

Typ	Seminar
Fach	Organische Chemie
Grad	Anfänger
Semester	Wintersemester 1994/95
Dozenten	Dr. Heinz Geich

Mitschrift von	Magnus Manske
Digitalisierung von	Magnus Manske
Vertrieb durch	
URL	http://mitglied.lycos.de/manske/SOCAWS9495.zip

Legal disclaimer:

- Dieses Dokument wurde nicht von den Dozenten authorisiert oder verifiziert
- Der Inhalt dieses Dokuments unterliegt dem Copyright der Dozenten
- Alle weitergehenden Veränderungen (Digitalisierung etc.) unterliegen der GNU Free Documentation License (GNU FDL, <http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>), d.h. alle Variationen dieses Dokuments müssen ebenfalls unter GNU FDL veröffentlicht werden, und müssen dieses Dokument als Ursprung angeben
- Für die Richtigkeit der folgenden Angaben kann keine Gewähr übernommen werden

Inhalt:

GRUNDLAGEN	6
DEFINITION/URSPRUNG DER ORGANISCHEN CHEMIE.....	7
FÄHIGKEIT VON C, BINDUNGEN EINZUGEHEHEN	7
HYBRIDISIERUNG (PAULING).....	7
GESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE	8
SP ² -HYBRIDISIERUNG	8
UNGESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE.....	8
SP-HYBRIDISIERUNG	9
ALLOTROPE KOHLENSTOFFMODIFIKATIONEN	9
<i>Graphit Diamant</i>	9
<i>Buckminster-Fullerene</i>	10
<i>Cyclo [n] Kohlenstoffe</i>	10
GEOMETRIE REAKTIVER ZWISCHENSTUFEN.....	10
POLARISIERUNG	10
STOFFKLASSEN UND FUNKTIONELLE GRUPPEN	11
STOFFKLASSEN (STAMMSYSTEM).....	11
<i>Aliphaten (offenkettige Verbindungen)</i>	11
<i>Alicyclen (ringförmige Verbindungen aus C-Atomen)</i>	11
<i>Aromaten</i>	11
<i>Heterocyclen (ringförmige Verbindungen aus C, N, O, S, As)</i>	12
FUNKTIONELLE GRUPPEN.....	12
NOMENKLATUR ORGANISCH-CHEMISCHER VERBINDUNGEN	13
FUNKTIONELLE GRUPPEN, DIE NUR ALS NACHSILBE VERWENDET WERDEN	14
<i>COOH und Derivate</i>	14
<i>mehrfache und cyclische Säuren : ...carbonsäuren</i>	15
<i>Ether R - O - R</i>	15
FUNKTIONELLE GRUPPEN, DIE ALS VOR- UND NACHSILBE AUFTRETEN KÖNNEN.....	15
<i>Ketone / Aldehyde</i>	15
<i>Alkohole</i>	15
<i>Amine</i>	15
<i>Cyanide</i>	15
<i>Cyanide</i>	16
FUNKTIONELLE GRUPPEN, DIE NUR ALS VORSILBE AUFTRETEN	16
ISOMERIE.....	16
KONSTITUTIONSISOMERIE (VERKNÜPFUNG VON ATOMEN → GERÜST).....	16
<i>Doppelbindung oder Ring</i>	16
<i>Stellungsisomerie</i>	17
<i>funktionelle Isomerie</i>	17
KONFIGURATIONISISOMERIE	17
<i>geometrische Isomerie</i>	17
<i>Optische Isomerie / Chiralität</i>	18
<i>Absolute Konfiguration</i>	19
WEITERE MÖGLICHKEITEN ZUR DARSTELLUNG OPTISCH AKTIVER MOLEKÜLE	20
<i>Fischer-Projektion</i>	20
VERBINDUNGEN MIT MEHREREN ('N') C-ATOMEN	21
<i>Sägebock-Projektion</i>	21
ZWEI GLEICHE ASYMMETRISCHE ZENTREN	22
KONFORMATIONISISOMERIE	23
<i>Newman-Projektion</i>	23
KOMPLIZIERTE ISOMERIE BEI MEHRFACH SUBSTITUIERTEN CYCLOHEXANEN	25

RADIKALREAKTIONEN	26
HOMOLYSE VON BINDUNGEN FÜHRT ZU RADIKALEN	26
<i>Radikale in der AC</i>	26
<i>Radikale in der OC</i>	26
RADIKALKETTENREAKTION	26
RADIKALBILDUNG	27
<i>thermisch</i>	27
<i>photolytisch</i>	27
<i>metallkatalytisch</i>	27
STABILITÄT VON RADIKALEN / BILDUNGSTENDENZ	27
WICHTIGE RADIKALREAKTIONEN	28
<i>Chlorierung / Bromierung</i>	28
<i>Edukte für CFKW-Produktion</i>	28
<i>Analog zu Methan : Toluol</i>	29
<i>Umsetzung mit Br₂</i>	29
NBS-BROMIERUNG (WOHL-ZIEGLER)	29
KOLBE-ELEKTROLYSE	30
HUNSDIECKER-ABBAU	30
SANDMEYER-REAKTION	30
OXIDATIONEN MIT SAUERSTOFF	31
<i>Cumol-Verfahren (Hooksche Phenolsynthese)</i>	31
AUTOXIDATIONEN	31
PRAKTISCHE POLYMERISATION	31
DIELS-ALDER-REAKTION	32
DIEN	32
DIENOPHIL	32
RETRO-DIELS-ALDER-REAKTION	36
<i>Naturstoffe aus DA-Reaktionen</i>	36
ISOPRENIDE VERBINDUNGEN	36
<i>Terpene</i>	36
<i>Steroide</i>	36
NUCLEOPHILE SUBSTITUTION	37
DEFINITION	37
S _N 1-REAKTION	37
S _N 2-REAKTION	37
DEN MECHANISMUS BEEINFLUSSENDE FAKTOREN	37
<i>Molekülstruktur</i>	37
<i>Nucleophile und Basizität</i>	38
<i>Kolbe-Nitril-Synthese</i>	38
<i>Lösungsmittel</i>	39
<i>Abgangsgruppen</i>	39
STEREOCHEMISCHE KONSEQUENZEN VON S _N -REAKTIONEN	41
NACHBARGRUPPENEFFEKTE	41
PRÄPARATIVE S _N -REAKTION	42
<i>Finkelstein-Reaktion</i>	42
<i>Alkalische Hydrolyse von Halogenverbindungen</i>	42
<i>Halogenierung von Alkohol</i>	43
<i>Veresterung von Alkoholen</i>	43
<i>Williamson'sche Ethersynthese</i>	43
<i>Aminierung</i>	44

<i>Gabriel-Synthese</i>	44
<i>Kolbe-Nitril-Synthese</i>	45
<i>Sonstige Reaktionen</i>	45
ELIMINIERUNG UND UMLAGERUNG	46
DEFINITION	46
<i>Eliminierung</i>	46
<i>Umlagerung</i>	46
α-ELIMINIERUNG (1,1-ELIMINIERUNG)	46
γ-ELIMINIERUNG (1,3-ELIMINIERUNG)	46
β-ELIMINIERUNG (1,2-ELIMINIERUNG)	46
E ₁ -MECHANISMUS.....	46
E ₂ -MECHANISMUS.....	48
<i>Bredtsche Regel</i>	50
ELIMINIERUNGEN AM CYCLOHEXAN	50
E ₁ CB (CONJUGATE BASE)-MECHANISMUS	51
PRÄPARATIVE BEISPIELE FÜR ELIMINIERUNGEN	52
<i>Saure Dehydratisierung von Alkoholen (-H₂O)</i>	52
<i>Dehydrohalogenierung (-HHal)</i>	52
<i>Hoffmann-Eliminierung</i>	53
<i>Strukturaufklärung mit Hilfe der Hoffmann-Eliminierung</i>	53
PYROLYTISCHE CIS-ELIMINIERUNG	54
<i>Cope-Eliminierung (5-gliedriger Übergangszustand)</i>	54
<i>Esterpyrolyse (6-gliedrige Übergangszustände)</i>	55
UMLAGERUNGEN.....	55
<i>Wagner-Meerwein-Umlagerung</i>	55
<i>Pinakol-Pinakolon-Umlagerung</i>	56
ADDITIONEN	57
MARKOVNIKOV-PRODUKT	57
A _E -REAKTION	57
BROMIERUNG	58
BRCL-ADDITION	59
HYPOHALOGENIERUNG	59
H-BR-ADDITION	59
HYDRATISIERUNG	59
HYDROXYMERCURIERUNG	60
ANTI-MARKOVNIKOV-HYDRATISIERUNG	60
HYDROBORIERUNG.....	61
RADIKALISCHE ADDITION (A _R)	61
A _N -REAKTION	62
MICHAEL-SYSTEME	62
ELEKTROPHILE SUBSTITUTION AM AROMATEN	63
GRUNDSÄTZLICHES	63
RESONANZENERGIE	63
KRITERIEN FÜR AROMATIZITÄT	64
HÜCKEL-REGEL	64
BEISPIELE FÜR AROMATEN UND ANTIAROMATEN	64
<i>Aromaten (4n + 10 π - Elektronen)</i>	65
<i>Antiaromaten (4n π - Elektronen)</i>	65
HETEROAROMATEN	66

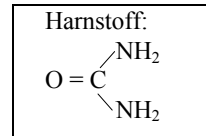
<i>π</i> - Elektronen - reich.....	66
<i>π</i> - Elektronen - arm.....	66
Induktiver Effekt.....	68
MESOMERIE	68
<i>Mesomerie am Aromaten</i>	68
<i>Mesomerer Effekt</i>	69
S _E -MECHANISMUS.....	69
NITRIERUNG, SULFONIERUNG, HALOGENIERUNG	70
<i>Halogenierung</i>	70
FRIEDEL-CRAFTS-REAKTION	71
<i>Friedel-Crafts-Alkylierung</i>	71
<i>Friedel-Crafts-Acylierung</i>	71
<i>Nitrierung</i>	72
<i>Sulfonierung</i>	72
ZWEITSUBSTITUTION.....	73
<i>o,p-dirigierende und aktivierende Substituenten (substitution 1. Ordnung)</i>	73
<i>Substitution 2. Ordnung</i>	74
STERISCHE/STATISTISCHE FAKTOREN BEI DER ZWEITSUBSTITUTION	75
DIAZOTIERUNG	76
REAKTIONEN VON DIAZONIUMSALZEN	77
<i>Sandmeyer-Reaktion (CuCl, CuCN, I₂)</i>	77
<i>Schiemann-Reaktion</i>	77
AZOKUPPLUNG UND FARBSTOFFTHEORIE.....	77
BEISPIEL FÜR FARBSTOFFHERSTELLUNG	78
<i>Naphtolorange</i>	78
FARBSTOFFTHEORIE	79
<i>Chromophore ("Farbträger")</i>	79
OXIDATION UND REDUKTION	80
OXIDATIONS- UND REDUKTIONSBEGRIFF	80
<i>Oxidation</i>	80
<i>Reduktion</i>	80
OXIDATIONSSTUFEN (FORMALE LADUNGEN) BEI ORGANISCHEN VERBINDUNGEN	80
OXIDATIONEN	81
<i>Oxidation von Alkoholen</i>	81
<i>Oxidation von Olefinen</i>	82
<i>Ozonolyse</i>	83
<i>Dehydrierungen</i>	84
<i>Chinone</i>	84
<i>Oxidation zu aromatischen Systemen</i>	84
OXIDATION VON KETONEN	85
<i>Bayer - Villinger - Oxidation</i>	85
<i>Cumol-Verfahren</i>	85
REDUKTIONEN.....	86
<i>zu gesättigten Systemen</i>	86
<i>Lindlar-Katalysator</i>	86
<i>Wolfram-Carabinos</i>	87
<i>Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen</i>	87
<i>Meerwein-Pondorf-Verley-Reduktion</i>	88
<i>zu ungesättigten Systemen</i>	88
<i>Fehling - Probe</i>	88
<i>Tollens - Probe</i>	89

CARBONYLCHEMIE	90
PRINZIP	90
REAKTIVITÄT VON CARBONYLVERBINDUNGEN.....	90
ELEKTROPHILER ANGRIF AM SAUERSTOFF	91
<i>Dimerisierung von Aceton</i>	91
NUCLEOPHILE SUBSTITUTION	91
<i>Veresterung</i>	92
<i>Esterverseifung</i>	92
LACTONE / LACTANE	93
REAKTIONEN VON SÄURECHLORIDEN UND ANHYDRIDEN	93
<i>Darstellung von Säurechloriden</i>	93
<i>Darstellung von Anhydriden</i>	94
WASSERENTZUG AUS CARBONSÄURE (INTERMOLEKULAR).....	94
NUCLEOPHILE SUBSTITUTION MIT CARBANIONEN.....	94
BEISPIELE FÜR NUCLEOPHILE SUBSTITUTION MIT CARBANIONEN	95
<i>Esterkondensation</i>	95
NUCLEOPHILE ADDITIONEN AN DIE C - O - DOPPELBINDUNG.....	96
<i>Hydratisierung</i>	97
<i>Acetale / Ketale</i>	97
<i>Dirole als Schutzgruppen für Ketone / Aldehyde</i>	97
<i>analog zu Diolen : Dithiole</i>	97
<i>Umsetzung mit Stickstoffgruppen</i>	97
<i>Beckmann-Umlagerung</i>	99
<i>Phenolsynthese nach Hook</i>	100
<i>Baeyer-Willinger-Oxidation</i>	100
<i>Bisulfit-Addukte</i>	101
<i>Strecker-Synthese</i>	101
<i>Acetylid-Addition</i>	101
<i>Aldol-Addition (-Kondensation)</i>	102
<i>Cannizarro-Reaktion</i>	103
<i>Perkin-Reaktion</i>	104
KNOEVENAGEL-REAKTION / STOBBE-KONDENSATION	104
<i>Stobbe-Kondensation</i>	104
<i>Knoevenagel-Reaktion</i>	104
<i>Michael-Addition</i>	106
<i>Robinson-Anellierung</i>	106
<i>Mannich-Reaktion (Aminomethylierung)</i>	107
<i>Wittig-Reaktion</i>	108
<i>Grignard-Reaktion</i>	108
<i>Reformatsky-Reaktion</i>	111
RETROSYNTHETISCHE ANALYSE	112
FGI (TRENNUNG VON FUNKTIONELLEN GRUPPEN)	113
INDEX	114

Grundlagen

Definition/Ursprung der organischen Chemie

1828 Wöhler (Harnstoffsynthese) OC : Synthese auf Erdölbasis
 Chemie des Kohlenstoffs und seine Verbindungen mit H, O, N, S, P, As,
 Halogenen
 Bindeglied zwischen AC und OC : Metallorganik

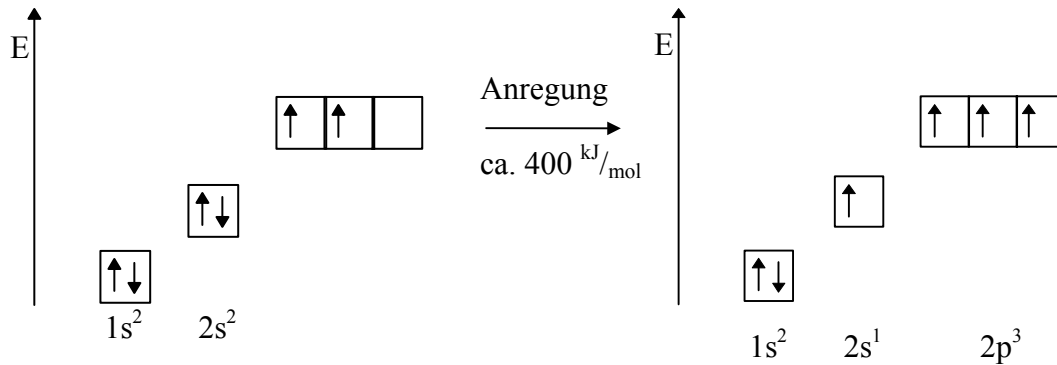


Fähigkeit von C, Bindungen einzugehen

Elektronenkonfiguration C : $1s^2 2s^2 2p^2$

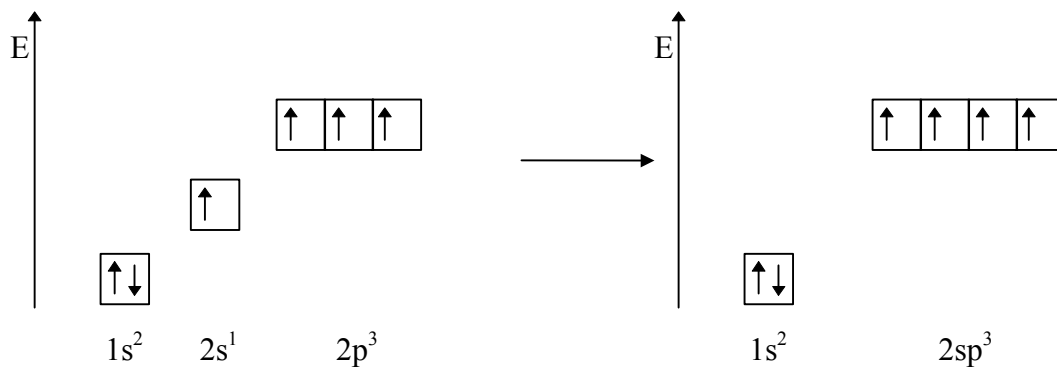
!! C dürfte nur zweibindig sein !!

Praxis : C ist vierbindig

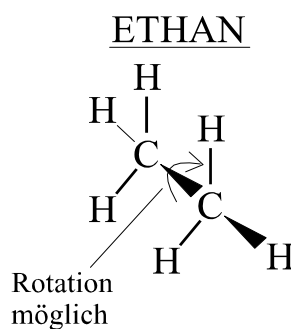
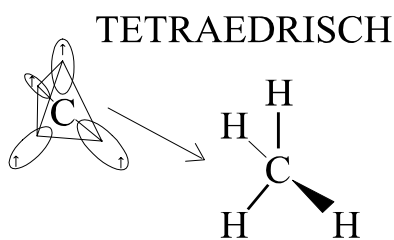


Praxis : 4 gleichwertige Bindungen an C

Hybridisierung (Pauling)



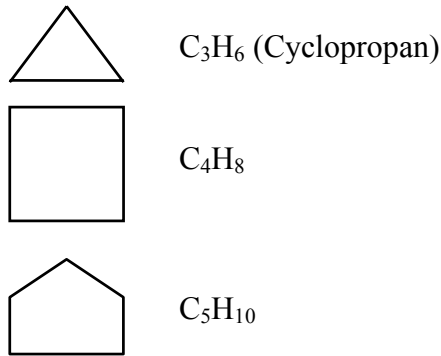
4 Hybridorbitale



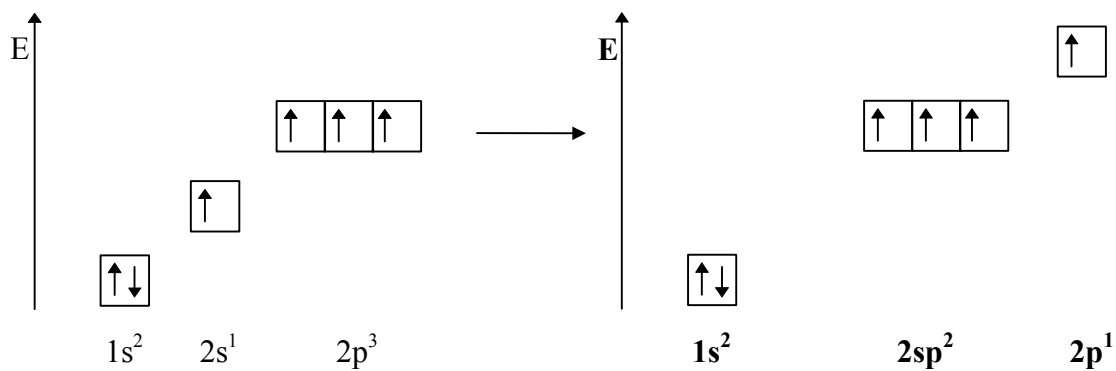
C - C - Bindung
 Länge : 1,53 Å
 Bindungsenergie $E_N = 347 \text{ kJ/mol} = 85 \text{ kcal/mol}$
 Bindungswinkel : 109°

Gesättigte Kohlenwasserstoffe

offenkettige : CH₄ (Methan) ; C₂H₆ (Ethan)
 ringförmige :

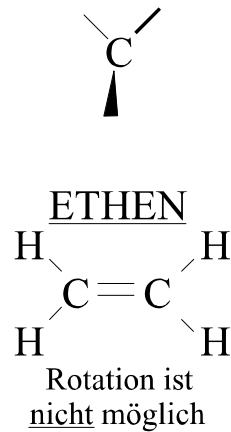
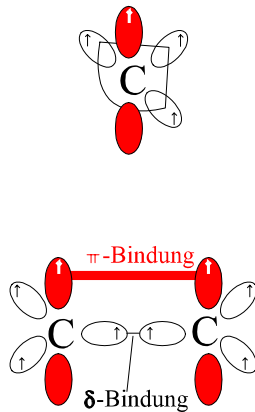


sp²-Hybridisierung



Geometrie : trigonal - planar

δ-Bindung π-Bindung

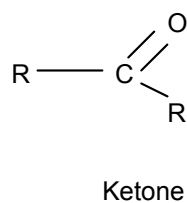
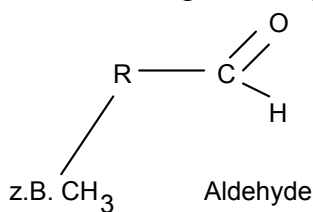


C = C - Bindung :
Bindungslänge : 1,34 Å
E_B = 668 K^J/mol = 163 kcal/mol
Bindungswinkel : 120°

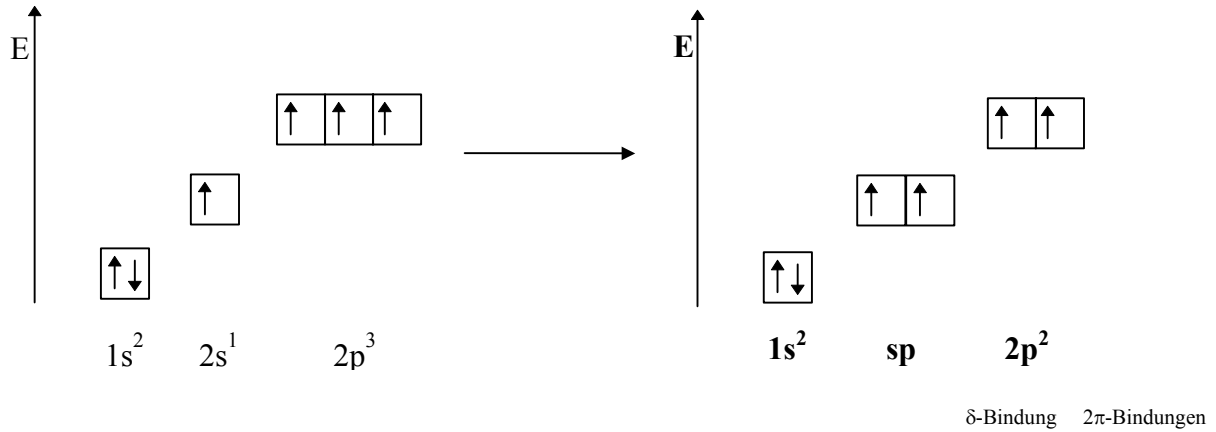
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

offenkettig : Ethen (C₂H₄)

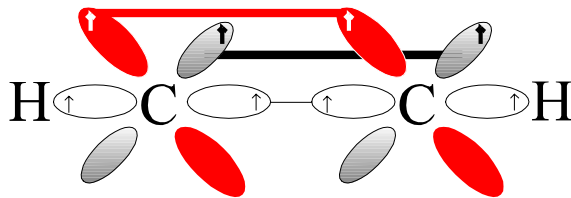
ringförmig : demnächst



sp-Hybridisierung

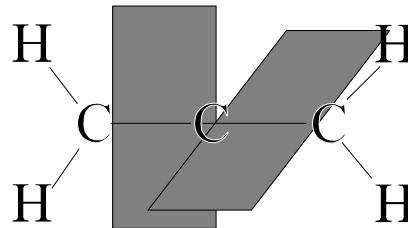
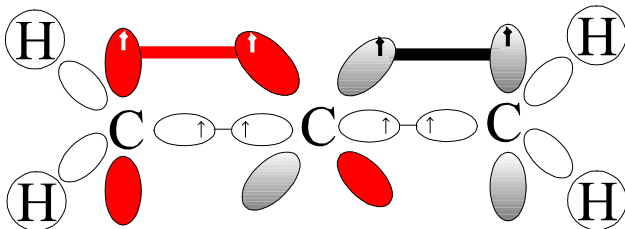


Geometrie : linear (diagonal)



C≡C - Bindung
 Bindungslänge : 1,20 Å
 $E_B = 810 \text{ kJ/mol} = 200 \text{ kcal/mol}$

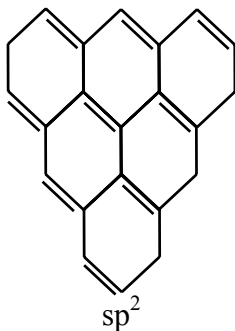
Beispiele : Alkine HC≡CH (Ethin/Acetylen)
 Nitrile R-C≡N
 Allen H₂C=C=CH₂
 sp^2 sp sp^2



Allotrope Kohlenstoffmodifikationen

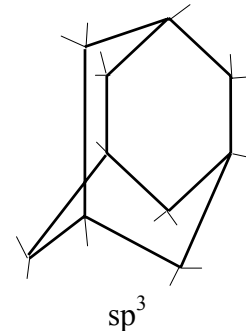
GRAPHIT

- stabil
- Schichtstruktur



DIAMANT

- thermodynamisch instabil
- C tetraedrisch umgeben



ca. 2 kJ/mol

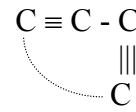
BUCKMINSTER-FULLERENE

Aufbau - Prinzipien

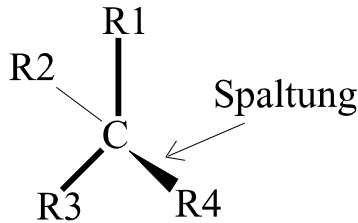
- 1) Euler-Prinzip
- 12 Fünfringe
- n Sechsringe
- 2) Regel der isolierten Fünfecke
- Zwei Fünfecke haben keine gemeinsame Kante
- kleinstes BF : C₆₀

CYCLO [N] KOHLENSTOFFE

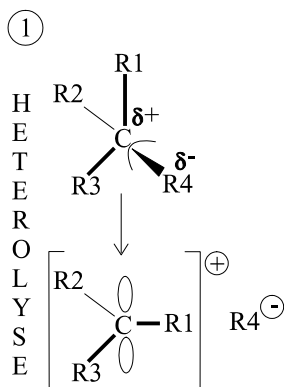
ringförmige Polyine
 kleinstes beobachtetes : C₁₈



Geometrie reaktiver Zwischenstufen

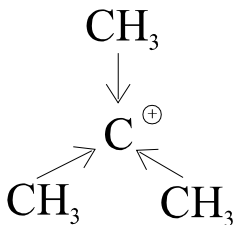


Polarisierung

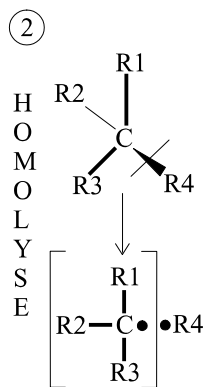


Carbeniumion
 (Carbokation)
 sp² (trigonal planar)
 kurzlebig

Stabilisierung durch alle Effekte, die Elektronen liefern
 ' +I ' (induktive) oder ' +M ' (mesomere) - Effekte

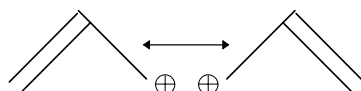


' +I ' - Effekt



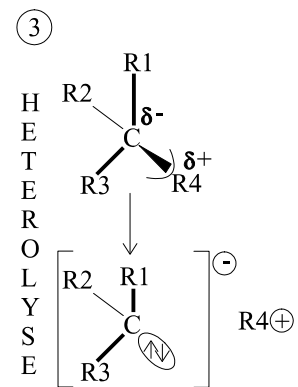
Radikal

Geometrie und Hybridisierung
 nicht geklärt



' +M ' - Effekt

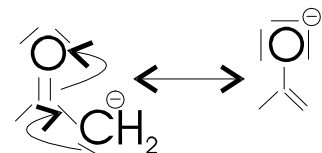
Stabilität: tertiäre > sekundäre > primäre
 CH₃⁺, CH₃-CH₂⁺ äußerst instabil



Carbanion

sp³ (tetraedrisch)

alle Effekte, die Elektronen entfernen (' -I ', ' -M ')



mesomer!

Stabilität:
 primär > sekundär > tertiär








Stoffklassen und funktionelle Gruppen

Stoffklassen (Stammsystem)

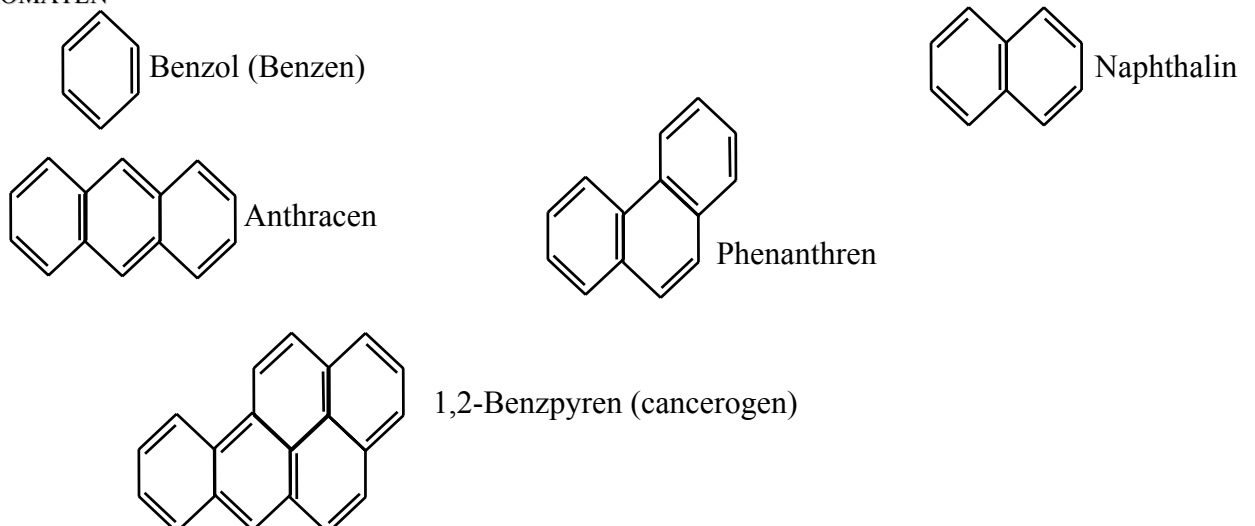
ALIPHATEN (OFFENKETTIGE VERBINDUNGEN)

<u>Alkane</u>	CH ₄ CH ₃ -CH ₃ CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	Methan Ethan Propan	C ₂ H ₆ C ₃ H ₈
	C_nH_{2n+2}	gesättigte Alkane	(Butane, Pentane, Hexane...)
<u>Alkene</u>	CH ₂ =CH ₂ CH ₂ -CH=CH ₂	Ethen Propen	Butene, Pentene, Hexene... (Geich : “Das kann man machen, bis der Arzt kommt!”)
<u>Alkine</u>	CH≡CH CH ₃ -C≡CH	Ethin Propin	Butine, Pentine, Hexine...
<u>Allene</u>	CH ₂ =C=CH ₂	(unwichtig)	

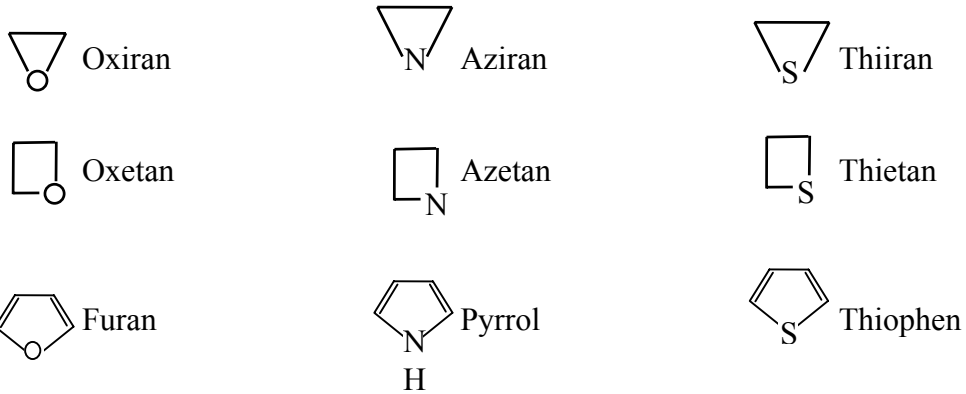
ALICYCLEN (RINGFÖRMIGE VERBINDUNGEN AUS C-ATOMEN)

<u>Cycloalkane</u>		Cyclopropan
		Cyclobutan
<u>Cycloalkene</u>		Cyclopropen
		Cyclobuten
		Cyclobutadien
		Cyclopenten
		Cyclopentadien

AROMATEN



HETEROCYCLLEN (RINGFÖRMIGE VERBINDUNGEN AUS C, N, O, S, AS)



Funktionelle Gruppen

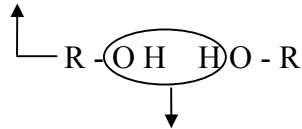
R-OH Alkanol (Alkohol)

CH₄ (Methan) → CH₃-OH (Methanol)

R-SH Thiol

CH₄ (Methan) → CH₃-SH (Methanthiol)

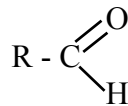
R-O-R Ether



R-O-R

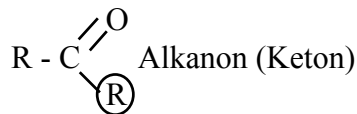
Bsp.: CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃ Diethylether

R-S-R Thioether

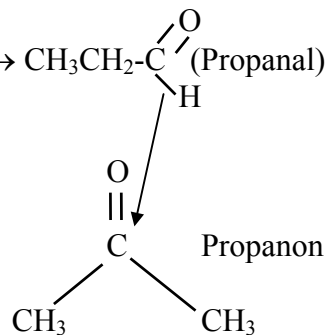


Alkanal (Aldehyd)

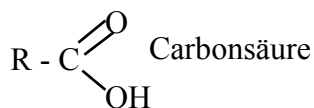
Bsp.: CH₃-CH₂-CH₃ (Propan) → CH₃CH₂-C₂H₅ (Propanal)



Alkanon (Keton)



Propanon

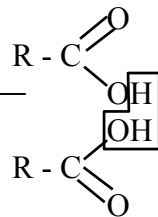
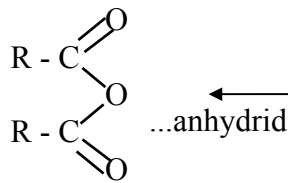
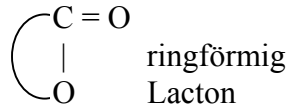
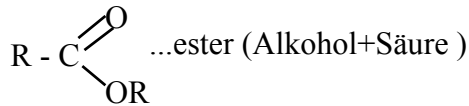
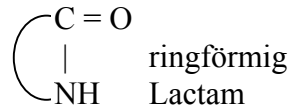
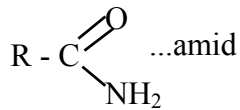
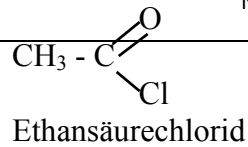
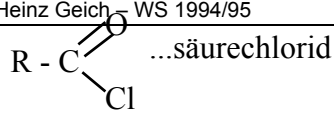


Carbonsäure

Bsp.: CH₃-CH₂-COOH
 CH₃-COOH

Propansäure

Ethansäure (Essigsäure)



R-NH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N	Amine
R-NH-NH ₂	Hydrazine
NH ₂ -NH ₂	Hydrazin (Stammverbindung)
R-Hal	Halogenide
R-CN	Nitrile / -cyanide

Nomenklatur organisch-chemischer Verbindungen

Probleme : mehrere Nomenklatorsysteme / Trivialnamen / Ausnahmen

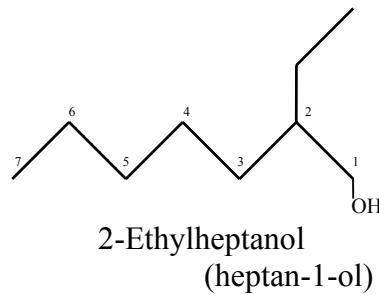
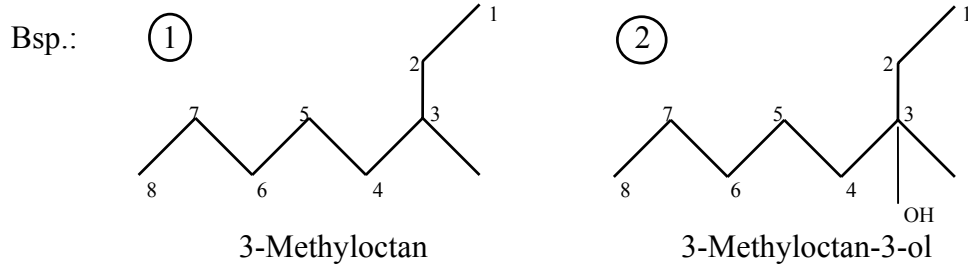
IUPAC

- 1) Stammsystem suchen (längste Kette oder Ringsystem), die die wichtigste funktionelle Gruppe trägt (Bezeichnung wird meist angehängt).

Rangfolge der funktionellen Gruppen nach abnehmender Priorität :

1. Carbonsäuren
2. Carbonsäurederivate
3. Nitrile
4. Aldehyde
5. Ketone
6. Alkohole
7. Amine
8. Halogene
9. Doppelbindung
10. Alkylreste

2) Möglichst kleine Nummern für die ranghöchste Gruppe

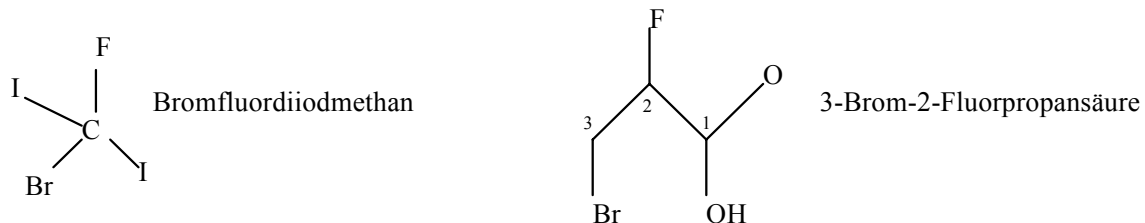


- 3) Möglichst kleine Nummern für restliche Substituenten
 Gleiche Substituenten mit Präfix Di-, Tri-, Tetra- ...



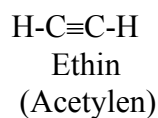
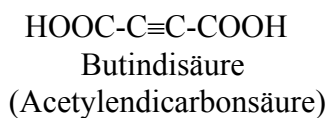
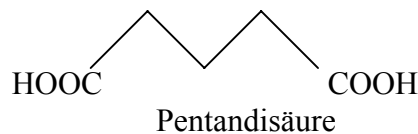
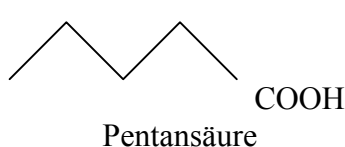
- 4) Möglichst kleine Nummern für Doppelbindungen

- 5) Bezeichnungen der Substituenten in alphabetischer Reihenfolge;
 wird durch Präfix nicht beeinflusst
 Bsp.:

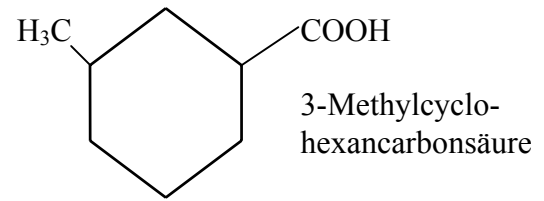
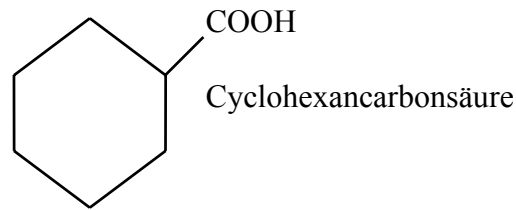


Funktionelle Gruppen, die nur als Nachsilbe verwendet werden

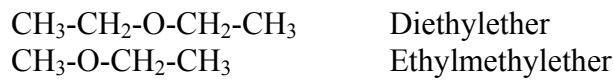
COOH UND DERIVATE
 nur bei einfachen (Mono-, Dicarbonsäuren) wird das Stammsystem der COOH-Gruppe dem Stammsystem zugerechnet (...säure)



MEHRFACHE UND CYCLISCHE SÄUREN : ...CARBONSÄUREN

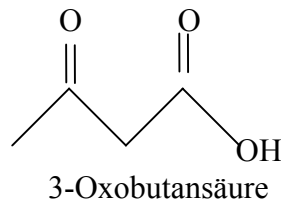
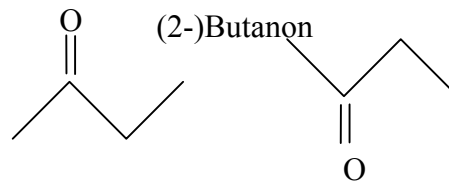
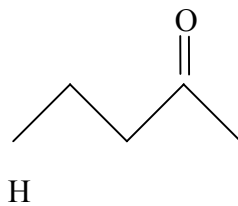


Bezeichnung der beiden Hälften, die durch O miteinander verbunden sind



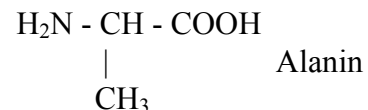
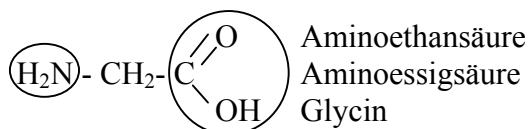
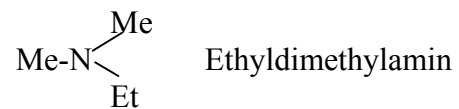
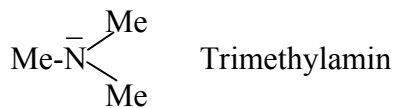
Funktionelle Gruppen, die als Vor- und Nachsilbe auftreten können

KETONE / ALDEHYDE
 ...on/...al bzw. Oxo...

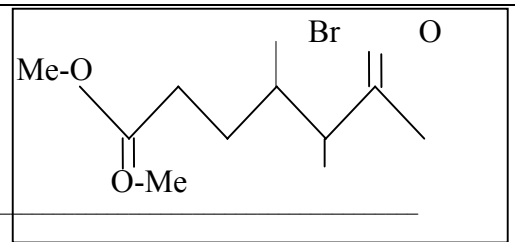


ALKOHOLE
 ...ol bzw. Hydroxy...

AMINE
 ...amin bzw. Amino...

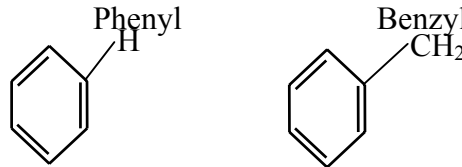


CYANIDE
...cyanid/...nitril bzw. Cyano.. .
Nitrile R-CN



Funktionelle Gruppen, die nur als Vorsilbe auftreten

- Halogene: Brom... Chlor... Fluor... Iod...
- NO₂: Nitro...
- NO: Nitroso...
- Alkyl: Ethyl..., methyl..., propyl...
- Aryl :



Isomerie

Es existieren Verbindungen gleicher Summenformel,
aber unterschiedlicher physikalischer und ggfs. chemischer Eigenschaften

Konstitutionsisomerie (Verknüpfung von Atomen → Gerüst)

Bsp.: Butan C₄H₁₀ CH₃-CH₂CH₂-CH₃ n(ormal)-Butan
Pentan : 3 Isomere CH₃-CH²-CH¹-CH₃
Hexan : 5 Isomere | i(so)-Butan
Me/Et/Prop : keine Isomerie 3 CH₃ (2-Methylpropan)
(sog. "Kettenisomerie")

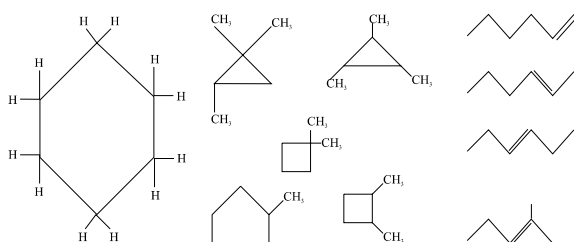
DOPPELBINDUNG ODER RING

$$\text{Doppelbindungsäquivalente DBÄ} = \frac{2 + \sum n_i(v_i-2)}{2}$$

i=Element n=Anzahl der Atome des Elements i v_i=formale Valenz des Elements i
v_C=4 v_H=1 v_O=2 v_N=3

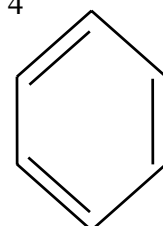
Bsp.: C₆H₁₂ $\frac{2 + (6 * (2) + 12 * (-1))}{2} = 1$ Ring oder Doppelbindung

einige Möglichkeiten:



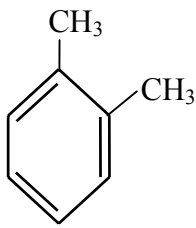
C₆H₆ (Benzol) : DBÄ = 4

⇒ 217 Möglichkeiten

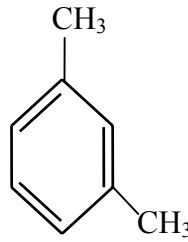


STELLUNGSISOMERIE

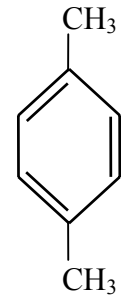
Beispiel : Xylol



1,2-Dimethylbenzol
ortho

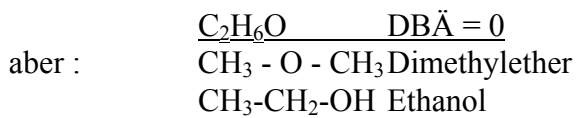


1,3-Dimethylbenzol
meta



1,4-Dimethylbenzol
para

FUNKTIONELLE ISOMERIE



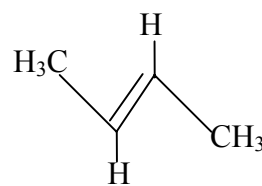
d.h. Moleküle mit gleicher Summenformel können unterschiedliche Funktionalitäten (Eigenschaften) besitzen

Konfigurationsisomerie

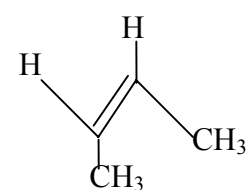
Während bei der Konstitutionsisomerie Moleküle unterschiedlich zusammengesetzt sein können, betrachtet man bei der Konfigurationsisomerie die räumliche Anordnung von Substituenten bei gegebener Konstitution.

GEOMETRISCHE ISOMERIE

Buten : 2 Konstitutionsisomere



trans-2-Buten
E -2-Buten
(entgegen)



cis-2-Buten
Z -2-Buten
(zusammen)

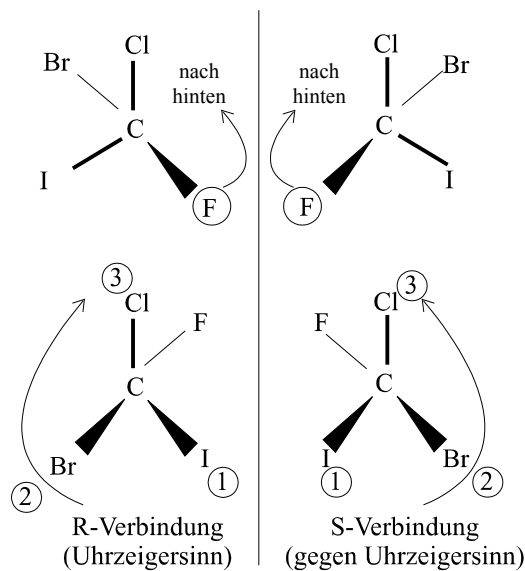
ABSOLUTE KONFIGURATION

System zur Klassifizierung chiraler Verbindungen ohne Meßinstrumente

Cahn, Ingold, Prelog (CIP-System)

R, S - Nomenklatur

Systematik : Substituenten am chiralen C-Atom werden nach ihrer Ordnungszahl geordnet. Die niedrigste Priorität kommt nach hinten (hinter die Papierebene). Die anderen drei werden von höchster nach niedrigster Priorität sortiert.

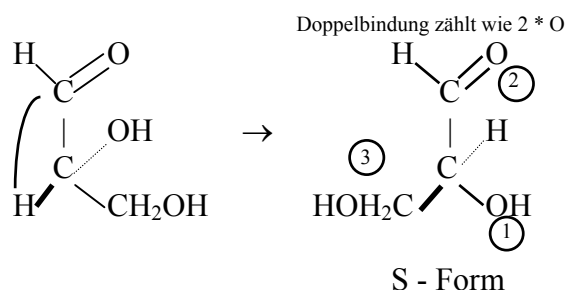


Fazit : Konfigurationsisomerie ist die räumliche Anordnung von Substituenten

sp^2 (Olefine)	E / Z	(cis / trans)
sp^3	R / S	R = rectus (richtig, rechts) S = sinister (verkehrt, links)

bei gleicher 1. Sphäre (z.B. C-Atome) wird die 2. Sphäre betrachtet

Beispiel : Glycinaldehyd

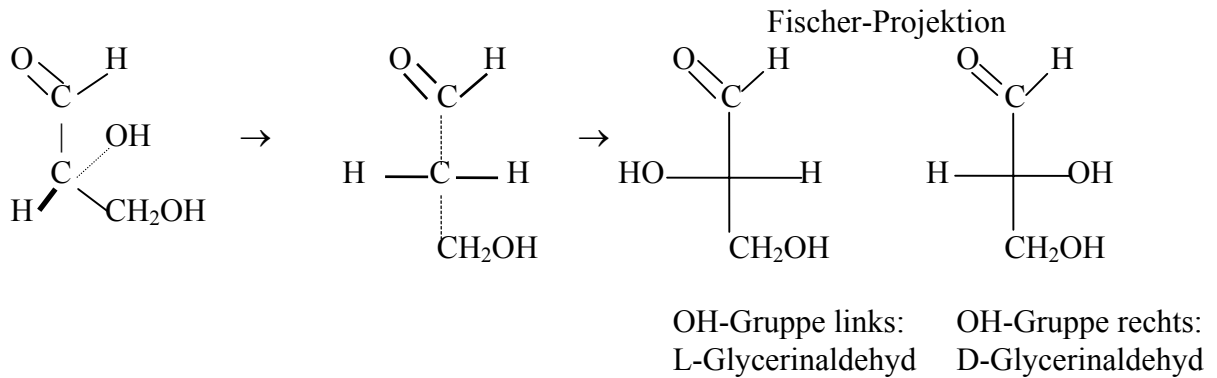


Bei Doppelbindungen wird das doppelt gebundene Atom auch doppelt gezählt!

Weitere Möglichkeiten zur Darstellung optisch aktiver Moleküle

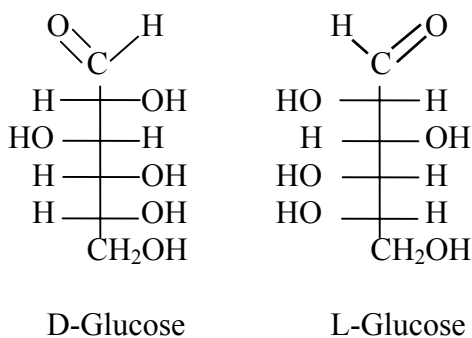
FISCHER-PROJEKTION

- Regeln:
- längste Kohlenstoffkette steht senkrecht
 - C-Atom mit höchster Oxidationsstufe steht oben
 - senkrechte Kette zeigt nach hinten, waagerechte Substituenten nach vorne

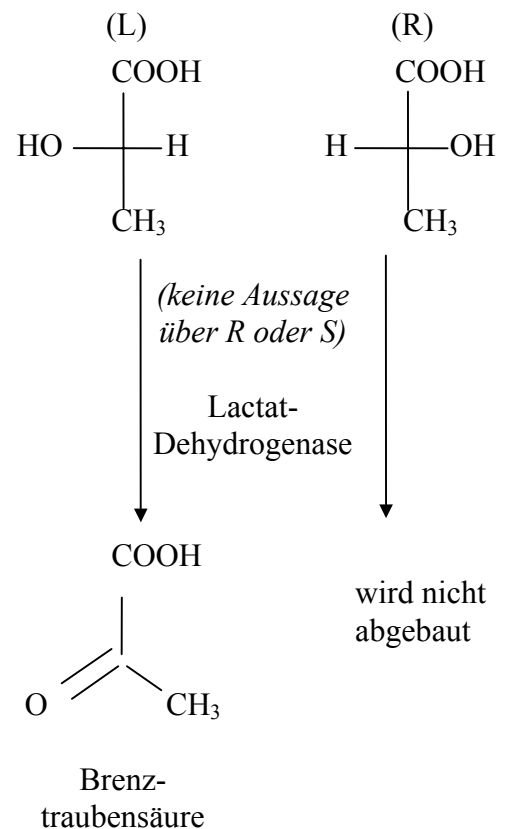


wichtig für Zuckerchemie : OH-Gruppe am letzten optisch aktiven C-Atom in der Fischer-Projektion (nach rechts : D / nach links : L)

Beispiel : Glucose



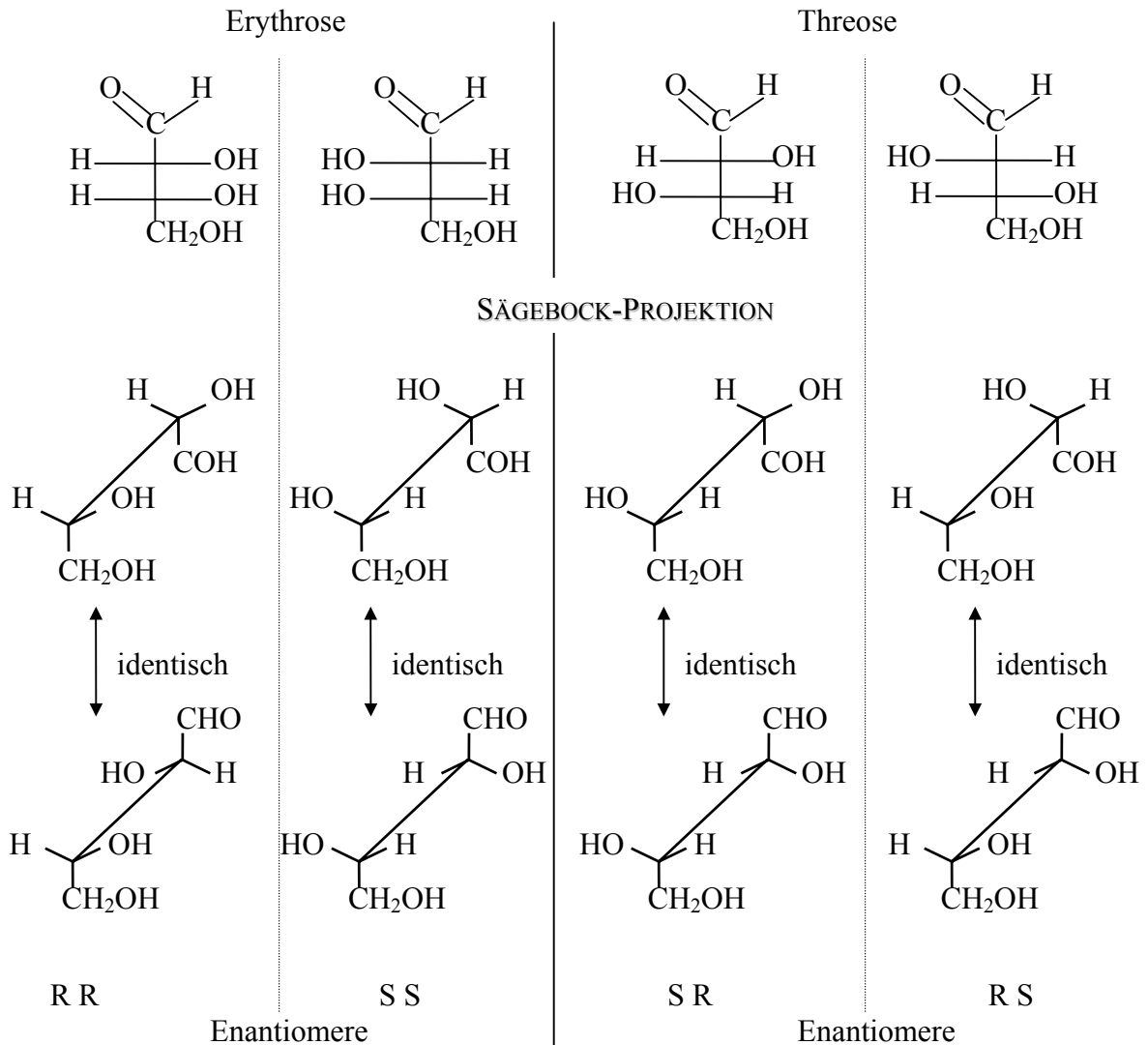
Milchsäure



Verbindungen mit mehreren ('n') C-Atomen

→ es existieren 2^n (Konfigurations)isomere (z.B. $n_{\text{Glucose}} = 4 \rightarrow 2^4 = 16$)

Beispiel : Erythrose / Threose (2 unterschiedliche asymmetrische Zentren)

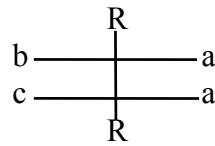


aber: RR- und SR-Form sind zwar stereoisomer, aber nicht wie Bild und Spiegelbild (Enantiomer)

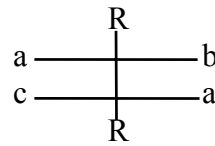
Stereoisomere Verbindungen, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, bezeichnet man als Diastereomere

Kennzeichnung durch e / t - Nomenklatur

allgemein : 2 gleiche Substituenten an benachbarten asymmetrischen C-Atomen



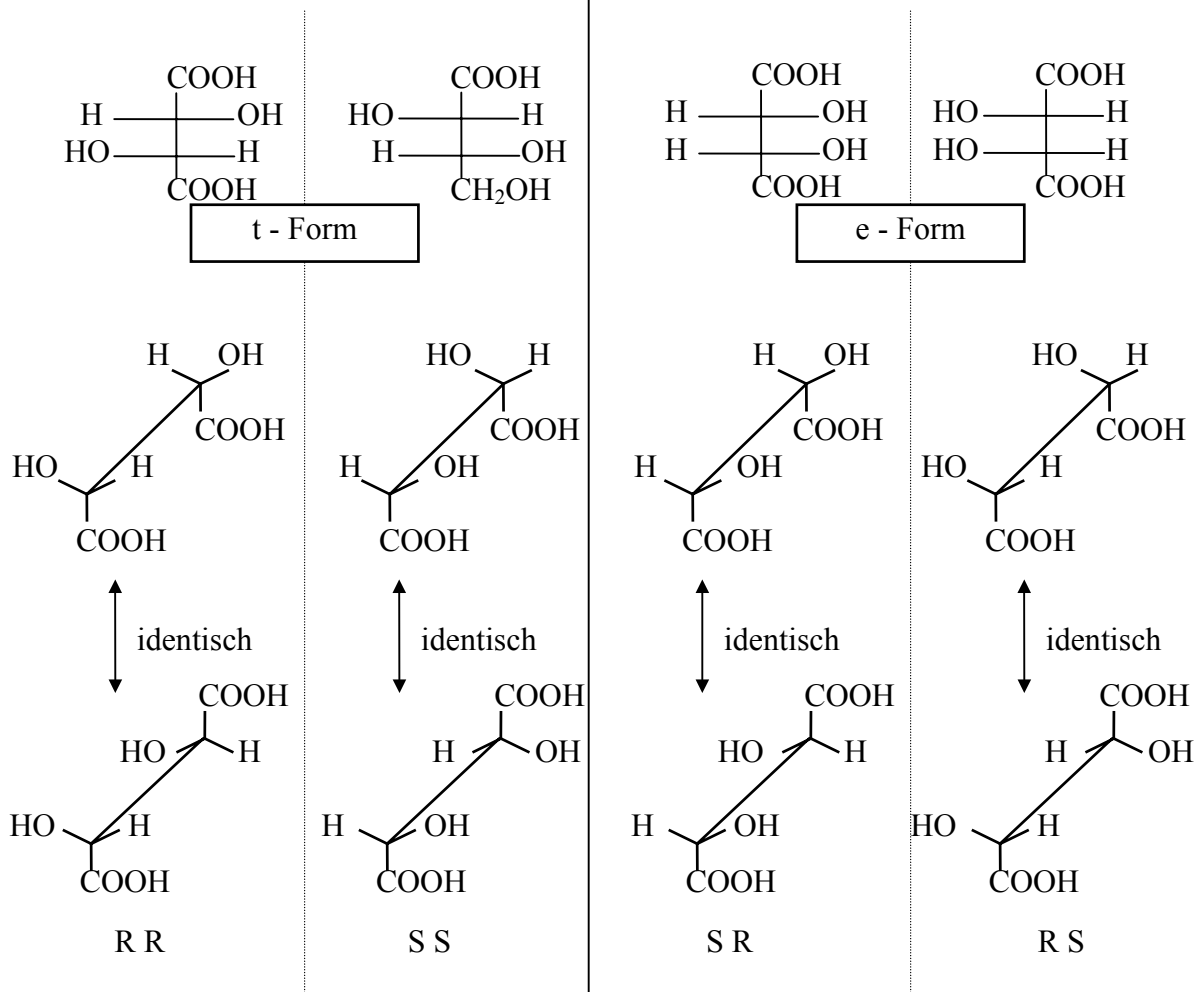
e(rythro)-Form



t(hreo)-Form

Zwei gleiche asymmetrische Zentren

Beispiel : Weinsäure



Enantiomerenpaar
 1:1-Gemisch von RR- und SS-Weinsäure
 (Racemat) : 'Traubensäure'

RR-Form : 'Weinstein' (KH-Tatrat)

SS-Form : Bauhind (Zentralafrika)

läßt sich in der Fischer-Projektion eine Ebene durch das Molekül legen, so bezeichnet man diese Form als meso-Form (optisch inaktiv)

Bei Reaktionen an einem chiralen C-Atom kann

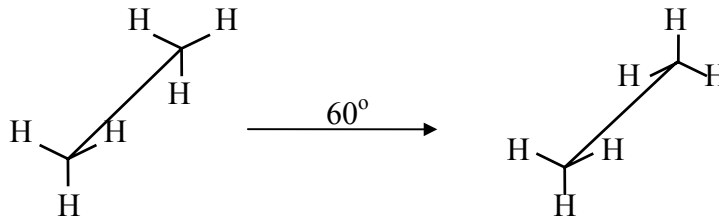
a) der Erhalt der Konfiguration ($R \rightarrow R, S \rightarrow S$) = 'Retention'
 oder

b) eine Umkehr der Konfiguration ($R \rightarrow S, S \rightarrow R$) = 'Inversion'
 eintreten.

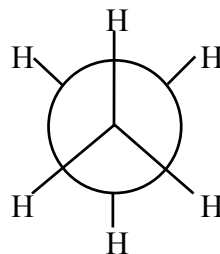
Konformationsisomerie

Isomere mit fester Konstitution und Konfiguration, die sich lediglich durch Drehung um eine Einfachbindung unterscheiden, bezeichnet man als Konformationsisomere.

a) Ethan C_2H_6

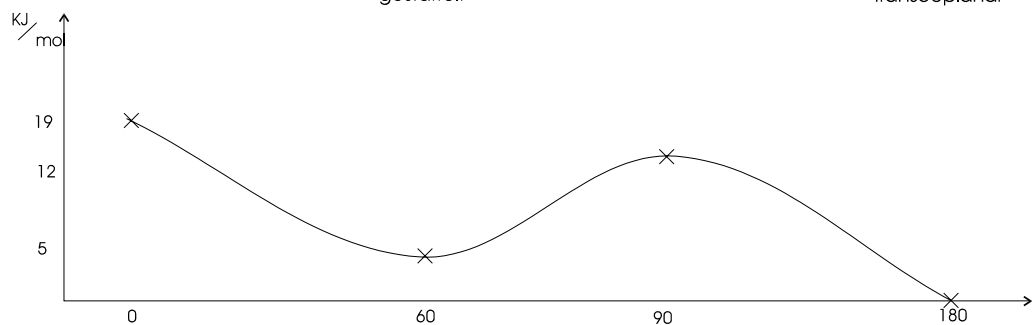
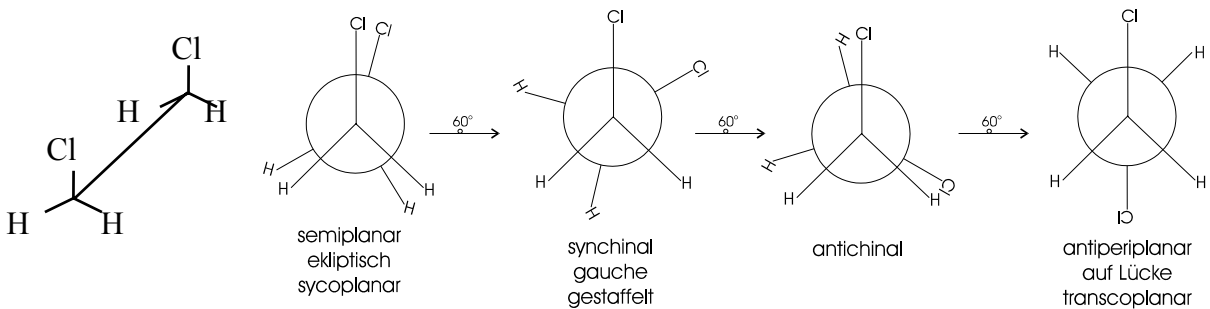


NEWMAN-PROJEKTION

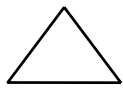


Bei Einführung von Substituenten entstehen energetische Unterschiede zwischen den Konformationsisomeren (Konformeren).

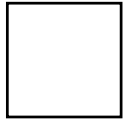
b) 1,2-Dichlorethan



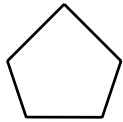
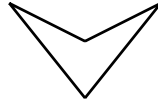
Konformation und Konstitution an Alicyclen



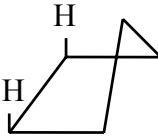
Cyclopropan notwendigerweise eben, aber: Bananenbindung (101° statt 109°)
 (gerade Bindung wäre 60°)



Cyclobutan



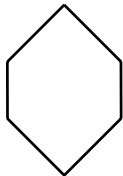
Cyclopentan



envelope-Form

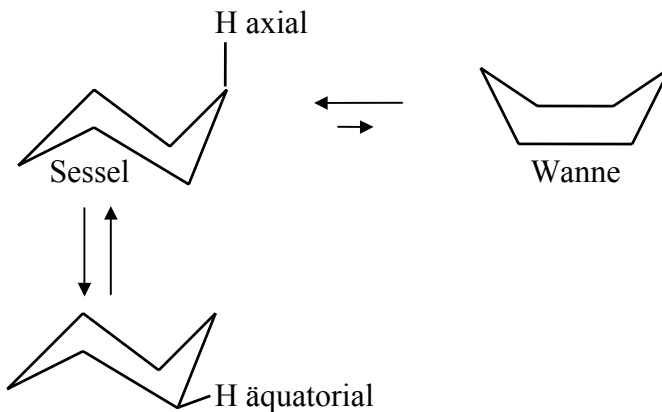
Konformative 'Pitzer'-Spannung
 syncoplanare Anordnung der H-Atome

Baeyer-Spannung
 (Spannung durch Deformation
 des Bindungswinkels)



Cyclohexan

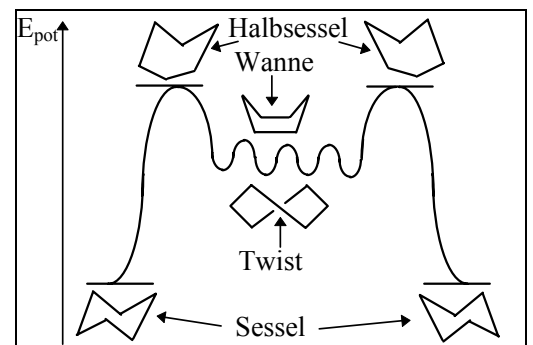
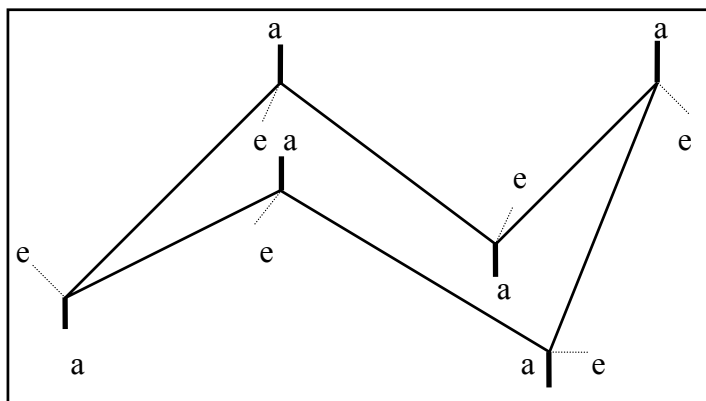
2 Konformere mit Tetraedercharakter



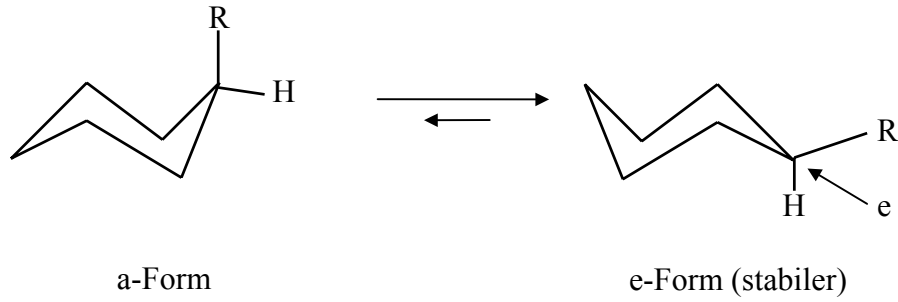
Wanne ist instabiler
 wegen konformativer
 Wechselwirkungen von
 C-Atomen

Im Sessel völlig auf
 Lücke; 2 "Sorten" H-
 Atome

Ringinversion =
 Umkehrung :
 a → e
 e → a

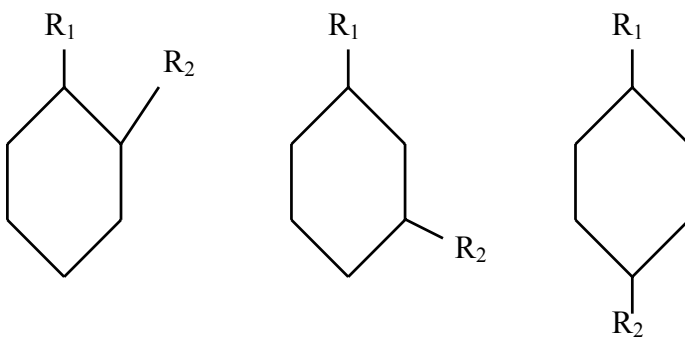


Einführen von Substituenten, um a- und e-Form zu unterscheiden

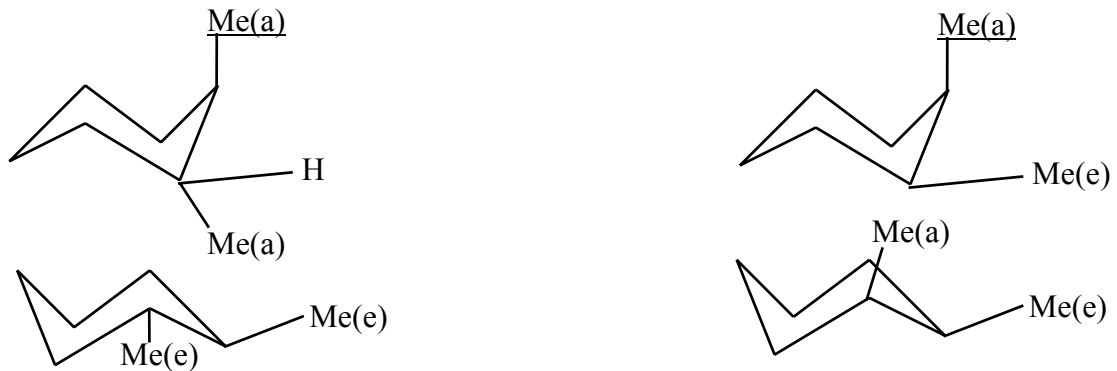


Komplizierte Isomerie bei mehrfach substituierten Cyclohexanen

z.B. Disubstitution : 3 Konstitutionsisomere

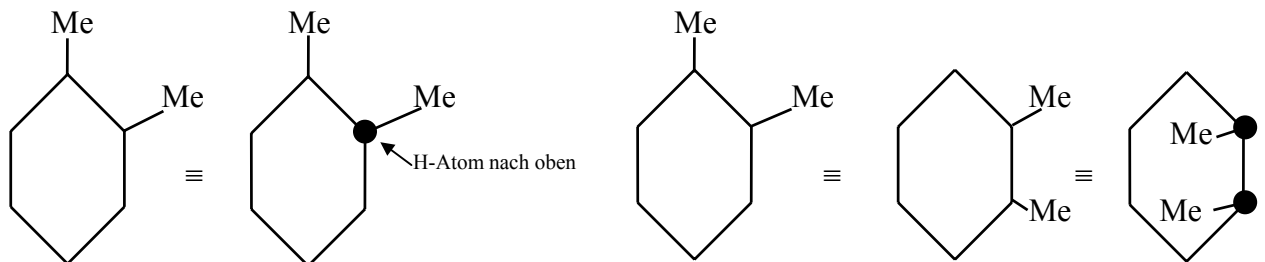


Beispiel: 1,2 Dimethylcyclohexan



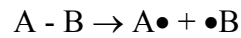
Substituenten auf unterschiedlichen
 Seiten des Rings : trans

Substituenten auf gleichen
 Seiten des Rings : cis



Radikalreaktionen

Homolyse von Bindungen führt zu Radikalen



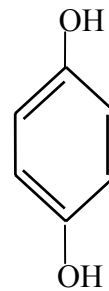
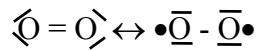
RADIKALE IN DER AC



RADIKALE IN DER OC

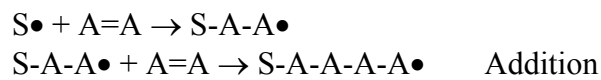
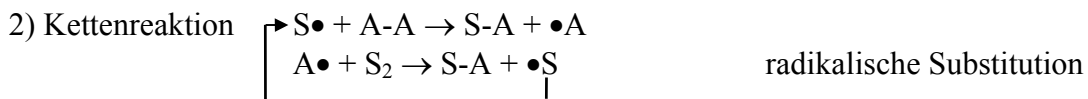
Sehr reaktive Spezies, kurzlebig : Durchführung von Radikalreaktionen in Lösung oder Gasphasen

Zerstörung von Radikalen durch Radikalfänger : NO , O₂



Hydrochinon
(kein Radikal)

Radikalkettenreaktion



z.B. für Polymere A=A : CH₂=CH₂

Ethen, Ethylen → Polyethylen (PE)

Propen, Propylen → Polypropylen (PP)

Polystyrol (PS)

Polyvinylchlorid (PVC)

aus Cl - CH = CH₂ (Vinylchlorid)

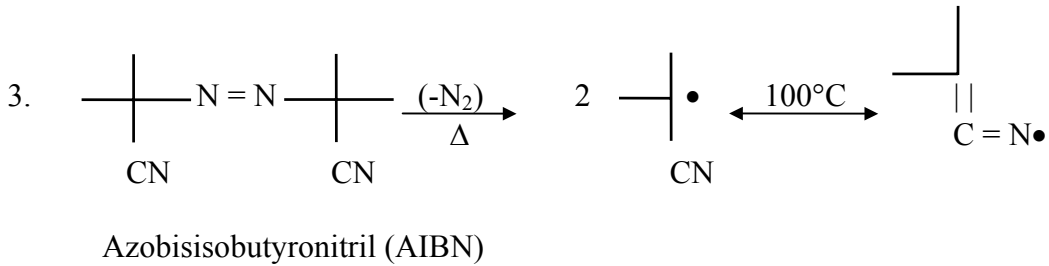
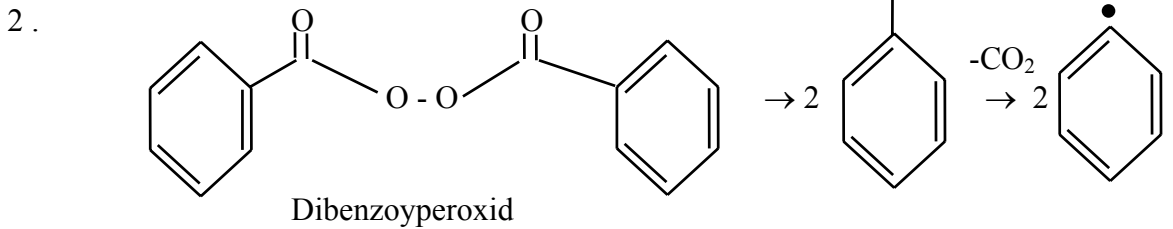
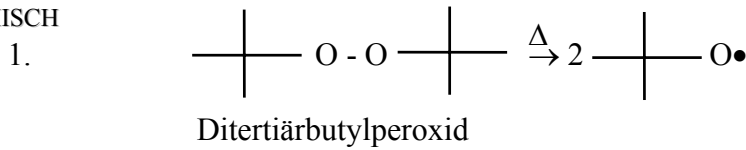
3) Kettenabbruch Reaktion zweier Radikale



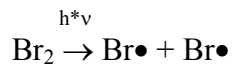
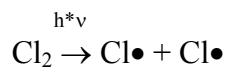
zu 1) u.U. sind nur kleine Starterkonzentrationen notwendig, da sich die Kettenreaktion anschließend selbst am Leben erhält. Starter bilden thermisch, photochemisch und metallkatalytisch Radikale.

Radikalbildung

THERMISCH

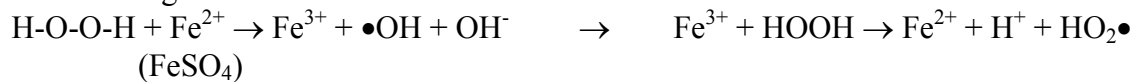


PHOTOLYTISCH



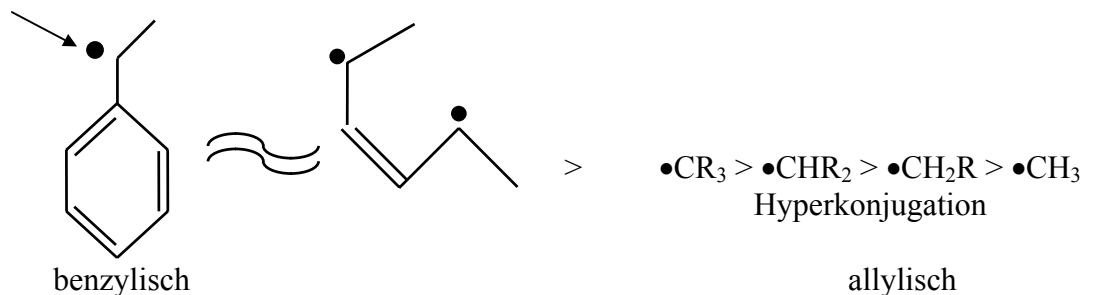
METALLKATALYTISCH

Fenton'sche Lösung:

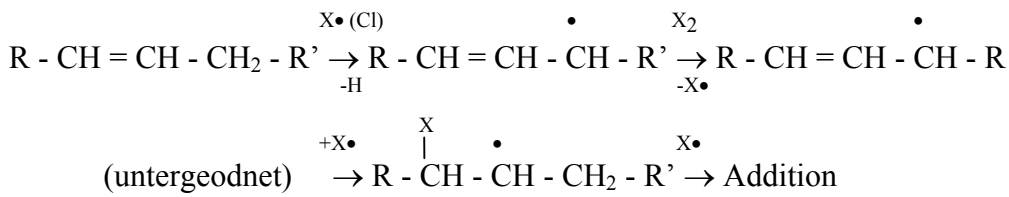


zu 2) Kettenreaktion

Stabilität von Radikalen / Bildungstendenz



Angriffe an Olefine erfolgen bevorzugt in benzyllischer / allyllischer Stellung ; untergeordnet kann allerdings auch ein direkter Angriff an die Doppelbindung erfolgen



Wichtige Radikalreaktionen

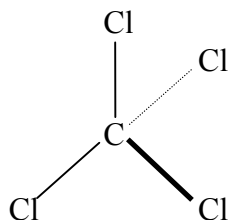
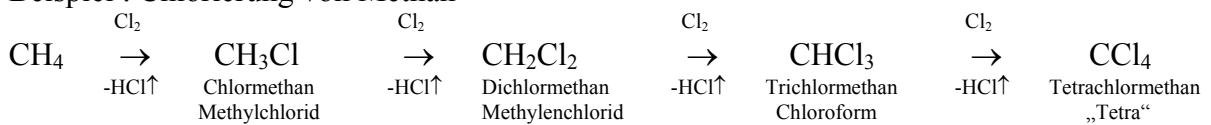
CHLORIERUNG / BROMIERUNG

- Cl• sehr reaktiv, wenig selektiv
- Br• weniger reaktiv, selektiver

<u>Start</u>	$\text{X}_2 \rightarrow 2\text{X}\cdot$	
<u>Kette</u>	$\text{X}\cdot + \text{R-H} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HX}\uparrow$	
	$\text{R}\cdot + \text{X}_2 \rightarrow \text{R-X} + \text{X}\cdot$	
<u>Abbruch</u>	$\text{X}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-X}$	erwünscht!
	$2\text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$	wenig erwünscht
	$\text{X}\cdot + \text{X}\cdot \rightarrow \text{X}_2$	Edukt wird zurückgebildet

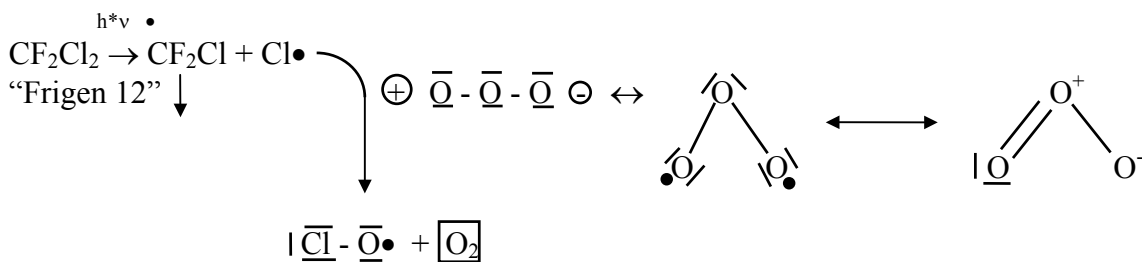
Bei mehreren H-Atomen ist Mehrfachsubstitution möglich

Beispiel : Chlorierung von Methan

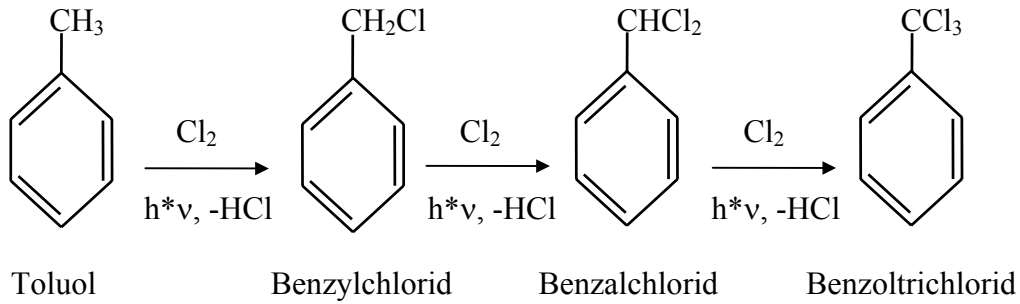


T+ „sehr giftig“
MAK - Wert : 65 mg/m³

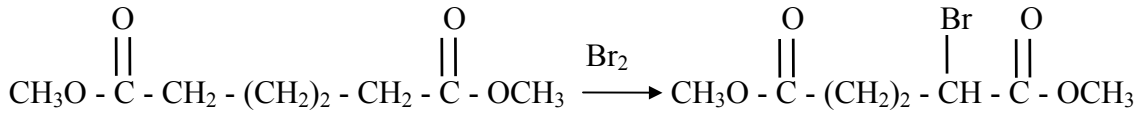
EDUKTE FÜR CFKW-PRODUKTION



ANALOG ZU METHAN : TOLUOL

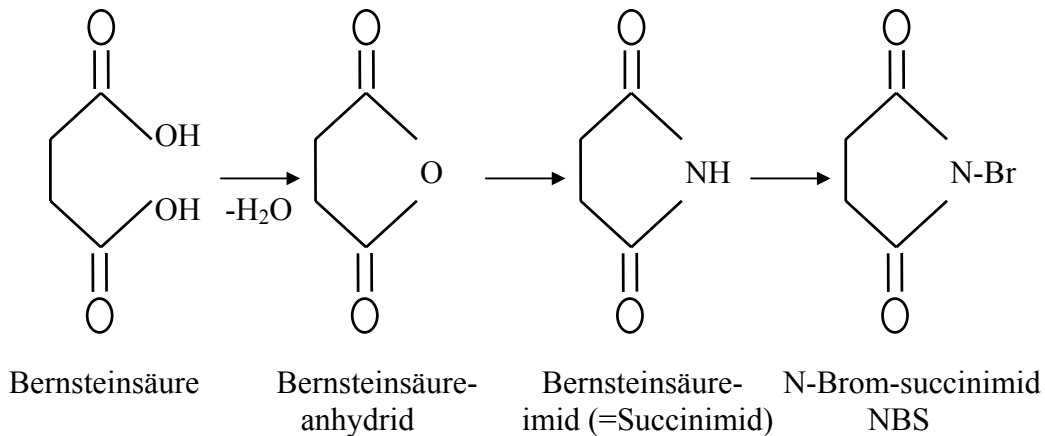


UMSETZUNG MIT BR₂

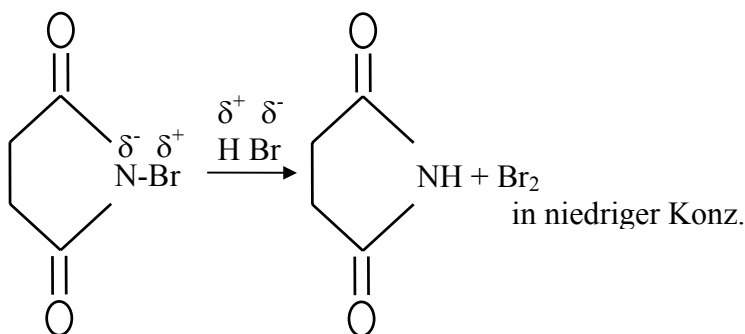


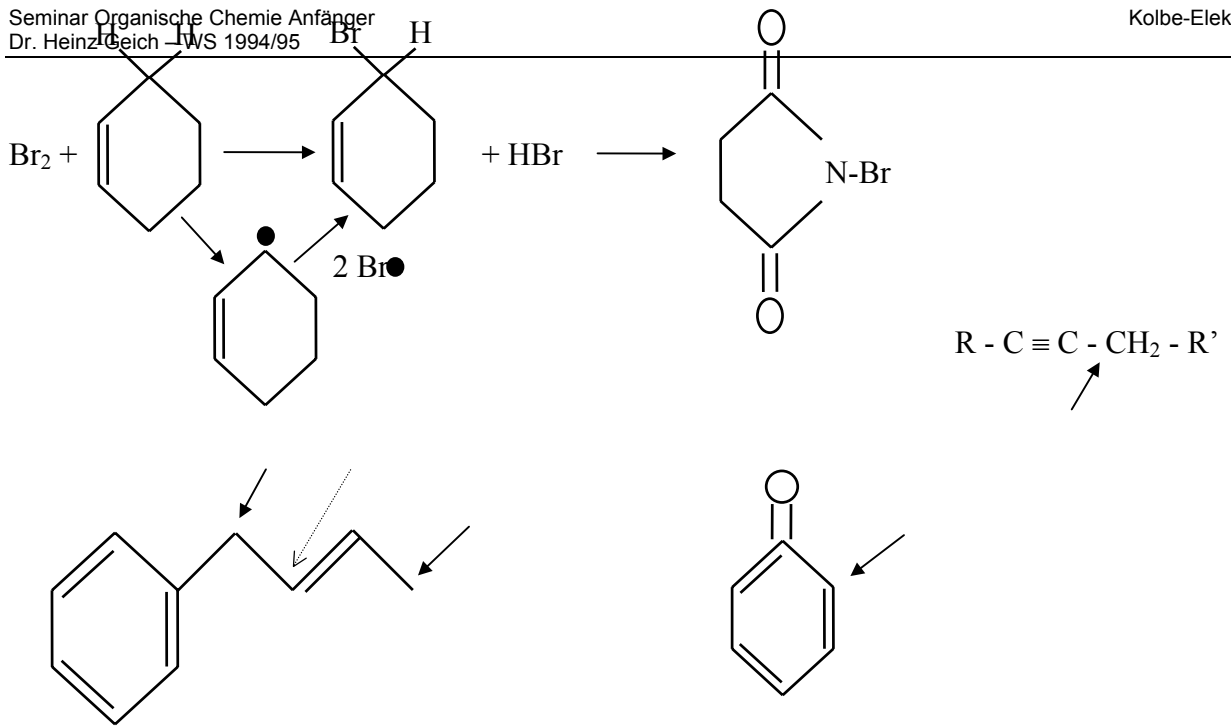
Nachteil normaler Bromierung : viele Br - Radikale, Produktgemische

NBS-Bromierung (Wohl-Ziegler)

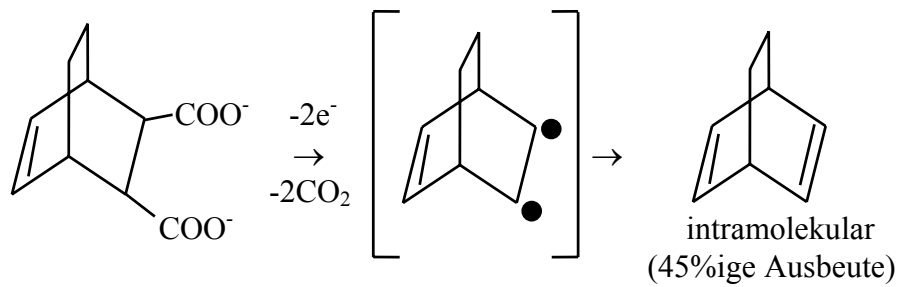
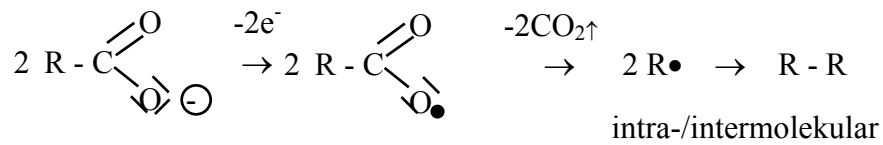


NBS : gezielte Bromierung in benzylicher/allylischer Stellung
 Freisetzung kleiner Mengen Brom

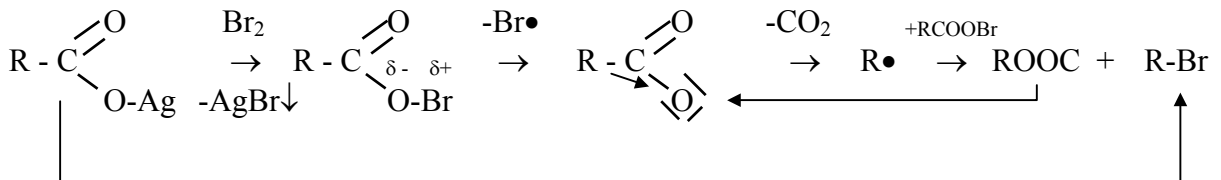




Kolbe-Elektrolyse



Hunsdiecker-Abbau

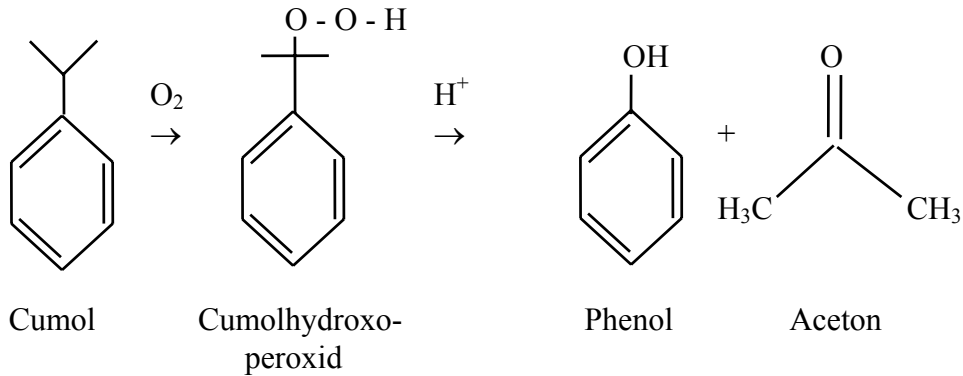


Sandmeyer-Reaktion
 (→ Aromatenchemie)

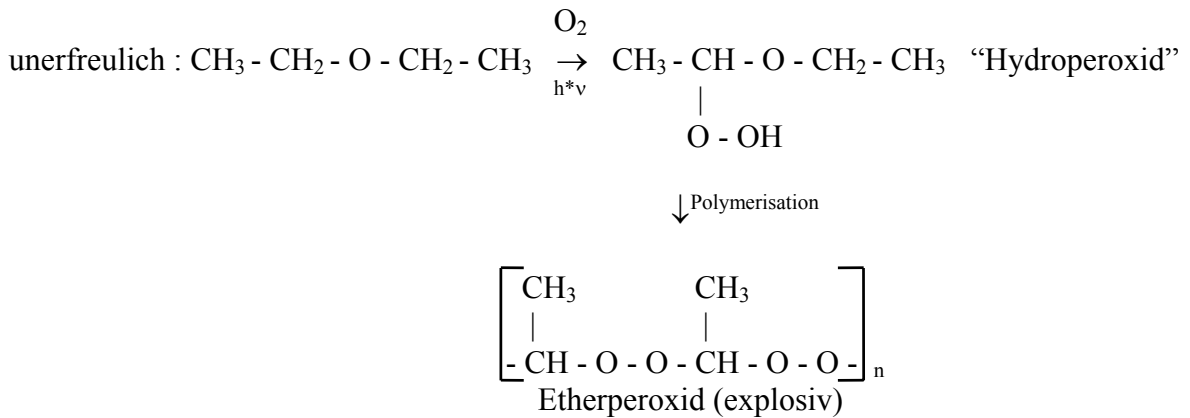
Oxidationen mit Sauerstoff

hat in erster Linie technische Bedeutung $(\cdot \overline{\text{O}} - \overline{\text{O}} \cdot)$

CUMOL-VERFAHREN (HOOKSCHE PHENOLSYNTHESE)



Autoxidationen



photochemisch initiiert → Ether in dunklen Flaschen aufbewahren

Verbrennung von organischen Substanzen verläuft über Radikale → Kettenreaktion (eventuell explosionsartiger Verlauf)

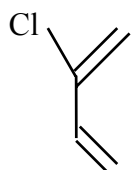
Otto-Motor : zur Moderierung ("Klopffestigkeit")

früher : PbEt4, PbMe4

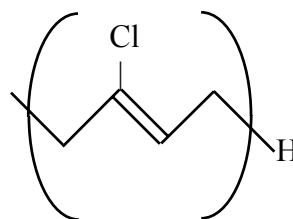
heute : Benzol

Praktische Polymerisation

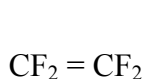
Kunststoffe (s.o.)



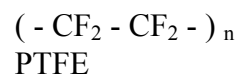
Polymerisation
→



Neopren



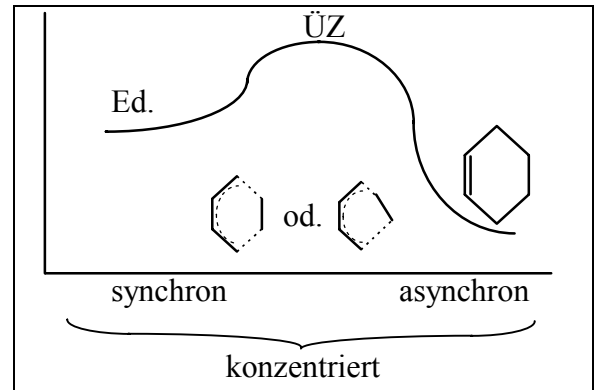
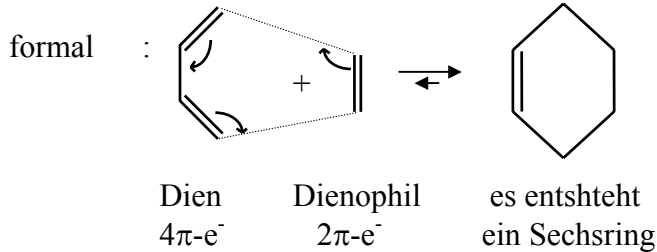
Polymerisation
→



Teflon
Goretex

Diels-Alder-Reaktion

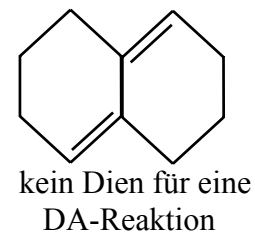
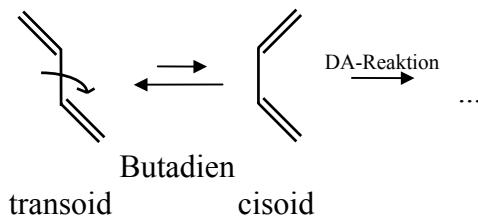
- Cycloadditionsreaktion eines konjugierten Diens an eine Doppel- oder Dreifachbindung, wichtig für viele Naturstoffsynthesen



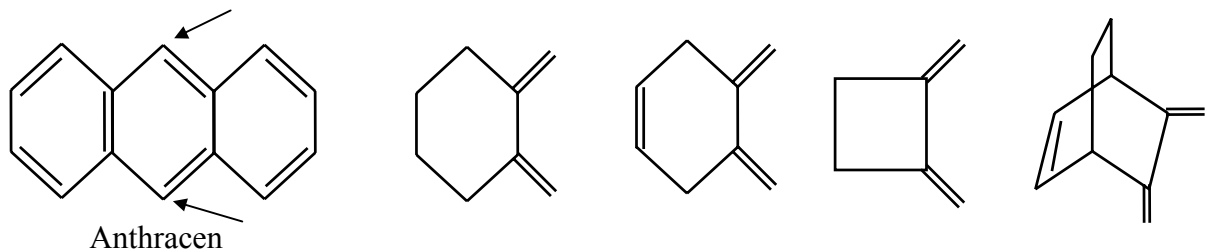
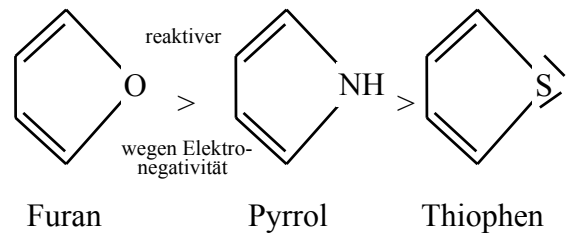
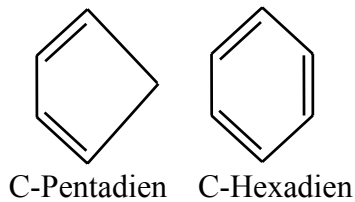
Mechanismus : konzentriert

Dien

elektronenreich durch Substituenten : Alkyl, -OR, -NH₂
-cisoide Konformation

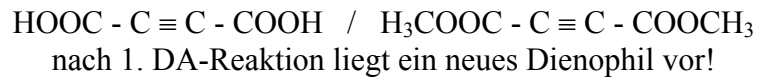
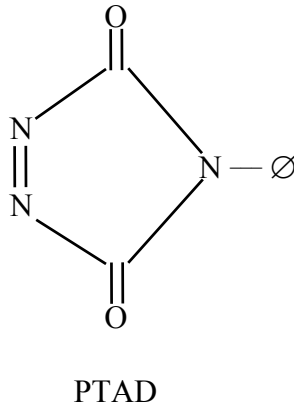
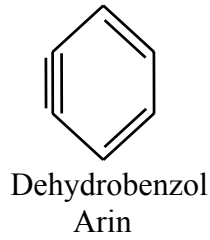
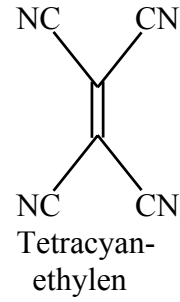
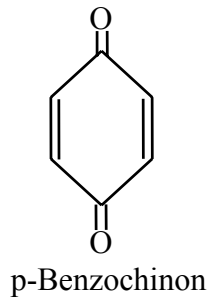
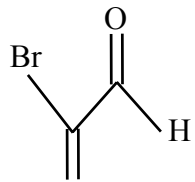
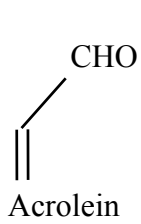


Fixierung der cisoiden Konformation : Einbinden in oder Anbinden an ein Ringsystem



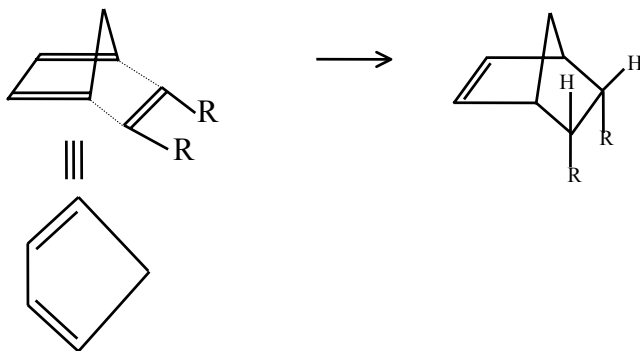
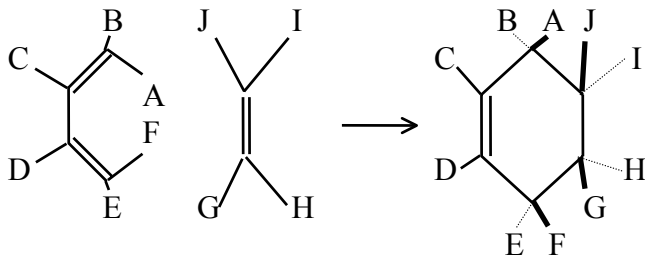
Dienophil

elektronenarm durch Substituenten -CHO, -COOH, -CN, -NO, Hal
Malonsäure, Maleinsäureanhydrid (MSA), Fumarsäure

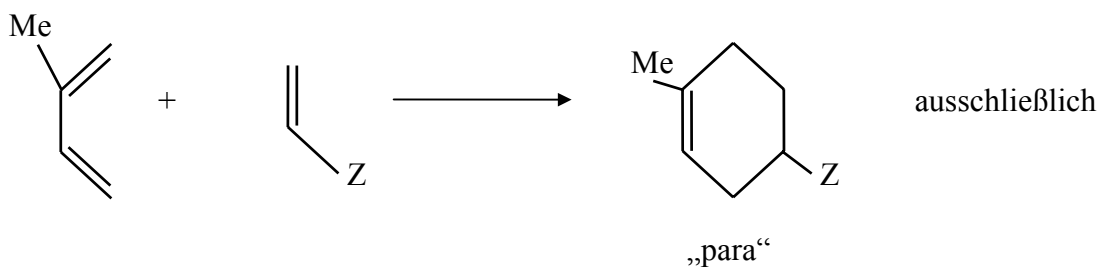
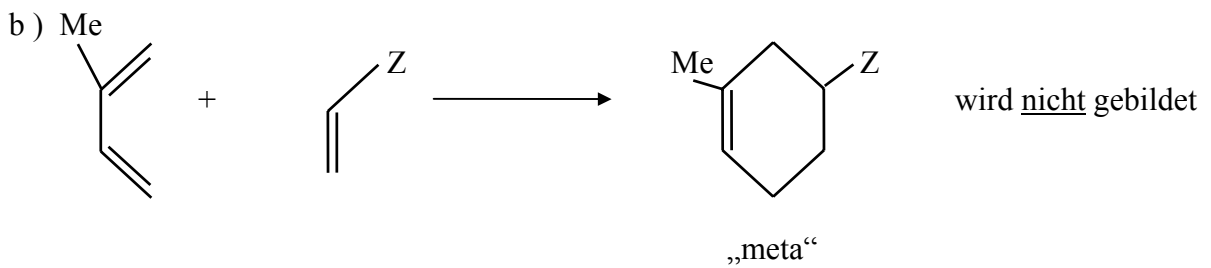
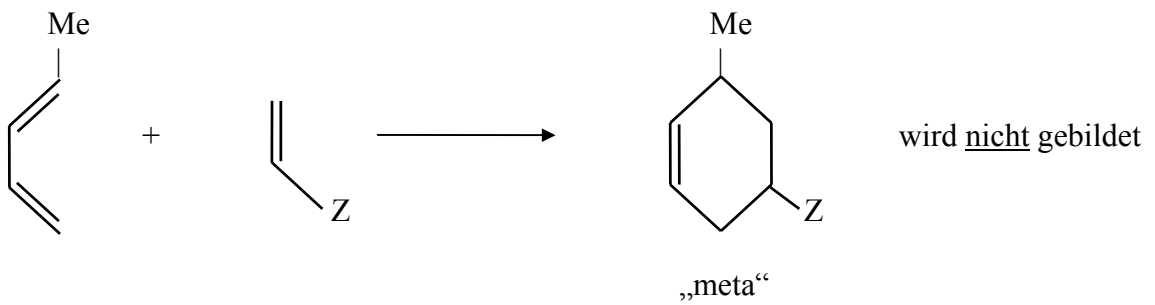
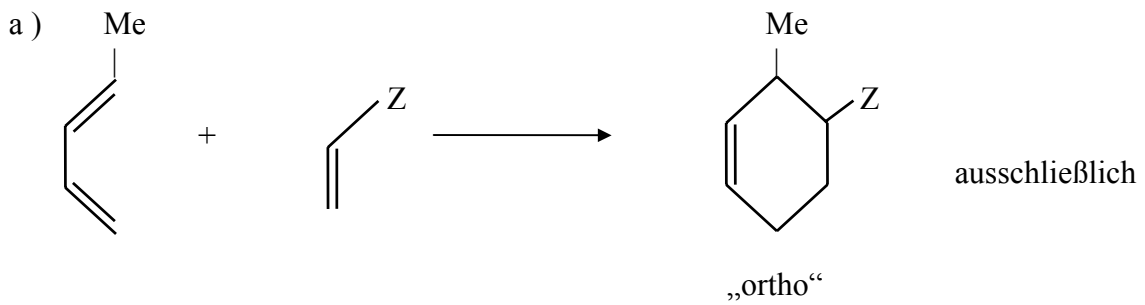


Zur Reaktion

- 1) DA-Reaktionen verlaufen stereospezifisch cis, d.h. die Konfiguration von Dien und Dienophil bleibt erhalten



2) DA-Reaktionen verlaufen regioselektiv. Regioselektivität bedeutet, daß von mehreren Konstitutionsisomeren eines bevorzugt gebildet wird.

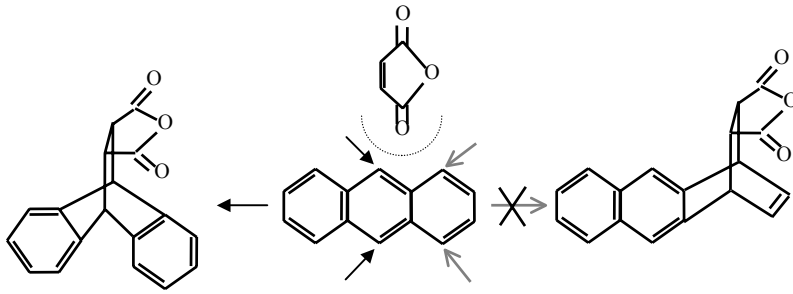


ortho- / para-Regel : Es entsteht nur das Ortho- oder das Para - Produkt , nie das Meta - Produkt

1-monosubstituiertes Dien + monosubstituiertes Dienophil → “o”

2-monosubstituiertes Dien + monosubstituiertes Dienophil → “p”

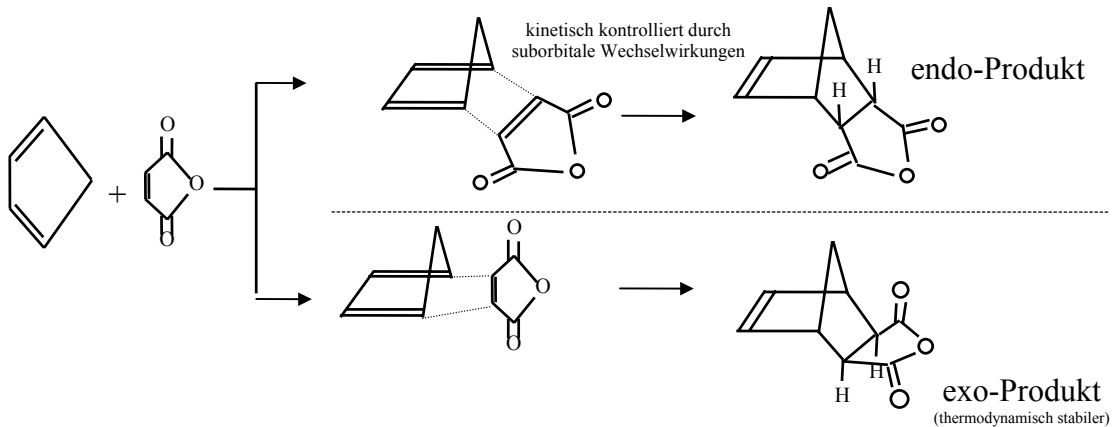
Praktikum :



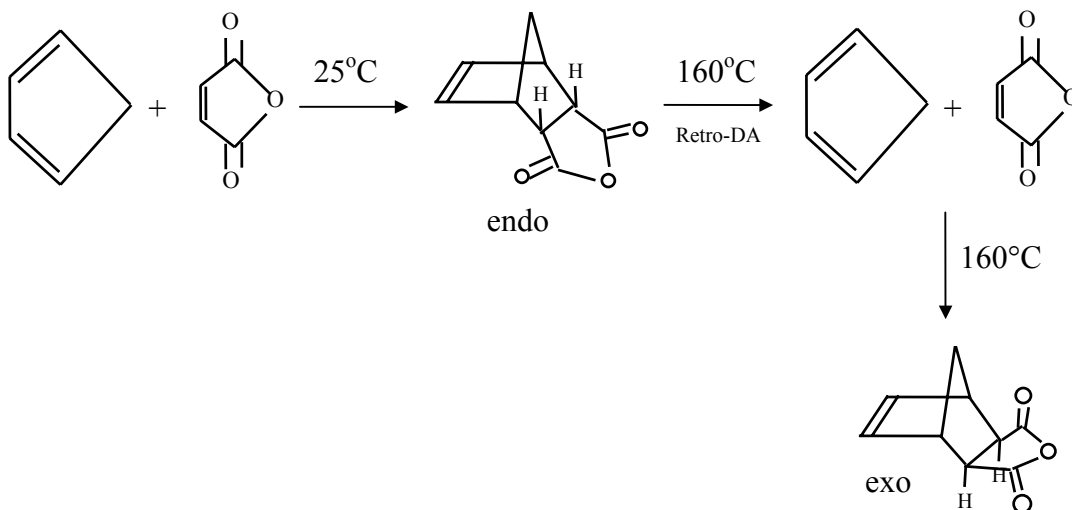
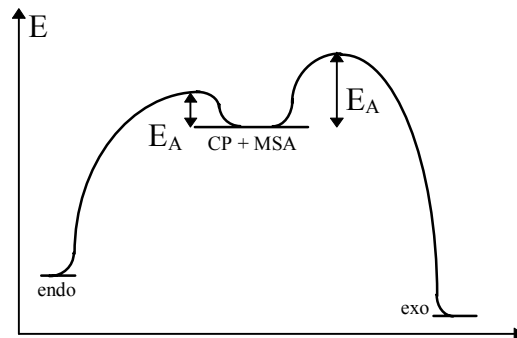
2 Benzoleinheiten

1 Naphthalineinheit

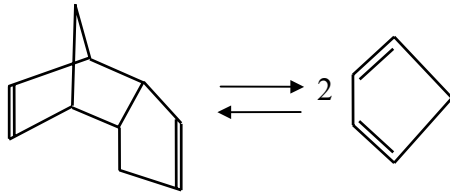
3) Diels-Alder-Reaktionen mit cyclischen Dienen verlaufen normalerweise nach der endo-Regel



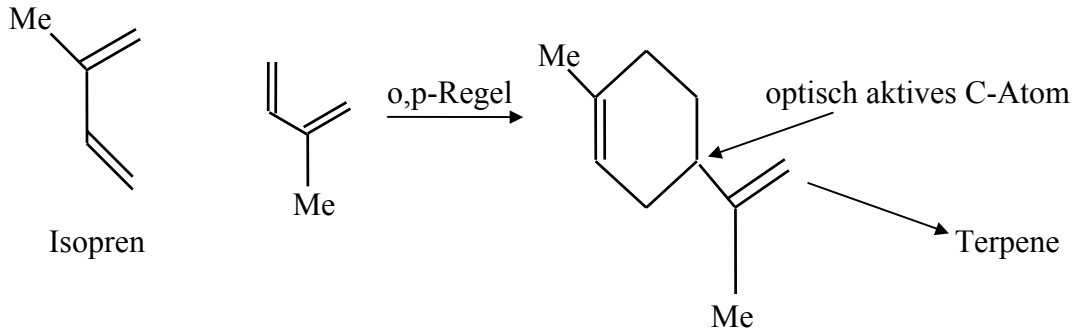
endo-Regel : Bei tiefen Temperaturen
 entsteht das kinetisch
 bevorzugte endo-Produkt
 Bei höheren Temperaturen
 entsteht bevorzugt das
 thermodynamisch stabilere exo-
 Produkt



Retro-Diels-Alder-Reaktion



NATURSTOFFE AUS DA-REAKTIONEN

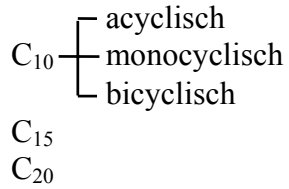


Geruch :
 R-Limonen : Orange
 S-Limonen : Zitrone

Isoprenide Verbindungen

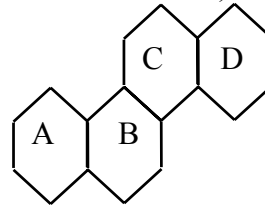
TERPENE

- Mono
- ↓ +C₅
- Sesquin
- Diterpene
- Sester
- Tri



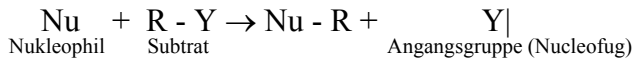
STEROIDE

(z. B. Hormone / Gifte)



Nucleophile Substitution

Definition



Angriff von negativ geladenen Ionen oder Molekülen mit freien e⁻-Paaren an einem positivierten C-Atom unter Verdrängung einer Abgangsgruppe

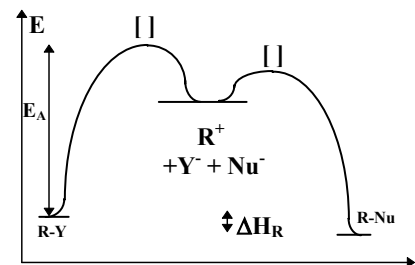
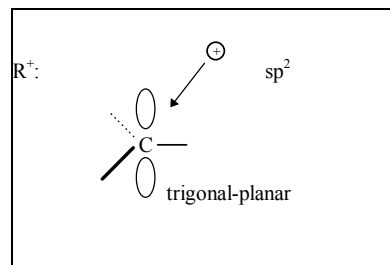
Zwei Grenzfälle :

S_N1-Reaktion

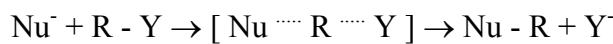


Reaktion 1. Ordnung
(experimentelle
Meßgröße) /
monomolekular

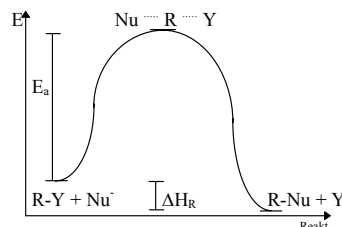
$$\frac{d[\text{R}-\text{Nu}]}{dt} = k * [\text{R}-\text{Y}]$$



S_N2-Reaktion



$$\frac{d[\text{R} - \text{Nu}]}{dt} = k * [\text{Nu}^-] * [\text{R} - \text{Y}]$$



Reaktion 2. Ordnung /

bimolekular

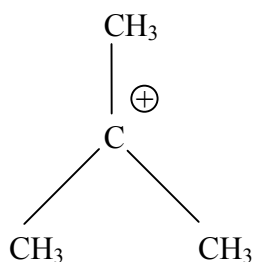
fast alle nucleophilen Substitutionen liegen zwischen S_N1 und S_N2, lassen sich aber mit Hilfe bestimmter Faktoren beeinflussen

Den Mechanismus beeinflussende Faktoren

MOLEKÜLSTRUKTUR

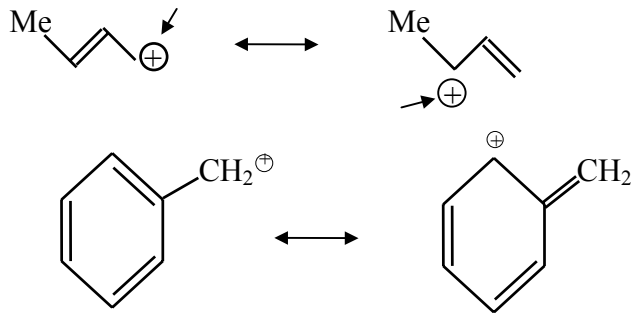
stabile Carbeniumionen → S_N1

a) tertiäre Carbeniumionen



Stabilisierung durch
induktive (+I) - Effekte /
Polarisierung von δ-
Elektronen ; zusätzlich
räumliche (sterische) Gründe

b) Konjugation zu Doppelbindungen oder Aromaten



Stabilisierung durch mesomere (+M) - Effekte : Verschieben von π - Elektronen

NUCLEOPHILE UND BASIZITÄT

- a) Basizität : Fähigkeit, Elektronenpaare auf ein Proton zu übertragen
 - kann aus Säure - Base - Gleichgewicht abgeleitet werden
 z.B. OH^- , OR^- , F^-
 „gute“ Base : kleiner Ionenradius, schlecht polarisierbar, schwer oxidierbar
 „harte“ Base im HSAB - Konzept (\rightarrow AC)
- b) Nucleophile : Fähigkeit, als e^- - Paar auf C - Atome zu wirken
 „gute“ Nucleophile : großer Ionenradius, leicht polarisierbar, leicht zu oxidieren



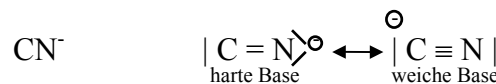
„weiche“ Basen im HSAB - Konzept

Die Nucleophilie beeinflusst die Geschwindigkeit der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, da das Nucleophil am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist.

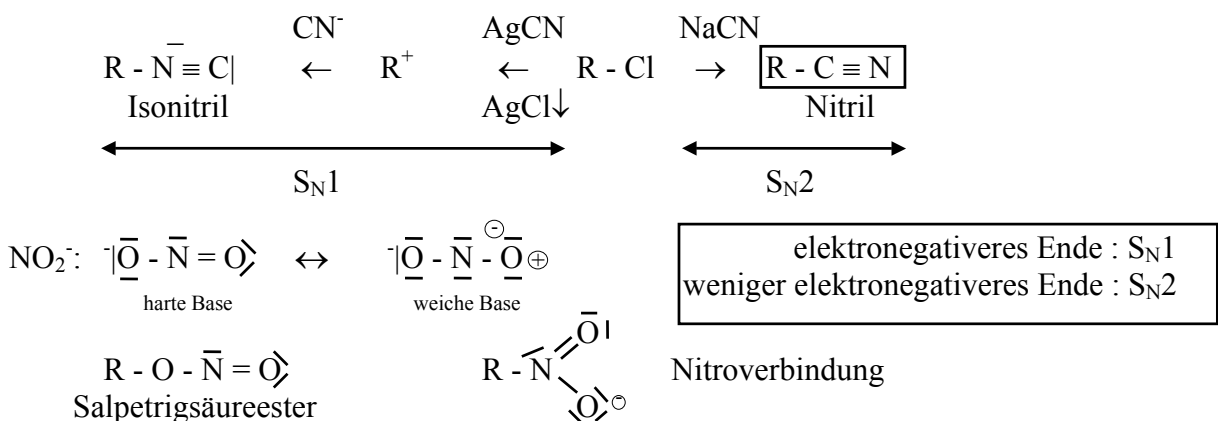
$\text{S}_{\text{N}}1$: Dissoziation zum Carbeniumion (C^+)

\rightarrow Basizität

Beispiel : ambidente („zweischwänzige“) Nucleophilie



KOLBE-NITRIL-SYNTHESE





Einfluß auf die Nucleophilie : Solvatisierung

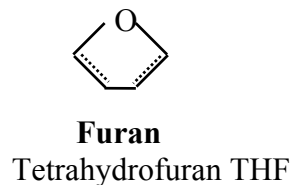
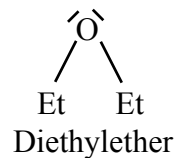
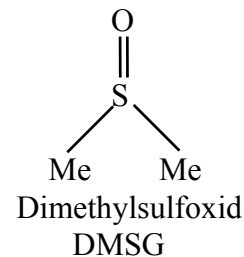
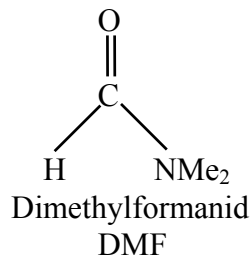
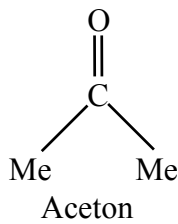
Mit steigender Solvatisierung sinkt auch die Nucleophilie (Lösungsmittel kräftig)

LÖSUNGSMITTEL

a) polar, protisch H_2O , ROH , NH_3 , R-COOH

Nach Dissoziation Möglichkeit zur Stabilisierung von Kationen und Anionen, fördern Dissoziation des Eduktes R-Y

b) dipolar, aprotisch



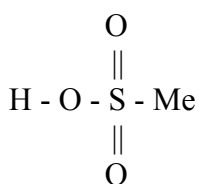
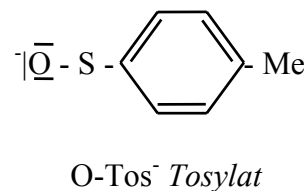
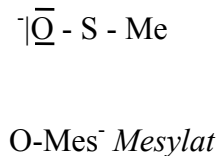
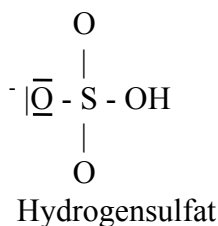
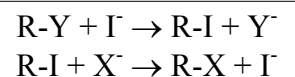
Kationen über Sauerstoff komplexiert \rightarrow „nackte Nucleophilie“ ($\rightarrow \text{S}_{\text{N}}2$)

ABGANGSGRUPPEN

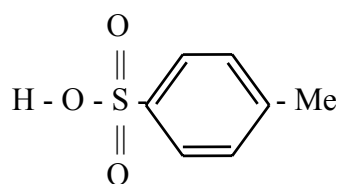
Einfluß auf die Geschwindigkeit von $\text{S}_{\text{N}}1$ und $\text{S}_{\text{N}}2$

gute Abgangsgruppen: die zu starken Säuren konjugierten Basen

$\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$



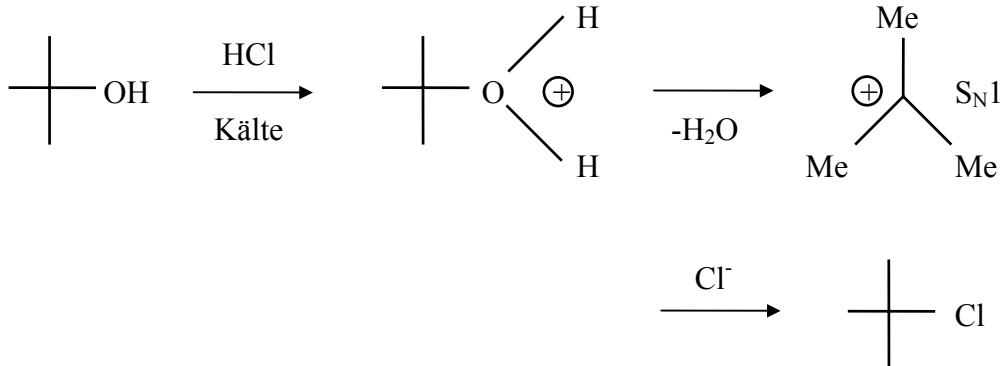
Methylsulfonsäure



Tos - OH

Schlechte Abgangsgruppen (oft starke Basen) : OH^- , OR^- , NR_2^+ lassen sich z.B. durch Protonierung in gute Abgangsgruppen überführen

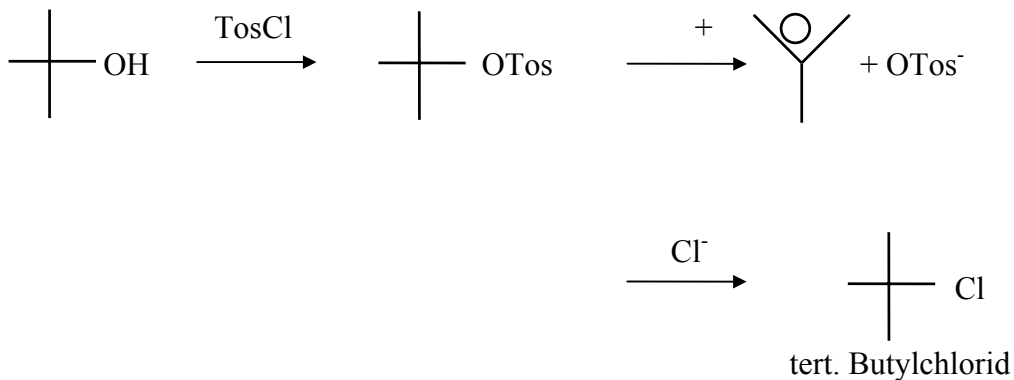
Praktikum:



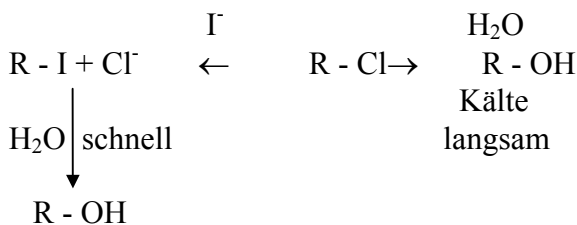
Rückreaktion relativ langsam, da Cl^- eine schlechte Abgangsgruppe ist (Kälte)

weitere Möglichkeit zur Überführung von OH in eine gute Abgangsgruppe :

Veresterung



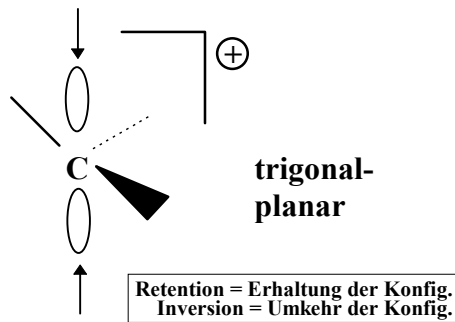
„Trick“ zur Substitution von Cl^- : **nucleophile Katalyse**



I^- = gutes Nucleophil & gute Abgangsgruppe

Stereochemische Konsequenzen von S_N-Reaktionen

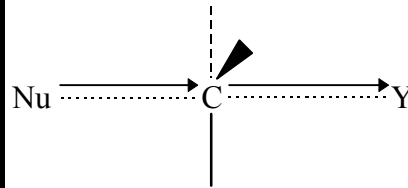
S_N1 - Übergangszustand



Angriff von oben oder unten möglich

Bei stereochemisch eindeutigem Edukt erfolgt eine Racemisierung
z.B. R → 1:1-Gemisch von R- und S-Produkt
S → - " -

S_N2 - Übergangszustand

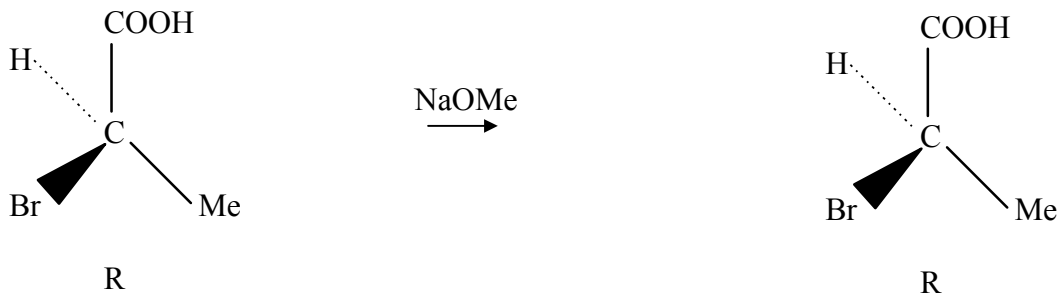


Angriff nur von der Gegenseite der austretenden Gruppe möglich

Bei stereochemisch eindeutigem Edukt erfolgt eine Umkehr der absoluten Konfiguration
R → S , S → R

→ Die Reaktionsprodukte lassen auf den Mechanismus schließen
Nachbargruppeneffekte

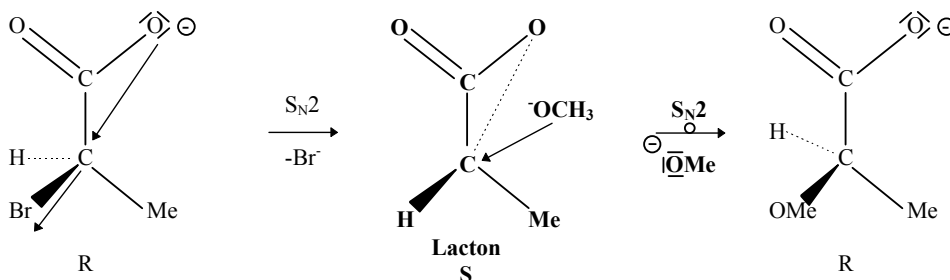
Problem :



Nachbargruppeneffekte

Intramolekulare Angriffe von Ionen oder freien e⁻-Paaren

Erklärung :



2x Inversion = Retention

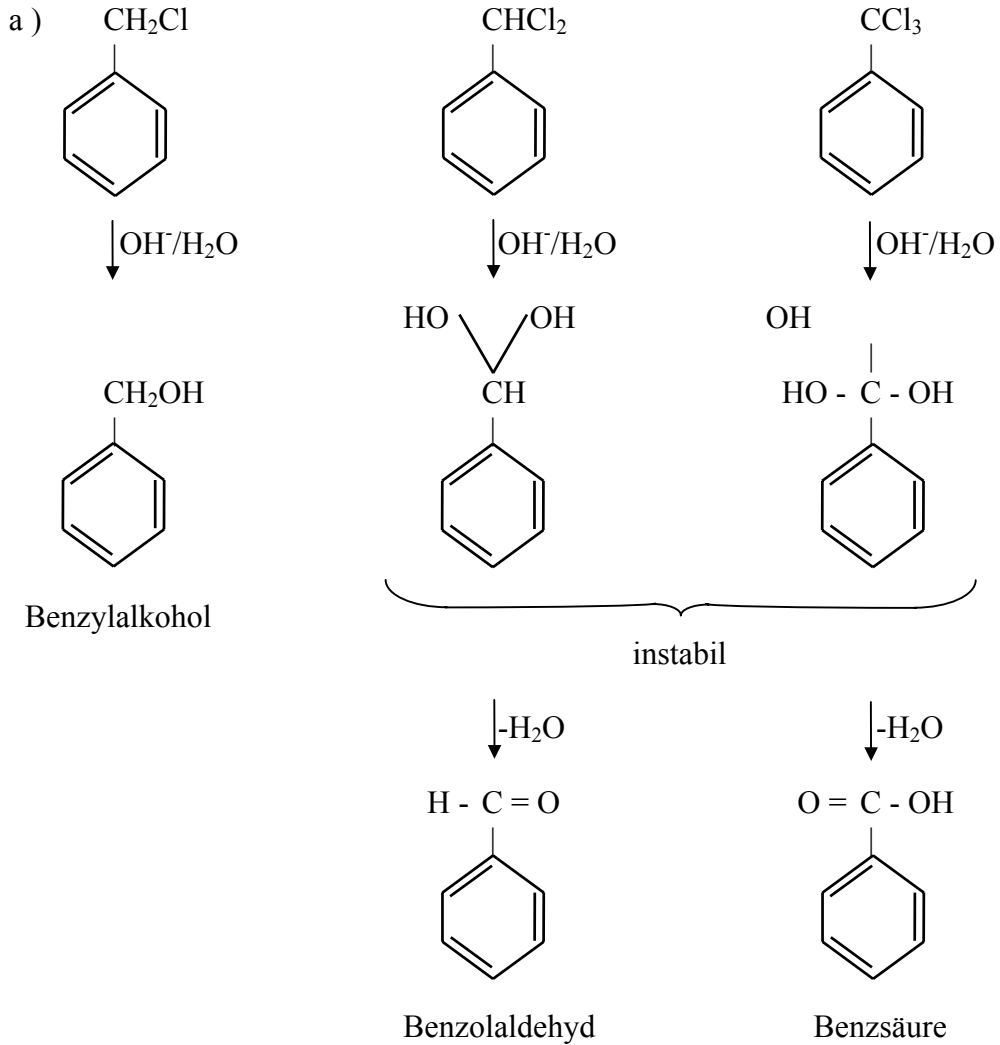
Abschirmung der Rückseite gegen nucleophile Angriffe

Präparative S_N-Reaktion

FINKELSTEIN-REAKTION



ALKALISCHE HYDROLYSE VON HALOGENVERBINDUNGEN

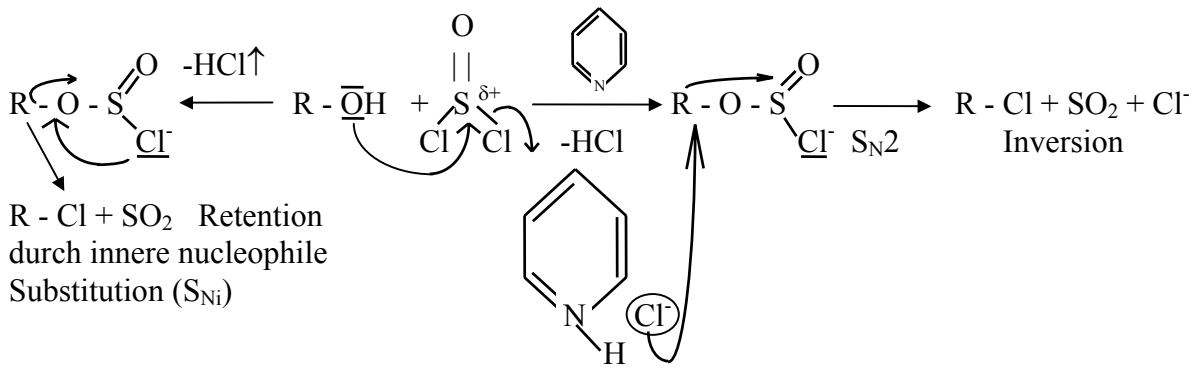


Erlenmeyer-Regel : Verbindungen mit mehr als einer OH - Gruppe an einem C - Atom sind nicht mehr stabil (- H₂O → C = O - Gruppe)

Ausnahme :
 Saitoxin (2 -OH)
 Bakterientoxin (Blockierung der Na⁺-Kanäle)
 Stabilisierung durch besondere Gruppen

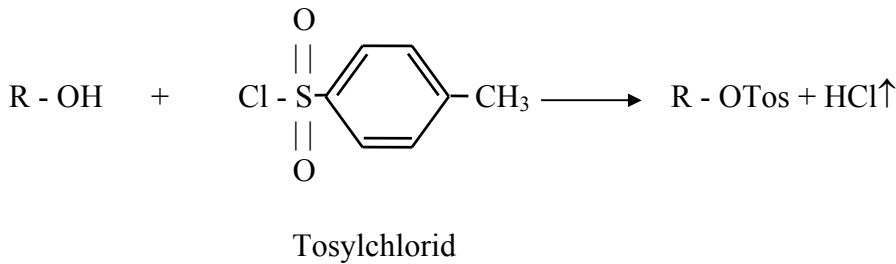
HALOGENIERUNG VON ALKOHOL

R - OH → R - Hal mit H - Hal / P - Hal / SOCl₂ (Thionylchlorid)



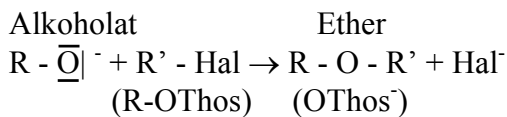
VERESTERUNG VON ALKOHOLEN

Tosylatherstellung :

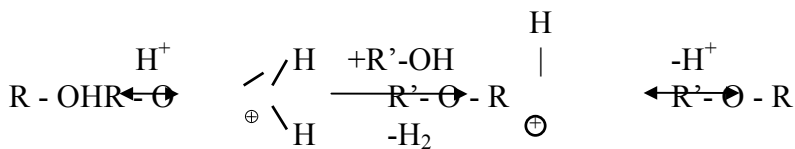


WILLIAMSON'SCHE ETHERSYNTHESE

(Normalerweise S_N2-Mechanismus , sterisch ungehinderte Halogenide notwendig)



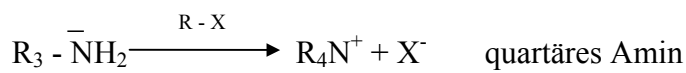
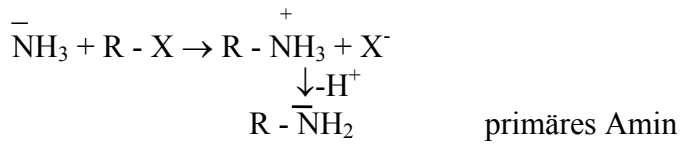
kann auch sauer katalysiert durchgeführt werden :



R muß gleich R' sein! (Unterscheidung hier nur wegen Anschaulichkeit)

AMINIERUNG

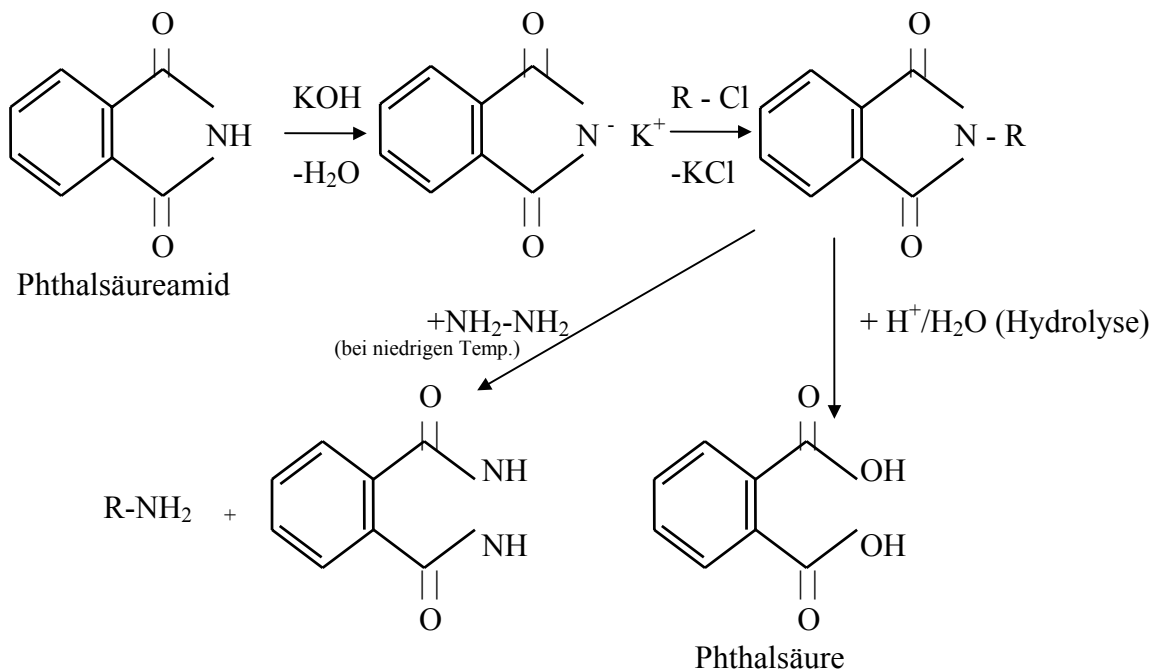
(S_N-Reaktion mit freien e⁻ - Paaren , Umsetzung mit NH₃)



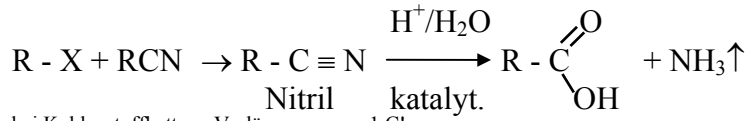
Nachteil : Gemische verschieden hoch substituierter Amine

GABRIEL-SYNTHESE

Vorteil : Selektiv für primäre Amine

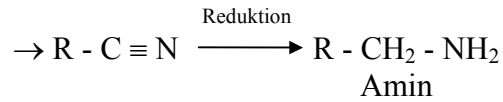


KOLBE-NITRIL-SYNTHESE



bei Kohlenstoffketten : Verlängerung um 1 C!

oder



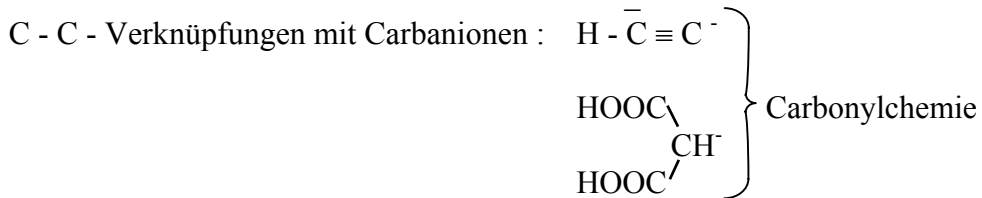
SONSTIGE REAKTIONEN

S_N mit HS⁻ (Hydrosulfid) → Thiole

RS⁻ → Thioether

NO₂⁻ → Nitroverbindung bei S_N2

→ Salpetersäureester bei S_N1



Eliminierung und Umlagerung

Definition

ELIMINIERUNG

Austritt von zwei Atomen / Gruppen unter Ausbildung einer neuen C - C - Mehrfachbindung

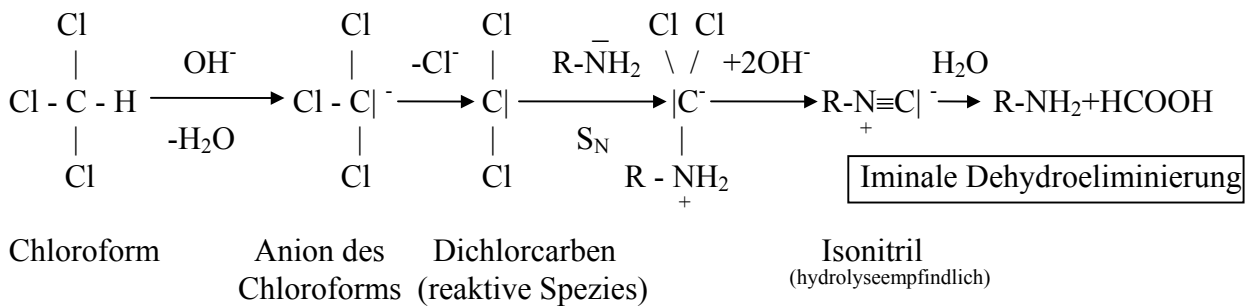
UMLAGERUNG

Stabilisierung von reaktiven Zwischenstufen durch Verschieben von Atomen (Gruppen)

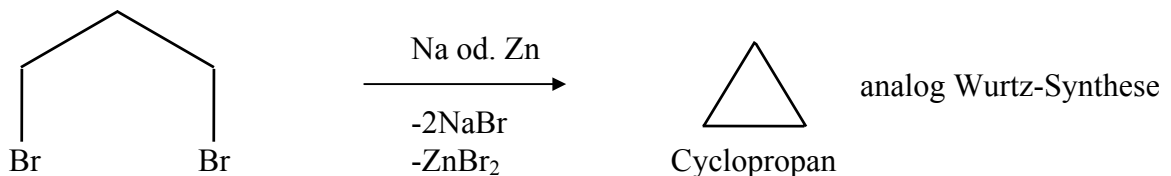
→ Eliminierung und Umlagerung sind Konkurrenzreaktionen zu S_N-Reaktionen

Die Steuerung ist über die Reaktionsbedingungen möglich (Lösungsmittel, Base, Temp.)

α-Eliminierung (1,1-Eliminierung)

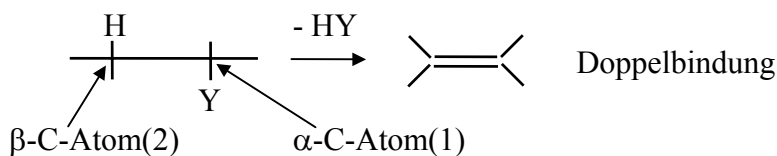


γ-Eliminierung (1,3-Eliminierung)



β-Eliminierung (1,2-Eliminierung)

(wichtigste Eliminierung)

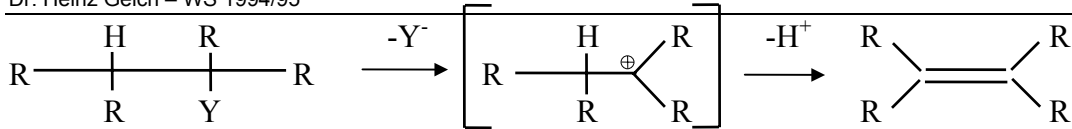


3 verschiedene Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs

E₁-Mechanismus

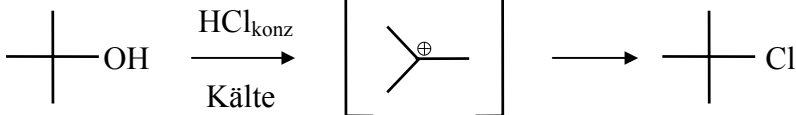
- geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Dissoziation des Eduktes
- analog des S_N1-Reaktion : monomolekulare Reaktion

$$\frac{d[\text{Olefin}]}{dt} = K * [\text{Edukt}]$$

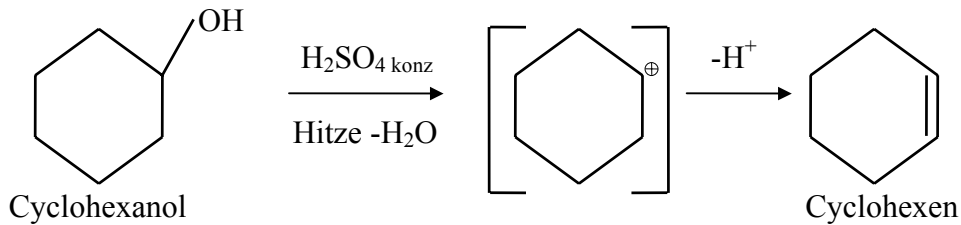


Begünstigung durch alle Faktoren, die auch eine S_N1-Reaktion ermöglichen;
 gemeinsame Zwischenstufe → Konkurrenzreaktion
 gute Abgangsgruppe, wässriges Medium
 → Steuerung über Reaktionsbedingungen möglich

Praktikum :

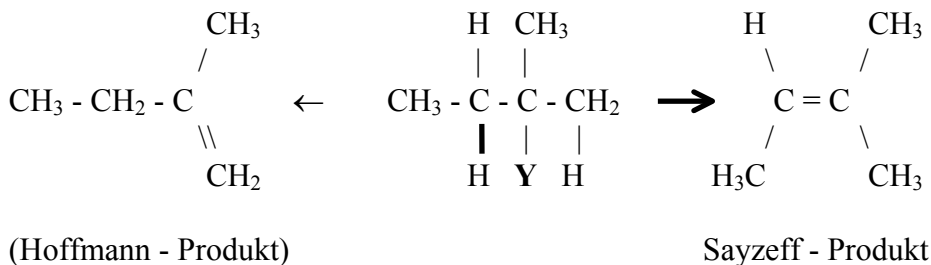


Eliminierung :



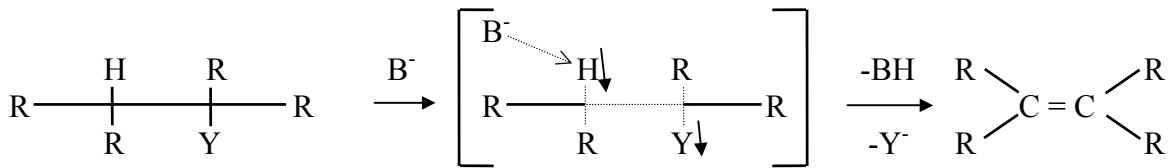
Erhöhte Temperatur begünstigt die Eliminierung
 große Basen begünstigen die Eliminierung
 große Reste begünstigen die Eliminierung

→ E₁-Reaktion verläuft nicht stereoselektiv, da eine freie Drehbarkeit gegeben ist (s.o.)
 → Bei mehreren Eliminierungsmöglichkeiten entsteht meist das thermodynamisch stabilste Olefin,
 d.h. das am höchsten alkylierte



E₂-Mechanismus

Wichtigster Mechanismus : H und die Abgangsgruppe werden simultan abgelöst!

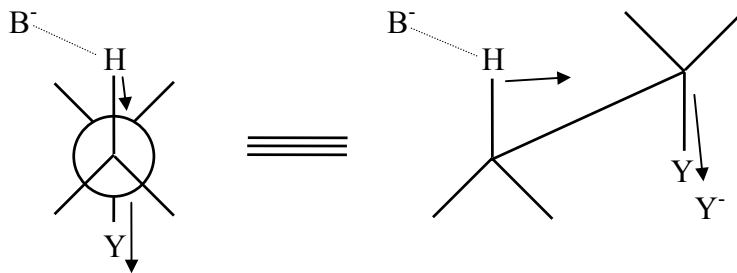


bimolekulare Reaktion : $\frac{d[\text{Olefin}]}{dt} = K * [\text{Edukt}] * [\text{B}^-]$

Begünstigung analog S_N2-Reaktion

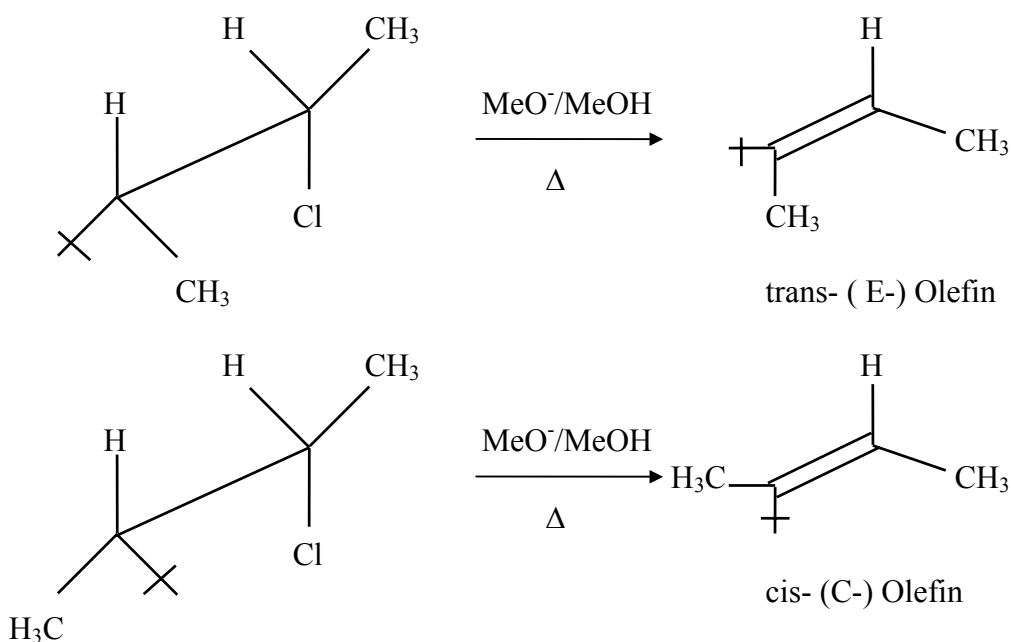
E₂-Reaktion eher bei schlechten Abgangsgruppen

- Konformation : Am günstigsten erfolgt die E₂-Eliminierung aus trans - coplanarer Anordnung ; ein- und austretende e⁻ - Paare sind maximal voneinander entfernt



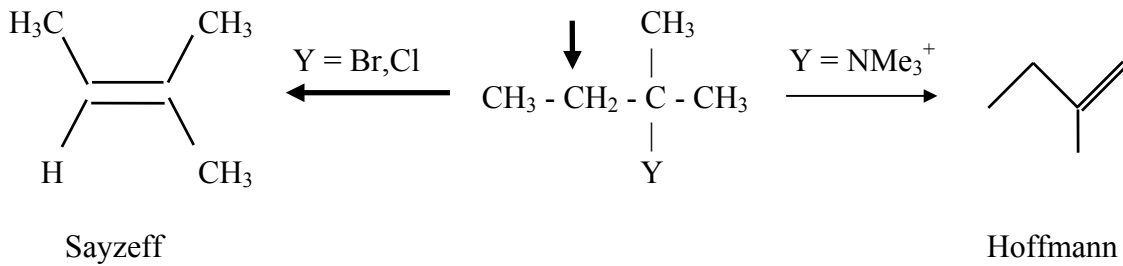
Ausnahme : Durch Hitze bewirkte pyrolytische cis-Eliminierung erfolgen an syn - coplanarer Anordnung

Konformation im Übergangszustand hat Einfluß auf die Stereochemie des entstehenden Olefins

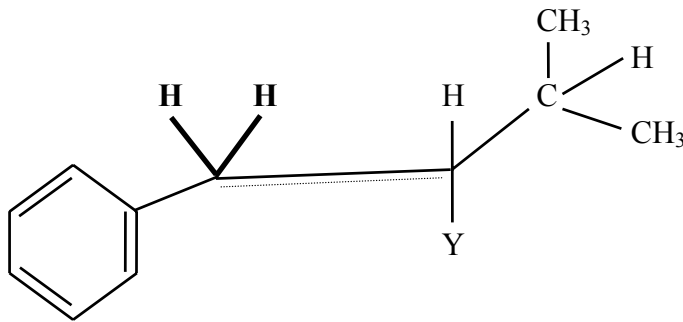


→ Richtung der Eliminierung bei mehreren β - H - Atomen („Sayzeff- und Hoffmann - Produkte“)

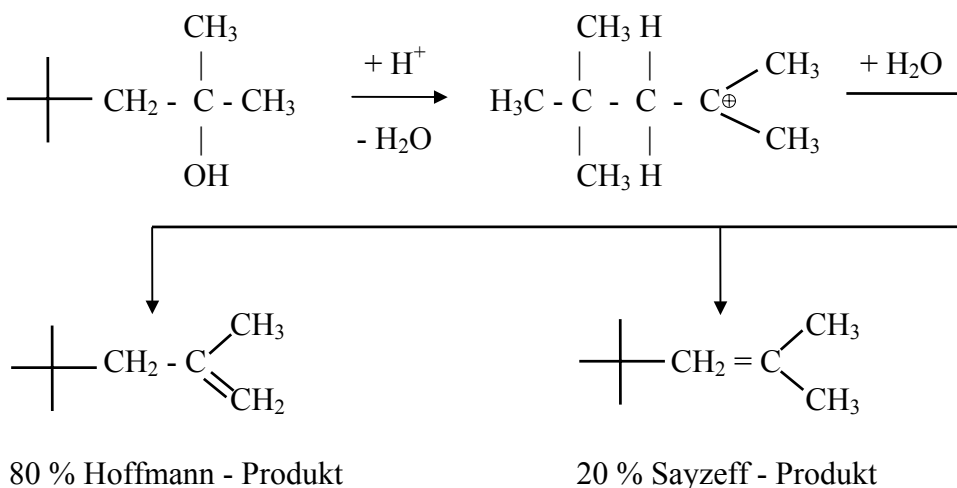
1. Normalfall : Bei vergleichsweise guten Abgangsgruppen (Br^- , O-Tos^- , O-Mes^- , Cl^-) wird die Doppelbindung bereits relativ früh ausgebildet (Übergangszustand mit Doppelbindungscharakter) → es entsteht das am höchsten alkylierte Olefin („Sayzeff - Produkt“)
2. Bei vergleichsweise schlechten Abgangsgruppen (NMe_3 , SMe_2) wird eher das Proton absorbiert (Übergangszustand mit Carbanioncharakter) → es entsteht das geringst alkylierte Olefin („Hoffmann - Produkt“)



andere Faktoren, die die Bildung eines Hoffmann - Produktes stärken können
 - Konjugation der neu entstehenden Doppelbindung zu einer bereits vorhandenen :

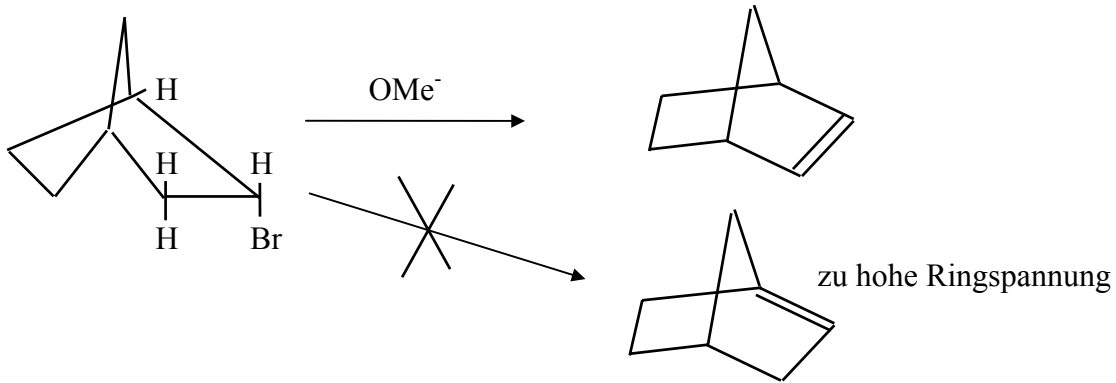


- große Reste , große Basen



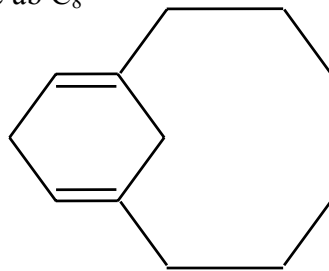
BREDTSCHE REGEL

Bei kleinen oder mittleren Ringsystemen entstehen kleine Brückenkopfolefine



Ausnahmen : Ringe ab C₈

z.B. Taxol

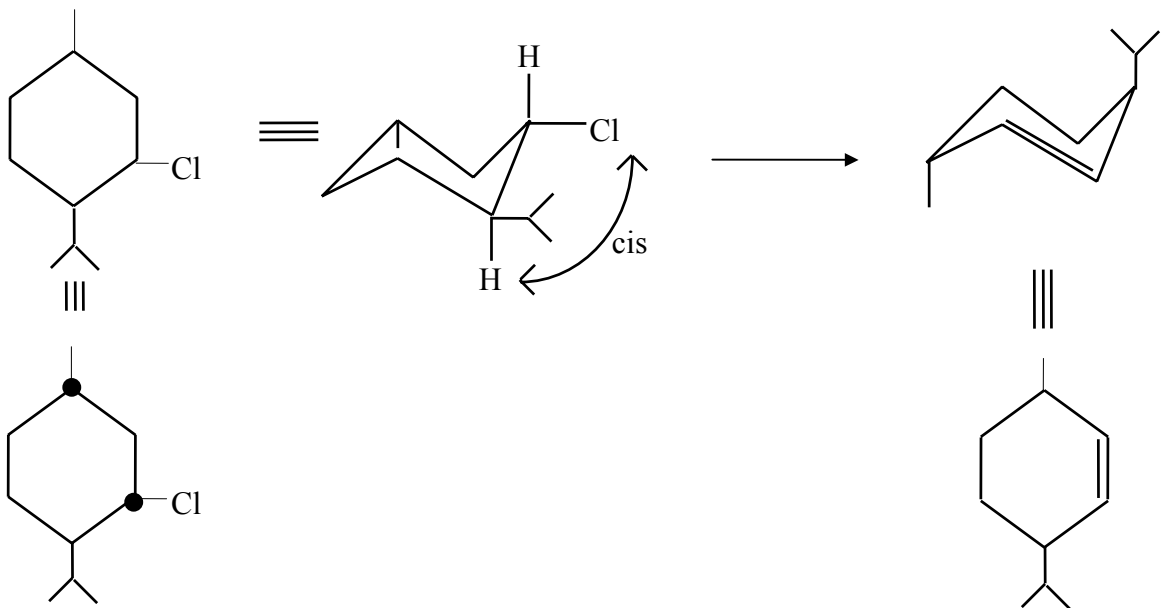


Antineoplastische Wirkung

Tumor

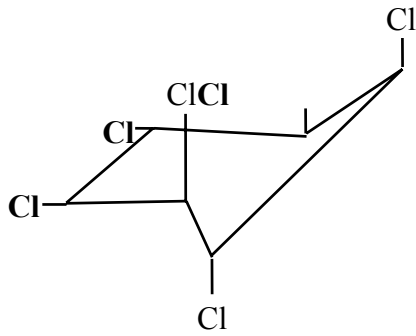
Eliminierungen am Cyclohexan

relative Stellung von Substituenten zueinander beachten



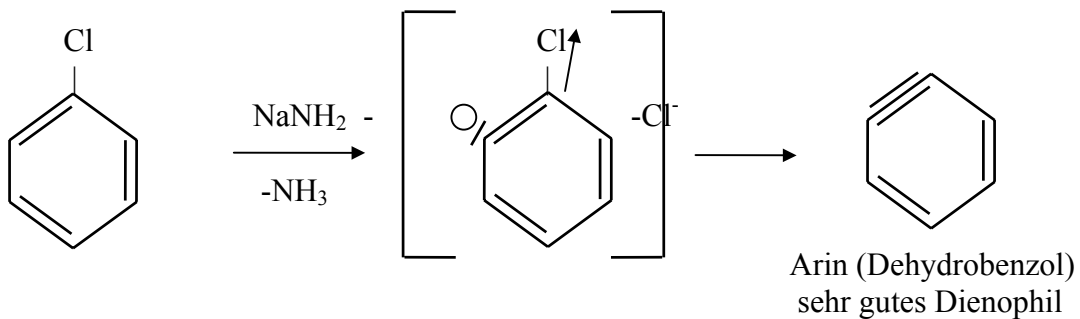
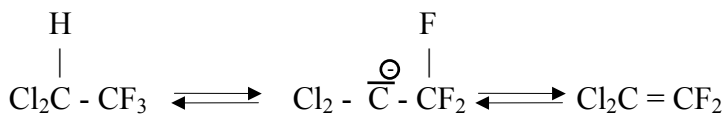
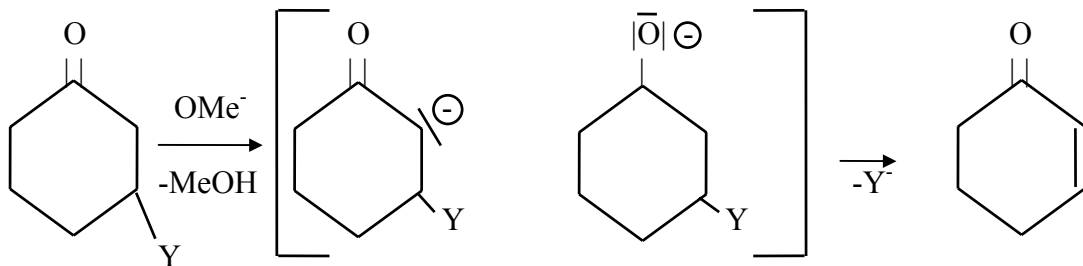
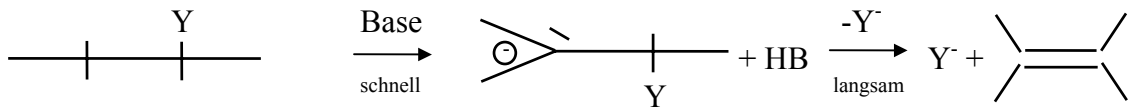
Abbaubarkeit von Hexachlorcyclohexan

a, a, a, e, e, e - HCH : Lindan



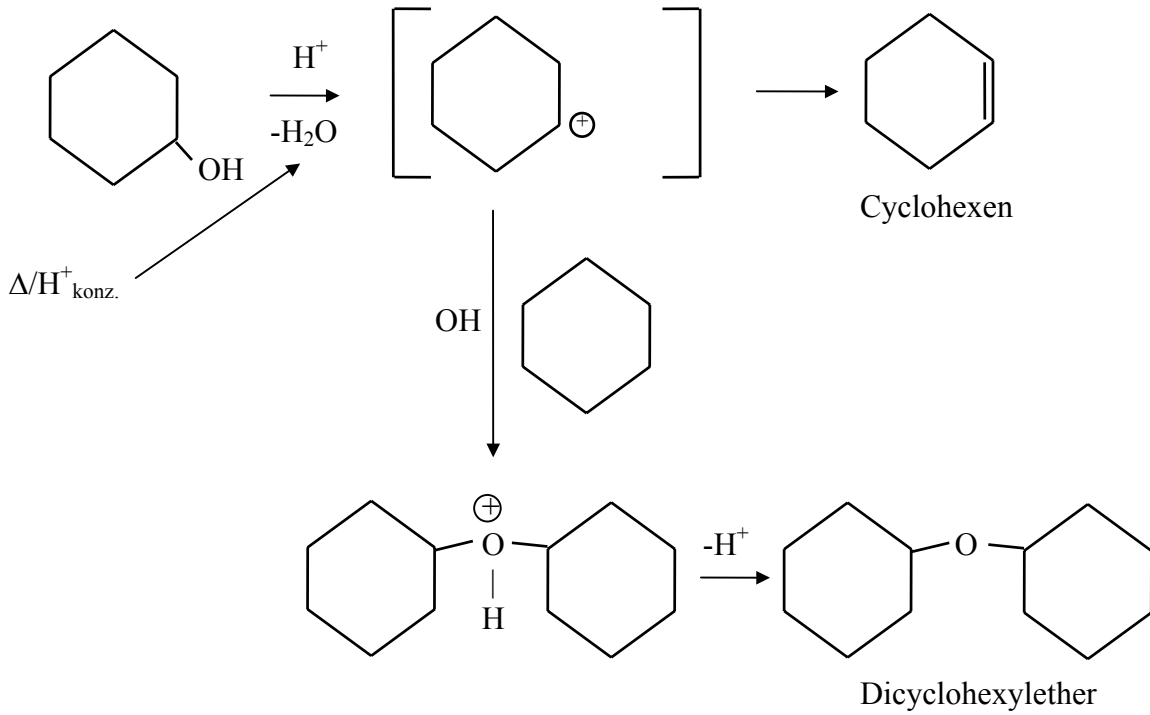
E₁ CB (conjugate Base)-Mechanismus

Proton wird früher entfernt als die Abgangsgruppe
 elektronenziehende Gruppen im Molekül erforderlich



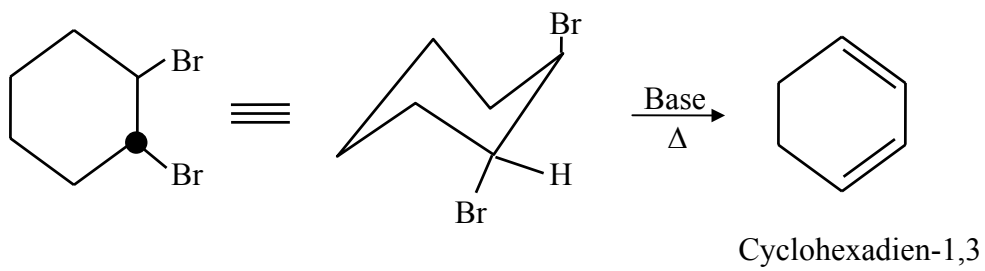
Präparative Beispiele für Eliminierungen

SAURE DEHYDRATISIERUNG VON ALKOHOLEN (-H₂O)

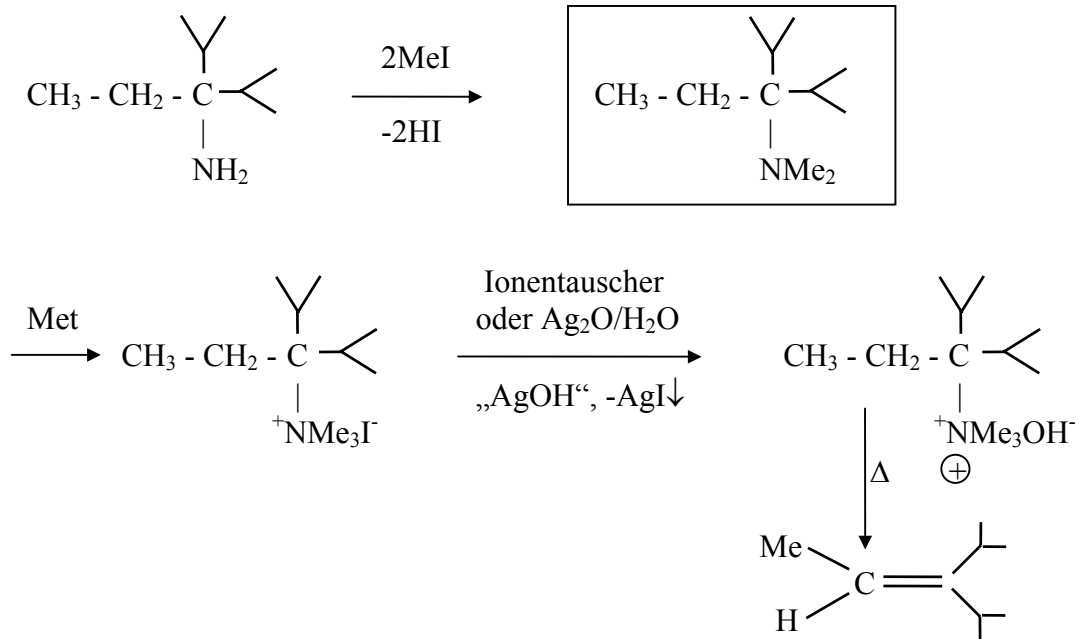


DEHYDROHALOGENIERUNG (-HHAL)

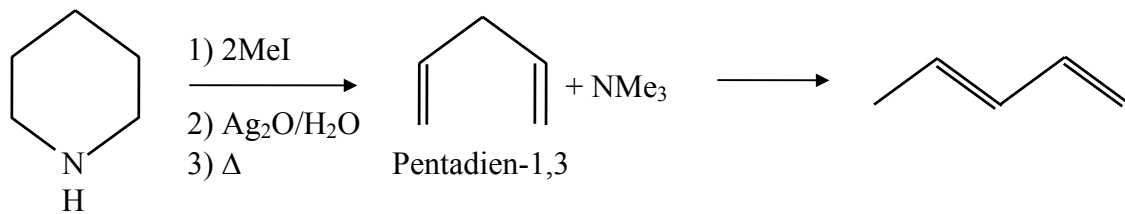
Basen : Alkolate ($+ \bar{Q}^-$), MeO^- , OH^- + $NaNH_2$



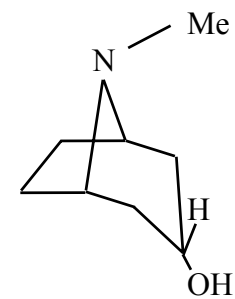
HOFFMANN-ELIMINIERUNG



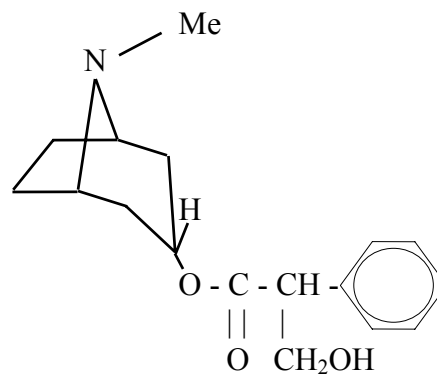
funktioniert auch bei cyclischen Aminen :



STRUKTURAUFKLÄRUNG MIT HILFE DER HOFFMANN-ELIMINIERUNG



Tropin
(Willstätter 1900)

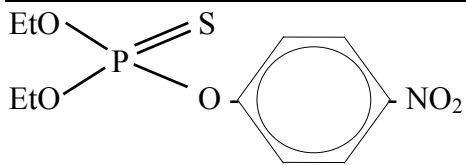


Atropin (Gift der Tollkirsche)

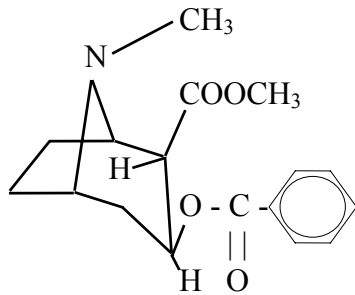
- Antidot (Gegengift) bei Vergiftungen mit Phosphorsäureester
- Pflanzenschutzmittel
- chemische Kampfstoffe
- Augenheilkunde (verdünnte Lösung wirkt Pupillenerweiternd)

Alkaloide:

Cyclische organische Verbindungen, in denen N in einer negativen Oxidationsstufe vorliegt
=> seltene Verbindung in Organismen



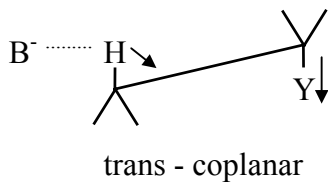
E 605



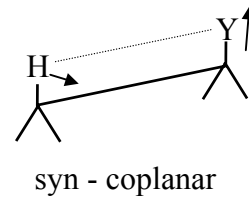
Cocain

Pyrolytische cis-Eliminierung

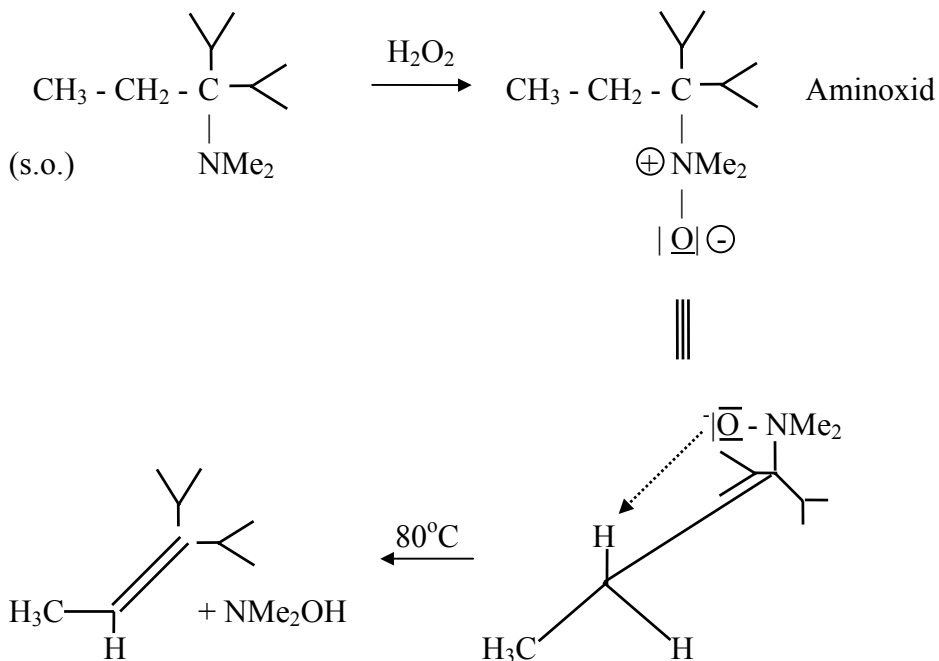
normal :



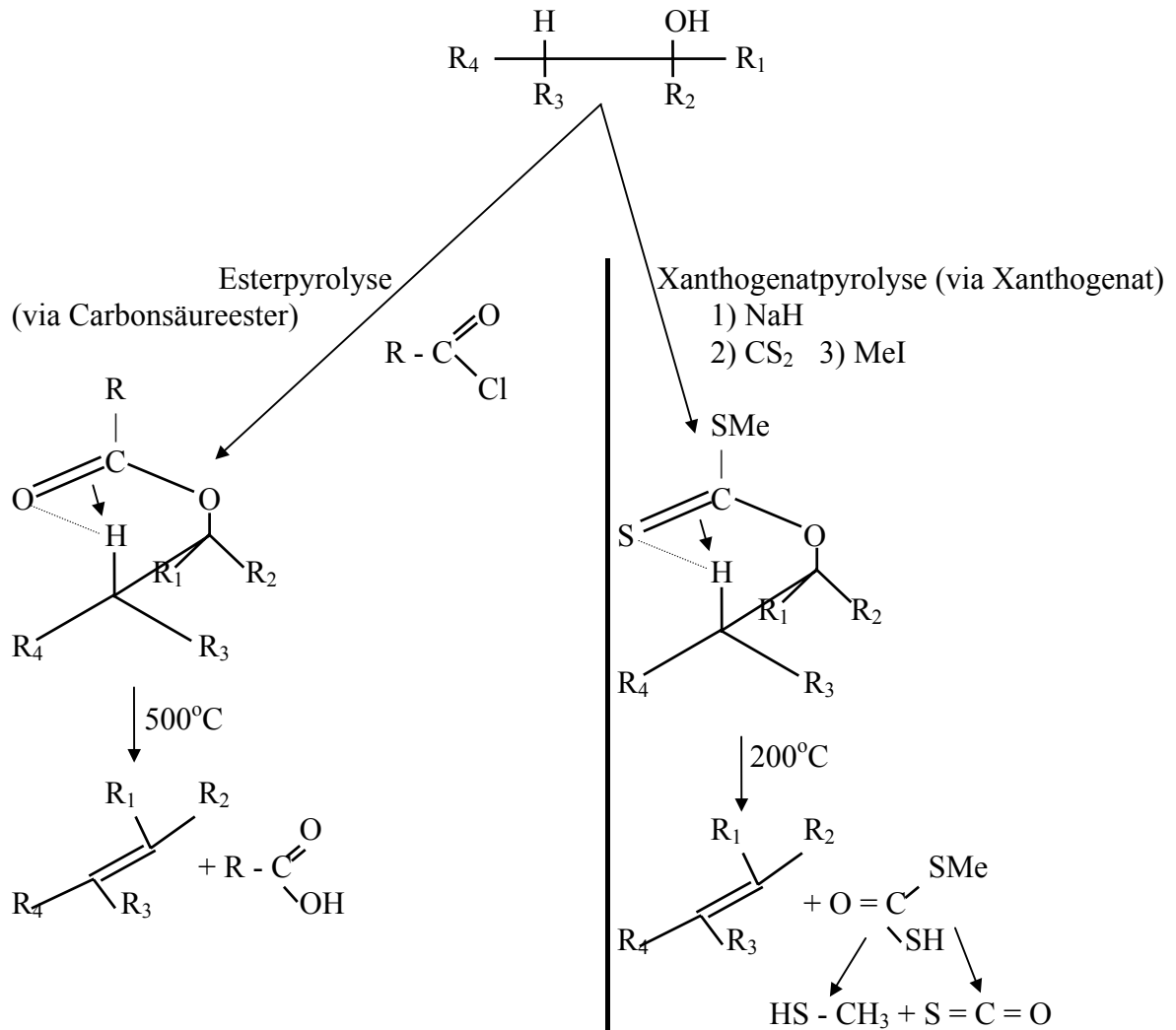
hier :



COPE-ELIMINIERUNG (5-GLIEDRIGER ÜBERGANGSZUSTAND)
 E_i-Mechanismus (innere Eliminierung)



ESTERPYROLYSE (6-GLIEDRIGE ÜBERGANGSZUSTÄNDE)

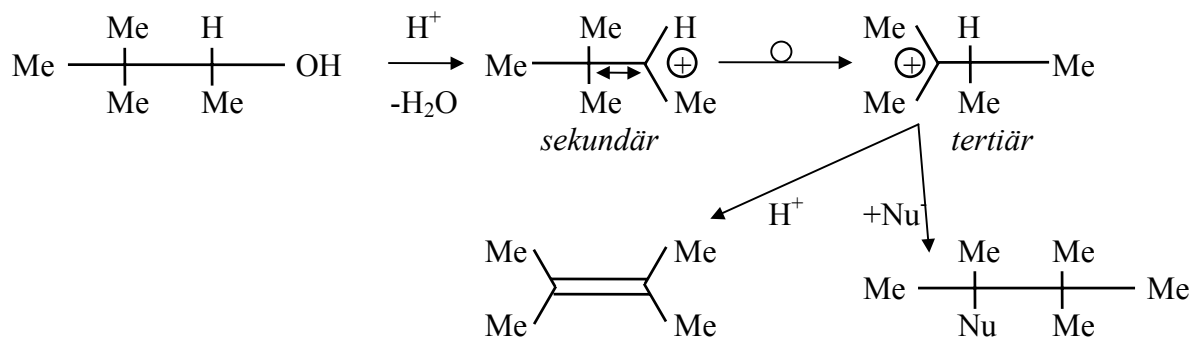


Umlagerungen

WAGNER-MEERWEIN-UMLAGERUNG

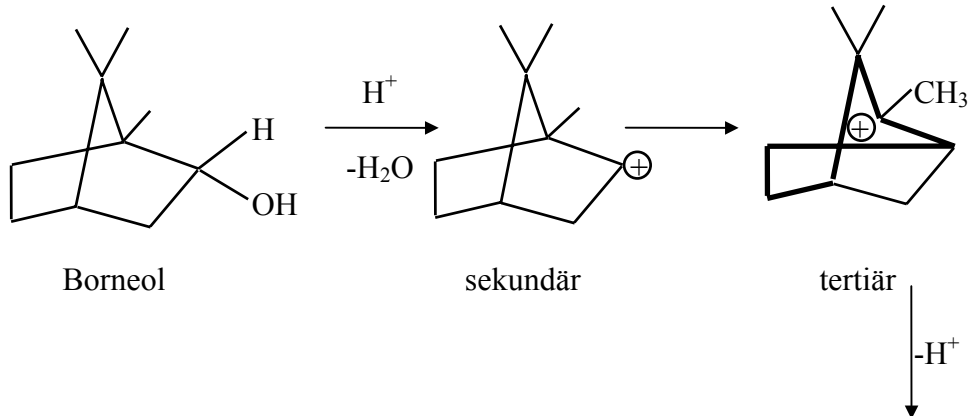
(Nucleophile Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts über ein Carbeniumion)

3,3-Dimethyl-2-butanol

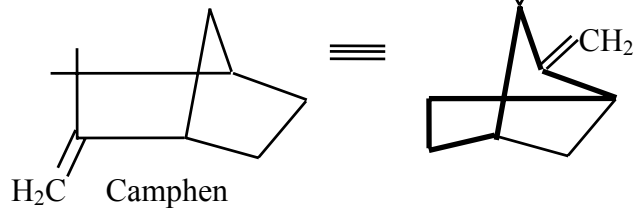


Triebkraft : Bildung eines stabilen Carbeniumions

Bei Terpenen :

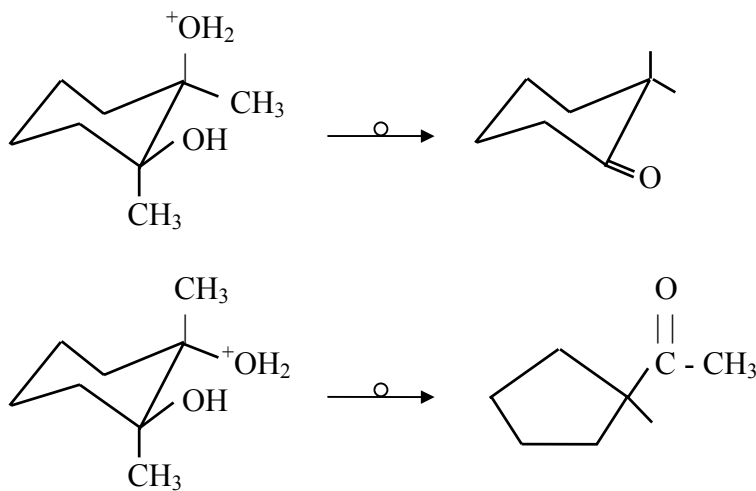
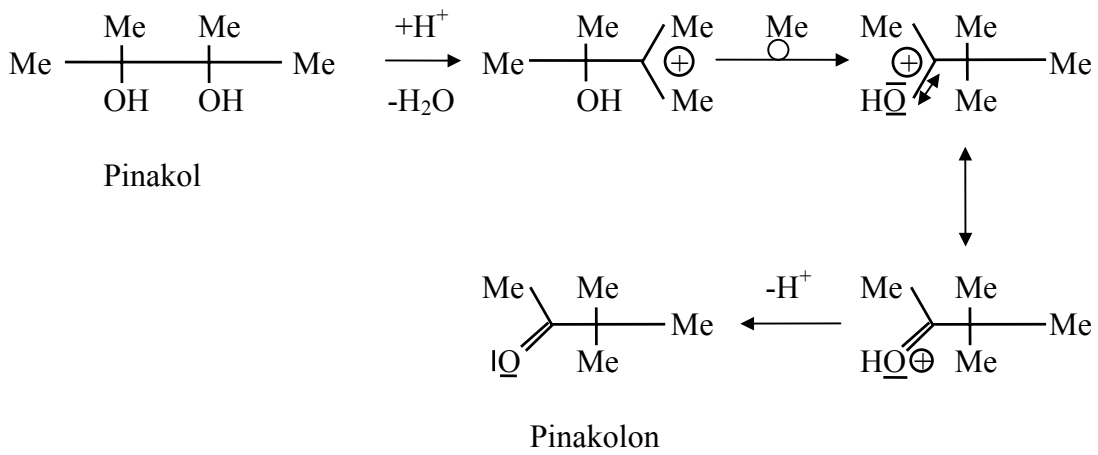


Grund : induktive Stabilisierung



PINAKOL-PINAKOLON-UMLAGERUNG

(Stabilisierung der Zwischenstufe über mesomere Effekte)

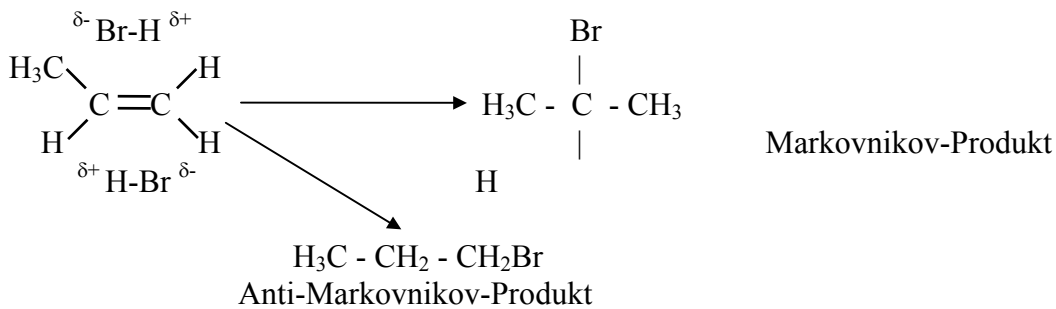


Additionen

formale Umkehrung der Eliminierung

$>= <$, $- \equiv$ - Bindungen können *elektrophil* (A_E), *radikalisch* (A_R) oder *nucleophil* (A_N) angegriffen werden

Markovnikov-Produkt

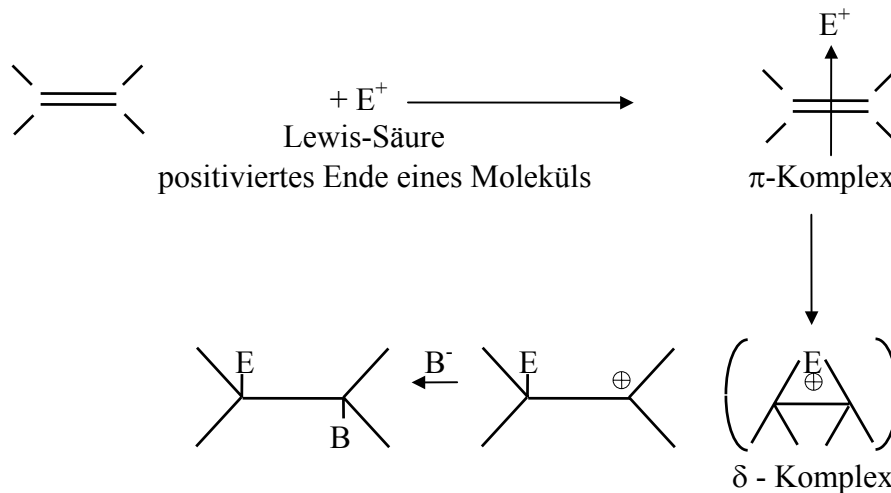


Die Addition, bei der der elektroneivere Teil des Additionsreagens an das höher substituierte C-Atom der Doppelbindung angelagert wird, bezeichnet man als Markovnikov-Addition.

Additionstypen

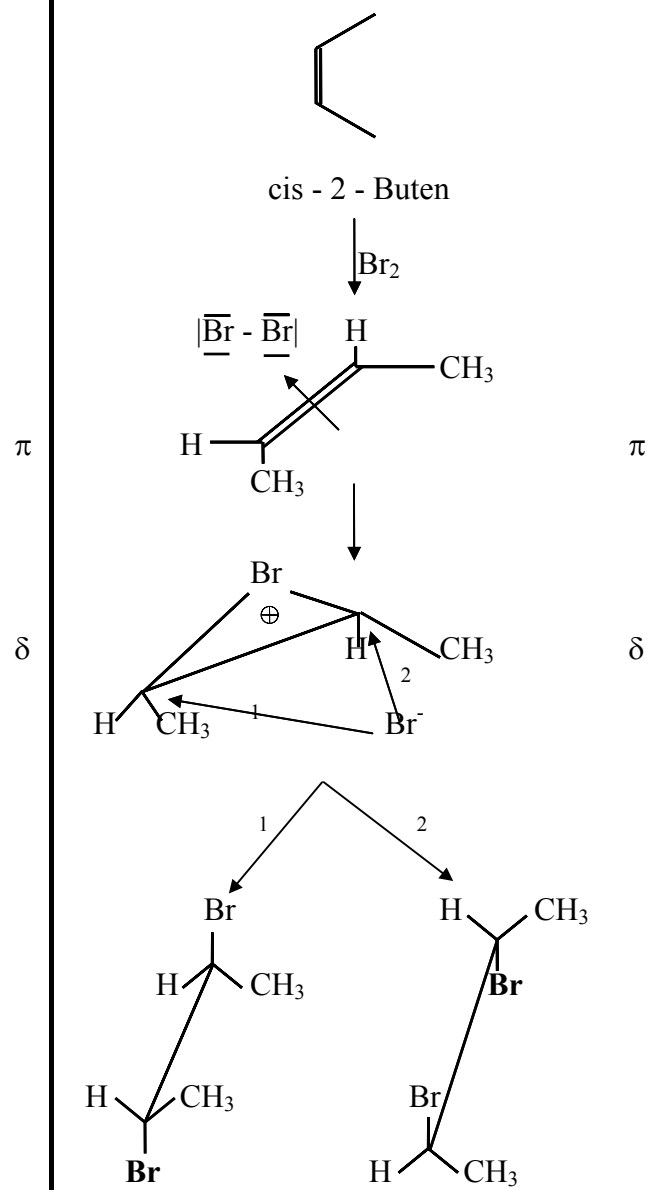
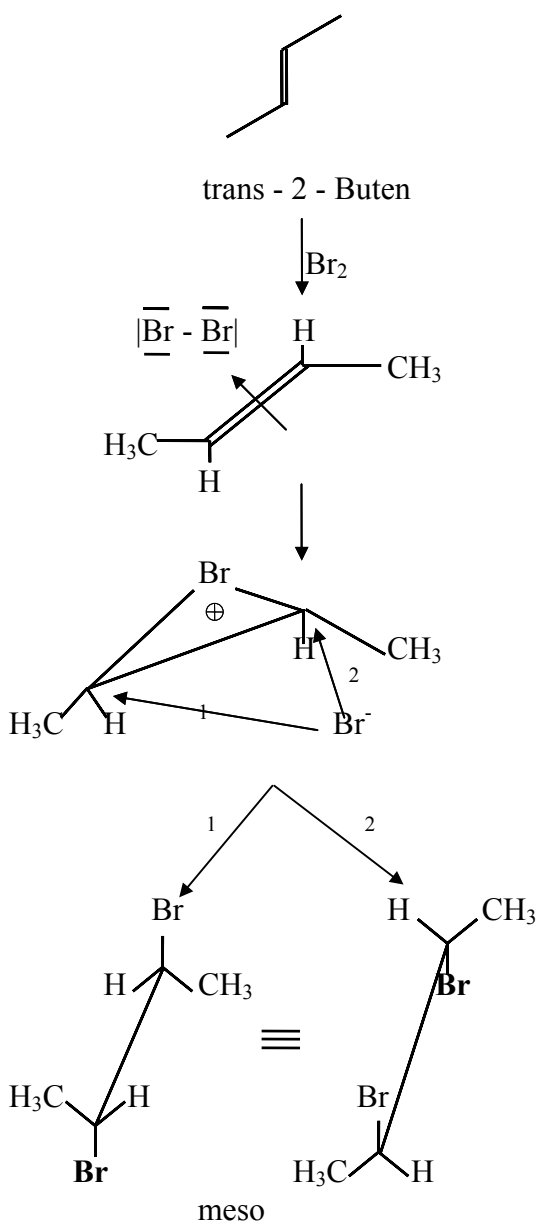
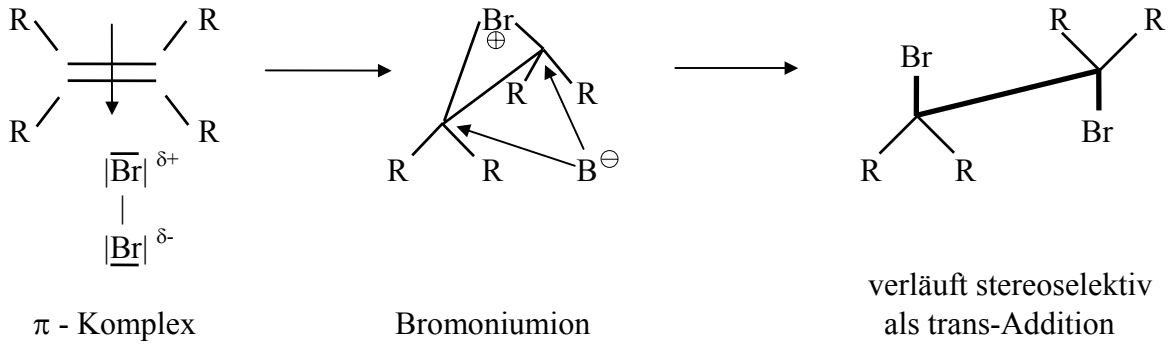
A_E -Reaktion

Prinzip :



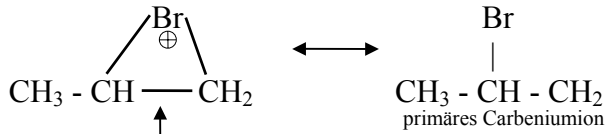
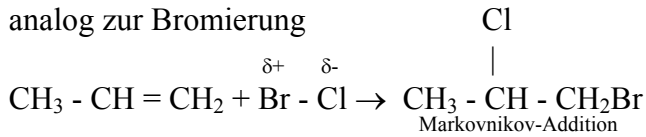
Markovnikov-Regel : Der positive Teil eines asymmetrischen Addenden tritt bei A_E an das niedriger substituierte C-Atom

Bromierung



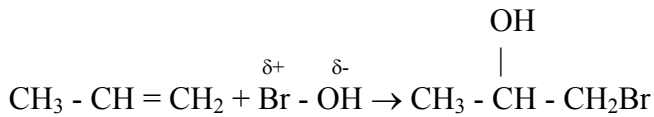
BrCl-Addition

analog zur Bromierung

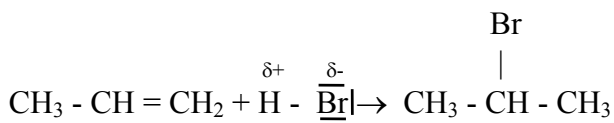


positive Ladung ist im Bereich des höher substituierten C - Atoms besser stabilisiert

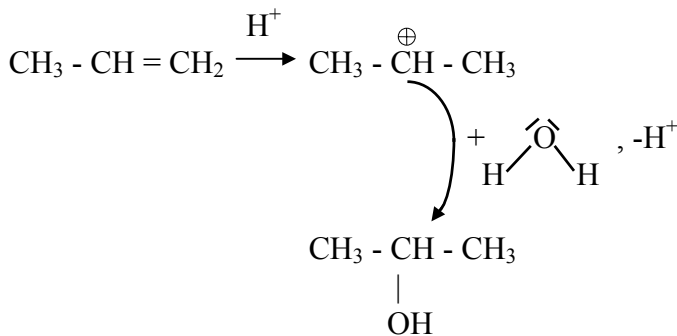
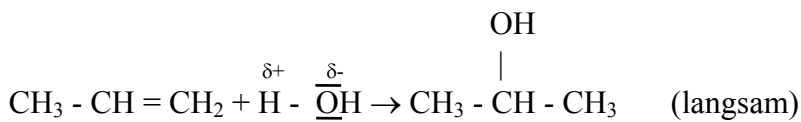
Hypohalogenierung



H-Br-Addition

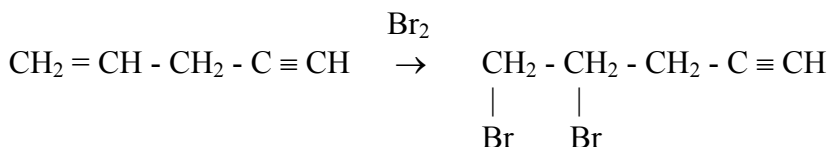
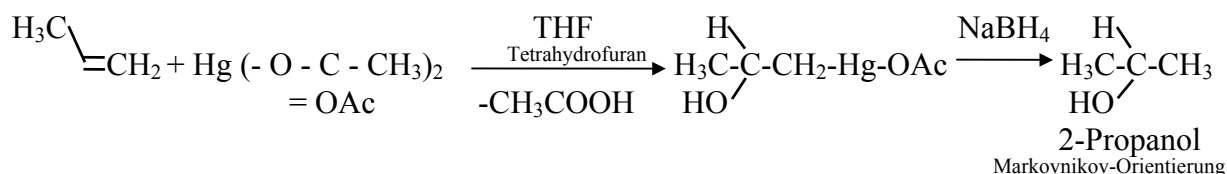


Hydratisierung

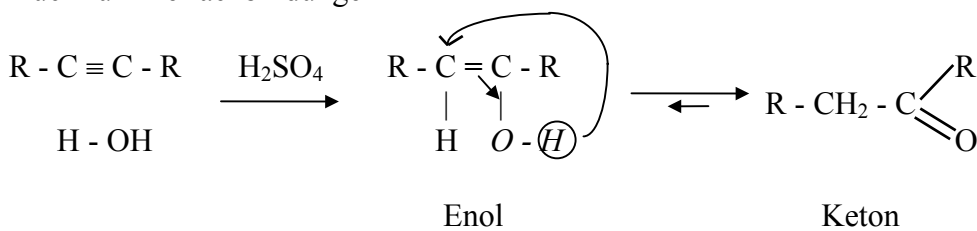


Hydroxymercurierung

weitere Möglichkeit zur Markovnikov - Hydratisierung



Auch für Dreifachbindungen



Keto-Enol-Tautomerie

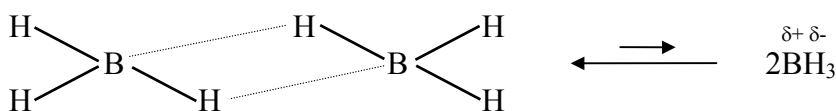
Tautomerie : Spezialfall der Isomerie, bei der zwei strukturisomere Moleküle in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Die verschiedenen Komponenten sind isolierbar. Nicht verwechseln mit Mesomerie (Grenzstrukturen, existieren nicht wirklich)!

Anti-Markovnikov-Hydratisierung

Formale Anforderung : $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

Das angreifende Teilchen darf kein Proton sein, sondern muß eine Lewis - Säure sein , die sich in eine OH - Gruppe umwandeln läßt / H wird als H^- eingebracht!

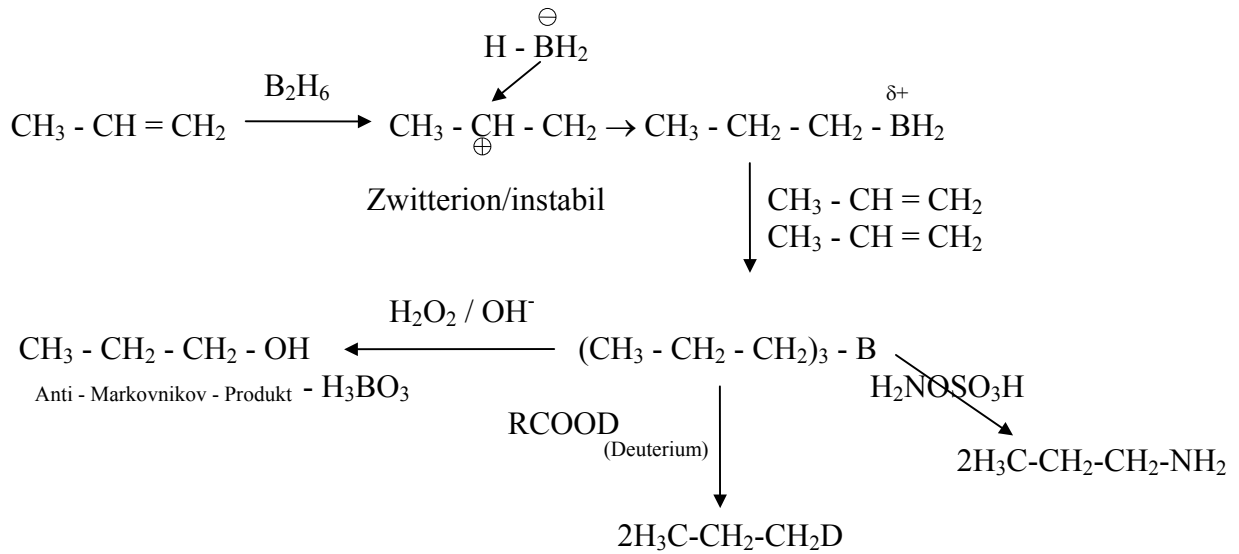
B_2H_6 Diboran (Quelle für H^-)



$2 e^-$ - 3 - Zentrenbindung

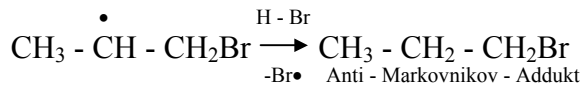
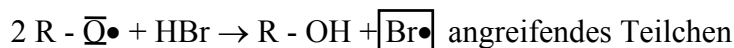
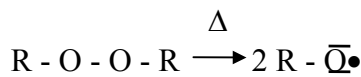
Hydroborierung

Hydridübertragung

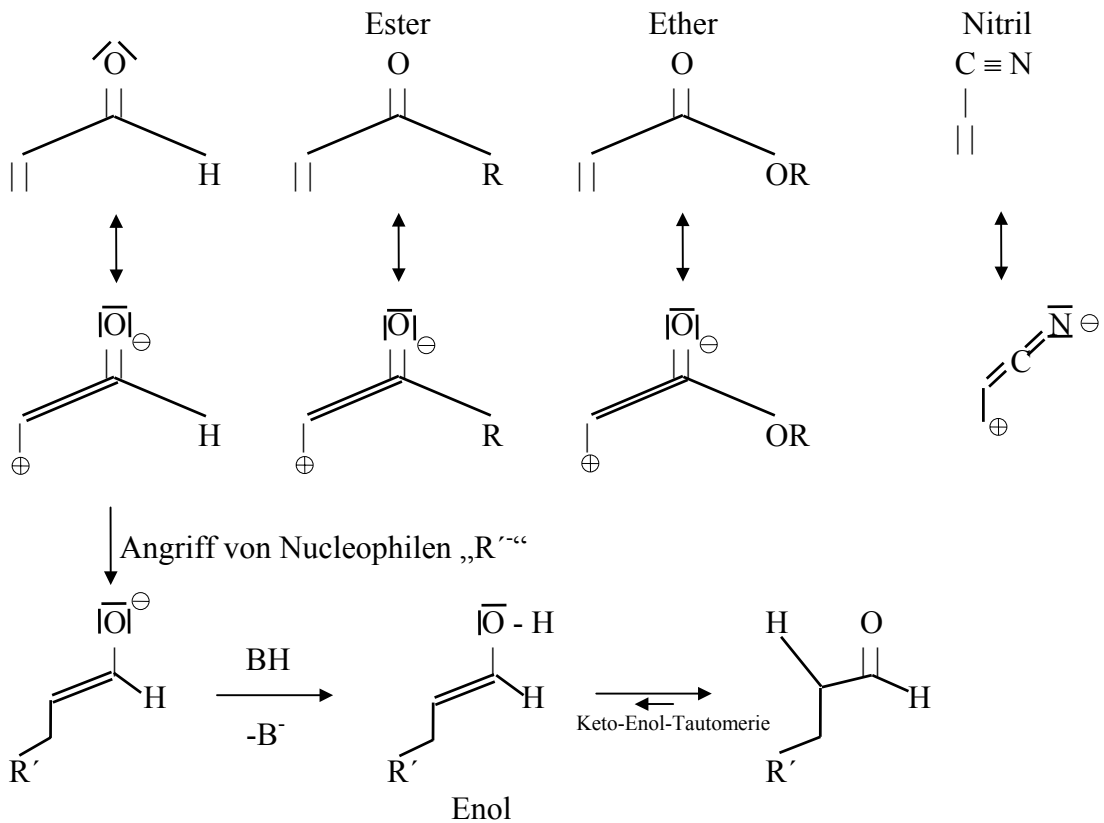


radikalische Addition (A_R)

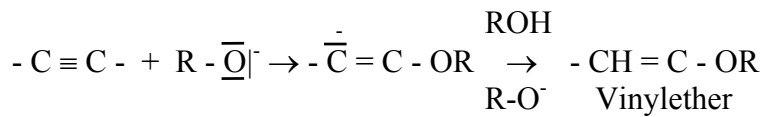
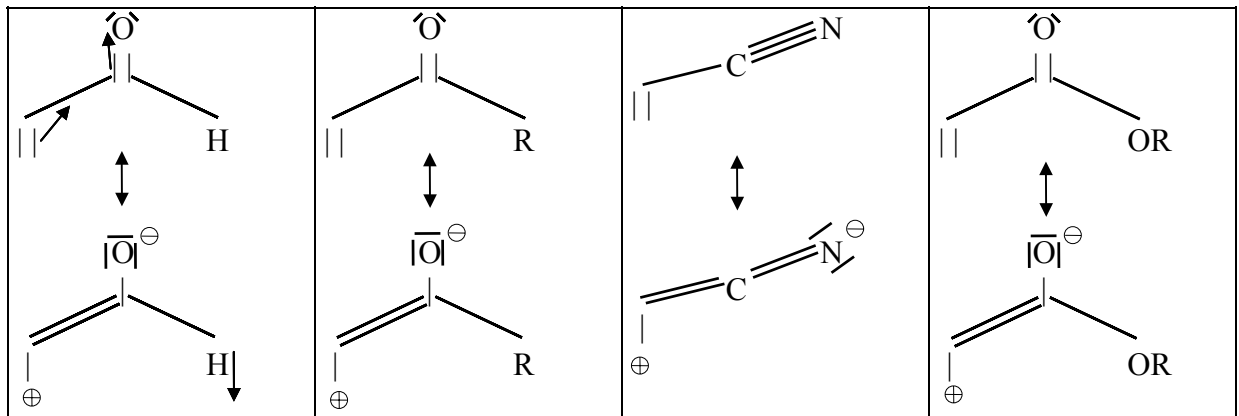
HBr-Addition bei Anwesenheit von Peroxiden verläuft nach Anti - Markovnikov - Orientierung („Peroxid - Effekt“)



AN-Reaktion

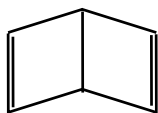


Michael-Systeme



C₆H₆ : 5 Valenzisomere bekannt

Dewar Benzol



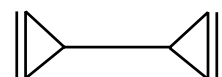
Prisman



Benzavalen



Bicyclopropenyl



Elektrophile Substitution am Aromaten

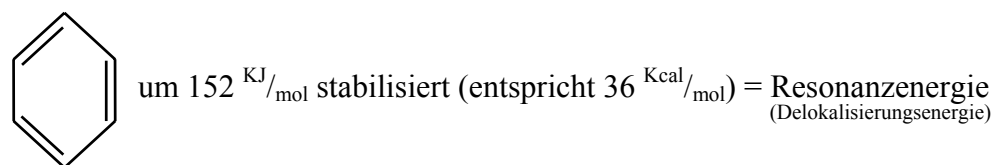
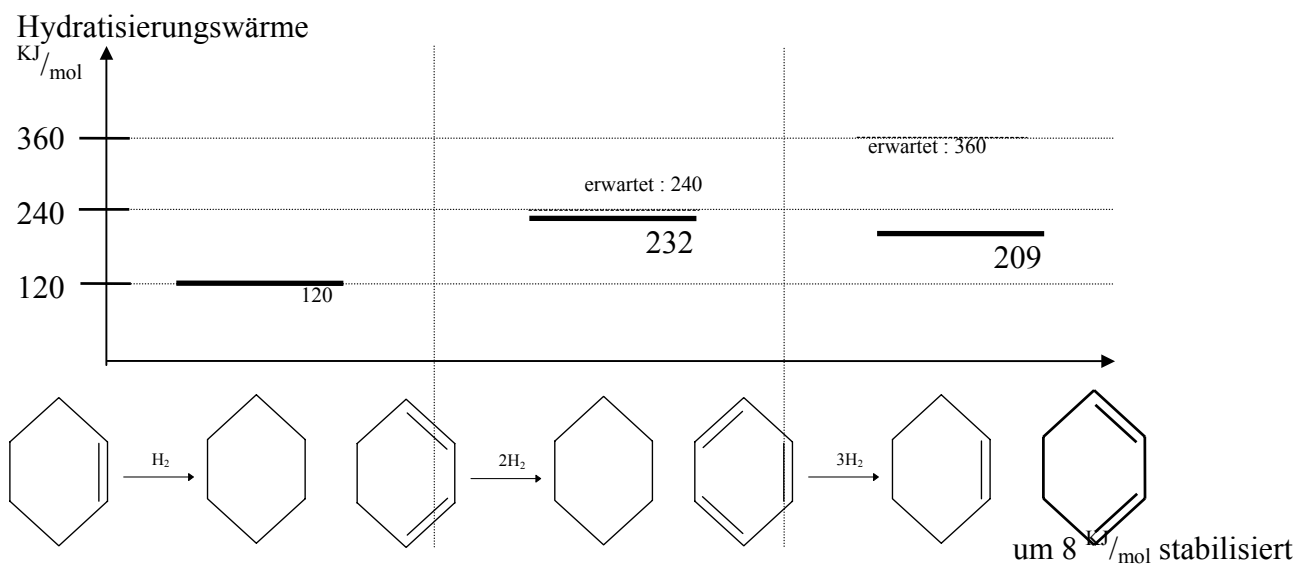
Grundsätzliches

Beobachtung C_6H_6 (DBÄ = 4, entspricht 217 Möglichkeiten)

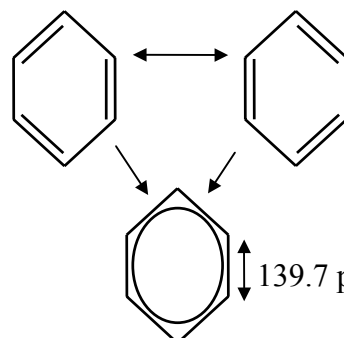
- addiert kein Brom
- läßt sich mit $KMnO_4$ nicht oxidieren
- Unter Zugabe bestimmter „Katalysatoren“ wird Brom aufgenommen, allerdings „nur“ als Substitutionsprodukt

Resonanzenergie

→ trotz Doppelbindung keinen olefinischen Charakter



→ sogenannte Resonanzstabilisierung



Kekulé - Formel
 „Valenzfluktuation“
 Benzol (Benzen)

delokalisiertes π -System
 Hückel / Pauling („Elektronenwolke“)

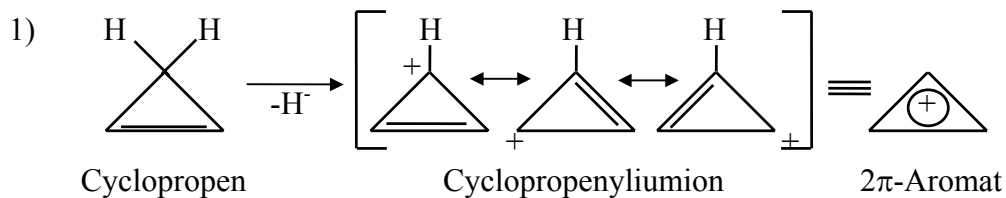
Kriterien für Aromatizität

- 1) $(4n+2) \pi$ - Elektronen
- 2) cyclisch konjugiert
- 3) planar \rightarrow Gute Überlappung der π - Orbitale
- 4) gleiche C - C - Bindungslängen
- 5) charakteristische spektroskopische Eigenschaften
- 6) bei chemischen Reaktionen bleibt das aromatische System meist erhalten

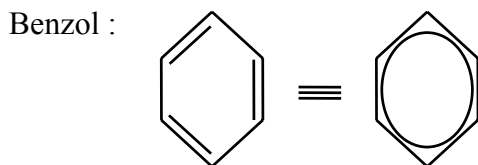
Hückel-Regel

- 1) Aromaten : ebene Ringsysteme mit $(4n+2) \pi$ - Elektronen sind stabiler als offenkettige/ cyclische Moleküle von vergleichbarer Anzahl C-Atome mit isolierten Doppelbindungen
- 2) Antiaromaten : $(4n) \pi$ - Elektronen (destabilisiert)

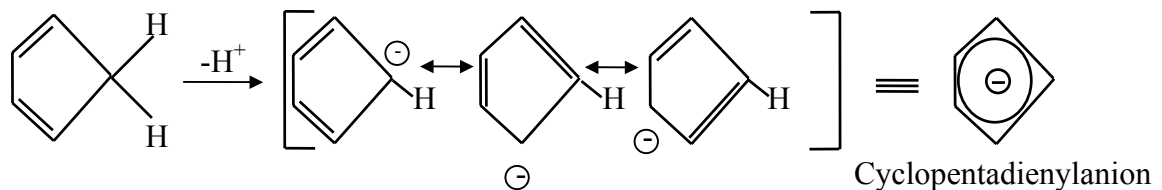
Beispiele für Aromaten und Antiaromaten



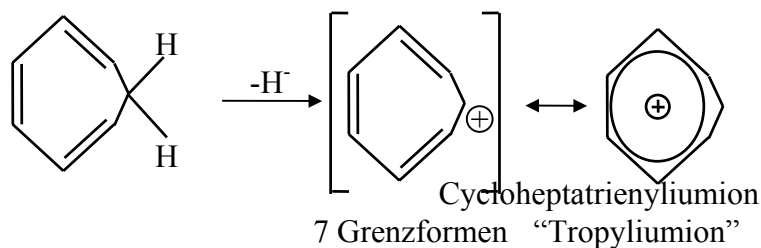
$\rightarrow h=1$ $\rightarrow 6 \pi$ - Elektronen



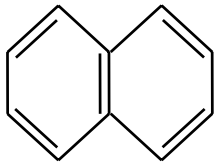
Cyclopentadien :



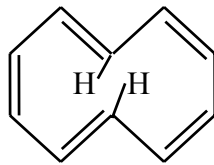
Cycloheptatrien :



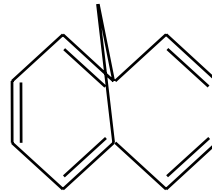
AROMATEN ($4N + 10 \pi$ - ELEKTRONEN)



Naphthalin
 ("kondensierte"
 Aromaten)



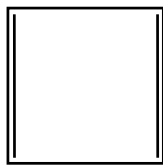
sterische Behinderung
 der H-Atome
 (Cyclodecapentaen)



1,6 - Methano [10] annulen
 (Vogel 1964)

ANTIAROMATEN ($4N \pi$ - ELEKTRONEN)

n=1
 Cyclobutadien

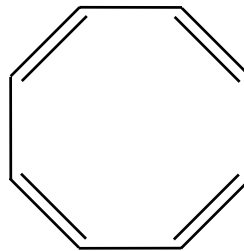


155 pm

←142 pm

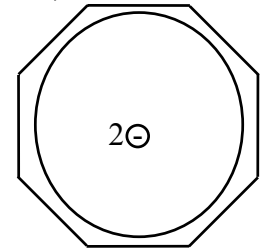
n=2

COT (Cyclooctatetraen)

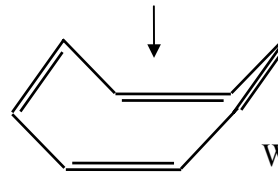


8 π - Elektronen

+2e⁻

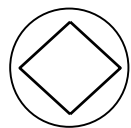
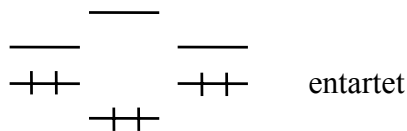
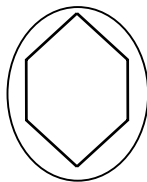


planar, antiaromatisch
 10 π - Elektronen



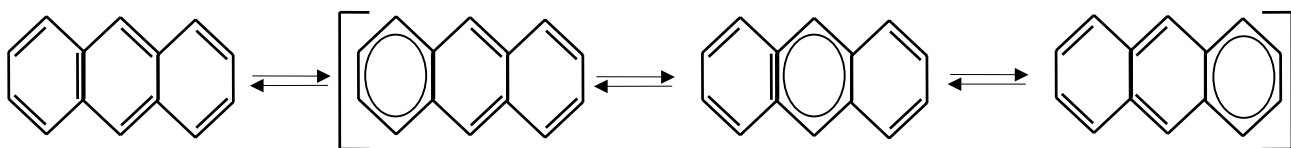
Wanne (nicht eben), antiaromatisch

Molekülorbitale :



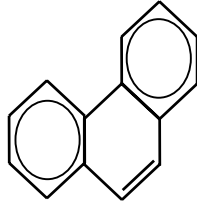
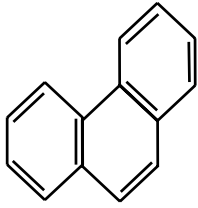
Anthracen

linear anellierte aromatische Systeme = ACENE



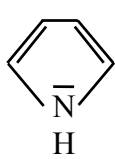
Phenanthren

angular anellierte aromatische Systeme = PHENE (aromatischer als Acene)



Heteroaromaten

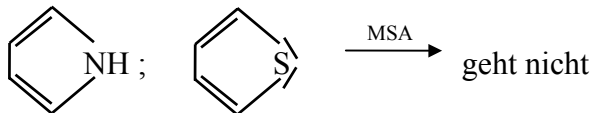
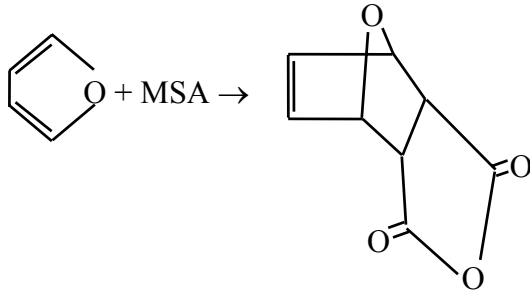
π - ELEKTRONEN - REICH



4 C à 1 e⁻
1 N à 2e⁻

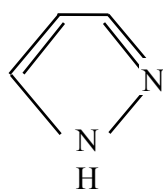
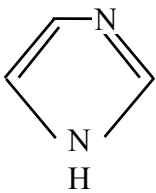
6 e⁻ auf 5 Zentren
→ höhere e⁻ - Dichte als im Benzol

Beweis für Aromatizität : DA-Reaktion



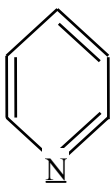
Imidazol

Pyrazol

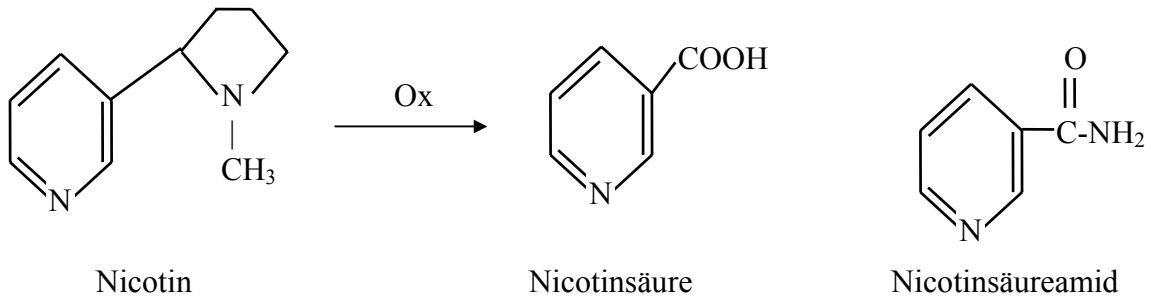


alle π -reichen Heteroaromaten
gehen leichter S_E-Reaktionen
ein als Benzol

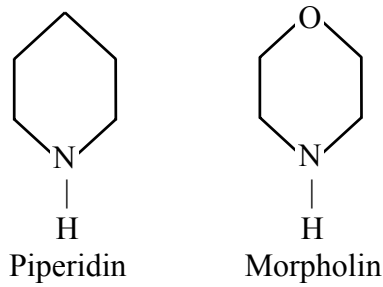
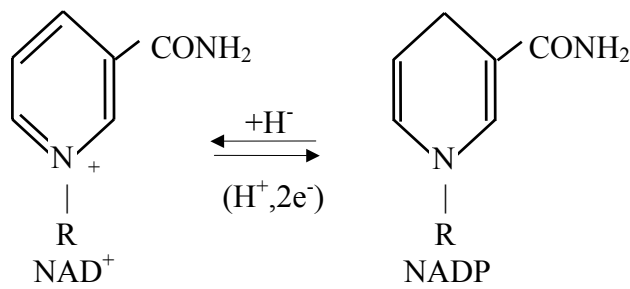
π - ELEKTRONEN - ARM



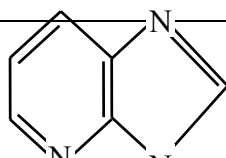
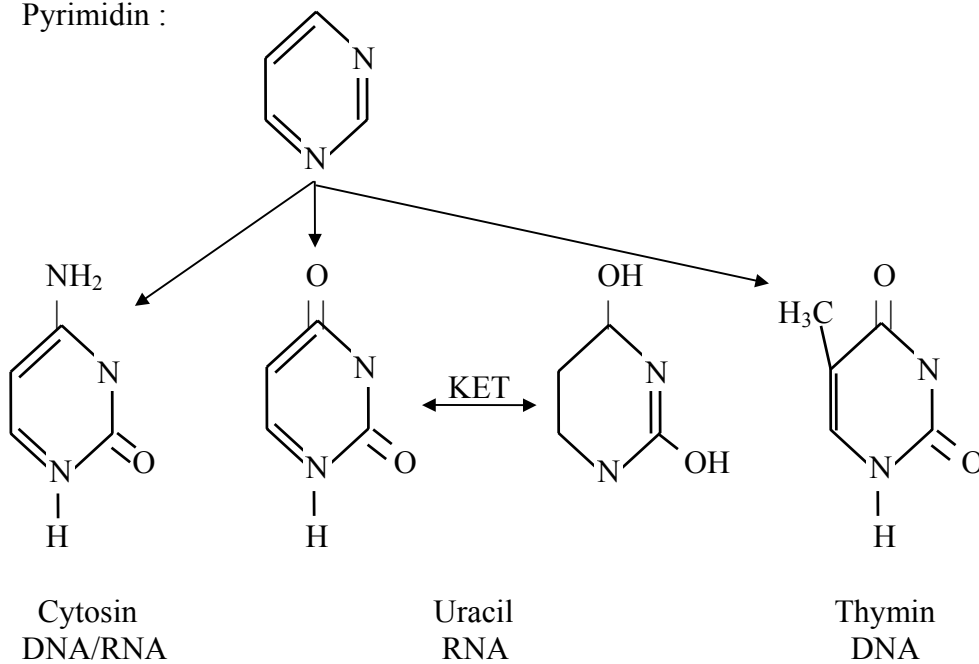
6 π - Ringelektronen, zum N hin polarisiert
→ niedrigere e⁻ - Dichte als Benzol

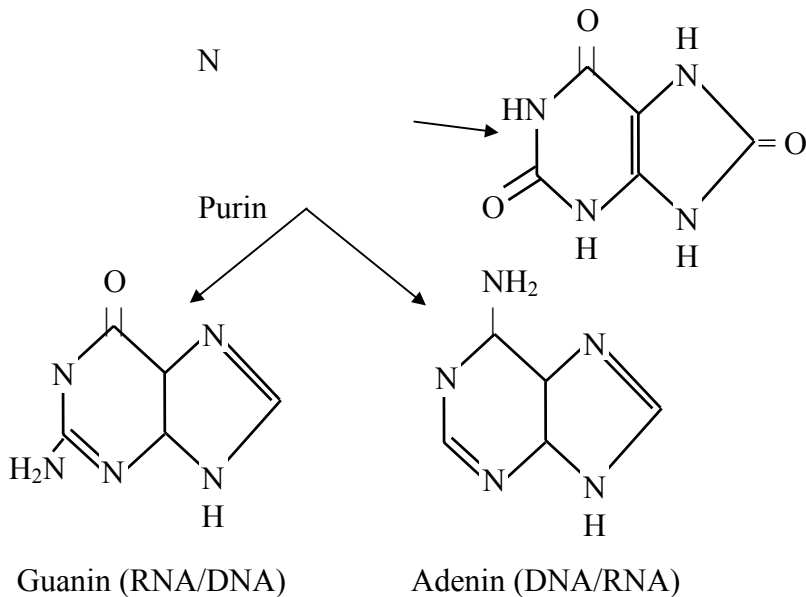


Coenzyme : NAD^+ , NADH , NADPH^+ , NADPH
 wichtig : $\text{Alkohol} + \text{NAD}^+ \leftrightarrow \text{Aldehyd} + \text{NADH} + \text{H}^+$



Pyrimidin :





Harnsäure

Endprodukt des Eiweißstoffwechsels von Vögeln
 pathologische Ablagerung in Gelenken führt bei Menschen zu Gicht
 evtl. auch Bildung von Blasen- und Nierensteinen

andere Derivate : Coffein , Theobromin , Theophyllin

INDUKTIVER EFFEKT

Polarisationseffekt, durch e^- ziehende oder abstoßende Atome/Gruppen, über σ -Bindungen übertragen

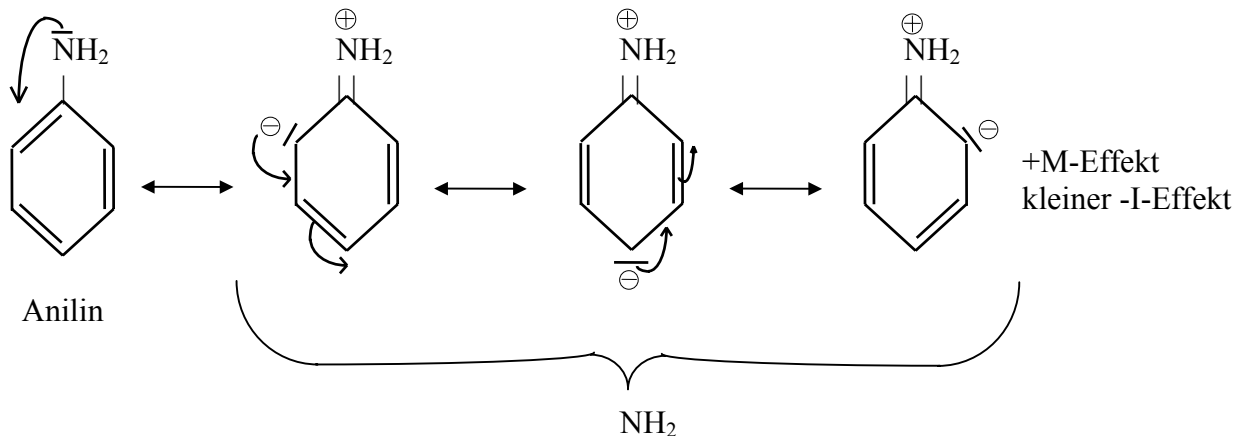
Mesomerie

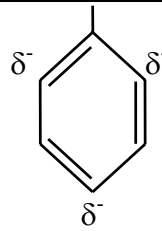
Mesomerie : Verschieben von π - Elektronen

bereits bekannt : Alkylradikal , Kation $H_2C = \overset{\curvearrowright}{CH} - CH^+ \leftrightarrow H_2C^+ - CH = CH_2$
 Michael-Systeme (nucleophile Addition)

MESOMERIE AM AROMATEN

Beobachtung : N in Anilin ist nicht so basisch wie erwartet, e^- - Dichte im Ring ist höher als im Benzol, keine freie Drehbarkeit in der CN - Bindung

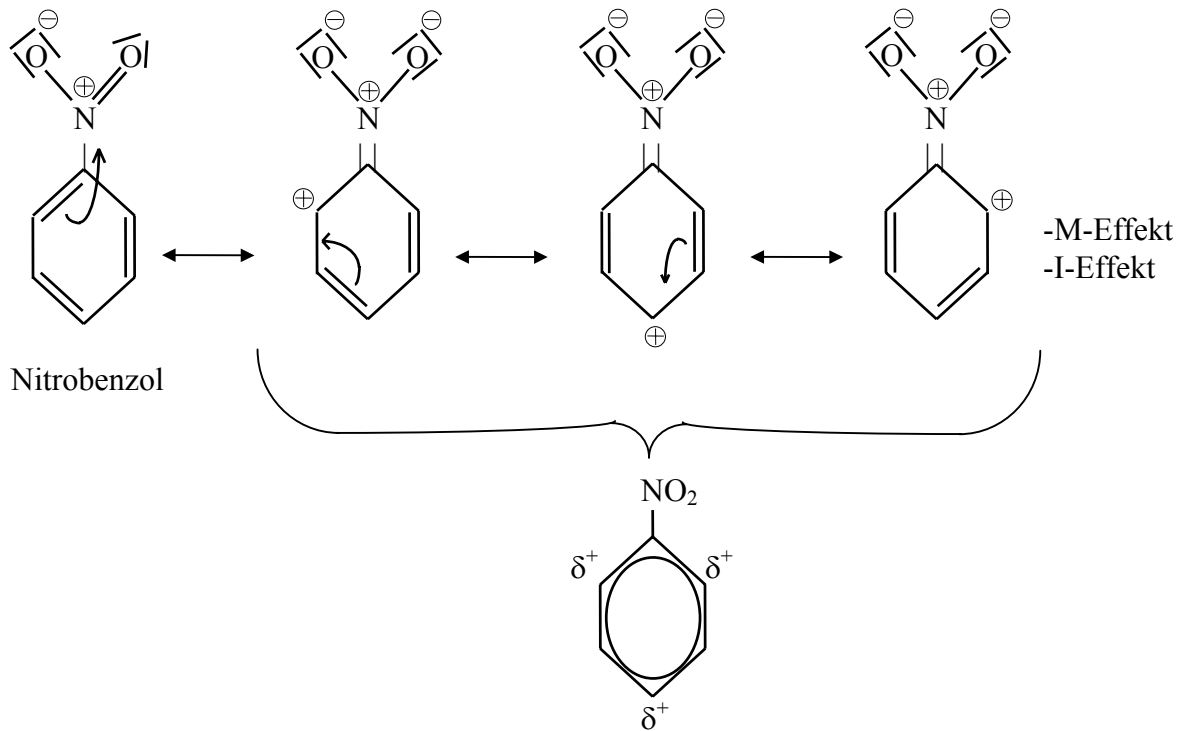




MESOMERER EFFEKT

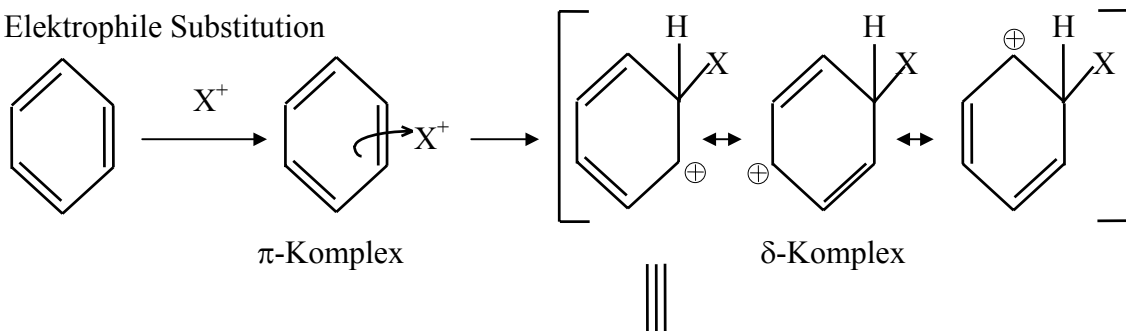
π - oder nichtbindende p-e⁻ treten zu π -e⁻ einer Doppelbindung oder eines aromatischen Ringes in Konjugation

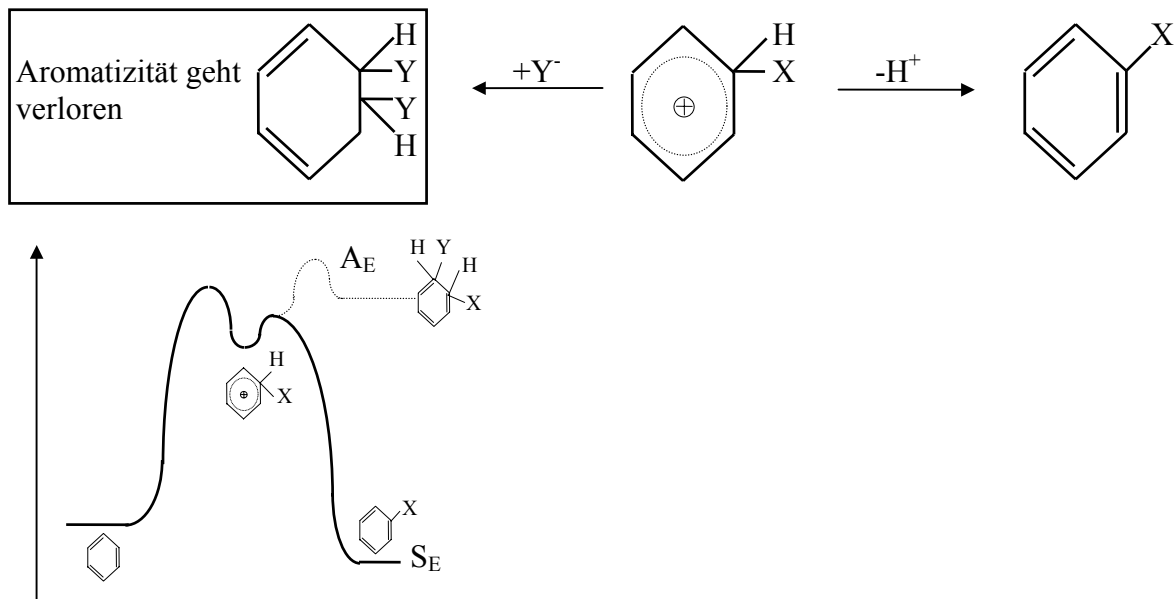
Beobachtung : e⁻ - Dichte in Nitrobenzol geringer als Benzol



SE-Mechanismus

Elektrophile Substitution





Nitrierung, Sulfonierung, Halogenierung

Katalysatoren : $AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$ ($ZnCl_2$, BF_3)

alles Lewis Säuren

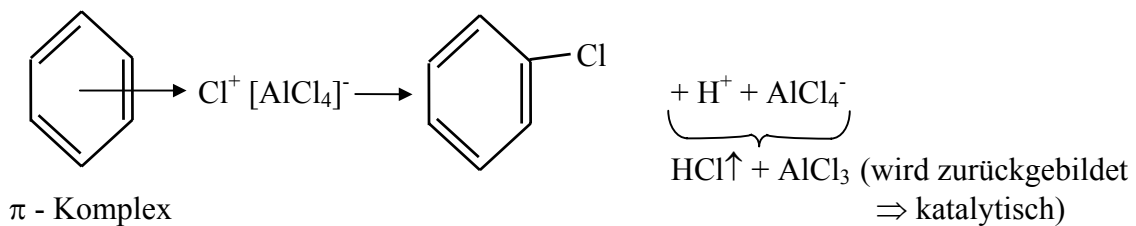
bewirkt heterolytische Spaltung von X-Cl

allgemein : $AlCl_3 + X - Cl \rightarrow X^+ + AlCl_4^-$

HALOGENIERUNG

X = Halogen (Cl , Br, I)

$AlCl_3 + Cl_2 \rightarrow$ „ $AlCl_4^- Cl^+$ “ (besser : $AlCl_3 \cdots Cl - Cl$)



π - Komplex

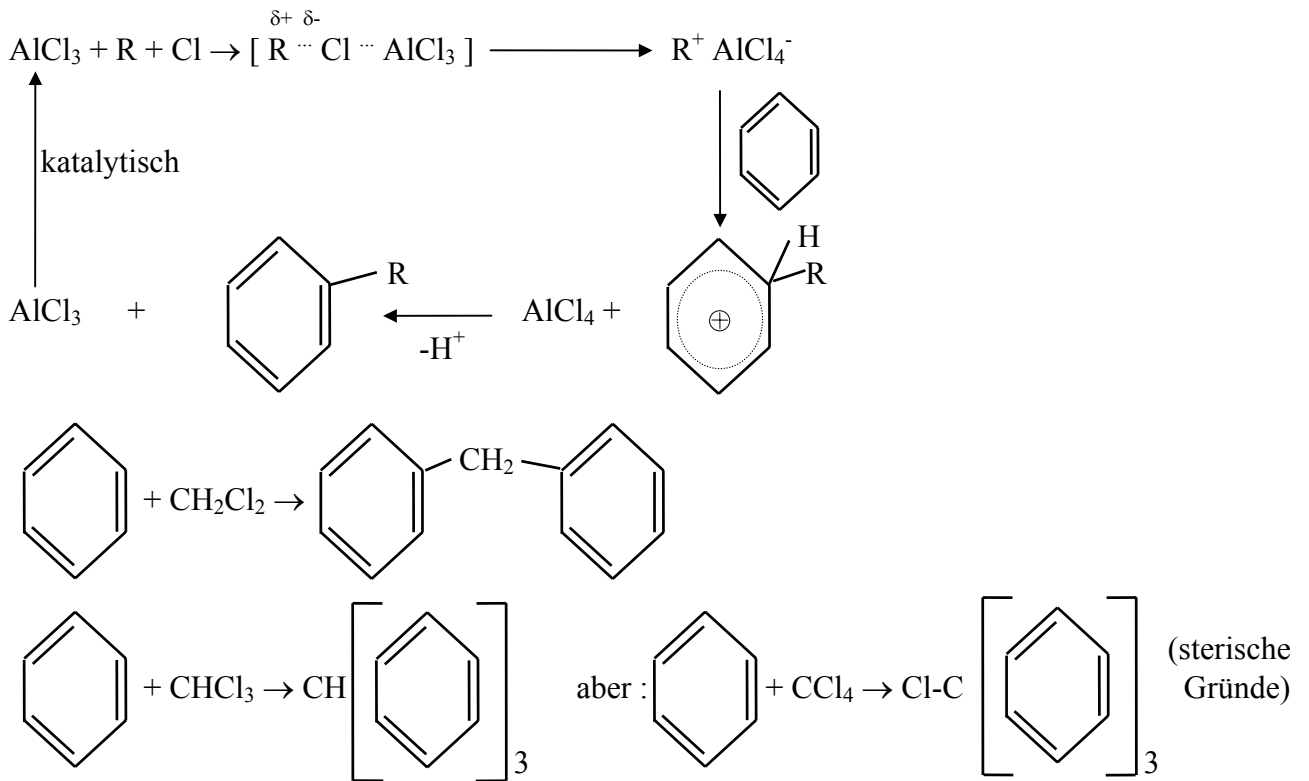
Reaktivität : Iod < Chlor

Problem : - Stellungsisomerie durch Mehrfachhalogenierung
- radikalische Substitution in der Seitenkette bei Alkylaromaten als Konkurrenzreaktion

Faustregel : Siedehitze, Sonnenlicht \rightarrow Seitenkette wird bevorzugt angegriffen
Kälte, Katalysator (Lewis-Säure) \rightarrow Substitution am Kern

Friedel-Crafts-Reaktion

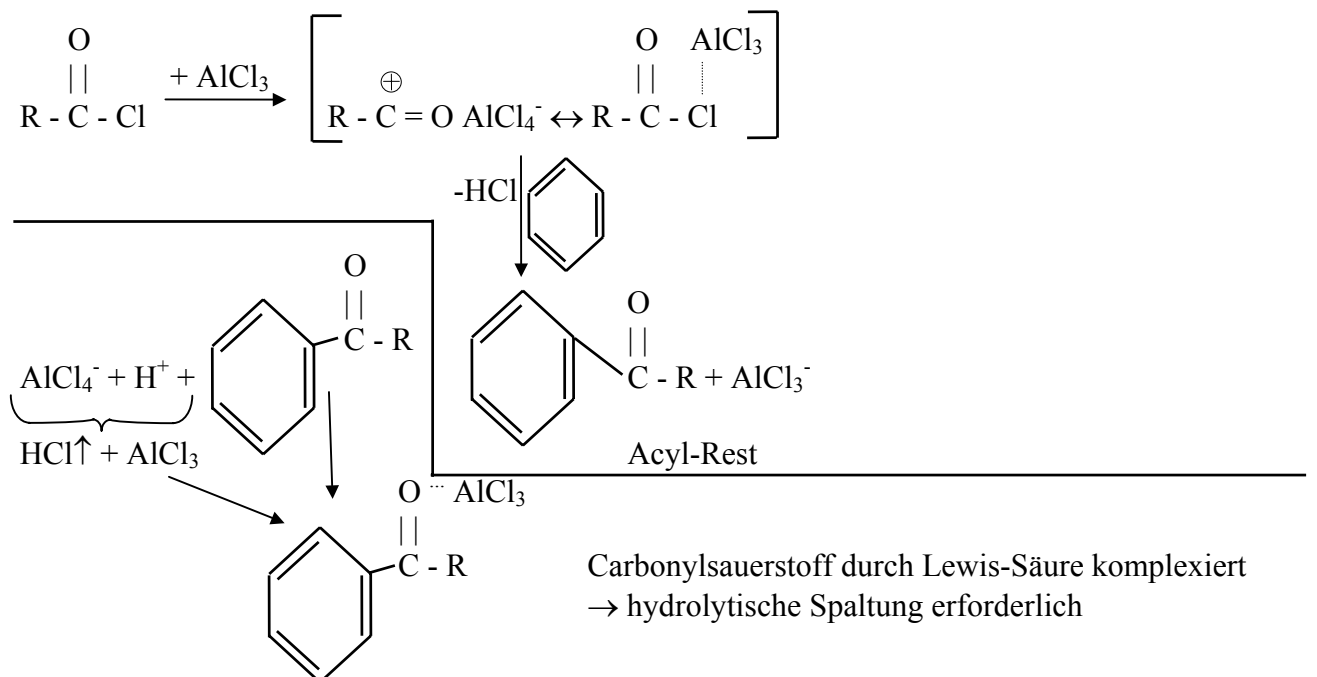
FRIEDEL-CRAFTS-ALKYLIERUNG



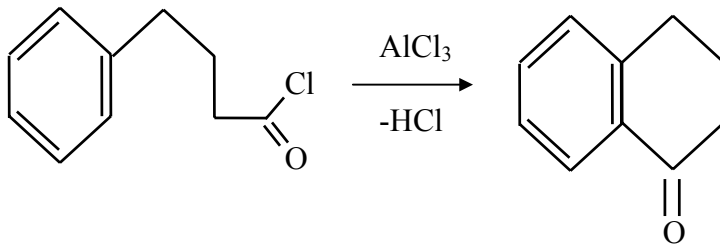
auch intramolekular

FRIEDEL-CRAFTS-ACYLIERUNG

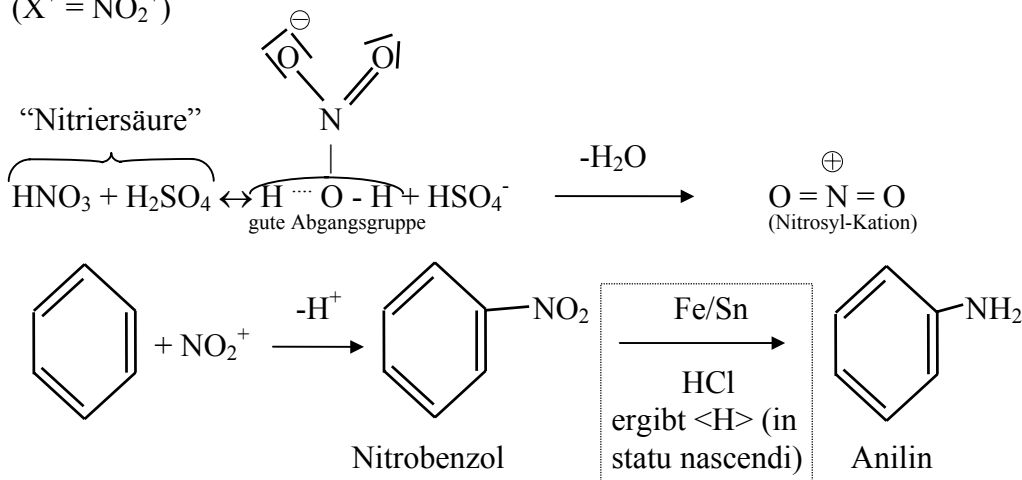
($\text{X}^+ = \text{R-C=O}$)



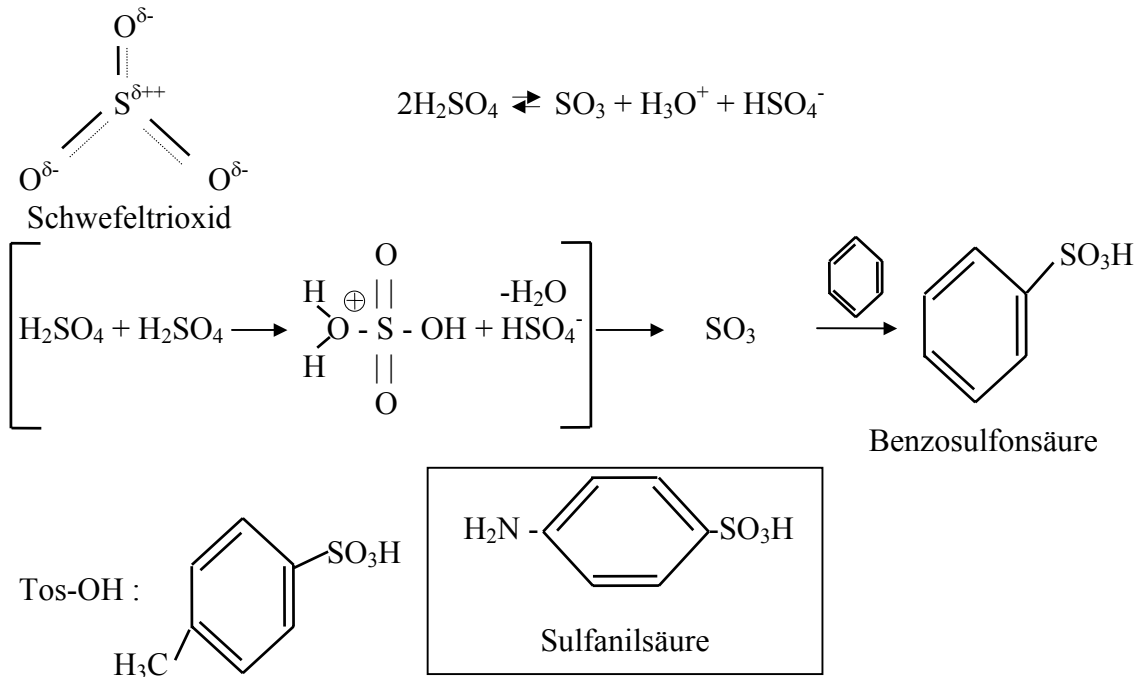
daher : Bei Acylierung müssen äquimolare Mengen AlCl_3 eingesetzt werden, da der vermeintliche Katalysator sich an das Reaktionsprodukt bindet

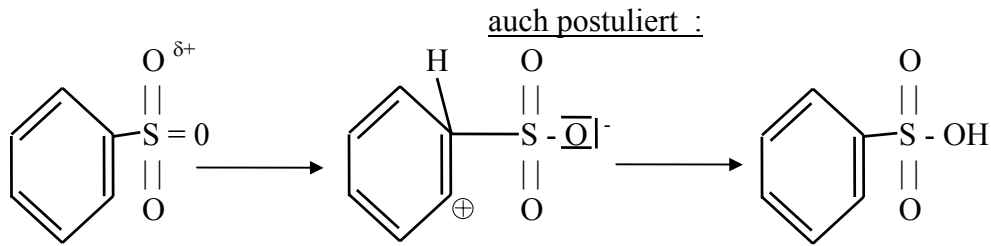


NITRIERUNG
 $(\text{X}^+ = \text{NO}_2^+)$



SULFONIERUNG





→ Benzosulfonsäure wird ausgehend von Schwefelsäure gebildet

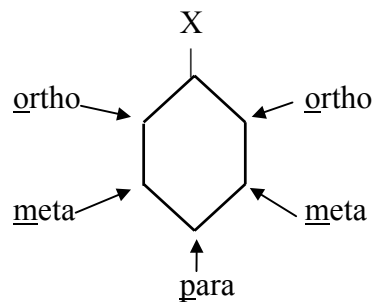
Zweitsubstitution

Der Ersts substituent beeinflusst durch sein elektrisches und sterisches Verhalten den Ort der Zweitsubstitution und deren Geschwindigkeit.

elektrisch :

- Induktive Effekte (laufen über Polarisierung (δ))
- mesomere Effekte (verschieben von π - Elektronen)

meist $M > I$, Ausnahme : Halogene $I > M$



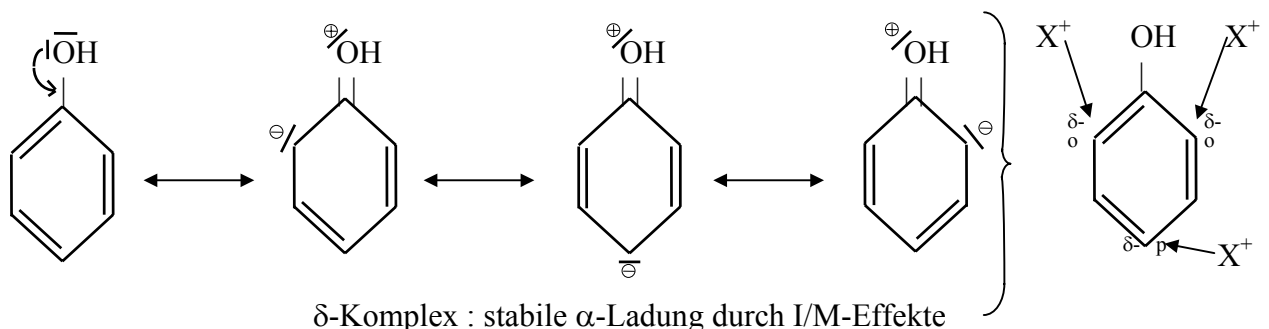
O,P-DIRIGIERENDE UND AKTIVIERENDE SUBSTITUENTEN (SUBSTITUTION 1. ORDNUNG)

⇒ e^- - Dichte im Ring wird erhöht, Zweitsubstitution läuft schneller ab als Substitution am Benzol ("aktivierend")

- +I - Effekt (Alkylgruppen)
 - +M - Effekt ; -I - Effekt ; +M > -I
- } immer freies Elektronenpaar
- OH < -NH₂ < -NHR < -NR₂ , \overline{O}^-

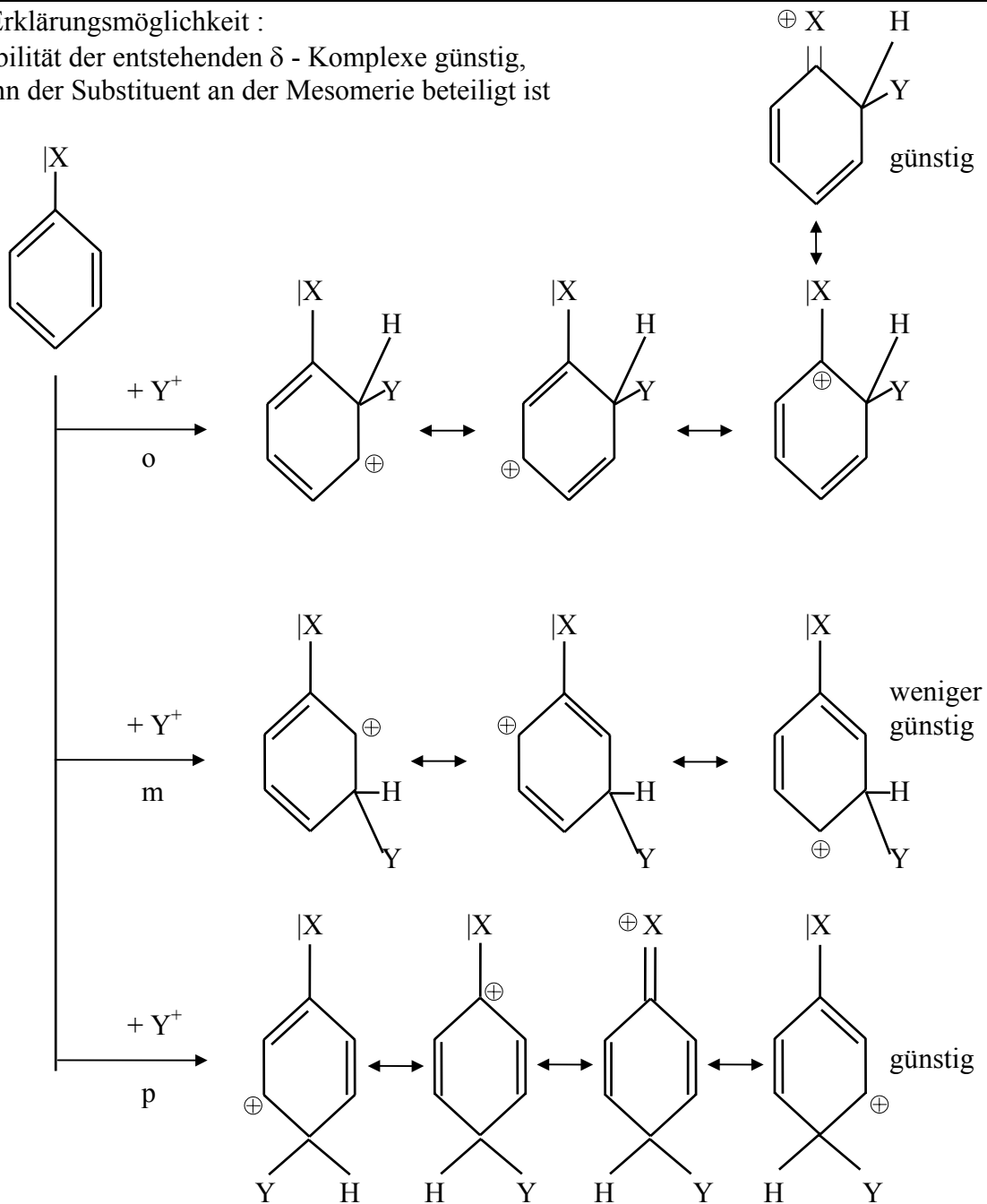
1. Erklärungsmöglichkeit :

Ladungsverteilung in mesomeren Grenzstrukturen (Anilin , Phenol)



2. Erklärungsmöglichkeit :

Stabilität der entstehenden δ - Komplexe günstig,
 wenn der Substituent an der Mesomerie beteiligt ist



Halogene (-I)

desaktivierend => o,p - dirigierend

SUBSTITUTION 2. ORDNUNG

dirigieren der Zweitsubstitution in M-Stellung / desaktivierend (ausgenommen Halogene)

→ -I, -I, -M

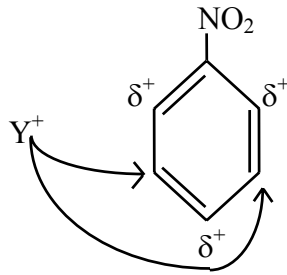
-COR, -COOH, -COOR, -CN, -NO₂ -M, -I

-N⁺R₃ -I

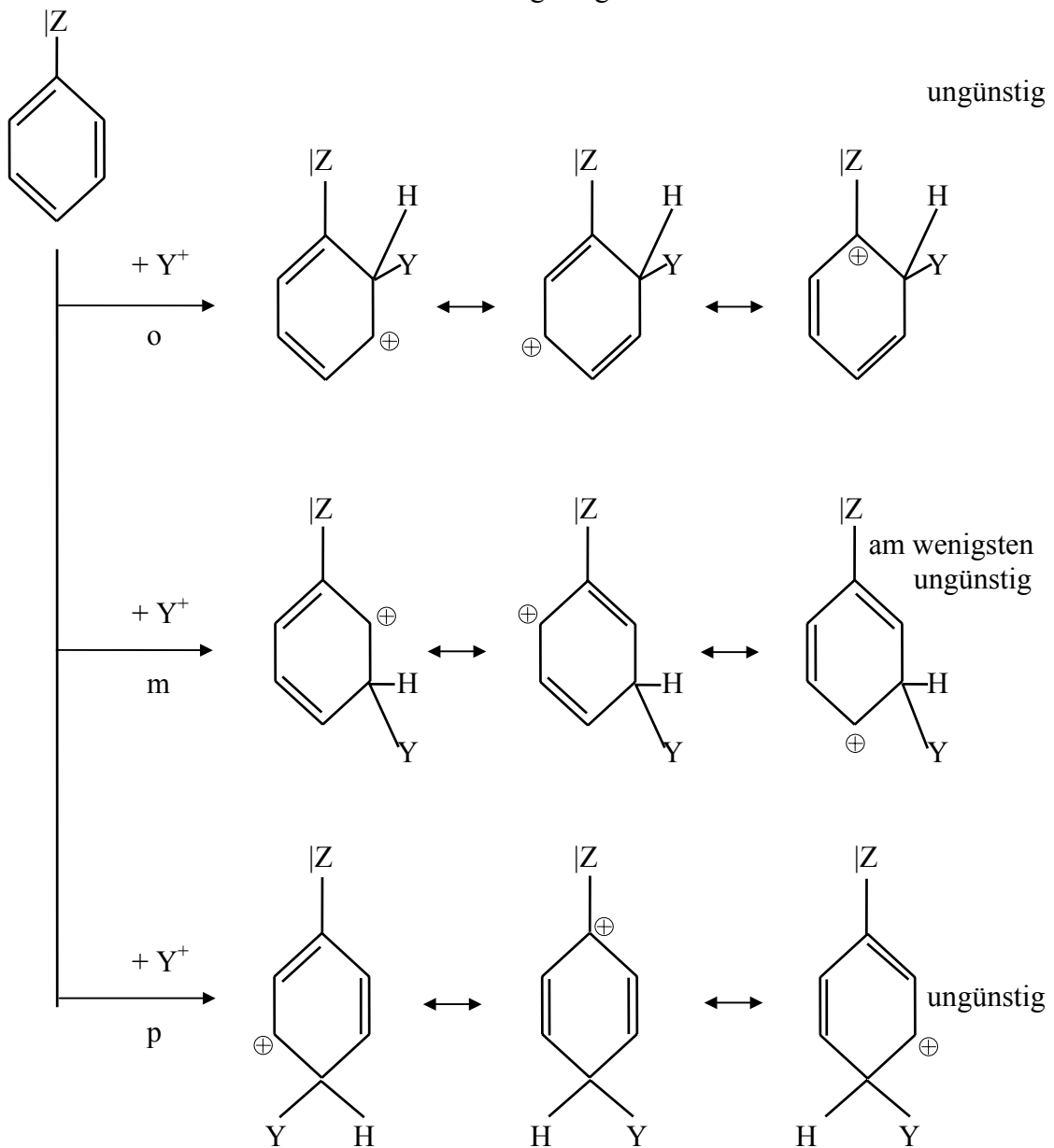
1. Erklärungsmöglichkeit :

Ladungsverteilung in mesomeren Grenzstrukturen

(s.o. Nitrobenzol)

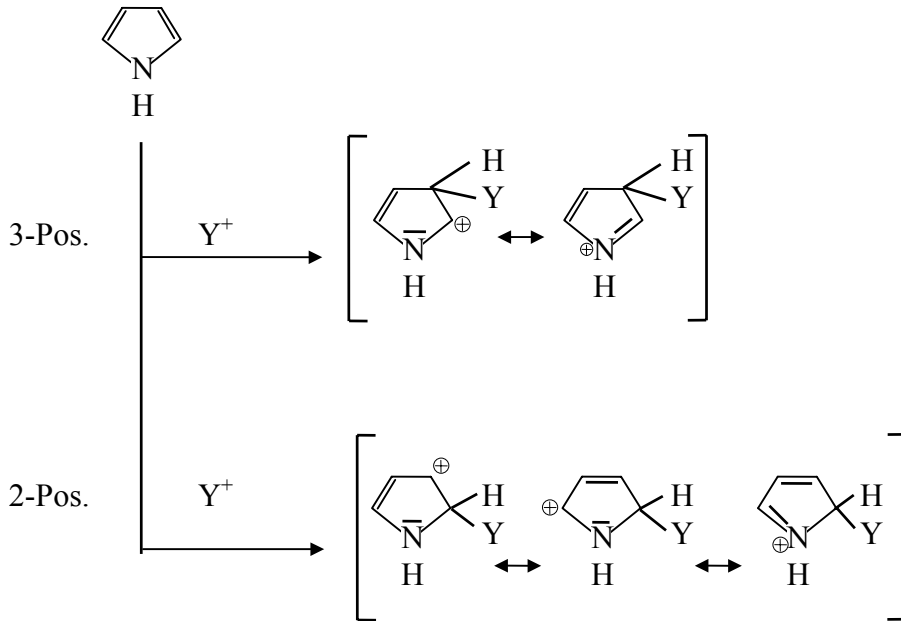


2. Erklärungsmöglichkeit :



sterische/statistische Faktoren bei der Zweitsubstitution

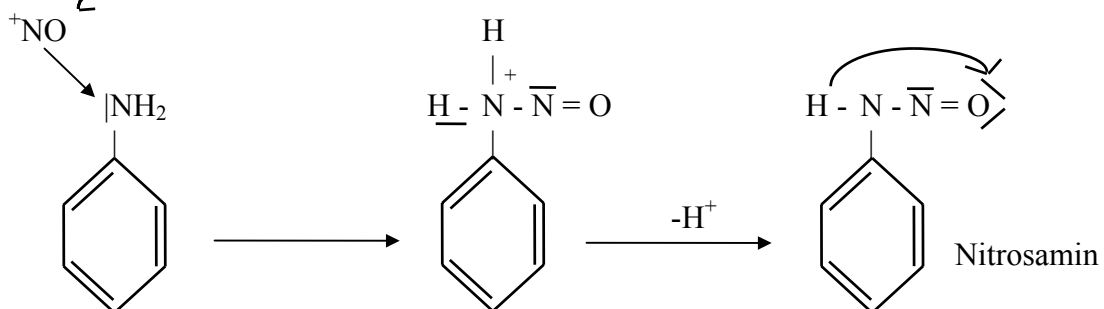
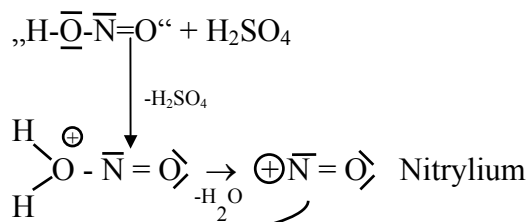
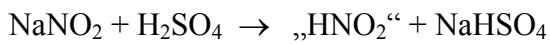
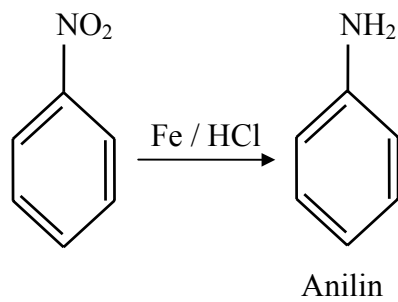
- 1) statistisch 2 * o 1 * p
 2) sterisch große Erst- oder Zweitsubstituenten bilden vergleichsweise mehr Paraprodukt

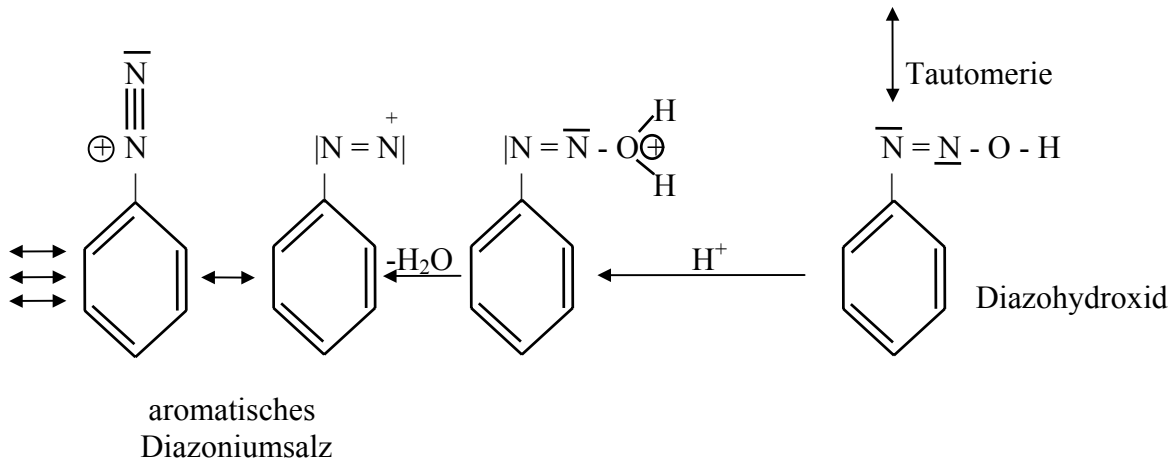


$\Rightarrow S_E$ leichter und rascher in 2-Position

Diazotierung

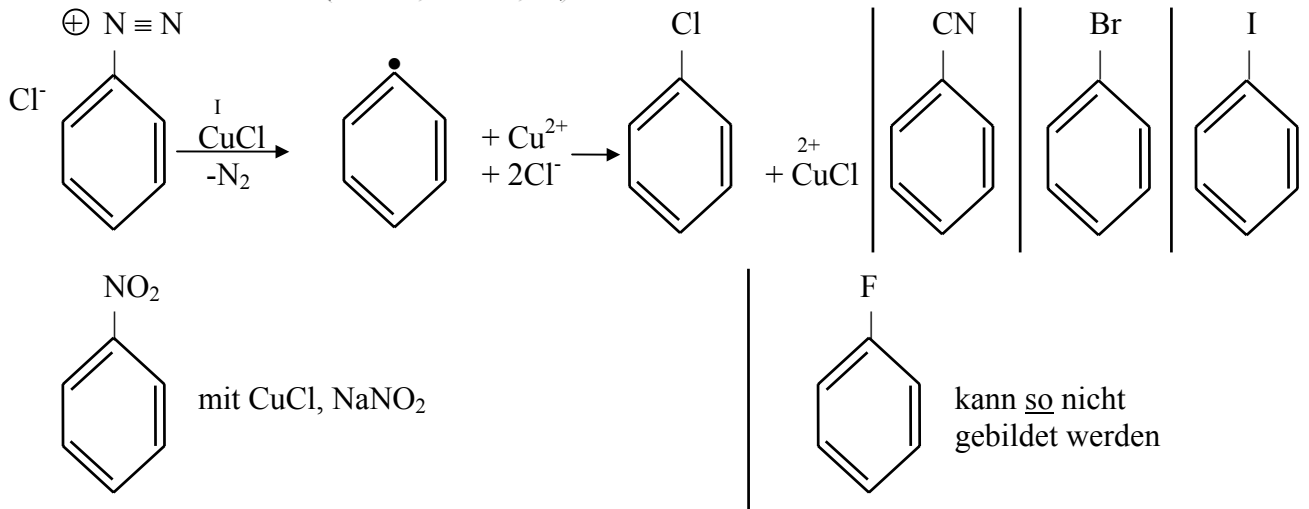
Diazotierung



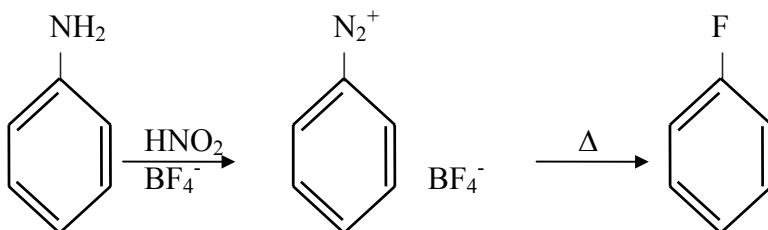


Reaktionen von Diazoniumsalzen

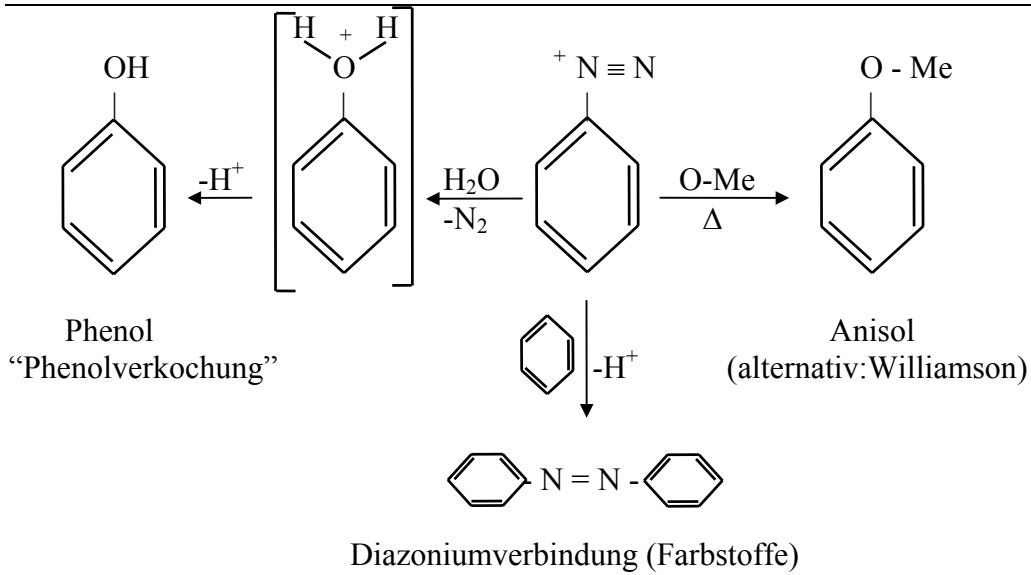
SANDMEYER-REAKTION (CuCl, CuCN, I₂)



SCHIEMANN-REAKTION

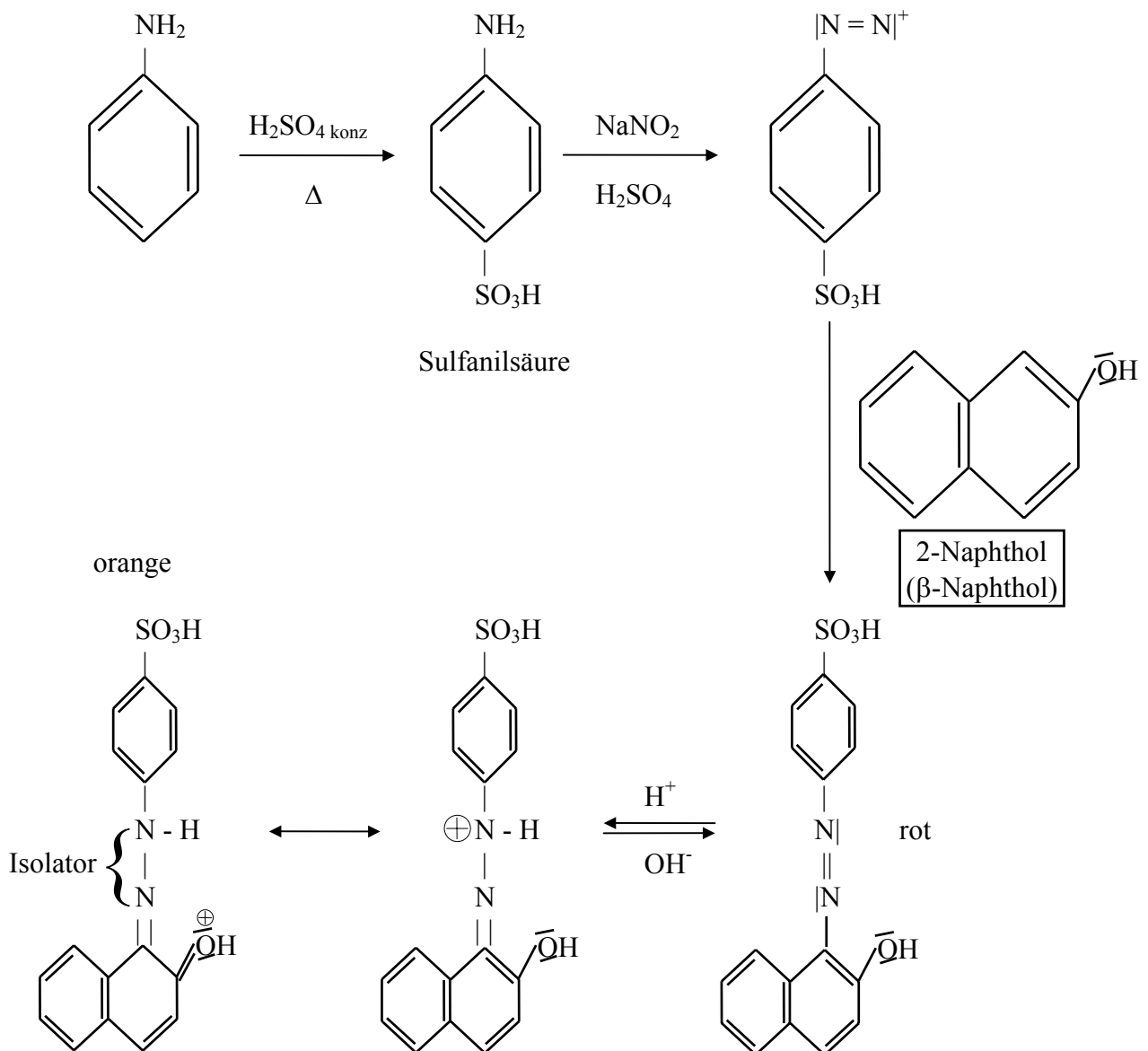


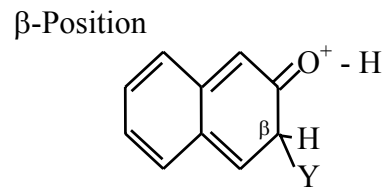
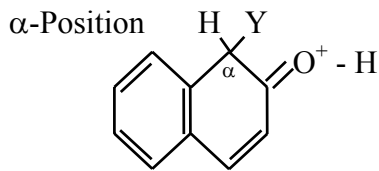
Azokupplung und Farbstofftheorie



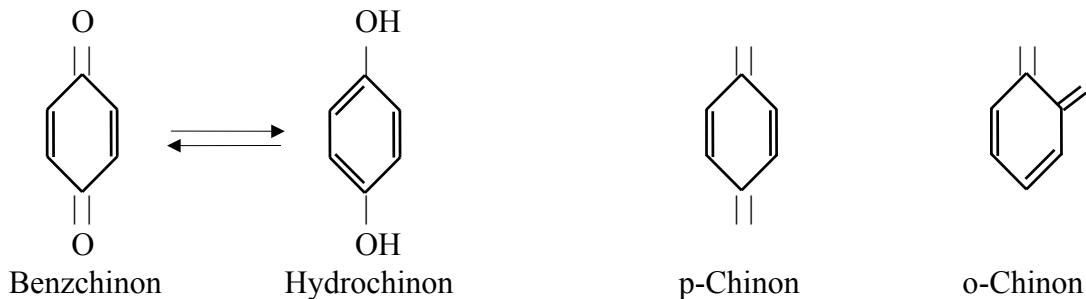
Beispiel für Farbstoffherstellung

NAPHTOLORANGE

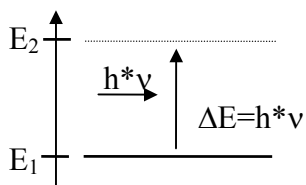




α wird bevorzugt wegen Erhalts des aromatischen Sextetts



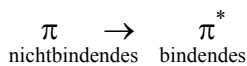
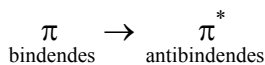
Farbstofftheorie



h = Planck'sches Wirkungsquantum

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad 100-300 \text{ kJ/mol}$$

$$\Gamma = \frac{\nu}{c} \sim 13000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$$



CHROMOPHORE ("FARBTRÄGER")

π -Bindungen : -N=N- , -C=O , -N=O

Farbstoff : Substanz, die sich aus Lösung oder Suspension an ein Material binden läßt

Chromophore Gruppen : DB-Systeme, die selbst noch keine Absorption im sichtbaren Licht zu besitzen brauchen

Auxochrome Gruppen : Substanzen mit e^- Donator- oder Akzeptoreigenschaften, welche die Absorption einer chromophoren Gruppe in den sichtbaren Bereich verschieben

Verschiebung zu längeren Wellenlängen : Bathochromie

Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen : Hypsochromie

Oxidation und Reduktion

Oxidations- und Reduktionsbegriff

OXIDATION

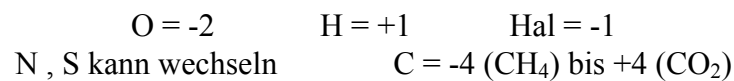
Elektronenabgabe an ein Oxidationsmittel, das dabei selbst reduziert wird
 (Zunahme der Oxidationszahl)

REDUKTION

Elektronenaufnahme von einem Reduktionsmittel, das dabei selbst oxidiert wird
 (Abnahme der Oxidationszahl)

Oxidationsstufen (formale Ladungen) bei organischen Verbindungen

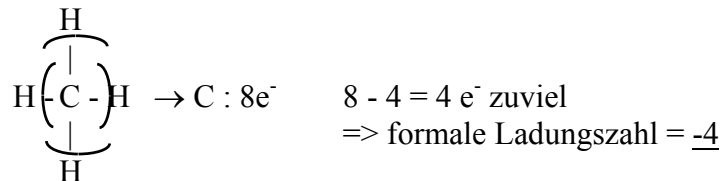
Oxidationszahl : Das Bindungselektronenpaar einer kovalenten Bindung wird dem elektronegativeren Partner zugeordnet



Atome in Elementmolekülen haben die Oxidationszahl 0

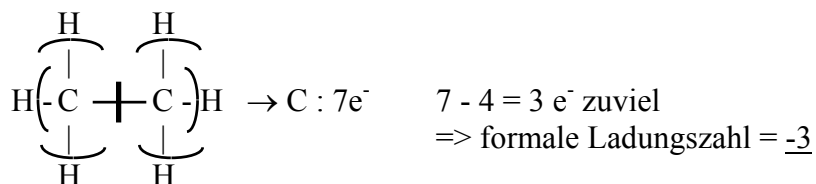
Elektroneutralität bzw. Ladung beachten!

CH₄ Methan

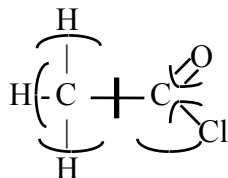


C₂H₆ Ethan

+1 -3 -3 +1
 H₃C-CH₃



-3 +3
 H₃C-COCl

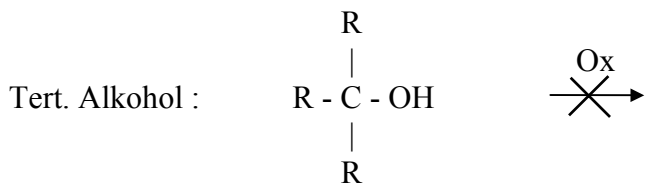
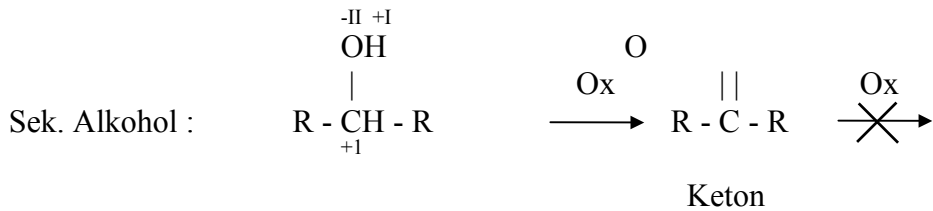
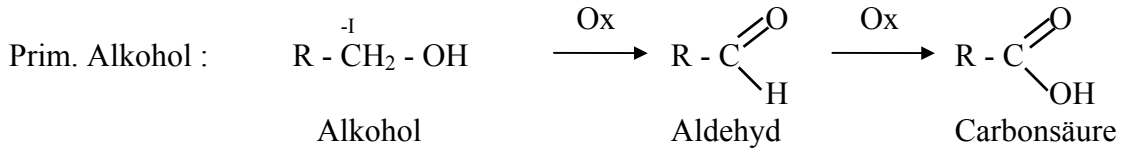


Oxidation :

- Entzug von e⁻
- Abspaltung von Wasserstoff
- Zuführung von Sauerstoff

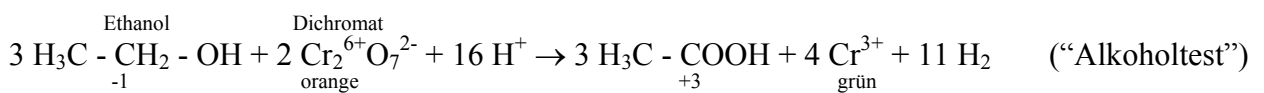
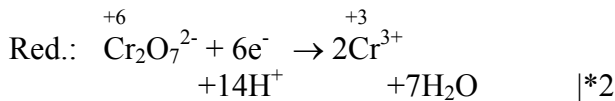
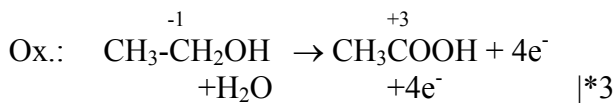
Oxidationen

OXIDATION VON ALKOHOLEN

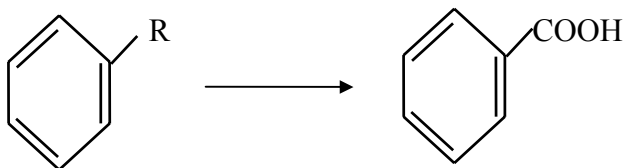


Oxidationsmittel : Saure Bedingungen : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{MnO}_2, \text{HNO}_3, \text{CrO}_3$
 Alkalische Bedingungen : KMnO_4

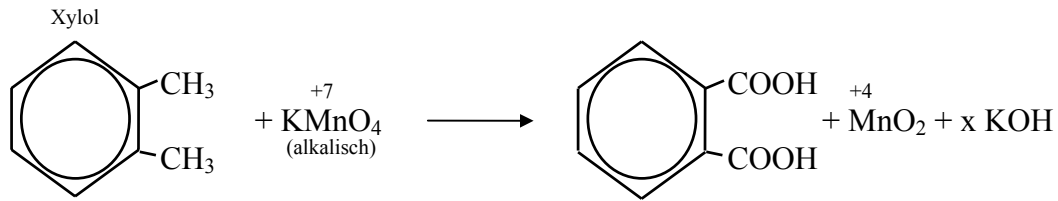
Aufstellung der Reaktionsgleichung analog zur AC :



OH → Aldehyd → COOH
 Dichromat / Essig → Aldehyd ~~→~~ COOH
 (100%ige Essigsäure)



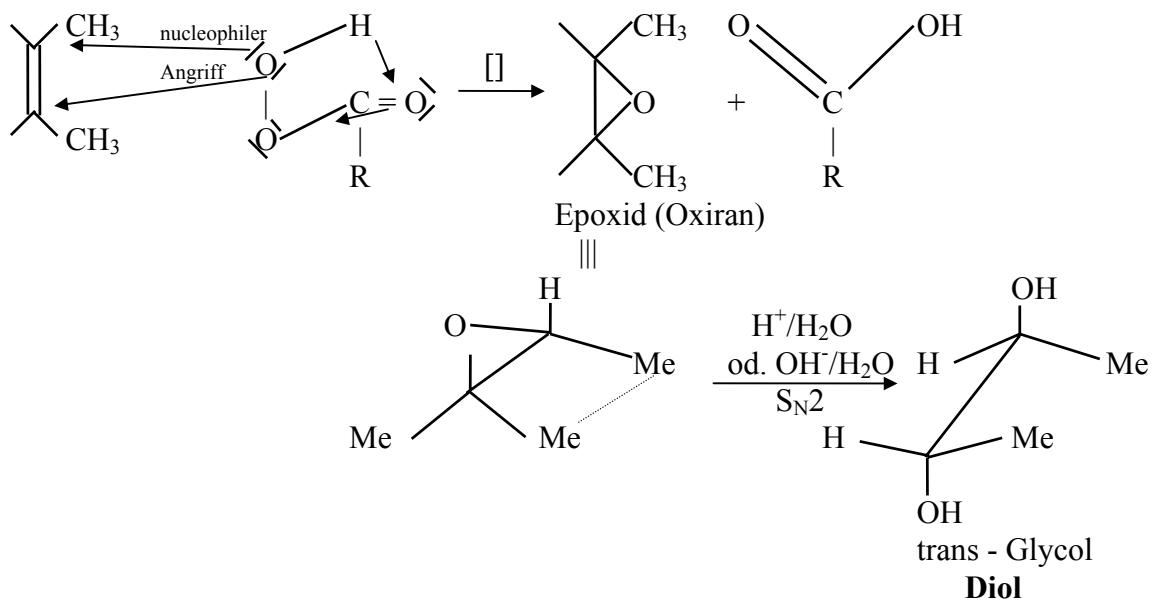
Praktikum :



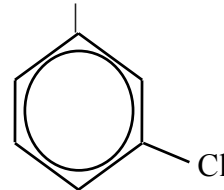
Längere, auch verzweigte oder ungesättigte Ketten am Aromaten werden bis zur Kernständigen Carboxylgruppe abgebaut

OXIDATION VON OLEFINEN

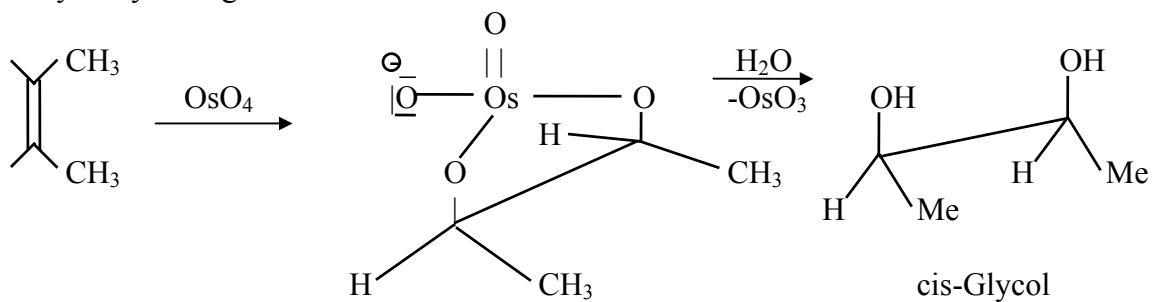
Persäuren („trans - Hydroxylierung / Epoxidierung“)



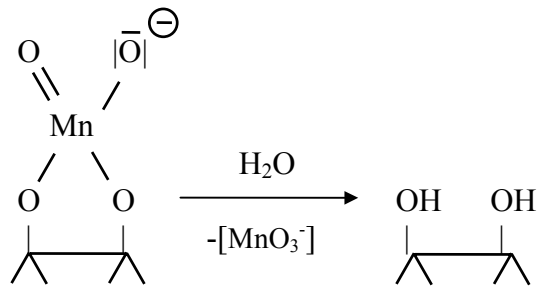
Oxidationsmittel :
 - Peressigsäure ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Essigsäure}$) $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{OOH}$
 - MCPBA $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{C} = \text{O}$



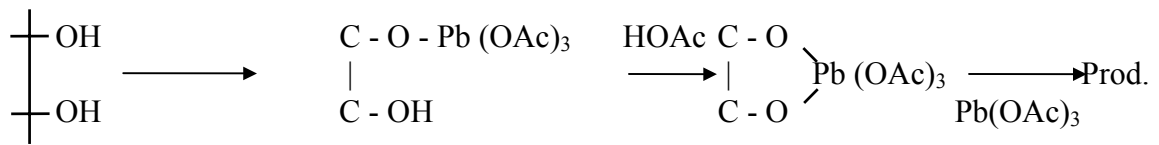
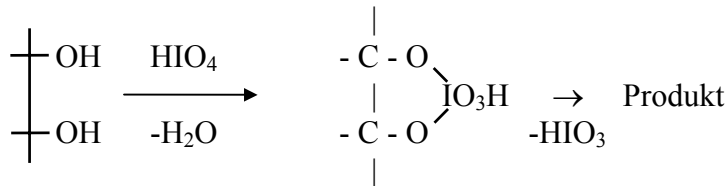
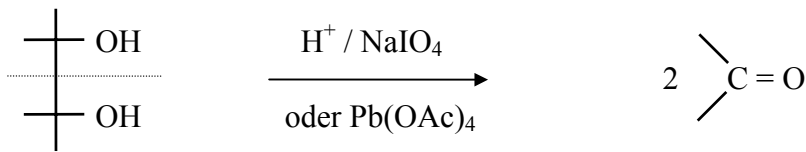
cis - Hydroxylierung :



$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ katalytische Mengen OsO_4

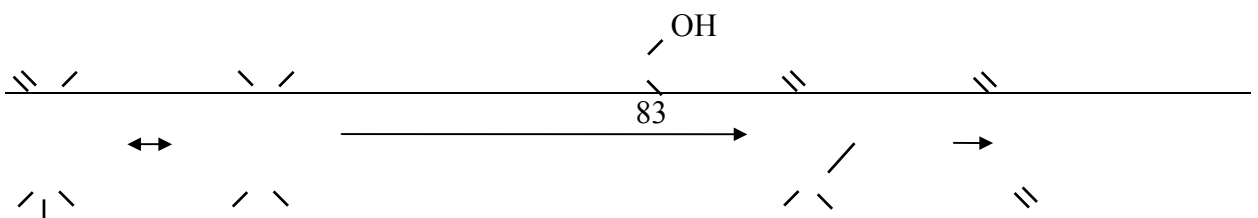
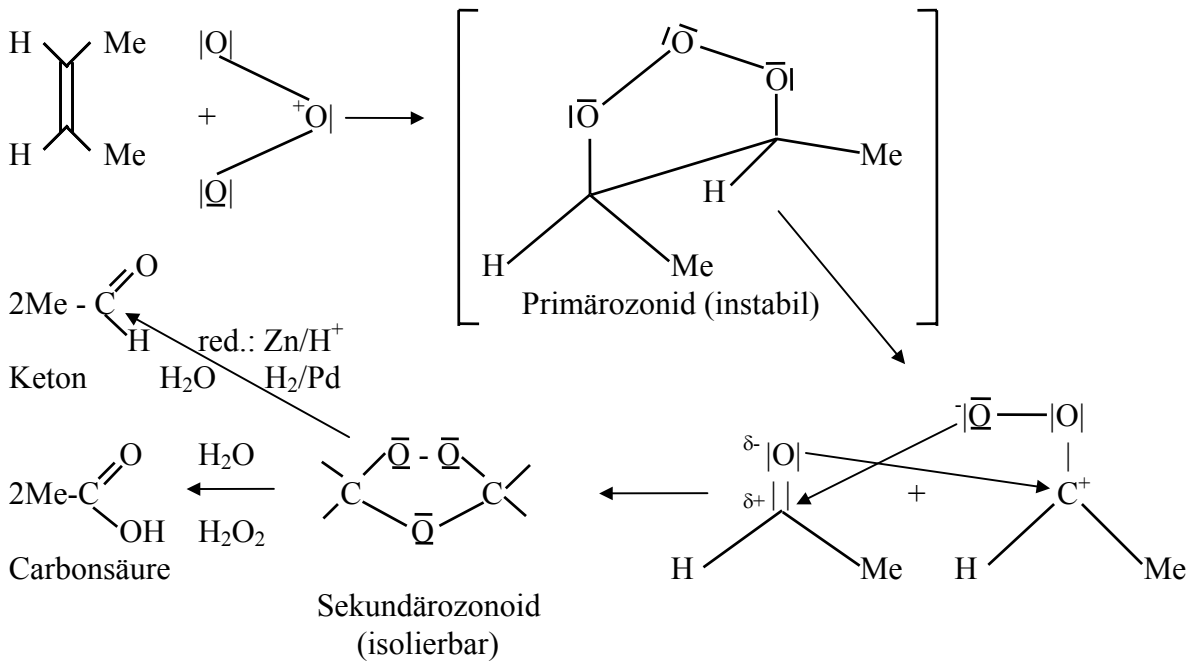


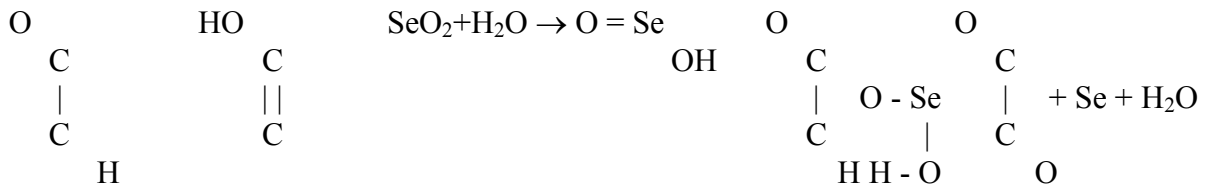
Spaltung von Glycolen :



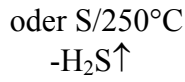
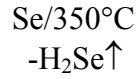
Lemieux-Reagenz : Lösung von KMnO_4 Oder OsO_4 in katalytischen Mengen

OZONOLYSE



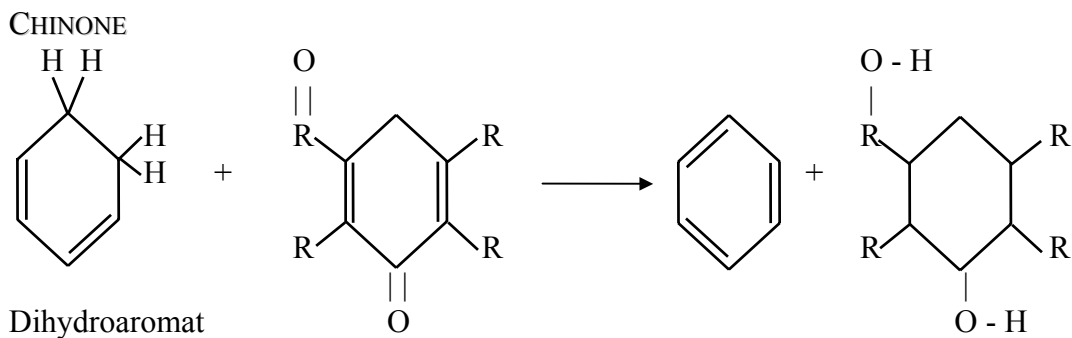


DEHYDRIERUNGEN



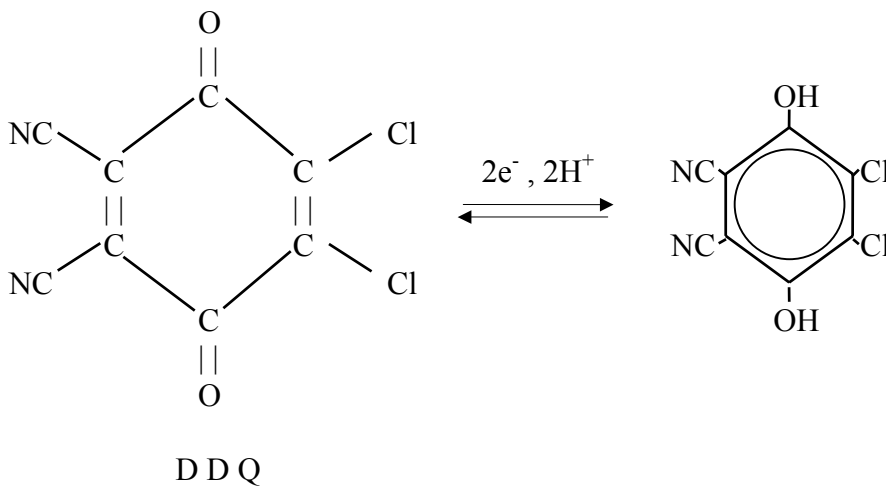
HO

Cholesterol



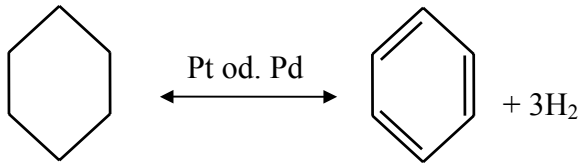
gängige Reagenzien : DDQ (2,3-Dichlor-5,6-Dicyan-1,4-benzochinon)

OXIDATION ZU AROMATISCHEN SYSTEMEN



- Chloranil (R gleich Cl) ca. 100°C

Katalytische Dehydrierungen

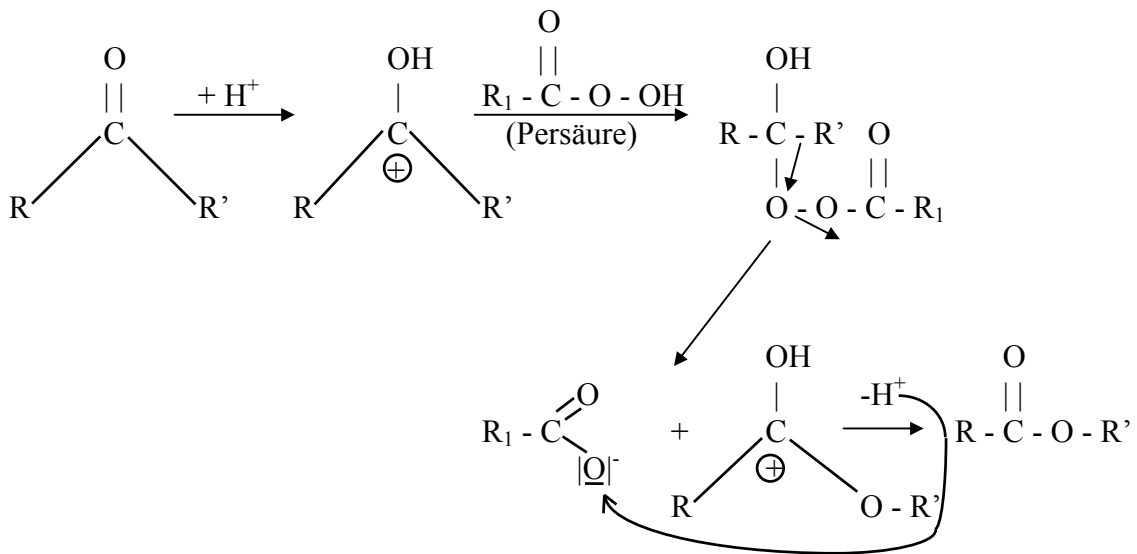


bei hohen Temperaturen → Dehydrierung überwiegt
 bei niedrigen Temperaturen → Hydrierung überwiegt

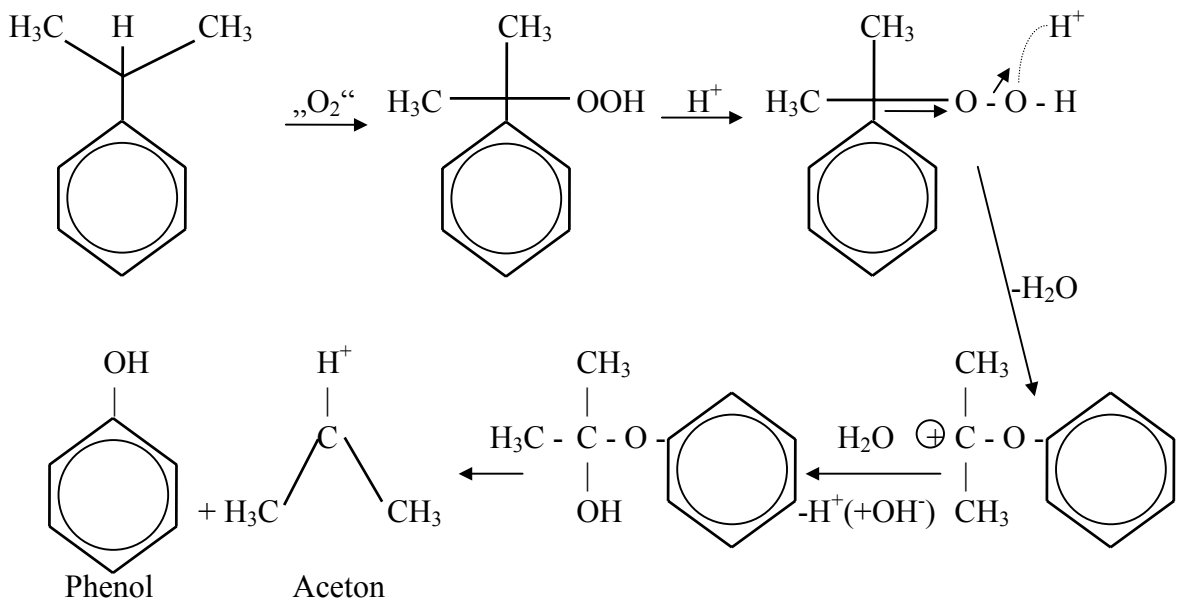
Oxidation von Ketonen

Oxidationsmittel : Persäuren

BAYER - VILLINGER - OXIDATION



CUMOL-VERFAHREN



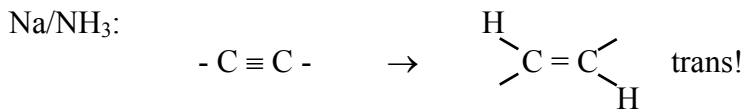
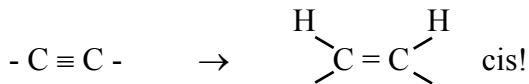
Reduktionen

ZU GESÄTTIGTEN SYSTEMEN



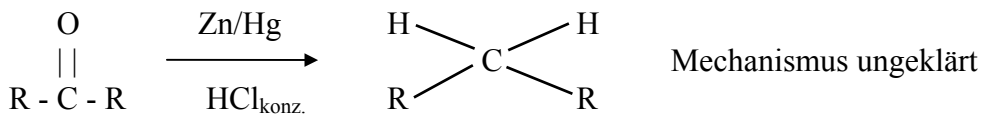
Mittel : Katalytisch mit H₂ an Metalloberflächen (Pd , Pt , Ni, Rh , Ru)
 (teilweise möglich : Alkine \rightarrow Alkene)

LINDLAR-KATALYSATOR

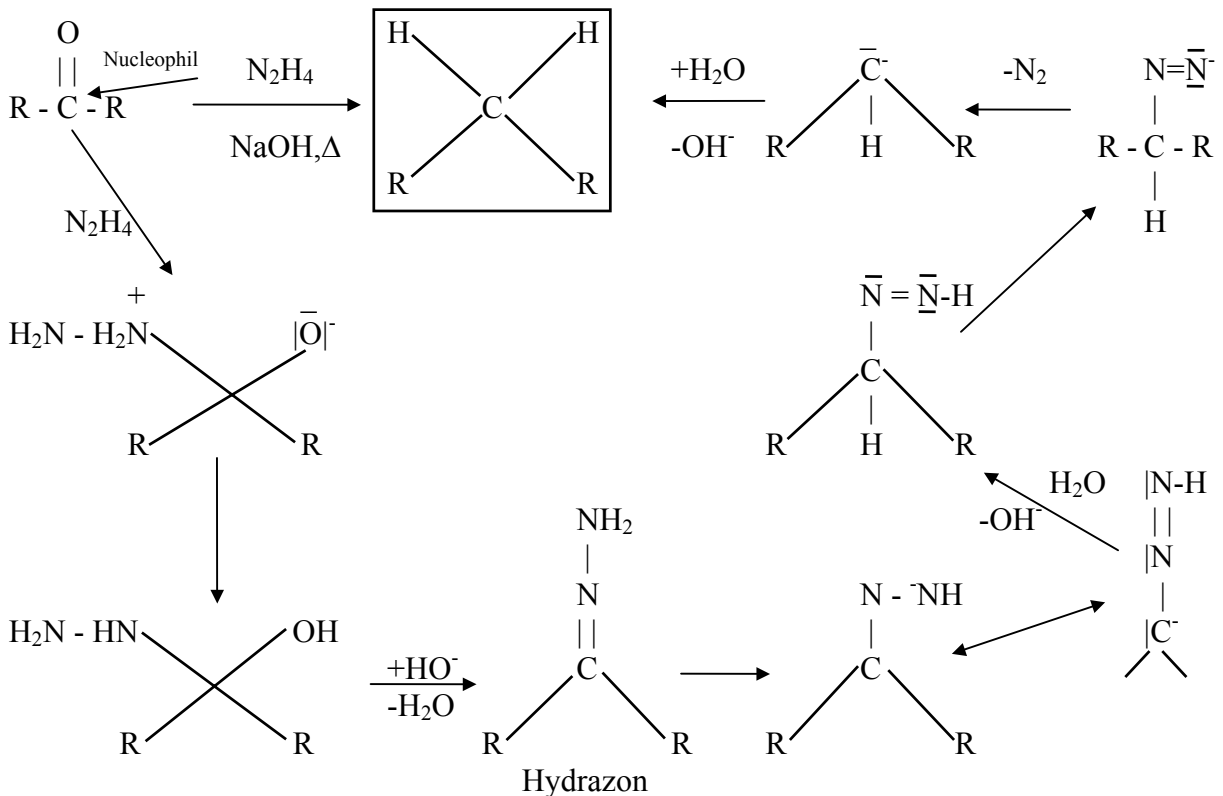


2. Ketone \rightarrow Alkane

- bei säurestabilen Ketonen : Clemmensen - Reduktion



- bei basenstabilen / säurelabilen Ketonen : Wolff - Kishner - Reduktion



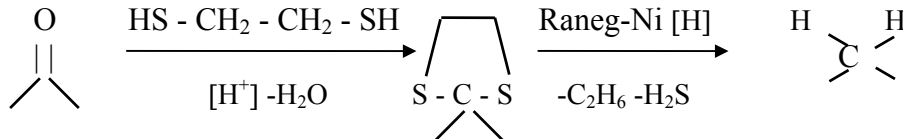
klassisch :

Zeistufig (Isolierung des Hydrazons) / 200°C / Autoklar (Überdruck)

Variante nach Huang-Minlong:

Überschuß an Hydrazinhydrat ($N_2H_4 \cdot H_2O$) in alkalischem Diethylglycol, einige Stunden zum Rückfluß, Normaldruck

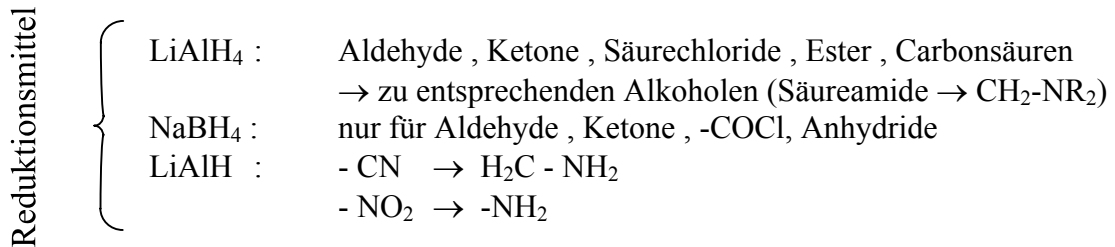
WOLFRAM-CARABINOS



sehr schonend, aber : H_2S vergiftet Rainey-Ni

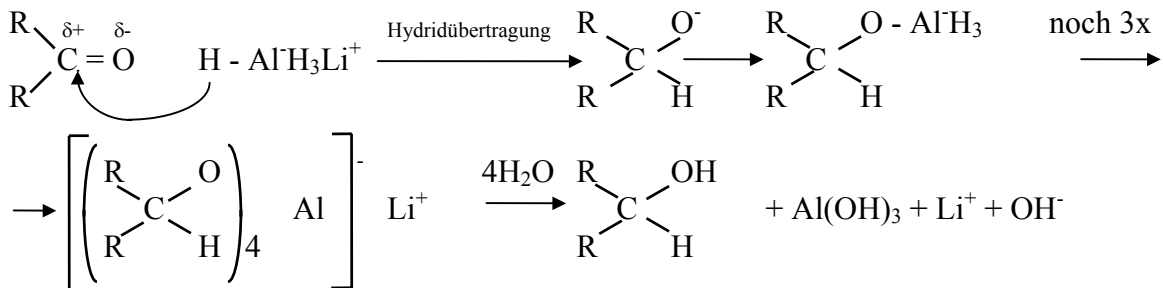
REDUKTION VON CARBONYLVERBINDUNGEN ZU ALKOHOLEN

Reduktion mit "komplexen (Metall)hydriden"

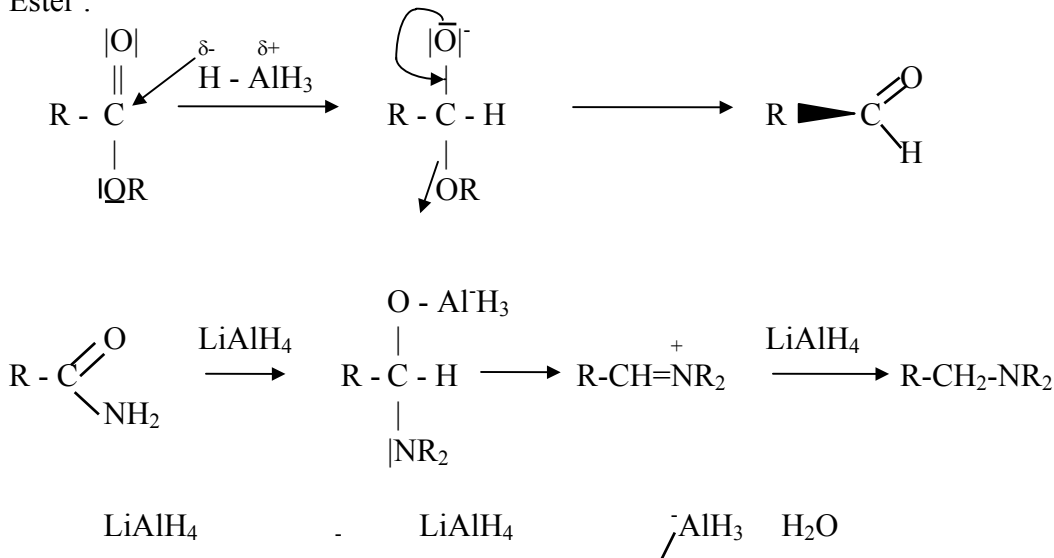


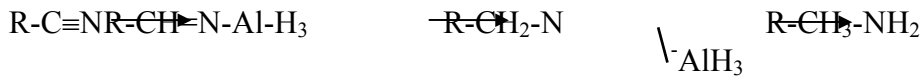
weder $LiAlH_4$ noch $NaBH_4$ reagieren mit $C=C$ oder $C\equiv C$

Bsp.: Ketone

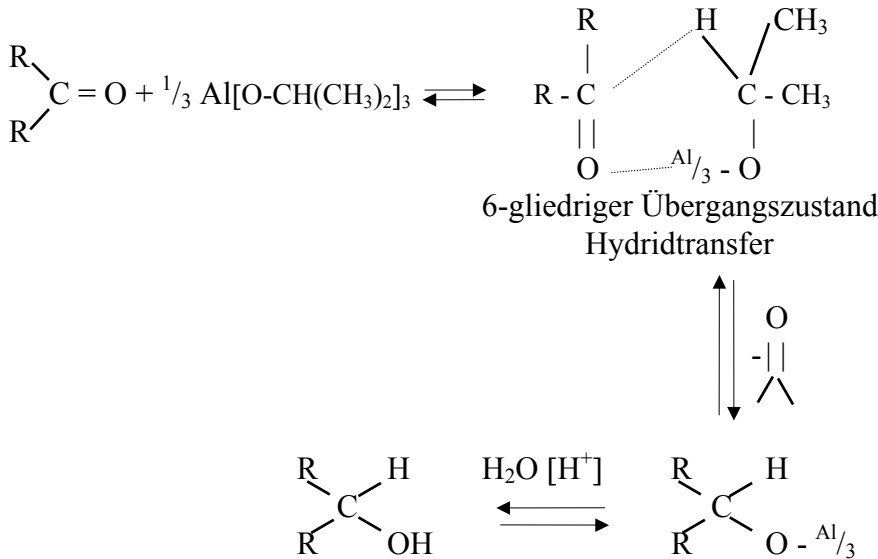


Ester :

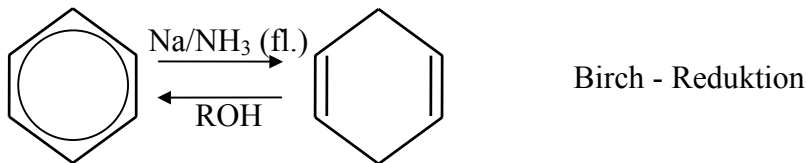




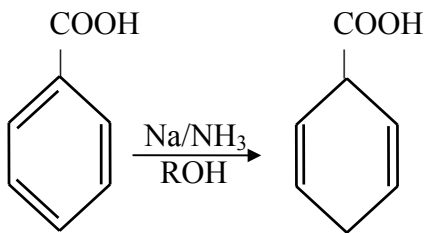
MEERWEIN-PONDORF-VERLEY-REDUKTION
 (umgekehrt : Oppenauer-Oxidation)



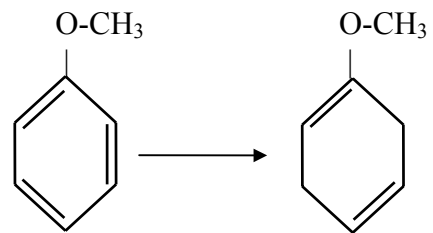
ZU UNGESÄTTIGTEN SYSTEMEN



1) e⁻-Akzeptoren aktivieren

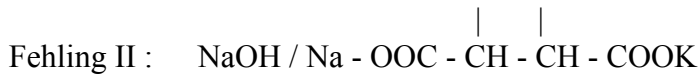
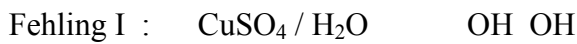


2) e⁻-Donatoren deaktivieren



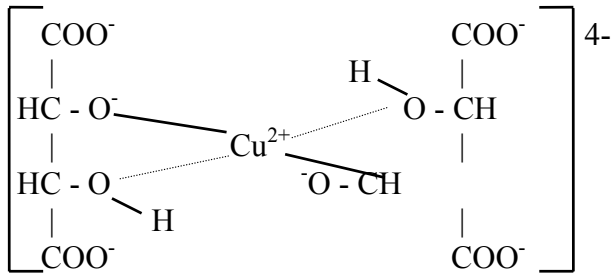
FEHLING - PROBE

Unterscheidung von Ketonen und Aldehyden



Na- / K- Taträt (Salz der Weinsäure)

sonst $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$

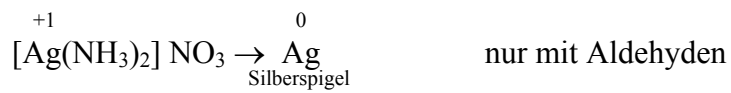


tiefblauer Chelat - Komplex



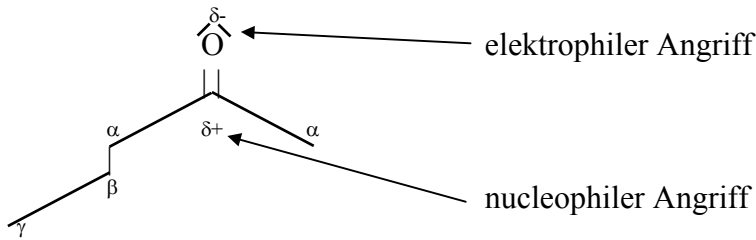
Ketone lassen sich mit dem Chelat - Komplex nicht oxidieren

TOLLENS - PROBE

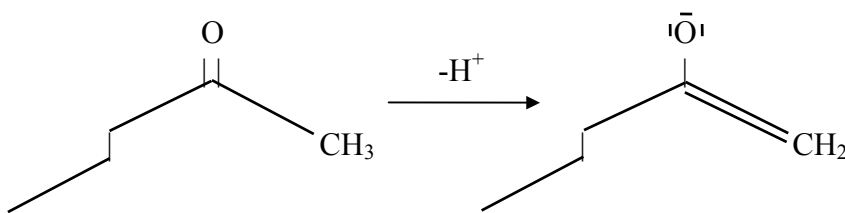


Carbonylchemie

Prinzip

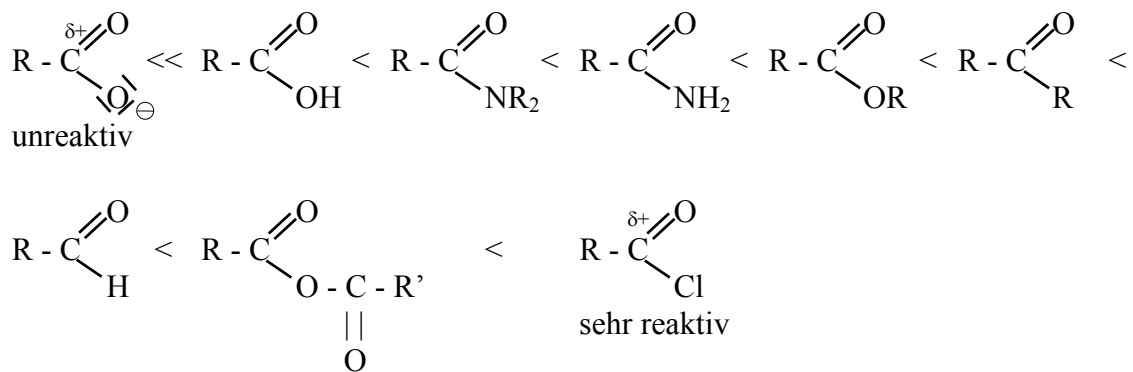


-I/-M => nucleophile Agenzien
 +I/+M => senken C-Reaktivität, erhöhen O-Basizität
 Alkylgruppen → in α -Stellung acide H-Atome (H^+)



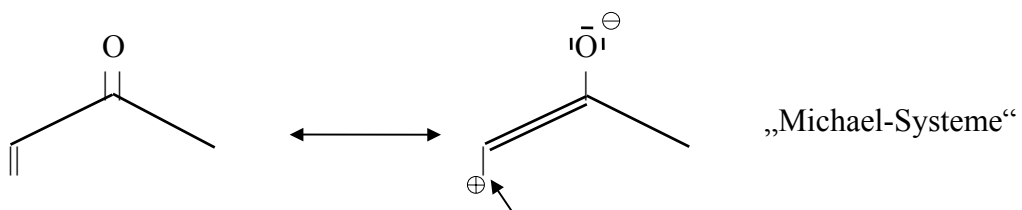
Reaktivität von Carbonylverbindungen

-Reaktivität von Carbonylverbindungen bei nucleophilen Reaktionen



Grund : Von links nach rechts wird die δ^+ -Ladung am Carbonyl-C-Atom immer weiter erhöht
 Folge : z.B. Reduktion $\text{NaBH}_4 / \text{LiAlH}_4$

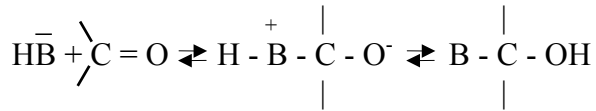
Spezialfall eines nucleophilen Angriffs



Reaktionen von Carbonylverbindungen :

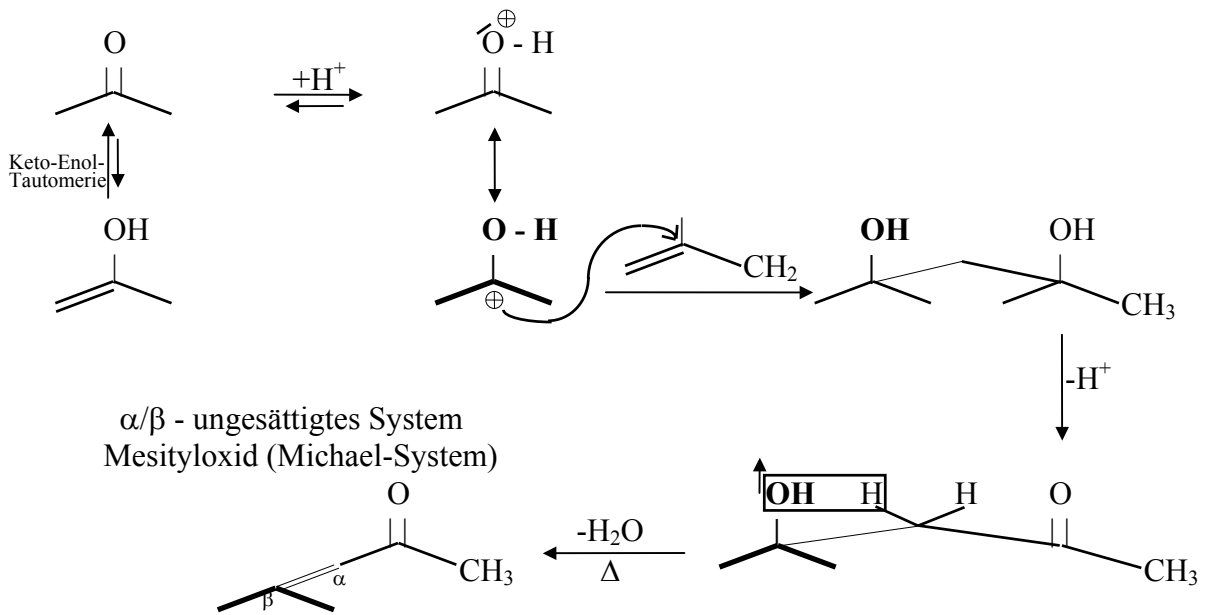
- mit Basen
- mit C-H-aciden Verbindungen
- mit Kryptobasen

a) allgemein



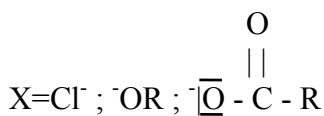
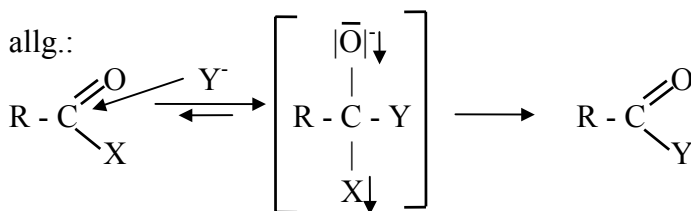
Elektrophiler Angriff am Sauerstoff

DIMERISIERUNG VON ACTETON

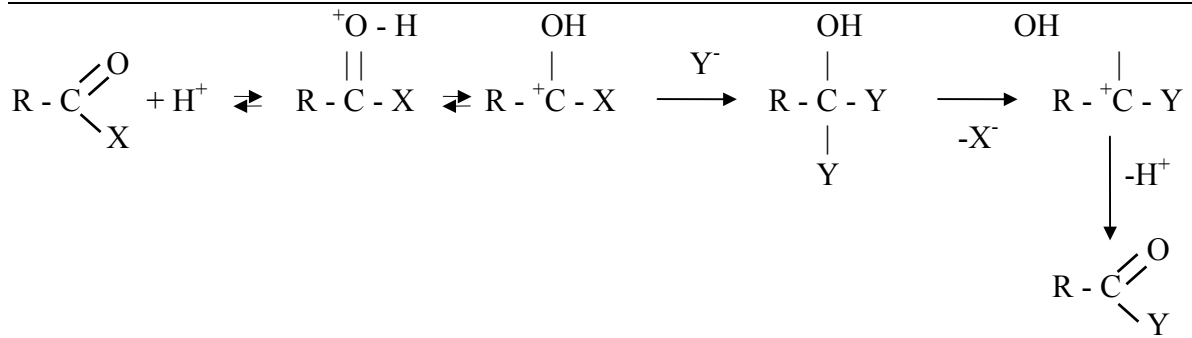


Nucleophile Substitution

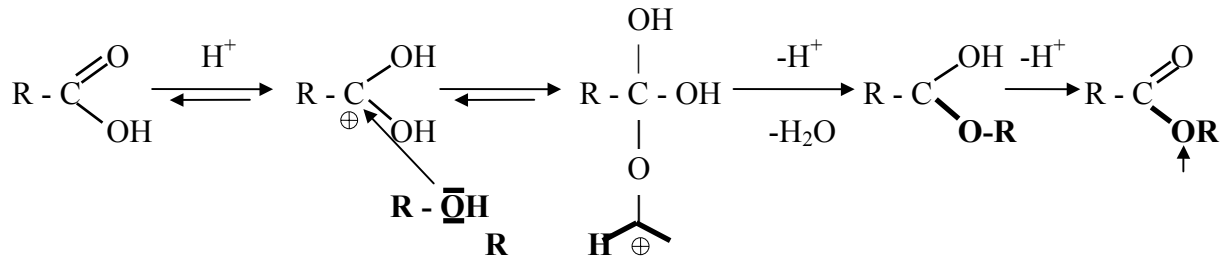
-C=O bleibt erhalten ; gute Abgangsgruppe erforderlich



S_N2_t tetraedrisch, sterisch nicht so anspruchsvoll , 4fach koordinierter Übergangszustand

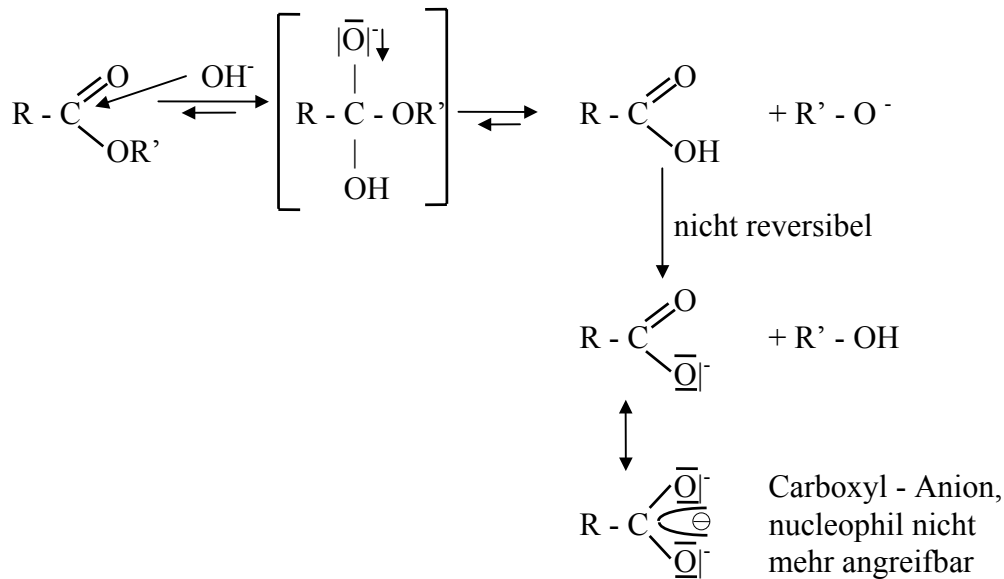


VERESTERUNG

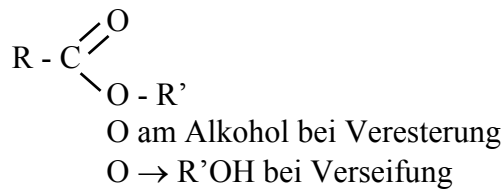


- Sauerstoff im Ester kommt aus Alkohol
- Veresterung verläuft sauer katalysiert

ESTERVERSEIFUNG



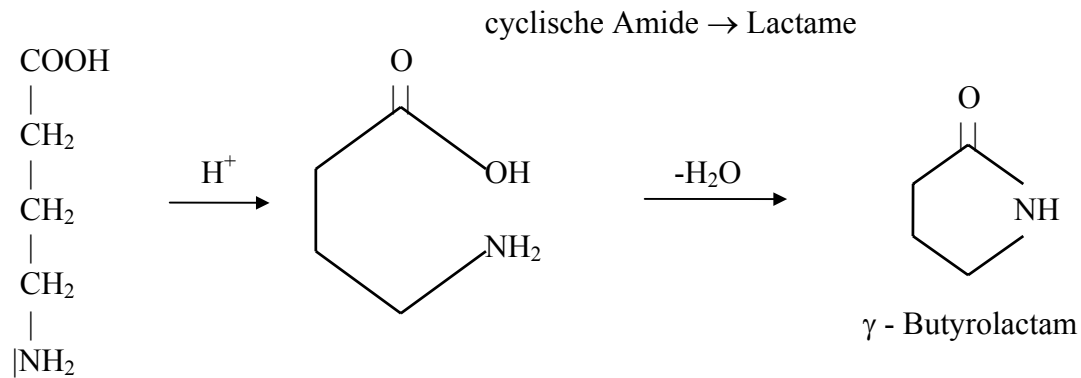
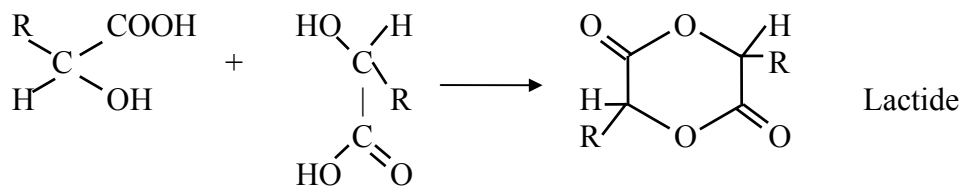
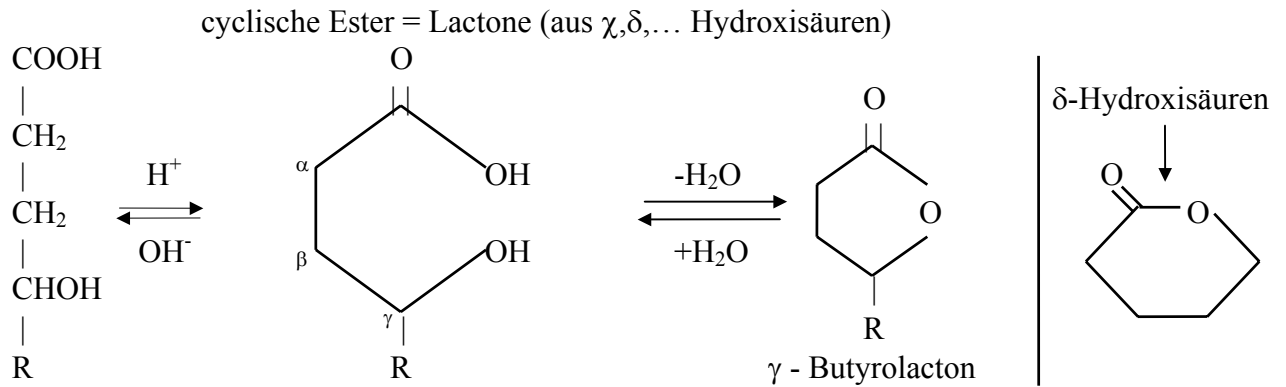
Markierungsversuche :



B_{Ac}2 - Mechanismus : basenkatalysierte Acyl-O-Spaltung (2. Ordnung)

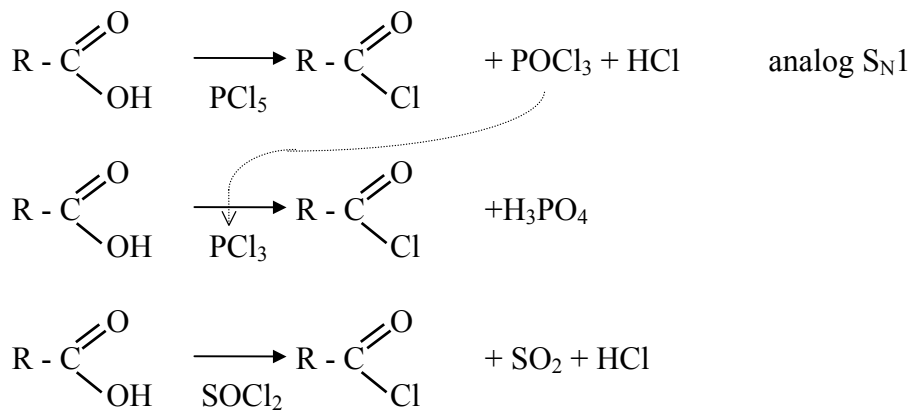
Verseifung : basisch Veresterung : sauer

Lactone / Lactane



Reaktionen von Säurechloriden und Anhydriden

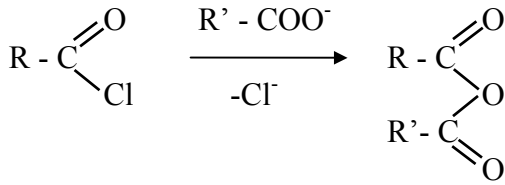
DARSTELLUNG VON SÄURECHLORIDEN



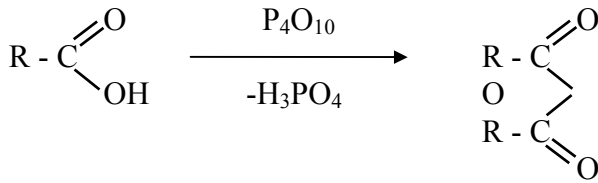
Reaktivität : $\text{PCl}_5 > \text{PCl}_3 > \text{SOCl}_2$

DARSTELLUNG VON ANHYDRIDEN

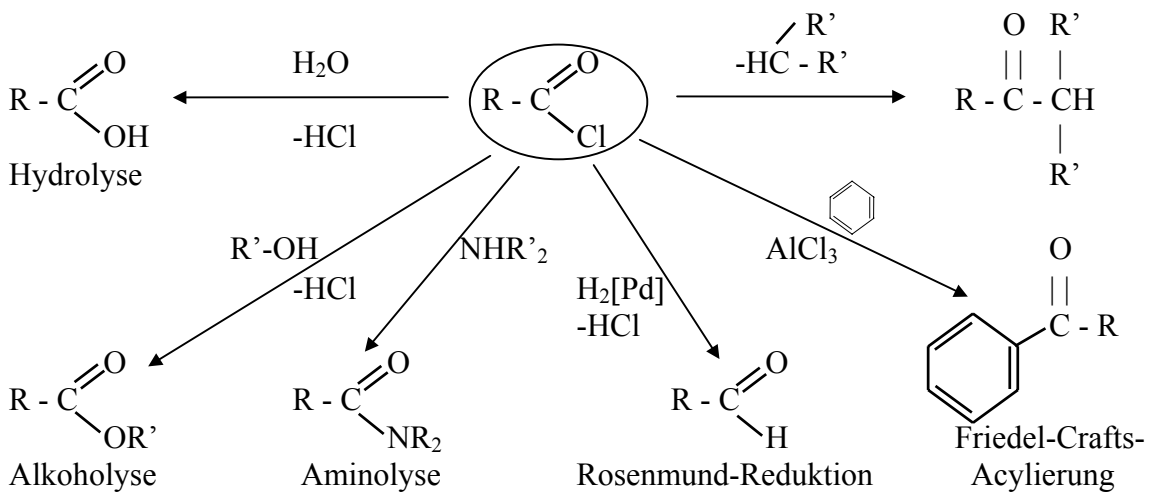
gemischte Anhydride :



symmetrische Anhydride :



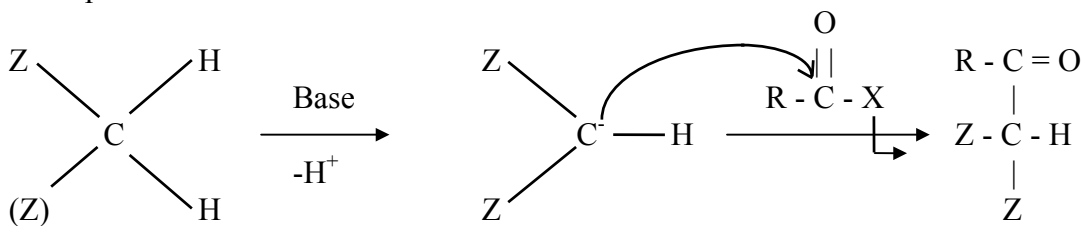
Wasserentzug aus Carbonsäure (intermolekular)



analog für Anhydride

Nucleophile Substitution mit Carbanionen

Prinzip :

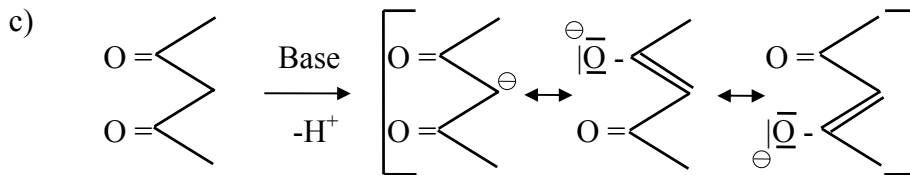
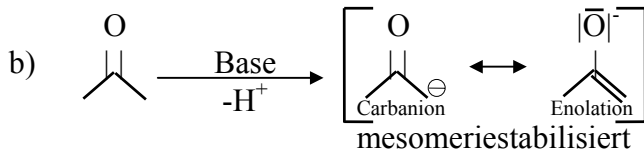
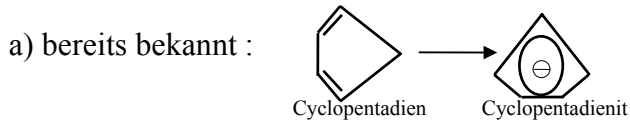


Verwendete Basen : OMe^- , OEt^- , NH_2^-

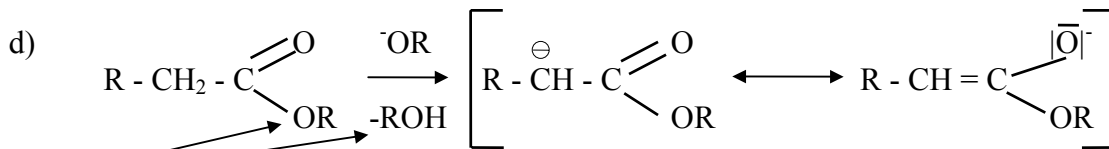
CH - acide Komponente : Ester , Ketone , Aldehyde , Nitrile

Carbonylkomponente : Carbonsäureester, auch Kohlensäureester

Beispiele für Carbanionen :



β-Diketon
hier : Acetylaceton (acac)



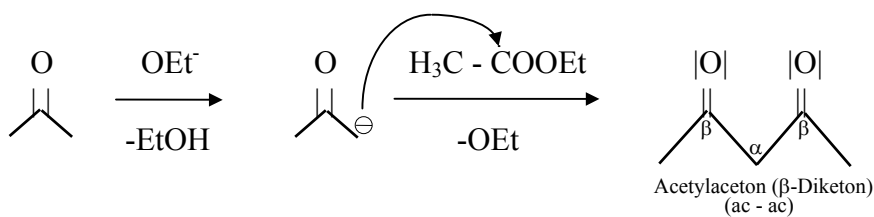
Rs sollten gleich sein, sonst gibt es Produktgemische bei Rückreaktion

Beispiele für nucleophile Substitution mit Carbanionen

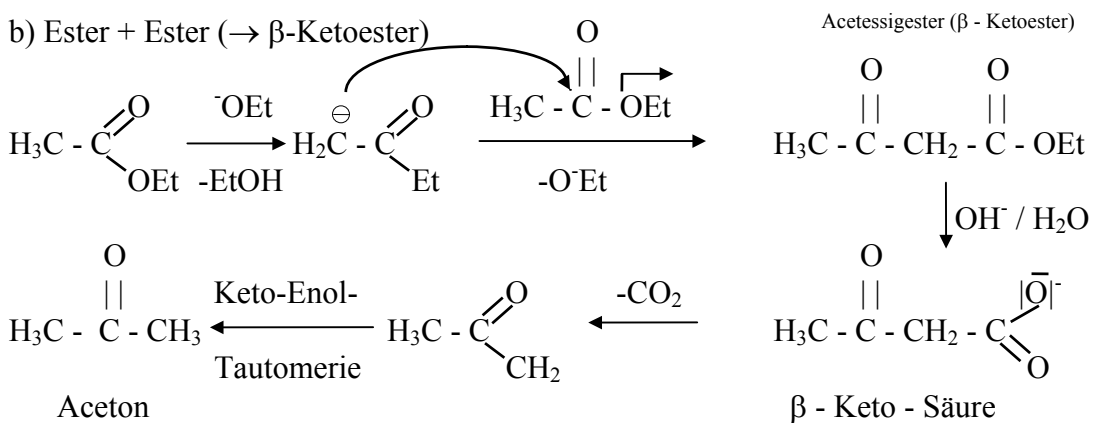
ESTERKONDENSATION

Kondensation : Zwei Moleküle reagieren miteinander unter Abspaltung eines dritten

a) Ester + Keton

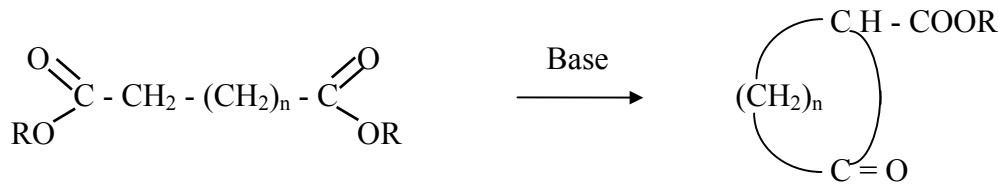


b) Ester + Ester (→ β-Ketoester)

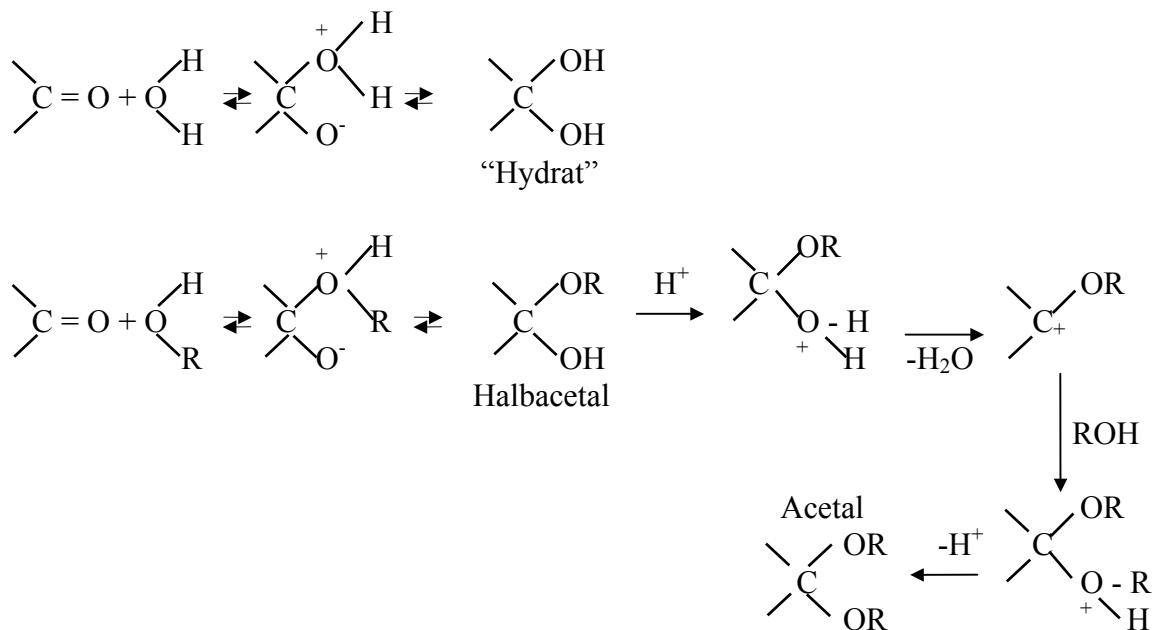


intermolekulare Esterkondensation : Claisen - Esterkondensation

intramolekulare Esterkondensation : Dieckmann - Esterkondensation



Nucleophile Additionen an die C - O - Doppelbindung

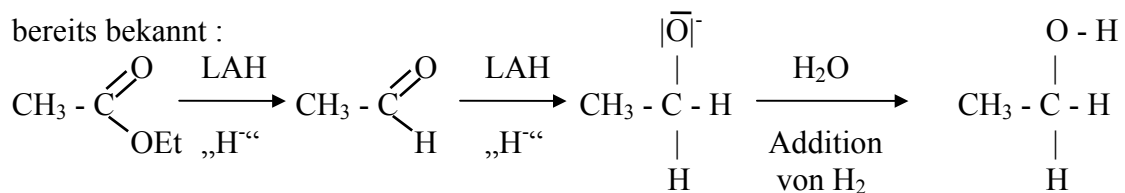


=> Schutzgruppen für Carbonylfunktionen

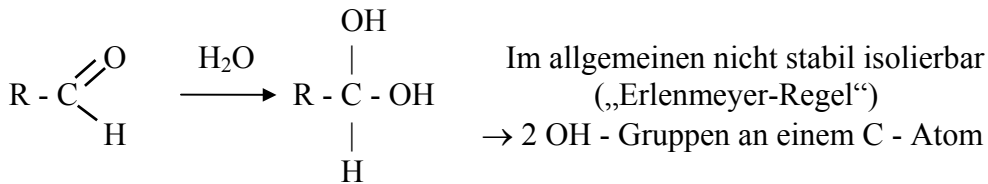
Ist keine Abgangsgruppe am Carbonyl - C - Atom vorhanden (Aldehyd , Keton)

→ Addition unter Ausbildung von Alkoholen

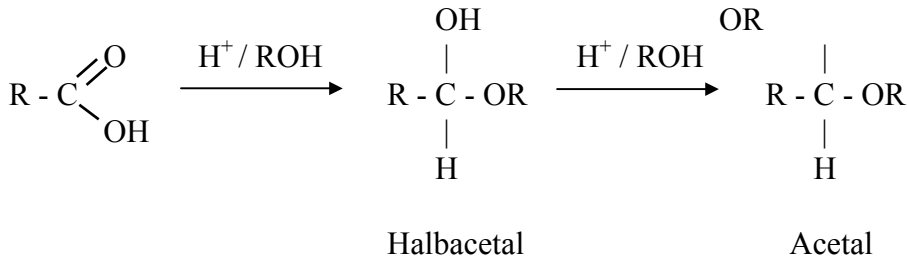
bereits bekannt :



HYDRATISIERUNG



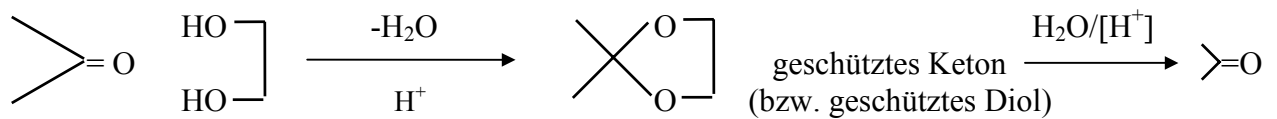
ACETALE / KETALE



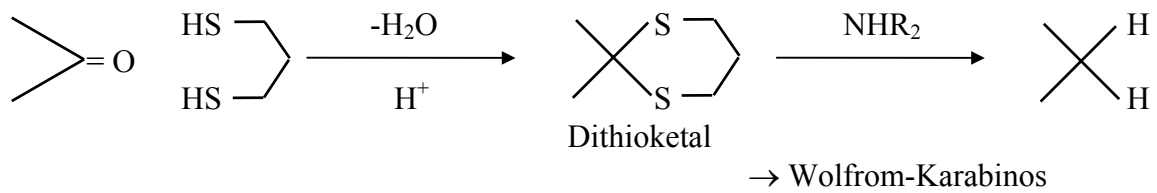
analog Reaktion für Ketone

Verschieben des Gleichgewichts durch ROH - Überschuß und arbeiten mit wasserfreien Säuren (z.B. HCl-Gas).

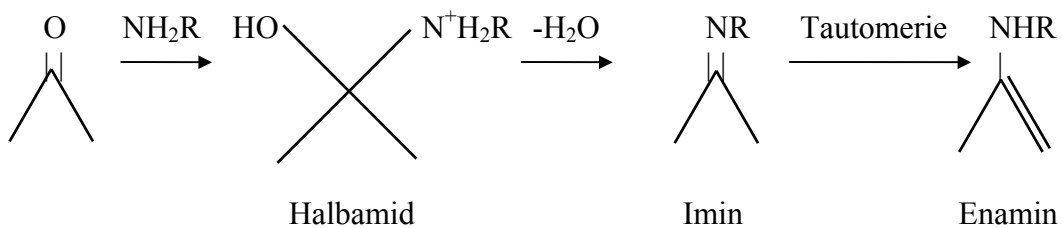
DIOLE ALS SCHUTZGRUPPEN FÜR KETONE / ALDEHYDE



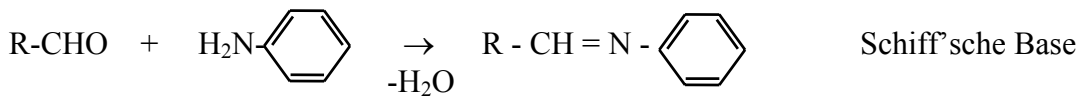
ANALOG ZU DIOLEN : DITHIOLE



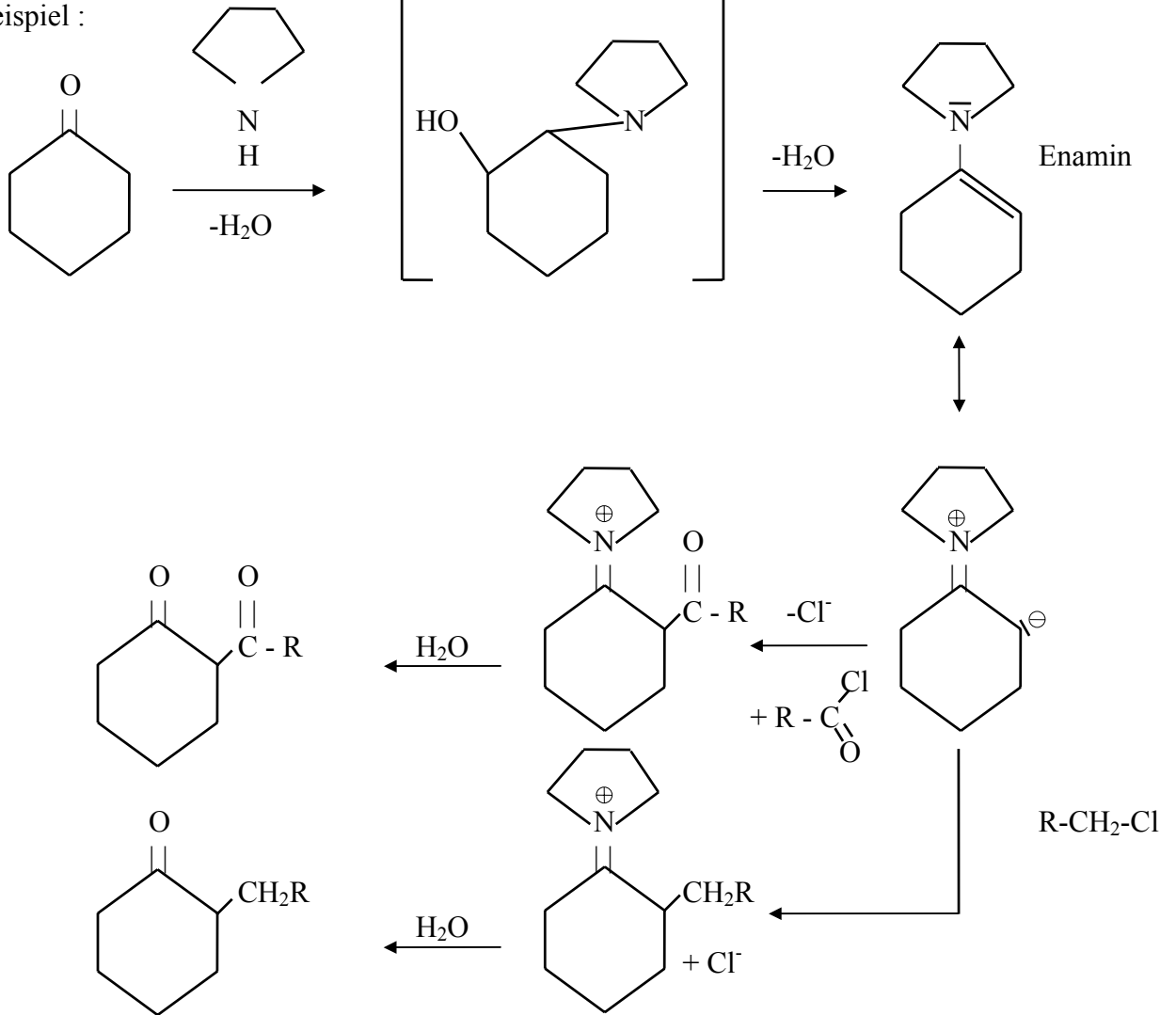
UMSETZUNG MIT STICKSTOFFGRUPPEN



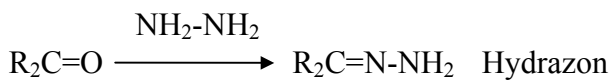
Enamine : Acidifizierung von Carbonylverbindungen



Beispiel :

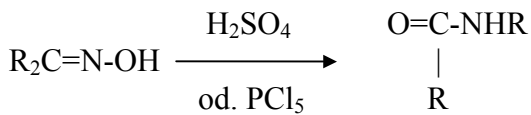
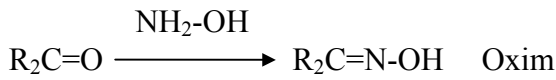
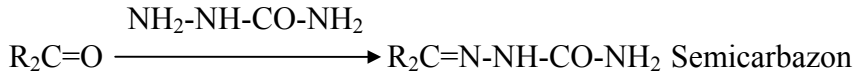
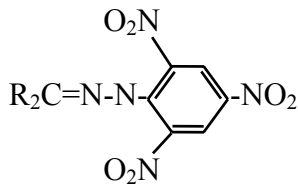


=> Acylierung / Alkylierung in α -Position zur Carbonylfunktion
 keine Mehrfachalkylierung (Stork-Reaktion)

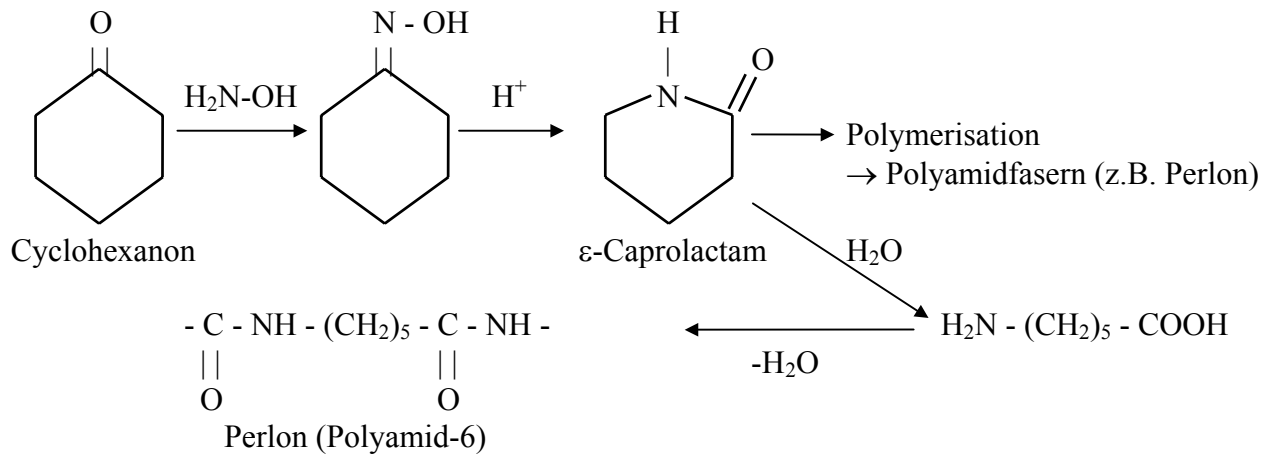
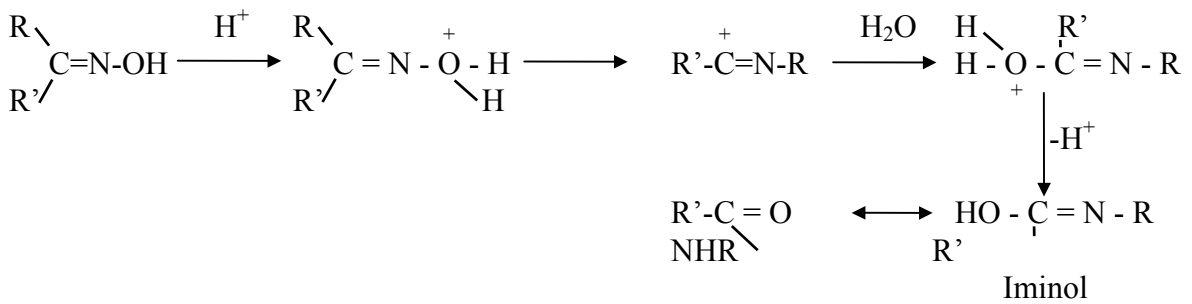


allgemein:

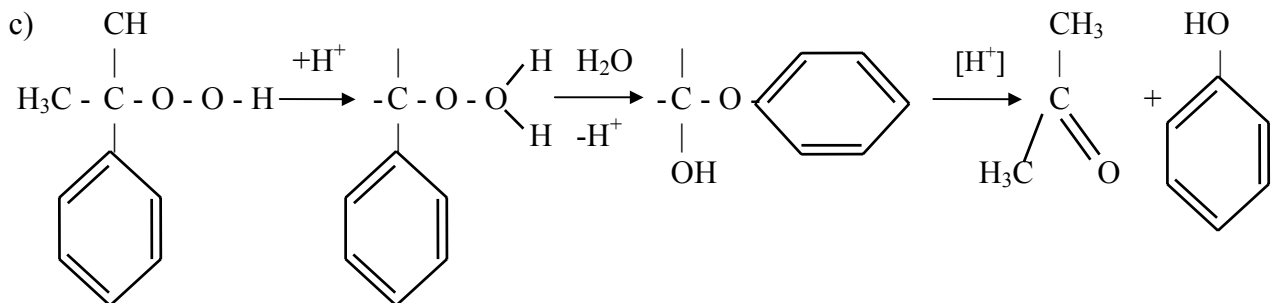
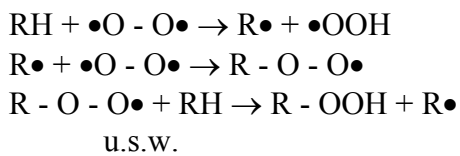
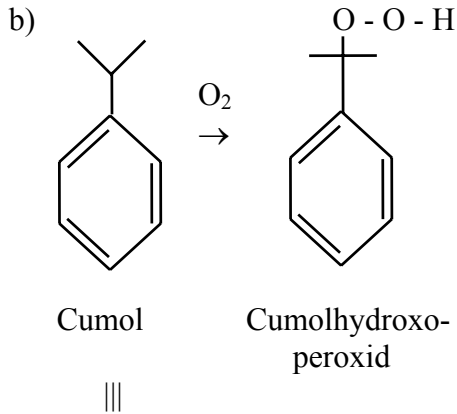
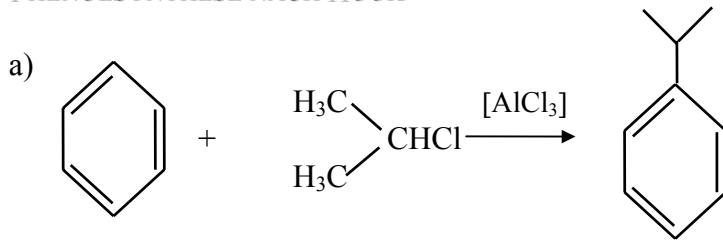




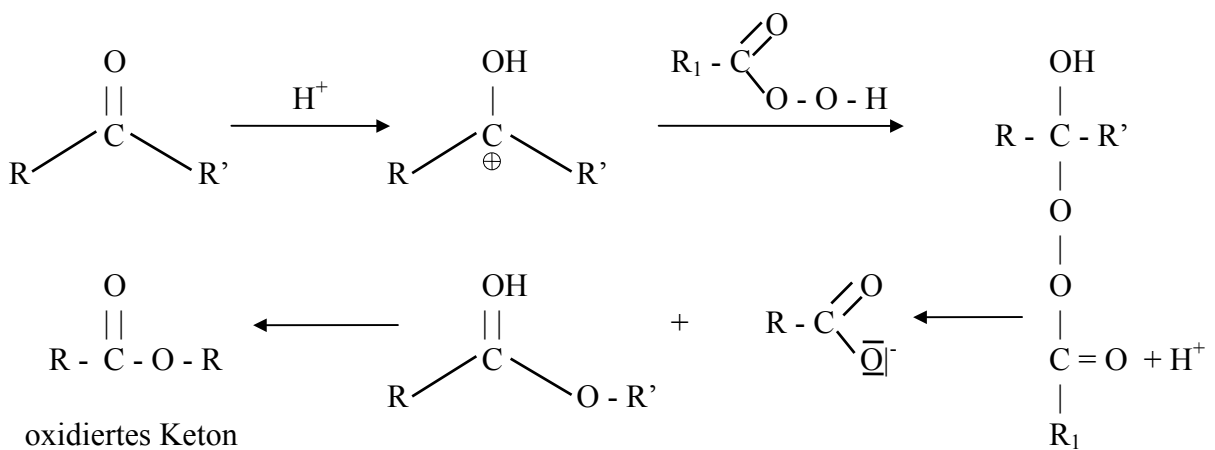
BECKMANN-UMLAGERUNG



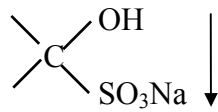
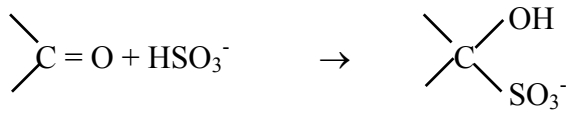
PHENOLSYNTHESE NACH HOOK



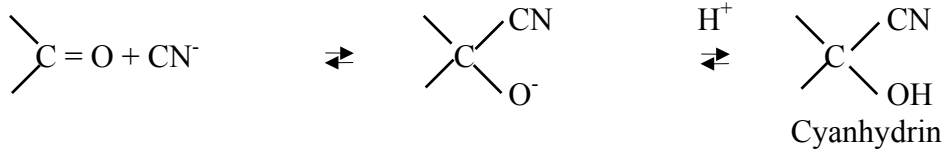
BAEYER-WILLINGER-OXIDATION



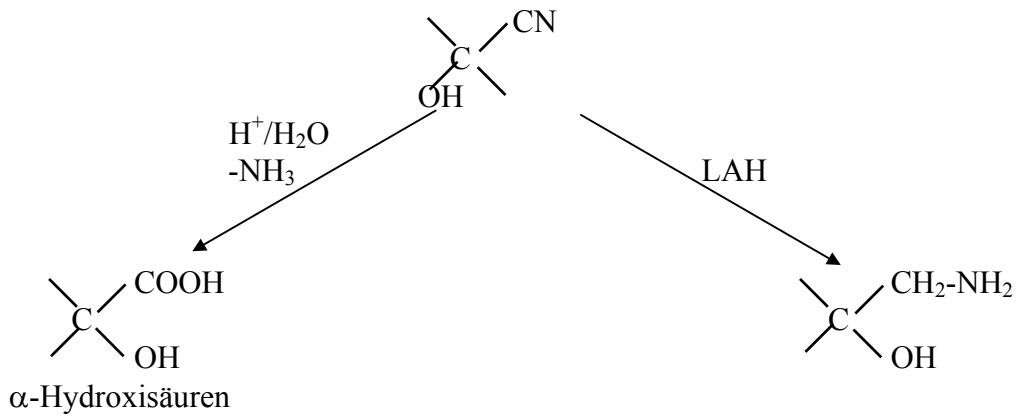
BISULFIT-ADDUKTE



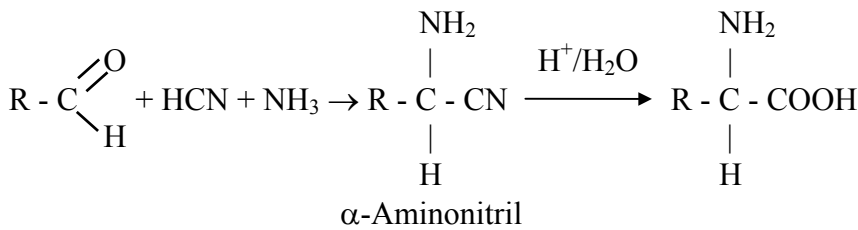
=> Abtrennung von Carbonylverbindungen aus Reaktionsgemischen



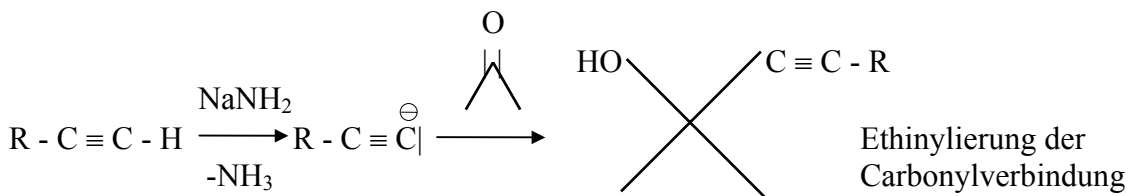
[Kat.] : Basen (OH⁻, ...)



STRECKER-SYNTHESE



ACETYLID-ADDITION

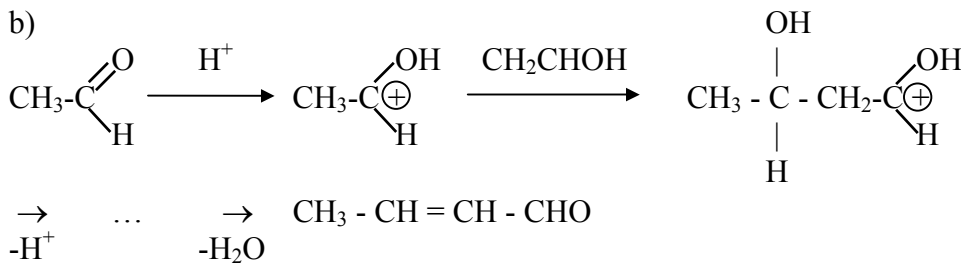
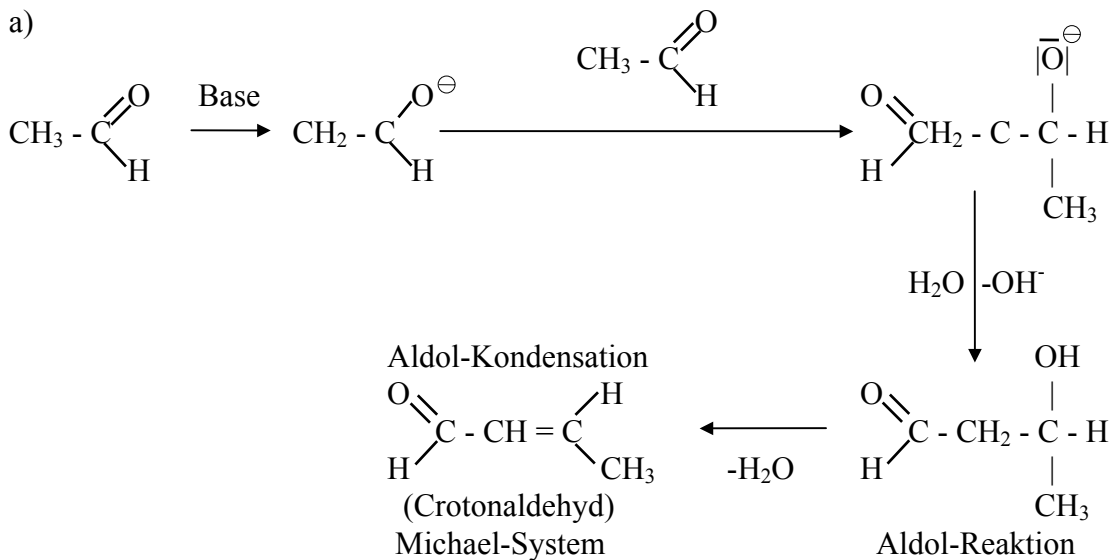


ALDOL-ADDITION (-KONDENSATION)

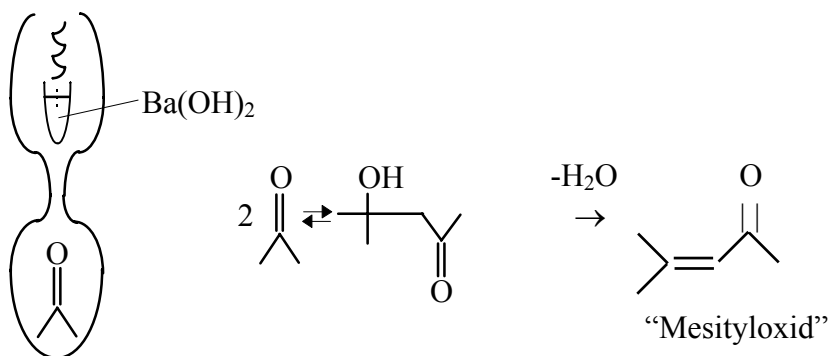
Addition eines Carbanions an eine Carbonylverbindung

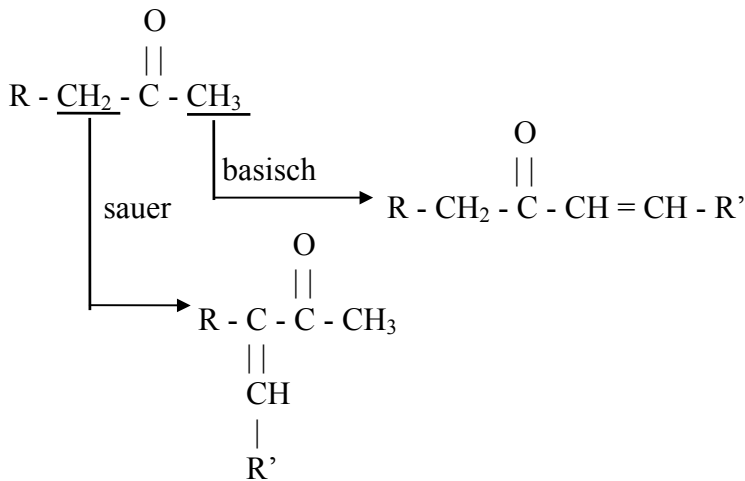
CH-acide Komponente	Carbonylkomponente	Ablauf
Aldehyd	Aldehyd	glatt
Keton	Aldehyd	glatt
Keton	Keton	schwierig

Grund : am Keton geringere δ^+ - Ladung ; sterische Gründe

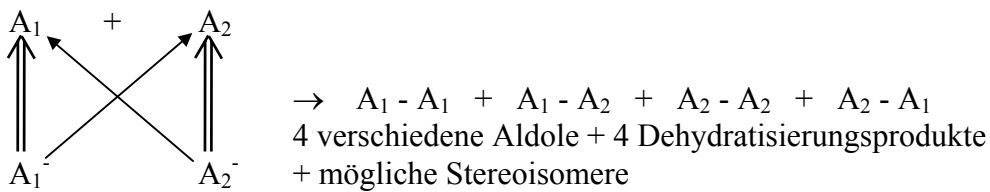


sauer : immer Kondensationsprodukte



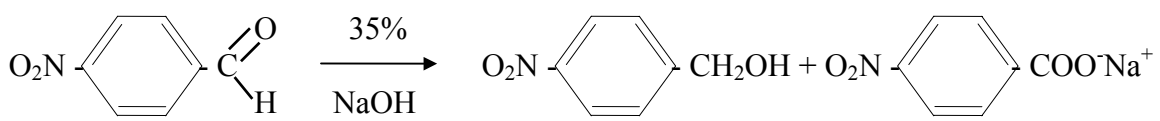
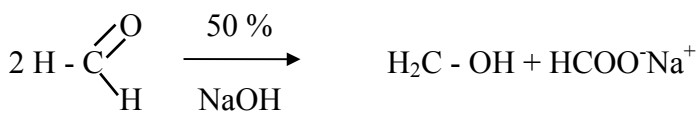


bei zwei verschiedenen Aldehyden (gekreuzte Aldolreaktion):



CANNIZARRO-REAKTION

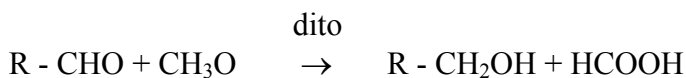
Aldehyde, die keine α -Wasserstoff-Atome enthalten, oxidieren und reduzieren sich in Gegenwart von konzentrierten Basen selbst zu einem Gemisch aus einem Alkohol und dem Salz einer Carbonsäure



β -Nitrobenzaldehyd

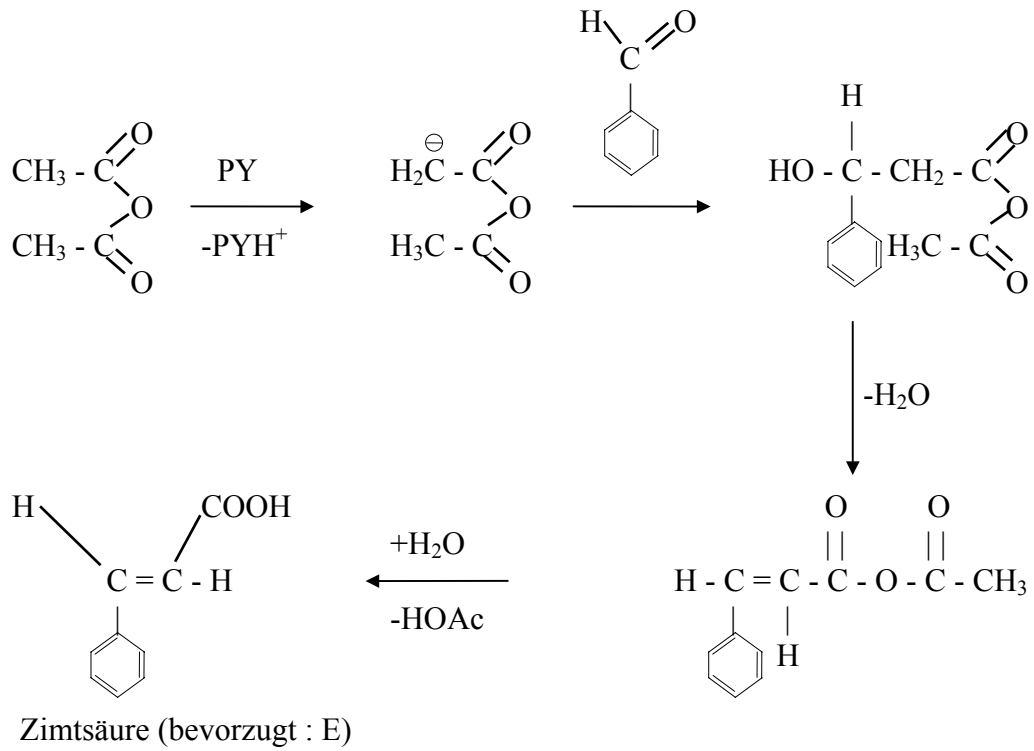
P-Nitrobenzalalkohol

Natrium-P-Nitrobenzal



Formaldehyd immer Hydridionendonator

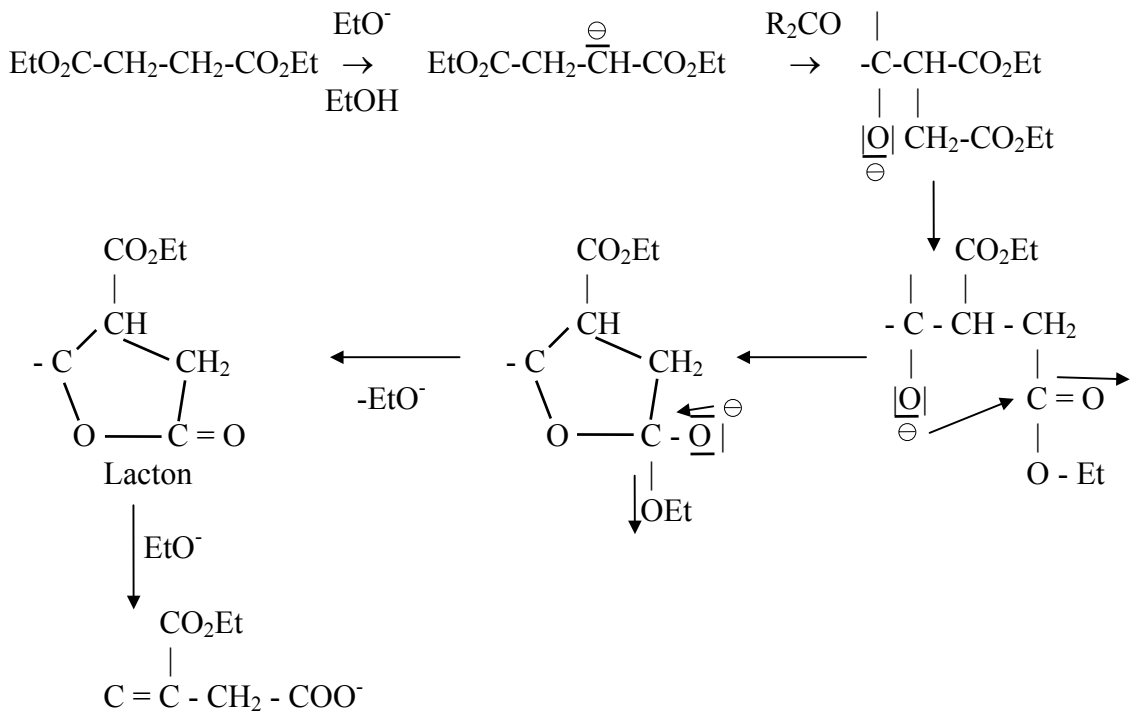
PERKIN-REAKTION



Knoevenagel-Reaktion / Stobbe-Kondensation

CH - acide Komponente : Malonsäureester (Knoevenagel)
 Bernsteinsäureester (Stobbe)

STOBBE-KONDENSATION

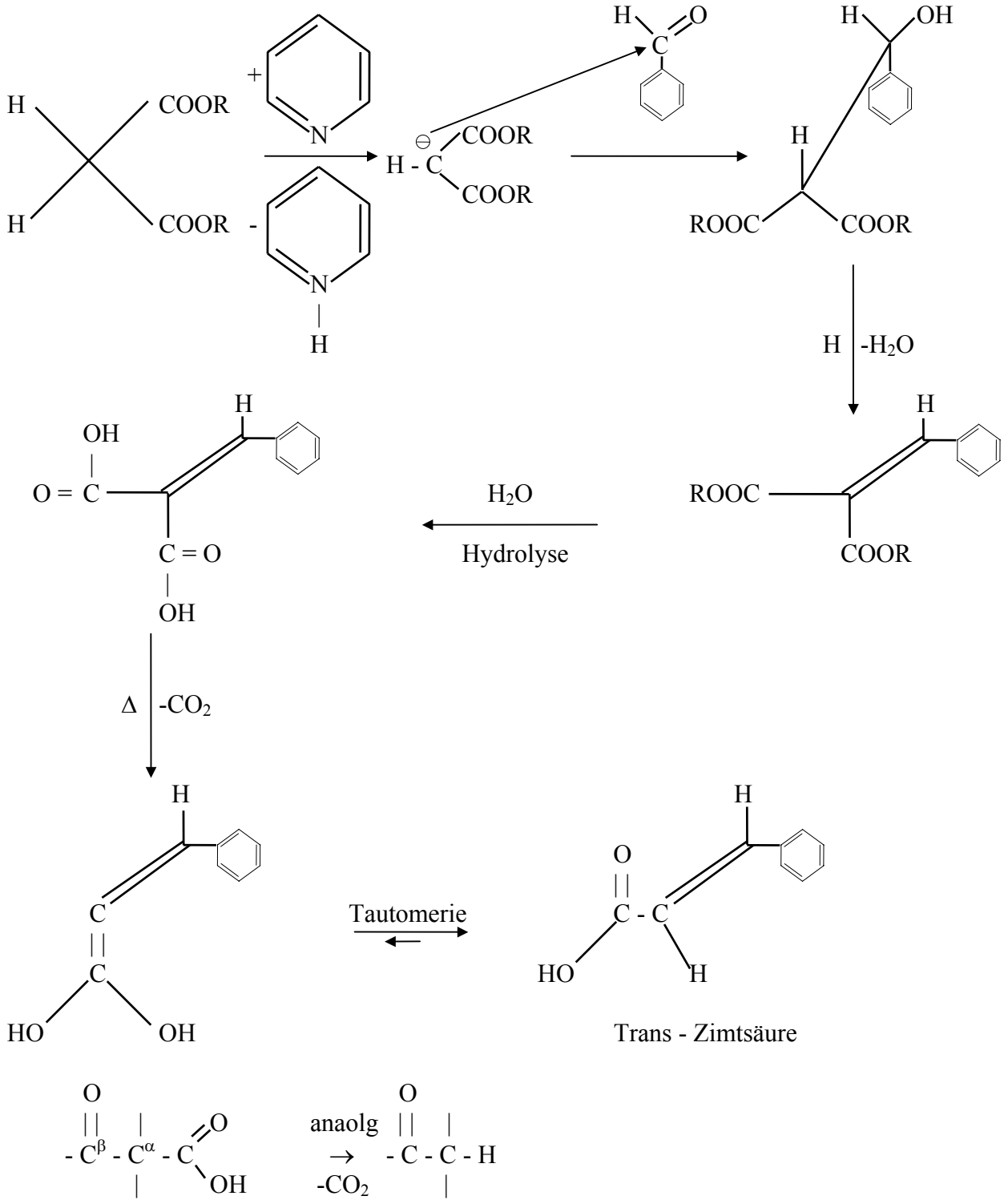


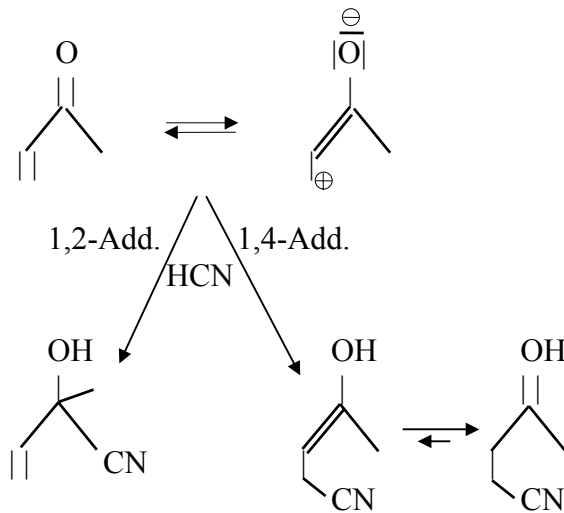
KNOEVENAGEL-REAKTION

Methylenkomponente mit besonders großer CH-Acidität



Carbonylkomponente : Aldehyd / Keton





Faustregel :

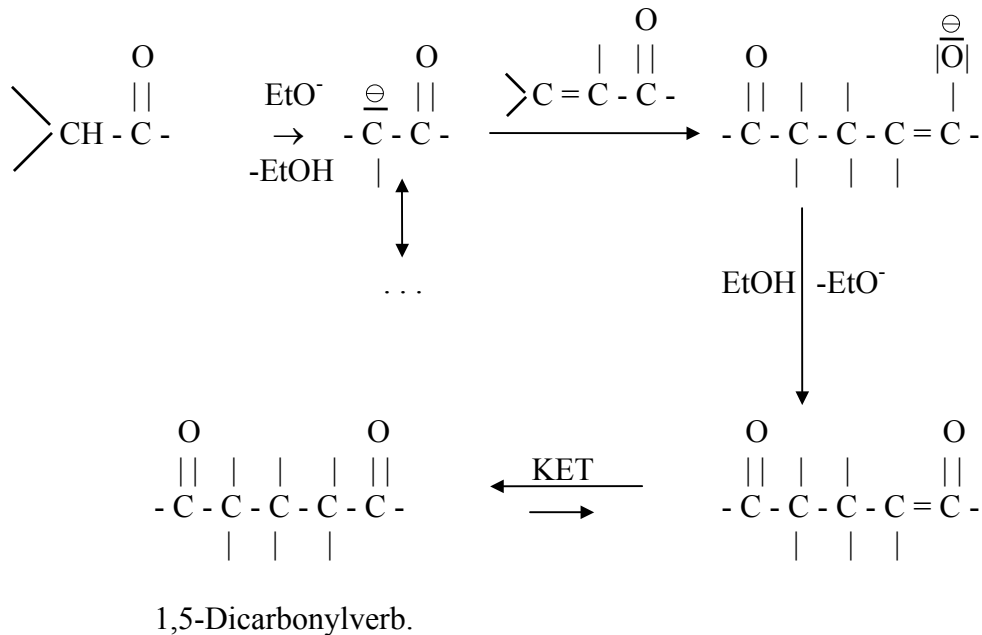
schwächer nucleophile Reagenzien liefern bevorzugt 1,4-Additionsprodukte
 stärker nucleophile Reagenzien liefern bevorzugt 1,2-Additionsprodukte

MICHAEL-ADDITION

1,4-Addition an α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen (=Michael-Systeme)

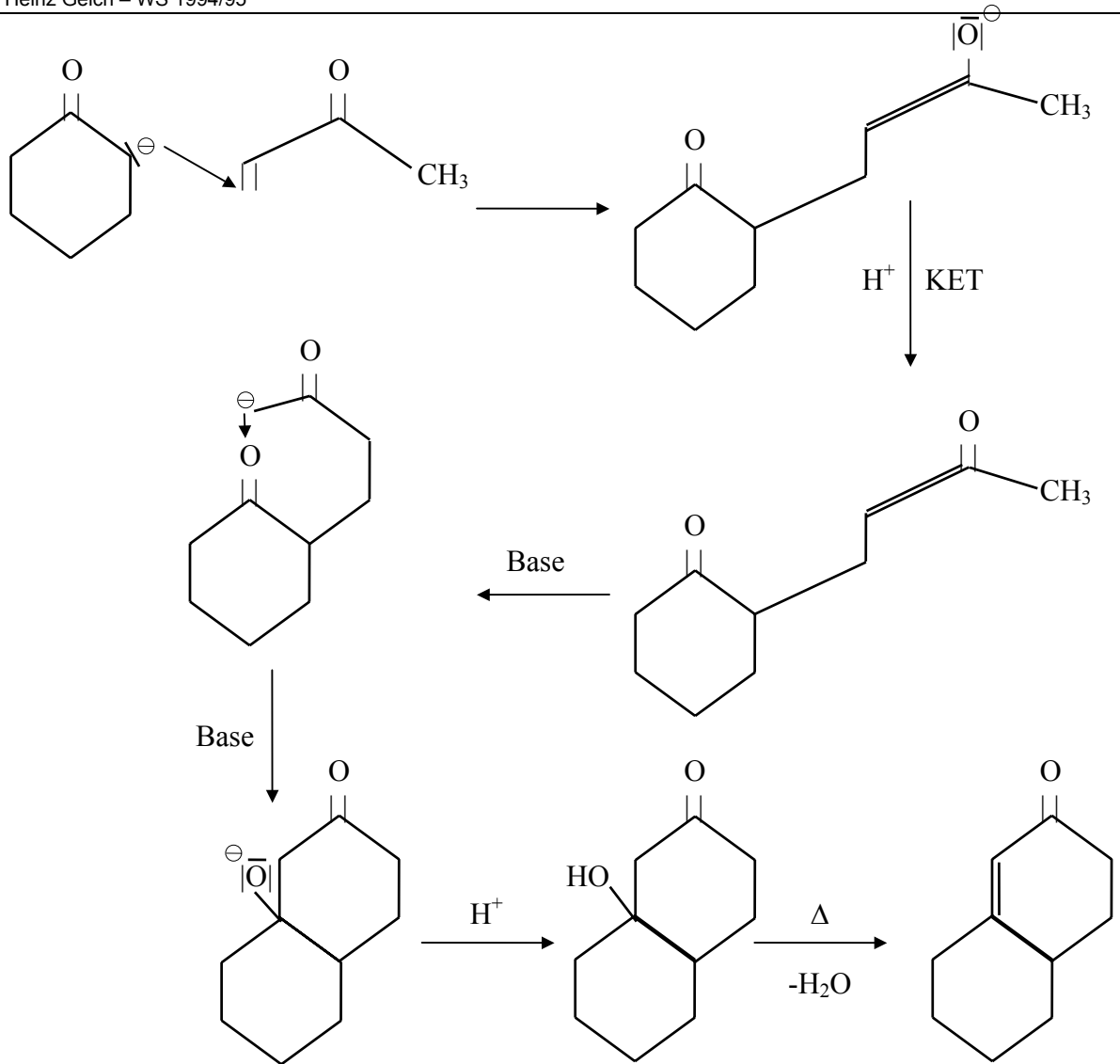
Z - CH₂ - Z'

Z : -CHO / COR / -CO₂R etc.



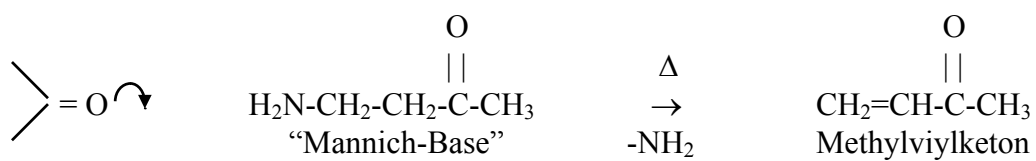
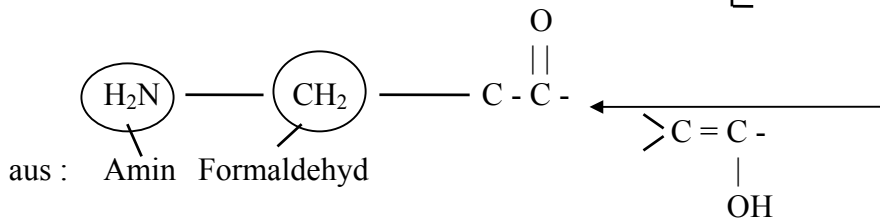
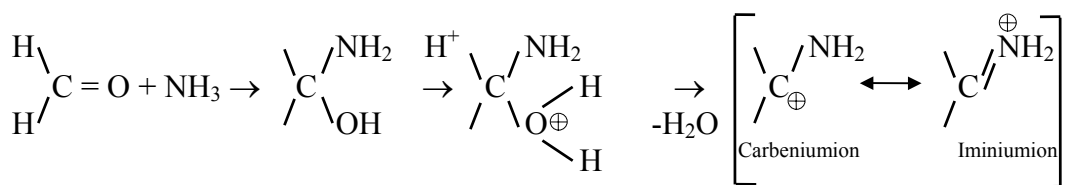
ROBINSON-ANELLIERUNG

1. Michael-Addition
2. intramolekulare Aldolkondensation

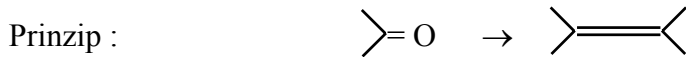


MANNICH-REAKTION (AMINOMETHYLIERUNG)

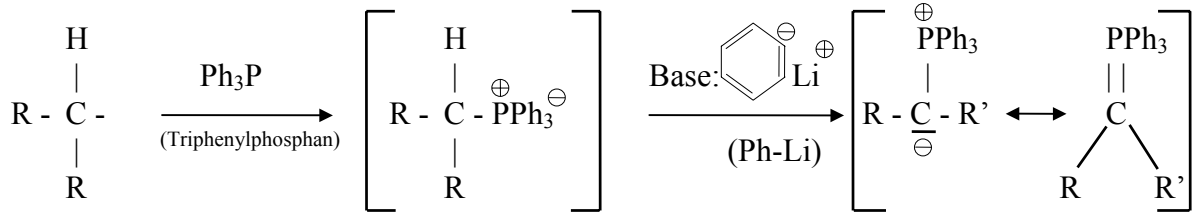
Umsetzung eines Aldehyds (meist Formaldehyd) mit primären oder sekundären Aminen



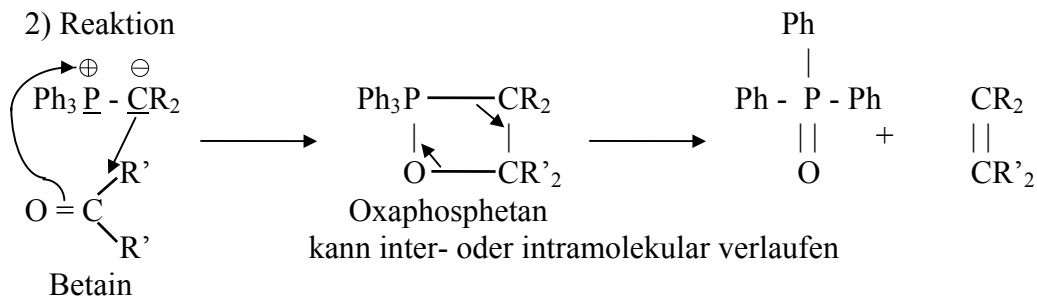
WITTIG-REAKTION



1) Wittig - Reagenz

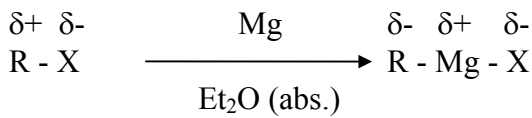


2) Reaktion



GRIGNARD-REAKTION

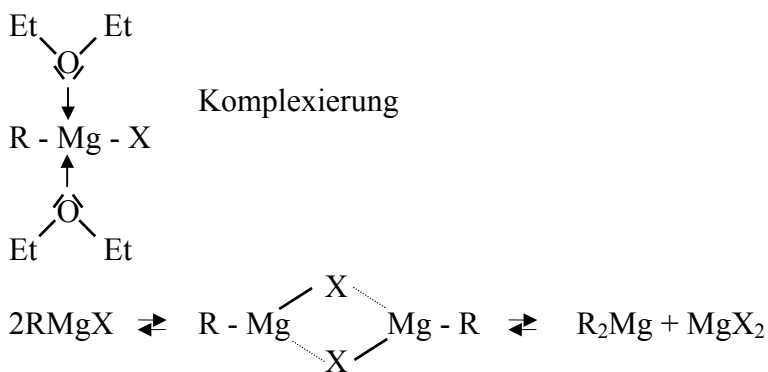
„Magnesium - organische Reagenzien“



Alkyl- oder Arylhalogenid „Umpolung“

Metallinsertion (Einschiebung)

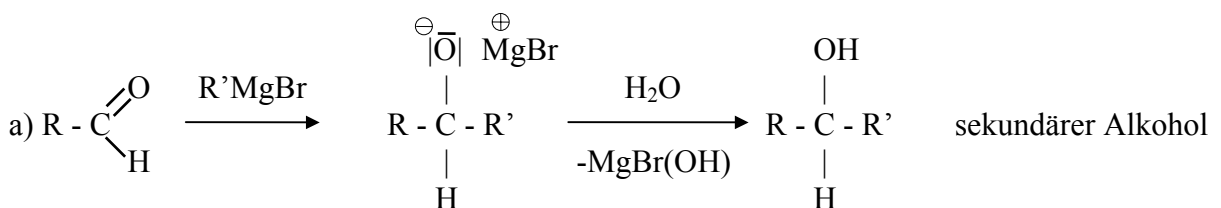
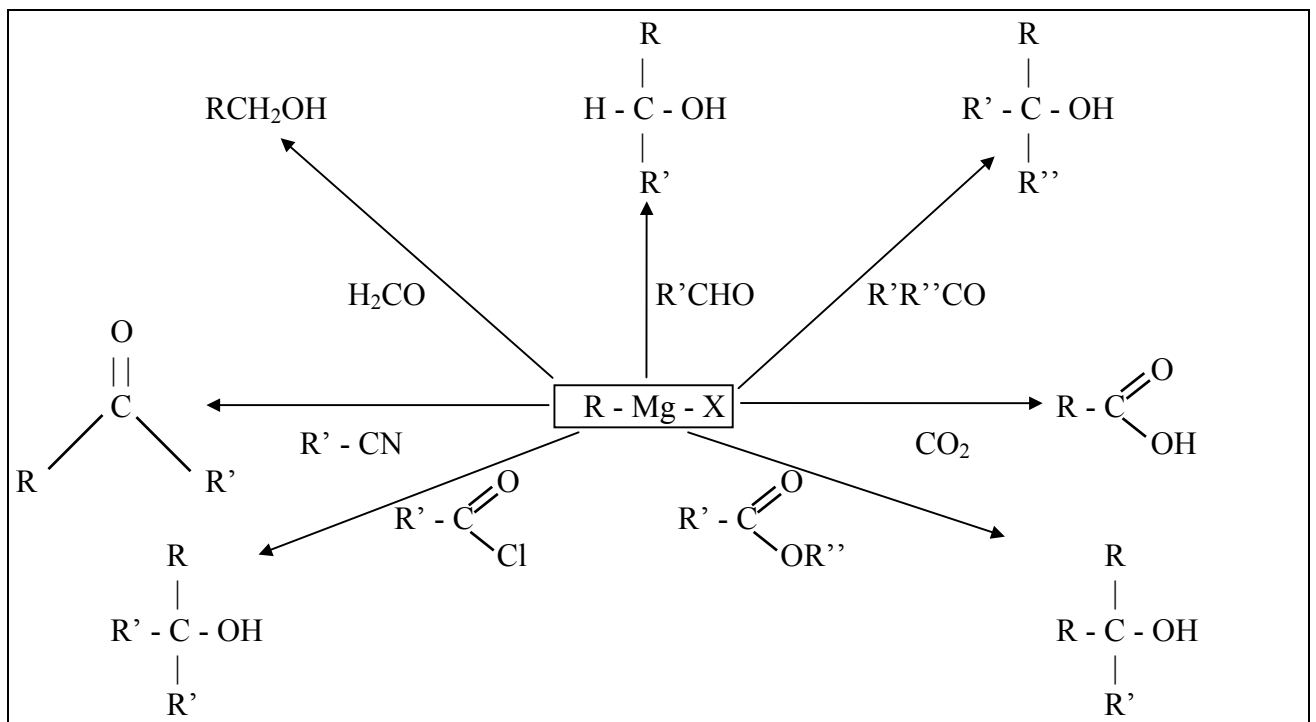
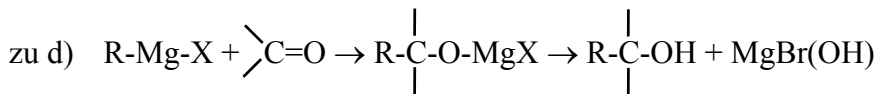
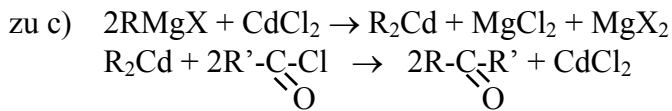
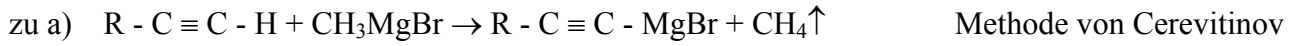
Lösungsmittel : Et₂O, THF (stabilisieren Grignard-Reagenz)

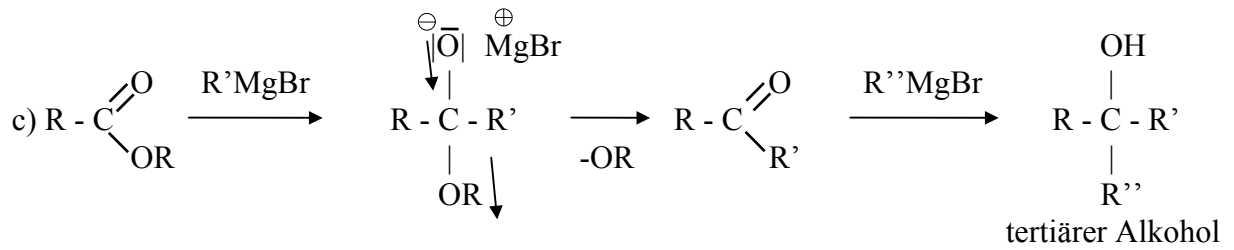
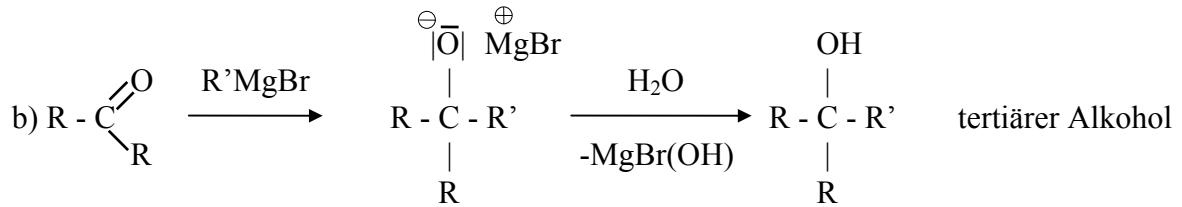


„Schlenck-Gleichgewicht“

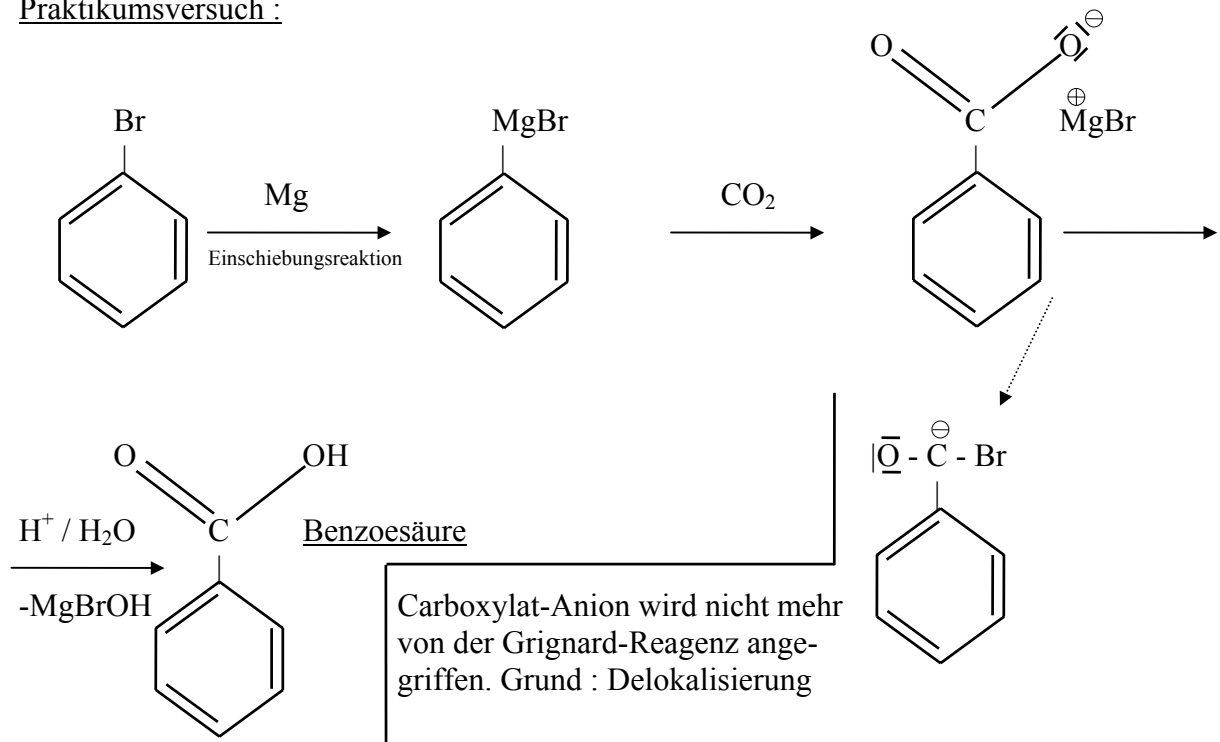
Reaktionen mit :

- a) akt. H
- b) Alkylhalogeniden
- c) Metallhalogeniden
- d) polaren Doppelbindungen

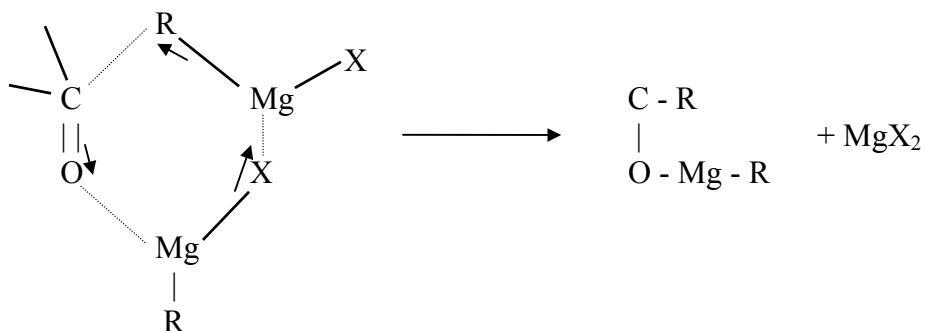




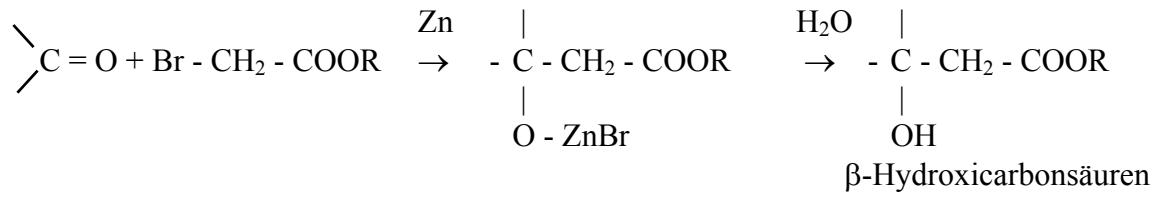
Praktikumsversuch :



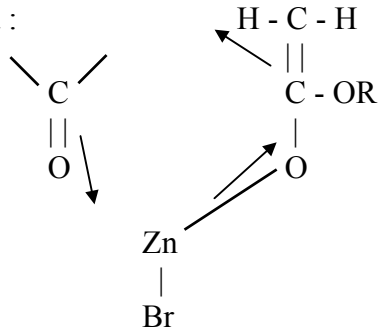
Mechanismus :



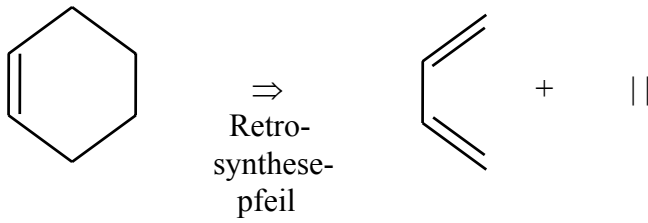
REFORMATSKY-REAKTION



Übergangszustand :

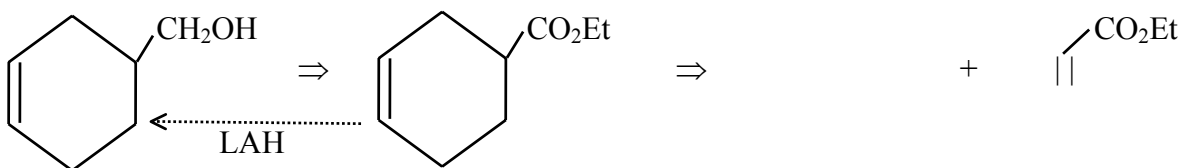
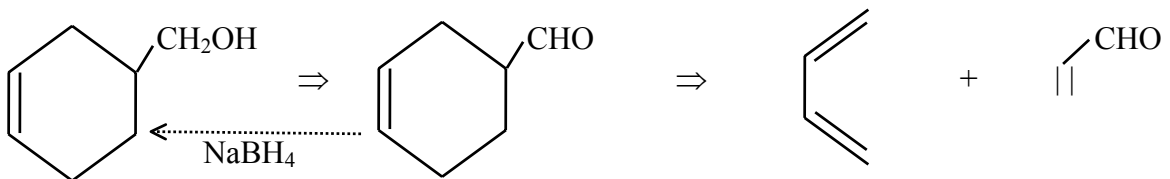
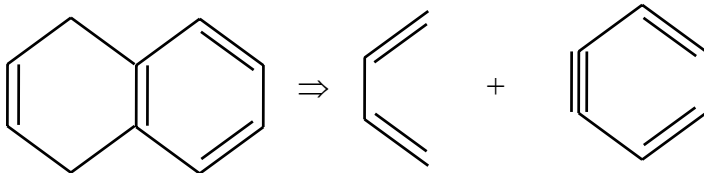
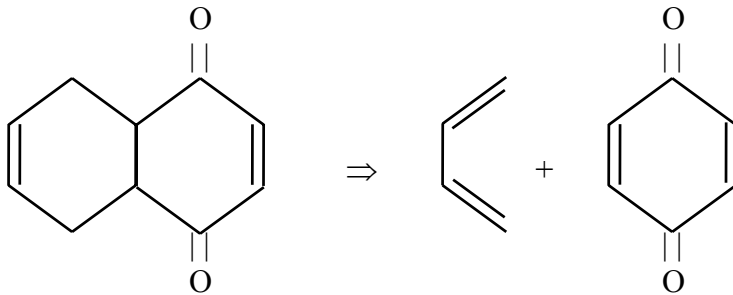


Retrosynthetische Analyse



Retron:
 minimales Strukturelement
 in einem Zielmolekül, das
 uns die Möglichkeit gibt,
 das Molekül auf einen
 synthetischen Vorläufer
 zurückzuführen

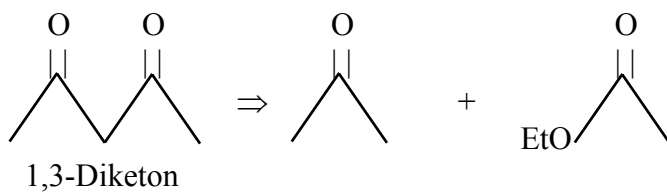
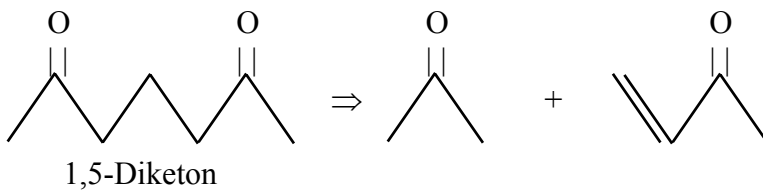
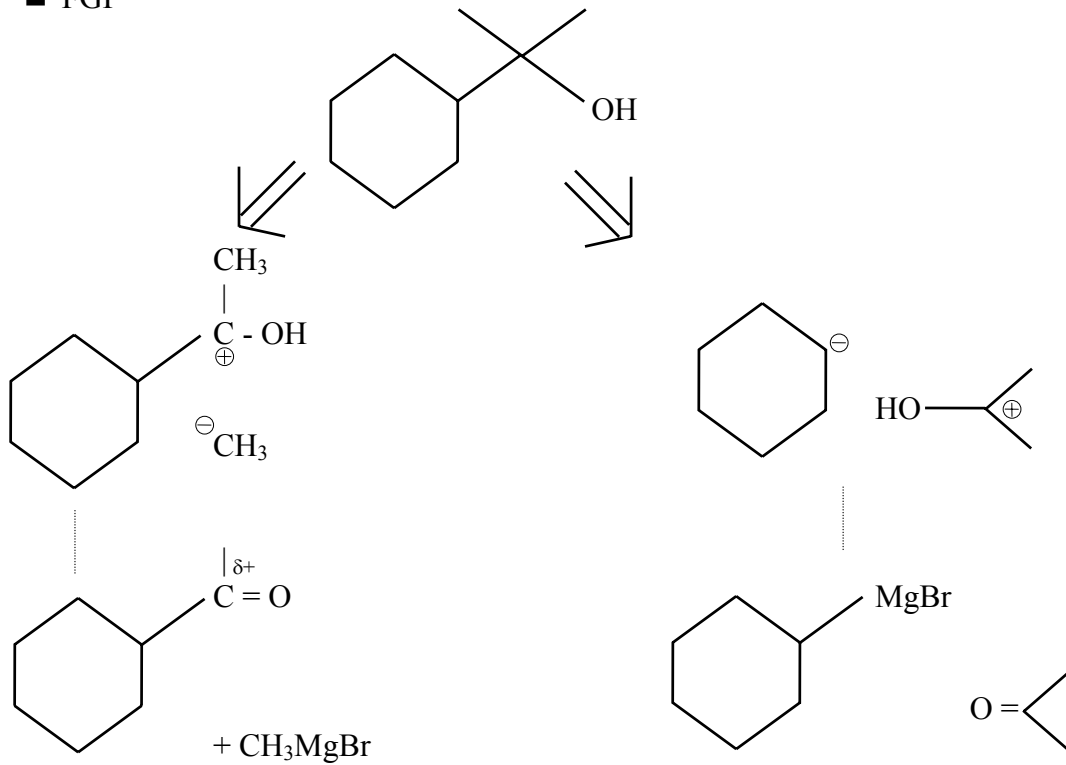
Synthon : synth. Vorläufer



FGI (Trennung von funktionellen Gruppen)

2 Prinzipien :

- Trennungen
- FGI



Index

A

Abgangsgruppe 38, 40, 41, 48, 49, 50, 52, 73, 92, 97
Acetal 97, 98
Acetessigester 96
Aceton 32, 40, 86, 96, 101
Acetylaceton 96
Acetylen 10, 15
Acidifizierung 99
Acrolein 34
acyclisch 37
Acylierung 72, 73, 95, 99
Addition 27, 29, 58, 59, 60, 62, 63, 69, 97, 102, 103, 107
Adenin 69
Aktivität
 optische 19
Aldehyd 13, 14, 16, 68, 82, 88, 95, 97, 98, 103, 104, 106
Aldol 103
Aldolreaktion 104
Alicyclen 12, 25
Aliphaten 12
Alkanal 13
Alkane 12, 87
Alkanol 13
Alkanon 13
Alkene 12, 87
Alkine 10, 12, 87
Alkohol 13, 14, 16, 44, 68, 82, 93, 104, 110, 111
Alkoholadditionen 82
Alkoholate 53
Alkoholen 44, 53, 82, 88, 97
Alkoholyse 95
Alkyl 17, 33, 109
Alkylhalogenide 110
Alkylreste 14
Allen 10, 12
Amin 14, 16, 45, 46, 108
Aminierung 45
Aminolyse 95
Aminomethylierung 108
Aminonitril 102
Aminoxid 55
Anhydrid 88, 95
Anhydride 88, 94, 95
Anilin 69, 73, 74, 77
Anionen 40
Anisol 79
A_N-Reaktion 63
Anthracen 12, 33, 66
Antiaromaten 65, 66
Antidot 54
Antineoplastische Wirkung 51
Anziran 13
aprotisch 40

Ä

Äquivalente

synthetische 114

A

Arin 34, 52
Aromate 12, 39, 64, 65, 66, 69, 83
Aromaten 12
Aromatenchemie 31
Aromatizität 65, 67, 71
Arylhalogenid 109
Asymmetriezentrum 19
Atom 19, 20, 21, 24, 26, 37, 38, 43, 47, 58, 91, 97, 98
Atropin 54
Augenheilkunde 54
Autoxidationen 32
Auxochrome Gruppen 80
Azetan 13
Azobisisobutyronitril 28
Azokupplung 79

B

Baeyer-Willinger-Oxidation 101
Bakterientoxin 43
Bananenbindung 25
Base 39, 40, 41, 48, 50, 53, 92, 95, 102, 104
Basizität 39, 91
Beckmann-Umlagerung 100
Benzalchlorid 30
Benzavalen 63
Benzen 12, 64
Benzochinon 34
Benzoessäure 111
Benzol 12, 17, 32, 36, 63, 64, 65, 67, 69, 70, 74
Benzolaldehyd 43
Benzolchlorid 30
Benzoltrichlorid 30
Benzopyren 12
Benzsäure 43
Benzyl 17
Benzylalkohol 43
Benzylchlorid 30
Bernsteinsäure 30
Bernsteinsäureester 105
Betain 109
bicyclisch 37
Bicyclopropenyl 63
Bindung 8, 9, 10, 25, 47, 69, 81
Bindungen 7, 10, 27, 58, 69, 80
Bindungsenergie 8
Bindungslänge 9, 10
Bindungswinkel 8, 9
Bisulfit 102
Bredtsche Regel 51
Brom 17, 30, 64
Bromierung 29, 30, 59, 60
Bromoniumion 59
Brückenkopfolefine 51
Butan 17

Buten 18, 59
Butylchlorid 41
Butyrolactam 94

C

Cahn 20
Camphen 57
cancerogen 12
Cannizzarro 104
Caprolactam 100
Carbanion 11, 46, 95, 96, 103
Carbeniumion 11, 38, 39, 56, 60, 108
Carbonsäure 13, 14, 82, 84, 88, 95, 104
Carbonsäurederivat 14
Carbonylkomponente 95, 103, 106
Carbonylverbindung 102, 103
Carboxylat 111
CFKW 29
Chelat 90
chemische Kampfstoffe 54
Chinon 80
Chinone 85
chiral 19
Chiralität 19
Chlorierung 29
Chlormethan 29
Chloroform 29, 47
Cholesterol 85
Chromophore 80
Chromophore Gruppen 80
cis 18, 19, 20, 34, 49, 51, 55, 59, 83, 87
cisoide Konformation 33
Claisen-Esterkondensation 97
Cocain 55
Coenzyme 68
Coffein 69
Crotonaldehyd 103
Cumol 32, 86, 101
Cumol-Verfahren 32, 86, 101
Cyanid 17
Cycloaddition 33
Cycloadditionsreaktion 33
Cycloalkane 12
Cycloalkene 12
Cyclobutadien 12, 15, 66
Cyclobutan 12, 25
Cyclobuten 12
Cycloheptatrien 65
Cycloheptatrienylumion 65
Cyclohexan 25, 51
Cyclohexanon 100
Cyclohexen 48, 53
Cyclopentadien 12, 65, 96
Cyclopentadienit 96
Cyclopentadienylanion 65
Cyclopentan 25
Cyclopenten 12
Cyclopropan 9, 12, 25, 47
Cyclopropen 12, 65
Cytosin 68

D

DBÄ 17
Dehydratisierung 53
Dehydratisierungsprodukt 104
Dehydrierung 85, 86
Dehydrobenzol 34, 52
Dehydrohalogenierung 53
Delokalisierung 111
Derivat 15, 69
Diamant 10
Diastereomer 22
Diazotierung 77
Diazoniumsalze 78
Dibenzoyperoxid 28
Diboran 61
Dichlorethan 24
Dichlormethan 29
Dichromat 82
Dicyclohexylether 53
Dieckmann-Esterkondensation 97
Diels-Alder 33, 36, 37
Dien 33, 34, 35, 36
Dienophil 33, 34, 35, 52
Diethylether 13, 16, 40
Diethylglycol 88
Dihydroaromat 85
Dimerisierung 92
Dimethylbenzol 18
Dimethylcyclohexan 26
Dimethylether 18, 40
Dimethylformamid 40
Dimethylsulfoxid 40
Diol 83, 98
dipolar 40
Dissoziation 39, 40, 47
Diterpene 37
Ditertiärbutylperoxid 28
Dithioketal 98
Dithiol 98
Doppelbindung 14, 15, 17, 19, 20, 29, 39, 47, 50, 58, 64, 65, 70, 97, 110
Drehbarkeit 48, 69
Drehwert 19

E

E 605 55
E_{1CB} 52
E₁-Mechanismus 47
E₂-Mechanismus 49
Edukt 29, 42, 47, 49
Effekte
 induktive 11, 57
 mesomere 11, 39, 57, 74
Einfachbindung 24
Elektronen 11, 39, 65, 66, 67, 69, 74
Elektronenkonfiguration 7
Elektronenpaar 39, 74
Elektronenwolke 64
Elektronneutralität 81
Elektrophile Substitution 64, 70
Elimination 48
Eliminierung 47, 48, 49, 50, 51, 53, 54, 55, 58

Enamin 98, 99
Enantiomer 19, 22
 Enantiomerenpaar 23
endo 36
endo-Produkt 36
Enol 61, 63, 92, 96
envelope-Form 25
Epoxid 83
Epoxidierung 83
Erlenmeyer 43, 98
Erythrose 22
Essigsäure 13, 82, 83
Esterkondensation 96, 97
Esterpyrolyse 56
Esterverseifung 93
Ethan 9, 12, 24, 81
Ethanol 18, 82
Ethansäure 13
Ethen 9, 12, 27
Ether 13, 16, 32, 44, 63
Etherperoxid 32
Ethin 10, 12, 15
Ethinylierung 102
Ethylmethylether 16
exo 36
exo-Produkt 36

F

Farbstoffherstellung 79
Farbstofftheorie 79, 80
Fehling 89
Fenton'sche Lösung 28
FGI 114
Finkelstein-Reaktion 43
Fixierung 33
Formaldehyd 104, 108
Friedel-Crafts-Acylierung 72
Fumarsäure 33
Funktionelle Gruppen 13, 15, 16
Furan 13, 33, 40

G

Gasphasen 27
Geometrie 9, 10, 11
Gifte 37
Glucose 21
Glycerinaldehyd 19
Glycinaldehyd 20
Goretex 32
Graphit 10
Grenzstrukturen 61, 74, 76
Grignard 109, 111
grün 82
Gruppen
 funktionelle 12
Guanin 69

H

Halbacetal 97, 98
Halbamid 98

Halogene 7, 14, 17, 74, 75
Halogenid 14, 44
Halogenide 14, 44
Halogenierung 44, 71
Harnstoffsynthese 7
Heteroaromaten 67
Heterocyclen 13
Hexachlorcyclohexan 52
Hexadien 33
Hofmann 48, 50, 54
Homolyse 27
Hormone 37
HSAB-Konzept 39
Hückel 64, 65
Hunsdiecker-Abbau 31
Hybridisierung 7, 9, 10, 11
Hybridorbital 7
Hydratisierung 60, 61, 98
Hydrazin 14
Hydrazinhydrat 88
Hydrazon 88, 99
 Hydridübertragung 62, 88
Hydroborierung 62
Hydrochinon 27, 80
Hydrogensulfat 40
Hydrolyse 43, 45, 95, 106
Hydroperoxid 32
Hydroxylierung 83
Hydroxymercurierung 61
Hypohalogenierung 60

I

IUPAC 14
Imidazol 67
Imin 98
Iminol 100
Ingold 20
Inversion 24, 42, 44
Ionenradius 39
Ionentauscher 54
Isomere
 Konfigurationsisomer 18, 20, 22, 24
Isomerie 17, 18, 19, 26, 61
 funktionelle 18
 geometrische 18
Isonitril 39, 47
Isopren 37
Isothiocyanat 40

K

Kälte 41, 48, 71
Katalyse 41
Kationen 40
Ketal 98
Keton 13, 14, 16, 61, 82, 84, 87, 88, 90, 95, 96, 97, 98, 101, 103, 106
Ketone 14, 16, 84, 86, 87, 88, 89, 90, 95, 98
Kette 14, 21, 29
Kettenreaktion 27, 28, 32
 Radikalkettenreaktion 27
kinetisch 36

Knoevenagel 105, 106
Knoevenagel-Reaktion 105, 106
Kohlensäure 95
Kohlenstoff 7
Kohlenstoffkette 21
Kohlenwasserstoff 9
Kohlenwasserstoffe
 gesättigte 9
 ungesättigte 9
Kolbe 31, 39, 46
Kolbe-Elektrolyse 31
Komformer 25
Komplexierung 109
Kondensation 96, 103, 105
Kondensationsprodukte 103
Konfiguration 20, 24, 34, 42
 absolute 20
Konfigurationsisomerie 18, 20
Konformation 25, 33, 49
Konformationsisomer 24
Konformationsisomerie 24
Konstitution 18, 24, 25
Konstitutionsisomere 18, 26
Konstitutionsisomerie 17, 18
Kunststoff 32

L

Lactam 94
Lactan 94
Lacton 94, 105
Ladungszahl 81
Limonen
 R-Limonen 37
 S-Limonen 37
Lindan 52
linear 10, 66
Lösungsmittel 40, 47, 109

M

Magnesium 109
Maleinsäure 33
Maleinsäureanhydrid 33, 67
Malonsäureester 105
Markovnikov 58, 60, 61, 62
MCPBA 83
Mehrfachalkylierung 99
Mehrfachsubstitution 29
Mesityloxid 92, 103
meso-Form 23
Mesomerie 61, 69, 75
Mesylat 40
Metallhalogenide 110
Metallinsertion 109
metallkatalytisch 27, 28
Metalloberflächen 87
Metallorganik 7
Methan 9, 12, 13, 29, 30, 81
Methanol 13
Methanthiol 13
Methylchlorid 29
Methylenchlorid 29

Methylenkomponente 106
Methylsulfonsäure 40
Methylviylketon 108
Michael-Addition 107
Michael-System 63, 69, 91, 92, 103, 107
Molekül 18, 21, 61, 65, 96
Molekülstruktur 38
 monocyclisch 37
 monomolekular 38
Morpholin 68
MSA 33

N

Nachbargruppeneffekte 42
Nachsilbe
 -amid 14
 -amin 16
 -anhydrid 14, 30
 -carbonsäure 16
 -chlorid 14
 -cyanid/-nitril 17
 -ester 14
 -ol 16
 -on/-al 16
Naphthalin 12, 36, 66
Naphthalorange 79
Natrium-P-Nitrobenzal 104
Naturstoffsynthese 33
Neopren 32
Nicotin 68
Nicotinsäure 68
Nicotinsäureamid 68
Nitrierung 71, 73
Nitril 10, 14, 17, 39, 46, 63
Nitrile 10, 14, 17
Nitrobenzaldehyd 104
Nitrobenzalalkohol 104
Nitrobenzol 70, 73, 76
Nitrosylkation 77
Nitroverbindung 39, 46
Nomenklatur 14, 19, 20, 23
Norcardien 33
Norcardien 33
Nucleophil 38, 39, 41, 56, 87, 92, 95, 97
Nucleophile Substitution
 SN1 38, 39, 40, 41, 42, 46, 47, 48, 94
 SN2 38, 39, 40, 42, 44, 46, 49, 67, 83
Nucleophilie
 ambidente Nucleophilie 39
Nukleophil 38

O

offenkettig 9, 12, 65
Olefin 47, 48, 49, 50
Olefine 18, 20, 29, 83
orange 79, 82
Orange 37
Ordnungszahl 19, 20
Oxaphosphetan 109
Oxetan 13
Oxidation 21, 81, 82, 83, 85, 86, 89, 101

Oxidationsmittel 81, 82, 83, 86
Oxidationsstufe 21
Oxidationsstufen 81
Oxidationszahl 81
Oxiran 13, 83
Ozonolyse 84

P

Pauling 7, 64
Pentadien 33, 54
Peressigsäure 83
Perkin-Reaktion 105
Perlon 100
Persäure 83, 86
Persäuren 83, 86
Pflanzenschutzmittel 54
Phenanthren 12, 67
Phenol 32, 74, 79, 86
Phenolsynthese 32, 101
Phenolverkochnung 79
Phenyl 17
photochemisch 27, 28, 32
Phthalsäure 45
Phthalsäureamid 45
Pinakol 57
Pinakolon 57
Piperidin 68
Pitzer 25
planar 9, 11, 65, 66
Planck'sches Wirkungsquantum 80
polar 40
Polarisierung 11, 74
Polyethylen 27
Polymere 27
Polymerisation 32, 100
Polypropylen 27
Polystyrol 27
Polyvinylchlorid 27
Präfix 15
Praktikum 36, 41, 48, 83
Prelog 20
Priorität 14, 20
Prisman 63
Projektion
 Fischer-Projektion 21, 23
 Newman-Projektion 24
Propan 12, 13
Propanal 13
Propanol 61
Propanon 13
Propansäure 13
Propen 12, 27
Propin 12
protisch 40
Proton 39, 50, 52, 61
Protonierung 41
PTAD 34
Pyrazol 67
Pyrimidin 68
Pyrol 13, 33

R

Racemat 19, 23
Racemisierung 42
Radikal 11, 27, 28, 30, 32
Radikalbildung 28
Radikale 27, 28, 30, 32
Radikalfänger 27
Radikalreaktionen 27, 29
rectus 20
Reduktion 46, 81, 87, 88, 89, 91, 95
Reduktionsmittel 81
Regioselektivität 35
Resonanzenergie 64
Resonanzstabilisierung 64
Retention 24, 42, 44
Retro-Diels-Alder-Reaktion 37
Retron 113
ringförmig 9, 11, 12, 13
Ringsystem 14, 33
Rückreaktion 41, 96

S

Saitoxin 43
Salpetersäureester 39, 46
Sandmeyer-Reaktion 31, 78
Sauerstoff 32, 40, 81, 92, 93
Säure 14, 39, 58, 61, 71, 72, 96
Säurechloride 88, 94
Säuren 16, 40
Sayzeff 48, 50
Schichtstruktur 10
Sechsring 33
Sekundärozonoid 84
S_E-Mechanismus 70
Semicarbazon 100
Sesquin 37
Sessel 25
Sester 37
Siedehitze 71
sinister 20
Solvatisierung 40
Sphäre 20
Spiegelbild 19, 22
Stabilisierung 11, 39, 40, 43, 47, 57
Stabilität 11, 28, 75
Stammsystem 12, 14, 15
Starterkonzentrationen 27
Stellungsisomerie 18, 71
stereochemisch 19
stereoisomer 22
Stereoisomer 22, 104
stereoselektiv 48, 59
Steroide 37
Stobbe 105
Stoffklassen 12
Substituent 15, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 33, 51, 74, 75
Substituenten 15, 19, 20, 23, 24, 33, 51, 74
Substitution 27, 38, 41, 44, 48, 64, 70, 71, 74, 75, 92, 95, 96
Sulfanilsäure 79
Sulfonierung 71, 73
Summenformel 17, 18
Synchronmechanismus 33

syncoplanar 25
Synthon 113

Umsetzung 30, 45, 98, 108
Uracil 68

T

Tatrat 23, 89
Tautomerie 61, 63, 78, 92, 96, 98, 106
Taxol 51
Teflon 32
Terpen 37
Terpene 37
Tetrachlormethan 29
Tetraeder 10, 11, 92
Tetraedercharakter 25
Tetrafluorethylen 32
PTFE 32
Tetrahydrofuran 40, 61
Theobromin 69
Theophyllin 65, 69
thermodynamisch 10, 36, 48
Thietan 13
Thiocyanat 40
Thioether 13, 46
Thiol 13, 46
Thionylchlorid 44
Thiophen 13, 33
Thiran 13
Threose 22
Thymin 68
Tollens 90
Tollkirsche 54
Toluol 30
Tosylat 40
trans 18, 19, 20, 49, 55, 59, 83, 87
transoide Konformation 33
Traubensäure 23
Trichlormethan 29
trigonal 9, 11
Triphenylphosphan 109
Tropin 54
Tropylumion 65
Tumor 51

Ü

Übergangszustand 42, 49, 50, 55, 89, 92, 112

U

Umlagerung 47, 56, 57, 100

V

Valenzfluktuation 64
Veresterung 41, 44, 93
Vinylether 63
Vorsilbe
Amino- 16
Brom- 17
Chlor- 17
Ethyl- 17
Fluor- 17
Hydroxy- 16
Iod- 17
Nitro- 17
Nitroso- 17
Oxo- 16

W

Wanne 25, 66
Wasserentzug 95
Wasserstoff 81, 104
Weinsäure 23, 89
Weinstein 23
Williamson 44, 79
Williamson'sche Ethersynthese 44
Willstätter 54
Wittig 109
Wöhler 7

X

Xanthogenatpyrolyse 56
Xylol 18, 83

Z

Zentralafrika 23
Zentren 22, 23, 67
Zentrenbindung 61
Zimtsäure 105, 106
Zitrone 37, 39
Zuckerchemie 21
Zweitsubstitution 74, 75, 76
Zwischenstufen
reaktive 11