

Vorlesung Allgemeine Chemie

Teil 3: Grundlagen der Organischen Chemie

Einführung

Was ist Organische Chemie

Kohlenstoff und Wasserstoff machen bevorzugt kovalente (nicht ionische) Bindungen

Kohlenstoff macht stabile Bindungen zu anderen Kohlenstoffatomen

Daraus resultiert die Stoffklasse der

Kohlenwasserstoffe (kurz KW, Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff)

Einteilung in

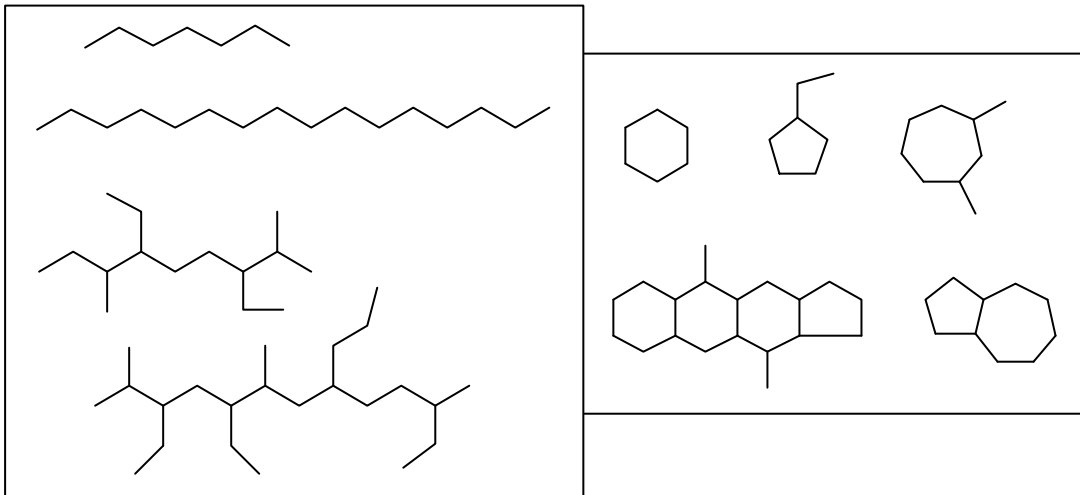
Gesättigte KW

Kettenförmig (offenkettig), Summenformel C_nH_{2n+2}

Unverzweigt

Verzweigt

Ringförmig (zyklisch), enthalten weniger Wasserstoff



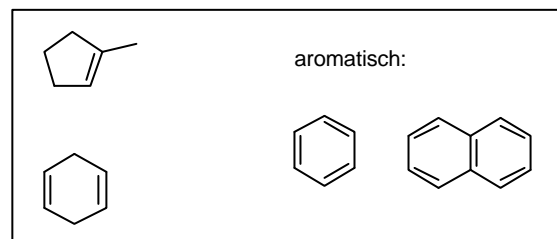
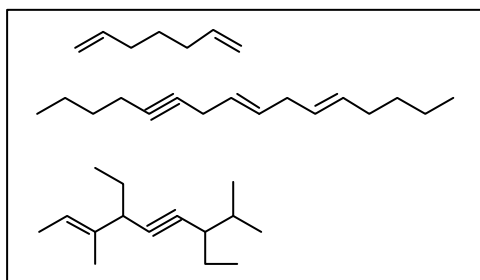
Ungesättigte KW (enthalten weniger Wasserstoff)

Kettenförmig (offenkettig)

Unverzweigt, verzweigt

Ringförmig (zyklisch)

Spezielle Klasse: aromatische KW
(ringförmig)



Wie wurde nachgewiesen, dass organische Verbindungen hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen?

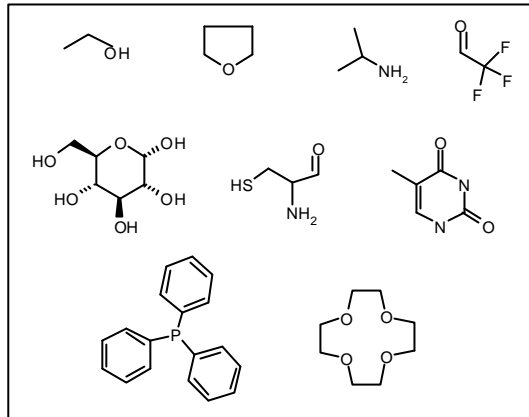
Organische Verbindungen wurden durch Erhitzen in einem abgeschlossenen System unter reinem Sauerstoff verbrannt. Als Verbrennungsprodukte wurde CO_2 und H_2O nachgewiesen

Außer Kohlenstoff und Wasserstoff kommen noch andere Elemente in organischen Verbindungen vor:

häufig: N, O

weniger häufig: P, S

selten: F, Cl, Br, I, Se, ...



Daraus resultiert eine fast unendliche Vielfalt organischer Verbindungen:

Über 20 Millionen kohlenstoffhaltige Verbindungen bekannt und beschrieben

Über 50 Millionen Peptid- / DNA –Sequenzen bekannt

Jährlich über eine Million neue Verbindungen

Unbegrenzte weitere Zahl von Verbindungen möglich

Die Bedeutung der Organischen Chemie:

Trotz dramatisch angestiegener Weltbevölkerung wurde die Ernährungssituation verbessert (Dünger, Pflanzenschutz, etc.)

Steigende Lebenserwartung durch Bekämpfung von Seuchen und Krankheiten

Vielzahl neuer Materialien für Technik

Alle biologischen Prozesse basieren auf der Basis der Organischen Chemie

Der Bau von organischen Molekülen

Um die Eigenschaften und Reaktionen von organischen Molekülen zu verstehen, muss man ihre Bindungsverhältnisse und ihren räumlichen Bau kennen und verstehen.

Zahl von Bindungen (Bindigkeiten):

Die Zahl von Bindungen, die eine Atomsorte eingeht, ergibt sich aus der Zahl ihrer Außenelektronen und damit aus ihrer Stellung im Periodensystem.

In neutralen Molekülen ist

Wasserstoff immer einbindig

Kohlenstoff immer vierbindig (Ausnahmen sind reaktive Zwischenstufen)

Stickstoff immer dreibindig (mit 1 freien Elektronenpaar)

Sauerstoff immer zweibindig (mit 2 freien Elektronenpaaren)

Halogene wie F, Cl, Br immer einbindig (mit 3 freien Elektronenpaaren)

Der räumliche Bau von Kohlenstoffverbindungen ergibt sich aus den Bindungsverhältnissen bzw. der Hybridisierung am Kohlenstoff. Folgende Fälle am Kohlenstoff sind möglich:

Einfachbindungen	Doppelbind.	Dreifachbind.	Hybridisierung	Anordnung
4	0	0	sp^3	tetraedrisch
2	1	0	sp^2	trigonal planar
1	0	1	sp	linear
0	2	0	sp	linear

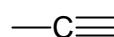
Beispiele:



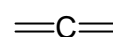
sp^3



sp^2



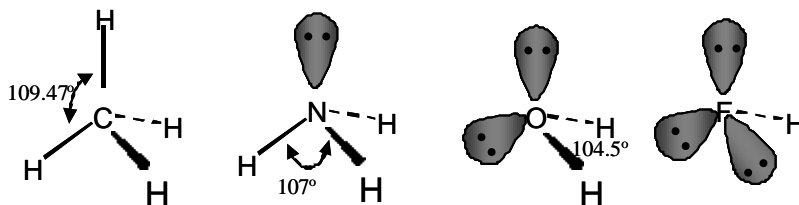
sp



sp

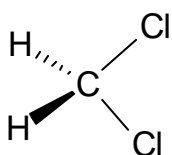
Ganz wichtig für die Elemente der 2. Periode (C, N, O, etc.) ist die **Oktettregel**:

Die Zahl der Außenelektronen (Bindungen und freie Elektronenpaare) soll 8 betragen; 4 Einfachbindungen am Kohlenstoff (jeweils 2 Elektronen) ergeben 8 Außenelektronen ebenso 3 Einfachbindungen und ein freies Elektronenpaar am Stickstoff oder 2 Einfachbindungen und 2 freie Elektronenpaare am Sauerstoff:

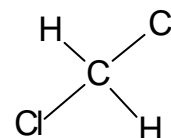
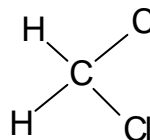


Mehr als 8 Außenelektronen sind bei diesen Elementen nicht möglich, also kann Kohlenstoff nie mehr als 4 Bindungen eingehen!

Der räumliche Bau der organischen Verbindung CH_2Cl_2 sieht also folgendermaßen aus:



Eine ebene Darstellung (rechts) dieses Moleküls würde die Wirklichkeit nicht richtig beschreiben



Kohlenstoff ist tetraedrisch von den 4 Substituenten umgeben und nicht planar!

Formeln

Summenformeln wie C_2H_6O genügen nicht zur eindeutigen Beschreibung organischer Moleküle, da es hier zwei verschiedene Möglichkeiten der Anordnung der Atome gibt:



Die Formeln organische Moleküle müssen also genauer gezeichnet werden. Man benutzt dazu Strukturformeln bzw. Valenzstrichformeln:



Man sollte sich dabei aber immer bewusst sein, dass diese Moleküle nicht eben sind, sondern Kohlenstoff mit 4 Einfachbindungen immer tetradrisch umgeben ist.

Etwas einfacher ist die folgende linearisierte Schreibweise, die häufig angewandt wird und die Verknüpfung der Atome korrekt (bis auf die Winkel) und eindeutig angibt.



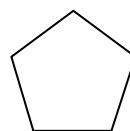
Noch schneller zu schreiben ist die folgende Kurzschreibweise oder Stereostenographie



bei der jedes Ende eines geraden Striches ein Kohlenstoffatom mit der für Vierbindigkeit erforderlichen Zahl von Wasserstoffatomen bedeutet.

Sie hat den Vorteil, die gewinkelte Verknüpfung der Atome der Atome zu zeigen, sie ist aber für unerfahrene Benutzer gefährlich, da häufig die korrekte Zahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen nicht erkannt wird.

Bei zyklischen Verbindungen wird diese Stereostenographie häufig angewandt und zeigt auch klar die Zahl der C-Atome; die nebenstehende Verbindung hat also die Summenformel C_5H_{10}

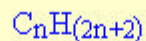


Gesättigte Kohlenwasserstoffe: Alkane


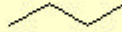
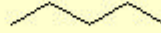
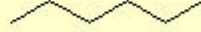

Sie haben die Summenformel C_nH_{2n+2}

Die Vertreter der unverzweigten Alkane von $n=1$ bis $n=7$ sind in in der folgenden Tabelle aufgelistet

Homologe Reihe der unverzweigten Alkane



veraltet: normale Alkane daher heute *n-Alkane*
(Paraffine)

Name	ausführliche Schreibweise	Stereostenographie	Siedepunkt [°C]
Methan	CH ₄		-164
Ethan	CH ₃ -CH ₃		-89
Propan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃		-42
Butan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		-0.5
Pentan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		36
Hexan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		69
Heptan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		98
etc.			

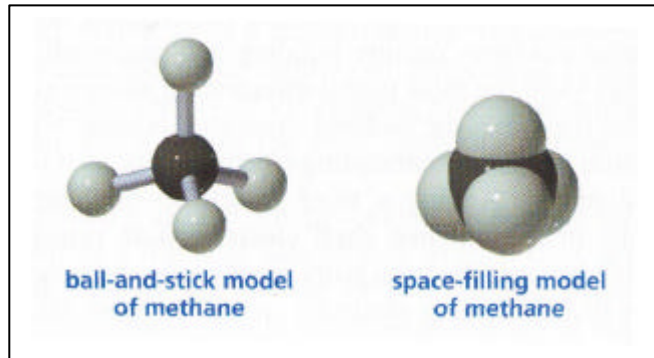
Die Namen von Methan bis Butan sind Trivialnamen, ab Pentan leiten sie sich von griechischen Zahlwörtern ab; allen gemeinsam ist die Endung **-an**.

Bis zum Butan sind diese Verbindungen gasförmig, ab Pentan flüssig.

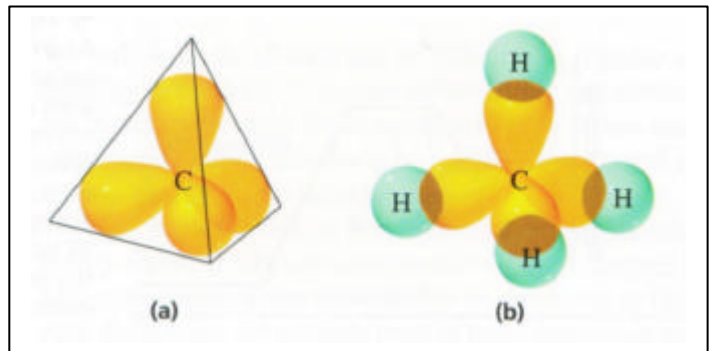
Methan

ist der einfachste Vertreter der Alkane.

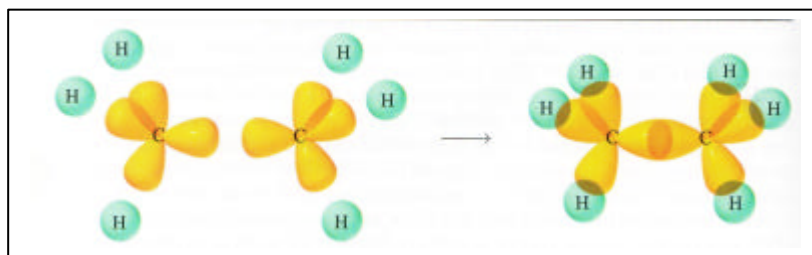
Methan ist Hauptbestandteil von Erdgas (50 – 80 %)



Das nebenstehende Bild zeigt die 4 sp^3 -Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms und die Orbitalüberlappung mit den kugelförmigen s-Orbitalen der 4 Wasserstoffatome, die zu 4 Sigma-Bindungen führen.



Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung (Sigmabindung) im **Ethan** und den längerkettigen Alkanen wird durch Überlappung von sp^3 -Hybridorbitalen gemacht



Propan und Butan finden Verwendung u.a. als Druckgase zum Kochen und Heizen, ab Pentan werden Alkane auch als Lösungsmittel eingesetzt.

Alkane ab 6 Kohlenstoffatomen sind die wichtigsten Bestandteile von Benzin, längerkettige Alkane von Dieselöl, leichtem und schweren Heizöl, etc.

Wie oben schon kurz beschrieben können nicht nur unverzweigte Kohlenstoffketten auftreten, sondern auch verzweigte.

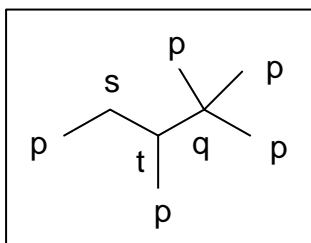
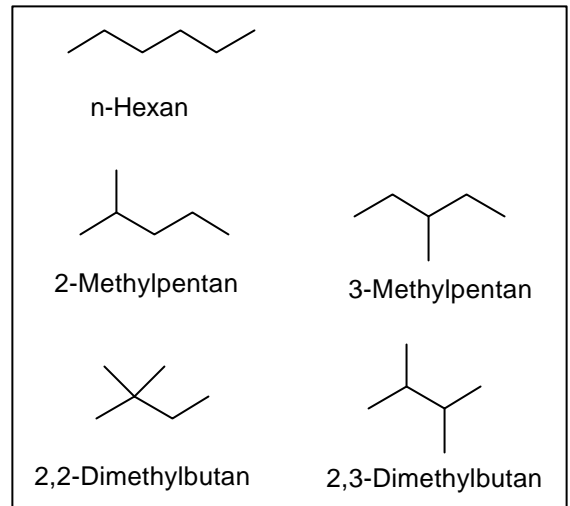
Moleküle mit der gleichen Summenformel, aber unterschiedlicher Verknüpfung der Atome nennt man Isomere, genauer Strukturisomere oder Konstitutionsisomere.

Für C_6H_{14} sehen die Konstitutionsisomeren so aus:

Die Zahl der möglichen Konstitutionsisomeren steigt mit der Zahl der C-Atome stark an:

für C-6: 5
 C-10: 75
 C-20: 366.319
 C-30: $4.1 \cdot 10^9$

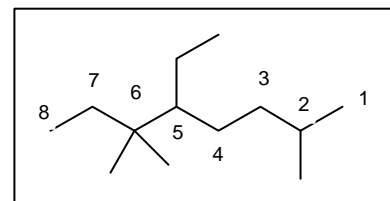
Je nach der Zahl von Alkylgruppen an einem Kohlenstoffatom werden die folgenden Bezeichnungen für den Substituionsgrad verwendet:



p: primär – mit 1 C-Atom verknüpft
 s: sekundär – mit 2 C-Atomen verknüpft
 t: tertiär – mit 3 C-Atomen verknüpft
 q: quartär – mit 4 C-Atomen verknüpft

Nomenklatur von verzweigten Alkanen:

Man sucht die längste Kohlenstoffkette
 Mögl. niedrige 1. Ziffer für Substituenten,
 die die Endung -yl bekommen
 Substituenten alphabetisch vor längste Kette
 Multiplikationsvorsilben di, tri, tetra, ...
 Für jeden Substituent 1 Ziffer (-2,2,4-tri ...)
 Bindestriche zwischen Zahlen-Text, 1. Buchstabe groß



Die rechts stehende Verbindung heißt also: 5-Ethyl-2,6,6-trimethyloctan

Bei Kohlenwasserstoffen mit C-C-Einfachbindung ist diese nicht starr, sondern es ist leicht Drehung der Gruppen um diese Einfachbindung möglich.

Dabei nehmen die Kohlenwasserstoffe unterschiedliche **Konformationen** an.

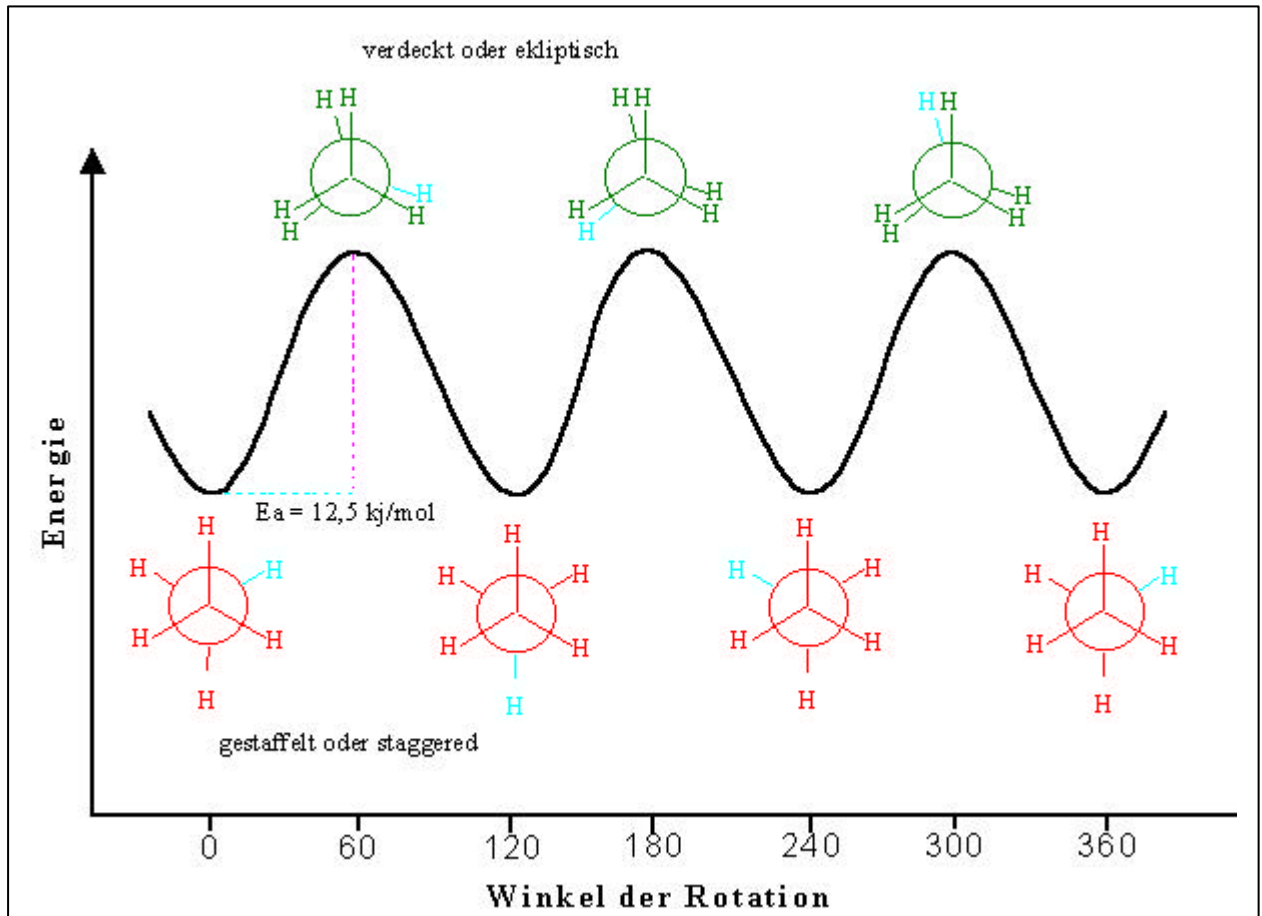
Die folgende Abb. zeigt das für Ethan:



verdeckte Konformation
 die H-Atome stehen in die
 die gleiche Richtung

gestaffelte Konformation
 die H-Atome stehen gestaffelt
 bzw. auf Lücke

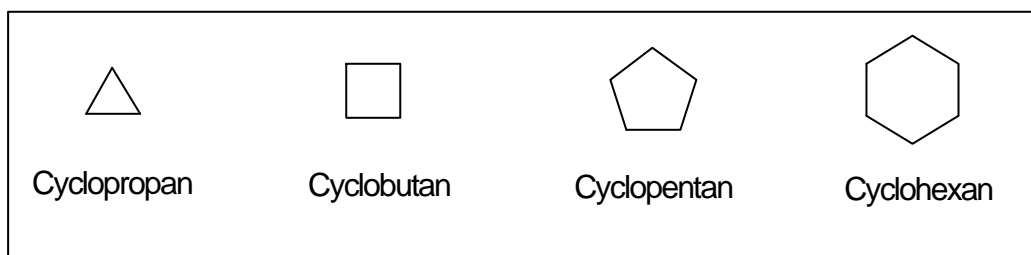
Die gestaffelte Konformation ist energetisch etwas günstiger, jedoch drehen sich bei Raumtemperatur die beiden Methylgruppen ständig gegeneinander.



Cycloalkane

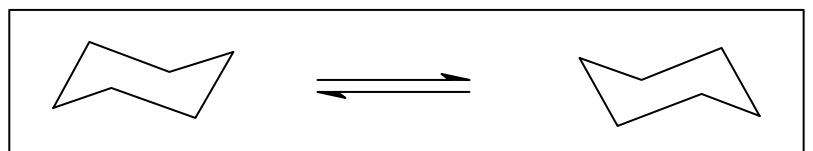
Wie schon kurz beschrieben gibt es nicht nur offenkettige, sondern auch ringförmige Alkane; sie heißen Cycloalkane. Die Summenformel ist C_nH_{2n} , wenn sie einen Ring besitzen.

Die Namen werden so gemacht, dass man das Wort Cyclo vor den Namen des Alkans setzt:



Beim Cyclopropan und Cyclobutan sind die gezeichneten C-C-Bindungswinkel mit 60 und 90 Grad viel kleiner als der Tetraederwinkel (109,5 Grad), so dass deswegen und wegen verdeckt stehender H-Atome deutliche Ringspannung auftritt; diese kleinen Ringe sind nicht allzu stabil, existieren aber.

Der Sechsring ist spannungsfrei, weil er nicht eben ist, sondern eine sessel-



ähnliche Konformation einnimmt, die Sesselkonformation.

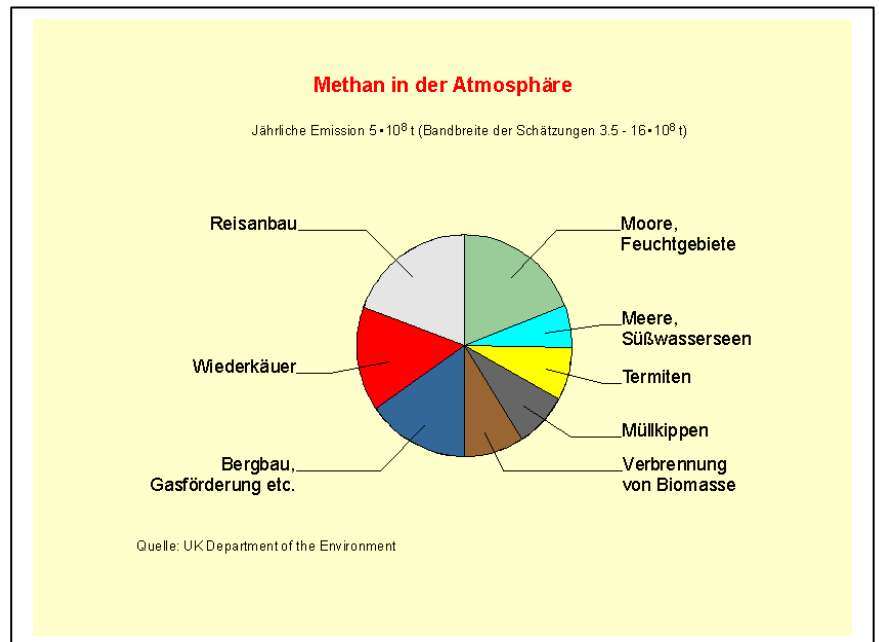
Die beiden gezeigten Konformationen wandeln sich bei Raumtemperatur rasch ineinander um, es besteht ein Gleichgewicht zwischen ihnen.

Vorkommen von Alkanen

Methan kommt im Erdgas vor, wird aber auch ständig bei der anaeroben Zersetzung organischer Materials gebildet und in die Atmosphäre freigesetzt:

Neuerdings wurde bekannt, dass auch lebende Pflanzen Methan in nicht unerheblicher Menge produzieren.

Lagerstätten von Methan in Form von Methanhydrat (unter Druck ein farbloser Feststoff) finden sich auf dem Meeresboden an tiefen Stellen des Ozeans.



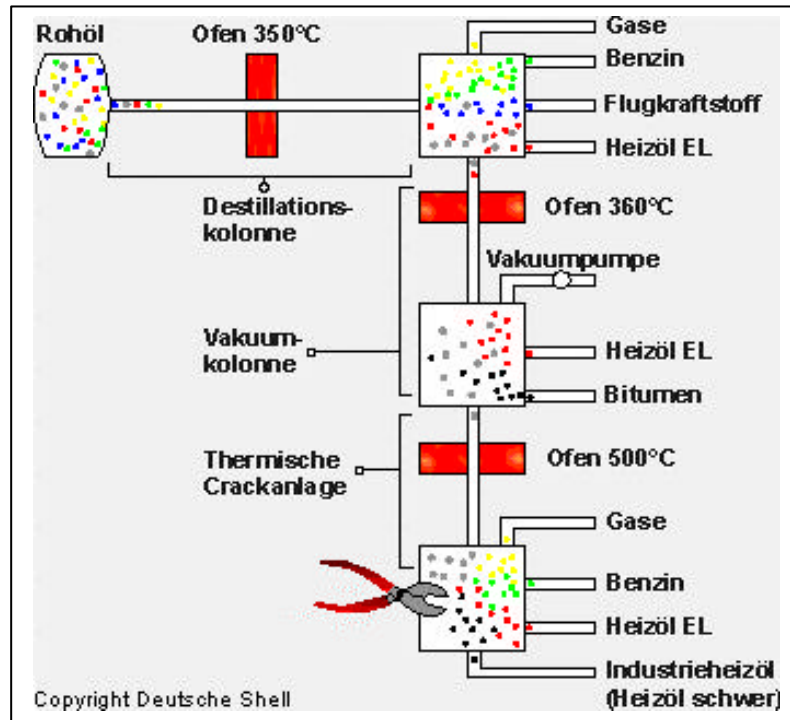
Zusammensetzung von Erdgas und Erdöl

Erdgas	Vol %
Methan	50-80
Ethan	1-20
Propan	0-12
Butan	0-4
C ₅ -Alkane und höhere	0-1
Kohlendioxid	1-10
Schwefelwasserstoff	0-6
Stickstoff	1-12
Helium	0-7

Erdöl		
<u>Verbindungs-</u> <u>klassen</u>	Alkane	
	Cycloalkane (Naphthene)	
	Aromatische	
	Kohlenwasserstoffe	
	Alkene (Spuren)	
	Schwefelverbindungen	
<u>Elemente</u>	Gew%	
	C	83-87
	H	11-15
	S	0.1-10
	N, O, Metalle	Spuren

- TIP: Besuchen Sie im Internet: <http://www.deutsche-shell.de/>

Das folgende Schema zeigt, wie Rohöl durch Destillation in verschiedene Fraktionen aufgetrennt wird und die hochsiedenden Bestandteile des Erdöls durch Cracken (Zerstückeln) in kleinere und damit nützlichere Kohlenwasserstoffe überführt werden: Raffinerie



Reaktionen von Alkanen bzw. Cycloalkanen

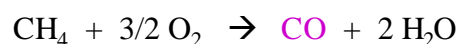
Am wichtigsten für die Menschen ist derzeit noch die Energiegewinnung aus Erdöl und Erdgas durch Verbrennen der Kohlenwasserstoffe, wobei viel Energie frei wird:



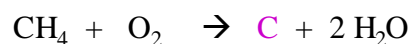
Bei Reaktionsgleichungen muss darauf geachtet werden, dass die Zahl der Atome jedes Elements für Edukte und Produkte gleich ist, dass also die Stöchiometrie stimmt.

Unvollständige Verbrennungsprozesse treten u.a. beim Betrieb von Motoren auf

Unvollständige Verbrennung in Otto-Motoren:



Unvollständige Verbrennung in Diesel-Motoren:

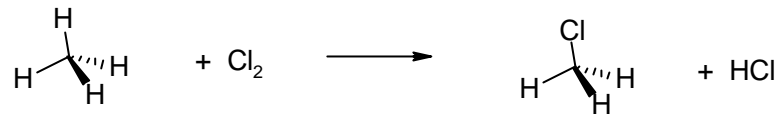


wobei giftiges Kohlenmonoxid bzw. Ruß entstehen.

Die wichtigste andere Reaktion von Alkanen außer der Verbrennung mit Luft (Sauerstoff) ist die

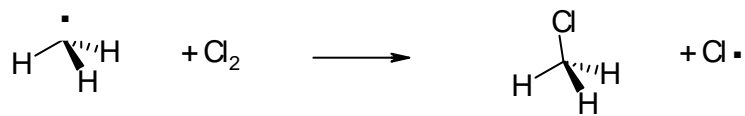
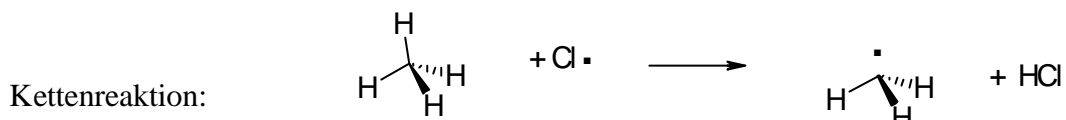
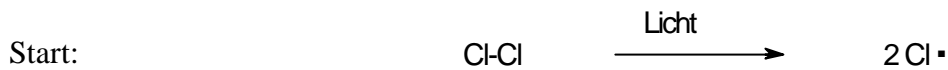
Reaktion von Alkanen mit Chlor oder Brom

unter Lichteinfluss oder in starker Hitze. Dabei tritt Substitution (Ersatz) von Wasserstoff gegen Halogen auf, wie bei der folgenden Reaktion von Methan mit Chlorgas gezeigt:



Diese Reaktion nennt man *radikalische Substitution*, da sie nur unter Bildung und Reaktionen von Radikalen ablaufen kann. Radikale sind Atome oder reaktive Moleküle mit einzelnen, ungepaarten Elektronen.

Hier eine Beschreibung der Teilschritte der Reaktion (Mechanismus)

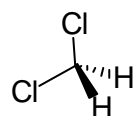


Während der Kettenreaktion wird in jedem Teilschritt aus einem Radikal wieder ein neues Radikal gebildet. Es ist aber andauernde Belichtung nötig, da bei Kettenabbruchreaktionen Radikale miteinander kombinieren und so der Kettenreaktion entzogen werden, z.B.

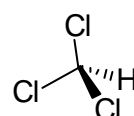


Durch diese radikalische Substitution an Alkanen entstehen Chloralkane (mit Brom Bromalkane), die wichtige Bausteine für viele Synthesen sind.

Auch mehrere Halogenatome lassen sich in ein Molekül einführen wie bei



Dichlormethan

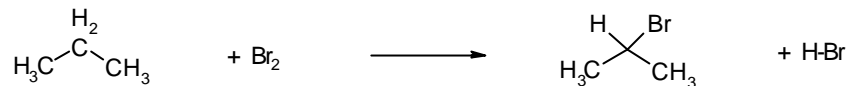


Trichlormethan
(Chloroform)

Solche mehrfachchlorierten Verbindungen sind wichtige Lösungsmittel – allerdings sind sie auch gesundheitsschädlich.

Wenn Alkane, die nicht nur primäre, sondern auch sekundäre oder tertiäre C-Atome besitzen, einer radikalischen Substitution unterzogen werden, so stellt man fest, dass die Reaktion am häufigsten an tertiären C-Atomen auftritt, gefolgt von sekundären und erst dann von primären C-Atomen. Diese Selektivität für bestimmte Positionen ist besonders stark ausgeprägt bei der radikalischen Bromierung, weniger stark bei der Chlorierung.

Das Hauptprodukt der Reaktion von Propan mit Brom ist 2-Brompropan

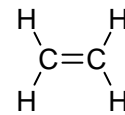


und nicht 1-Brompropan, was nur als untergeordnetes Nebenprodukt (wenige Prozent) entsteht.

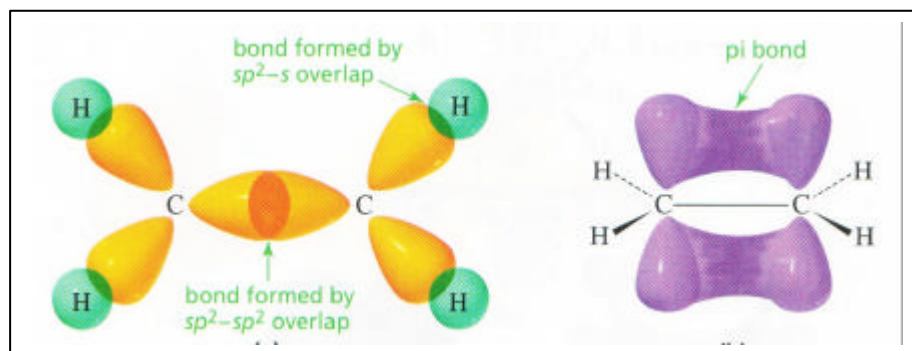
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Alkene mit einer oder mehreren Doppelbindungen

Der einfachste Vertreter ist Ethylen (Ethen)



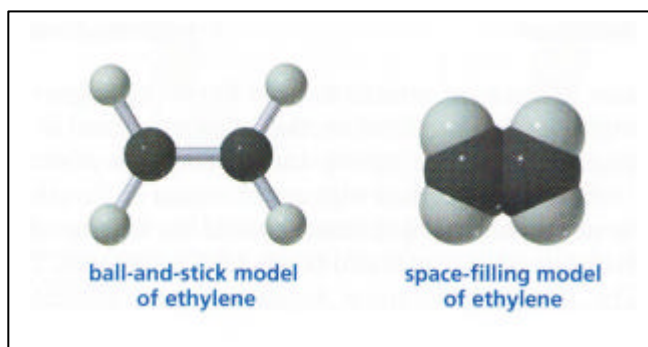
Die Kohlenstoffatome an der Doppelbindung sind im Unterschied zu den Alkanen nicht sp^3 -, sondern sp^2 -hybridisiert und damit trigonal-planar von den drei Substituenten umgeben. Die für die Hybridisierung nicht benötigten p-Orbitale überlappen zur π -Bindung; die C-C-Doppelbindung besteht also aus der σ -Bindung mit einer zusätzlichen π -Bindung.



Die H-C-H- und H-C-C-Bindungswinkel betragen jeweils 120 Grad, die π -Elektronen stehen senkrecht auf dem sonst planaren Molekül.

Molekülmodelle von Ethylen sehen folgendermaßen aus:

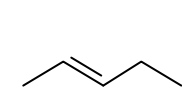
Links ist ein Kugel-Stab-Modell gezeigt, rechts ein raumfüllendes Modell von Ethylen.



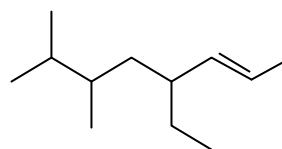
Nomenklatur von Alkenen

An den gleichen Grundnamen wie bei den Alkanen wird nun die Endung –en angehängt.

Hier zwei Beispiele:



2-Penten

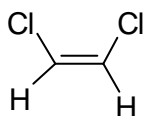


4-Ethyl-6,7-dimethyl-2-octen

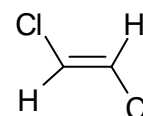
Die längste Kette muss die meisten (bei mehr als 1) Doppelbindungen enthalten und so durchnummeriert werden, dass die Doppelbindung(en) möglichst niedrige Ziffern bekommen.

Bei Alkenen gibt es eventuell Isomere, die sich im räumlichen Bau dadurch unterscheiden, dass Substituenten auf der gleichen Seite der Doppelbindung stehen (cis) oder auf verschiedenen Seiten (trans)

Das oben gezeichnete 2-Penten ist also ein trans-2-Penten.



cis-1,2-Dichlorethen



trans-1,2-Dichlorethen

Die Stellung der Substituenten

An der Doppelbindung soll beim Namen immer angegeben

werden, wenn es cis/trans-Isomere gibt. Man nennt diese Isomerie Konfigurationsisomerie, die Isomeren dann Konfigurationsisomere.

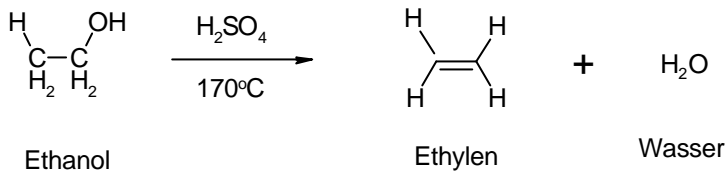
Die gleiche Art von cis/trans-Isomerie gibt es auch bei ringförmigen Alkanen, also z.B. cis-1,2-Cyclobutan und trans-1,2-Cyclobutan; auch das sind Konfigurationsisomere.

Alkene wie Ethen, Propen und Buten entstehen vor allem beim Cracken von Erdölprodukten und sind wichtige Rohstoffe für Synthesen.

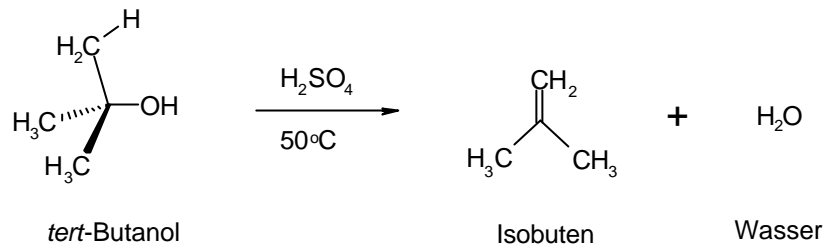
Herstellung von Alkenen

Alkene kann man u.a. aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einer funktionellen Gruppe X herstellen, indem man diese funktionelle Gruppe mit einem Wasserstoffatom (bzw. Proton) am Nachbarkohlenstoffatom als HX abspaltet.

Die folgenden Beispiele zeigen, wie man aus Alkoholen (X=OH) Alkene herstellen kann:



oder



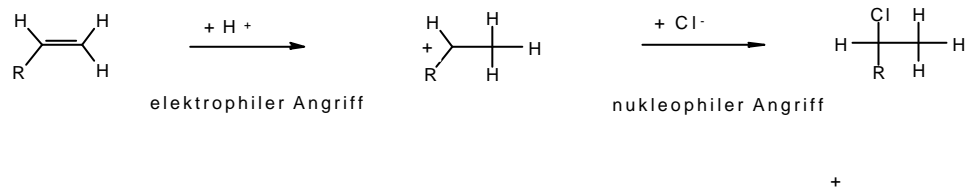
Dieses Abspalten von H und OH unter Bildung einer Doppelbindung nennt man **Eliminierung**.

Da verzweigte Alkene wie Isobuten stabiler sind als unverzweigte zw. Ethylen, geht hier die Eliminierung von Wasser schon bei 50 oC.

Reaktionen von Alkenen

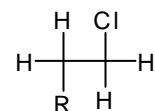
Alkene sind wegen ihrer Doppelbindung viel reaktiver als Alkane.

Da die Doppelbindung elektronenreich ist (π -Bindung), reagieren Alkene häufig zunächst mit Elektrophilen. Das sind (partiell) positiv geladene Teilchen, die Elektronenüberschuss suchen, im untenstehenden Beispiel also H^+ . An die sich dabei bildenden reaktiven Zwischenstufen (meistens positiv geladen) lagert sich dann ein negatives Teilchen, genannt Nukleophil (unten Cl^-) an, so dass ein neutrales Additionsprodukt entsteht.



Diese Reaktion nennt man **Addition** (genauer elektrophile Addition), da zwei Teilchen (hier H und Cl) an die Doppelbindung addiert werden. Sie stellt die Umkehr der Eliminierung dar.

Außer dem oben gezeichneten Produkt der Addition von H-Cl an eine endständige Doppelbindung könnte auch ein isomeres Produkt, nämlich das nebenstehende entstehen.

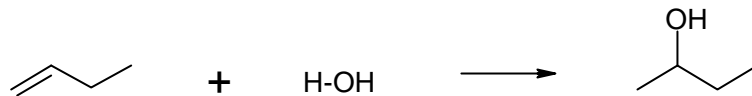


Die Regel von Markovnikov besagt aber, dass als Hauptprodukt immer dasjenige entsteht, bei dem H an das C-Atom geht, das bereits die meisten H-Atome trägt.

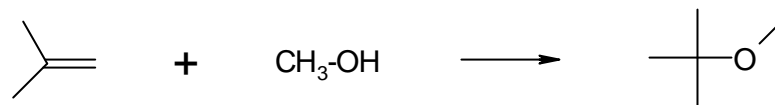
Bei Addition von H-X (X=Cl, Br, OH, etc.) ist die Reaktion also regiospezifisch, das bedeutet, dass bei unsymmetrischen Alkenen dessen Struktur festlegt, wie herum H-X an die Doppelbindung addiert wird.

Bei der Addition von H-Cl entsteht also ein Chloralkan.

Die folgenden Beispiele zeigen die Addition von Wasser (Umkehr der Synthese von Alkenen aus Alkoholen)



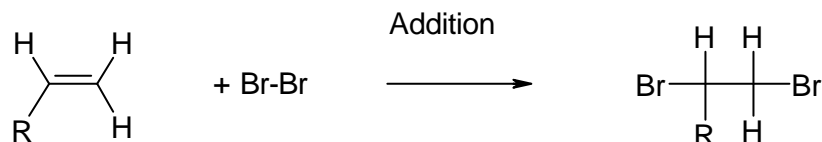
bzw. von Methanol an Alkene, wobei ein Methylether (Stoffklasse: Ether) entsteht



Die letzte Addition ist technisch von großer Bedeutung, da dieser Ether (Methyl-*tert*-butylether, abgekürzt MTBE) dem Benzin als Antiklopffmittel beigemischt wird.

Beide Reaktionen verlaufen wieder regiospezifisch und folgen der Regel von Markovnikov.

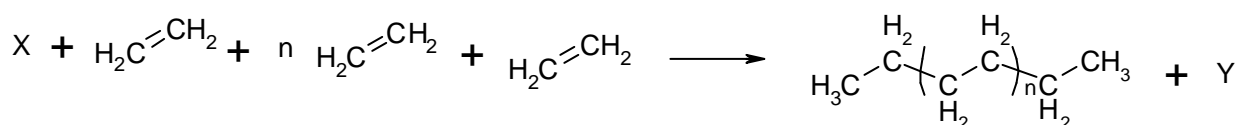
Neben H-X können auch Moleküle wie Br₂ oder Cl₂ an die C-C-Doppelbindung addiert werden. Auch dabei handelt es sich um eine elektrophile Addition, da das Halogenmolekül zunächst polarisiert wird und das partiell positive Atom zunächst an die Doppelbindung angelagert wird, gefolgt vom (partiell) negativ geladenen Halogenatom.



So entstehen mit Brom Dibromalkane, an denen die beiden Bromatome an benachbarten C-Atomen sitzen.

Außer für solche Additionsreaktionen werden Alkene in großer Menge für Polymerisationen (Polyadditionen) eingesetzt.

Polyethylen (PE) wird durch Polymerisation von Ethylen gewonnen:



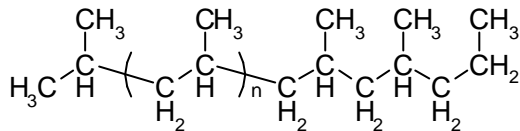
X soll den Katalysator bzw. Starter der Polymerisation darstellen, Y für den Atomausgleich sorgen. (Vereinfachte Darstellung!)

Bei der Polymerisation werden lange Ketten aus $-CH_2-$ -Gruppen gebildet.

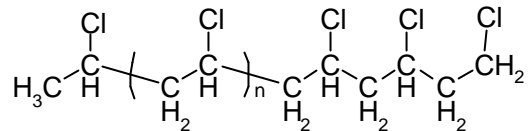
Jährlich werden etwa 60 Millionen Tonnen PE hergestellt.

Aus Propen (oder Propylen) $CH_2=CH-CH_3$ wird Polypropylen (PP) hergestellt,

aus Vinylchlorid $Cl-CH=CH_2$ Polyvinylchlorid (PVC):



Polypropylen (PP)



Polyvinylchlorid (PVC)

Kautschuk wird durch Polymerisation von Isopren hergestellt,

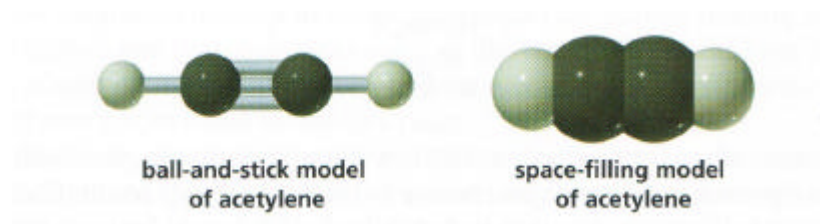
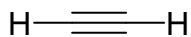
Polyester wie PET (Polyethylenterephthalat) durch Polymerisation von Ethylenglykol und Terephthalsäure.

Polymere wie Perlon und Nylon sind langkettige Polyamide

Zur gleichen Stoffklasse gehören die natürlichen Polypeptide (Eiweißmoleküle), die durch Verknüpfung von alpha-Aminosäuren gebildet werden.

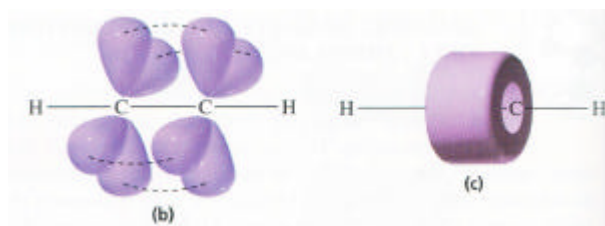
Alkine mit einer oder mehreren Dreifachbindungen

Der einfachste Vertreter der Alkine ist Ethin (auch Acetylen genannt)



Die Dreifachbindung kommt durch Überlappung von 2 aufeinander senkrecht stehenden p-Orbitalen (z.B. p_y und p_z) zustande

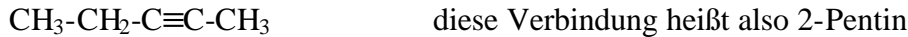
Die Kohlenstoffatome sind dabei sp -hybridisiert, alle 4 Atome von Acetylen sind linear angeordnet, die Elektronen der Dreifachbindung symmetrisch um die C-C-Bindung herum angeordnet.



Nomenklatur von Alkinen:

An den Namen der längsten Kette (wie bei Alkanen) wird statt –an bzw. –en die Ending –in angehängt, also Ethin, Propin, etc.

Ab einer Kettenlänge von 4 C-Atomen muss man die Position der Dreifachbindung angeben, wobei diese Ziffer wieder so klein wie möglich sein soll:



Herstellung von Acetylen

Das einfachste Alkin, nämlich Acetylen, wurde früher aus Calciumcarbid hergestellt, und diese Synthese spielt auch heute noch eine gewisse Rolle:



Dieses Verfahren wurde auch in den Grubenlampen zur Beleuchtung (Verbrennen von Acetylen) eingesetzt.

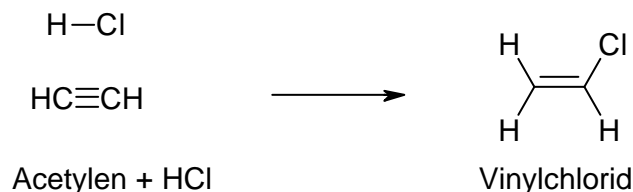
Im Calciumcarbid, das aus Ca^{2+} -Kationen und $\text{C}\equiv\text{C}^{2-}$ -Anionen besteht, zeigt sich die erhöhte Acidität der C-H-Bindung in Alkinen gegenüber Alkenen und Alkanen:

	Acetylen	Ethylen	Ethan	Wasser
	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{HO}-\text{H}$
Hybridisierung	sp	sp ²	sp ³	sp ³
pK _s	25	44	50	15,7

Der Grund dieser stark erhöhten Acidität liegt in der Hybridisierung der Orbitale am Kohlenstoff.

Reaktionen von Alkinen

Analog wie bei Alkenen können auch an die Dreifachbindung von Alkinen elektrophile Partner wie HX oder X₂ addiert werden.



Dieses Beispiel zeigt die Synthese des technisch wichtigen Vinylchlorids (für PVC).

An das Vinylchlorid könnte noch einmal HCl addiert werden, so dass man durch zweimalige Addition an Alkine gesättigte Produkte (mit C-C-Einfachbindung) erhalten kann. Der erste Schritt der Addition an Dreifachbindungen geht allerdings langsamer als die Addition an Doppelbindungen und auch der 2. Schritt ist durch elektronenziehende Substituenten (Chlor o.ä.) häufig erschwert.

Aromatische Kohlenwasserstoffe

Diese besondere Klasse von ringförmigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen zeichnet sich durch **besonders hohe Stabilität** aus. Additionen an die vorhandenen C=C-Doppelbindungen erfolgen in der Regel nicht.

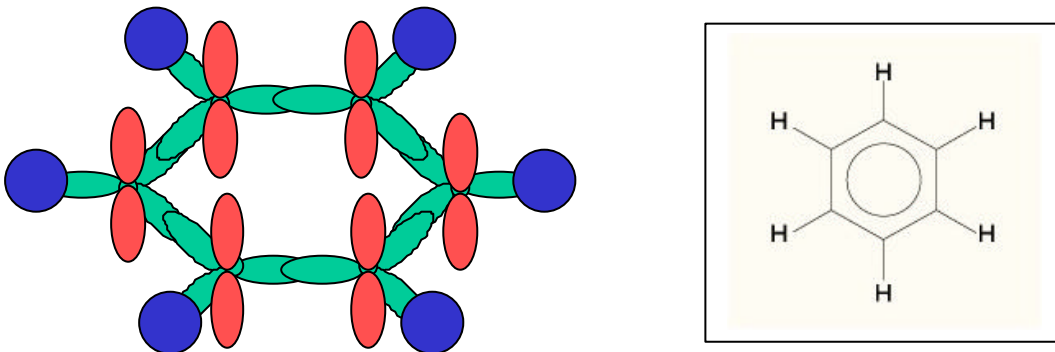
Die Bezeichnung aromatisch leitet sich vom Geruch vieler Vertreter dieser Klasse ab. Allerdings sind aromatische Kohlenwasserstoffe häufig auch gesundheitsschädlich oder sogar krebserregend.

Der einfachste und typische Vertreter dieser Klasse ist das Benzol C_6H_6 (in Anlehnung an die Bezeichnung von Alkenen manchmal auch Benzen genannt).



Benzol wird durch die beiden obenstehenden Formeln gleich gut beschrieben, d.h. alle CC-Bindungen haben die selbe Bindungslänge von 139 pm und liegen damit zwischen Einfach- und Doppelbindung.

Die Bindungsverhältnisse im Benzol werden durch die folgenden Abbildungen beschrieben



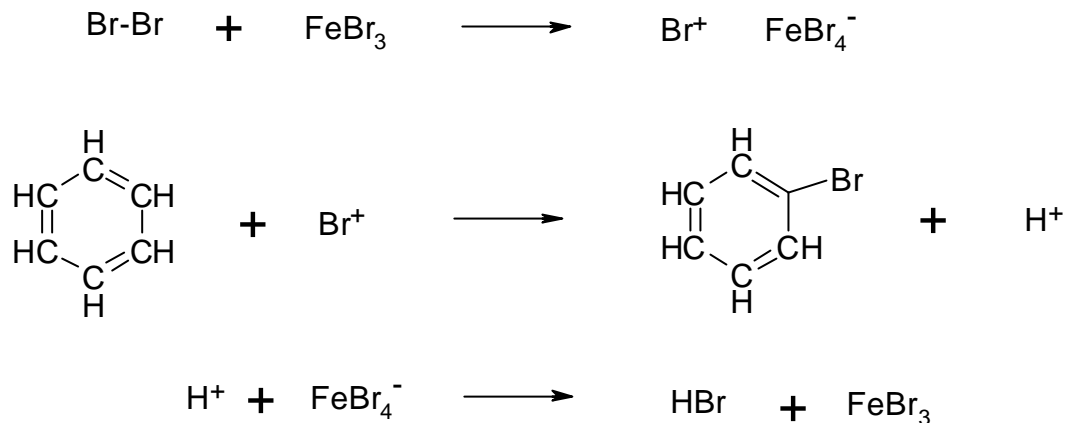
Die 6 Kohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert und bilden mit diesen sp^2 -Hybridorbitalen die Einfachbindungen zu den anderen C-Atomen und zu den H-Atomen aus. Senkrecht auf diesem gleichseitigen Sechseck stehen die restlichen p-Orbitale (im Bild rot); die Überlappung dieser p-Orbitale führt zu den zusätzlichen π -Bindungen – formal sind das 3 Doppelbindungen, die aber nicht lokalisiert, sondern gleichmäßig verteilt sind (Ring im rechten Bild von Benzol).

Benzol kommt im Erdöl vor und ist deshalb auch im Benzin vertreten. Aromatische Kohlenwasserstoffe erhöhen die Klopfestigkeit von Benzin, sind allerdings wegen der Möglichkeit, Krebs zu erzeugen, bedenklich. Kleine Mengen von Benzol werden auch beim Rauchen freigesetzt.

Reaktionen von Benzol

Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol sind wegen ihrer hohen Stabilität recht reaktionsträge. Eine Addition von elektrophilen Partnern an die (partiellen) Doppelbindungen findet normalerweise nicht statt, da das Produkt nicht mehr aromatisch und damit weniger stabil wäre.

Allerdings kann mit Hilfe von geeigneten elektrophilen Teilchen eine Substitution von Wasserstoff gegen das Elektrophil (*elektrophile aromatische Substitution*, $S_{E\text{ arom}}$) erreicht werden.



Brom alleine reagiert also nicht mit Benzol, aber mit Hilfe des Katalysators FeBr_3 entsteht ein elektrophiles Br^+ -Kation, das ein H^+ am Benzol ersetzt (substituiert); das Produkt ist Brombenzol.

Substituierte Kohlenwasserstoffe

Halogenverbindungen

Bei den oben geschilderten Reaktionen von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind mehrmals halogen-substituierte Kohlenwasserstoffe aufgetreten, die die Klasse der organischen Halogenverbindungen darstellen.

Zusätzlich zu den bereits gezeigten Vertretern sind hier weitere wichtige Halogenverbindungen aufgeführt:

Halogenverbindungen

CH_3Br : Methylbromid, giftig, gasförmig, von Kammerjägern verwendet

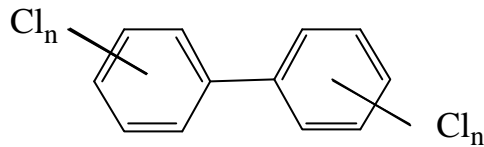
CH_2Cl_2 : Dichlormethan, gebräuchliches Lösungsmittel

CHCl_3 : Chloroform, früher Narkosemittel

CCl_4 : Tetrachlormethan, Lösungsmittel, giftig

$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$: Tetra (Per), Lösungsmittel, Textilreinigung

PCB: Polychlorbiphenyle

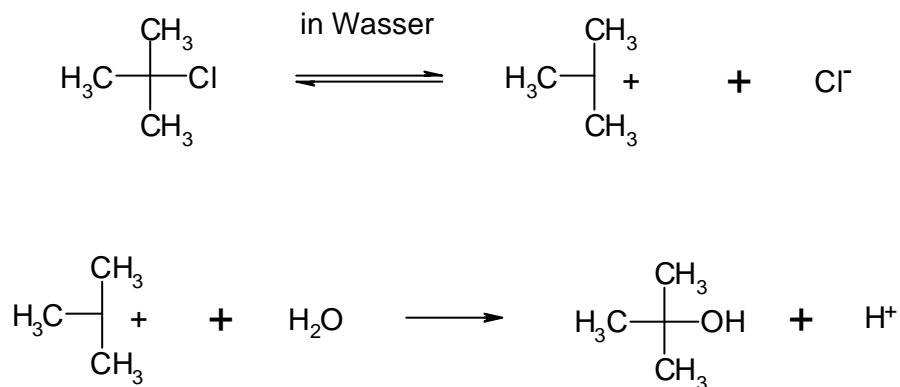


Die Polychlorbiphenyle sind als Umweltgifte bekannt, die früher in Transformatoren und Hydraulikanlagen und als Weichmacher von Kunststoffen verwendet wurden. Inzwischen ist ihre Verwendung verboten

Eigenschaften und Reaktionen von Halogenverbindungen

In den organischen Halogenverbindungen ist mit Chlor oder Brom (selten Fluor oder Iod) ein Element enthalten, das eine deutlich höhere Elektronegativität besitzt als Kohlenstoff. Daher ist die C-Hal-Bindung polarisiert, die Bindungselektronen werden vom Halogen stärker angezogen, so dass die C-Hal-Bindung unter Umständen sogar vollständig ionisch geöffnet werden kann.

Die Reaktion von tert-Butylchlorid mit Wasser (auch Hydrolyse genannt) zeigt so ein Beispiel

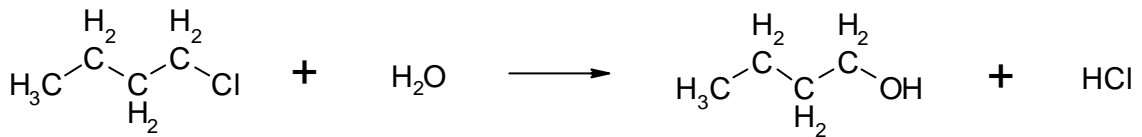


Das Halogenatom in organischen Halogenverbindungen kann also substituiert werden durch andere Gruppen, im obigen Fall die OH-Gruppe; dabei entsteht ein Alkohol.

Dieser Reaktionstyp heißt **nukleophile Substitution** (S_N), da ein Nukleophil (hier der Sauerstoff von Wasser) ein anderes Nukleophil (hier Chlor) substituiert.

Bei tertiären Halogenverbindungen (wie im obigen Beispiel) verläuft die Reaktion stufenweise, wobei zunächst das Nukleophil abgespalten wird (es heißt dann auch Nukleofug) und ein positiv geladenes **Carbenium-Ion** als instabile Zwischenstufe gebildet wird. Dieses tertiäre Carbenium-Ion ist zwar durch die 3 Methylgruppen viel besser stabilisiert als ein primäres Carbenium-Ion, trotzdem reagiert es sehr rasch weiter mit vorhandenen Nukleophilen, in diesem Fall mit Wasser. Um die positive Ladung loszuwerden, spaltet der Sauerstoff anschließend ein Proton ab. Dieser stufenweise Reaktionstyp heißt monomolekulare nukleophile Substitution, abgekürzt S_N1 .

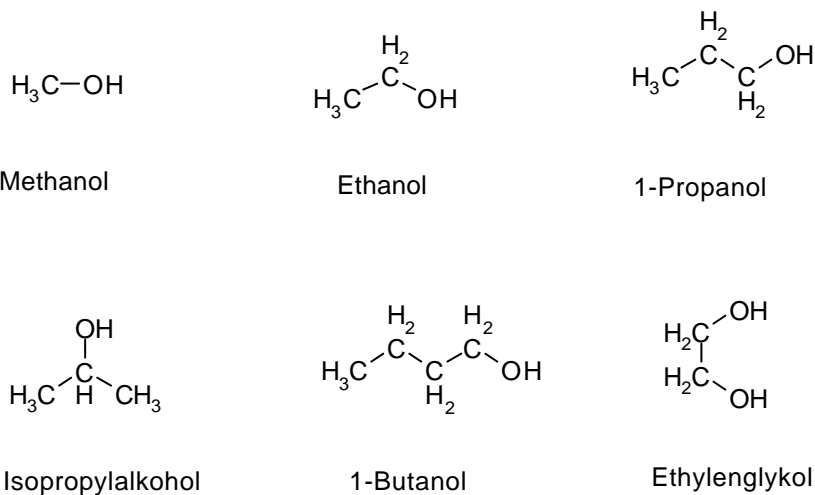
Bei primären Halogenverbindungen läuft die Reaktion dagegen nach einem S_N2 -Mechanismus ab, wobei die Öffnung der C-Hal-Bindung und die Neuknüpfung der C-O-Bindung einigermaßen gleichzeitig (konzertiert) verlaufen:



Alkohole

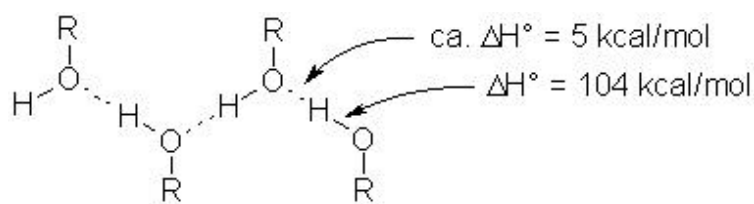
Alkohole enthalten eine (oder mehrere) OH-Gruppe(n) als Substituent am Kohlenwasserstoffrest.

Hier sind einige wichtige Vertreter dieser Verbindungsklasse aufgeführt:



Die Namengebung erfolgt so, dass an den Namen des gesättigten Kohlenwasserstoffs die Endung **-ol** angehängt wird. Bei mehr als 2 C-Atomen muss noch die Position der OH-Gruppe mit einer vorgestellten Ziffer angegeben werden (Isopropanol heißt also auch 2-Propanol, Ethylenglykol auch 1,2-Ethandiol).

Alkohole haben wegen der intramolekularen Anziehungskräfte (Wasserstoffbrückenbindungen, siehe Abbildung) einen viel höheren Siedepunkt als die gleich großen Alkane:



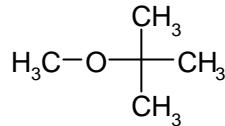
OH-Gruppen enthalten auch die folgenden Stoffklassen: Zucker, Steroide, Wachsalkohole, Riechstoffe, etc.

Ether

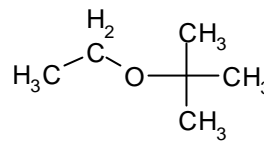
Ether haben die allgemeine Formel **R-O-R'**

Die beiden Alkylgruppen können gleich sein wie beim bekanntesten Vertreter Diethylether: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$

oder auch unterschiedlich wie bei Methyl-*tert*-butyl-ether (MTBE), der als Antiklopfmittel dem Benzin zugesetzt wird und deshalb in großen Mengen synthetisiert wird.



Neuerdings wird statt MTBE auch ETBE (Ethyl-*tert*-butyl-ether) synthetisiert und dem Benzin zugesetzt.

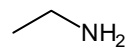


Da Ether wenig reaktiv sind, werden sie häufig auch als Lösungsmittel für chemische Reaktionen eingesetzt.

Amine

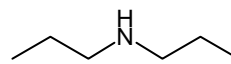
Amine haben die allgemeine Formel **R-NH₂**

Man unterscheidet je nach Zahl von Alkylgruppen am Stickstoff zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen.



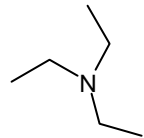
Ethylamin

primäres Amin



Dipropylamin

sekundäres Amin



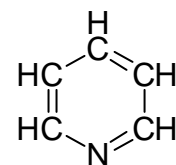
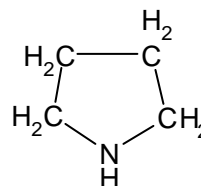
Triethylamin

tertiäres Amin

Amine haben basische Eigenschaften, da am Stickstoff noch ein freies Elektronenpaar zur Anlagerung eines Protons zur Verfügung steht. Alkylamine sind sogar stärkere Basen als der Grundkörper Ammoniak, NH_3 .

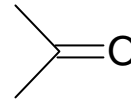
Alkylamine haben einen typischen Fischgeruch, sie entstehen bei der Zersetzung bestimmter Aminosäuren. Werden die basischen Amine durch Säuren (wie Zitronensäure im Saft von Zitronen) protoniert, so verschwindet dieser Geruch.

Die Substituenten am Stickstoff können auch ringförmig miteinander verbunden sein; man erhält dann Stickstoff-Heterocyclen wie Pyrrolidin (links) oder Pyridin (rechts)

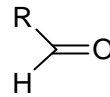


Aldehyde und Ketone

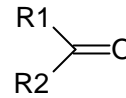
Die Gruppe, bei der Kohlenstoff außer einem (oder zwei) Kohlenwasserstoffrest(en) noch einen doppelt gebundenen Sauerstoff trägt, nennt man Carbonylgruppe.



Jenachdem ob nur ein KW-Rest und ein H-Atom oder zwei KW-Reste an der Carbonylgruppe sitzen erhält man Aldehyde oder Ketone.



Aldehyde



Ketone

Nomenklatur von Aldehyden:

An den Namen des gesättigten Kohlenwasserstoffs wird die Endung **-al** angehängt, z.B. Butanal, Hexanal

Einfache Vertreter haben Trivialnamen wie **Formaldehyd** (R = H, Verwendung als Desinfektion und für Kunstharze) oder Acetaldehyd (R = CH₃)

höhere Aldehyde finden auch Verwendung als Riechstoffe

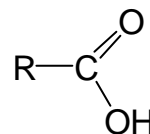
Nomenklatur von Ketonen:

An den Namen des gesättigten Kohlenwasserstoffs wird die Endung **-on** angehängt, z.B. 2-Butanon, 3-Pentanon

Einfache Vertreter haben Trivialnamen wie **Aceton** (R1 = R2 = CH₃, Verwendung u.a. als Lösungsmittel)

Carbonsäuren und Ester

Carbonsäuren haben die funktionelle Gruppe



Einfache Vertreter sind die Ameisensäure (R = H) und die Essigsäure (R = CH₃)

Die Trivialnamen der Carbonsäuren weisen häufig auf das natürlich Vorkommen hin, auch bei Buttersäure, Ölsäure, Zitronensäure, Weinsäure, etc.

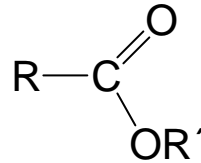
Nach der systematischen Nomenklatur wird an den Namen des gesättigten Kohlenwasserstoffs mit der gleichen Zahl von C-Atomen die Endung **-säure** angehängt; Essigsäure kann man also auch Ethansäure nennen, etc.

Fettsäuren heißen längerkettige Carbonsäuren, weil sie als Triglyceride (d.h. Glycerin mit 3 Fettsäuren verestert) in Fetten vorkommen. Öle enthalten Ester ungesättigter Fettsäuren, die eine oder mehrere Doppelbindungen aufweisen. Bei den lebensnotwendigen (essentiellen) Omega-3-Fettsäuren geht eine Doppelbindung vom drittletzten C-Atom der Kette aus.

Carbonsäuren sind schwache Säuren, spalten also das Proton der **-COOH**-Gruppe relativ leicht ab. Der p_{Ka}-Wert von Essigsäure beträgt 4.75.

Ester haben die funktionelle Gruppe

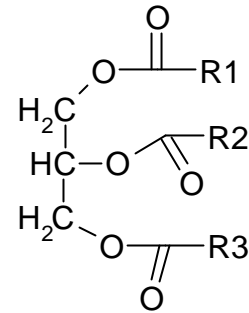
Sie sind Derivate aus Carbonsäuren (R) und Alkoholen (R')



Säure + Alkohol \rightarrow Ester + Wasser

Wie bereits erwähnt sind Fette und Öle Ester von Fettsäuren mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerin, siehe rechts

Wachse sind Ester von Fettsäuren mit langkettigen (Mono)alkoholen

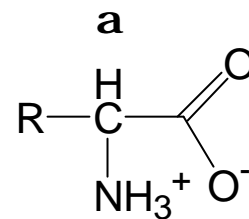


Aus kleineren Molekülen aufgebaute Ester riechen häufig angenehm fruchtig und sind natürlich vorkommende Aromastoffe.

Der Ethylester der Essigsäure (Essigester) ist ein wichtiges Lösungsmittel (Klebstoffe etc.)

Aminosäuren

Aminosäuren sind die Bausteine aller Proteine (Eiweißmoleküle); dafür werden aber nur α -Aminosäuren verwendet, die die Aminogruppe an dem der Carbonsäuregruppe benachbarten C-Atom tragen.



Freie Aminosäuren liegen in Form von Zwitterionen vor – siehe Abbildung – da sie innerhalb des Moleküls eine Säurefunktion und die basische Aminogruppe tragen. Diese geladene Form macht Aminosäuren auch recht gut wasserlöslich.

Die einfachste α -Aminosäure ist Glycin (R = H), das nächsthöhere Homologe Alanin (R = CH₃).

In Proteinen sind bisher 23 natürliche α -Aminosäuren bekannt, die alle in der L-Konfiguration (räumlicher Bau am stereogenen Zentrum) vorkommen.

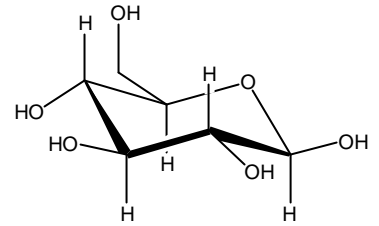
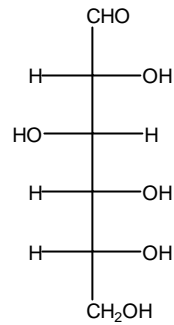
Ketten aus 2-10 AS nennt man Oligopeptide, aus 10-100 AS Polypeptide.

Zucker (Kohlenhydrate)

Zucker enthalten mehrere OH-Gruppen, zusätzlich aber auch eine Carbonylgruppe (Aldehyd oder Keton). Wegen dieser sehr polaren funktionellen Gruppen sind sie gut wasserlöslich.

Der wichtigste Zucker ist die Glucose, auch Traubenzucker oder Dextrose genannt.

Die Formel links zeigt die offenkettige Form der Glucose, die jedoch hauptsächlich in der rechts gezeigten zyklischen Form als Sechsring mit einem Sauerstoff im Ring vorliegt.



Glucose ist ein Monosaccharid (Einfachzucker) und ist der wichtigste Energielieferant des Organismus. Glucose ist Baustein in Disacchariden wie Rohrzucker und Milchzucker. Auch Stärke und Cellulose sind aus Glucose aufgebaut, also Polymere von Glucose.

Die Bezeichnung Kohlenhydrate kommt daher, dass man die Summenformeln von Zuckern und Polymeren davon auch schreiben kann als

$C_n(H_2O)_n$, d.h. als "Hydrate" von Kohlenstoff.

Entsprechend zersetzt sich Zucker beim Erhitzen in Kohlenstoff und Wasser.