

Vorlesung

Einführung in die Chemie – Teil B: Organische Chemie

WS 2004 / 2005

Thomas Ziegler

INHALT

- Allgemeines (Literatur)**
- 1. Chemische Bindung in der Organischen Chemie**
 - 1.1. Orbitale am Kohlenstoff**
 - 1.2. Kovalente Bindungen am Kohlenstoff**
 - 1.3. Wasserstoff-Brückenbindung**
 - 1.4. Anziehungskräfte zwischen Molekülen (nicht kovalent)**

- 2. Stoffklassen der Organischen Chemie**
 - 2.1. Nomenklatur Organischer Verbindungen**
 - 2.2. Kohlenwasserstoffe**
 - 2.2.1. Alkane / Cycloalkane**
Kinetik / Thermodynamik / Konformation / Stereoisomerie
 - 2.2.2. Alkene / Additions / Eliminierung**
 - 2.2.3. Alkine**
 - 2.3. Halogenalkane / Substitutionsreaktion**
 - 2.4. Alkohole**
 - 2.5. Carbonyle / Aldehyde / Ketone / Carbonsäuren**
 - 2.6. Aromaten**

ALLGEMEINES

Lehrbücher

- Charles Mortimer, Chemie - Das Basiswissen der Chemie, 7. korrigierte Auflage, 2001, 752 Seiten, kartoniert, Georg-Thieme Verlag, EUR 54,95; ISBN 3134843072
- Eberhard Breitmaier, Günther Jung, Organische Chemie, Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, 4. überarbeitete Auflage, 2001, 990 Seiten, 270 Abbildungen, 130 Tafeln, kartoniert, EUR 49,95; ISBN 313541504x
- Andrew Streitwieser, Clayton H. Heathcock, Edward M. Kosower, Organische Chemie, 2. Auflage, 1994, EUR 79,00, ISBN 3527290052
- K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore, Holger Butenschön, Organische Chemie, 2. Auflage, 2000, Gebunden, Wiley-VCH Verlag, EUR 79,00; ISBN 3527298193
- K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore, Organic Chemistry : Structure and Function, 3. Auflage, 1998, Gebunden, W.H. Freeman & Company, EUR 149,35; ISBN: 0716727218
- Thomas N. Sorrell, Organic Chemistry, 1999, Gebunden, University Science Books, Sausalito, California, EUR 106,27; ISBN 0935702474
- Organikum, Klaus Schwetlick, 21. Auflage, 2001, 874 Seiten, Gebunden, Wiley-VCH Verlag, EUR 55,00; ISBN 3527299858

Chemische Literatur

Typen von Literatur:

- Monographien, Lehrbücher (s.o.)
- Primärliteratur (Zeitschriftenartikel)
- Nachschlagewerke (Beilstein, Houben-Weyl), geordnet nach Substanzklassen
- Referateorgane / elektronische Datenbanken

Primärliteratur / wichtige Wissenschaftliche Zeitschriften:

- Liebigs Annalen der Chemie D 1832
- Bulletin de la Société Chimique de France F 1858
- Chemische Berichte D 1868
- Monatshefte für Chemie A 1870
- Gazzetta Chimica Italiana I 1871
- Journal of the American Chemical Society USA 1879
- Journal of the Chemical Society (London) GB 1883
- Angewandte Chemie D 1888
- Helvetica Chimica Acta CH 1918
- Chemical Reviews USA 1925
- Bulletin of the Chemical Society of Japan J 1926
- Journal of Organic Chemistry USA 1936
- Tetrahedron GB 1958
- Tetrahedron Letters GB 1959
- Zeitschrift für Chemie DDR 1961

- Chemie in unserer Zeit D 1966
- Accounts of Chemical Research USA 1968
- European Journal of Organic Chemistry D 1998
- Organic Letters USA 1999
- Journal of Medicinal Chemistry USA
- Science USA
- Nature GB

Nachlagewerke / Sammelwerk für Organische Moleküle

- Beilstein: "Handbuch der Organischen Chemie" (31 Bände-)
 - a) Hauptwerk: Org.-chem. Lit. bis 1909
 - b) 1. Ergänzungswerk: Org.-chem. Lit. von 1910 bis 1919
 - c) 2. Ergänzungswerk: Org.-chem. Lit. von 1920 bis 1929
 - d) 3. Ergänzungswerk: Org.-chem. Lit. von 1930 bis 1949
 - e) 4. Ergänzungswerk: Org.-chem. Lit. von 1950 bis 1959
- Houben-Weyl-Müller: "Methoden der organischen Chemie" (16 Bände) Thieme, Stuttgart, 4. Aufl. (seit 1952)
- R.C. Weast; "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Cleveland (Ohio), 64. Aufl. 1984 20

Referateorgane (gebunden oder online Datenbanken):

- Chemical Abstracts (CA), heutzutage online zugänglich
- Chemischer Informationsdienst
- Current Contents
- Citation Index (auch online Datenbank)
- Beilstein Crossfire (online Datenbank)
- SciFinder (Datenbank der Chemical Abstracts)
- Patentdatenbanken (z.B. <http://www.european-patent-office.org/>)

1. Chemische Bindung in der Organischen Chemie

1.1. Orbitale am Kohlenstoff

- Das Kohlenstoffatom besitzt 6 Elektronen, die sich vorwiegend in bestimmten **RÄUMLICHEN BEREICHEN** um den Kern mit einer bestimmten **WAHESCHEINLICHKEIT** aufhalten
- Die räumlichen Bereiche heißen **ORBITALE**
- Die Elektronen in einem Atom verhalten sich nicht wie Teilchen sondern wie Wellen – siehe **QUANTENMECHANIK**
- Jedes Elektron wird durch **4 QUANTENZAHLEN** beschrieben. Zwei Elektronen in einem Atom müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden (**PAULI-PRINZIP**)
- Orbitale mit gleicher magnetischer Quantenzahl heißen **ENTARTET** und haben gleiche Energie

- Elektronen besetzen entartete Orbitale zuerst einzeln (**HUNDSCHE REGEL**)

Quantenzahlen von Elektronen:

1. Hauptquantenzahl (Energieniveaus der Orbitale): $n = 1, 2, 3, \dots$
2. Nebenquantenzahl (Bahndrehimpuls): $\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ oder s, p, d, ...
3. Magnetische Quantenzahl (z-Komponente): $m = -\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$
4. Spinquantenzahl (Eigendrehimpuls): $-1/2$ oder $+1/2$

Beispiele:

$n=1$ $\ell=0$ $m=0$ $s=+1/2$ oder $-1/2$ → ein 1s Orbital mit max. 2 Elektronen

$n=2$ $\ell=0$ $m=0$ $s=+1/2$ oder $-1/2$ → ein 2s Orbital mit max. 2 Elektronen

$\ell=1$ $m=-1$ $s=+1/2$ oder $-1/2$
 $m=0$ $s=+1/2$ oder $-1/2$
 $m=+1$ $s=+1/2$ oder $-1/2$ } → drei 2p Orbitale mit max. 6 Elektronen

Berechnung der Energieniveaus und der Wellenfunktion:

Die **SCHRÖDINGER-GLEICHUNG** beschreibt das Verhalten von Elektronen im Feld von Atomkernen:

Schrödinger-Gleichung $H\Psi = \varepsilon\Psi$

H Hamiltonoperator

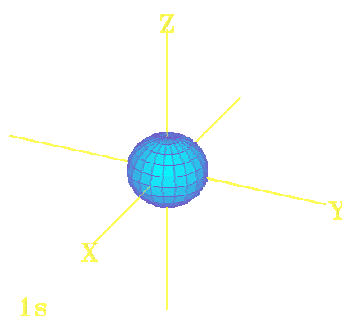
Ψ Wellenfunktion

ε Energieniveaus

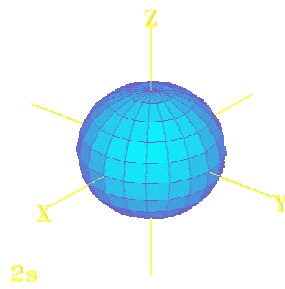
Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Wasserstoffatom ergibt die möglichen **ATOMORBITALE** und deren geometrische Form als räumliche Bereiche, in denen das Elektron „vorzugsweise“ aufgefunden werden kann. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in einem bestimmten Raumabschnitt wird dabei als Quadrat der Wellenfunktion ausgedrückt.

Es ergeben sich für die Atomorbitale folgende Geometrien:

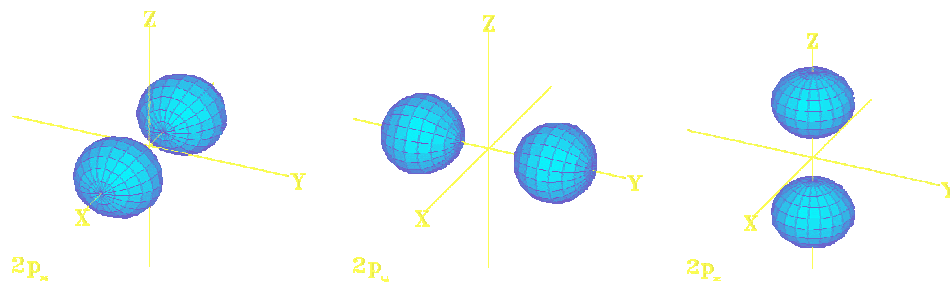
1s-Orbital ($n=1$, $\ell=0$, $m=0$, tiefstes Energieniveau): kugelförmige Geometrie



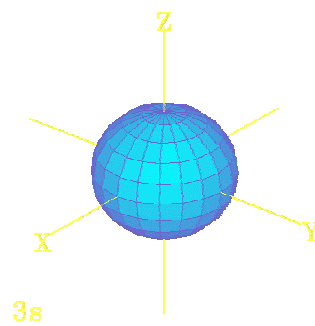
2s-Orbital ($n=2, l=0, m=0$): kugelförmige Geometrie



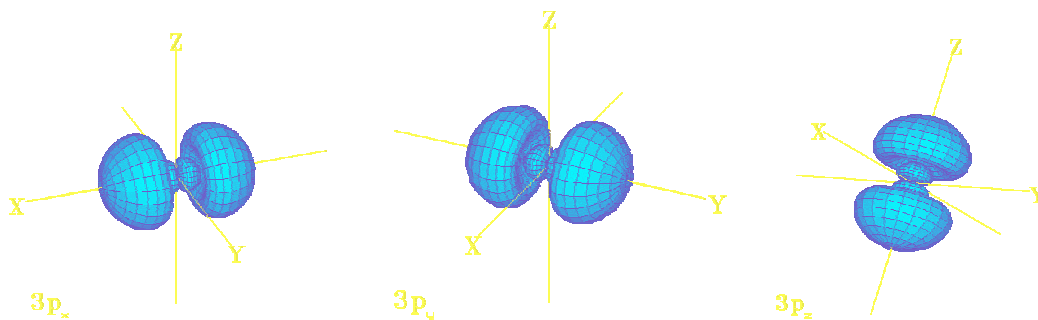
2p-Orbitale ($n=2, l=1, m=-1,0,+1$): 3 hantelförmige Geometrien



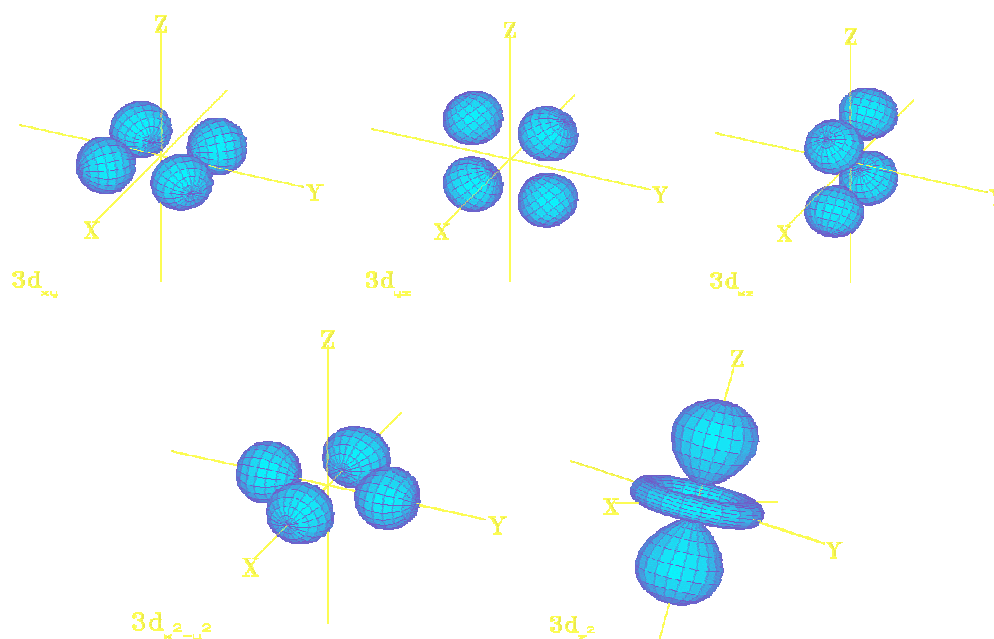
3s-Orbital ($n=3, l=0, m=0$): kugelförmige Geometrie



3p-Orbitale ($n=3, l=1, m=-1,0,+1$): 3 hantelförmige Geometrie



3d-Orbitale ($n=3, \ell=2, m=-2,-1,0,1,2$) : 5 Geometrien



Konfiguration des Kohlenstoff: ${}^6\text{C}^{12,01}$ 6 Elektronen

$n=1, \ell=0, m=0, s=\pm 1/2$

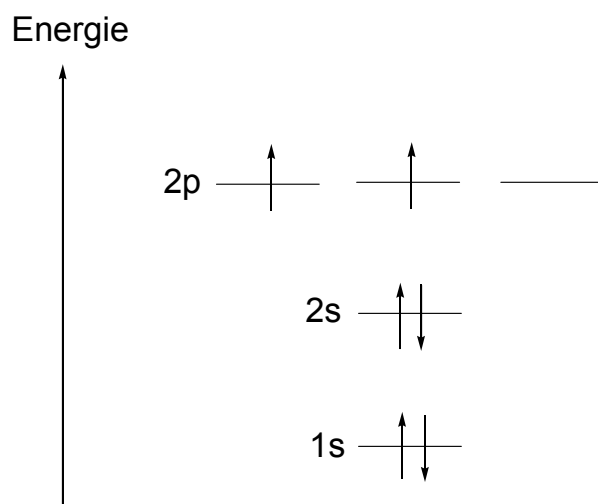
1s-Orbital mit 2 Elektronen

$n=2, \ell=0, m=0, s=\pm 1/2$

2s-Orbital mit 2 Elektronen

$n=2, \ell=1, m=-1,0,+1, s=\pm 1/2$

2p-Orbitale mit 2 Elektronen



Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms: $1s^2 2s^2 2p^2$

1.2. Kovalente Bindungen am Kohlenstoff

Eine chemische Bindung zwischen zwei Atomen wird als Austausch zweier Elektronen zwischen den Atomen aufgefasst. Ein Bindungsstrich in einer chemischen Formel bedeutet immer ein Elektronenpaar!

Aus den Atomorbitalen werden durch Überlappung neue **Molekülorbitale** gebildet. Mathematisch bedeutet dies, dass Molekülorbitale (**MO**) als Linearkombination von Atomorbitalen (AO) aufgefasst werden können. Die Wellenfunktion für ein MO setzt sich damit aus der Summe der gewichteten AO zusammen.

$$\Psi_{\text{MO}} = c_1\Phi_{\text{AO}_1} + c_2\Phi_{\text{AO}_2} + c_3\Phi_{\text{AO}_3} + \dots + c_n\Phi_{\text{AO}_n}$$

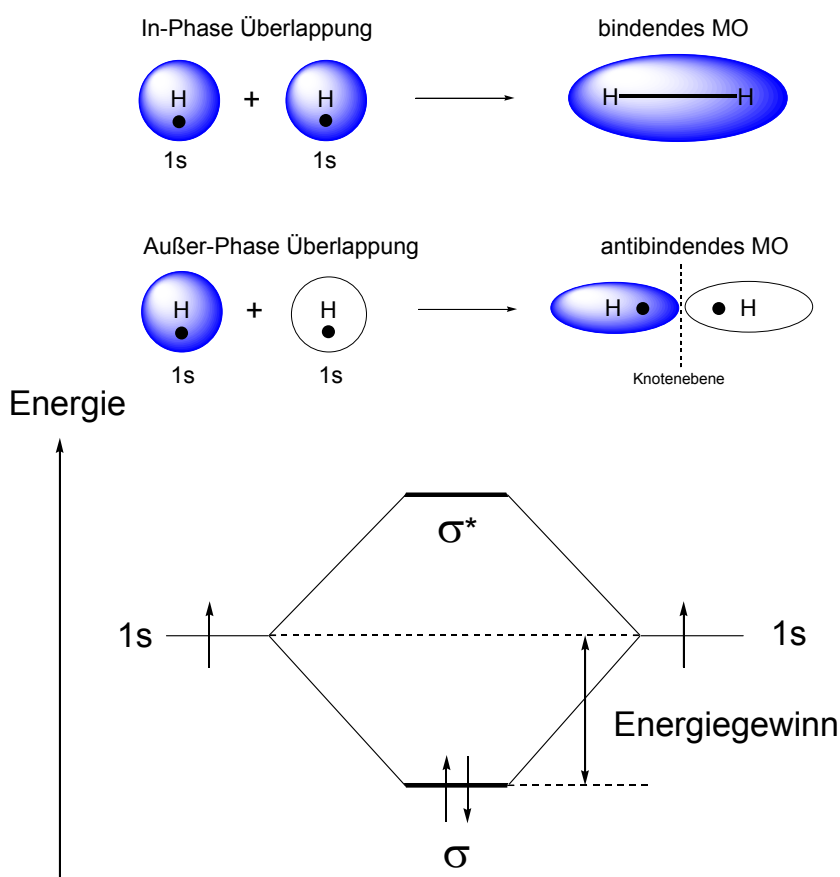
Ψ Molekülorbital

Φ Atomorbital 1,2,3, ... n

c_n Koeffizient des AO (Beitrag mit dem AO am MO beteiligt ist)

Beispiel:

Wasserstoff-Molekül H_2

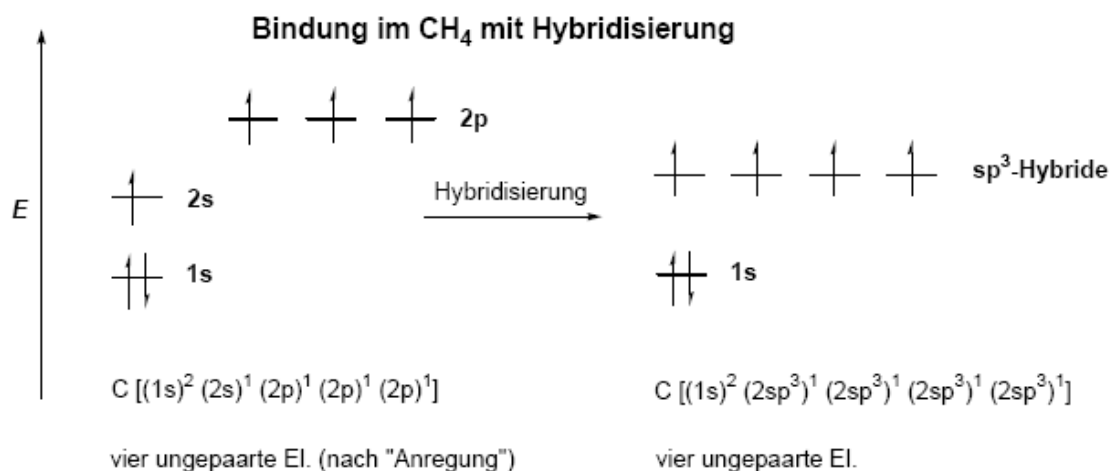
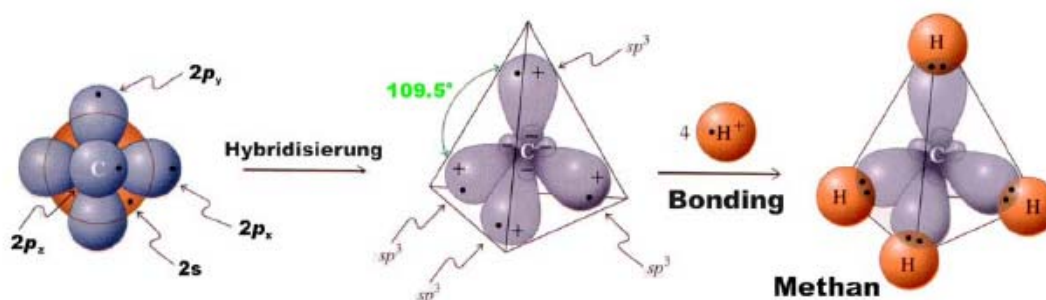


MO im H_2 Molekül: σ = bindendes, σ^* = antibindendes MO

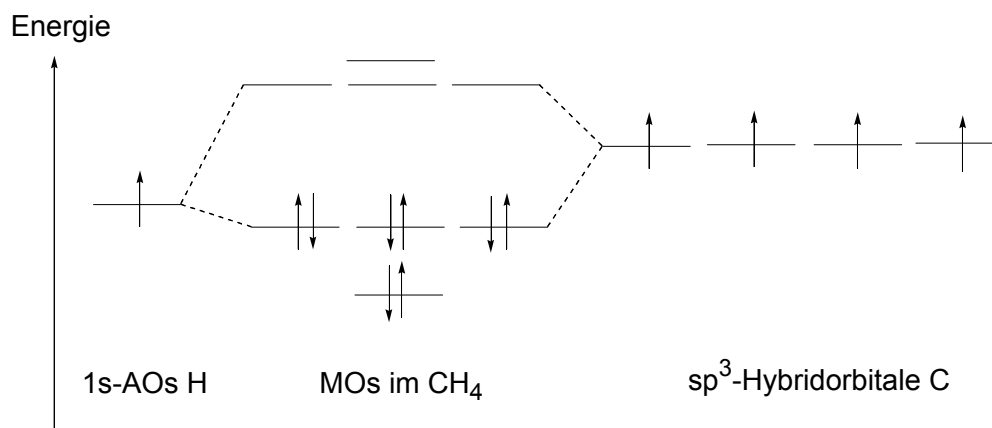
Hybridorbitale bei Molekülen aus mehr als zwei Atomen – sp^3 -Hybridorbitale

Bei zweiatomigen Molekülen werden die MO durch Überlappung (In-Phase oder Außer-Phase) gebildet (siehe Wasserstoff-Molekül). Bei Molekülen aus mehr als zwei Atomen versagt diese Methode und es müssen zuerst **Hybridorbitale** aus den AO konstruiert werden.

Beispiel: Methan – tetraedrisch gebaut, C ist vierbindig

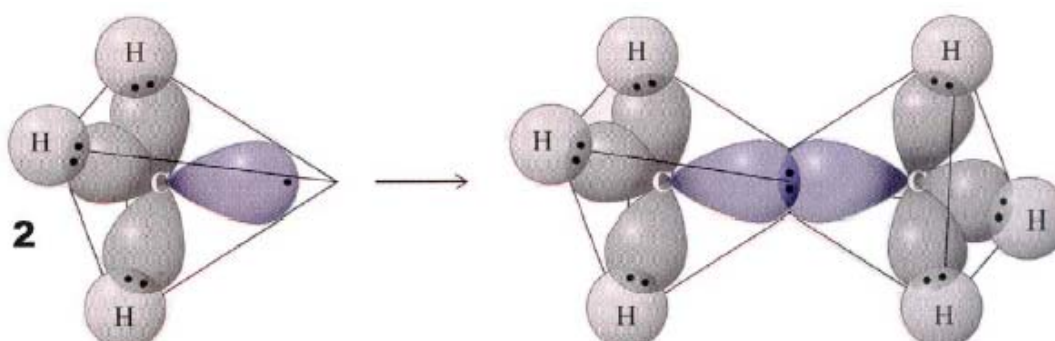


Die MO des Methans werden nun durch Kombination der 1s-Orbitale der 4 H Atome mit den 4 sp³-Hybridorbitalen des C Atoms gebildet. Aufgrund der Symmetrien ergeben sich somit folgende 4 bindende σ -MO und folgende 4 antibindende σ^* -MO



C-C-Einfachbindung

Ethan: C_2H_6 Bindungslängen: C-C: 154 pm
 C-H: 109 pm



sp²- und sp-Hybridorbitale

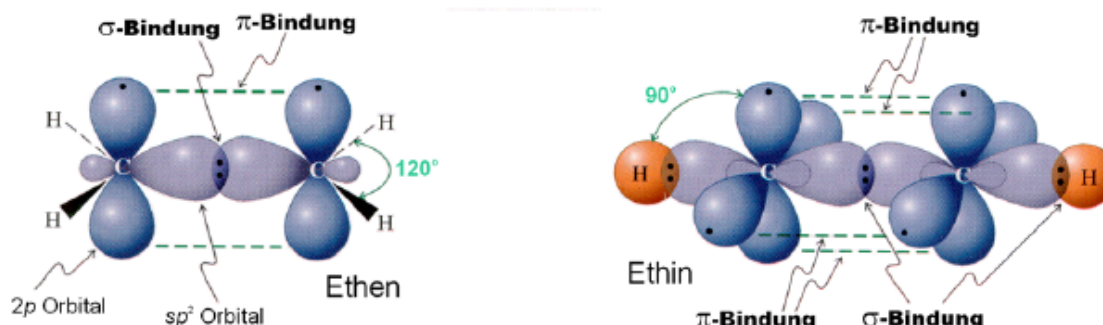
Die Doppelbindungen in Alkenen, wie z.B. im **Ethen** und die Dreifachbindung in Alkinen, wie z.B. **Ethin** (Acetylen) resultieren aus der Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Hybridisierung nach sp² und sp.

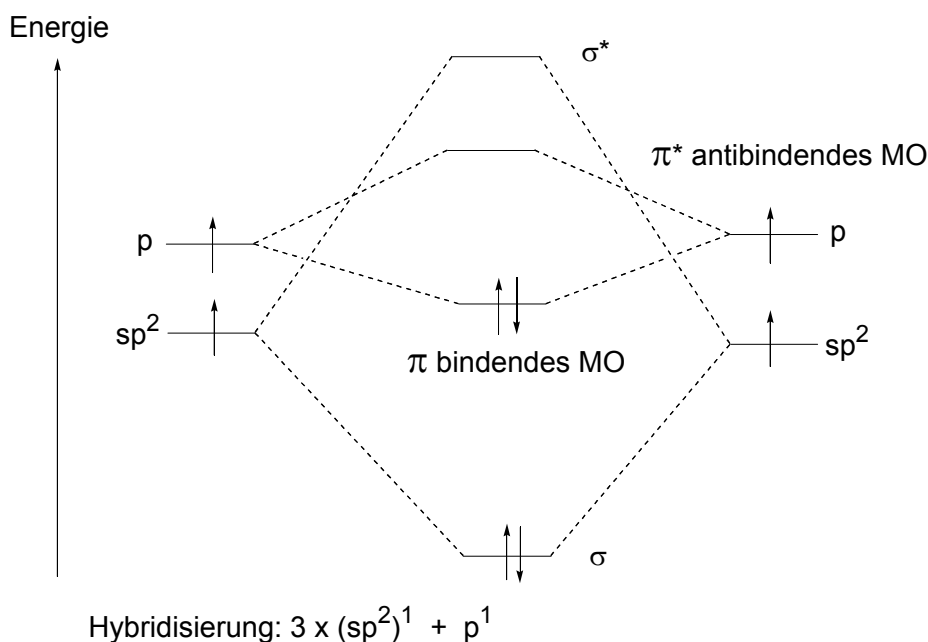
Die σ -Orbitale im Ethen werden vollständig aus sp²-Hybridorbitalen gebildet. Jedes der verbleibenden p-Orbitale enthält ein Elektron. Diese Orbitale überlappen unter Ausbildung einer π -Bindung (π -MO).

Im **Ethin** besteht das σ -Gerüst aus sp-Hybridorbitalen.

Bindungslängen: C-C 134 pm, C-H = 109 pm

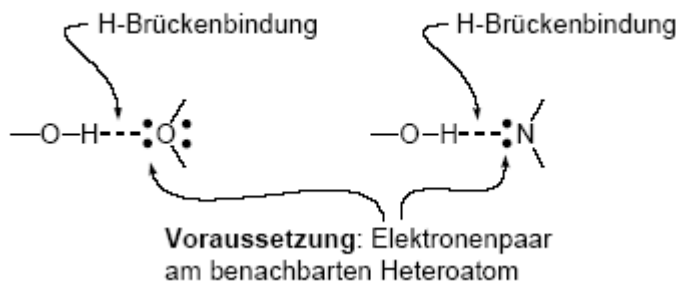
Beispiele: Ethylen – planar gebaut, C ist dreibindig, eine C-C-Doppelbindung










1.3. Wasserstoff-Brückenbindung

Eine H-Brückenbindung bildet sich, wenn eine OH, NH, oder SH-Gruppe nahe genug zu einem anderen Heteroatom, normalerweise O oder N zu liegen kommt. Dadurch ergibt sich eine Anziehung zwischen dem Elektronenpaar am Heteroatom und dem Kern des H-Atoms. Optimal ist eine lineare Anordnung der 3 Atome.

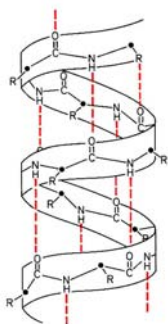


Bindung	Distanz [pm]	Beispiel
O-H...O	270	
O-H...O ⁻	263	
O-H...N	288	
N-H...O	304	
N-H...N	310	

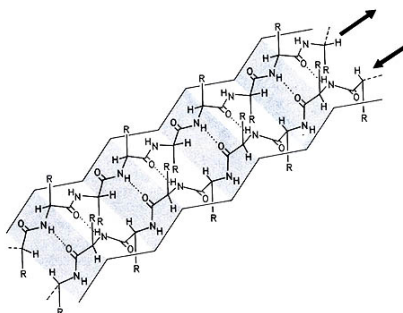
Wasserstoffbrücken-Bindungen beeinflussen die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung maßgeblich (höherer Siedepunkt, Leitfähigkeit)

Verbindung	Molekulargewicht	Siedepunkt [°C]	Bemerkung
	58	0	
	60	7	
	64.5	12	
	60	97	H-Brückenbindungen
	60	116	H-Brückenbindungen

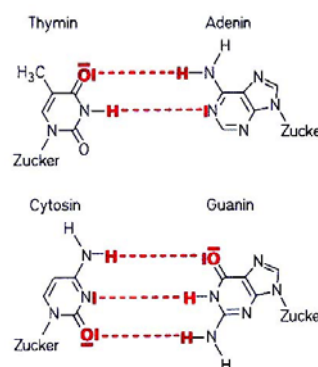
Wasserstoffbrücken-Bindungen spielen vor allem bei vielen Naturstoffen eine Rolle. Insbesondere sorgen H-Brücken-Bindungen bei Proteinen dafür, dass sich diese in ganz spezieller und für ihre Funktion wichtiger Weise falten (Sekundärstruktur von Proteinen). Auch bei den Basenpaarungen in der DNA spielen H-Brücken-Bindungen eine entscheidende Rolle.



Helix-Struktur



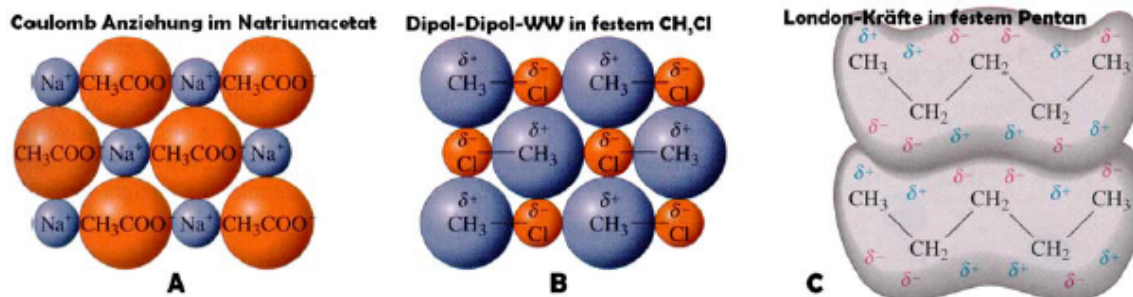
Faltblatt-Struktur eines Proteins



Basenpaarung in der DNA

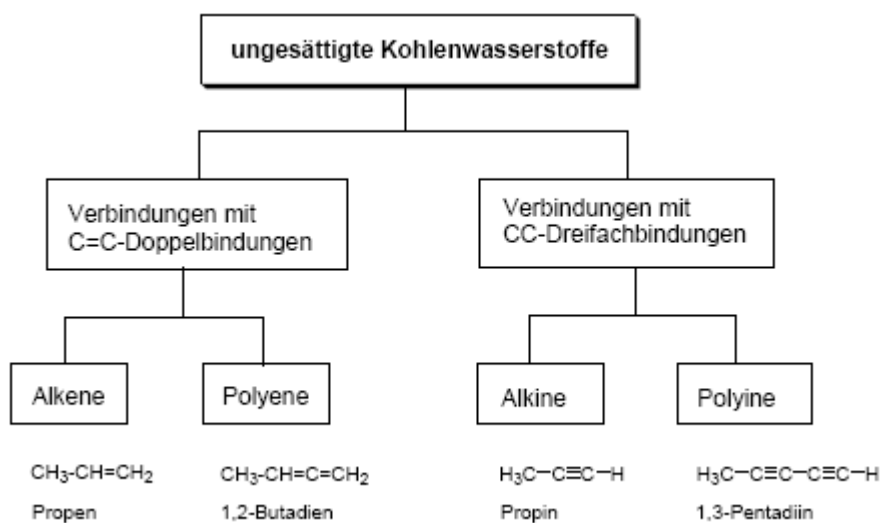
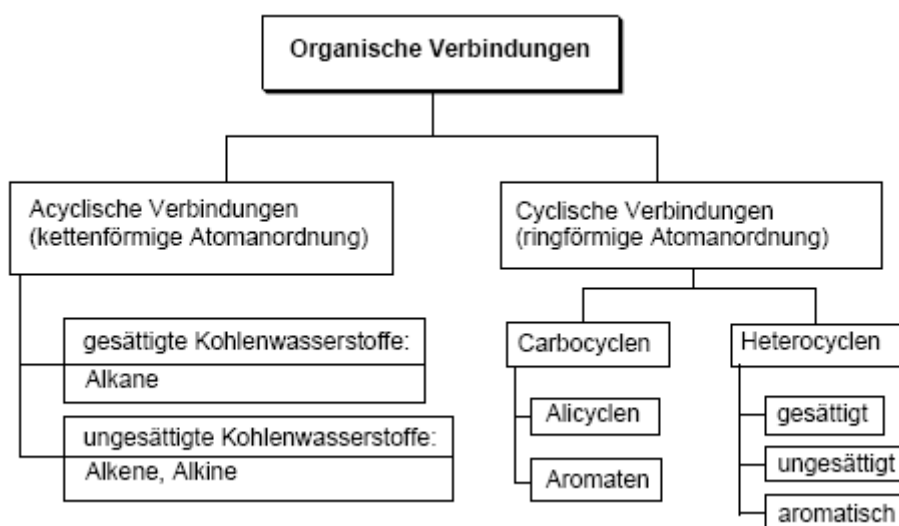
1.4. Anziehungskräfte zwischen Molekülen (nicht kovalent)

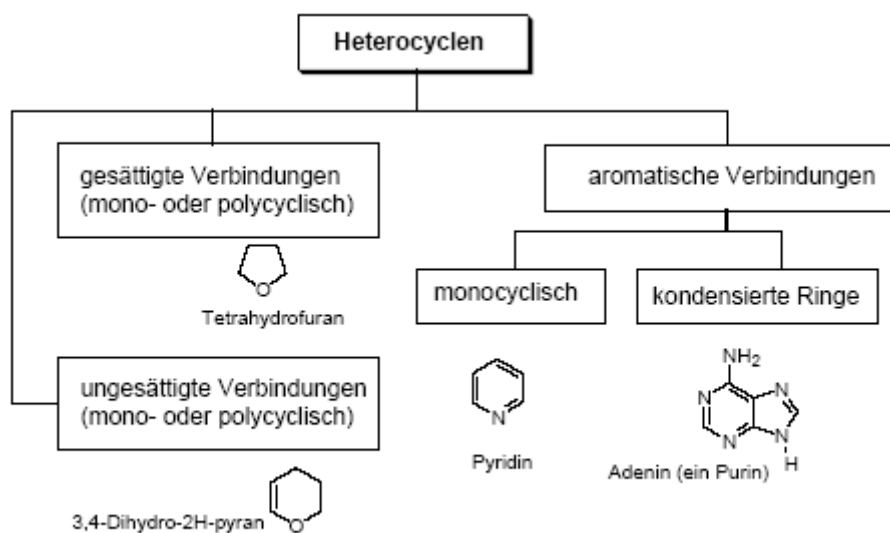
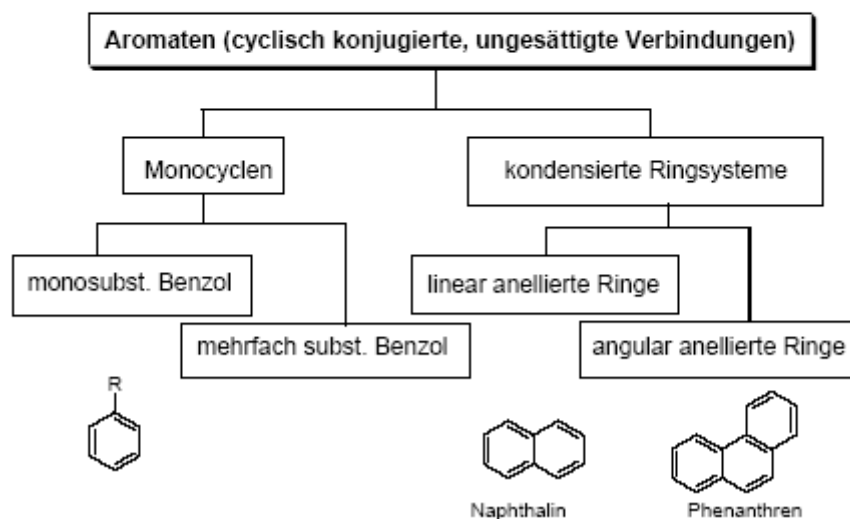
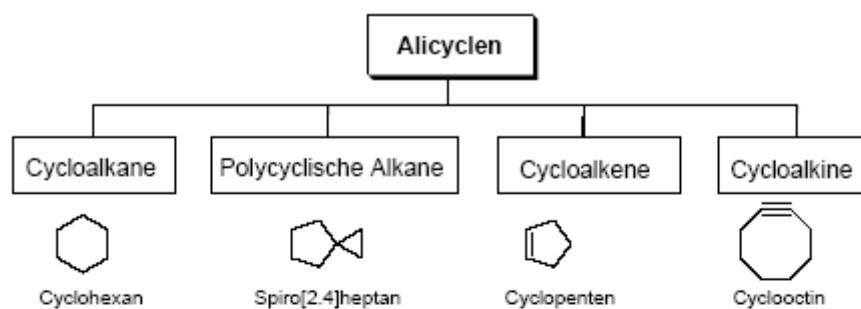
Ionische Verbindungen werden im Kristall hauptsächlich durch starke **Coulomb-Kräfte (A)** zusammengehalten. Zwischen nichtionischen, aber polaren Moleküle, wie zum Beispiel Chlormethan, wirken schwächere **Dipol-Dipol-Kräfte (B)**, die sich ebenfalls auf Coulomb-Anziehung zurückführen lassen. Unpolare Alkane dagegen, werden durch **London-Kräfte (C)** angezogen, die auf Elektronenkorrelation beruhen. Nähert man ein Molekül einem anderen, führt die Abstoßung der Elektronen im anderen Molekül zu einem partiell positiven Bereich. Die Abstoßung der Elektronen bewirkt dadurch eine temporäre Polarisierung. Letztendlich bewegen sich die Elektronenwolken in einer korrelierten Art und Weise, wodurch schwache Anziehungskräfte resultieren.



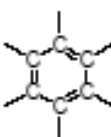
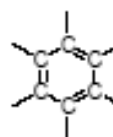


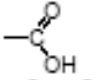
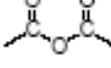





2. Stoffklassen der Organischen Chemie

Übersicht






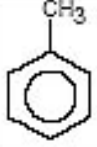
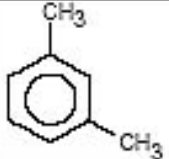
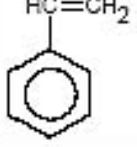
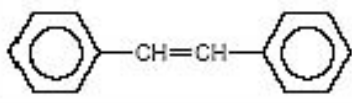
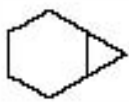


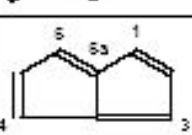
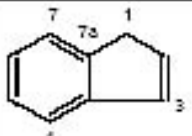
Funktionelle Gruppe	Kondensierte Darstellung	Nachsilbe (Suffix)	Verbindungsklasse	Beispiel
ohne	-	-an	Alkan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ Pentan
-X (X = F, Cl, Br, I)	-	-	Haloalkan	CH ₃ CH ₂ -Br Bromethan
-OH	-OH	-ol	Alkohol	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$ 2-Propanol
-O-	-O-	ether	Ether	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₃ Ethylmethylether
-SH	-SH	-thiol	Thiol	CH ₃ CH ₂ -SH Ethanthiol
		-en	Alken	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$ 2-Methylpropen
-C≡C-	-C≡C-	-in	Alkin	H ₃ C-C≡C-CH ₂ CH ₃ 2-Pentin
			Aromatische Verbindungen	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ Ethylbenzol
	-CHO	-al	Aldehyd	CH ₃ CH ₂ -C(=O)-H Propanal
	-CO-	-on	Keton	CH ₃ CH ₂ -C(=O)-CH ₂ CH ₂ CH ₃ 3-Hexanon
	-CO ₂ H oder -COOH	-säure	Carbonsäure	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H Propionsäure
			Anhydrid	CH ₃ CH ₂ -C(=O)-O-C(=O)-CH ₂ CH ₃ Propionsäureanhydrid
	-CO ₂ R	-ester	Ester	CH ₃ CH ₂ COOCH ₃ Propionsäuremethylester
	-CONR ¹ R ²	amid	Amid	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CONH ₂ Butanamid
-C≡N	-CN	-nitril	Nitril	CH ₃ CH ₂ CN Propionitril od. Propannitril
	-NR ¹ R ²	-amin	Amin	(CH ₃) ₃ N Trimethylamin

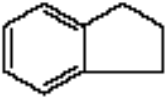
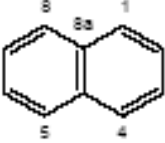
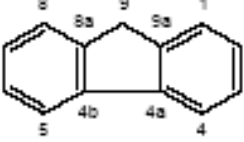
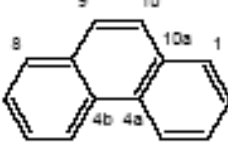
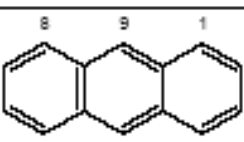
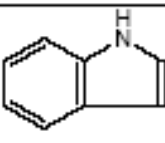
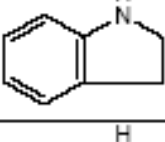
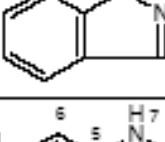
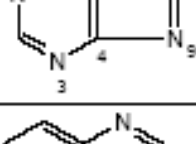
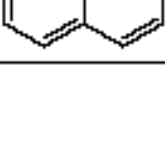
2.1. Nomenklatur Organischer Verbindungen

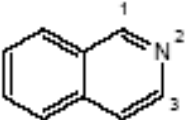
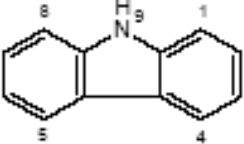
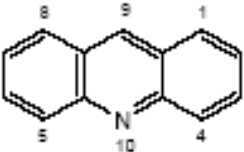
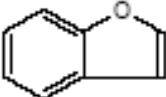
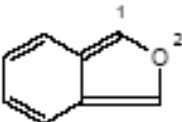
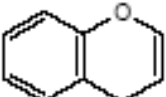
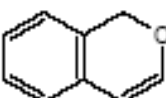
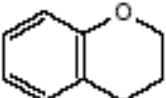
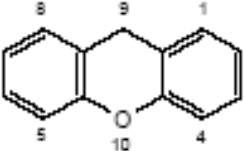
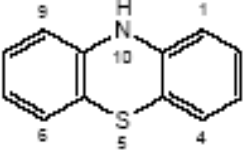

Zur Kommunikation unter Chemikern sind eindeutige Namen für Verbindungen zwingend. 1949 hat die IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry, Regeln für die Nomenklatur organischer Verbindungen festgelegt. Allerdings weichen Chemical Abstracts Namen davon etwas ab. Neben offiziellen Namen sind auch zahlreiche Trivialnamen gestattet und üblich (Trivialnamen sollen verwendet werden, wo die IUPAC sie zulässt).

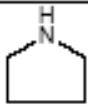
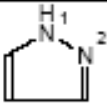
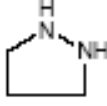
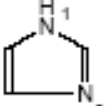
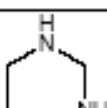
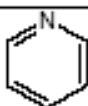
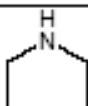
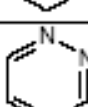
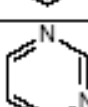
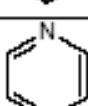
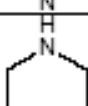
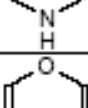
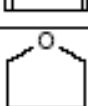
Wichtige Trivialnamen





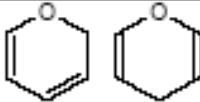

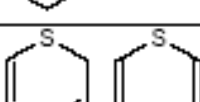
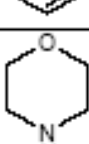

- Aromaten / Heterocyclen

<u>Stammsysteme ohne funktionelle Gruppen</u>	
Benzol	
Toluol	
o-, m-, p-Xylol	
Styrol	
Stilben	
Norcaran	
Norboman	
Norbornen	
Pentalen	
Inden	

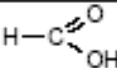
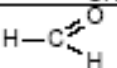



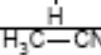
Indan	
Naphtalen	
Fluoren	
Phenanthren	
Anthracen	
Indol	
Indolin	
Indazol	
Purin	
Chinolin	

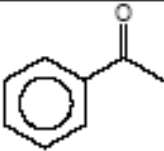
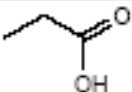
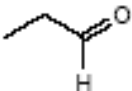

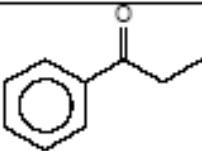
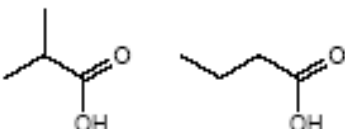
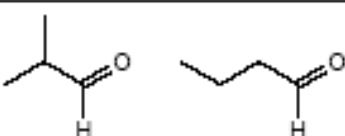
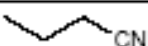
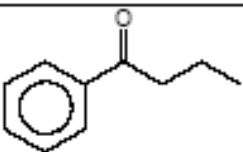
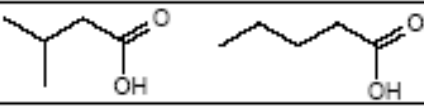
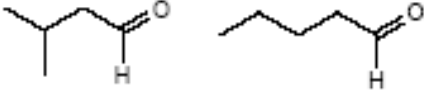
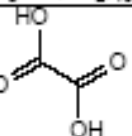
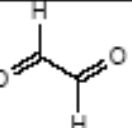
Isochinolin	
Carbazol	
Acridin	
Benzofuran	
Isobenzofuran	
Chromen	
Isochromen	
Chroman	
Xanthen	
Phenothiazin	
Pyrrol	

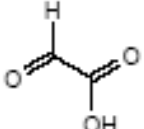
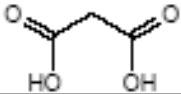
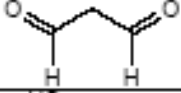
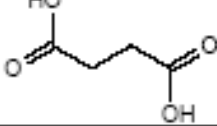
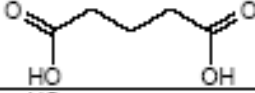
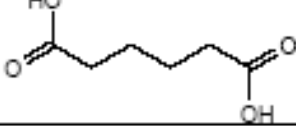
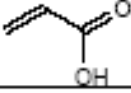
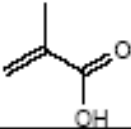
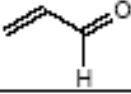

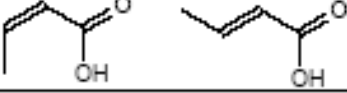
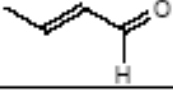
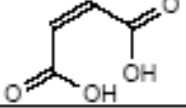
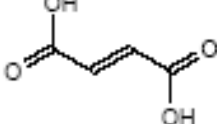
Pyrrolidin	
Pyrazol	
Pyrazolidin	
Imidazol	
Imidazolidin	
Pyridin	
Piperidin	
Pyridazin	
Pyrimidin	
Pyrazin	
Piperazin	
Furan	
Tetrahydrofuran	

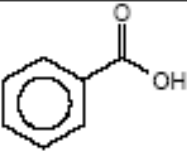
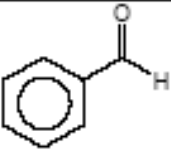
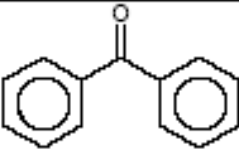
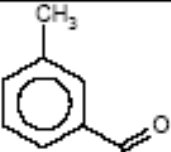
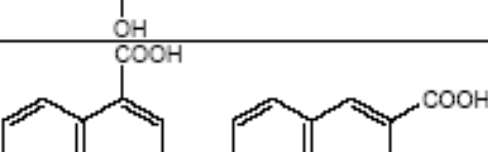
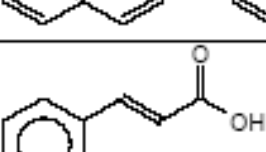
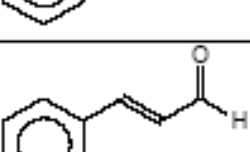
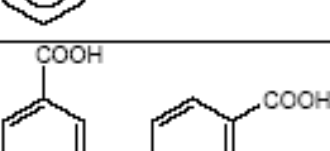
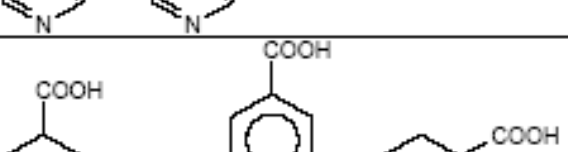
Thiophen	
Isoxazol	
Oxazol	
Thiazol	
Pyran	
Tetrahydropyran	
Thiopyran	
Morpholin	
Dioxan	

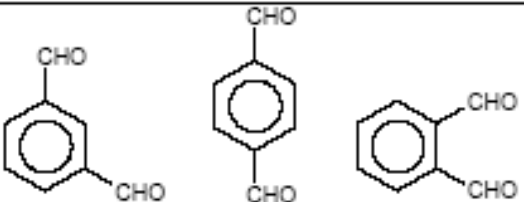
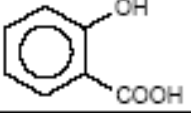
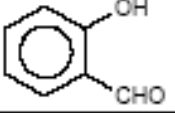
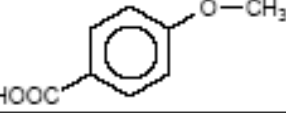
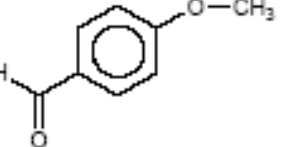
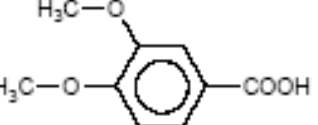
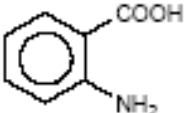
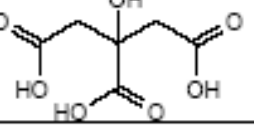
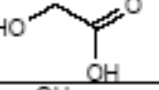
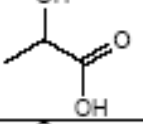
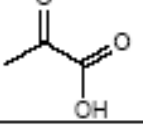
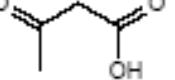
- Carbonsäuren / Aldehyde / Ketone / Nitrile

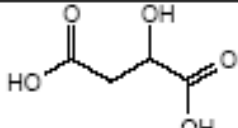
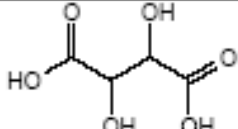
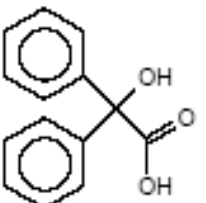
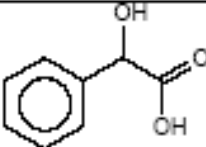
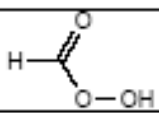
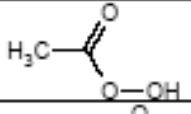
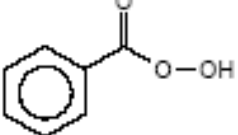
Ameisensäure (Formyl-)	
Formaldehyd	
Aceton	
Essigsäure (Acetyl-)	
Acetaldehyd	
Acetonitril	

<u>Acetophenon</u>	
<u>Propionsäure (Propionyl-)</u>	
<u>Propionaldehyd</u>	
<u>Propionitril</u>	
<u>Propiophenon</u>	
<u>(Iso-)Buttersäure</u>	
<u>(Iso-)Butyraldehyd</u>	
<u>Butyronitril</u>	
<u>Butyrophenon</u>	
<u>(Iso-)Valeriansäure</u>	
<u>(Iso-)Valeraldehyd</u>	
<u>Palmitinsäure</u>	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
<u>Stearinsäure</u>	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
<u>Oxalsäure (Oxaly-)</u>	
<u>Glyoxal</u>	

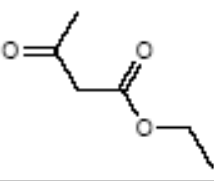
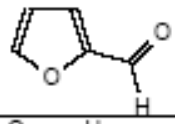
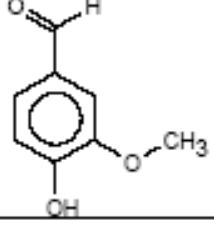
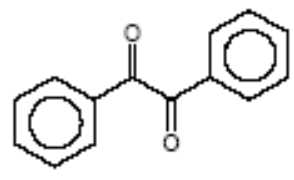
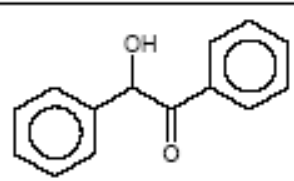
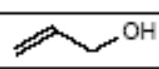
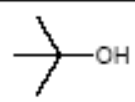
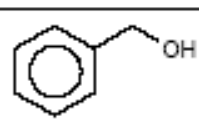
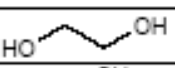
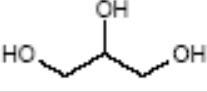
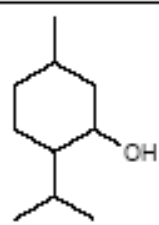
Glyoxylsäure	
Malonsäure (Malonyl-)	
Malonaldehyd	
Bemsteinsäure (Succinyl-)	
Glutarsäure	
Adipinsäure	
Acrylsäure	
Methacrylsäure	
Acrolein = Acrylaldehyd	
Acrylnitril	
(Iso-)Crotonsäure	
Crotonaldehyd	
Maleinsäure	
Fumarsäure	

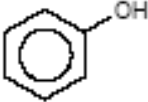
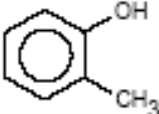
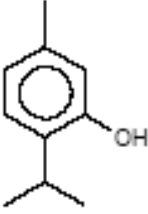
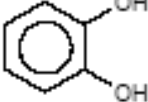
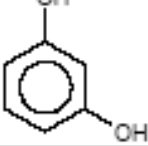
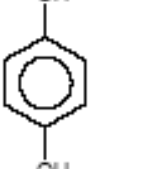
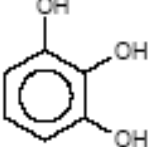
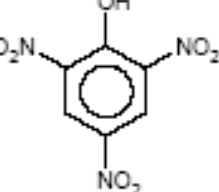
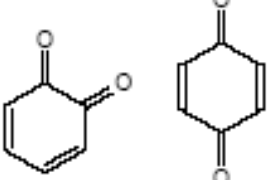
Benzoessäure (Benzoyl-)	
Benzaldehyd	
Benzophenon	
(<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)Tol(u)ylsäure (Toluoyl-)	
(α -, β -)Naphthoesäure (Naphthoyl-)	
Zimtsäure (Cinnamoyl-)	
Zimtaldehyd	
(Iso-)Nicotinsäure	
(Iso-, Tere-)Phthalsäure	

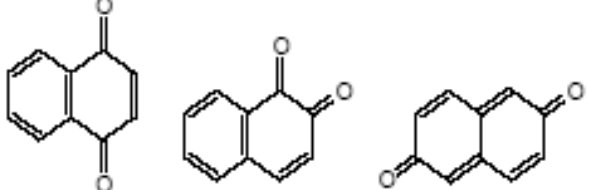
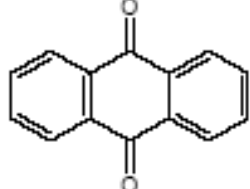
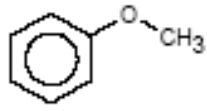
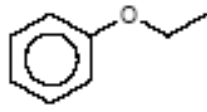
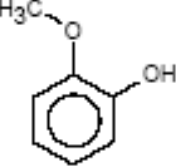
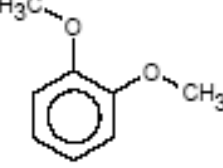
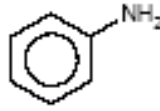
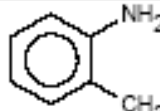
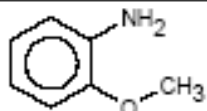
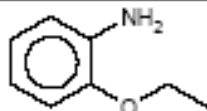
(Iso-, Tere-)Phthalaldehyd	
Salicylsäure	
Salicylaldehyd	
Anissäure	
Anisaldehyd	
Veratramsäure	
Anthranilsäure	
Citronensäure	
Glycolsäure	
Milchsäure	
Brenztraubensäure	
Acetessigsäure	

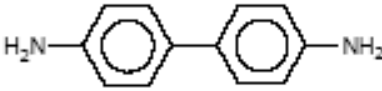
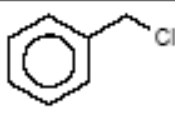
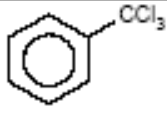
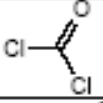
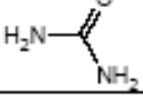

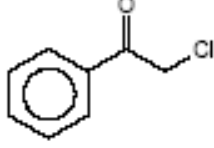
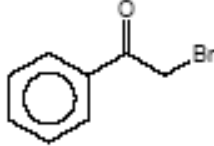
<u>Äpfelsäure</u>	
<u>Weinsäure</u>	
<u>Benzilsäure</u>	
<u>Mandelsäure</u>	
<u>Perameisensäure</u>	
<u>Peressigsäure</u>	
<u>Perbenzoesäure</u>	

- weitere wichtige Trivialnamen

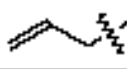
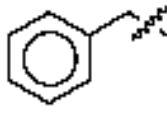
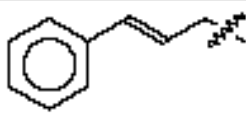
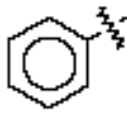
Acetessigester	
Furfural = 2-Furaldehyd	
Vanillin	
Benzil	
Benzoin	
Allylalkohol	
tert-Butylalkohol	
Benzylalkohol	
Ethylenglycol	
Glycerin = Glycerol	
Menthol	


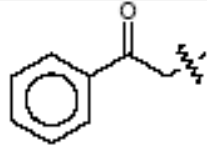
Phenol	
<u>o-, m-, p-Kresol</u>	
Thymol	
Brenzcatechin	
Resorcin(ol)	
Hydrochinon	
Pyrogallol	
Pikrinsäure	
(o-, p-)Benzochinon	

(α-, β-, amphi-)Naphthochinon	
Anthrachinon	
Anisol	
Phenetol	
Guajacol	
Veratrol	
Anilin	
(o-, m-, p-)Toluidin	
(o-, m-, p-)Anisidin	
(o-, m-, p-)Phenetidin	

Benzidin	
Methylenchlorid	CH_2Cl_2
Chloroform	CHCl_3
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4
Benzylchlorid	
Benzotrichlorid	
Phosgen	
Harnstoff	
Ethylenoxid (Oxiran)	
Phenacylchlorid	
Phenacylbromid	

- Reste, die mit Trivialnamen bezeichnet werden

Allyl-	
Benzyl-	
Cinnamyl-	
Phenyl-	

Vinyl-	
Phenacyl-	

Systematische Namen

Die IUPAC-Regeln werden auf folgende Probleme angewendet:

- Ermittlung eines Namens aus einer gegebenen Struktur
- Umsetzung eines Namens in eine chemische Strukturformel

Der Name eines Moleküls wird in 4 Felder aufgeteilt:

- Feld 1: Name und Position von Substituenten
- Feld 2: Stammname der Verbindung
- Feld 3: Grad der Ungesättigkeit
- Feld 4: Prinzipielle (wichtigste) funktionelle Gruppe

Tabelle: Zusammensetzung des IUPAC-Namens einer organischen Verbindung

Feld 1	Feld 2	Feld 3	Feld 4
Substituenten	Stammname	Grad der Ungesättigkeit	Funktionelle Gruppe
Beispiele			
4-Chloro-2-pentanon			
4-Chloro-	pent	an	2-on
2,3-Dimethyl-2-hexen			
2,3-Dimethyl-	hex	2-en	
3,3-Diphenylcyclobutanol			
3,3-Diphenyl	cyclobut	an	ol
3-Hydroxybutanal			
3-Hydroxy	but	an	al

Da ein Molekül mehrere funktionelle Gruppen enthalten kann, muss eine Prioritätenreihenfolge festgelegt werden (Carboxylgruppe besitzt die höchste Priorität, ein Alkin die niedrigste): Diese Gruppe gibt Feld 4 vor; die anderen funktionellen Gruppen werden als Substituenten behandelt. Dabei werden die Präfixe der übernächsten Tabelle benutzt.

Tabelle: Priorität funktioneller Gruppen

Funktionelle Gruppe	Name
—COOH	Carbonsäure
$\text{—SO}_3\text{H}$	Sulfonsäure
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	Ester
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Säurechlorid
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Amid
$\text{—C}\equiv\text{N}$	Nitril
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Aldehyd
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Keton
—OH	Alkohol / Phenol
—SH	Thiol
—NH_2	Amin
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	Alken
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	Alkin

Tabelle: Übersicht von Präfixen für häufige Substituenten

Substituent	Präfix (Vorsilbe)	Substituent	Präfix
—R	Alkyl-	—F	Fluoro-
—OR	Alkoxy-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Formyl-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Acyl-	—OH	Hydroxy-
—NH_2	Amino-	—I	Iodo-
—Br	Bromo-	—NO_2	Nitro-
—COOH	Carboxy-	—SH	Mercapto-
—Cl	Chloro-	=O	Oxo-
$\text{—C}\equiv\text{N}$	Cyano-		

Tabelle: Suffixe (Nachsilbe) zur Angabe der Ungesättigtheit

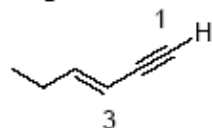
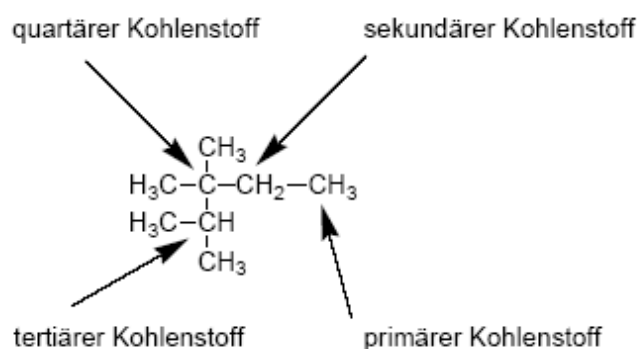
Suffix	Bedeutung	Beispiel (Name)	Formel
-an	Keine C-C Doppel- oder Dreifachbindung	Butan	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
-en	Eine C-C Doppelbindung	1-Buten	$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—CH}_3$
-in	Eine C-C Dreifachbindung	2-Butin	$\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$
-dien	Zwei Doppelbindungen	1,3-Pentadien	$\text{CH}_2\text{=CH—CH=CH—CH}_3$
-enin	Eine Doppelbindung, eine Dreifachbindung	Hex-3-en-1-in	

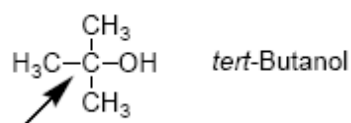
Tabelle: Strukturen und Stammnamen von Alkanen (C_nH_{2n+2})

n	Formel	Name	Stammname	Zahl der Isomere
1	CH ₄	Methan	Meth-	1
2	C ₂ H ₆	Ethan	Eth-	1
3	C ₃ H ₈	Propan	Prop-	1
4	C ₄ H ₁₀	Butan	But-	2
5	C ₅ H ₁₂	Pentan	Pent-	3
6	C ₆ H ₁₄	Hexan	Hex-	5
7	C ₇ H ₁₆	Heptan	Hept-	9
8	C ₈ H ₁₈	Octan	Oct-	18
9	C ₉ H ₂₀	Nonan	Non-	35
10	C ₁₀ H ₂₂	Decan	Dec-	75
11	C ₁₁ H ₂₄	Undecan	Undec-	
12	C ₁₂ H ₂₆	Dodecan	Dodec-	
20	C ₂₀ H ₄₂	Eicosan	Eicos-	

Zahl der gebundenen C-Atome	Bezeichnung	Zahl anderer Reste (H, OH, etc.)
1	primärer Kohlenstoff	3
2	sekundärer Kohlenstoff	2
3	tertiärer Kohlenstoff	1
4	quartärer Kohlenstoff	0

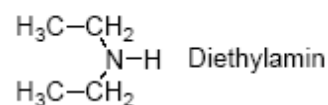


Bsp.:



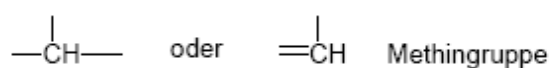
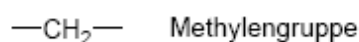
tertiärer Kohlenstoff (mit 3 anderen C verknüpft)

bei Aminen: Zahl der an N-Atome gebundene C-Atome



sekundäres Amin

Vom einfachsten Alkan, dem Methan lassen sich folgende Gruppen ableiten:



Vorgehensweise bei Umwandlung der Struktur in einen Namen:

- Prinzipielle funktionelle Gruppe identifizieren (Feld 4)
- längste Kohlenstoffkette, die ebenso die prinzipielle funktionelle Gruppe enthält identifizieren; diese Kette wird zum Stammwort des Namens (Feld 2). Ist die Verbindung cyclisch, wird der Ring, der an die funktionelle Gruppe gebunden ist, zum Stammwort.
- Nun erfolgt die Nummerierung der Kette, wobei darauf zu achten ist, dass die prinzipielle funktionelle Gruppe, die niedrigste mögliche Ziffer erhält.
- Danach werden Mehrfachbindungen identifiziert und die entsprechenden Suffixe zwischen dem Stammwort und dem Suffix für die prinzipielle Gruppe eingeschoben.
- Die Substituenten werden durch Anhängen der entsprechenden Vorsilben an den Namen spezifiziert. Dabei werden die Präfixe in alphabetischer Reihenfolge arrangiert, wobei Vorsilben zu Zahlenangabe ignoriert werden. (3-Ethyl-2,2-dimethyl anstatt 2,2-dimethyl-3-ethyl; ethyl vor methyl etc.)
- Schließlich werden stereochemische Descriptoren (E, Z, R, S etc.) inkludiert.

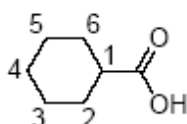
Vorgehensweise bei Umwandlung des Namens in eine Struktur:

- Stammname identifizieren (Feld 2), zumeist griechische Zahlsilben: bei acyclischen Verbindungen: längste ununterbrochene C-Kette bei Ringen: Vorsilbe Cyclo
- Zickzackkette zeichnen und Verbindung nummerieren
- **Ausnahme:** Aromatische Verbindungen (sogenannte Arene). Organische Moleküle, die auf Benzol basieren (engl. Benzene). Stammwort ist **Benz**. Merkmal von Benzolderivaten: 6-gliedriger Carbocyclus, mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen. Für Arene sind Trivialnamen geläufig.
- Ungesättigtheitsindex identifizieren und Mehrfachbindungen einzeichnen.
- Prinzipielle funktionelle Gruppe identifizieren und einzeichnen.
- Substituenten anbringen.

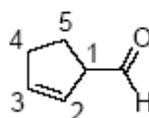
Sonderfall: Falls eine endständige Gruppe an einen Ring geknüpft ist, wird ein anderer Suffix benutzt. Dies hängt damit zusammen, dass die Ringgröße das C-Atom, welches Teil der funktionellen Gruppe ist, nicht berücksichtigt.

Bsp.:

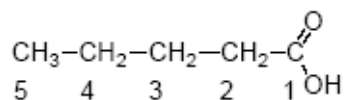
Funktionelle Gruppe	Suffix
Aldehyd	carboxaldehyd
Carbonsäure	carbonsäure



Cyclohexancarbonsäure
 cyclohex = Ring mit 6 C-Atomen
 an = gesättigt
 carbonsäure = Carboxylgruppe an C1 geknüpft



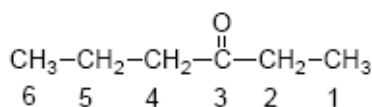
2-Cyclopentencarboxaldehyd
 cyclopent = Ring mit 5 C-Atomen
 en = Doppelbindung an C2
 carboxaldehyd = Aldehydfunktion an C1 geknüpft

BEISPIELE:**Name aus Formel**

Pentansäure

Carboxylgruppe automatisch am Ende,
daher keine Nummer erforderlich

identisch mit:

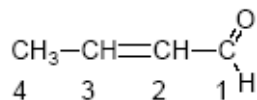


3-Hexanon

hex = 6 C-Atome

an = gesättigt

on = Carbonylgruppe (Keton) an C3

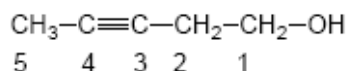


2-Butenal

but = 4 C-Atome

en = Doppelbindung an C2

al = Aldehyd, automatisch am Ende (Position 1)



3-Pentin-1-ol

pent = 5 C-Atome

in = Dreifachbindung an C3

ol = OH-Gruppe (alcohol) an C-1

Formel aus Name

3-Hydroxybuttersäure (3-Hydroxybutansäure)

Stamm: but (4 C-Atome)

C-C-C-C

Grad der Ungesättigkeit:

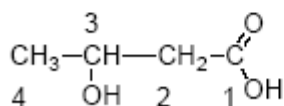
an (gesättigt)

Wichtigste funktionelle Gruppe

Säure (Carboxylgruppe an C1)

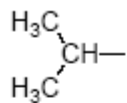
C-C-C-CO₂H

Substituenten anbringen

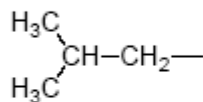


Schließlich: Valenzen an allen C-Atomen mit H-Atomen auf 4 ergänzen.

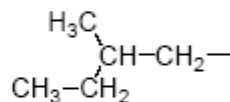
Reste



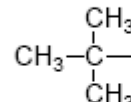
Isopropyl- (2-Propyl-)



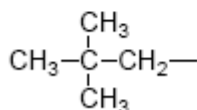
Isobutyl- (2-Methyl-1-propyl-)



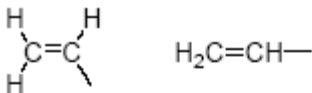
sek-Butyl- (2-Butyl-)



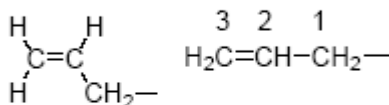
tert-Butyl- (2-Methyl-2-propyl-)



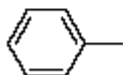
Neopentyl- (2,2-Dimethyl-1-propyl-)



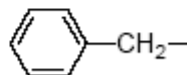
Vinyl- oder Ethenyl-



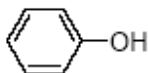
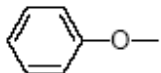
Allyl- oder 1-(2-Propenyl)-



Phenyl-

Benzyl- (besitzt extra CH₂-Gruppe)

Alkoxygruppen als Substituenten

Alkohol bzw. Phenol		Alkoxygruppe	
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	Methanol	$\text{CH}_3 - \text{O} -$	Methoxy-
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	Ethanol	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} -$	Ethoxy-
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	Propanol	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$	Propoxy-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isopropanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isopropoxy-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	tert-Butanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	tert-Butoxy-
	Phenol		Phenoxy-

2.2. Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Solche, die nur **Einfachbindungen** enthalten heißen **Alkane**. Kohlenwasserstoffe, mit einer oder mehreren **Doppelbindungen** heißen **Alkene**. Kohlenwasserstoffe, mit einer oder mehreren **Dreifachbindungen** heißen **Alkine**.

2.2.1. Alkane

Alkane wiederum werden in lineare, geradkettige Alkane, verzweigte Alkane und Cycloalkane unterteilt.

geradkettiges Alkan	verzweigtes Alkan	Cycloalkan
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$
n-Pentan	Isobutan	Cyclobutan

n-Alkane

Geradkettige Alkane bilden eine Familie von gesättigten Kohlenwasserstoffen, bei denen eine Kette von $-\text{CH}_2$ -Gruppen an beiden Enden mit Wasserstoff abgesättigt ist. Daraus folgt die allgemeine Formel: $\text{H}-(\text{CH}_2)_n\text{-H}$ oder $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Diese Verbindungen, die sich nur um eine CH_2 -Gruppe unterscheiden, werden als **Homologe** bezeichnet (homos, Griechisch, gleich wie). Geradkettige Alkane werden auch als normale Alkane bzw. n-Alkane bezeichnet um sie von den verzweigten Alkanen zu unterscheiden.

CH_4 - C_4H_{10}	Gase (bei Raumtemperatur)
C_5H_{12} - $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	Flüssigkeiten
ab $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	wachsartige Festsubstanzen

Die n-Alkane $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ und $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ findet man beispielsweise als Schutz auf der Oberfläche von Blättern. Der Dampfdruck hängt von der Energie ab, mit der die Moleküle aneinander anziehen. Diese Anziehung resultiert aus sehr kurzreichenden sog. **London'schen Dispersionskräften** (Abstandsabhängigkeit = $1 / r^6$). Die London'schen Dispersionskräfte hängen näherungsweise von der Größe der Kontaktfläche der beiden Moleküle ab. Je größer die Fläche, desto größer die resultierende Anziehungskraft. Wegen der tetraedrischen Struktur der C-Atome haben die n-Alkane eine **Zick-Zack-Geometrie**. Jede Methylengruppe trägt mit circa 6.3 kJ mol^{-1} zur Gesamtanziehungskraft bei. Im Molekülkristall spielen die London'schen Dispersionskräfte eine noch größere Rolle als bei Flüssigkeiten. Wegen der unterschiedlichen Packungsmöglichkeiten für geradzahlige und ungeradzahlige Zick-Zack-Ketten alternieren die Festpunkte (geradzahlige sind besser gepackt, vergleiche deren höhere Dichten; die Siedepunkte sind ebenfalls bei den geraden Kohlenwasserstoffen etwas höher als die Durchschnittslinie).

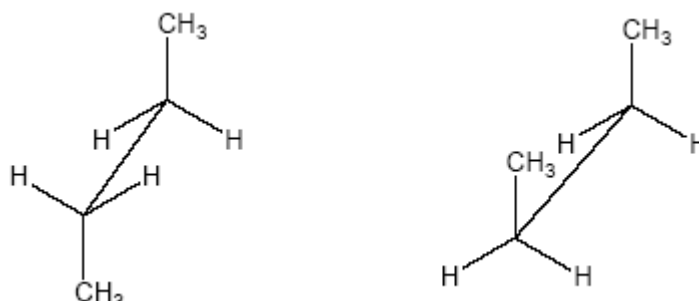
Tabelle: Physikalische Eigenschaften der n-Alkane

n	Name	Formel	Siedepunkt [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Dichte, 20 °C [g ml ⁻¹]	
1	Methan	CH ₄	-161.7	-182.5	0.466 (bei -164 °C)	Gase
2	Ethan	CH ₃ CH ₃	-88.6	-183.3	0.572 (bei -100 °C)	
3	Propan	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-42.1	-187.7	0.5853 (bei -45 °C)	
4	Butan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-0.5	-138.3	0.5787	
5	Pentan	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	36.1	-129.8	0.6262	Flüssigkeiten
6	Hexan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	68.7	-95.3	0.6603	
7	Heptan	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	98.4	-90.6	0.6837	
8	Octan	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	125.7	-56.8	0.7026	
9	Nonan	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	150.8	-53.5	0.7177	
10	Decan	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	174	-29.7	0.7299	
11	Undecan	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	195.8	-25.6	0.7402	
12	Dodecan	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	216.3	-9.6	0.7487	
13	Tridecan	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	235.4	-5.5	0.7564	
14	Tetradecan	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	253.7	5.9	0.7628	
15	Pentadecan	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	270.6	10	0.7685	
16	Hexadecan	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	287	18.2	0.7733	Fest
17	Heptadecan	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	301.8	22	0.778	
18	Octadecan	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃	316.1	28.2	0.7768	
19	Nonadecan	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	329.7	32.1	0.7855	
20	Icosan	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	343	36.8	0.7886	

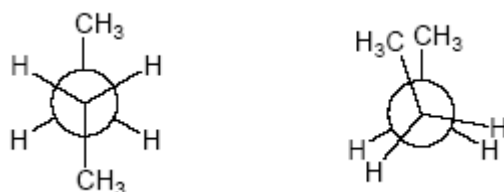
Konformation – Rotation um Einfachbindungen

Im Ethan sind die Kohlenstoffatome durch eine rotationssymmetrische σ -Bindung verbunden. Die Rotation der CH₃-Gruppen gibt verschiedene räumliche Anordnungen, die sich in ihrem Energieinhalt unterscheiden und **Konformere** genannt werden. Zur Veranschaulichung der Konformationen des Ethans (und anderer Moleküle) verwendet man oft die Sägebock-Projektion oder die Newman-Projektion.

Sägebock-Projektion: perspektivische Sicht. **Bsp.:** Butan



Newman-Projektion: Blick von vorne. Die durchgezogenen Linien sind Bindungen zum vorderen C-Atom, die am Kreis endenden Linien Bindungen zum hinteren C-Atom. Bei der eklipsierten Anordnung müssten die Linien streng genommen aufeinander liegen.



Die Konformation wird durch den Torsionswinkel (auch als Diederwinkel bezeichnet) zwischen zwei Substituenten **A** und **B** festgelegt. Bei einer Rotation durchläuft der Substituent **B** verschieden deklarierte Felder (+, -, syn, anti, p, c), die seine relative Position zum Substituenten **A** angeben, der bei der Drehung festgehalten wird.

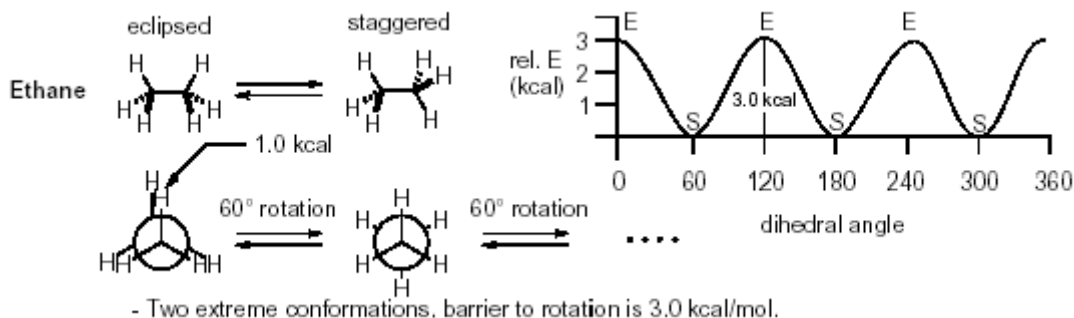
Felder des Torsionswinkels Θ

<p>Torsionswinkel</p>				
Torsionswinkel Θ	- bzw. +	syn bzw. anti	clinal (c) bzw. periplanar (p)	

Torsionswinkel Θ	Bezeichnung	Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung
0 ± 30	\pm synperiplanar (\pm sp)	ekliptisch	fully eclipsed
+30 bis +90	+ synclinal (+sc)	windschief	gauche, skew
+90 bis +150	+ anticlinal (+ac)	teilweise verdeckt	partially eclipsed
± 150 bis ± 180	+ antiperiplanar (+ap)	gestaffelt	fully staggered
-90 bis -150	- anticlinal (-ac)	teilweise verdeckt	partially eclipsed
-30 bis -90	- synclinal (-sc)	windschief	gauche, skew

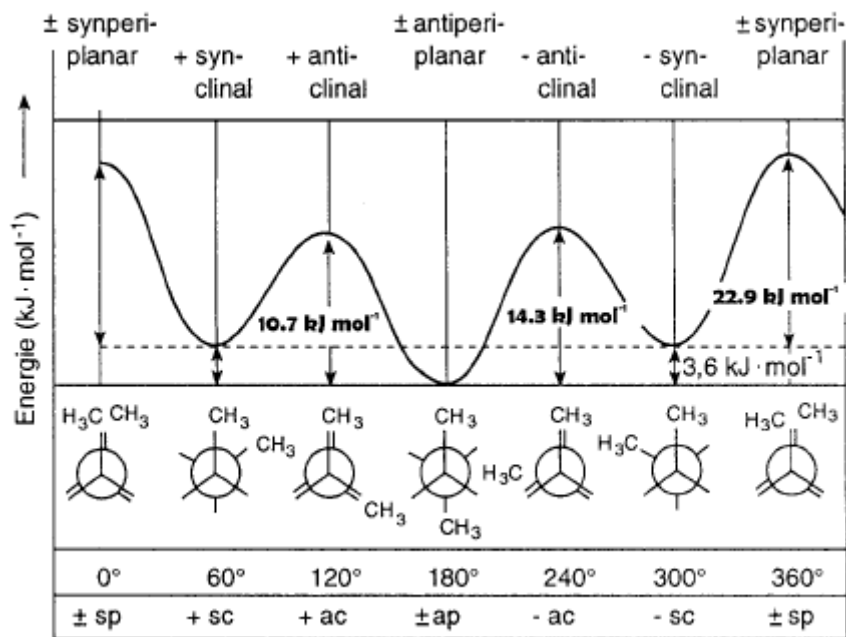
Konformationen des Ethans

Konformationsenergie der Rotation um die C-C-Bindung des Ethans als Funktion des Drehwinkels (Rotationsbarriere $\Delta G^\ddagger = 12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$). Beim Ethan gibt es nur die **ekliptische** und **gestaffelte** Konformation. Neben diesen mit Namen bezeichneten **Konformationen** gibt es unendlich viele konformere Anordnungen. Die höhere Energie lässt sich mit der Abstossung der Bindungselektronen der ekliptischen C-H-Bindungen erklären, da sich die C-H-Bindungen bei dieser Anordnung näher kommen (Besetzte oder freie Elektronenpaare stoßen sich ab). Heutzutage wird die Energiebarriere zusätzlich mit einer verbesserten Hyperkonjugation in der gestaffelten Anordnung erklärt (P. Schreiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114 (19), 3729-3732).



Konformationen des Butans

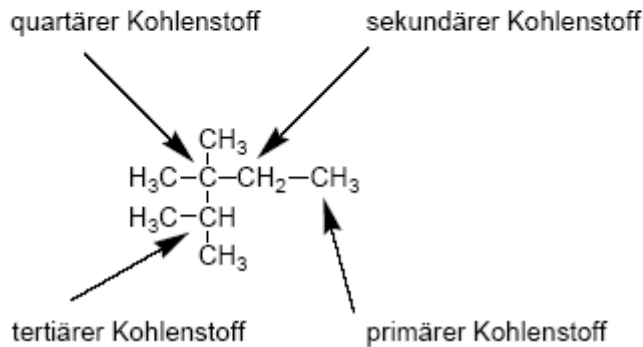
Beim Butan findet man größere Energieunterschiede. Fasst man n-Butan als 1,2-disubstituiertes Ethan auf (Ersatz je eines H-Atoms durch eine CH₃-Gruppe), ergeben sich verschiedene eklipstische und gestaffelte Konformationen. Das Konformer mit den beiden eklipstisch stehenden Methylgruppen ist am energiereichsten. In Lösung bei 25 °C beträgt das Konformerengleichgewicht [**ap** : ((-**sc**) + (**sc**)) = 81:19]. Die Rotationsbarriere ist aber so klein, dass bei Raumtemperatur der Winkel von **ap** nach **sc** etwa 2 Billionen mal um 120° springt.



Verzweigte Alkane

Ab der Kettenlänge 3 können gesättigte Kohlenwasserstoffe nicht nur lineare Kohlenstoffketten wie bei den n-Alkanen bilden, sondern auch Verzweigungen eingehen. Ebenso können sie auch Ringe (Cycloalkane oder Alicyclen) bilden. Zur Summenformel CH₄, C₂H₆ und C₃H₈ gibt es jeweils nur eine Strukturformel, die mit den Kekule'schen Fundamentalpostulaten (Vierbindigkeit des C und Einbindigkeit der H-Atome) im Einklang stehen. Ab n = 4 gibt es aber eine rasch zunehmende Anzahl möglicher Isomere.

Zahl der gebundenen H-Atome	Bezeichnung	Zahl anderer Reste
3	primärer Kohlenstoff	1
2	sekundärer Kohlenstoff	2
1	tertiärer Kohlenstoff	3
0	quartärer Kohlenstoff	4



Vorkommen der Alkane

Alkane sind sehr weit verbreitete natürliche Produkte auf der Erde, deren Auftreten auf Lebensprozesse zurückgeht (z.B. Fettsäurebiosynthese, Biosynthese von Terpenen). Methan wird durch anaerobe bakterielle Zersetzung von Pflanzenmaterial unter Wasser erzeugt. Da diese Bedingungen vor allem in Sümpfen gegeben sind, wird der alte Name "Sumpfgas" verständlich. In Kohlen-Minen tritt Methan ebenfalls auf und ist als mit Luft explosives "Grubengas" gefürchtet. Das natürlich vorhandene Erdgas besteht hauptsächlich aus Methan und Ethan. Im Leuchtgas, das in Kokereien künstlich aus Kohle erzeugt wird, bildet Methan neben Wasserstoff und Kohlenmonoxid die den Heizwert bestimmende Hauptkomponente.

Erdöl

Erdöl ist eine komplizierte Mischung von Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Alkanen und Cycloalkanen. Es ist das Produkt der anaeroben (ohne Anwesenheit von Sauerstoff) Zersetzung von pflanzlichem und tierischem Material, die vor langer Zeit in der Erdkruste stattfand. Das Erdöl der einzelnen Fundstellen ist unterschiedlich zusammengesetzt :

Zusammensetzung verschiedener Erdöle	
Ursprung	Zusammensetzung
kaukasisches Erdöl	reich an cyclischen Kohlenwasserstoffen
amerikanisches Erdöl	reich an Paraffin-Kohlenwasserstoffen
indonesisches Erdöl	bis zu 40% aromatische Kohlenwasserstoffe

Das Roherdöl ist ein schwarzes, hoch viskoses Öl-Wasser-Erde-Gemisch, welches durch fraktionierte Destillation in mehrere Fraktionen aufgetrennt wird :

Sdp. [°C]	Name	Untergruppen
ca. 20-150	Benzine	bis 70°: Petrolether 70-120°: Benzin 120-150°: Ligroin (Schwerbenzin) 130-180°: Lösungsmittelbenzin
150-250	Leuchtöle	z.B. Putzöle, Leuchtpetroleum
250-350	Gasöle	z.B. Heizöl, Dieselöl
300	Schmieröle Heizöle Paraffinöle Vaseline Hartparaffine	
Rückstand	Petroasphalt	

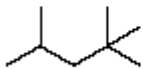
Benzin

Benzin wird in großen Mengen als Treibstoff für Verbrennungsmotoren verwendet. Dabei muß es möglichst gleichmäßig, ohne vorzeitiges Entzünden (Klopfen) bei der Kompression eines Benzin-Luft-Gemisches im Motorenzylinder verbrennen. Maß für die Klopfestigkeit ist die **Oktananzahl**. Bezugsverbindungen : n-Heptan und Isooctan. Die Oktananzahl 92 (Normalbenzin) entspricht im Klopfverhalten einer Mischung von 92% Iso-Octan und 8% n-Heptan. Superbenzin : Okkanzahl 98 - 100.



n-Heptan

Oktananzahl: 0



2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan)

Oktananzahl: 100

Veredelungsverfahren für Erdöl

Die "straight-run-Benzine" genügen nicht, um den großen Bedarf an Treibstoffen zu decken, daher sind eine Reihe von Veredelungsverfahren üblich, die vor allem klopfeste verzweigte Kohlenwasserstoffe im Benzinbereich liefern. (Straight-run-Benzine werden durch einfache Destillation aus Erdöl gewonnen.)

a) Thermische Crackung (seit 1913): Behandlung von Mitteldestillaten und Destillationsrückständen bei ca. 550 °C bei 1 at (Dampfphase) bis zu 85 at (Flüssigphase)

b) Katalytische Crackung (seit 1934): Behandlung in der Dampfphase bei ca. 500 oC und 3 at in Gegenwart von Al₂O₃/SiO₂-Katalysatoren.

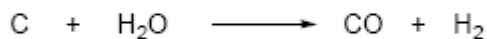
c) Hydrocrackung: Katalytische Crackung in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren, d.h. Hydrierung von Doppelbindungen und Entschwefelung zu H_2S .

d) Katalytisches Reforming-Verfahren: Kurzfristige Behandlung von Schwerbenzinen an Katalysatorkontakten bei Temperaturen über $500\text{ }^\circ\text{C}$ und erhöhten Drücken (15-70 at) in Gegenwart von Wasserstoff. Sie bewirkt Cyclisierungen und Dehydrierungen zu Aromaten (hohe Oktanzahlen : > 100).

Treibstoffe aus Kohle

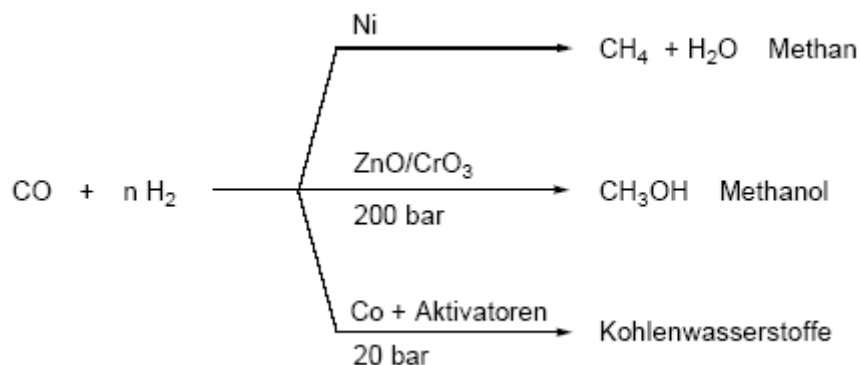
Fischer-Tropsch-Verfahren Wassergas war vor Einführung der petrochemischen Verfahren die wichtigste großtechnische Quelle für die Synthese organisch gebundenen Kohlenstoffs.

Wassergas



Koks Wasserdampf

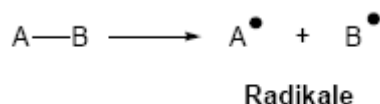
Je nach Reaktionsbedingungen und Katalysatoren werden aus Wassergas unterschiedliche Produkte gebildet:



Reaktionen von Alkanen

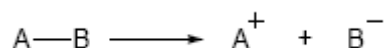
Homolytische Spaltung

Im Zuge der Spaltung erhält jedes Atom ein Elektron. Es entstehen sehr reaktionsfähige Radikale, die ihre Reaktivität dem ungepaarten Elektron verdanken. In der Regel können Radikale nicht isoliert werden. Allerdings können Radikale und Atome in geringen Konzentrationen bei Reaktionen als **Intermediate** auftreten. **Bsp.:** Oxidation von Fett, die zu verdorbenem Essen führen kann. Homolytische Spaltung lassen sich in unpolaren Lösungsmitteln oder der Gasphase beobachten.



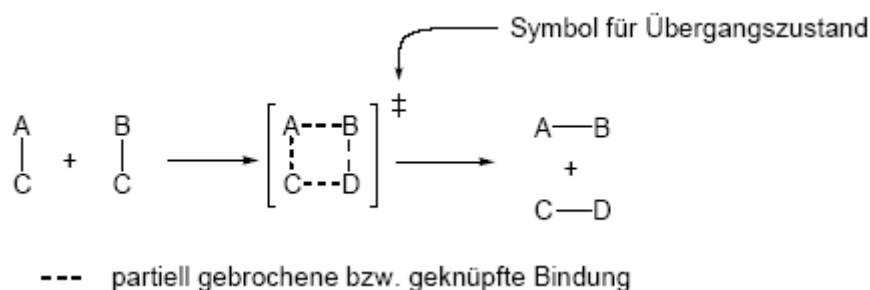
Heterolytische Spaltung

Bei der heterolytischen Spaltung übernimmt eines der Atome die beiden Bindungselektronen. Dieser Prozess führt zu einem Kation und einem Anion. Die Anionen haben ein freies Elektronenpaar und heißen **Nucleophile** (kernsuchend). Die Kationen, z.B. A^+ haben Elektronenmangel und werden **Elektrophile** (elektronensuchend) genannt. Heterolytische Spaltungen passieren normalerweise in polaren Lösungsmitteln, die in der Lage sind, Ionen zu stabilisieren. Zudem müssen die Elektronegativitäten an A und B die Bildung die entsprechenden Ladungen stabilisieren.



Pericyclische Reaktionen

Bei den pericyclischen Reaktionen, die **intramolekular** (= innerhalb desselben Moleküls) oder **intermolekular** (= zwischen zwei oder mehreren Molekülen) ablaufen können, werden Bindungen gleichzeitig gespalten und neu ausgebildet. Im Übergangszustand der Reaktion werden die Elektronen in einem cyclischen Arrangement neu verteilt (Perimeter = Kreis).



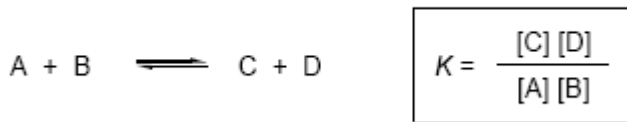
Grundbegriffe organisch-chemischer Reaktionen (siehe PC Teil)

- **Chemische Thermodynamik:** beschäftigt sich mit Energieänderungen, wenn konformative Änderungen oder chemische Reaktionen passieren. Im Prinzip bestimmt Thermodynamik bis zu welchem Grad eine Reaktion vollständig abläuft.
- **Chemische Kinetik:** betrifft die Geschwindigkeit oder Rate mit der sich die Konzentrationen von Molekülen ändern (Reaktionsgeschwindigkeit). Oftmals hängen die beiden Phänomene eng miteinander zusammen: Reaktionen, die thermodynamisch stark begünstigt sind, verlaufen oft sehr schnell. Allerdings gibt es auch Ausnahmen. Manche Reaktionen sind schneller als andere, obwohl sie in einem vergleichsweise weniger stabilen Produkt resultieren.
- **Bezeichnung:** Eine Reaktion, die zum stabilsten Produkt führt, verläuft unter **thermodynamischer Kontrolle**. Eine Reaktion, bei der das erhaltene Produkt

dasjenige ist, welches am schnellsten gebildet wird, verläuft unter **kinetischer Kontrolle**.

- **Chemisches Gleichgewicht:** Alle chemischen Reaktionen sind grundsätzlich reversibel. Ändern sich die Konzentrationen von Reaktanden und Produkten nicht mehr, befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht. Oftmals liegt das Gleichgewicht stark auf einer Seite, z.B. der Produktseite mit > 99%. In diesem Fall ist die Reaktion vollständig und man lässt dann den Pfeil für die Rückreaktion weg. Gleichgewichte werden durch Gleichgewichtskonstanten K beschrieben.
- **Gleichgewicht:** Division der arithmetischen Produkte der Konzentrationen der Komponenten der rechten Seite durch die arithmetischen Produkte der Konzentrationen der Komponenten der linken Seite. Ein großer Wert für K bedeutet, dass eine Reaktion vollständig ablaufen sollte. Man sagt, sie besitzt eine **große Triebkraft**.

Chemisches Gleichgewicht



Ist eine Reaktion beendet, wurde eine bestimmte Energie freigesetzt. Diese Energie genau genommen die sogenannte Gibbs'sche freie Enthalpie, Standardenthalpie ΔG°) steht mit der Gleichgewichtskonstanten in direkter Beziehung.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log K \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

$$R = \text{Gaskonstante} = 8.31 \text{ J grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

T = Temperatur in Kelvin

bei Raumtemperatur (25 °C, 298 °K) gilt:

$$\Delta G^\circ = -5.69 \log K \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

ΔG° = freie Energie einer Reaktion mit den Molekülen in ihren Standardzuständen (ideale molare Lösungen).

Tabelle: Gleichgewicht und freie Enthalpie für $K = [B] / [A]$

K	B	A	ΔG° [kJ mol ⁻¹ bei 25 °C]
0.01	0.99	99.0	+11.42
0.1	9.1	90.9	+5.69
0.33	25	75	+2.72
1	50	50	0
2	67	33	-1.72
3	75	25	-2.72
4	80	20	-3.43
5	83	17	-3.97
10	90.9	9.1	-5.69
100	99.0	0.99	-11.42
1000	99.9	0.1	-17.11
10000	99.99	0.01	-22.84

Merke: Ein ΔG° von etwa 10 kJ mol^{-1} bedeutet etwa ein K von $100 : 1$ (fast vollständig). Die **Änderung der freien Enthalpie** hängt von **Änderungen in Bindungsstärken** und dem **Ausmaß an Ordnung** im System ab. Die freie Energie kann in einen Enthalpie- und Entropieterm aufgeteilt werden.

Änderung der Gibbs Freien Standard Enthalpie

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

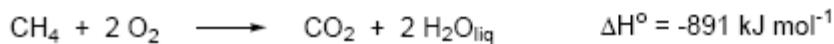
T in Kelvin, ΔH° in kJ mol^{-1} , ΔS° in $\text{J Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (entropy units, e.u.)

Änderung der Enthalpie während einer Reaktion

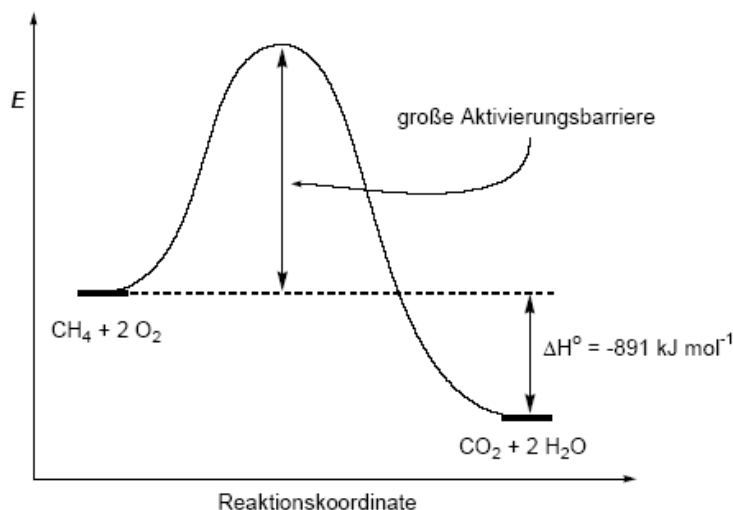
$$\Delta H^\circ = \text{Summe der Bindungsstärken der gebrochenen Bindungen} - \text{Summe der Bindungsstärken der gebildeten Bindungen}$$

Negativ, falls die neuen Bindungen stärker sind als die gebrochenen (exotherme Reaktion). Umgekehrt: endotherme Reaktion (Wärme absorbierender Prozess).

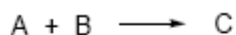
Bsp.: Verbrennungsprozesse (Bildung von starken OH- und C=O-Bindungen)



- **Aktivierungsenergie:** Die Rate einer Reaktion hängt von der Aktivierungsenergie ab. **Bsp.:** Verbrennung von Methan setzt riesige Mengen an Energie frei. Allerdings ist bekannt, dass sich Methan nicht spontan bei Raumtemperatur entzündet. Umgekehrt sind die Barrieren der Rotation E_a bei Alkanen (vgl. Butan) sehr gering. Das heißt, die Verbrennung von Methan hat eine hohe Aktivierungsbarriere. Eine einfache Erklärung liegt darin, dass partielle Bindungsbrüche in der Regel vor partiellen Bindungsbildungen passieren. Das bedeutet, bevor Energie frei wird, muss zunächst Energie investiert werden, um Bindungen zu brechen. Im Übergangszustand wird die aufgewandte Energie durch eine entsprechende Energiefreisetzung kompensiert.



- **Konzentration:** Die Konzentration von Reaktanden beeinflusst die Reaktionsraten. In vielen Transformationen erhöht sich die Reaktionsrate, wenn man die Konzentration von einem oder mehreren Reaktanden erhöht. Bsp.: Bimolekulare Reaktion; am Übergangszustand sind zwei Moleküle beteiligt.



$$\text{Rate (Bildung von C)} = k [A] [B] \quad [\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}]$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (rate constant)

- **Arrhenius-Gleichung:** Sie beschreibt den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsrate. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu schnelleren Reaktionen. Erhitzt man Moleküle erhöht sich deren kinetische Energie. Das heißt, ein größerer Teil der Moleküle besitzt ausreichend Energie um die Aktivierungsbarriere zu überwinden. **Faustregel:** Eine Temperaturerhöhung um 10 Grad führt zu einer 2- bis 3-fachen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Arrhenius Gleichung

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

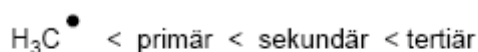
Homolytische Spaltung von Alkanen (Radikalreaktionen)

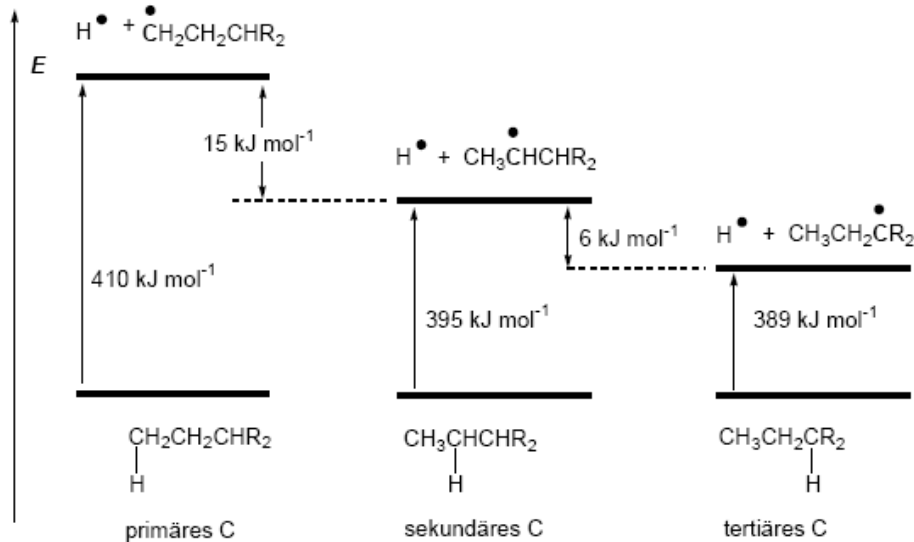
Tabelle: Bindungsdissoziationsenergien für einige Alkane [kJ mol^{-1}]

Verbindung	DH°	Verbindung	DH°
CH ₃ -H	439	CH ₃ -CH ₃	376
C ₂ H ₅ -H	410	C ₂ H ₅ -CH ₃	360
(CH ₃) ₂ CH-H	395	C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅	343
(CH ₃) ₃ C-H	389	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	360
		(CH ₃) ₃ C-CH ₃	351
		(CH ₃) ₃ C-C(CH ₃) ₃	301

Bindungsenergien nehmen ab in der Reihe Methan, primäres, sekundäres C, tertiäres C. Ein ähnlicher Trend ist für C-C-Bindungen zu beobachten.

Stabilität von Alkylradikalen





Grund: Radikale haben unterschiedliche Stabilitäten

Die Stabilität von Radikalen nimmt in der Reihe primär, sekundär, tertiär zu. Als Konsequenz reduziert sich die Energie diese zu erzeugen.

Struktur der Alkyldradikale: Hyperkonjugation

Radikalzentren werden durch Elektronen-Delokalisation benachbarter C-H oder C-C σ -Bindungen in das halb leere p-Orbital stabilisiert. Voraussetzung ist, dass diese σ -Bindungen annähernd parallel zum p-AO positioniert sind (wie bei einer π -Bindung). Dieses Phänomen wird **Hyperkonjugation** genannt. Radikale nehmen eine planare Konfiguration ein, mit einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff und einem einfach besetzten p-Orbital.

Abbildung: Änderung der Hybridisierung bei der Bildung eines Methylradikals aus Methan

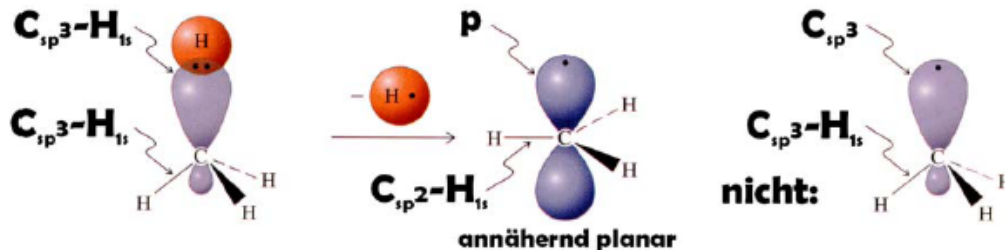
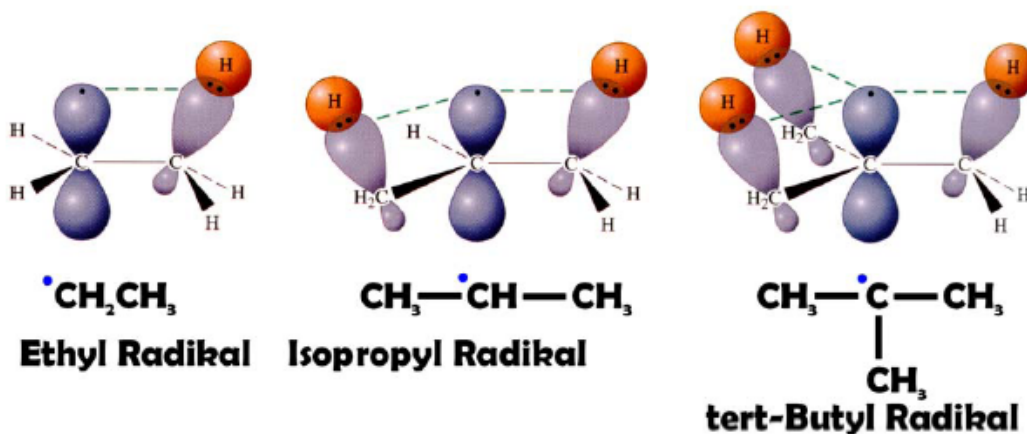
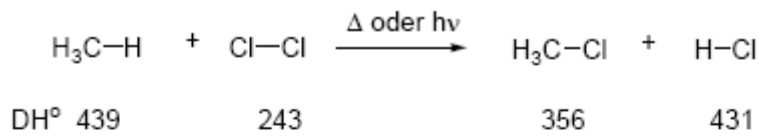


Abbildung: Hyperkonjugation (grüne gestrichelte Linien) resultiert aus der Verteilung von Elektronendichte aus den besetzten sp^3 Hybridorbitalen in die partiell gefüllten p-Orbitale. Die Delokalisation der Elektronendichte hat insgesamt einen stabilisierenden Effekt.



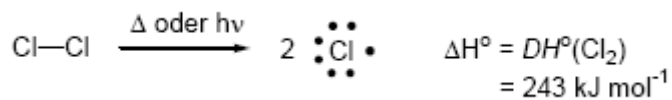
Chlorierung von Methan: Radikalkettenmechanismus



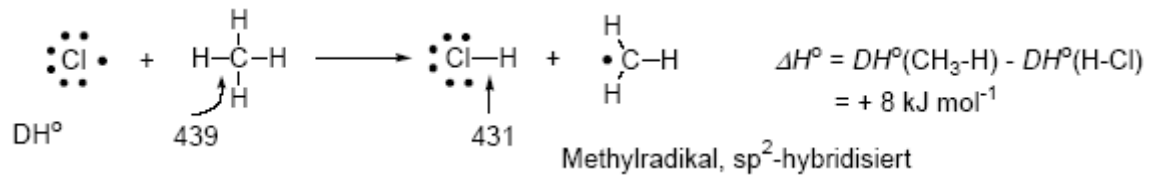
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \text{Energieaufwand} - \text{Energiegewinn} \\ &= \sum DH^\circ (\text{gebrochene Bindg.}) - \sum DH^\circ (\text{gebildete Bindg.}) \\ &= (439+243) - (356+431) \\ &= -105 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Mechanismus: 3 Stufen: Initiierung, Propagierung, Terminierung

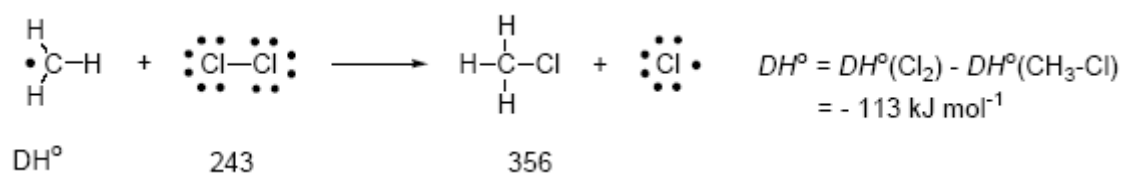
1) Initiierung:



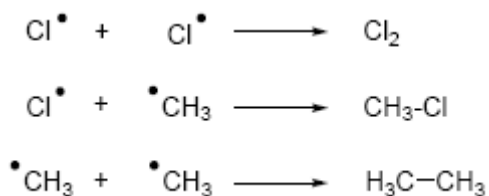
2a) Propagierungsschritt 1:



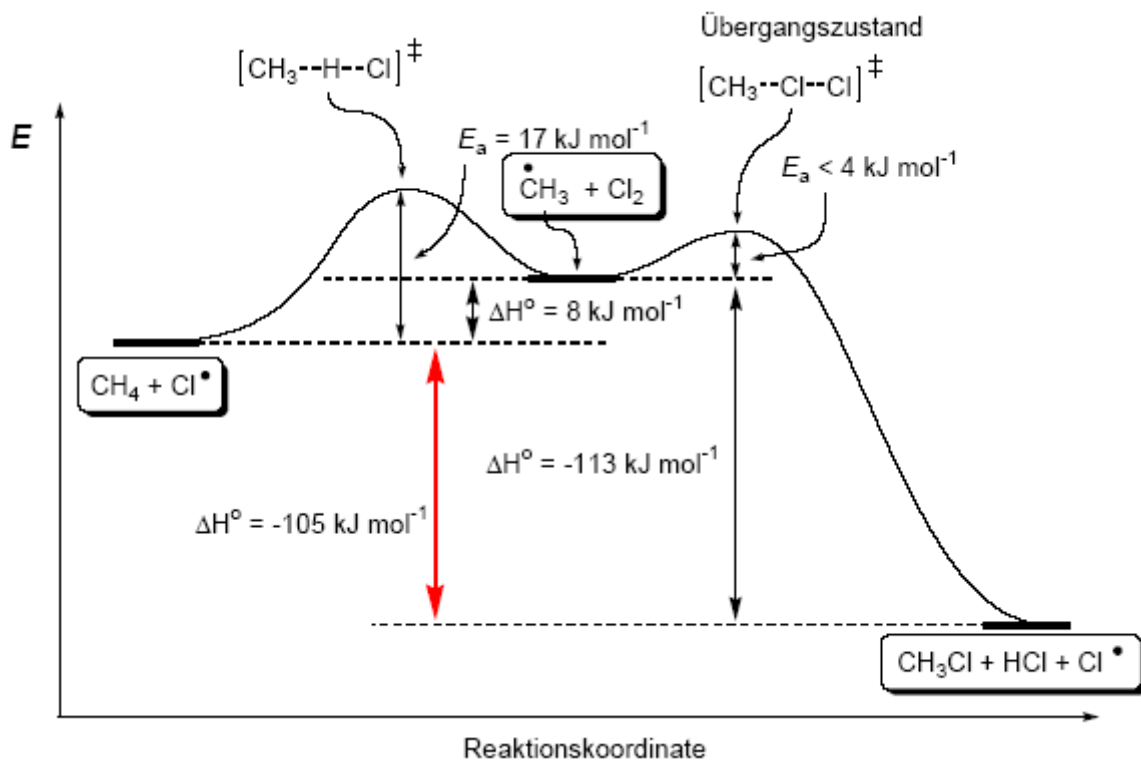
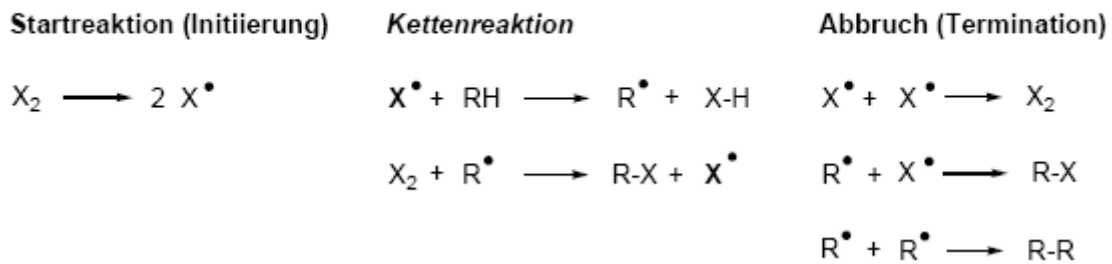
2b) Propagierungsschritt 2:



3) Terminierung:

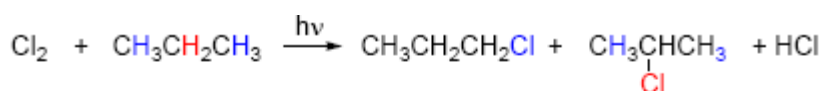


Prinzip einer Radikalkettenreaktion:



Chlorierung höherer Alkane

- **Ethan** reagiert mit Chlor im Prinzip wie Methan unter Bildung von Chlorethan (Ethylchlorid, b.p. = 12.3 °C). Da die C-H Bindung etwas schwächer ist, läuft bereits der erste Schritt exotherm (21 kJ mol⁻¹) ab. Insgesamt beträgt die Reaktionsenthalpie -113 kJ mol⁻¹ (gegenüber -105 beim Chlormethan).
- **Propan** weist 6 primäre und 2 sekundäre H-Atome auf. Statistisch betrachtet würde 3 mal soviel 1-Chlorpropan wie 2-Chlorpropan entstehen (Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße). Da allerdings sekundäre C-H Bindungen schwächer sind als primäre ($DH^\circ = 395$ vs. 410 kJ mol⁻¹), verläuft die Abstraktion eines sekundären H-Atoms mit einer kleineren Aktivierungsbarriere. Bei 25 °C beobachtet man ein Verhältnis 1-Chlorpropan : 2-Chlorpropan = 43 : 57. Das heißt, sowohl Bindungsenergie-Faktoren als auch statistische Effekte bestimmen das Produktverhältnis.



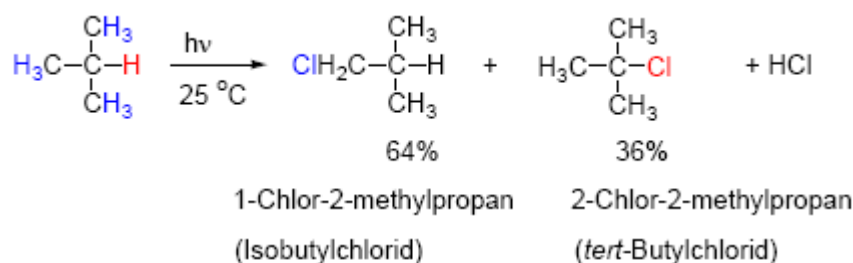
Erwartetes statistisches Verhältnis: 3 : 1
 Erwartet aufgrund der C-H Stärke: wenig : viel
 Experimentell (25 °C): 43 : 57

Die **relative Reaktivität von primären und sekundären H-Atomen** bei der Chlorierung lässt sich berechnen, in dem man den statistischen Anteil am Produktverhältnis herausrechnet.

$$\frac{\text{relative Reaktivität sekundäres H-Atom}}{\text{relative Reaktivität primäres H-Atom}} = \frac{\text{Anteil Produkt aus Abstraktion des sekundären H-Atoms} / \text{Zahl der sekundären H-Atome}}{\text{Anteil Produkt aus Abstraktion des primären H-Atoms} / \text{Zahl der primären H-Atome}}$$

$$= \frac{57 / 2}{43 / 6} = 4$$

Tertiäre H-Atome sind reaktiver als sekundäre H-Atome. Chlorierung von 2-Methylpropan (9 primäre und 1 tertiäres H-Atom) bei 25 °C ergibt hauptsächlich Isobutylchlorid und weniger *tert*-Butylchlorid.

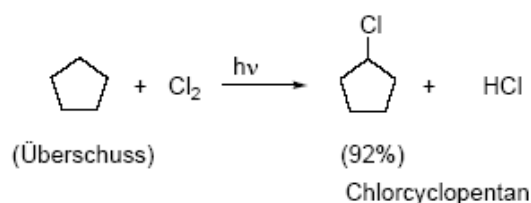


Erwartetes statistisches Verhältnis: 9 : 1
 Erwartet aufgrund der C-H Stärke: wenig : viel
 Experimentell (25 °C): 64 : 36

Synthetische Anwendung

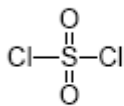
Chlor ist billig, allerdings ist die Selektivität relativ gering. Anwendbar auf Substrate mit nur einer Sorte H-Atome.

Bsp.: Chlorierung von Cyclopentan



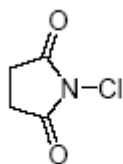
Vermeidung von Chlorgas: Verwendung von Flüssigkeiten oder Feststoffen zur Chlorierung.

Bsp.:



Sulfurylchlorid

b.p. 69 °C

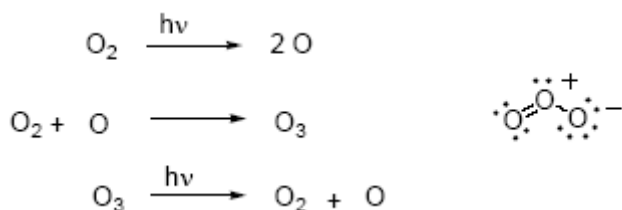


N-Chlorsuccinimid

m.p. 148 °C

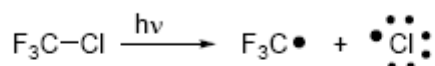
Chlorverbindungen und die Ozonschicht

Oberhalb der Troposphäre (> 15 km) findet man die Stratosphäre (bis 50 km). Dort befindet sich die **Ozonschicht**. Ozon und gewöhnlicher Sauerstoff stehen in der Stratosphäre unter dem Einfluss von UV-Licht im Gleichgewicht. In den ersten beiden Reaktionen spaltet die Lichtenergie O_2 in zwei O-Atome, welche mit anderen O_2 -Molekülen zu Ozon, O_3 , einem bläulichen Gas mit penetrantem Geruch reagieren. Auf der Erde selbst gilt Ozon als Schadstoff (kann Reizungen der Atemwege und der Augen verursachen). In der Stratosphäre dagegen, ist die 3. Reaktion wichtig, in der Ozon UV-Licht der Wellenlänge zwischen 200 und 300 nm absorbiert. Licht dieser Wellenlänge ist schädlich für komplexe Moleküle biologischer Systeme. Ozon fungiert quasi als UV-Filter und schützt das Leben auf der Erde.

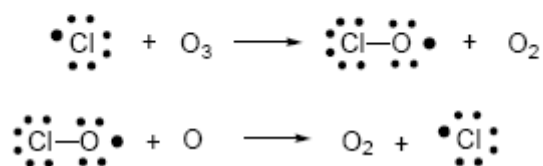


Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) setzen bei UV-Bestrahlung Chlor frei und zerstören Ozon.

Initiierung:

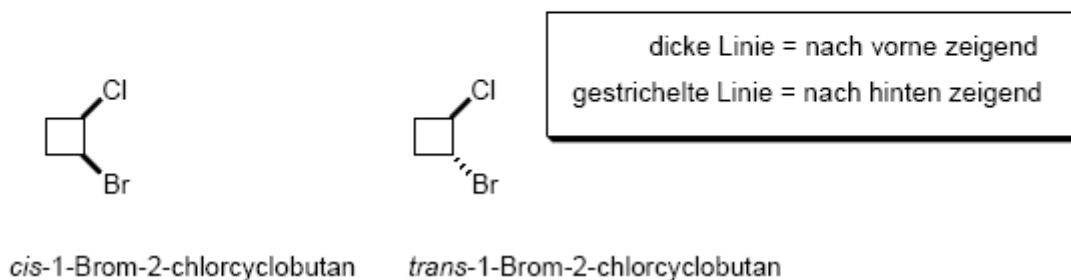
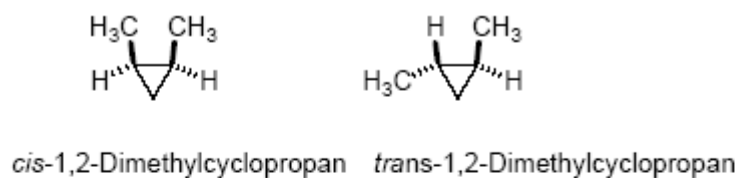
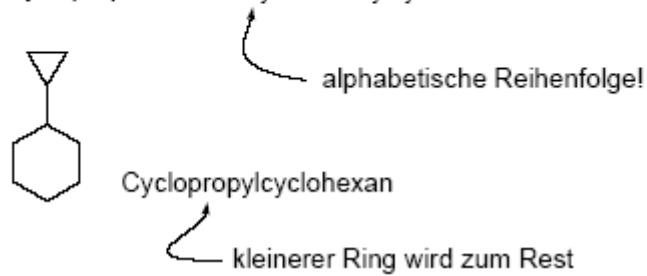
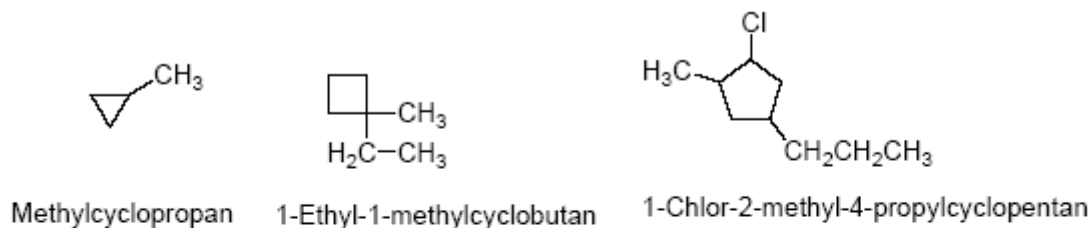


Kettenreaktion:



Cycloalkane

Nomenklatur (Beispiele)



Physikalische Eigenschaften

Höhere Siede- und Schmelzpunkte als die entsprechenden n-Alkane. Dies wird auf bessere London'sche Wechselwirkungen (relativ starre Systeme) zurückgeführt.

Ebenfalls: *Signifikante Alternation bei den Schmelzpunkten* zwischen gerad- und ungeradzahligen Cycloalkanen (cf. Cyclobutan, Cyclohexan, relativ hoher Schmp.). Unterschiede in der Packung, besser bei den geradzahligen.

Tabelle: Physikalische Eigenschaften von Cycloalkanen

Cycloalkan	Siedepunkt [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Dichte bei 20 °C [g ml ⁻¹]
Cyclopropan	-32.7	-127.6	0.617
Cyclobutan	-12.5	-50.0	0.720
Cyclopentan	49.3	-93.9	0.7457
Cyclohexan	80.7	6.6	0.7785
Cycloheptan	118.5	-12.0	0.8098
Cyclooctan	148.5	14.3	0.8249
Cyclododecan	160 (100 Torr)	64	0.861

Ringspannung und Struktur von Cycloalkanen

In den kleineren Ringen weicht der C-C-C-Bindungswinkel stark vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Dies führt zu sogenannten **Ringspannungen**. Verbrennungswärmen zeigen das Vorhandensein von Ringspannungen. Einen Hinweis zur Stabilität von Bindungen erhält man, in dem man den relativen "Wärmegehalt" eines Moleküls bestimmt. Dies erfolgt in der Regel durch Verbrennung. Wegen der Stabilität der Produkte (CO_2 und H_2O), geht die Verbrennung mit einem hohen negativen ΔH_o einher. Diese Wärme wird als **Verbrennungswärme** bezeichnet.

Bei n-Alkanen: Jede CH_2 -Gruppe bringt ungefähr 658 kJ mol^{-1} an Verbrennungswärme. Berechnet man mit diesem Wert die erwarteten Verbrennungswärmen der Ringe und vergleicht mit den Messwerten sind die freigesetzten Wärmemengen oft größer. **Grund:** Moleküle sind gespannt, Abweichung von den idealen Bindungswinkeln. Die Ringspannung pro CH_2 -Gruppe sinkt vom Cyclopropan zum Cyclohexan. Danach steigen die Spannungen wieder an. Dementsprechend teilt man die Cycloalkane in vier Gruppen ein:

1. Kleine Ringe (Cyclopropan, Cyclobutan)
2. Normale Ringe (Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan)
3. Mittlere Ringe (8-12-gliedrige Ringe)
4. Große Ringe (13-gliedrig und größer)

Berechnete und experimentelle Verbrennungswärmen von Cycloalkanen [kJ mol^{-1}]				
Ringgröße	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ (berechnet)	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ (gemessen)	Spannungsenergie	Spannungsenergie pro CH_2 -Gruppe
3	-1975.7	-2091.1	115.4	38.5
4	-2634.2	-2744.3	110.1	27.5
5	-3292.8	-3320.0	27.2	5.4
6	-3951.4	-3951.8	0.4	0
7	-4609.9	-4636.7	26.8	3.8
8	-5268.5	-5310.3	41.8	5.2
9	-5927.0	-5981.0	54.0	6.0

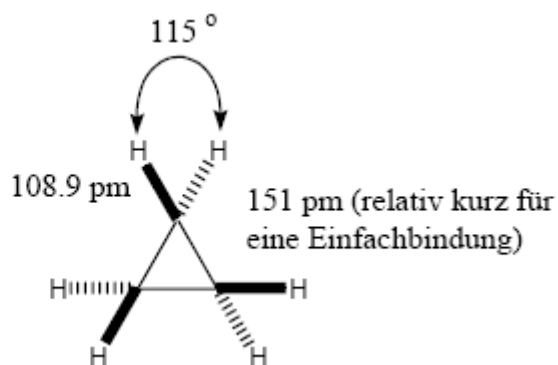
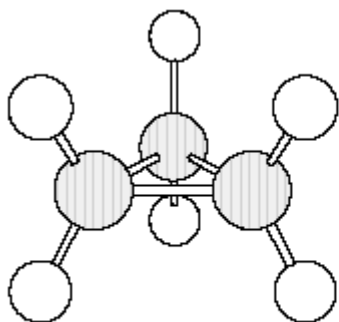
Die **Ringspannung** in einem Cycloalkan kann in **3 Ringspannungsbeiträgen** unterteilt werden:

1. Pitzer-Spannung (Torsionsspannung)
2. Baeyer-Spannung (Winkelspannung)
3. Transannulare Spannung

- Beispiel Cyclopropan:

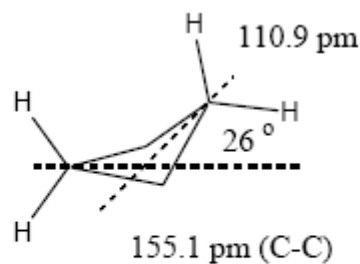
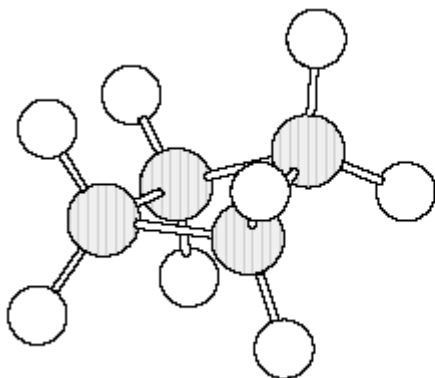
Cycloalkan mit der höchsten Spannungsenergie pro CH_2 -Gruppe (Methylengruppe). Cyclopropan ist planar. Alle H-Atome stehen ekliptisch (auf Deckung). Dies hat Torsionsspannungen (**Pitzer-Spannung**) zur Folge (vgl. Ethan). Im Stabmodell betragen die C-C-C-Bindungswinkel 60° . Tatsächlich beträgt der Interorbitalwinkel etwa 104° . Die Abweichung vom Tetraederwinkel

benötigt Energie. Die entsprechende Spannung nennt man Winkelspannung (**Baeyer-Spannung**). Wegen der nicht ganz optimalen Orbitalüberlappung sind die C-C-Bindungen im Cyclopropan relativ schwach [nur 272 kJ mol^{-1} (vgl. 376 kJ mol^{-1} im Ethan)].



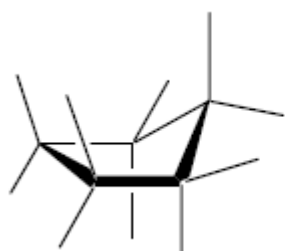
- Beispiel Cyclobutan

Molekül ist nicht planar. Abwinkelung beträgt etwa 26° . Dadurch werden Spannungen durch ekliptisch stehende H-Atome zum Teil vermieden. Die Bindungslängen liegen im „normalen“ Bereich.



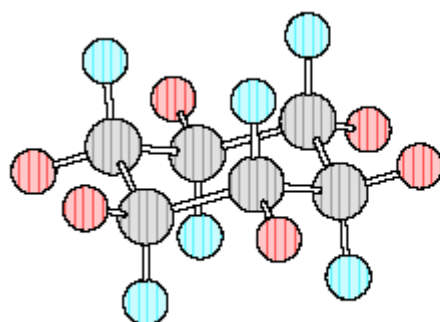
- Beispiel Cyclopentan

Zwar würde im planaren Cyclopentan der C-C-C-Bindungswinkel 108° betragen, doch hätte dies ekliptische H-H-Wechselwirkungen zur Folge. **Ausweg**: Envelope (Briefumschlag-Konformation). Daneben sind andere Konformere möglich (Ring ist flexibel).

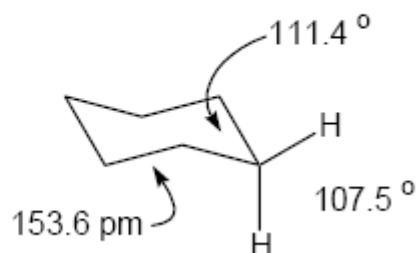


Envelope-Konformation

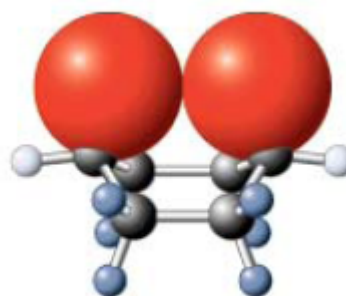
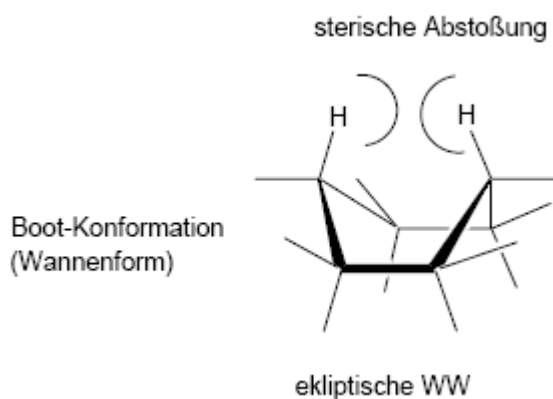
Cyclohexan (spannungsfrei in der Sesselform)



rot = equatoriale Positionen bzw. Reste
blau = axiale Positionen bzw. Reste

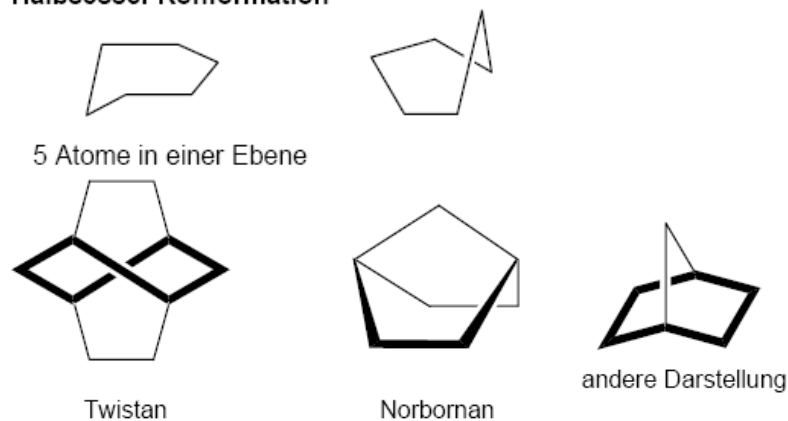


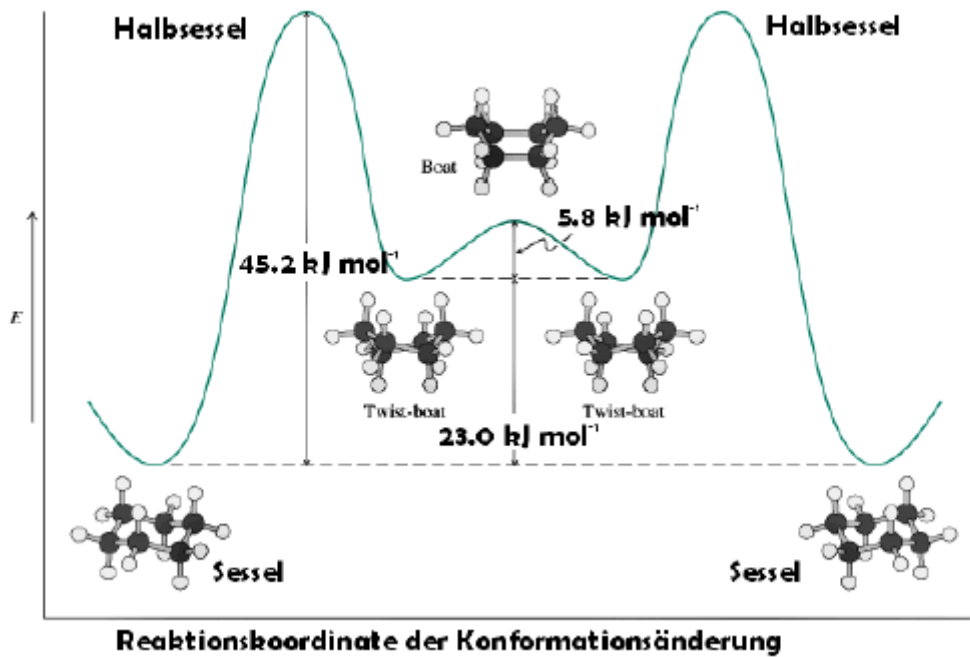
Cyclohexan hat mehrere weniger stabile Konformationen **Boot-(Wannen)-Konformation**: Atome 1 und 4 zeigen aus der Ebene in eine Richtung, Energieunterschied: 28.8 kJ mol⁻¹. **Grund**: 8 ekliptische H-H-Wechselwirkungen Sterische Hinderung durch die nahe stehenden inneren H-Atome (Distanz = 183 pm). Dies bewirkt eine Abstoßung von ca. 12.5 kJ mol⁻¹. Solche Spannungen über den Raum werden auch als **transannulare Spannungen** (anulus = Ring) bezeichnet.



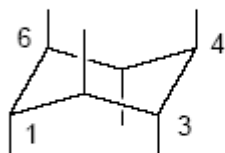
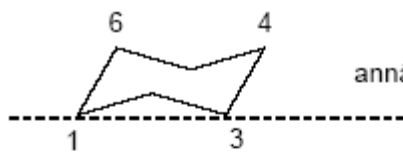
Die **Boot-Konformation** geht leicht in die **Twist-Boot-Konformation** über. Die Boot-Konformation ist ein Übergangszustand beim Übergang der beiden Twist-Boot-Formen. Der Übergang vom Sessel zum Twist-Boot erfolgt über die energiereiche Halbsessel-Konformation [Übergangszustand; nichtideale Bindungswinkel sowie ekliptische Wechselwirkungen (WW)]. Es gibt Moleküle in denen bestimmte Konformationen des Cyclohexans durch Bindungen fixiert sind.

Halbsessel-Konformation

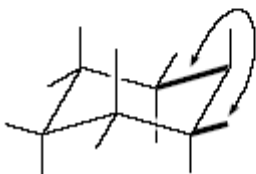




Zeichnung des Cyclohexans:



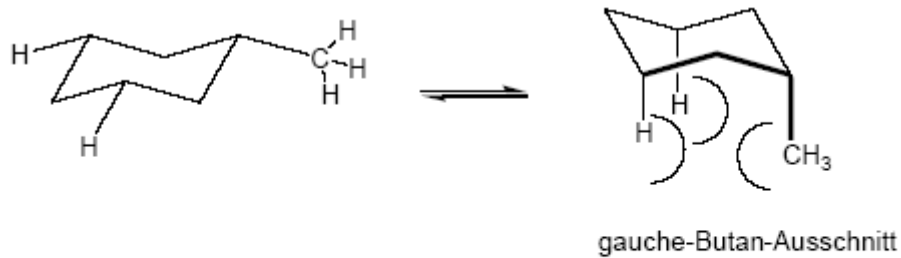
axiale Bindungen an 1,3,5 nach unten
axiale Bindungen an 2,4,6 nach oben



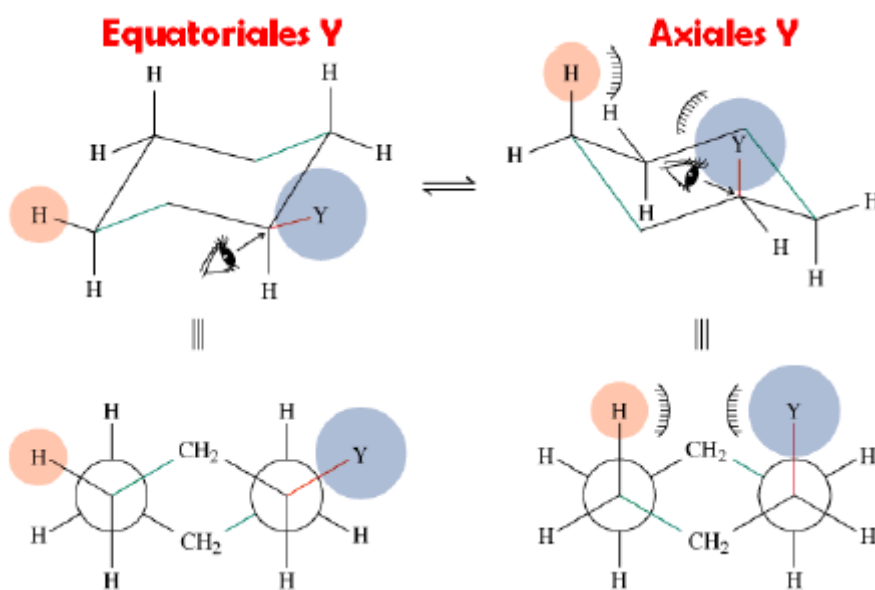
equatoriale Bindungen: parallel zur übernächsten Ringbindung

Sesselumwandlungen (substituierte Cyclohexane):

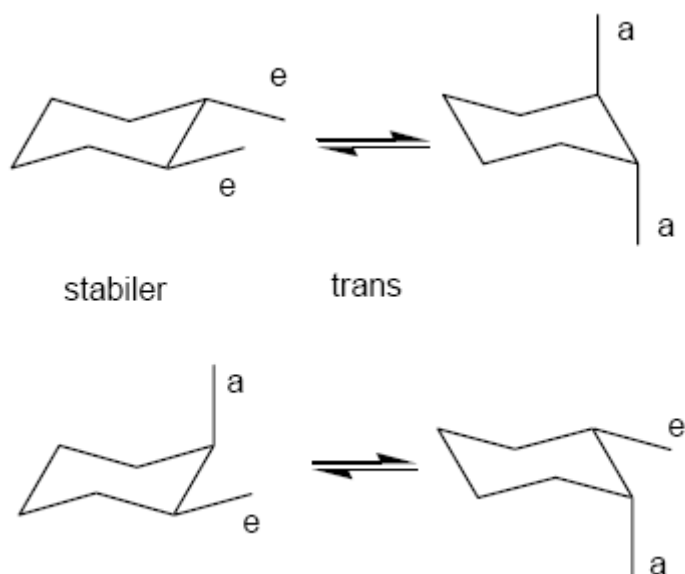
Einfachstes Beispiel: Methylcyclohexan Die Methylgruppe kann in axialer oder equatorialer Position sein. Die equatoriale Form ist stabiler. **Grund:** Methylgruppe zeigt vom Rest des Moleküls weg. Im axialen Konformer: Methylgruppe kommt den axialen H-Atomen auf derselben Seite des Moleküls sehr nahe (270 pm). Diese destabilisierende Wechselwirkung wird als **1,3-diaxiale Wechselwirkung** bezeichnet (auch vergleichbar mit der gauche-Konformation von n-Butan).



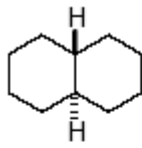
95 : 05 Verhältnis bei 25 °C ($\Delta G^0 = 7.1 \text{ kJ mol}^{-1}$)



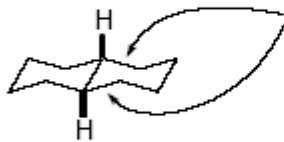
1,2-disubstituierte Cyclohexane



Decalin



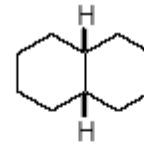
trans-Decalin



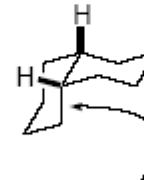
eq. in Bezug auf anderen Ring

axiale H-Atome, equatoriale C-C-Bindungen

starres Ringsystem
Siedepunkt: 185 °C
um 8.4 kJ mol⁻¹ stabiler als *cis*



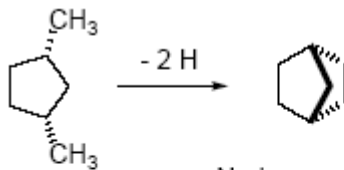
cis-Decalin



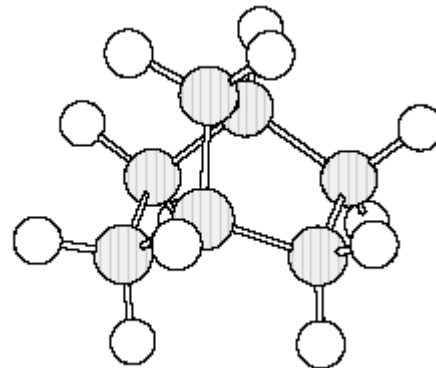
1-axiale C-C-Bindung pro Ring

flexibel (umklappen möglich)
Siedepunkt: 194 °C

Norbornan

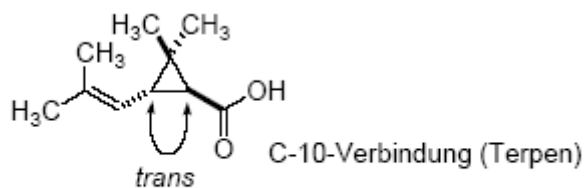


Norbornan (verbrücktes Ringsystem)



Cycloalkane aus der Natur:

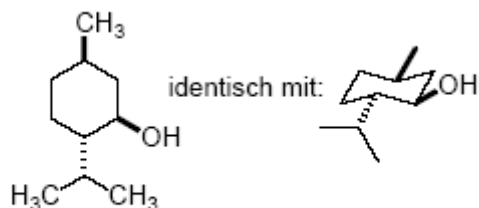
Chrysanthensäure, aus den Blüten von *Pyrethrum*. Entsprechende Ester sind natürliche Insektizide. Derivate davon werden in der Insektenbekämpfung eingesetzt.



C-10-Verbindung (Terpen)

trans-Chrysanthensäure

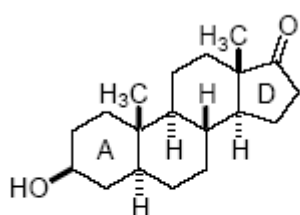
Menthol (Pfefferminzöl) ist ein Beispiel für ein substituiertes Cyclohexan; alle Reste in equatoriale Position.



Menthol (alle Reste equatorial)

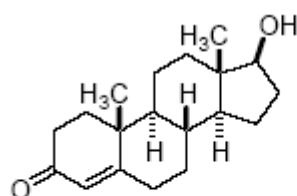
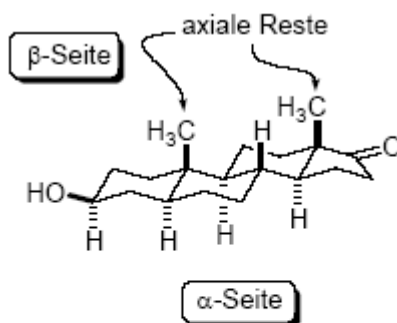
Steroide: Steroidgerüst: 3 Cyclohexanringe, *trans*-verknüpft, 1 Cyclopentanring ("rechts oben"). Steroide fungieren als **Hormone** (Regulatoren der biochemischen Aktivität). **Wirkung:** Entwicklung der sekundären Geschlechtsmerkmale. *Männliche Geschlechtshormone* (Androgene), Testosteron *Weibliche Geschlechtshormone* (Estrogene), Estradiol: aus 4 Tonnen Schweineovarien wurden wenige Milligramm erhalten.

Beispiel für ein Steroid:



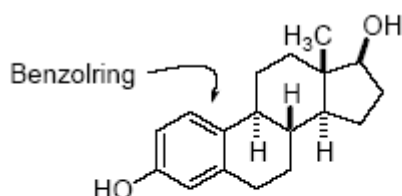
Epiandrosteron

trans-Verknüpfung der Ringe A-D
3 Cyclohexanringe
1 Cyclopentanring



Testosteron

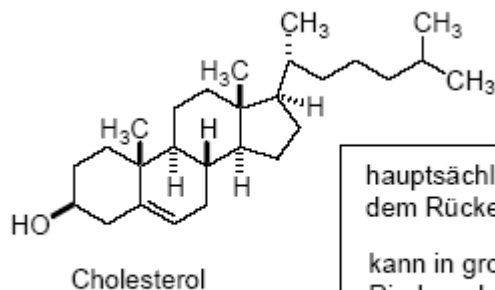
männliches Geschlechtshormon
(= *Androgene*)



Estradiol

weibliches Geschlechtshormon
(= *Estrogene*)

Cholesterol: In den Zellmembranen regelt es deren Fluidität. Erhöhte Cholesterin-Spiegel im Serum werden als mitverantwortlich für die Entstehung der Arteriosklerose angesehen.

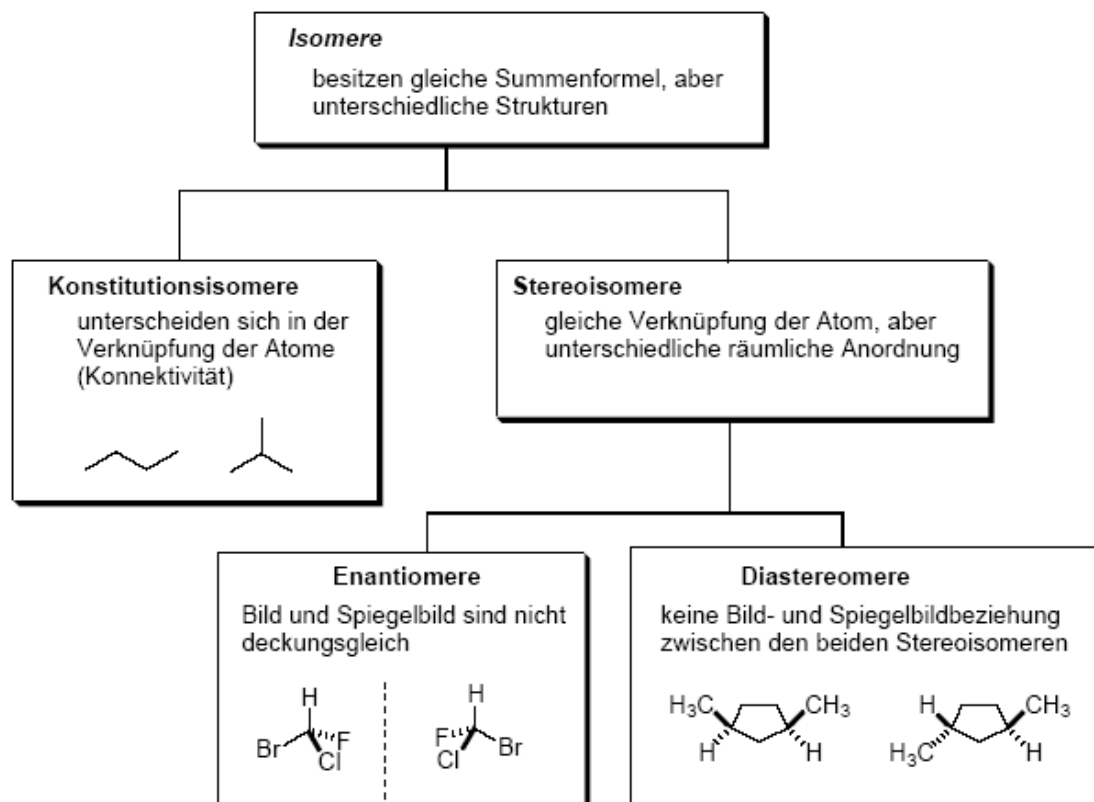


hauptsächlich im Gehirn (in den Zellmembranen) und dem Rückenmark (200-300 g pro Erwachsener)

kann in großen Mengen aus dem Rückenmark von Rindern durch einfache Extraktion gewonnen werden

STEREOISOMERE

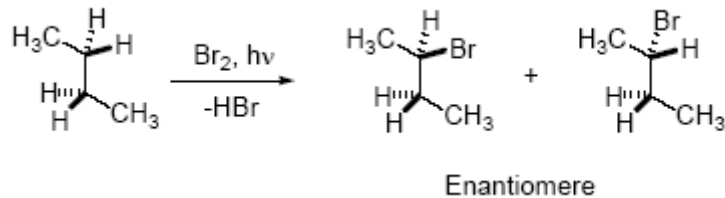
Bisher: **Konstitutionsisomere** (identische Summenformel, unterschiedliche Verknüpfung der Atome). **Stereoisomere:** Isomere, bei denen die Verknüpfung der Atome in der gleichen Weise erfolgt, die sich aber in der räumlichen Anordnung unterscheiden.



Merke!

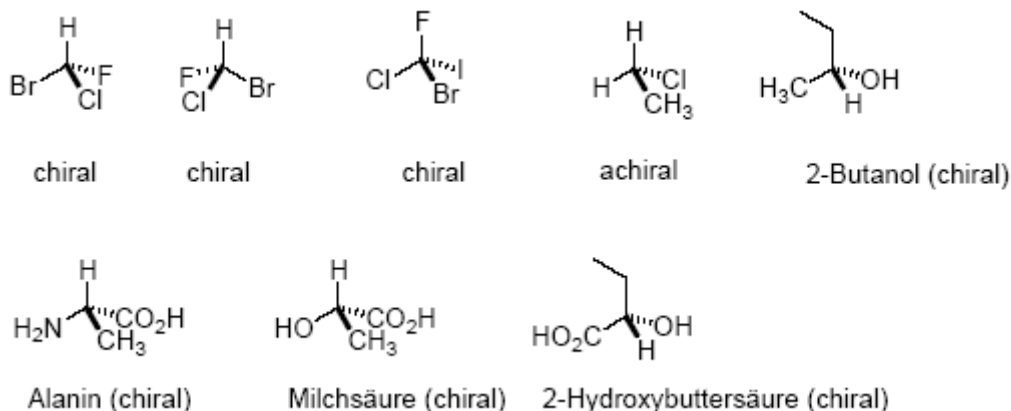
Enantiomere haben identische physikalische Eigenschaften (einziger Unterschied: Drehung des polarisierten Lichts). **Diastereomere** haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften (Fp, KP, Dichte, usw.).

Bildung von Enantiomeren z.B. bei der radikalischen Bromierung von Butan:



Weitere Verbindungen mit **chiralen** Zentren:

Ein Kohlenstoffatom, das mit vier verschiedenen Substituenten verbunden ist, bedingt eine chirale Verbindung. Man spricht dann von einem **asymmetrisch substituierten** oder einfach von einem **asymmetrischen C-Atom (chirales Zentrum)**.



Enantiomere haben identische Schmelz- und Siedepunkte, Dichte und Brechungsindex. Sie lassen sich nicht durch spektroskopische Methoden unterscheiden, wenn man nicht eine chirale Umgebung oder eine chirale Methode wählt. Sie drehen **linear polarisiertes Licht** um den gleichen Betrag, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen.

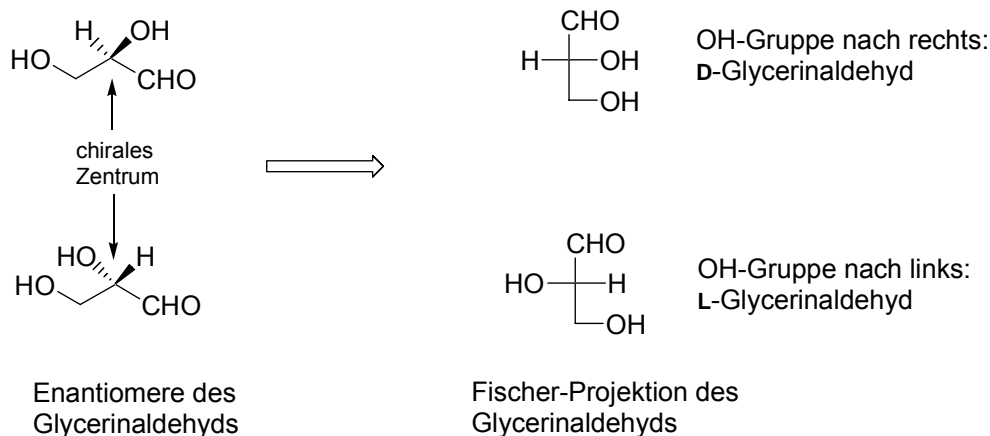
Nomenklatur von chiralen Verbindungen

- Alte Nomenklatur nach Fischer (heute nur noch für Aminosäuren und Zucker). Das Bezugssystem bei der Fischer-Nomenklatur ist der Glycerinaldehyd. Emil Fischer hat die rechtsdrehende Form als **D-Konfiguration** (dextro=rechts), die linksdrehende Form als die **L-Konfiguration** (levo=links) willkürlich definiert. Zur Bestimmung müssen die Moleküle in der Fischer-Projektion gezeichnet werden.

Deskriptoren für die beiden Enantiomere: **D, L** (verkleinerte Großbuchstaben)

Konstruktion der Fischer-Projektionsformel (Glycerinaldehyd):

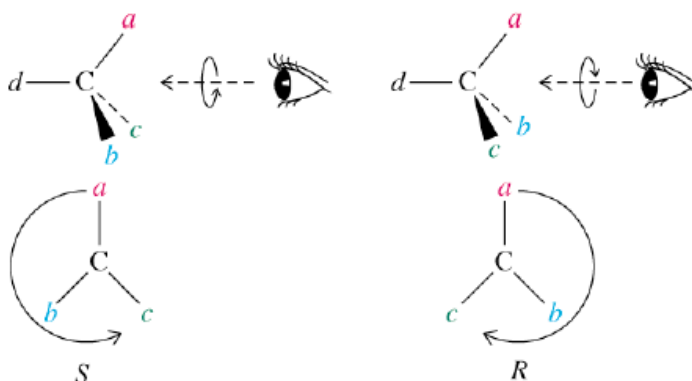
1. längste C-Kette vertikal ausrichten
2. Atom mit höchster Oxidationsstufe oben
3. Substituenten nach rechts oder links
4. Substituent nach rechts=**D** / Substituent nach links=**L**



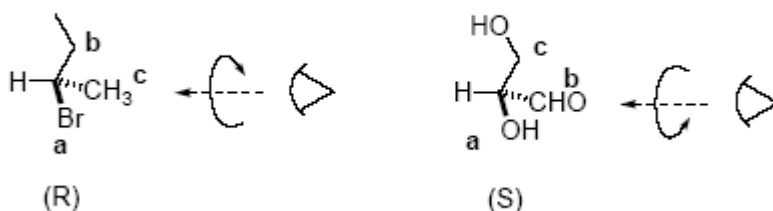
- **R,S-Nomenklatur.** Die Existenz von stereoisomeren Verbindungen machte eine Erweiterung der Nomenklatur erforderlich, die der unterschiedlichen räumlichen Anordnung Rechnung trägt.

Entwickelt von **Cahn, Ingold, Prelog** (1951) – deshalb **CIP-Nomenklatur**

Vorgehensweise: Die vier Substituenten werden nach fallender Priorität $A > B > C > D$ angeordnet. Das Molekül wird dann so positioniert, dass der Substituent mit der niedrigsten Priorität vom Betrachter weg zeigt. Sind die verbleibenden Substituenten gemäß der Prioritätsabfolge $A > B > C$ im Uhrzeigersinn (**Rechtsdrehung**) angeordnet, so wird die Konfiguration des Zentrums als **R** (rectus=rechts) bezeichnet. Sind dagegen die Substituenten entgegengesetzt zum Uhrzeigersinn (**Linksdrehung**) angeordnet, ist das Zentrum **S**-konfiguriert (sinister=links). Diese Symbole werden in Klammern dem Namen vorangestellt.

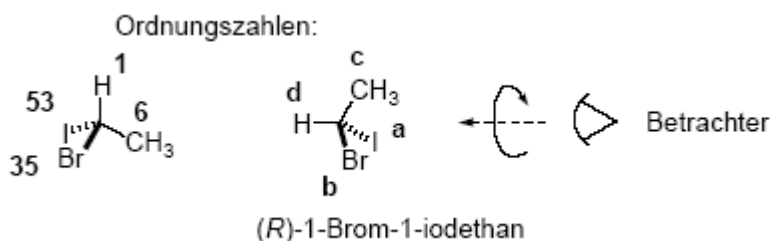


Bsp.: (R)-2-Brombutan; (S)-2,3-Dihydroxypropanal.

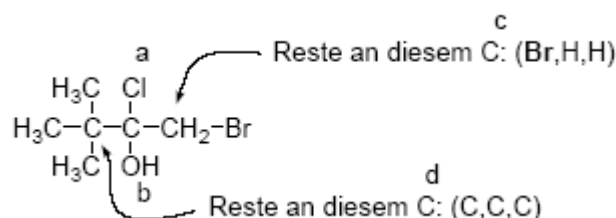
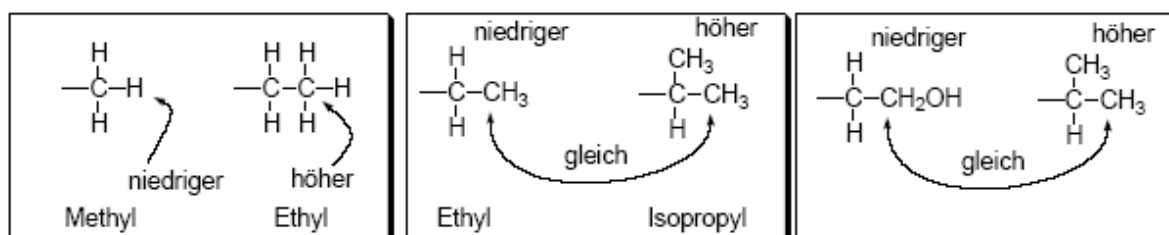


Sequenzregeln zur Bestimmung der Priorität

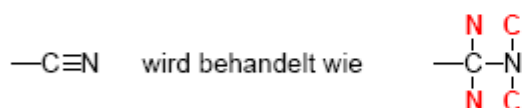
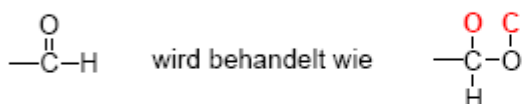
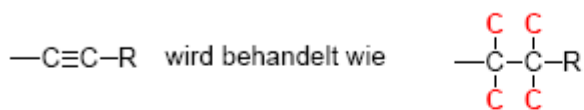
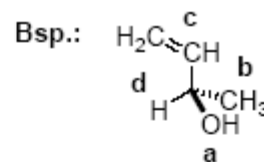
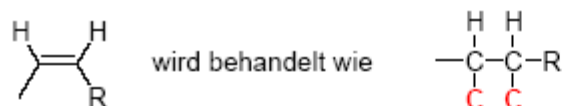
- Regel 1:** Zunächst werden Reste unmittelbar am zu untersuchenden C-Atom betrachtet. Priorität nimmt mit zunehmender Ordnungszahl (atomic number) zu. Dementsprechend besitzt Wasserstoff die niedrigste Priorität. Bei Isotopen haben diejenigen mit höherer Masse höhere Priorität ($D > H$; $^{15}N > ^{14}N$).



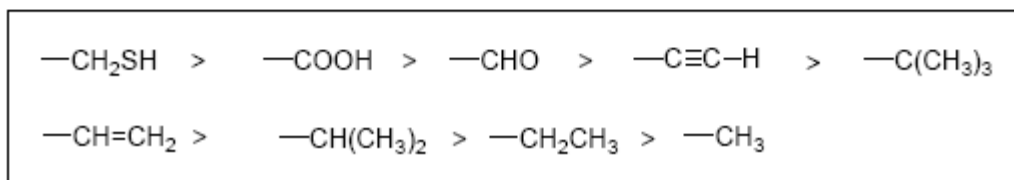
- Regel 2:** Haben zwei Reste der 1. Sphäre (direkt am Stereozentrum) die gleiche Priorität, werden die daran geknüpften Substituenten als nächstes betrachtet.



- Regel 3:** Doppel- oder Dreifachbindungen werden so behandelt, als wären sie Einfachbindungen. Die Atome an den Enden werden dafür ergänzt, bei einer Doppelbindung einfach, bei einer Dreifachbindung doppelt.

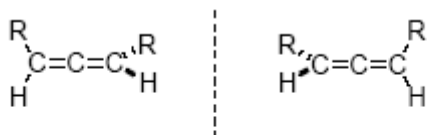


Prioritätsreihenfolge einiger Gruppen nach dem R,S-System:



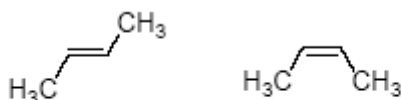
Abschließende Hinweise:

- Das Vorhandensein von Asymmetriezentren ist nicht absolut notwendig für das Auftreten von Chiralität. So sind 1,3-disubstituierte Allene chiral, obwohl kein Asymmetriezentrum vorhanden ist.



lassen sich nicht zur Deckung bringen!

- Diastereomere können auch bei achiralen Molekülen auftreten.



trans- und cis-2-Buten sind Diastereomere

- Bei Molekülen mit n Asymmetriezentren sind prinzipiell $2n$ Diastereomere möglich. Diese beinhalten Enantiomerenpaare. (Gegenstand anderer Vorlesungen).