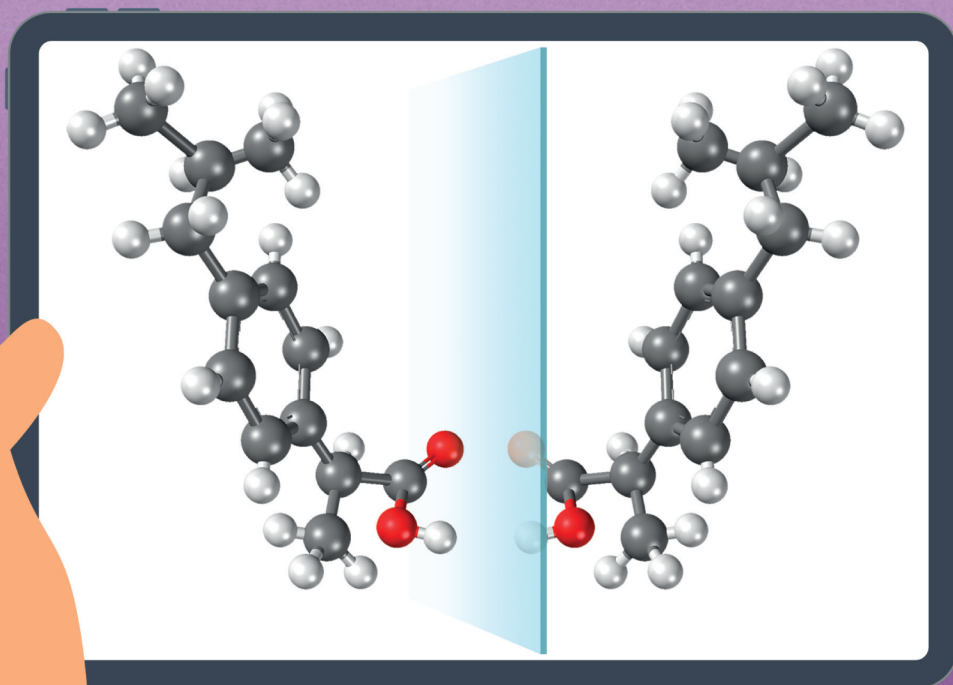


Eberhard Breitmaier

Prüfungstraining Organische Chemie

Für Studierende der Chemie, Biochemie,
Pharmazie und anderer Naturwissenschaften



Prüfungstraining Organische Chemie

Prüfungstraining Organische Chemie

Für Studierende der Chemie, Biochemie, Pharmazie und anderer Naturwissenschaften

Eberhard Breitmaier

WILEY ■ **VCH**

Autor**Eberhard Breitmaier**

Professor für Organische Chemie und
Instrumentelle Analytik (1975-2004)
Universität Bonn
Deutschland

Titelbild

© pop_job/gettyimages; Kugel-Stab-Modell von
(RS)-2-[4-(2-Methylpropyl)phenyl]propansäure
(Ibuprofen®) zur Verfügung gestellt von
Prof. Eberhard Breitmaier

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung

**Bibliografische Information
der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2024 Wiley-VCH GmbH, Boschstraße 12, 69469
Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Print ISBN: 978-3-527-35461-0

ePDF ISBN: 978-3-527-85014-3

ePub ISBN: 978-3-527-85013-6

Umschlaggestaltung: Wiley

Satz: Newgen KnowledgeWorks (P) Ltd., Chennai, India

Druck und Bindung

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

Inhalt

Inhalt	1
Vorwort	6
Organische Chemie	7
1 Atomorbitale, Elektronenzustände	8
1.2 s- und p-Orbitale	8
1.3 Elektronenspin von PAULI-Prinzip	8
1.4 Elektronenkonfiguration leichter Atome	9
2 Kovalente Bindung des Wasserstoff-Moleküls	10
2.1 Arten der chemischen Bindung	10
2.2 Kovalente Bindung durch Überlappung von Atomorbitalen	10
2.3 Überlappung von p-Orbitalen	11
3 Hybridisierung von Atomorbitalen	12
3.1 Geometrie des Methan-Moleküls	12
3.2 Hybridisierung von Atomorbitalen	12
3.3 CH-Bindungen des Methans	12
4 Kovalente Bindung der C₂-Kohlenwasserstoffe	14
4.1 Ethan, CC-Einfachbindung	14
4.2 Ethen, CC-Doppelbindung	14
4.3 Ethin, CC-Dreifachbindung	15
5 Alkane	16
5.1 Homologe Reihe der Alkane	16
5.2 Vorkommen, Herstellung	16
5.2.1 Fraktionierte Destillation des Erdöls (Raffinerie)	16
5.2.2 Katalytische Hydrierung von Alkenen	17
5.2.3 WURTZ-Synthese über Alkylnatrium	17
5.2.4 KOLBE-Elektrolyse von Carboxylaten (anodische Oxidation)	17
5.3 Alkane als Energieträger	17
6 Konstitution, Konstitutionsisomerie	18
6.1 Atomverknüpfung	18
6.2 Konstitutionsisomere	18
7 Grundregeln der Nomenklatur	20
7.1 IUPAC-Regeln	20
7.2 Verzweigte Alkyl-Gruppen	20
8 Molekülschreibweisen	22
8.1 Valenzstrichformeln	22
8.2 Skelettformeln	22
8.3 LEWIS-Formeln	22
8.4 Projektionsformeln	23
8.4.1 FISCHER-Projektion	23
8.4.2 NEWMAN-Projektion	23
9 Konformation	24
9.1 Konformation, Konformere	24
9.2 Energieinhalte und Nomenklatur von Konformeren	24
10 Reaktive Zwischenstufen	26
10.1 Radikale	26
10.2 Ionen	26
10.3 Carbene	27
11 Grundtypen organischer Reaktionen	28
11.1 Addition	28
11.2 Eliminierung	28
11.3 Oxidation	28
11.4 Reduktion	28
11.5 Substitution	28
11.6 Umlagerung	29
12 Energieumsätze chemischer Reaktionen	30
12.1 Aktivierungsenergie, Reaktionswärme	30
12.2 Katalyse	30
12.3 Kinetische und thermodynamische Kontrolle	31
13 Radikalische Substitution	32
13.1 Photohalogenierung der Alkane	32
13.2 Relative Stabilität von Alkyl-Radikalen	32
13.3 Regioselektivität der radikalischen Substitution	33
13.4 Radikalische Sulfochlorierung und Nitrierung	33
14 Alkene, Konstitution und relative Konfiguration	34
14.1 Übersicht, Nomenklatur, Konstitutionsisomerie	34
14.2 Relative Konfiguration der Alkene	34
15 Alken-Synthesen	36
15.1 β -Eliminierung	36
15.1.1 Dehydrohalogenierung von Halogenalkanen	36
15.1.2 Dehydratisierung von Alkoholen	36
15.1.3 Reduktive Dehalogenierung von 1,2-Dihalogenalkanen	37
15.2 Alternative Synthesen	37
15.2.1 Dehydrierung von Alkanen	37
15.2.2 Partielle Hydrierung von Alkenen	37
15.2.3 Reduktive Kupplung von Carbonyl Verbindungen	37
15.2.4 Carbonyl-Alkenylierungen	38
15.3 Umwandlung von Alkenen	38
15.3.1 WOHL-ZIEGLER-Bromierung	38
15.3.2 HECK-Reaktion	38
15.3.3 En-Reaktion	39
15.3.4 Alken-Metathese	39
16 Additionen an Alkene	40
16.1 Addition von Wasserstoff (Katalytische Hydrierung)	40
16.2 Addition von Brom (Bromierung)	40
16.3 Elektrophile Addition von Halogenwasserstoff	41
16.4 Elektrophile Addition von Wasser (Hydratisierung)	41
16.5 Bildung von Halohydrinen	42
16.6 Hydroborierung	42
16.7 Dihydroxylierungen	42
16.8 1,3-dipolare Cycloaddition von Ozon (Ozonolyse von Alkenen)	43
17 Diene	44
17.1 Kumulation und Konjugation von Doppelbindungen	44
17.2 Molekülstruktur	44
17.2.1 Konformation	44
17.2.2 Bindungslängen und Mesomerie des 1,3-Butadiens	44
17.2.3 Molekülgeometrie des Allens	45
17.3 Herstellung	45
17.3.1 Katalytische Dehydrierung zu 1,3-Dienen	45
17.3.2 Dehydratisierung von Diolen zu 1,3-Dienen	45
17.3.3 Katalytische Dimerisierung von Ethin zu 1,3-Butadien	45
17.3.4 1,2-Diene durch Eliminierung	45
18 Additionen und Cycloadditionen mit 1,3-Dienen	46
18.1 1,2- und 1,4-Addition	46
18.2 Cycloadditionen	47
18.2.1 [4+2]-Cycloaddition (DIELS-ALDER-Reaktion)	47
18.2.2 [4+1]-Cycloaddition	47
19 Alkine	48
19.1 Homologe Reihe, Konstitutionsisomerie, Nomenklatur	48
19.2 Herstellung	48
19.2.1 Partielle Oxidation von Methan zu Ethin	48
19.2.2 Carbid-Prozess (frühere Ethin-Synthese)	48
19.2.3 Doppelte Dehydrohalogenierung von 1,1-Dihalogenalkanen	49

19.2.4	Alkylierung terminaler Alkine	49	28.3	Elektrophile Substitution des Naphthalens	71
19.3	Typische Reaktionen	49	28.4	Oxidation und Reduktion des Naphthalens	72
19.3.1	Hydrierung und Reduktion	49	28.5	Reaktionen des Anthracens und Phenanthrens	72
19.3.2	Hydroborierung	49	28.6	Enzymatische Epoxidation des Benzo[a]pyrens	73
19.3.3	Elektrophile Addition von Halogenen	50	29 Nichtbenzoide Aromaten	74	
19.3.4	Elektrophile Addition von HX	50	29.1	Nichtbenzoide aromatische Ionen	74
19.3.5	CH-Acidität terminaler Alkine, Ethinylide	51	29.1.1	Cyclopropenium-Ion	74
19.3.6	Oxidative Kupplung terminaler Alkine	51	29.1.2	Cyclopentadienid-Anion	74
19.3.7	Cyclotrimer- und Cyclotetramerisierung	51	29.1.3	Cycloheptatrienium-Kation	75
20 Cycloalkane		52	29.2	[n]-Annulene	75
20.1	Übersicht, Nomenklatur	52	30 Halogenalkane	76	
20.2	Konformation	52	30.1	Klassifizierung, Nomenklatur	76
20.2.1	Cyclopropan	52	30.2	Herstellung	76
20.2.2	Cyclobutan	52	30.2.1	Radikalische Substitution von Alkanen	76
20.2.3	Cyclopentan	53	30.2.2	Addition von Halogenwasserstoff und Halogen an Alkene	76
20.2.4	Cyclohexan	53	30.2.3	Substitution von Hydroxid in Alkoholen durch Halogen	77
20.3	Konfigurationsisomerie	54	30.2.4	Fluorierung mit Antimontrifluorid	77
20.3.1	cis- und trans-disubstituierte Cycloalkane	54	30.2.5	Iodierung von Halogenalkanen (FINDELSTEIN-Reaktion)	77
20.3.2	cis- und trans-Decalin	55	30.3	Elektronegativität und induktiver Effekt	78
20.3.3	Cyclohexen	55	30.4	Typische Reaktionen	78
21 Einfache Cycloalkan- und Cycloalken-Synthesen		56	30.4.1	Nucleophile Substitution des Halogens in Halogenalkanen	78
21.1	Cyclopropan	56	30.4.2	Dehydrohalogenierung (β -Eliminierung)	79
21.2	Cyclobutan	56	30.4.3	Metallierung	79
21.3	Cyclopenten und Cyclopentan	56	31 Mechanismen der nucleophilen Substitution	80	
21.4	Cyclohexan, Cyclohexen	56	31.1	Bimolekulare nucleophile Substitution (zweiter Ordnung)	80
21.5	Cycloheptadien, Cycloheptan	57	31.2	Monomolekulare nucleophile Substitution (erster Ordnung)	81
21.6	Größere Ringe	57	32 Organometall-Verbindungen	82	
22 Reaktionen der Cycloalkane und Cycloalkene		58	32.1	Übersicht	82
22.1	Spannungsgetriebene Reaktionen kleiner Ringe	58	32.2	Herstellung	82
22.2	Alkan-analoga Reaktionen	58	32.2.1	Metallierung von Halogenalkanen und Halogenaromaten	82
22.3	Alken-analoga Reaktionen	58	32.2.2	Transmetallierung	82
22.3.1	Addition von Brom	58	32.2.3	Halogen-Metall-Austausch	83
22.3.2	Katalytische Hydrierung	58	32.2.4	Wasserstoff-Metall-Austausch	83
22.3.3	Dihydroxylierungen	59	32.3	Präparative Bedeutung	83
23 Benzen, Aromatizität, Aromaten		60	33 Alkohole	84	
23.1	Struktur des Benzens	60	33.1	Nomenklatur und Klassifizierung	84
23.1.1	Molekülgeometrie	60	33.2	Struktur und physikalische Eigenschaften	84
23.1.2	Hydrierwärme	60	33.3	Herstellung	85
23.1.3	Mesomerieenergie und Valenzstrichformeln des Benzens	60	33.3.1	Industrielle Synthesen von Methanol und Ethanol	85
23.2	Molekülorbital-Modell des Benzens	61	33.3.2	Alkoholische Gärung (Biere, Weine, Destillate)	85
23.3	Aromatizitätskriterien	61	33.3.3	Hydratisierung von Alkenen	85
24 Benzoide Aromaten		62	33.3.4	Hydroborierung von Alkenen und anschließende Oxidation	86
24.1	Monosubstituierte Benzene	62	33.3.5	Reduktion von Carbonyl-Verbindungen durch komplexe Hydride	86
24.2	Mehrfach substituierte Benzene	62	33.3.6	Nucleophile Substitution von Halogenalkanen	86
24.2	Herstellung benzoider Kohlenwasserstoffe	63	33.3.7	Addition von Alkylmagnesiumhalogeniden an Carbonyl-Gruppen	87
24.2.1	fossile Quellen	63	34 Diole, Triole	88	
24.2.3	Cyclotrimerisierung von Alkinen	63	34.1	Herstellung	88
25 Elektrophile Substitution benzoider Aromaten		64	34.1.1	Dihydroxylierungen von Alkenen	88
25.1	Substituierte Benzene durch elektrophile Substitution	64	34.1.2	Hydrolyse von Halohydrinen	88
25.2	Elektrophile Halogenierung	64	34.1.3	Bimolekulare Reduktion von Carbonyl-Verbindungen	89
25.3	Elektrophile Alkylierung (FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung)	64	34.2	Oxidative Glykolspaltungen	89
25.4	Elektrophile Acylierung (FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung)	65	35 Reaktionen der Alkohole	90	
25.5	Elektrophile Nitrierung	65	35.1	Basizität und Acidität	90
25.6	Elektrophile Sulfonierung	65	35.2	Oxidation	90
26 Elektrophile Mehrfachsubstitution		66	35.3	Nucleophile Substitution	91
26.1	Mesomerieeffekte von Substituenten am Benzen-Ring	66	35.4	Veresterung	91
26.2	Regioselektivität der elektrophilen Zweitsubstitution am Benzen	66	36 Dehydratisierung von Alkoholen	92	
27 Weitere Reaktionen benzoider Aromaten		68	36.1	Dehydratisierung von Alkoholen zu Alkenen	92
27.1	Nucleophile Substitution am benzoide Ring	68	36.2	Dehydratisierung voll alkylierter 1,2-Diole zu Ketonen	93
27.2	Radikalische Substitution an der Seitenkette ("SSS")	68	37 Ether	94	
27.3	Hydrierung, Reduktion, Oxidation	68	37.1	Übersicht, Nomenklatur	94
28 Polycyclische benzoide Aromaten		70	37.2	Struktur und physikalische Eigenschaften	94
28.1	Fusionierung benzoider Ringe	70	37.3	Herstellung	94
28.2	Herstellung polycyclischer benzoider Aromaten	70	37.3.1	Bimolekulare Dehydratisierung von Alkoholen	94

37.3.2	Nucleophile Substitution von Halogenalkanen durch Alkoholat	94	45.2	Axiale Chiralität	122
37.4	Typische Reaktionen	95	45.3	Planare Chiralität und Helicität	123
37.4.1	Bildung von Dialkyloxonium-Salzen	95	46	Diastereomere	124
37.4.2	Autoxidation (Sauerstoff-Insertion)	95	46.1	Verbindungen mit zwei verschiedenen stereogenen Zentren	124
37.4.3	Etherspaltung	95	46.2	Verbindungen mit zwei gleichen stereogenen Zentren	125
38	Amine	96	47	Aldehyde	126
38.1	Nomenklatur, Klassifizierung	96	47.1	Übersicht, Nomenklatur	126
38.2	Molekülstruktur	96	47.2	Herstellung	127
38.3	Herstellung	97	47.2.1	Oxidation von Methyl- und Hydroxymethyl-Gruppen	127
38.3.1	Alkylierung von Ammoniak	97	47.2.2	Hydrolyse von α, α -Dihalogenalkanen	127
38.3.2	Alkylierung von Kaliumphthalimid zur Synthese primärer Amine	97	47.2.3	Reduktion von Carbonsäure-Derivaten	127
38.3.3	Reduktion von Nitrilen und Nitro-Verbindungen	97	47.2.4	Formylierung von Aromaten	127
39	Reaktionen der Amine	98	47.3	Molekülbau, Mesomerie und Reaktivität	128
39.1	Basizität aliphatischer und aromatischer Amine	98	47.4	Aldehyd-spezifische Reaktionen	128
39.2	Diazotierung primärer Amine	98	47.4.1	Oxidation zu Carbonsäuren und Nachweisreaktionen	128
39.3	<i>N</i> -Nitrosierung sekundärer Amine	99	47.4.2	CANNIZZARO-Disproportionierung aromatischer Aldehyde	129
39.4	Erschöpfende Alkylierung von Aminen	99	47.4.3	Hydrogensulfit-Addition	129
39.5	HOFMANN-Eliminierung von Tetraalkylammonium-Hydroxiden	99	48	Ketone	130
39.6	Imine aus primären Aminen und Carbonyl-Verbindungen	100	48.1	Übersicht, Nomenklatur	130
39.7	Enamine aus sekundären Aminen und Carbonyl-Verbindungen	100	48.2	Herstellung	131
39.8	Reduktive Aminierung von Carbonyl-Verbindungen zu Aminen	101	48.2.1	Oxidation sekundärer Alkohole	131
40	Diazo- und Azo-Verbindungen	102	48.2.2	Katalytische Lufoxidation von Alkenen (WACKER-Prozess)	131
40.1	Aryldiazonium-Salze und Azofarbstoffe	102	48.2.3	Oxidation von Methylen-Gruppen (RILEY-Oxidation)	131
40.2	Azoalkane	103	48.2.4	Acylierung von Aromaten (FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung)	131
40.3	Diazoalkane	103	49	Carbonyl-Reaktionen	132
41	Carbonsäuren	106	49.1	Reaktionen mit Sauerstoff- und Schwefel-Nucleophilen	132
41.1	Übersicht, Nomenklatur	106	49.1.1	Hydratisierung (Wasser als Nucleophil)	132
41.2	Carboxy-Gruppe, Bindungsdaten und Mesomerie	106	49.1.2	Acetalisierung, Ketalisierung (Alkohole als Nucleophile)	132
41.3	Carbonsäure-Dimere	107	49.1.3	Thioacetalisierung (Mercaptalisierung)	132
41.4	Darstellung	107	49.2	Reaktionen mit Stickstoff-Nucleophilen	133
41.4.1	Carbonylierung	107	49.3	Reaktionen mit Kohlenstoff-Nucleophilen	133
41.4.2	Carboxylierung	107	49.3.1	Alkinylierung	133
41.4.3	Oxidation von Methyl-, Hydroxymethyl- und Aldehyd-Gruppen	108	49.3.2	Cyanhydrin- und Benzoin-Reaktion	134
41.4.4	Hydrolyse von Carbonsäure-Derivaten	108	49.3.3	Addition von GRIGNARD-Verbindungen	134
41.5	Acidität	109	49.3.4	WITTIG-Alkenylierung (Carbonyl-Alkenylierung)	134
42	Carbonsäure-Derivate	110	49.4	Reduktionen	135
42.1	Carbonsäureester	110	50	CH-Acidität der Carbonyl-Verbindungen	136
42.2	Carbonsäurehalogenide	111	50.1	CH-Acidität von Carbonsäureestern und Esterkondensation	136
42.3	Carbonsäureanhydride	111	50.2	CH-Acidität von Aldehyden und Ketonen	136
42.4	Carbonsäureamide und cyclische Imide	111	50.2.1	Aldol-Reaktion	137
42.5	Hydrazide, Hydroxamsäuren und Azide	112	50.2.2	Esterkondensation	137
42.6	Umfunktionalisierung von Carbonsäure-Derivaten	112	50.2.3	MANNICH-Reaktion	137
42.6.1	Reduktion zu primären Alkoholen und zu Aldehyden	112	51	1,3-Dicarbonyl-Verbindungen	138
42.6.2	Reduktive Kupplung von Estern (Acyloin Reaktion)	113	51.1	CH-Acidität	138
42.6.3	Decarboxylierung	113	51.2	Typische Reaktionen	138
42.6.4	Dehydratisierung von Carboxamiden zu Nitrilen und Isonitrilen	113	51.2.1	C-Alkylierung	138
43	Substituierte Carbonsäuren	114	51.2.2	Carbonyl-Alkenylierung (KNOEVENAGEL-Alkenylierung)	139
43.1	Nomenklatur	114	51.2.3	Nucleophile Addition an elektrophile CC-Doppelbindungen	139
43.2	Halogen-carbonsäuren	115	51.2.4	Oxo-Enol-Tautomerie	140
43.2.1	Synthese	115	51.2.5	Cyclisierungen	141
43.2.2	Reaktionen	115	52	Phenole	142
43.3	Hydroxycarbonsäuren	116	52.1	Nomenklatur	142
43.3.1	Synthesen	116	52.2	Mesomerie, Acidität, Vergleich mit Alkoholen	142
43.3.2	Reaktionen	117	52.3	Herstellung	143
44	Absolute Konfiguration	118	52.3.1	HOCK-Prozess (Synthese von Phenol und Aceton aus Cumen)	143
44.1	Stereogene Zentren, Enantiomere, Chiralität	118	52.3.2	Hydrolyse substituierter Chlorbenzene	143
44.2	Optische Aktivität und spezifische Drehung	118	52.3.3	Katalytische Oxidation von Methylaromaten	143
44.3	Spezifizierung der absoluten Konfiguration	118	52.3.4	Alkalischmelze von Arensulfonaten	144
44.3.1	CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention ["CIP", (R)- und (S)-]	119	52.3.5	Hydrolyse von Arendiazonium-Salzen	144
44.3.2	FISCHER-Konvention (D- und L-)	119	52.4	Typische Reaktionen	144
44.3.3	Korrelation von D-, L- und (R)-, (S)-Deskriptoren	120	52.4.1	Veretherung (WILLIAMSON-Synthese)	144
44.3.4	Racemate, Racemattrennung	121	53.4.2	Veresterung und FRIES-Umlagerung	144
44.4	Stereospezifität der bimolekularen nucleophilen Substitution	121	52.4.3	Elektrophile Substitution	145
45	Enantiomere ohne C-Atome als Asymmetriezentren	122	52.4.4	Oxidation zu Chinonen und Aroxyl-Radikalen	145
45.1	Heteroatome als Asymmetriezentren	122			

53 Chinone	146	60 Heteroalicyclen	170
53.1 Übersicht und Nomenklaturi.....	146	60.2 Allgemeine Synthesen.....	171
53.2 Darstellung.....	146	60.2.1 Intramolekulare Cyclisierungen.....	171
53.2.1 Oxidation von Phenolen und primären aromatischen Aminen.....	146	60.2.2 Cycloadditionen.....	171
53.2.2 Oxidation polycyclischer Aromaten.....	147	60.2.3 Katalytische Hydrierung von Heteroaromaten.....	172
53.2.3 Acylierung von Arenen mit Phthalsäureanhydrid.....	147	60.3 Reaktionen.....	172
53.3 Reaktionen.....	147	60.3.1 Heteroatom als Nucleophil.....	172
53.3.1 Redoxgleichgewicht Chinon-Hydrochinon.....	147	60.3.2 Ringöffnungen.....	173
53.3.2 Autoxidation der Anthrahydrochinone.....	148	60.3.3 Ringerweiterungen.....	173
53.3.3 Additionen.....	148	61 Monocyclische Fünfring-Heteroaromaten	174
53.3.4 Elektrophile Substitutionen der benzoiden Ringe.....	149	61.1 Übersicht.....	174
53.3.5 Carbonyl-Reaktionen.....	149	61.2 π -Elektronenüberschuss-Heteroaromaten.....	174
54 Organoschwefel-Verbindungen	150	61.3 Exemplarische Synthesen.....	175
54.1 Übersicht.....	150	61.3.1 Furan, Pyrrol, Thiophen.....	175
54.2 Organoschwefel-Verbindungen mit bivalentem Schwefel.....	150	61.3.2 Azole.....	175
54.2.1 Thiole, Thiophenole, Disulfide.....	150	61.4 Typische Reaktionen.....	176
54.2.2 Thioether.....	151	61.4.1 Basizität und Acidität des Pyrrols.....	176
54.2.3 Sulfensäure-Derivate.....	151	61.4.2 Elektrophile Substitution.....	176
54.2.4 Thioaldehyde, Thioketone.....	152	61.4.3 Dien-Reaktionen.....	176
54.2.5 Thioisäuren, Thionsäuren, Dithiocarbonsäuren.....	152	61.4.4 Nucleophile Substitutionen.....	177
54.3 Verbindungen mit tetra- und hexavalentem Schwefel.....	152	61.4.5 Ringöffnungen.....	177
54.3.1 Sulfoxide, Sulfone.....	152	62 Monocyclische Sechsring-Heteroaromaten	178
54.3.2 Sulfinsäuren, Sulfonsäuren.....	152	62.1 Übersicht.....	178
54.3.3 Sulfonsäure-Derivate.....	153	62.2 π -Elektronenmangel-Heteroaromaten.....	178
55 Kohlensäure-Derivate	154	62.3 Exemplarische Synthesen.....	178
55.1 Übersicht.....	154	62.3.1 Pyridine.....	178
55.2 Kohlensäure-Halogenide.....	154	62.3.2 Pyrimidine.....	179
55.2.1 Phosgen.....	154	62.3.3 Pyrylium-Salze.....	179
55.2.2 Kohlensäureesterchloride.....	154	62.4 Typische Reaktionen.....	180
55.3 Kohlensäureester.....	155	62.4.1 Reaktionen am Imino-N-Atom.....	180
55.3.1 Dialkylcarbonate, Dialkyldicarbonate.....	155	62.4.2 Nucleophile Substitution.....	180
55.3.2 Carbaminsäure, Urethane.....	155	62.4.3 Elektrophile Substitution.....	181
55.4 Harnstoff.....	155	62.4.4 CH-Acidität von Methyl-Gruppen.....	181
55.5 Guanidin und Thioharnstoff.....	156	63 Benzo-kondensierte Fünfring-Heteroaromaten	182
55.6 Dithio- und Trithiokohlensäure-Derivate.....	157	63.1 Übersicht und Nomenklatur.....	182
56 Heterocumulene	158	63.2 Exemplarische Synthesen.....	182
56.1 Übersicht.....	158	63.2.1 Benzo[b]furan, Benzo[b]thiophen.....	182
56.2 Kohlendisulfid.....	158	63.2.2 Benzo[b]pyrrol.....	182
56.3 Isocyanate, Isothiocyanate.....	158	63.2.3 Benzo-1,3-azole.....	183
56.4 Carbodiimide.....	159	63.2.4 Carbazol.....	183
57 Umlagerungen	160	63.3 Typische Reaktionen.....	183
57.1 Anionotrope 1,2-Verschiebungen.....	160	63.3.1 Elektrophile Substitutionen.....	184
57.1.1 Allgemeine Mechanismen (Sextett-Umlagerungen).....	160	63.3.2 Cycloadditionen.....	184
57.1.2 1,2-Verschiebungen von C zu C.....	161	63.3.3 Reaktionen der 2- und 3-Hydroxy-Derivate.....	185
57.1.3 Verschiebungen von C zu O.....	161	64 Benzo-kondensierte Sechsring-Heteroaromaten	186
57.1.4 1,2-Verschiebungen von C zu N.....	161	64.1 Übersicht.....	186
57.2 Kationotrope 1,2-Verschiebungen über Carbanionen.....	162	64.2 Exemplarische Synthesen.....	186
57.2.1 FAVORSKII-Umlagerung (von C nach C).....	162	64.2.1 Chinoline.....	186
57.2.2 STEVENS-Umlagerung (von N nach C).....	162	64.2.2 Isochinoline.....	187
57.2.3 WITTIG-Umlagerung (von O nach C).....	162	64.2.3 Benzopyrylium-Salze.....	187
57.3 Umlagerungen an benzoiden Ringen.....	163	64.3 Typische Reaktionen.....	187
57.4 Sigmatrope Umlagerungen.....	163	64.3.1 Basizität und Reaktionen am Ring-Stickstoff.....	187
58 Polymere, Polymerisation	164	64.3.2 Katalytische Hydrierung und oxidative Ringöffnung.....	188
58.1 Monomere, Oligomere, Polymere.....	164	64.3.3 Nucleophile Additionen.....	188
58.2 Vinyl- und Dien-Polymere.....	164	64.3.4 Nucleophile Substitutionen.....	188
58.3 Polyether.....	165	64.3.5 Elektrophile Substitutionen.....	189
58.4 Polyester.....	165	64.3.6 CH-Acidität von Methyl-Gruppen.....	189
58.5 Polyamide.....	166	65 Fusionierte Heteroaromaten	190
58.6 Polyurethane und Polyharnstoffe.....	167	65.1 Heterobicyclen mit Stickstoff als Brückenkopf.....	190
59 Synthesen mit Organosilicium-Verbindungen	168	65.2 Purine.....	190
59.1 Organosilicium und Organische Verbindungen im Vergleich.....	168	65.2.1 Übersicht.....	190
59.2 Halogensilane.....	168	65.2.2 Purin-Synthesen.....	191
59.3 Präparative Bedeutung der Trimethylsilyl Verbindungen.....	168	65.2.3 Oxidative Spaltung der Harnsäure.....	192
59.3.1 Trimethylsilylierung.....	168	65.3 Pteridine.....	192
59.3.2 Synthesen mit Silylenolethern.....	168	65.3.1 Übersicht.....	192
59.4 Silicone.....	169	65.3.2 Pteridin-Synthesen.....	192

66 Lichtabsorption, Farbe, Farbstoffe, Pigmente	194	77 Steroide	224
66.1 Lichtabsorption und Farbe	194	77.1 Übersicht, Ringverknüpfung	224
66.2 Farbstoffe und Pigmente	195	77.2 Cholesterol	224
66.3 Farbstoff-Typen	196	77.3 Gallensäuren	224
66.3.1 Bauprinzip am Beispiel der Azofarbstoffe	196	77.4 Steroidhormone	225
66.3.2 Polymethin-Farbstoffe	196	78 Selektivität und Spezifität organischer Reaktionen	226
66.3.3 Triarylmethin Farbstoffe	197	78.1 Chemoselektivität	226
66.3.4 Carbonyl-Farbstoffe	197	78.2 Regioselektivität	226
67 Porphyrinoide	198	78.3 Stereoselektivität	227
67.1 Porphyrine und Phthalocyanine als Polyaza[18]annulene	198	78.4 Stereospezifität	228
67.2 Porphyrinoide in Blut und Chloroplasten	198	79 Prochiralität, Enantioselektivität	230
67.2.1 Häm	198	79.1 Prochiralität tetraedrischer C-Atome	230
67.2.2 Chlorophyll	199	79.2 Prochiralität trigonaler C-Atome	230
68 Aminosäuren	200	79.3 Enantioselektivität	230
68.1 Übersicht	200	80 Syntheseplanung	232
68.2 Herstellung	201	80.1 Retrosynthetische Zerlegungen	232
68.3 Nachweisreaktion	201	80.2 Retrons und Synthons	232
69 Peptide, Proteine	202	80.3 Ausgewählte Synthesepäne	234
69.1 Aminosäuresequenz der Peptide und Proteine	202	80.3.1 2-Ethyl-2-hexenal	234
69.2 Biologische Funktion	202	80.3.2 Diethyl 2,4-dioxoheptanoat	234
69.3 Struktur der Proteine	202	80.3.3 2-(4-Isobutylphenyl)propansäure	235
69.4 Prinzip der Peptid-Synthese	203	80.3.4 Δ^9 -Tetrahydrocannabinol	235
69.4.1 Schutzgruppen	203	81 Aspekte der Molekülstruktur	236
69.4.2 Carboxy-Aktivierung	204	81.1 Summenformel	236
69.4.3 Peptid-Kupplung	205	81.2 Konstitution	236
70 Alkaloide	206	81.3 Konformation	236
70.1 Biologische Herkunft, Bedeutung, Bezeichnung	206	81.4 Relative Konfiguration	236
70.2 Alkaloid-Wirkstoffe	206	81.5 Absolute Konfiguration	237
71 Kohlenhydrate: Aldosen und Ketosen	208	82 Massenspektrometrie	238
71.1 Aldosen	208	82.1 Massenspektrum	238
71.2 Ketosen	208	82.2 Basis-Ion, Molekül-Ion	238
71.3 Cyclohalbacetale, Cyclohalbketale: Pyranosen und Furanosen	209	82.3 Fragment-Ionen und Konstitution	239
71.4 Mutarotation	210	83 IR-Spektroskopie	240
71.5 Typische Reaktionen	210	83.1 IR-Spektrum	240
71.5.1 Glycosidierungen	210	83.2 Molekülschwingungen	240
71.5.2 O-Alkylierung, O-Acylierung	211	83.3 Identifizierung funktioneller Gruppen	241
71.5.3 Reduktion und Oxidation	211	84 Kernmagnetische Resonanz: Protonen-NMR	242
72 Kohlenhydrate: Oligo- und Polysaccharide	212	84.1 Kernmagnetische Resonanz	242
72.1 Oligosaccharide	212	84.2 Chemische Verschiebung	242
72.2 Polysaccharide	213	84.3 NMR-Spektrum und Integral	243
73 Nucleinsäuren: DNA und RNA	214	84.4 Signalmultipletts und Kopplungskonstanten	243
73.1 Nucleotide, Nucleoside, Nucleobasen	214	84.4.1 Signalmultipletts	243
73.2 Basenpaarung und Doppelhelix der DNA	215	84.4.2 Kopplungskonstanten und relative Konfiguration	244
74 Lipide	216	85 Kernmagnetische Resonanz: Kohlenstoff-13-NMR	246
74.1 Übersicht	216	85.1 Kohlenstoff-13 als NMR-Sonde	246
74.2 Fettsäuren, Fette, Seifen	216	85.2 Kohlenstoff-13-Verschiebungen	246
74.2.1 gesättigte und ungesättigte Fettsäuren	216	85.3 CH-Kopplung und Detektion von CH-Multipletts	247
74.2.2 Wachse, Seifen, Bio-Diesel	217	86 Kernmagnetische Resonanz: zweidimensional	248
75 Polyketide	218	86.1 Homonukleare Korrelationsspektroskopie	248
75.1 Polyketid-Weg	218	86.1.1 Protonen-Protonen-Verschiebungskorrelation (<i>HH</i> -COSY)	248
75.2 Einfache Polyketide	218	86.1.2 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verschiebungskorrelation	248
76 Terpene	220	86.2 Heteronukleare Verschiebungskorrelation (<i>CH</i> -Korrelation)	249
76.1 Übersicht, Isopren-Regel	220	Bearbeitung der Fragen	250
76.2 Vorkommen, Bedeutung	221	Sachverzeichnis	295
76.3 Ausgewählte Terpene (Aromen, Düfte, Wirkstoffe)	221	Periodensystem der Elemente	314
76.3.1 Hemi- und Monoterpene	221	Nachschlagewerke, aktuelle Informationsquellen	316
76.3.2 Sesquiterpene	222		
76.3.3 Diterpene	222		
76.3.4 Triterpene	223		
76.3.5 Tetraterpene (Carotenoide)	223		
76.3.6 Polyterpene	223		

Vorwort

Reformen zur Verkürzung der Dauer des Studiums der Chemie und anderer Naturwissenschaften sowie zur internationalen Vergleichbarkeit akademischer Grade (Studienabschlüsse) hatten die Einführung der Studienziele *Bachelor* und *Master* zur Folge. Infolgedessen sind zunehmend kompakte, dennoch abgerundete und detailtiefe Lehrtexte gefragt, die eine effiziente Vorbereitung der Studierenden auf Klausuren und mündliche Prüfungen ermöglichen.

Das vorliegende Kurzlehrbuch erfüllt diesen Zweck. Es behandelt wesentliche Inhalte der organischen Chemie klar strukturiert in 86 kurzen Kapiteln auf weniger als 300 Seiten. Diese Konzeption erzwingt eine überaus disziplinierte Stoffauswahl. Der Text ersetzt daher kein umfassendes Lehrbuch oder Nachschlagewerk. Er ist vielmehr ein kompaktes, prägnant geschriebenes *Tutorium*, ein *Lernbuch zur Vorbereitung auf Prüfungen und Klausuren* in angemessener kurzer Zeit. Dazu bietet es komprimiert essentielle Lehrinhalte und ermöglicht so, dass Studierende sich je nach Studienplan-Inhalten der Hochschulen und Prüfungsstoff-Vorgaben der Lehrenden bei der Examensvorbereitung auf eine Auswahl der angebotenen Kapitel beschränken können.

Text und Graphik entwickelten sich aus dem Skriptum zu einer *Grundvorlesung über Organische Chemie* (fünf Wochenstunden während der Semester) auf dem Fundament der langjährigen Erfahrung des Verfassers als Hochschullehrer, Prüfer (USA, Deutschland) und Lehrbuch-Autor. Der Inhalt umfasst das Molekülorbital-Modell zur Erklärung kovalenter Bindungen in organischen Molekülen, bedeutende Verbindungs- und Naturstoffklassen, Polymere und Biopolymere, einige Grundkonzepte (Orbitalhybridisierung, Konjugation, Mesomerie, Aromatizität), Grundtypen, Mechanismen, Selektivität und Spezifität organisch-chemischer Reaktionen, Syntheseplanung, elementare Aspekte der Molekülstruktur (Konstitution, Konfiguration, Chiralität, Konformation) sowie eine sehr kurze, exemplarische Einführung in die Strategie zur Aufklärung der Molekülstruktur mit den wichtigsten spektroskopischen Methoden.

Jedes Kapitel ist als eine *kleine Studieneinheit* konzipiert, die sich in Zweiseiten-Ansicht auf insgesamt zwei oder vier Seiten *übersichtlich*, möglichst auf einen Blick oder maximal mit einmaligem Umblättern präsentiert. Farbige Betonungen reaktiver Zentren, entstandener Bindungen und wesentlicher Teilstrukturen erleichtern den Überblick. Jedes Kapitel endet mit mindestens drei eng am Text orientierten *Fragen* als Gelegenheit zur strukturierten *Selbstprüfung*.

Ein Kapitel ist gelernt und verstanden, wenn dessen wesentliche Inhalte und Formelschemata in den Antworten korrekt wiedergegeben und *nachformuliert* werden können. Gelingt dies noch nicht nach der Erstlektüre, sieht man das Kapitel zum erneuten, vertiefenden Lesen und besseren Verstehen vor sich. Antworten, die Analogieschlüsse oder eigene Überlegungen der Lesenden fordern, werden im Anhang "Bearbeitung der Fragen" ausformuliert.

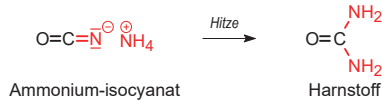
Tübingen, im Frühjahr 2024

für Stefanie

Eberhard Breitmaier

Organische Chemie

Anorganische, organische, physikalische und *theoretische Chemie* sowie *Biochemie* sind Fachgebiete, in die sich die Chemie sinnvoll und übersichtlich gliedern lässt. Die *organische Chemie* befasst sich mit organischen Verbindungen. *Organische Verbindungen* lassen sich nicht nur aus Pflanzen, Tieren und deren Fossilien als Naturstoffe und Stoffwechselprodukte (Metaboliten) isolieren, wie bis Anfang des 19. Jahrhunderts angenommen wurde, sondern auch synthetisieren. WÖHLERS Präparation des Stoffwechsel-Endprodukts Harnstoff durch Erhitzen des anorganischen Salzes Ammonium-isocyanat (1828) war das erste Beispiel zur Synthese einer organischen Verbindung.



Alle organischen Verbindungen enthalten das Element *Kohlenstoff*, so dass sich die organische Chemie auch als die Chemie der *Kohlenstoff-Verbindungen* definieren lässt. Organische Chemie umfasst *Struktur, Eigenschaften, Synthesen* und *Reaktionen* organischer Verbindungen.

Kohlenstoff verkörpert in Form seiner natürlich vorkommenden Modifikationen *Graphit* und *Diamant* sowohl das *weichste* als auch das *härteste*, unter Normalbedingungen *festes Element*. Zugleich ist er eines der vielfältigsten Elemente des Periodensystems:

Das *Kohlenstoff-Atom* ist *tetravalent* (vierbindig). Es bildet Einfach-, Doppel- und Dreifach-Bindungen mit seinesgleichen und vielen anderen Elementen. Kohlenstoff-Atome können mit sich selbst und anderen Atomen, sog. Heteroatomen wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, Ringe bilden (Carbo- und Heterocyclen). Für die einfache Kohlenwasserstoff-Summenformel C_6H_6 gibt es bereits 217 mögliche Atomverknüpfungen. Die Bindungen des Kohlenstoff-Atoms sind weder zu labil noch zu stabil, so dass organische Verbindungen zahlreiche chemische Reaktionen unter moderaten bis physiologischen Bedingungen eingehen können. Dies erklärt die unermessliche Fülle organischer Verbindungen. Mehr als vierzig Millionen sind bereits dokumentiert. Die meisten davon wurden durch Synthese hergestellt, weitere als *Naturstoffe* (Kap. 68-77) aus Organismen isoliert.

Neben Kohlenstoff (C) enthalten organische Verbindungen weit überwiegend die *Nichtmetalle* Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff sowie Schwefel, Phosphor (H, O, N, S, P) und Halogene. Synthetisch zugänglich sind *Organometall-Verbindungen* (Kap. 32) mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen, die sich als hochreaktive Reagenzien bewähren.

Organische Verbindungen werden aufgrund ihrer *funktionellen Gruppen* in *Stoff- oder Verbindungsklassen* unterteilt. Eine funktionelle Gruppe bestimmt das Reaktionsverhalten einer Verbindungsklasse. Hydroxy-Gruppen (–OH) prägen z.B. die Reaktivität der Alkohole (Kap. 33) und Phenole (Kap. 52), Carboxy-Gruppen (–COOH) die der Carbonsäuren (Kap. 41).

Die häufigsten Bindungen in organischen Verbindungen sind die CH- und CC-Bindung, beides *kovalente Bindungen*. Das Zustandekommen, die Wechselwirkungen und Polarität dieser Bindungen erklären Struktur, Eigenschaften und Reaktionen organischer Verbindungen. Ein anschauliches Bild kovalenter Bindungen zeichnet das aus quantenmechanischen Überlegungen entwickelte *Molekülorbital-Modell* (MO-Modell, Kap. 2-4).

Diese Einführung beantwortet folgende Fragen:

- Was versteht man unter organischer Chemie?
- Welche Elemente enthalten organische Verbindungen überwiegend?
- Wie erklärt sich die Vielfalt organischer Verbindungen?
- Was ist eine funktionelle Gruppe?

1 Atomorbitale, Elektronenzustände

Physikalische Experimente (Elektronenbeugung, COMPTON-Streuung elektromagnetischer Strahlung an Elektronen) zeigen, dass *Elektronen* sich nicht nur als *Elementarteilchen*, sondern auch wie *stehende Wellen* verhalten. Mathematisch wird die Wellennatur des Elektrons durch die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) beschrieben. Sie verknüpft die *Wellenfunktion* ψ des Elektrons mit seiner Gesamtenergie E .

$$H \psi = E \psi \quad (1)$$

(E : Gesamtenergie des Elektrons, ψ : Wellenfunktion, H : Hamilton-Operator)

Die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) ist nur für ganz bestimmte E -Werte lösbar. Diese Energie-Eigenwerte entsprechen den durch die Hauptquantenzahlen 1, 2, 3, ... gekennzeichneten *Energiezuständen* der Elektronen in einem Atom. Die Wellenfunktion ψ eines Elektrons in einem bestimmten Energiezustand E ist die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für diesen Eigenwert E . Während die Wellenfunktion ψ selbst keine anschauliche Bedeutung hat, beschreibt ihr Quadrat, ψ^2 , den Raum um den Atomkern, in dem sich das Elektron mit größter Wahrscheinlichkeit aufhält. Dieser durch ψ^2 beschriebene "*Aufenthaltsraum*" eines Elektrons wird als *Atomorbital* bezeichnet.

1.2 s- und p-Orbitale

Kugelsymmetrische Atomorbitale mit dem Atomkern im Zentrum werden s-Orbitale genannt (Abb. 1.1).

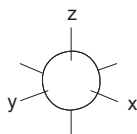


Abb. 1.1. s-Orbital: kugelsymmetrische Elektronenverteilung um den Atomkern

Auf dem tiefsten Energiezustand E_1 (Hauptquantenzahl $n = 1$) besetzt ein Elektron das 1s-Orbital (Wasserstoff-Atom). Das 2s-Orbital für den nächsthöheren Energiezustand E_2 ($n = 2$) umschließt das 1s-Orbital konzentrisch (Lithium-Atom).

Für den Energiezustand E_2 ($n = 2$) existieren neben dem kugelsymmetrischen 2s drei weitere, etwas energiereichere Atomorbitale mit *hantelförmigen Umrissen* und *räumlichen Vorzugsrichtungen*. Es sind die $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ -Orbitale, welche sich entlang der x , y und z -Achse erstrecken (Abb. 1.2). Die drei $2p$ -Orbitale besitzen dieselbe potentielle Energie; man nennt sie deshalb "*entartet*".

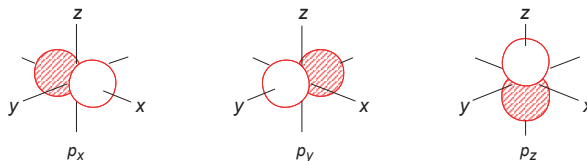


Abb. 1.2. p-Orbitale (p_x , p_y , p_z) entlang der Koordinatenachsen; p-Orbitalhälften im negativen Vorzeichenbereich sind schraffiert

1.3 Elektronenspin und PAULI-Prinzip

Elektronen besitzen neben ihrer negativen Ladung und ihrem Bahndrehimpuls einen Eigendrehimpuls, den *Elektronenspin*. Ist die Eigenrotation zweier Elektronen gleichsinnig, so sagt man, die Elektronen haben *parallelen* Spin und symbolisiert diesen Zustand durch zwei gleichgerichtete Pfeile ($\uparrow\uparrow$). Ist umgekehrt die Eigenrotation zweier Elektronen gegensinnig, so haben diese Elektronen *antiparallelen* Spin ($\uparrow\downarrow$).

Höchstens zwei Elektronen mit antiparallelem Spin ($\uparrow\downarrow$) können dasselbe Orbital besetzen (PAULI-Prinzip). Solche Elektronen nennt man *gepaart*.

1.4 Elektronenkonfiguration leichter Atome

Die Verteilung der Elektronen auf den Orbitalen eines Atoms nennt man *Elektronenkonfiguration*. Diese bezieht sich auf den stabilsten (energieärmsten) Zustand des Atoms, den *Grundzustand*. Die häufigsten Elemente in organischen Molekülen, nämlich C,H,O,N gehören zu den ersten beiden Perioden. Elektronen dieser Atome besetzen im Grundzustand nur s- und p-Orbitale. Allgemein gelten für die Reihenfolge der *Orbital-Besetzung* folgende drei Regeln:

- Zuerst werden die energieärmsten Orbitale besetzt. Die Reihenfolge ist demnach $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$.
- Nur bis zu zwei Elektronen können ein Orbital besetzen (PAULI-Prinzip). Im Falle der Doppelbesetzung müssen die Spins antiparallel sein.
- Ist ein Satz entarteter Orbitale verfügbar (z.B. die drei 2p-Zustände, Abb. 1.2), so werden alle Orbitale einzeln belegt, bevor eines doppelt besetzt wird (HUND-Regel, vgl. die Elektronenkonfiguration der Elemente C, N und O in Tab. 1.1).

Die Elektronenkonfiguration eines Atoms (Tab. 1.1) wird durch Angabe der besetzten Orbitale in der Reihenfolge zunehmender Energie dargestellt. Die Anzahl der Elektronen in jedem Orbital, 1 oder 2, wird hochgestellt, dabei die ¹ für Einfachbesetzung üblicherweise weggelassen. Bor besitzt z.B. die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^1$ ($1s^2 2s^2 2p^1$), d. h. 1s- und 2s-Orbital sind je doppelt, ein 2p-Orbital ist einfach besetzt.

Tab. 1.1. Elektronenkonfiguration leichter Atome im Grundzustand

Atom	Besetzung					Symbol
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
H	\uparrow					1s
He	$\uparrow\downarrow$					1s ²
Li	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	○	○	○	1s ² 2s
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	○	○	○	1s ² 2s ²
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	○	○	1s ² 2s ² 2p
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	○	1s ² 2s ² 2p ²
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	1s ² 2s ² 2p ³
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	1s ² 2s ² 2p ⁴
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	1s ² 2s ² 2p ⁵
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	1s ² 2s ² 2p ⁶ (1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ² 2p _z ²)

Kapitel 1 beantwortet folgende Fragen:

- (1.1) Was ist ein Atomorbital?
- (1.2) Wodurch unterscheiden sich s- von p-Orbitalen?
- (1.3) Wodurch unterscheiden sich die p-Orbitale?
- (1.4) Welche Elektronenkonfigurationen besitzen die Elemente der zweiten Periode des Periodensystems?
- (1.5) Stimmen Vierwertigkeit des C-Atoms und seine Elektronenkonfiguration nach Tab. 1.1 überein?

2 Kovalente Bindung des Wasserstoff-Moleküls

2.1 Arten der chemischen Bindung

Ionen- und kovalente Bindung sind die Grundtypen der chemischen Bindung. In einfachen anorganischen Salzen liegen keine Moleküle, sondern Ionen vor, welche im Kristallgitter durch elektrostatische Kräfte entgegengesetzt geladener Ionen zusammengehalten werden. So bildet Natriumchlorid im festen Zustand ein geordnetes *Kristallgitter* aus oktaedrisch umeinander angeordneten Na^{\oplus} - und Cl^{\ominus} -Ionen (*Ionenbindung*). NaCl -Moleküle gibt es nicht.

Organische Verbindungen existieren dagegen als *Moleküle*, in denen Elektronenpaare zwischen den Atomkernen die chemische Bindung bewirken wie im Wasserstoff-Molekül, in dem ein Elektronenpaar die Wasserstoff-Atomkerne, die Protonen H^{\oplus} , zusammenhält (*Elektronenpaar- oder kovalente Bindung*):



2.2 Kovalente Bindung durch Überlappung von Atomorbitalen

Das Molekülorbital-Modell erklärt eine *kovalente Bindung* als Resultat der *Überlappung von Atomorbitalen*. Kommen z.B. zwei Wasserstoff-Atome zusammen, so überlappen sich ihre einfach besetzten $1s$ -Atomorbitale zu einem doppelt besetzten σ -Molekülorbital, welches im H_2 -Molekül beide H-Kerne umschließt (Abb. 2.1).

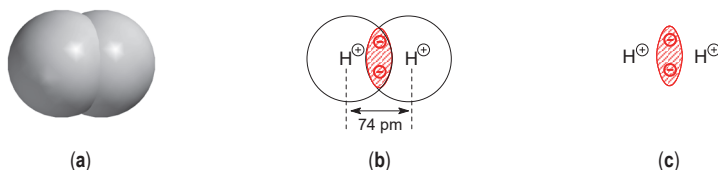


Abb. 2.1. σ -Molekülorbital des Wasserstoff-Moleküls H_2 : (a) Umriss; (b) Querschnitt; (c) im roten Überlappungsbereich ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen am größten

Mathematisch ist die Orbital-Überlappung eine Addition und Subtraktion (Linearkombination) der den überlappenden Atomorbitalen zugehörigen Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 :

$$\psi = N (\psi_1 + \psi_2) \quad \psi^* = N (\psi_1 - \psi_2)$$

N ist ein Normierungsfaktor. Als Lösung ergeben sich zwei Molekülorbitale, das *bindende* energieärmere σ -Orbital und das *antibindende* energiereichere σ^* -Orbital (Abb. 2.2).

Da ψ^2 ein Maß für die *Elektronendichte-Verteilung* um den Atomkern ist, gilt für das bindende Molekülorbital mit der Wellenfunktion ψ

$$\psi^2 = [N (\psi_1 + \psi_2)]^2 = N^2 (\psi_1^2 + \psi_2^2 + 2\psi_1\psi_2)$$

und für das antibindende

$$\psi^{*2} = [N (\psi_1 - \psi_2)]^2 = N^2 (\psi_1^2 + \psi_2^2 - 2\psi_1\psi_2)$$

Die Elektronendichte im bindenden Molekülorbital ist demnach um $2\psi_1\psi_2$ größer als die Summen der atomaren Dichteverteilungen, $\psi_1^2 + \psi_2^2$. Dieser Zusatzterm $2\psi_1\psi_2$ ist maximal, wo ψ_1 und ψ_2 selbst am größten sind, also dort, wo die Atomorbitale überlappen, nämlich zwischen den Kernen im Zentrum der Bindung (Abb. 2.1 c). Dort ist die Elektronenwol-

ke am dichtesten und überkompensiert die elektrostatische Abstoßung der Atomkerne. Insgesamt führt die Elektronendichte-Verteilung im σ -Molekülorbital zu dem Energiegewinn, der das H_2 -Molekül im Vergleich zu zwei H-Atomen stabilisiert (Abb. 2.2).

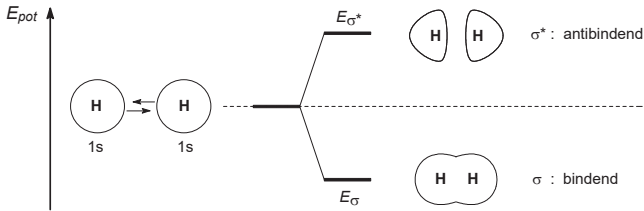


Abb. 2.2. Überlappung der 1s-Orbitale des Wasserstoff-Atoms

Allgemein gehen aus der Überlappung zweier Atomorbitale zwei Molekülorbitale (MOs) unterschiedlicher Energie hervor, das energieärmere, *bindende* MO, und das energiereichere, *antibindende* MO, das dem angeregten, nur durch Energiezufuhr erreichbaren Zustand eines Bindungselektrons entspricht.

2.3 Überlappung von p-Orbitalen

Entstehen die Molekülorbitale durch Überlappung von p-Orbitalen und anderen Atomorbitalen mit räumlichen Vorzugsrichtungen, so bilden sich je nach Art der Überlappung σ - oder π -Molekülorbitale (Abb.2.3).

σ -Orbitale (σ -Bindungen) entstehen durch *Endüberlappung von Atomorbitalen* (z.B. von p-Orbitalen im F_2 -Molekül). π -Molekülorbitale (π -Bindungen) resultieren aus der *seitlichen Überlappung* von p-Atomorbitalen; letztere erklären das Zustandekommen von Mehrfachbindungen.

Bei der Überlappung von p-Orbitalen entscheidet deren *Vorzeichensymmetrie*, ihre *Phasenbeziehung*, ob die Überlappung zu einer Bindung führt oder nicht: Zwei p-Orbitale *gleicher* Vorzeichensymmetrie (in Phase, *symmetrisch*) überlappen zu einem *bindenden*, solche *entgegengesetzter* Vorzeichensymmetrie (nicht in Phase, *antisymmetrisch*) zu einem energiereicheren, *antibindenden* Molekülorbital (Abb. 2.3).

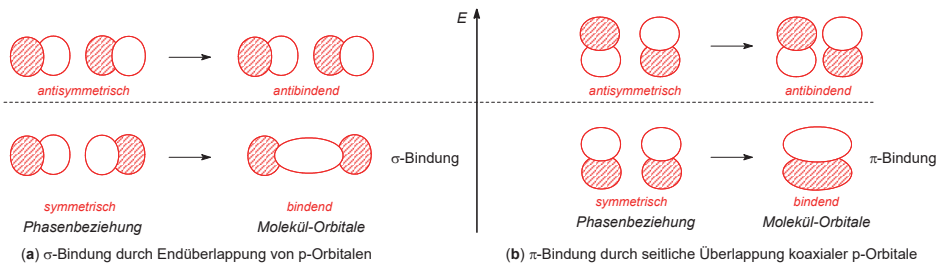


Abb. 2.3. (a) Endüberlappung zweier p-Orbitale zu zwei σ -Molekülorbitalen (σ -Bindung); (b) seitliche Überlappung zweier coaxialer p-Orbitale zu zwei π -Molekülorbitalen (π -Bindung)

Kapitel 2 beantwortet folgende Fragen:

- (2.1) Was ist eine kovalente Bindung?
- (2.2) Wie entsteht ein Molekülorbital (MO)?
- (2.3) Wie erklärt das Molekülorbital-Modell die kovalente Bindung des Wasserstoff-Moleküls?
- (2.4) Wie errechnet sich nach dem MO-Modell die höhere Elektronendichte zwischen den Atomkernen?
- (2.5) Welche Möglichkeiten der Überlappung gibt es für p-Orbitale?

3 Hybridisierung von Atomorbitalen

3.1 Geometrie des Methan-Moleküls

Methan, der einfachste Kohlenwasserstoff, hat die Summenformel CH_4 . Spektroskopische Messungen belegen, dass die vier CH-Bindungen des Methans äquivalent sind und *tetraedrische Symmetrie* besitzen (Abb. 3.1). Alle CH-Atomabstände sind gleich (109 pm, 1 Picometer = $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$); alle CH-Bindungen schließen paarweise den *Tetraederwinkel* von $109^\circ 28'$ ein.

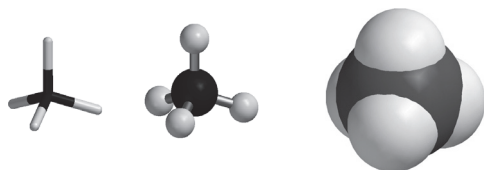


Abb. 3.1. Tetraedrische Geometrie des Methan-Moleküls (Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell)

Die völlige Gleichwertigkeit und tetraedrische Symmetrie der CH-Bindungen im Methan (CH_4) kann nicht durch die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoff-Atoms ($2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$, Tab. 2.1) im Grundzustand erklärt werden: Nur die beiden einfach besetzten p-Orbitale könnten mit s-Orbitalen von H-Atomen überlappen; die Summenformel wäre CH_2 . Auch die Anhebung (Promotion) eines 2s-Elektrons auf einen $2p_z$ -Zustand (Elektronenkonfiguration $2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$) hilft nicht weiter: Dies würde zwar die korrekte Summenformel CH_4 realisieren, aber es entstünden zweierlei CH-Bindungen (eine Bindung durch ss- und drei senkrecht aufeinander stehende Bindungen durch p_x s-, p_y s- und p_z s-Orbital-Überlappung).

3.2 Hybridisierung von Atomorbitalen

Diese Unzulänglichkeit des Orbitalmodells zur Erklärung der tatsächlichen Molekülstruktur wurde durch das Konzept der *Orbitalhybridisierung* (PAULING, SLATER) beseitigt. Unter Orbitalhybridisierung versteht sich die Linearkombination von Wellenfunktionen verschiedener Formen, z.B. von s- und p-Funktionen. Anschaulich ist die Hybridisierung eine Mischung (Kreuzung) der Atomorbitale zu *Hybridorbitalen*. Letztere haben andere Umriss als die ursprünglichen Atomorbitale. Bei der Hybridisierung von s- und p-Orbitalen können sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitale entstehen, je nachdem, ob sich ein p-Orbital, zwei oder alle drei p-Orbitale an der Hybridisierung beteiligen.

Zwei sp -Hybridorbitale (Abb. 3.2) entstehen durch Kreuzung eines s- und eines p-Orbitals. Die beiden Hybridorbitale haben herkunftsgemäß 50 % s- und 50 % p-Charakter; sie erstrecken sich – wie die ursprünglichen p-Orbitale – entgegengesetzt entlang einer Achse, schließen also einen *Interorbitalwinkel* von 180° ein. Senkrecht auf dieser Achse stehen nach wie vor die beiden nicht an der Hybridisierung beteiligten p-Orbitale.

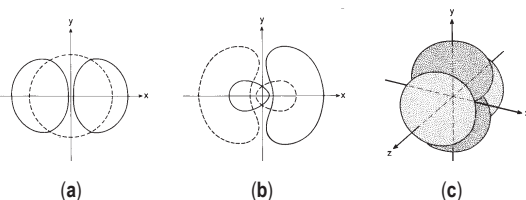


Abb. 3.2. sp -Hybridorbitale: (a) hybridisierende s- und p-Atomorbitale; (b) Umriss der beiden entstehenden sp -Hybridorbitale entlang der x-Achse; (c) verbleibende unhybridisierte p-Orbitale, p_y und p_z

Die Kombination eines s-Orbitals mit zwei p-Orbitalen führt zu drei sp^2 -Hybridorbitalen (Abb. 3.3). Ein sp^2 -Hybridorbital hat herkunftsgemäß 33.3 % s- und 66.7 % p-Charakter. Die drei sp^2 -Hybridorbitale liegen auf einer Ebene (*Koplanarität*);

ihre Achsen schließen Interorbitalwinkel von 120° ein und bilden die Höhen eines gleichseitigen Dreiecks (Abb. 3.3). Senkrecht auf dessen Ebene steht das an der Hybridisierung unbeteiligte p_z -Orbital (Abb 3.3).

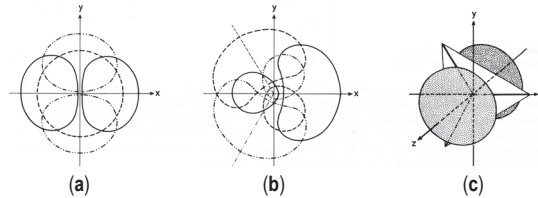


Abb. 3.3. sp^2 -Hybridorbitale: (a) hybridisierende Atomorbitale, s, p_x , p_y ; (b) Umrisse der entstehenden sp^2 -Hybridorbitale auf der xy-Ebene; (c) verbleibendes unhybridisiertes p_z -Orbital senkrecht zur Ebene der sp^2 -Hybridorbitale

Beteiligen sich alle drei p-Orbitale an der Hybridisierung, so entstehen vier energiegleiche sp^3 -Hybridorbitale (Abb. 3.4 a) mit jeweils 25 % s- und 75 % p-Charakter. Die vier sp^3 -Hybridorbitale erstrecken sich zu den Ecken eines Tetraeders, wobei sie paarweise einen Interorbitalwinkel von $109^\circ 28'$ einschließen (Tab. 3.1).

Tab. 3.1 vergleicht die Eigenschaften der sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitale. Man sieht, dass die Hybridorbitale eine größere räumliche Reichweite haben als die s- und p-Atomorbitale, und dass die Reichweite mit zunehmendem p-Charakter wächst. Insofern bieten sp^x -Hybridorbitale ($x = 1,2,3$) bessere Überlappungsmöglichkeiten als s- und p-Atomorbitale.

Tab. 3.1. Eigenschaften von sp^x -Hybridorbitalen

hybridisierende Orbitale	Hybridorbitale	Geometrie	Interorbitalwinkel	Charakter % s % p	restliche p-Orbitale	relativer Radius (Bezug: s = 1, p = 1.732)	
1 s	1 p	2 sp	linear	180°	50 50	2	1.93
1 s	2 p	3 sp^2	eben, trigonal	120°	33.3 66.7	1	1.99
1 s	3 p	4 sp^3	tetraedrisch	109.5°	25 75	0	2.00

3.3 CH-Bindungen des Methans

Die tetraedrischen sp^3 -Hybridorbitale passen genau zur tetraedrischen Geometrie des Methan-Moleküls (Abb. 3.1): Jede der vier CH-Bindungen des Methans entsteht durch Überlappung eines vom C-Atom ausgehenden sp^3 -Hybridorbitals mit einem s-Orbital eines H-Atoms (Abb. 3.4 c).

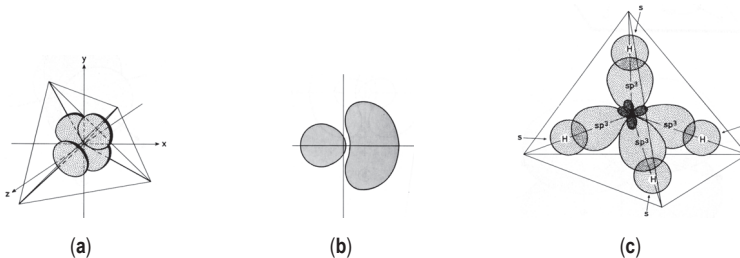


Abb. 3.4. sp^3 -Hybridorbitale: (a) Darstellung aller sp^3 -Hybridorbitale im x,y,z-Koordinatensystem; (b) Querschnitt eines sp^3 -Hybridorbitals; (c) Entstehung der σ -Bindungen (σ -Molekülorbitale) des Methans

- (3.1) Welche Geometrie besitzt das Methan-Molekül?
 (3.2) Warum lässt sich die Molekülgeometrie des Methans nicht mit der Elektronenkonfiguration des C-Atoms erklären?
 (3.3) Was ist Hybridisierung von Atomorbitalen? Warum können Hybridorbitale besser überlappen als Atomorbitale?
 (3.4) Wie erklärt das Molekülorbital-Modell die tetraedrische Geometrie des Methan-Moleküls? Wie bilden sich die CH-Bindungen?

4 Kovalente Bindung der C₂-Kohlenwasserstoffe

4.1 Ethan, CC-Einfachbindung

Wie im Methan (Kap. 3.1) schließen im Ethan (C₂H₆) alle von den beiden Kohlenstoff-Atomen ausgehenden Bindungen den Tetraederwinkel von 109°28' ein (Abb. 4.2), wie es die Molekülmodelle zeigen (Abb. 4.1).

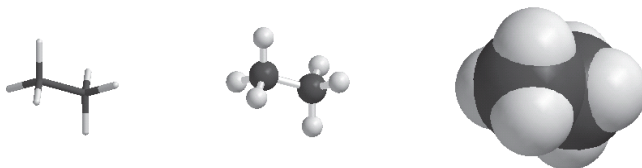


Abb. 4.1. Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell des Ethans

Die tetraedrische Geometrie des Ethans erklärt sich zwanglos durch sp³-hybridisierte C-Atome. CH-σ-Bindungen resultieren wie im Methan aus sp³-s-Überlappungen. Die CC-σ-Bindung (CC-Atomabstand 154 pm) kommt durch Endüberlappung zweier von den C-Atomen ausgehender sp³-Hybridorbitale zustande (Abb. 4.2).



Abb. 4.2. Bindungslängen (Atomabstände), Bindungswinkel und σ-Bindungen des Ethans

4.2 Ethen, CC-Doppelbindung

Ethen (Ethylen, H₂C=CH₂), der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer CC-Doppelbindung, ist ein *ebenes Molekül* mit HCH- und HCC-Bindungswinkeln von rund 120°, wie die Molekülmodelle in Abb. 4.3 zeigen.

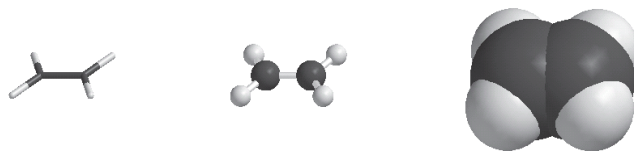


Abb. 4.3. Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell des Ethens

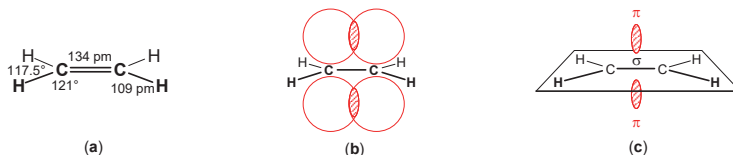


Abb. 4.4. Ethen-Molekül (a) Molekülgeometrie und Atomabstände; (b) überlappende p-Orbitale senkrecht zur Ebene der σ-Bindungen; (c) Bereiche größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π-Elektronen im resultierenden π-Molekülorbital

Das Molekülorbital-Modell erklärt die *trigonal-koplanare* Geometrie des Ethens (C_2H_4 , alle Bindungswinkel nahe bei 120°) durch sp^2 -hybridisierte C-Atome mit dem Interorbitalwinkel 120° (Abb. 4.4). Beide C-Atome bilden je zwei CH- σ -Bindungen durch Überlappung zweier sp^2 -Hybridorbitale mit zwei s-Orbitalen zweier H-Atome. Die Endüberlappung der dritten, von den beiden C-Atomen ausgehenden sp^2 -Hybridorbitale generiert die CC- σ -Bindung. Sind alle fünf CC- σ -Bindungen *koplanar* und die beiden nicht hybridisierten p-Orbitale demzufolge *koaxial*, so führt deren *seitliche* Überlappung zu einer zusätzlichen CC- π -Bindung, wobei sich die π -Elektronenwolke über und unter der Molekülebene verteilt. Dabei ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen im Überlappungsbereich über und unter dem Zentrum der CC-Bindung am höchsten (Abb. 4.4 b,c). Die CC-Doppelbindung resultiert demnach aus einer σ - sowie *einer π -Bindung*.

4.3 Ethin, CC-Dreifachbindung

Ethin (Acetylen, $H-C\equiv C-H$), der einfachste Kohlenwasserstoff mit einer CC-Dreifachbindung, ist ein *stabförmiges* (*lineares*) Molekül mit dem HCC-Bindungswinkel 180° (Abb. 4.5).

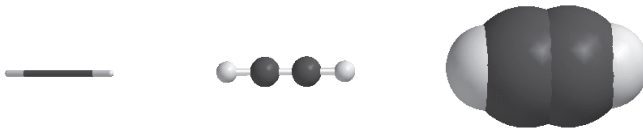


Abb. 4.5. Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell des Ethins

Zur linearen Bindungsgeometrie des Ethins (C_2H_2 , alle Bindungswinkel 180°) passen sp -hybridisierte C-Atome (Interorbitalwinkel 180°). Beide C-Atome bilden je eine CH- σ -Bindung durch Überlappung eines ihrer sp -Hybridorbitale mit je einem s-Orbital eines H-Atoms. Die Endüberlappung der beiden anderen von den beteiligten C-Atomen ausgehenden sp -Hybridorbitale generiert eine CC- σ -Bindung. Die seitliche Überlappung beider koaxialer Paare der nicht hybridisierten p-Orbitale an beiden C-Atomen führt zu zwei zusätzlichen CC- π -Bindungen (Abb. 4.6 b-d). Die CC-Dreifachbindung resultiert demnach aus einer σ -Bindung sowie *zwei π -Bindungen* (Abb. 4.6 e).

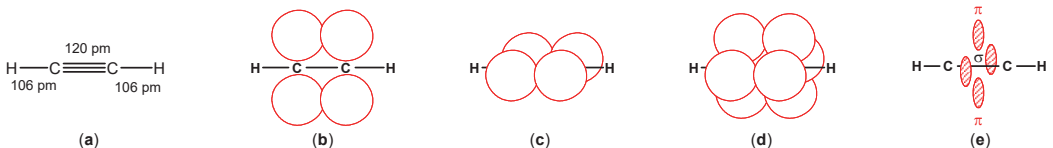
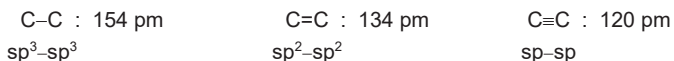


Abb. 4.6. Ethin-Molekül: (a) lineare Molekülgeometrie und Atomabstände; (b) Überlappung der koaxialen p-Orbitale zur ersten, (c) zur zweiten π -Bindung; (d) Überlappung beider koaxialer p-Orbitalpaare zu zwei π -Bindungen; (e) Bereiche größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen in den resultierenden π -Molekülorbitalen

Da die Ausdehnung von sp^x -Hybridorbitalen nach Tab. 3.1 mit wachsendem s-Charakter, also in der Folge $sp^3 > sp^2 > sp$ abnimmt, werden die CC-Atomabstände mit zunehmender Bindungsordnung (Einfach-, Doppel-, Dreifachbindung) kürzer:



Kapitel 4 beantwortet folgende Fragen:

- (4.1) Welche Molekülgeometrie besitzen die Kohlenwasserstoffe (a) Ethan, (b) Ethen und (c) Ethin?
- (4.2) Wie kommt im Molekülorbital-Modell eine CC-Einfach-, eine CC-Doppel- und eine CC-Dreifachbindung zustande?
- (4.3) Skizzieren Sie die Bereiche höchster Elektronendichte einer CC-Doppelbindung.
- (4.4) Erklären Sie, weshalb Mehrfachbindungen kürzer sind als Einfachbindungen?

5 Alkane

5.1 Homologe Reihe der Alkane

Verbindungen, welche nur aus den Elementen C und H bestehen, bezeichnet man als *Kohlenwasserstoffe*. Enthalten die Kohlenwasserstoffe ausschließlich CC-Einfachbindungen, so nennt man sie *Alkane*. Beginnend mit Methan (CH₄), Ethan (C₂H₆) und Propan (C₃H₈) bilden die Alkane eine *homologe Reihe* mit der *allgemeinen Summenformel* C_nH_{2n+2} (Tab. 5.1). Eine homologe Reihe ist eine Serie chemisch verwandter Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften. Homologe bauen sich formal durch Einfügung einer Methylene-Gruppe (–CH₂–, *Homologisierung*) auf. Ihre Elementarzusammensetzung folgt einer allgemeinen Summenformel.

Tab. 5.1. Homologe Reihe der Alkane

n	C _n H _{2n+2}	Kurzschreibweise	Bezeichnung	Schmp. °C	Sdp. °C
1	CH ₄	H ₃ C–H	Methan	–183	–164
2	C ₂ H ₆	H ₃ C–CH ₃	Ethan	–183	–89
3	C ₃ H ₈	H ₃ C–CH ₂ –CH ₃	Propan	–190	–42
4	C ₄ H ₁₀	H ₃ C–(CH ₂) ₂ –CH ₃	Butan	–138	0
5	C ₅ H ₁₂	H ₃ C–(CH ₂) ₃ –CH ₃	Pentan	–130	36
6	C ₆ H ₁₄	H ₃ C–(CH ₂) ₄ –CH ₃	Hexan	–95	69
7	C ₇ H ₁₆	H ₃ C–(CH ₂) ₅ –CH ₃	Heptan	–90	98
8	C ₈ H ₁₈	H ₃ C–(CH ₂) ₆ –CH ₃	Octan	–59	126
9	C ₉ H ₂₀	H ₃ C–(CH ₂) ₇ –CH ₃	Nonan	–54	151
10	C ₁₀ H ₂₂	H ₃ C–(CH ₂) ₈ –CH ₃	Decan	–30	174
11	C ₁₁ H ₂₄	H ₃ C–(CH ₂) ₉ –CH ₃	Undecan	–26	196
12	C ₁₂ H ₂₆	H ₃ C–(CH ₂) ₁₀ –CH ₃	Dodecan	–10	216
13	C ₁₃ H ₂₈	H ₃ C–(CH ₂) ₁₁ –CH ₃	Tridecan	–6	230
14	C ₁₄ H ₃₀	H ₃ C–(CH ₂) ₁₂ –CH ₃	Tetradecan	6	251
15	C ₁₅ H ₃₂	H ₃ C–(CH ₂) ₁₃ –CH ₃	Pentadecan	10	268
20	C ₂₀ H ₄₂	H ₃ C–(CH ₂) ₁₈ –CH ₃	Eicosan	36	
30	C ₃₀ H ₆₂	H ₃ C–(CH ₂) ₂₈ –CH ₃	Triacontan	66	

5.2 Vorkommen, Herstellung

5.2.1 Fraktionierte Destillation des Erdöls (Raffinerie)

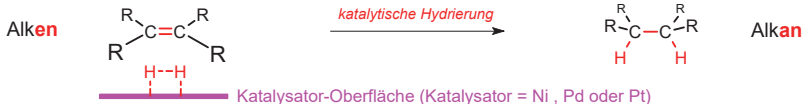
Kohle, *Erdgas* und vor allem *Erdöl* sind die wichtigsten Quellen der Alkane und weiterer Kohlenwasserstoffe. Diese fossilen Energieträger entstanden vor mehr als 100 Millionen Jahren durch anaerobe Zersetzung von Mikroorganismen (Plankton), Pflanzen und Tieren in Seen und Meeren. Alkane und andere Komponenten des Erdöls lassen sich aufgrund ihrer verschiedenen Siedebereiche durch Destillation in die zur Energiegewinnung und als Rohstoffe der chemischen Industrie (Petrochemie) verwertbaren *Erdölfractionen* trennen (Tab. 5.2, fraktionierte Destillation des Erdöls, Erdölraffinerie).

Tab. 5.2. Erdöl-Fractionen

Fraktion	Siedebereich °C	Kohlenwasserstoffe C _n	Verwendung
Gasfraktion	< 40	C ₁ - C ₆	Treibstoff, Heizgas
Petrolether	30 - 60	C ₅ - C ₆	Lösemittel, Benzin
Ligroin	60 - 100	C ₆ - C ₇	Kfz-Benzin
Gasolin	40 - 200	C ₅ - C ₁₀	Kfz-Benzin
Kerosin	180 - 230	C ₁₁ - C ₁₂	Düsentreibstoff
Gasöl (Heizöl)	230 - 300	C ₁₃ - C ₁₇	Dieselmotoren, Ölbrenner
Schmieröle	300 - 400	C ₂₀ - C ₃₀	Schmierstoffe
Paraffinwachs	400 - 500	C ₂₀ - C ₃₀	Vaseline
Asphalt	Destillations-	Polycyclen	Teer zum Straßenbau
Petrolkoks	rückstände	Kohlenstoff	Brennstoff, Elektroden

5.2.2 Katalytische Hydrierung von Alkenen

In Gegenwart von Metallkatalysatoren (Platinmetalle Ni, Pd, Pt) addiert Wasserstoff an die CC-Doppelbindung eines Alkens; es entsteht ein Alkan. Ein Katalysator (Kap. 12.2) beschleunigt die Hydrierung.



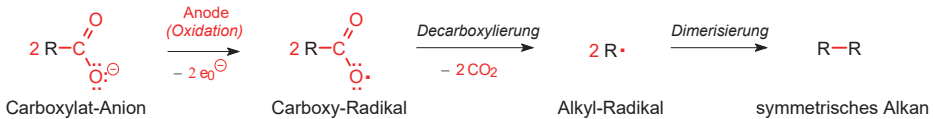
5.2.3 WURTZ-Synthese über Alkylnatrium

Symmetrische Alkane vom Typ R-R entstehen durch Reaktion von Halogenalkanen R-X mit Natrium über Alkylnatrium R-Na. Alkylnatrium ist eine metallorganische oder Organometall-Verbindung (Kap. 32).



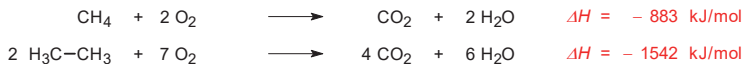
5.2.4 KOLBE-Elektrolyse von Carboxylaten (anodische Oxidation)

Die anodische Oxidation von Carboxylaten RCOO^- (Salze der Carbonsäuren) ist ein weiteres Verfahren zur Darstellung spezieller Alkane. Die zunächst gebildeten Carboxy-Radikale decarboxylieren zu Alkyl-Radikalen, die zu den symmetrischen Alkanen R-R weiterreagieren.



5.3 Alkane als Energieträger

In der Flamme werden die Alkane der Treibstoffe (Erdgas, Benzin, Diesel, Heizöl) mit Luftsauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert, wie es die Reaktionsgleichungen für Methan und Ethan formulieren:



Die Verbrennung muss gezündet werden (Kap. 12.1), z.B. durch eine Flamme oder einen Funken; bei Raumtemperatur und Normaldruck reagiert eine an sich verbrennungsfähige Mischung aus Alkan und Luft-Sauerstoff nicht.

Die Energiegewinnung beruht darauf, dass die Oxidation als stark *exotherme* Reaktion eine hohe *Reaktionsenthalpie* ΔH (*Verbrennungswärme*) an die Umgebung abgibt (Kap. 12.1). Da dem System Energie entzogen wird, hat ΔH negatives Vorzeichen.

Diese *chemische Energiegewinnung* zum Heizen und Motorantrieb produziert große Mengen des Treibhausgases Kohlendioxid (Kap. 56.1). So wird bei der Verbrennung ein Mol Methan (16 g, 22.4 L) zu einem Mol (44 g, 22.4 L) Kohlendioxid oxidiert.

Kapitel 5 beantwortet folgende Fragen:

- (5.1) Was versteht man unter einer homologen Reihe?
- (5.2) In welchen Rohstoffen finden sich die Alkane und wie werden sie industriell produziert?
- (5.3) Wie lassen sich spezielle Alkane herstellen?
- (5.4) Alkane sind noch immer eine bedeutende Energiequelle. Formulieren Sie zugrundeliegende Reaktionen.

6 Konstitution, Konstitutionsisomerie

6.1 Atomverknüpfung

Für die Summenformel C_4H_{10} existieren zwei Alkane mit verschiedenen *Atomverknüpfungen* (Atomanordnungen, Konnektivitäten, Konstitutionen), das Butan (*n*-Butan, *n* für normal) und das Methylpropan (Isobutan, *iso*-Butan, *iso*- von griech. *isos* = ähnlich, gleich). Butan ist ein stabförmiges, Isobutan ein annähernd kugelförmiges Molekül. Drei Schreibweisen (Kap. 8) und Molekülmodelle (Abb. 6.1) zeigen dies.

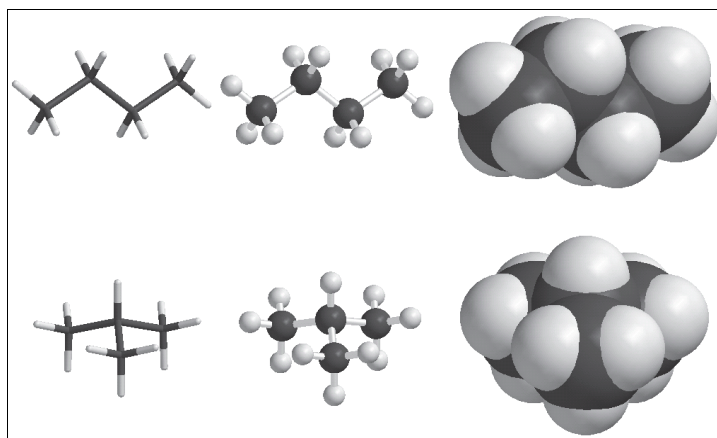
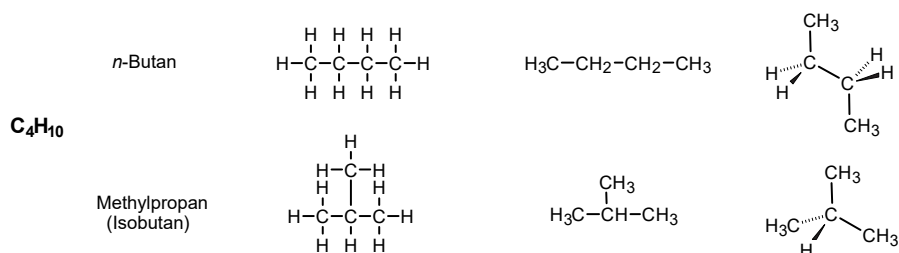


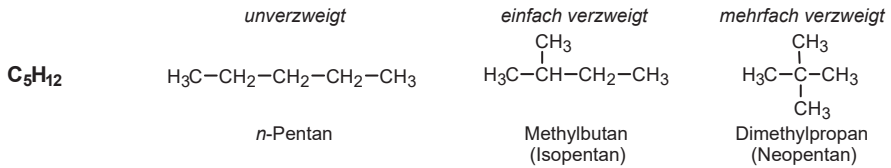
Abb. 6.1. Stab-, Kugel-Stab- und Kalotten-Modell (von links nach rechts) des Butans (oben) und seines verzweigten Konstitutionsisomers Methylpropan (unten)

6.2 Konstitutionsisomere

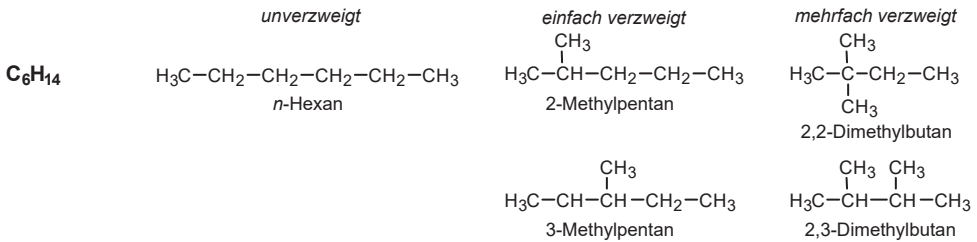
Butan (*n*-Butan) und Methylpropan (Isobutan) bezeichnet man als *Konstitutionsisomere* (*Isomere* von griech. *isos* = ähnlich, gleich und *méros* = Teil). Konstitutionsisomere (engl. *skeletal isomers*) besitzen dieselbe Summenformel, unterscheiden sich jedoch durch ihr Kohlenstoff-Skelett, ihre Atomanordnung, Konnektivität oder *Konstitution*. Im Methylpropan ist das Kohlenstoff-Skelett *verzweigt*, im Gegensatz zur *unverzweigten* Kette des Butans.

Konstitutionsisomere zeigen verschiedene physikalische Eigenschaften (Schmelz- und Siedepunkte, Brechungsindizes, Spektren, Kap. 82-86). So siedet unter Normaldruck (1011 mbar) das Butan mit seinen unverzweigt kettenförmigen Molekülen bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, das verzweigte, kompaktere Isobutan (Abb. 6.1) mit seinen mehr kugelförmigen Molekülen deutlich tiefer bei $-12\text{ }^\circ\text{C}$ infolge schwächerer zwischenmolekularer Anziehungskräfte. Diese VAN DER WAALS-Kräfte sind elektrostatische Wechselwirkungen permanenter oder durch Schwingungen der Atome temporär induzierter Dipole in den Molekülen. Aufgrund ihrer individuellen Siedepunkte können Konstitutionsisomere durch Destillation getrennt werden.

Für die Summenformel C_5H_{12} lassen sich bereits drei Konstitutionsisomere formulieren, das unverzweigte *n*-Pentan sowie die verzweigten Isomeren Methylbutan (Isopentan) und Dimethylpropan (Neopentan).

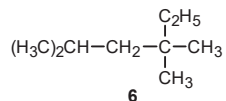
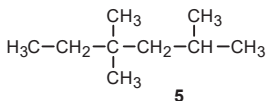
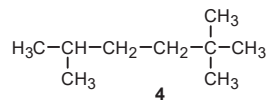
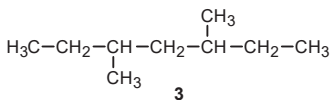
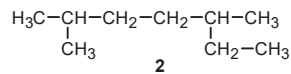
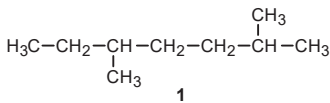


Die Anzahl möglicher Konstitutionsisomere steigt also mit der Zahl der C-Atome. Für Hexan C_6H_{14} gibt es fünf, für Decan $C_{10}H_{22}$ bereits 75 und für Tridecan $C_{30}H_{62}$ schon über vier Millionen Konstitutionsisomere.



Kapitel 6 beantwortet folgende Fragen:

- (6.1) Was versteht man unter Konstitution?
 (6.2) Welche Konstitutionsisomere existieren für (a) Butan, (b) Pentan und (c) Hexan?
 (6.3) Durch welche physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich Konstitutionsisomere?
 (6.4) Auf welcher dieser Eigenschaften beruht eine Möglichkeit zur Trennung und Reinigung von Konstitutionsisomeren?
 (6.5) Zeichnen Sie Konstitutionsisomere des Heptans mit (a) einer Methyl-Verzweigung, (b) zwei Methyl-Verzweigungen.
 (6.6) Welche der folgenden vier Alkane (1-6) sind Konstitutionsisomere, welche sind identische Verbindungen?



7 Grundregeln der Nomenklatur

7.1 IUPAC-Regeln

Die Nomenklatur organischer Verbindungen richtet sich nach den durch IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) festgesetzten Regeln. Dabei orientieren sich die Bezeichnungen der ersten vier Alkane teilweise an ihrer natürlichen Herkunft. So wird die Bezeichnung *Butan* für den Kohlenwasserstoff C_4H_{10} von der *Buttersäure* $C_4H_8O_2$ aus ranziger Butter abgeleitet. Die Bezeichnungen höherer Alkane enthalten die Anzahl der C-Atome in der *griechischen Vorsilbe* (z.B. *penta-* für C_5 , *hexa-* für C_6 , *hepta-* für C_7) und die *Endung an* für die *Alkane*. Die Endungen *en* und *in* stehen für *Alkene* mit einer *CC-Doppel-* und *Alkine* mit einer *CC-Dreifachbindung* in der Kohlenstoff-Kette (Tab. 7.1, Kapitel 14.1, 19.1).

Die Bezeichnungen verzweigter Alkane ergeben sich aus den Namen der unverzweigten Alkane (Tab. 6.1, 7.1), wie es am Beispiel des durch zwei Molekülschreibweisen (Kap. 8) formulierbaren Kohlenwasserstoffs erläutert wird:

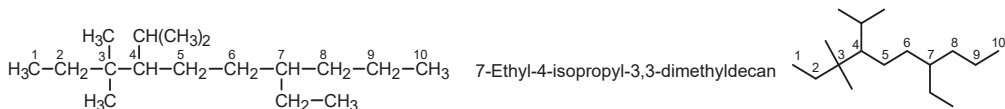


Hierzu gelten nach IUPAC folgende Regeln:

- Die längstmögliche Kette bildet das *Stammskelett*. Im Beispiel ist das *Decan*.
- C-Atome, von denen Verzweigungen ausgehen, erhalten die *kleinstmöglichen Positionsbezeichnungen*, im Beispiel 3,4,7- und nicht 4,7,8- (vom rechten Kettenende aus gezählt).



- Alkyl-Gruppen werden nach Tab. 7.1 und 7.2 benannt und ihre Positionen in der Kohlenstoff-Kette durch Positionsziffer-Präfixe lokalisiert, z.B. *7-Ethyl-*.
- Bezeichnungen der Substituenten werden *alphabetisch* gereiht, z.B. *7-Ethyl->4-isopropyl->3-methyl-*.
- Zwei, drei, vier identische Substituenten werden durch die Vorsilben *di-*, *tri-*, *tetra-* gekennzeichnet. Im Beispiel steht *3,3-Dimethyl-* für zwei CH_3 -Gruppen in Position 3 der Kette.
- Verzweigte Alkyl-Gruppen werden gemäß Tab. 7.2 benannt.
- Die korrekte Bezeichnung ist somit *7-Ethyl-4-isopropyl-3,3-dimethyldecan*.



Diesen Regeln folgen die Bezeichnungen der verzweigten Konstitutionsisomeren des Pentans und Hexans in Kap. 6.2.

Die Methyl-Gruppe und andere Alkyl-Gruppen, die im Stammskelett verzweigter Alkane formal die H-Atome ersetzen (*substituieren*), nennt man auch *Substituenten*. Ihre Bezeichnung richtet sich nach Tab. 7.1.

7.2 Verzweigte Alkyl-Gruppen

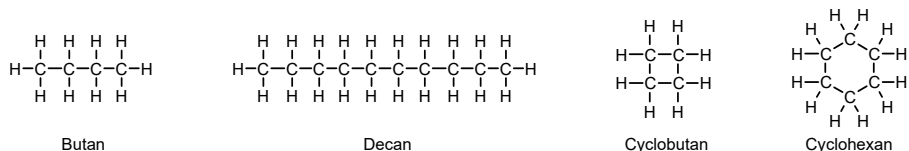
Häufig auftretende, verzweigte Alkyl-Gruppen werden nach Tab. 7.2 benannt. Bei der alphabetischen Substituentenfolge dieser verzweigten Alkyl-Gruppen finden durch Bindestriche getrennte Präfixe (*sec-*, *tert-* = *t-*) keine Beachtung; *t-* und *sec-*Butyl werden unter B eingeordnet.

8 Molekülschreibweisen

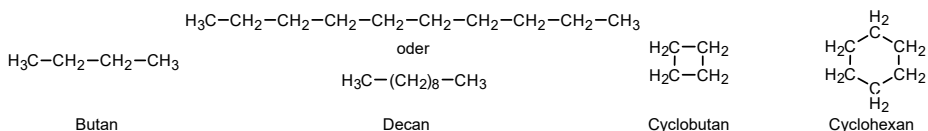
8.1 Valenzstrichformeln

Zur Beschreibung organischer Moleküle eignen sich verschiedene Formeln und Projektionen, je nachdem, ob auf Kürze, Übersichtlichkeit, Elektronenkonfiguration oder räumlichen Bau Wert gelegt wird.

Die *Struktur-* oder *Valenzstrichformel* präsentiert die vollständige Konstitution (Atomverknüpfungen) einschließlich aller kovalenten Bindungen des Moleküls:

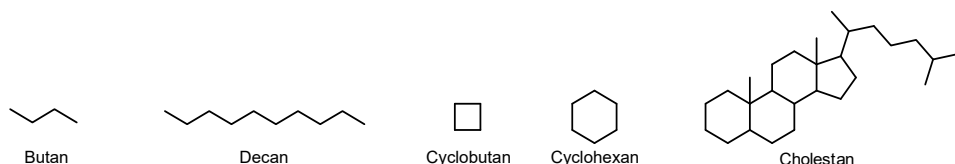


Weglassen der CH-Bindungen führt zur *komprimierten Valenzstrichformel*, die nur CC-Bindungen darstellt.



8.2 Skelettformeln

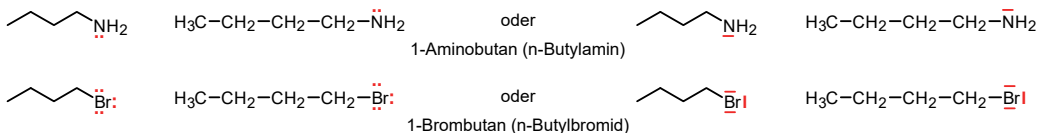
Die Streichung aller H-Atome vereinfacht weiter zur zeitsparenden, übersichtlichen *Skelettformel*, in der jede Ecke eine Methylene-Gruppe ($-\text{CH}_2-$) und jedes Ende eine Methyl-Gruppe ($-\text{CH}_3$) darstellt. Die Skelettformel bewährt sich zur Formulierung großer Moleküle wie Cholestan, das Kohlenwasserstoff-Grundskelett des Cholesterols (Kap. 77.2).



Komprimierte Valenzstrich- und Skelettformeln eignen sich zum Schreiben von Reaktionsgleichungen.

8.3 LEWIS-Formeln

Die Präsenz *nichtbindender Elektronenpaare* an Heteroatomen oder funktionellen Gruppen erklärt häufig die Reaktivität der betreffenden Verbindungen. Nichtbindende Elektronenpaare werden in den *LEWIS-Formeln* durch nichtbindende Striche (ein Strich pro Elektronenpaar) oder Doppelpunkte (ein Punkt pro Elektron) an den Heteroatomen unter Beachtung der Oktettregel dargestellt.



Bei der Formulierung von Reaktionsgleichungen eignen sich die LEWIS-Formeln zur Erläuterung der Herkunft von Bindungen und Lokalisierung nichtbindender Elektronenpaare. Bei der nucleophilen Substitution von 1-Bromobutan durch das Hydroxid-Anion (Natriumhydroxid) greift z.B. ein Elektronenpaar des Hydroxid-Anions am bromierten C-Atom des 1-

Brombutans an und stellt das Bindungselektronenpaar der neu geknüpften Bindung bereit. *Dabei beschreibt der Pfeil die Richtung der Elektronenbewegung*: Er richtet sich konventionsgemäß vom Elektronenpaar-Donor (Hydroxid-Anion als Nucleophil, Kap. 11.5) zum Elektronenpaar-Akzeptor (bromiertes C-Atom, Elektrophil, Kap. 11.5):



8.4 Projektionsformeln

8.4.1 FISCHER-Projektion

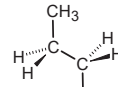
Zur räumlichen Darstellung der tetraedrischen Geometrie eines tetravalenten C-Atoms eignen sich die *FISCHER-Projektion* oder noch besser die *Keilstrich-Projektion*. In der *FISCHER-Projektion* stehen horizontale Bindungen nach vorne, vertikale nach hinten. In der *Keilstrich-Projektion* liegen durchgezogene Bindungen auf der Zeichenebene (Papierebene); Keilstrich-Bindungen ragen aus dieser Ebene heraus, gestrichelte Bindungen stehen dahinter.

FISCHER-Projektion



Methan

Keilstrich-Projektionen

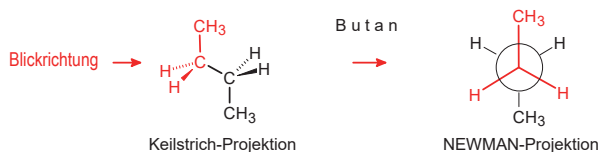


Butan

Lage der Bindung: — : in , — : vor , : hinter der Zeichenebene

8.4.2 NEWMAN-Projektion

Schließlich bewährt sich die *NEWMAN-Projektion* zur Darstellung der Winkelbeziehungen von Atomen an CC-Einfachbindungen. Dabei blickt man in die Richtung der ausgewählten CC-Einfachbindung so, dass das vorne stehende C-Atom das dahinter liegende verdeckt. Ein Kreis symbolisiert diese beiden Kohlenstoff-Atome und ihre CC-Einfachbindung. Die weiteren, vom vorderen C-Atom als Kreismittelpunkt ausgehenden drei Bindungen schließen in der *Projektion* Winkel von 120° ein; der *reale* Tetraederwinkel beträgt $109^\circ 28'$. Die drei Bindungen des hinteren C-Atoms werden von der Kreislinie aus gezeichnet. In der Projektion schließen sie ebenfalls Winkel von 120° ein. Aus der Keilstrich-Projektionsformel des Butans ergibt sich auf diese Weise die *NEWMAN-Projektion* der mittleren CC-Bindung. Darin schließen die (*auf Lücke stehenden*) Substituenten des vorderen und hinteren Tetraeders Verdillungs- oder *Interplanarwinkel* von 60° (z.B. CH_3 und H) bzw. 180° ein (z.B. die beiden CH_3 -Gruppen).



Kapitel 8 beantwortet folgende Fragen:

- (8.1) Zeichnen Sie Skelettforneln für Cyclopropan, Cyclopentan, Cycloheptan und Cyclooctan.
- (8.2) Welche komprimierte Valenzstrich- und welche Skelettfornel gibt es für 2,6,10-Trimethyldodecan?
- (8.3) Zeichnen Sie Valenzstrich- und Skelettforneln des 3-Methylhexans und beziffern Sie die längste C-Kette.
- (8.4) Zeichnen Sie eine Keilstrich-Projektionsformel des C-Atoms in Position 3 (C-3) von 3-Methylhexan.
- (8.5) Formulieren Sie mit Hilfe von LEWIS-Formeln die Reaktion des 1-Brombutans mit Natriumhydroxid und deuten Sie graphisch an, woher das Elektronenpaar der CO-Einfachbindung im Produkt 1-Butanol stammt.
- (8.6) Zeichnen Sie NEWMAN-Projektionsformeln der mittleren Bindung des Hexans mit gestaffelt stehenden Ethyl-Gruppen.

9 Konformation

9.1 Konformation, Konformere

CC-Einfachbindungen von Alkanen sind *frei drehbar*. Für alle durch Drehung um Einfachbindungen realisierbaren Atom- anordnungen (Rotationszustände) steht der Sammelbegriff *Konformation*; eine der möglichen Anordnungen bezeichnet man als *Konformer*.

Zur zeichnerischen Darstellung von Konformeren bewährt sich die NEWMAN-Projektion (Kap. 8.4.2), bei der man vom vorderen Tetraeder aus auf die CC-Einfachbindung blickt. Ein Kohlenwasserstoff wie Butan ($R = \text{CH}_3$ in den nachfolgenden Formeln) kann beliebig viele Konformationen einnehmen. Hierbei unterscheiden sich Konformere, bei denen die H-Atome und Substituenten (Methyl-Gruppen) *ekliptisch* oder *verdeckt* bzw. *gestaffelt* oder *auf Lücke* angeordnet sind:



Konformere mit gestaffelt angeordneten Gruppen besetzen einen niedrigeren Energiezustand und sind daher stabiler als Konformere mit ekliptisch stehenden, sich gegenseitig abstoßenden Substituenten (Abb. 9.1).

9.2 Energieinhalte und Nomenklatur von Konformeren

Abb. 9.1 zeigt das "Durchdrehen" um eine CC-Einfachbindung sowie die relativen Energieinhalte der Konformeren in Abhängigkeit vom Interplanarwinkel (Verdrillungswinkel).

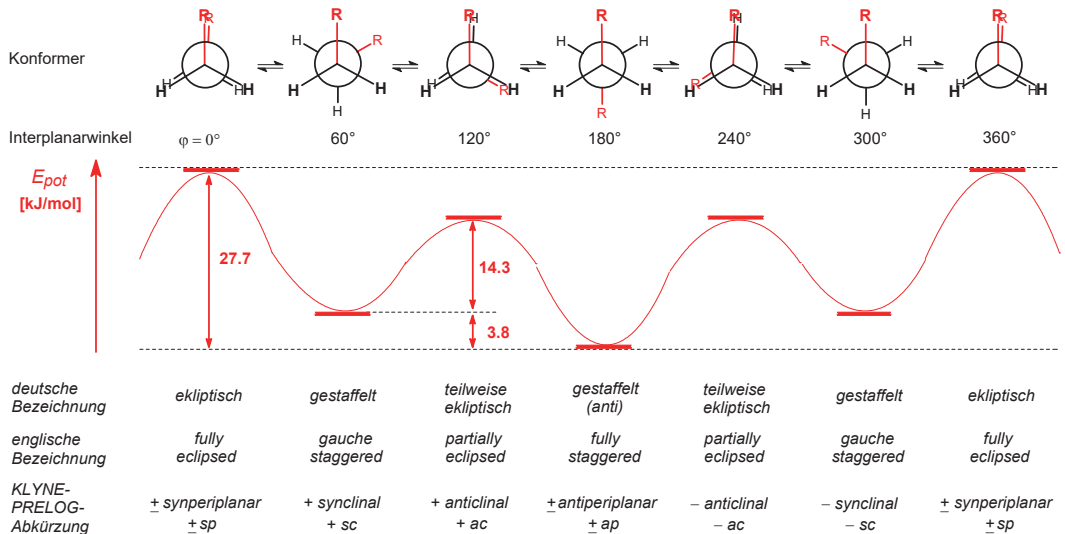


Abb. 9.1. Drehung um die C-2–C-3-Bindung des Butans ($R = \text{CH}_3$): Potentielle Energie und Bezeichnung der Konformeren