

# Grundlagen der Organischen Chemie

Prof. J. LIEBSCHER  
Humboldt-Universität zu Berlin  
WS 1999/2000

Vorlesungsmitschrift  
© Till Biskup  
1999



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Bindungsverhältnisse in organischen Verbindungen</b>	<b>1</b>
<b>3</b>	<b>Isomerien</b>	<b>1</b>
<b>4</b>	<b>Konformationen</b>	<b>2</b>
<b>5</b>	<b>Alkane</b>	<b>2</b>
5.1	Aufbau und Nomenklatur . . . . .	2
5.2	Gewinnung und Beispiele . . . . .	2
5.3	Eigenschaften . . . . .	3
5.4	Reaktionen von Alkanen . . . . .	3
5.4.1	Radikale . . . . .	3
5.4.2	$S_R$ an Alkanen . . . . .	4
<b>6</b>	<b>Elektronische Substituenteneffekte</b>	<b>4</b>
6.1	I-Effekt . . . . .	4
6.2	M-Effekt . . . . .	6
<b>7</b>	<b>Halogenalkane</b>	<b>6</b>
<b>8</b>	<b><math>S_N</math> — Nucleophile Substitution</b>	<b>7</b>
8.1	allgemeine Schemata . . . . .	7
8.2	Mechanismus der $S_N2$ -Reaktion . . . . .	7
8.3	Mechanismus der $S_N1$ -Reaktion . . . . .	8
8.4	Einflussfaktoren . . . . .	8
<b>9</b>	<b>Amine (<math>NH_3</math>)</b>	<b>9</b>
<b>10</b>	<b>Saurer Charakter organischer Verbindungen</b>	<b>9</b>
<b>11</b>	<b>Alkohole</b>	<b>9</b>
11.1	Eigenschaften . . . . .	9
11.2	Reaktionen . . . . .	10
11.2.1	Reaktion als "Säure" . . . . .	10
11.2.2	Reaktion als "Base" . . . . .	10
11.2.3	Reaktion als Nucleophil . . . . .	10
11.2.4	Reaktion als Elektrophil . . . . .	10
11.2.5	saure Veretherung . . . . .	10
<b>12</b>	<b>Oxidation von organischen Verbindungen</b>	<b>10</b>
<b>13</b>	<b>Oxidation von Alkoholen</b>	<b>10</b>
<b>14</b>	<b>Ether</b>	<b>10</b>
14.1	Eigenschaften . . . . .	10
14.2	Etherspaltung . . . . .	10
<b>15</b>	<b>Thioalkohole</b>	<b>10</b>

<b>16 Eliminierungen</b>	<b>11</b>
16.1 $\beta$ -Eliminierung, 1,2-Eliminierung . . . . .	11
16.2 Dehydrierung . . . . .	11
16.3 ionische Eliminierungen . . . . .	11
16.4 E2-Mechanismus . . . . .	11
16.5 E1-Mechanismus . . . . .	11
16.6 HOFMANN-Eliminierung . . . . .	11
16.7 Saure Dehydratisierung von Alkoholen . . . . .	11
16.8 Decarboxylierungen . . . . .	11
<b>17 Alkene und Alkine</b>	<b>12</b>
<b>18 Additionen an Alkenen und Alkinen</b>	<b>12</b>
18.1 Hydrierung . . . . .	12
18.2 A <sub>E</sub> — elektrophile Addition . . . . .	12
18.2.1 von Protonensäure . . . . .	12
18.2.2 Addition von Halogenen . . . . .	12
18.2.3 Hydroborierung . . . . .	12
18.2.4 Epoxidierung . . . . .	12
18.2.5 cis-Hydroxylierung . . . . .	12
18.3 A <sub>R</sub> — radikalische Addition . . . . .	12
18.4 Polymerisation . . . . .	12
18.5 Konjugierte Diene . . . . .	12
18.6 Cycloaddition . . . . .	12
<b>19 Aromaten</b>	<b>12</b>
19.1 Nitrierung . . . . .	13
19.2 Halogenierung . . . . .	13
19.3 Sulfonierung . . . . .	13
19.4 FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung . . . . .	13
19.5 Azokopplung . . . . .	13
19.6 Oxidation von Aromaten . . . . .	13
19.7 S <sub>N</sub> . . . . .	13
<b>20 Carbonylverbindungen</b>	<b>13</b>
20.1 Einführung . . . . .	13
20.2 Aldehyde und Ketone . . . . .	13
20.3 Reaktion mit Nucleophilen . . . . .	13
20.3.1 Reaktion mit H <sub>2</sub> O . . . . .	13
20.3.2 Reaktion mit HCN . . . . .	13
20.3.3 Reaktion mit ROH . . . . .	13
20.3.4 Reaktion mit Aminen . . . . .	13
20.3.5 Aldolreaktion . . . . .	13
20.4 Keto-Enol-Tautomerie . . . . .	13
20.5 Carbonsäuren . . . . .	13
20.6 Carbonsäurederivate . . . . .	13

# 1 Einleitung

- Reaktionstypen
  - Anorganische Chemie
    - \* Redox, Dissoziation, Salzbildung
  - Organische Chemie
    1. Addition
    2. Eliminierungen
    3. Substitutionen
    4. Umlagerungen

# 2 Bindungsverhältnisse in organischen Verbindungen

- Klassifizierung nach Charakter
  - kovalent
    - \* C–C, C–H
  - polar
    - \* C–O, H–O

# 3 Isomerien

- Enantiomerie
  - Spiegelbildisomerie
  - Enantiomere
    - \* Spiegelbildisomere, optische Antipoden
- Chiralität
  - *“Händigkeit”*
  - Vorkommen (unterschiedlicher) spiegelsymmetrischer Konformationen
    1. asymmetrisches Kohlenstoffatom
      - C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten
      - dreht die Polarisationssebene des polarisierten Lichtes
      - Drehwinkel:  $[\alpha]_D^{20}$
      - Racemat
        - \* 1:1-Mischung zweier optischer Antipoden
    2. Helix-Chiralität
    3. axiale Chiralität
- Diastereomere: grundsätzlich verschiedene Eigenschaften
- Konfiguration und Drehrichtung nicht zwangsweise korreliert
- bei Vertauschung zweier Substituenten Überführung in die andere Konfiguration

## 4 Konformationen

**Konformere** Stereoisomere, die sich durch Rotation um eine C–C–Einfachbindung ineinander überführen lassen

- 

## 5 Alkane

### 5.1 Aufbau und Nomenklatur

- primäres C–Atom
  - \* 1 anderes C–Atom gebunden
  - sekundäres C–Atom
    - \* 2 andere C–Atom gebunden
  - tertiäres C–Atom
    - \* 3 andere C–Atom gebunden
  - quartäres C–Atom
    - \* 4 andere C–Atom gebunden
- Substituent
  - Alkyl
  - Bsp.:
    - \* Butyl:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
    - \* Isobutyl:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$
    - \* sekundär-Butyl:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$
    - \* tertiär-Butyl:  $\text{C}(\text{CH}_3)_3-$

### 5.2 Gewinnung und Beispiele

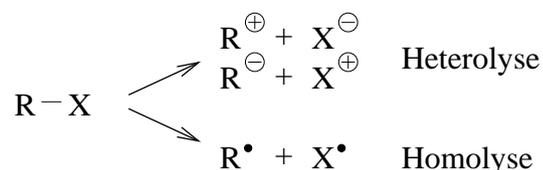
- Gewinnung
  - Isolierung, Trennung, Modifizierung natürlicher Ressourcen
  - synthetisch (z. B. durch Addition von Alkenen)
- Beispiele
  - Fettsäuren
  - Methan: Gruben-, Sumpfgas
  - Propan/Butan: Feuerzeug
  - Hexan, Heptan, Octan: Benzin

## 5.3 Eigenschaften

- Aggregatzustand
  - C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>: gasförmig
  - C<sub>5</sub>–C<sub>16</sub>: flüssig
  - > C<sub>16</sub>: fest
- intermolekulare Kräfte
  1. VAN DER WAALS–Kräfte
    - relativ schwach:  $\vec{F} \propto \frac{1}{r^6}$
  2. Dipol–Dipol–Wechselwirkungen
  3. Wasserstoffbrückenbindungen
- unpolar ( $\mu = 0$ )
- leichter als Wasser
- hydrophob/lipophil
- brennbar

## 5.4 Reaktionen von Alkanen

### 5.4.1 Radikale



- Bindungsenergie bei Alkanen:  $\approx 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Energiezufuhr durch
  1. Wärme (Thermolyse)  $> 400^{\circ}\text{C}$
  2. Strahlung (Photolyse, Radiolyse)

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \qquad 300 \text{ nm} = 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \stackrel{\Delta}{=} 500^{\circ}\text{C}$$

$$\text{A} \xrightarrow{\text{h}\cdot\nu} \text{A}^* \xrightarrow{\text{chem. Rkt.}} \text{B} + \text{C}$$

3. chemisch durch Redox–Prozesse



4. mechanische Energie

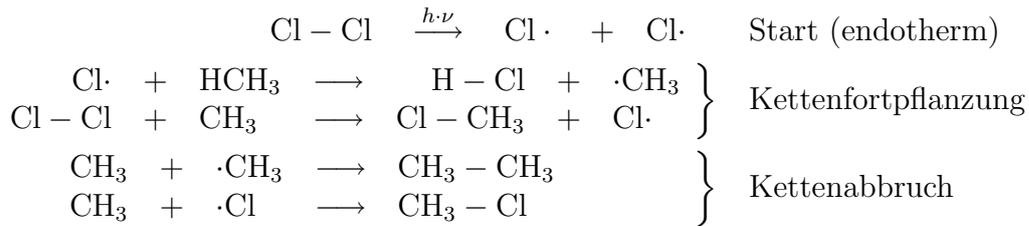
– z. B. durch Ultraschall (homolytische Wasserspaltung)

### 5.4.2 S<sub>R</sub> an Alkanen

#### Radikalische Substitution



Mechanismus



- Selektivität von zwei Faktoren abhängig
  1. Bindungsdissoziationsenergie
  2. Statistik: Wie viele Atome der gleichen Sorte

## 6 Elektronische Substituenteneffekte [1]

- Vorzeichen der Effekte stimmt mit Ladung überein, die der Substituent durch Elektronenverschiebung erhält
- elektronenziehend
  - +I- und +M-Effekt
- elektronenschiebend
  - -I- und -M-Effekt

### 6.1 I-Effekt

- *Induktionseffekt*
- basiert auf unterschiedlicher Elektronegativität
- schwach
  - meist nicht weiter als bis zum zweiten C-Atom nach dem Substituenten bemerkbar

**-I-Effekt**

- elektronenziehend
- bei Substituenten mit größerer Elektronegativität als C und H
- Substituenten
  - meiste Substituenten
  - Atome mit größerer Elektronegativität
    - \*  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ,  $=\text{O}$ ,  $=\text{S}$
    - \* Wirkung verstärkt sich mit ihrer Anzahl
  - Gruppen
    - \*  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$
    - \* alle ungesättigten Kohlenwasserstoffreste
      - z. B.  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$

**+I-Effekt**

- elektronenschiebend
- bei Substituenten mit kleinerer Elektronegativität als C bzw. H
- Substituenten
  - alle Metalle
  - in salzartigen Stoffen vorhandene geladene Atome  $-\text{O}^-$ ,  $-\text{S}^-$
  - Alkylgruppen
    - \*  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$
    - \* besonders, wenn sie gehäuft auftreten
      - Bsp.: Tertiärbutylgruppe  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

**Auswirkung des I-Effektes auf die Stärke von Carbonsäuren**

- Carbonsäuren um so stärker, je leichter die  $-\text{COOH}$ -Gruppe ein  $\text{H}^+$ -Ion abspaltet
  - je stärker positiviert das O-Atom der  $-\text{OH}$ -Gruppe
- Substituenten mit **-I-Effekt**
  - **verstärken** den Säurecharakter
- Substituenten mit **+I-Effekt**
  - **schwächen** Säurecharakter ab
- Beispiele s. [1, S. 593]

## 6.2 M-Effekt

- *mesomerer Effekt, Mesomerie-Effekt*
- tritt in mesomeren Bindungssystemen ( $\pi$ -Systemen) auf
- stärker als I-Effekt
  - können sich über konjugiertes  $\pi$ -System ausbreiten

### -M-Effekt

- elektronenziehend
- im mesomeren Grenzstand einsames Elektronenpaar am Substituenten
  - mehrfach gebundenes Atom wird negativiert (Vorzeichen des Effektes!)
    - übt einen Elektronenzug auf das übrige Bindungssystem aus
- Substituenten
  - $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SO}_2\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_2$
  - werden bei Benzenderivaten als Substituenten II. Ordnung bezeichnet

### +M-Effekt

- bei Substituenten mit ungebundenem "einsamem" Elektronenpaar
  - Elektronenpaar wird über mesomeres Bindungssystem delokalisiert
    - Substituent wird positiviert
- Substituenten
  - $-\text{I}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{O}^-$
  - werden bei Benzenderivaten als Substituenten I. Ordnung bezeichnet

## 7 Halogenalkane

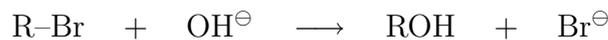
### Nomenklatur

- Halogenalkan
- alt: Alkylhalogenid
- Bsp.:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ 
  - 2-Chlorpropan
  - alt: Isopropylchlorid

## Eigenschaften

- FCKW
  - Verwendung: Kühlmittel, Treibgase, Blutersatzstoffe
  - Beispiele:
    - \*  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  Frigen 1,2 bzw. Halon 122 (Kühlmittel)
    - \*  $\text{CClF}_2 - \text{CClF}_2$
  - Eigenschaften
    - \* hohe chemische Stabilität
    - \* hohe Flüchtigkeit, gelangen in die Atmosphäre
    - \* stärkere IR-Absorption als  $\text{CO}_2$  bewirkt Treibhauseffekt
    - \* zerstören Ozon in höheren Schichten der Atmosphäre
    - \* extrem lange Lebensdauer
- Reaktionen von Halogenalkanen

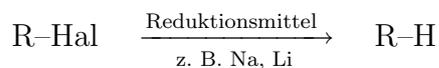
- Nucleophile Substitution



- Eliminierung



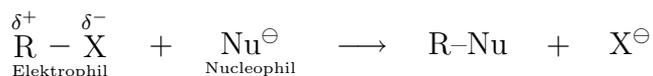
- Reduktion



## 8 $\text{S}_\text{N}$ — Nucleophile Substitution

### 8.1 allgemeine Schemata

mit  $\text{Nu}^\ominus$



mit  $\bar{\text{Nu}}$

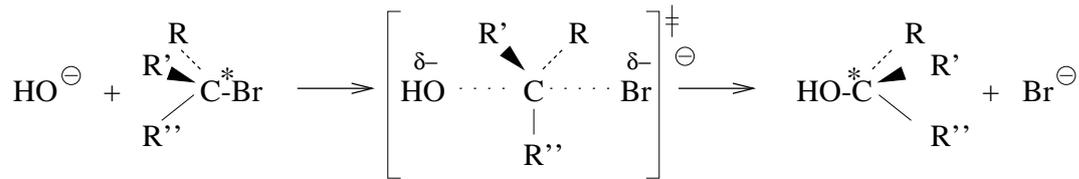


### 8.2 Mechanismus der $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion

- einstufig
- bimolekular
- Zeitgesetz (Geschwindigkeitsgleichung)

$$r = \frac{-d[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}]}{dt} = k[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}][\text{Nu}^\ominus] \quad 2. \text{ Ordnung}$$

- Inversion der Konfiguration (WALDEN-Umkehr)
- $\text{S}_\text{N}2$  empfindlich gegenüber sterischer Hinderung

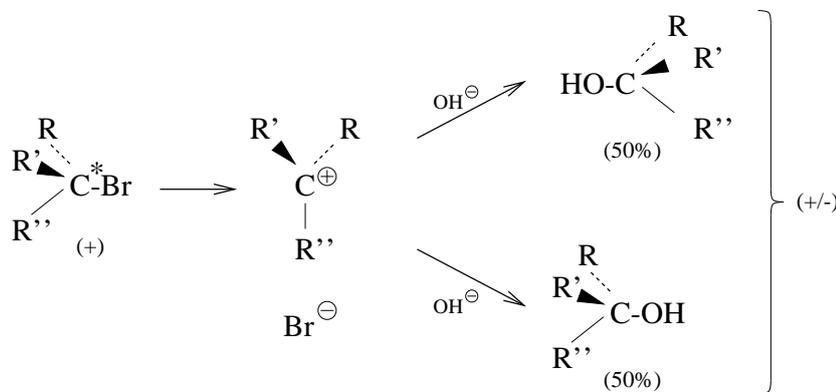
Abbildung 1: Mechanismus der S<sub>N</sub>2-Reaktion, nach [2], verändert

### 8.3 Mechanismus der S<sub>N</sub>1-Reaktion

- zweistufig
- langsamer 1. Schritt geschwindigkeitsbestimmend
- Zeitgesetz

$$r = \frac{-d[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}]}{dt} = k[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}] \quad \text{1. Ordnung}$$

- monomolekular
- Bildung von Racematen
- sterische Entspannung

Abbildung 2: Mechanismus der S<sub>N</sub>1-Reaktion, aus [2]

### 8.4 Einflußfaktoren

- gute Abgangsgruppen günstig für S<sub>N</sub>1 und S<sub>N</sub>2
  - Trend zu S<sub>N</sub>1
- Abgangsgruppen
 
$$\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$$
- Konzentration
  - hohe Konzentration des Nu<sup>⊖</sup> → S<sub>N</sub>2

- je weniger Substituenten, desto besser  $S_N2$
- Lösungsmittel
  1. polar protisch
    - stabilisiert gut Carbeniumion
    - $S_N1$
  2. dipolar aprotisch
    - kann kein Proton abgeben
    - $S_N2$
- unpolare LM generell nicht geeignet
  - polare Zwischenstufen

## 9 Amine ( $\text{NH}_3$ )

- organische Derivate des Ammoniaks
- Nomenklatur
  - Alkylamine
  - Alkanamine (IUPAC)

### Synthese von Aminen



### Schutzgruppentechnik

#### Eigenschaften

- $\text{NH}_3$ -ähnlich
- Siedepunkt



- VAN DER WAALS-Kräfte
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen
- H-Brückenbindungen
- Arylamine sind giftig
- oxidationsempfindlich

## 10 Saurer Charakter organischer Verbindungen

## 11 Alkohole

### 11.1 Eigenschaften

- organische Verwandte von Wasser
- prinzipiell giftig
  - Ausnahmen: Zucker, Glycerol
- Bedeutung
  - Methanol: Lösungsmittel
  - Ethanol: Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, alternativer Treibstoff
  - Isopropanol: Lösungsmittel in Chemie und Kosmetika
  - Ethylenglykol: Giftig! Lösungsmittel
  - Glycerin: Frostschutzmittel, Bremsflüssigkeit
  - Diethylenglykol: ungesetzlicher süßender Weinzusatz

### Synthese

### 11.2 Reaktionen

#### 11.2.1 Reaktion als “Säure”

#### 11.2.2 Reaktion als “Base”

#### 11.2.3 Reaktion als Nucleophil

#### 11.2.4 Reaktion als Elektrophil

Man wird Ihnen keine Flasche mit Nitroglycerin in die Hand geben, das würde das Problem [Bluthochdruck] auf andere Weise lösen

- Dynamit
  - Nitroglycerin in Kieselgur
  - NOBEL † 1897 (NOBELpreis seit 1901)
- Gleichgewicht
  - meiste Reaktionen im Gleichgewicht
    - \* besonders in der Organischen Chemie
  - Rückreaktion

#### 11.2.5 saure Veretherung

## 12 Oxidation von organischen Verbindungen

## 13 Oxidation von Alkoholen

## 14 Ether

### 14.1 Eigenschaften

### 14.2 Etherspaltung

## 15 Thioalkohole

## 16 Eliminierungen

### 16.1 $\beta$ -Eliminierung, 1,2-Eliminierung

### 16.2 Dehydrierung

### 16.3 ionische Eliminierungen

### 16.4 E2-Mechanismus

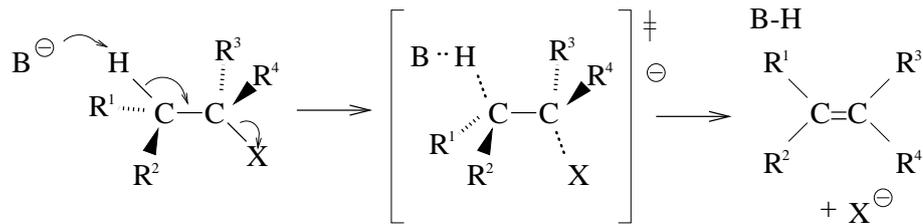


Abbildung 3: Mechanismus der E2-Reaktion

### 16.5 E1-Mechanismus

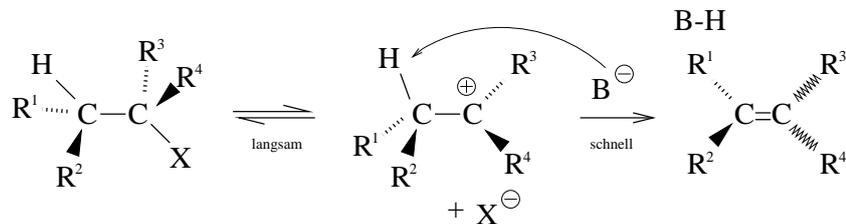


Abbildung 4: Mechanismus der E1-Reaktion

### 16.6 HOFMANN-Eliminierung

### 16.7 Saure Dehydratisierung von Alkoholen

### 16.8 Decarboxylierungen

## 17 Alkene und Alkine

## 18 Additionen an Alkenen und Alkinen

### 18.1 Hydrierung

### 18.2 A<sub>E</sub> — elektrophile Addition

#### 18.2.1 von Protonensäure

- MARKOWNIKOFF-Regel<sup>1</sup>
  - “wo viel ist, kommt noch mehr dazu”

#### 18.2.2 Addition von Halogenen

- Anti-MARKOWNIKOFF-Alkohole

#### 18.2.3 Hydroborierung

#### 18.2.4 Epoxidierung

#### 18.2.5 cis-Hydroxylierung

### 18.3 A<sub>R</sub> — radikalische Addition

### 18.4 Polymerisation

### 18.5 Konjugierte Diene

### 18.6 Cycloaddition

## 19 Aromaten

- aromatischer Zustand
  - cyclisch
  - cyclisch konjugiertes  $\pi$ -System
    - \* HÜCKELSche Regel:  $(4n + 2) \quad n \in \mathbb{N}$
  - planar
  - Stabilitätesenergie

“Mensch, Sie werden sagen, der soll doch mit seiner Chemie bleiben, wo er ist, aber sehen Sie hier, das ist Biologie”

“Der Elektronenmangel wird hier kollektiv verwaltet”

---

<sup>1</sup>auch MARKOVNIKOV-Regel geschrieben

- 19.1 Nitrierung
- 19.2 Halogenierung
- 19.3 Sulfonierung
- 19.4 FRIEDEL–CRAFTS–Alkylierung
- 19.5 Azokopplung
- 19.6 Oxidation von Aromaten
- 19.7  $S_N$

## 20 Carbonylverbindungen

- 20.1 Einführung
- 20.2 Aldehyde und Ketone
- 20.3 Reaktion mit Nucleophilen
  - 20.3.1 Reaktion mit  $H_2O$
  - 20.3.2 Reaktion mit  $HCN$
  - 20.3.3 Reaktion mit  $ROH$
  - 20.3.4 Reaktion mit Aminen

primäre Amine

sekundäre Amine

sekundäre Amine ohne  $\alpha$ -CH

- 20.3.5 Aldolreaktion

Mechanismus der basenkatalysierten Aldolreaktion

WITTIG–Reaktion

- 20.4 Keto–Enol–Tautomerie
- 20.5 Carbonsäuren
- 20.6 Carbonsäurederivate

## Literatur

- [1] SCHRÖTER, LAUTENSCHLÄGER und BIBRACK: *Taschenbuch der Chemie* (Harri Deutsch, Thun, Frankfurt a. M., 1995), 17. Aufl.
- [2] SYKES, PETER: *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. Eine Einführung* (Verlag Chemie, Weinheim, 1976), 7. Aufl.