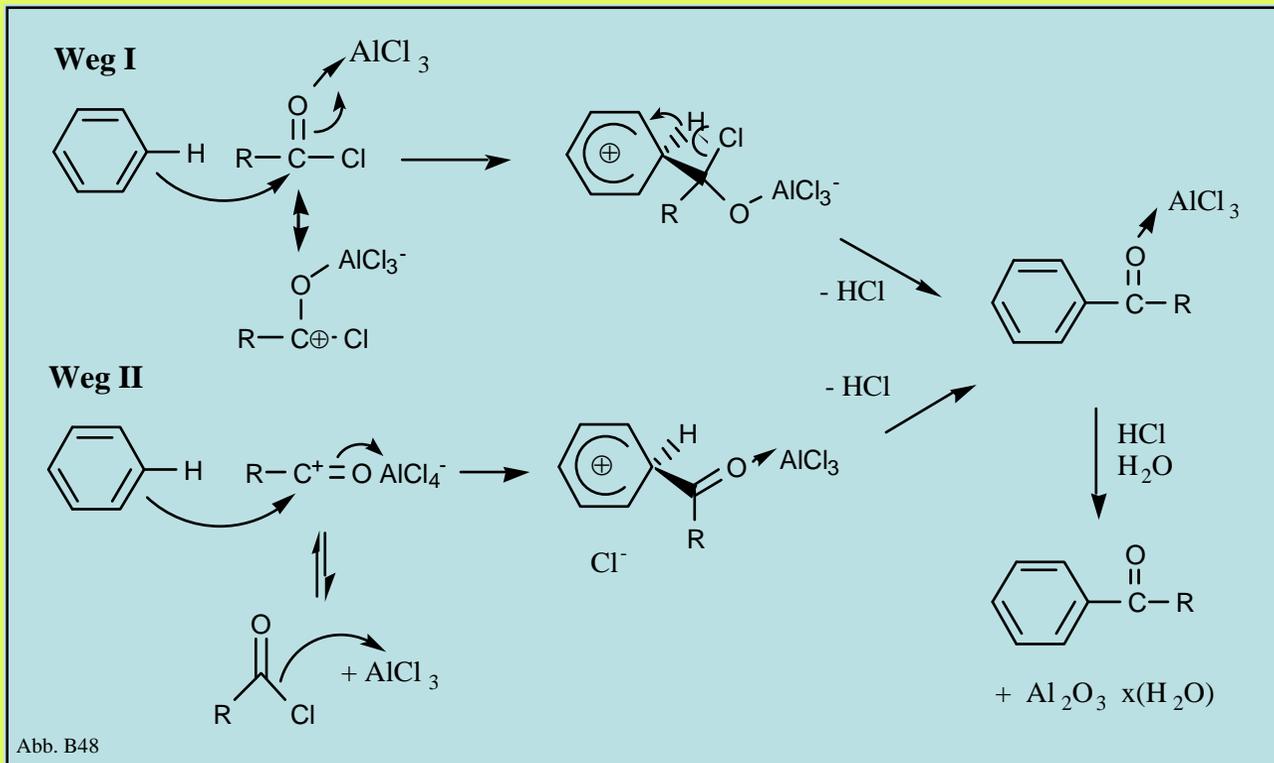
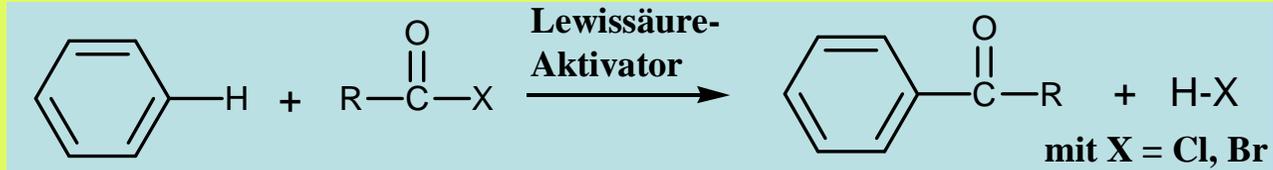
4.5.2 Besondere Reaktivität der Benzylstellung



Sowohl bei radikalischen, als auch bei ionischen Reaktionen zeigt sich die besondere Reaktivität des α -Alkyl-C-Atoms = Benzylstellung; Aromaten und Alkane sind jeweils schwerer oxidierbar als Alkyларomaten. Bei Alkyларomaten beginnt der oxidative Abbau an der Benzylstellung. Der Grund ist die besondere Stabilität der resonanzstabilisierten Benzylradikale oder Benzyl-Kationen!

4. Aromaten I

4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Acylierung nach Friedel-Crafts



Die Substitution einer **Acygruppe** = Carbonsäurerest (R-C=O) bezeichnet man allgemein als Acylierung. Die Acylierung mit Acylhalogeniden = Säurehalogenide (X = Cl, Br) mit Lewissäure-Aktivatoren bezeichnet man als Friedel-Crafts-Acylierung.

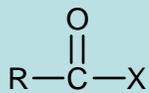
Weg I wird normalerweise beschrieben; Weg II nur mit sterisch anspruchsvollen Acylverbindungen.

4. Aromaten I

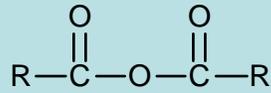
4.5.2 Charakteristika der Friedel-Crafts-Acylierung

Aromaten: Es reagieren nur Benzol und aktivierte Aromaten, wie Alkyларomaten, Phenylether, Phenylester und kondensierte Aromaten, wie Naphthalin und Anthracen. Phenole und Aniline reagieren häufig unter O- bzw. N-Acylierung, die Lewisäure durch Bildung schwerlöslicher und beständiger Komplexe;

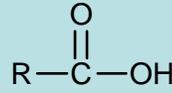
Acylierungsmittel: Als Acylierungsmittel kommen nicht nur **Acyhalogenide** (= Carbonsäurehalogenide in Frage, sondern auch **Säureanhydride** und sogar **Carbonsäuren** selbst (siehe Kap. 9).



Carbonsäurehalogenide
X = Cl, Br



Carbonsäureanhydrid



Carbonsäure

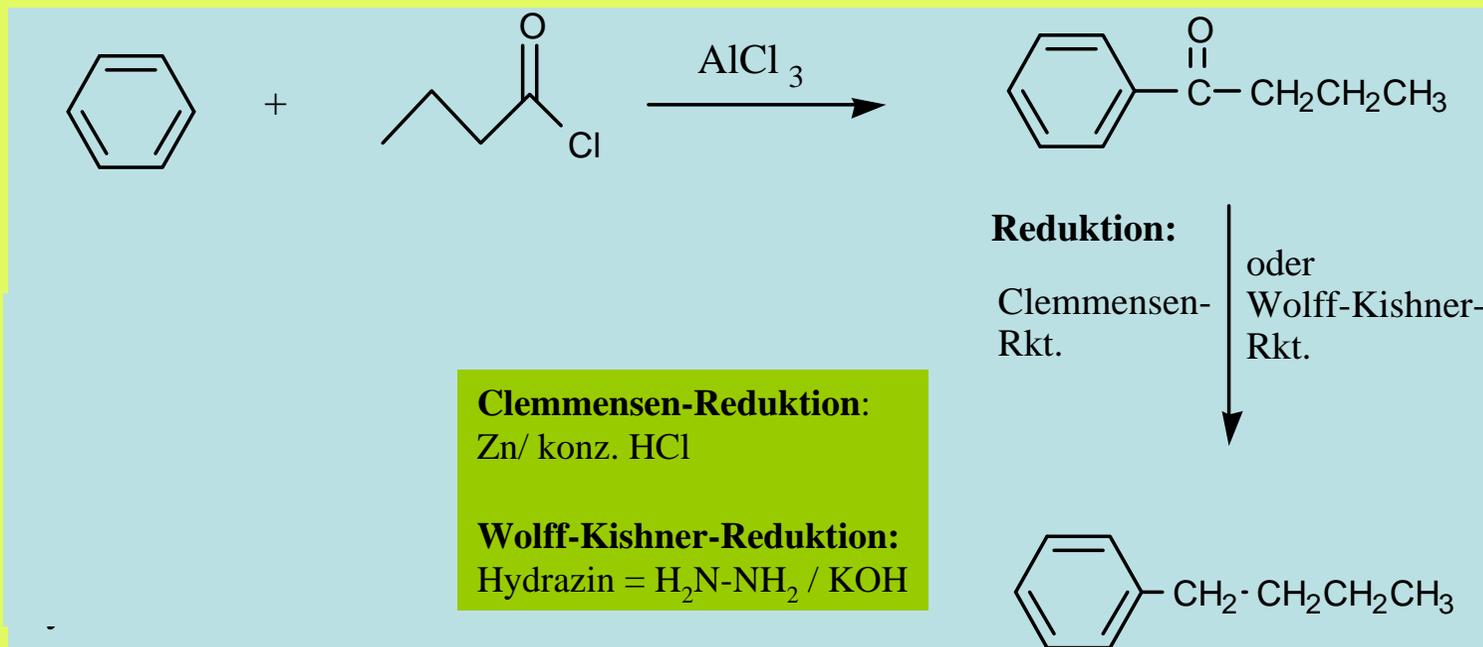
typische Lewisäuren: AlCl₃, AlBr₃, FeCl₃, SnCl₄, BF₃, ZnCl₂, TiCl₄

Die Lewisäure-Komplexe mit Acylhalogeniden sind relativ stabil (sogar in Substanz isolierbar!). Da die Lewisäure am Ende eines Reaktionszyklus am Produkt gebunden bleibt und nicht freigesetzt wird, benötigt man **stöchiometrische Mengen** als Aktivator (kein Katalysator!).

Mehrfachalkylierung: Da der Aromat durch Einführung der Alkylgruppe inaktiver gegenüber Elektrophilen wird tritt meist **keine Mehrfachalkylierung** ein (Acyldgruppe = desaktivierender Substituent bei der S_Ear-Reaktion siehe Folie 138).

4. Aromaten I

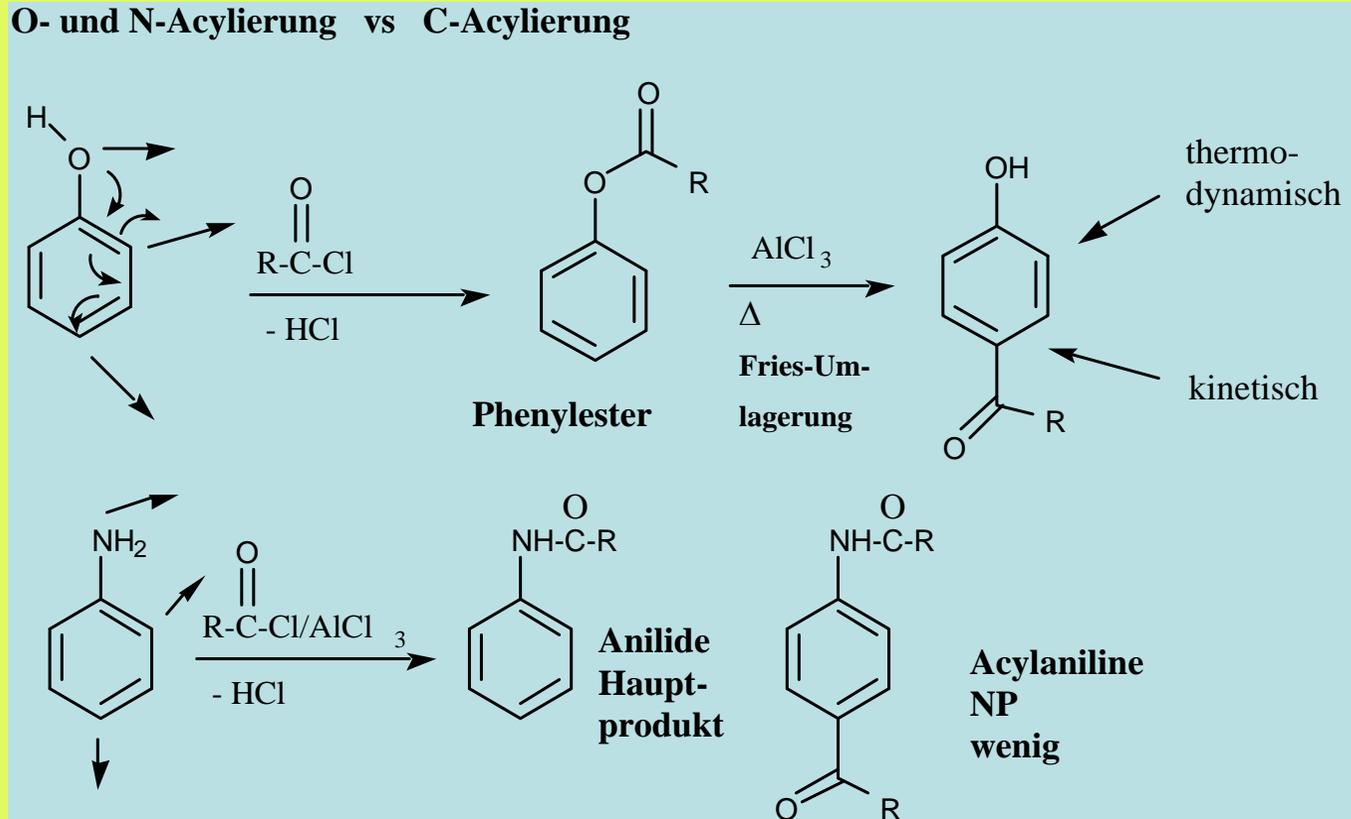
4.5.2 Beispiele für Friedel-Crafts-Acylierungen



Da die Friedel-Crafts-Acylierung wesentlich einheitlicher als die Friedel-Crafts-Alkylierung abläuft (keine Mehrfachsubstitution und keine Carbeniumionen-Umlagerungen = Wagner-Meerwein), wird sie häufig statt der Alkylierung eingesetzt. Die Carbonylfunktion lässt sich nachträglich durch Reduktion in eine Methylengruppe (CH_2) umwandeln.

4. Aromaten I

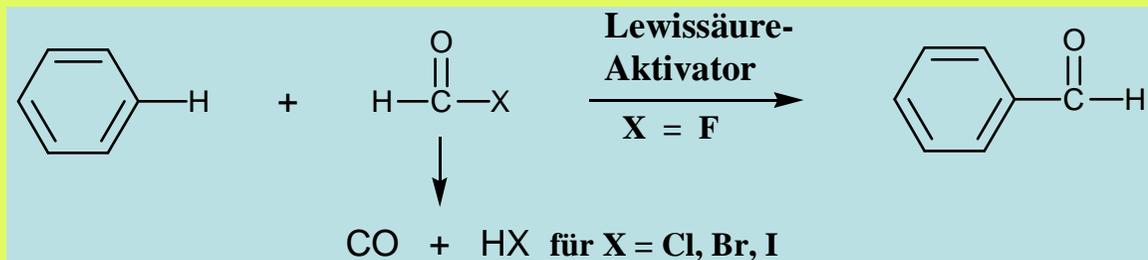
4.5.2 Beispiele für Friedel-Crafts-Acylierungen / Friesverschiebungen



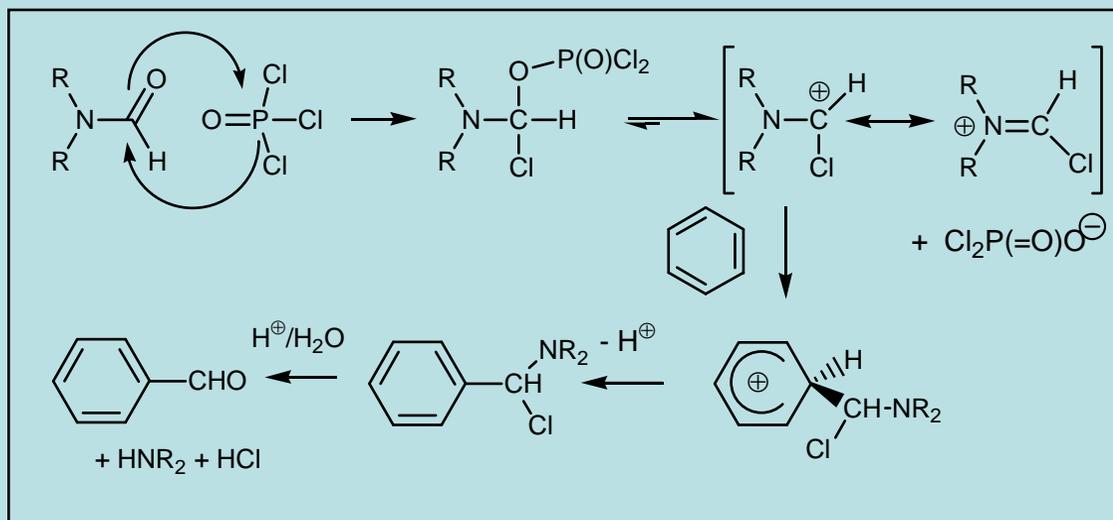
Bei Aromaten mit nukleophilen Substituenten (Phenolen und Anilinen), tritt O- oder N-Acylierung ein. Durch Erhitzen mit Protonen- oder Lewissäuren können diese kinetisch gebildeten Produkte durch Fries-Verschiebung in die thermodynamisch stabileren C-Acylierungsprodukte umgelagert werden.

4. Aromaten I

4.5.2 Spezielle S_Ear-Reaktionen: Formylierungen



Die direkte Formylierung von Aromaten mit Formylchlorid oder -bromid (H-C=O-X) analog zur Friedel-Crafts-Acylierung ist nicht möglich, da nur Formylfluorid stabil ist und die anderen Halogenide in Kohlenmonoxid und Halogenwasserstoff zerfallen.



Die im Labor am weitesten anwendbare Formylierungsmethode ist die **Vilsmeier-Haak-Reaktion**. Das eigentliche Elektrophil ist das **Chlormethylendialkylammonium-Ion**. Die primär gebildete Chloraminoverbindung wird zur Aldehydgruppe hydrolysiert.

Weitere Formylierungsreaktionen: Gattermann, Gattermann-Koch und Reimer-Tiemann-Reaktion