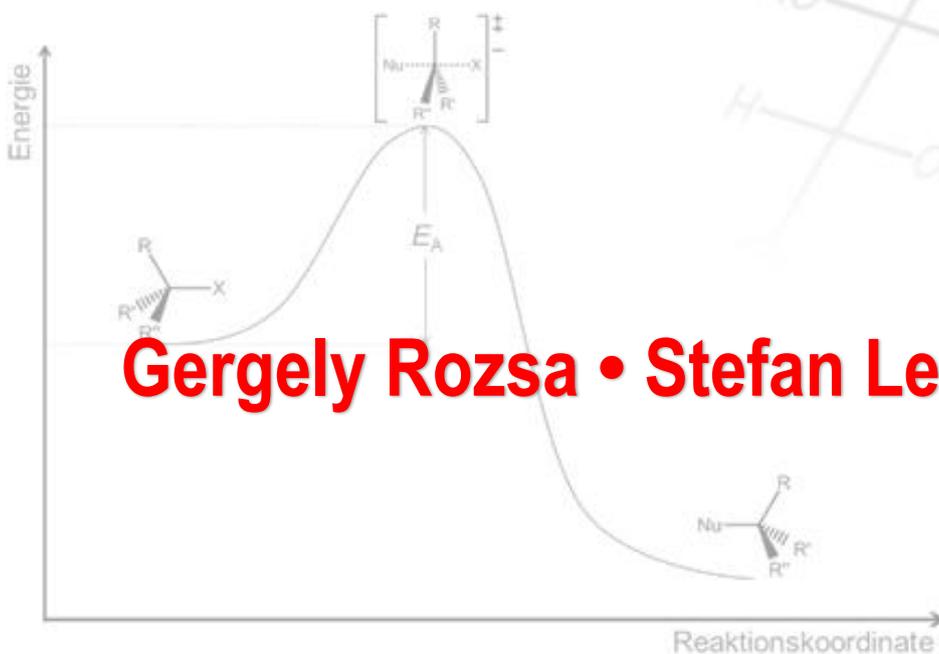


Organische Chemie

- Einführung -



Gergely Rozsa • Stefan Lebernegg



Was Du bereits wissen solltest...

Viele Menschen verbinden damit zunächst einen der Grundstoffe in Bier, Wein und anderen Spirituosen, aber Alkohol, vor allem der Speisealkohol, ist ein winziger Ausschnitt aus einem Großen und Ganzen, das sogar unser Leben aufbaut und bestimmt. Um diese faszinierende Welt der organischen Chemie besser verstehen zu können, sind Vorkenntnisse zu folgenden Themenbereichen hilfreich:

- Atombau – Periodensystem der Elemente (PSE) – chemische Verbindungen
- Säure-Base-Reaktionen – Protolyse – pH-Wert
- Redox-Reaktionen – Elektronenübergänge - Oxidationsstufen

Darüber hinaus sind auch physikalische Kenntnisse, insbesondere in Optik, durchaus von Vorteil.

Was machen wir? Wie gehen wir vor?

Wir werden uns der organischen Chemie nähern und in diesen Teilbereich der Chemie eintauchen, indem wir uns in folgenden Kapiteln mit den Definitionen und Eigenheiten vertraut machen:

- Organische Chemie – Chemie der Kohlenwasserstoffe Seite 3
- Der einfachste Kohlenwasserstoff – Methan CH_4 Seite 4
- Homologe Reihe der Alkane Seite 6
- Ungesättigte Kohlenwasserstoffe – Alkene Seite 11
- Dreifachbindung in Kohlenwasserstoffen – Alkine Seite 14
- Aromatische Kohlenwasserstoffe – Benzol Seite 16
- Organische Molekülreste Seite 19
- Heteroatome in Kohlenwasserstoffen – Sauerstoff Seite 21
- Heteroatome in Kohlenwasserstoffen – Stickstoff Seite 27
- Heteroatome in Kohlenwasserstoffen – Halogene, Phosphor, Stickstoff Seite 28
- Organische Moleküle auf einen Blick Seite 30
- Bild und Spiegelbild – Chiralität Seite 31
- Besondere organische Moleküle – Aminosäuren Seite 37
- Besondere organische Moleküle – Kohlenhydrate Seite 41
- Besondere organische Moleküle – Fettsäuren, Fette und Öle Seite 49
- Reaktionsmechanismen Seite 52

Zum Schluss werden einige Vorschläge zu weiterführenden Lehrbüchern für Schule und Studium gegeben.

Organische Chemie – Chemie der Kohlenwasserstoffe

Bereits in der Frühzeit verwendeten Menschen organische Naturstoffe, wie Farbstoffe oder Öle als Duftstoffe. Doch erst im 18. Jahrhundert setzte die Erforschung solcher organischen Verbindungen im Wesentlichen ein. Dabei wurde zwischen Mineralien, die heute hauptsächlich der **Anorganischen Chemie** (kurz: **AC**) zugesprochen werden, und Stoffen aus dem Tier- und Pflanzenreich unterschieden. Anders ausgedrückt beschäftigte sich die Anorganik in dieser Zeit mit der unbelebten Natur, während sich die **Organische Chemie** (kurz: **OC**) der belebten Natur widmete. Durch die Isolierung vieler organischer Reinstoffe stellte sich bald heraus, dass diese in ihrem Aufbau aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen eine gemeinsame Wurzel haben. Aufgrund der hierauf aufbauenden Erkenntnisse jahrhundertelanger Forschung gilt heute schließlich: Organische Chemie ist die Chemie von sogenannten **Kohlenwasserstoffen** und ihren **Derivaten**, das heißt, ähnlichen oder verwandten Verbindungen. Diese stellen die Grundbausteine von Molekülen dar, die in der Lage sind – wie wir in späteren Kapiteln dieses Skripts sehen werden – hoch komplex strukturierte Molekülgefüge auszubilden und damit Funktionen in der uns vertrauten Biosphäre zu übernehmen. Neben biologisch relevanten Stoffen sind auch künstlich erzeugte Polymere, die wir im Allgemeinen als „Plastik“ bezeichnen, ein Resultat der Organik. Die Kohlenwasserstoffe hierfür stammen hauptsächlich aus Erdöl. Das Element Kohlenstoff selbst steht in der vierten (Haupt-) Gruppe des Periodensystems der Elemente und besitzt damit vier Valenzelektronen, die für chemische Reaktionen erforderlich sind. Neben Wasserstoff spielen auch Halogene, Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel und teilweise das Halbmetall Silicium in organischen Verbindungen eine wichtige Rolle, siehe *Abbildung 1*.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Xe
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Kr
6	Cs	Ba	*)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**)	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

*) La - Lu
**) Ac - Lr

Abbildung 1: Periodensystem der Elemente (PSE). Gelb markiert sind Elemente, die häufig in organischen Verbindungen vertreten sind. Neben den markierten Elementen findet auch das Halbmetall Silicium in organischen Molekülen Anwendung.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere mit den Elementen Fluor und Chlor, sogenannte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (**FCKW**) sind als Kälte- und Lösemittel wegen ihrer schädlichen Wirkung am Ozon der Stratosphäre („Ozonloch“) mittlerweile weitestgehend verboten. Dagegen ist der Einsatz teilhalogenerter Kohlenwasserstoffe, zu denen auch das Lösemittel und Narkotikum Chloroform CHCl_3 gehört, nach wie vor zulässig. Mit seinen vier Valenzelektronen wird das Kohlenstoffatom auch „**vierbindig**“ genannt, es kann also vier Wasserstoffatome gleichzeitig binden. Das so zusammengesetzte einfachste Kohlenwasserstoffmolekül mit der Summenformel CH_4 heißt Methan.

Der einfachste Kohlenwasserstoff – Methan CH_4

Methan ist ein Gas, dessen Freisetzung in die Umwelt besonders für die als „Treibhauseffekt“ betitelte Erwärmung der Erdoberfläche verantwortlich gemacht wird. Aus spektroskopischen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass das CH_4 -Molekül vier gleichlange Bindungen zwischen dem Kohlenstoffatom und den vier Wasserstoffatomen aufweist. Aufgrund der geringen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff von 0,35 nach der Skala von L. PAULING sind die vier Bindungen als kovalent mit wenig Polarisierung anzusehen. Dennoch kommt es zwischen den leicht positiv teilgeladenen H-Atomen zu einer Abstoßung, sodass diese versuchen sich möglichst effizient aus dem Weg zu gehen. Dabei können sie sich bezüglich des Kohlenstoffatoms als Zentralatom im Mittelpunkt solange auf der Oberfläche einer imaginären Kugel bewegen, bis alle den gleichen Abstand zueinander eingenommen haben. Die Gestalt des Methan-Moleküls, die sich hierdurch ergibt, ist ein **Tetraeder**, wie in *Abbildung 2* gezeigt.

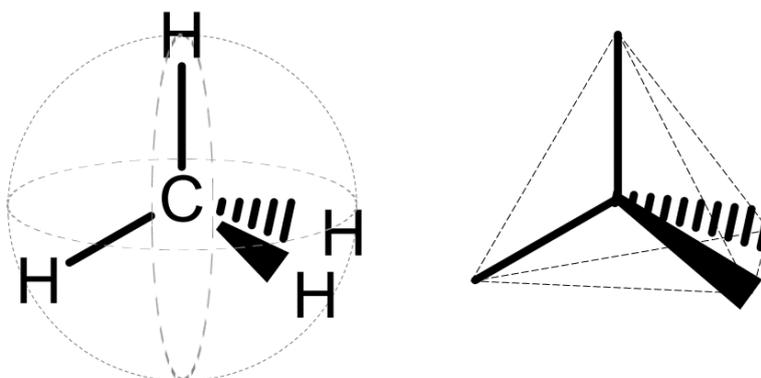


Abbildung 2: **Bild links:** Lewis-Strukturformel eines Methanmoleküls. Die zugehörige Summenformel lautet: CH_4 . **Bild rechts:** Nach dem VSEPR-Modell, der Abstoßung von Valenzelektronenpaaren und der daraus resultierenden gleichmäßigen Verteilung von Bindungspartnern bezüglich eines Zentralatoms im Raum erhält man für die Struktur des Methanmoleküls ein Tetraeder.

Ein Tetraeder ist mathematisch gesehen ein Körper, genauer gesagt eine Pyramide, deren Seitenflächen aus gleichseitigen Dreiecken bestehen. Solche Pyramiden mit dreieckigen Seitenflächen werden allgemein unter dem Sammelbegriff „Deltaeder“ zusammengefasst. Ein weiteres Beispiel ist das Oktaeder, nicht aber der Würfel. Wie aber kommen die gleich langen Bindungsabstände im CH_4 -Molekül zustande? Wir schauen uns hierfür die Valenzorbitale des Kohlen-

stoffatoms genauer an. Die kernfernsten Orbitale im C-Atom sind das kugelförmige 2s-Orbital und die energetisch höherliegenden drei in die drei Raumrichtungen weisenden 2p-Orbitale $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$. Die p-Orbitale sind energetisch **entartet**, das heißt, alle drei sind energetisch gleichwertig. Da diese vier Valenzorbitale ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) zwei unterschiedliche Energie-niveaus besitzen [$E(2s) < E(2p)$], würden nur drei gleiche Bindungsabstände für das Methanmolekül abgeleitet werden können. Wie kommt es also zu den vier gleichen Bindungen? Sie entstehen durch eine Linearkombination aus dem 2s-Orbital und den drei 2p-Orbitalen. Damit ist eine Mischung der Orbitale gemeint, die als **Hybridisierung** bezeichnet wird. Das Ergebnis sind vier entartete **Hybridorbitale**, die jeweils mit einem Elektron besetzt sind. So kann das Kohlenstoffatom nun mit vier H-Atomen vier gleiche Bindungen ausbilden. Einen Überblick über die energetische Auftragung der Valenzorbitale 2s und 2p sowie über die Entartung durch Hybridisierung gibt *Abbildung 3*.

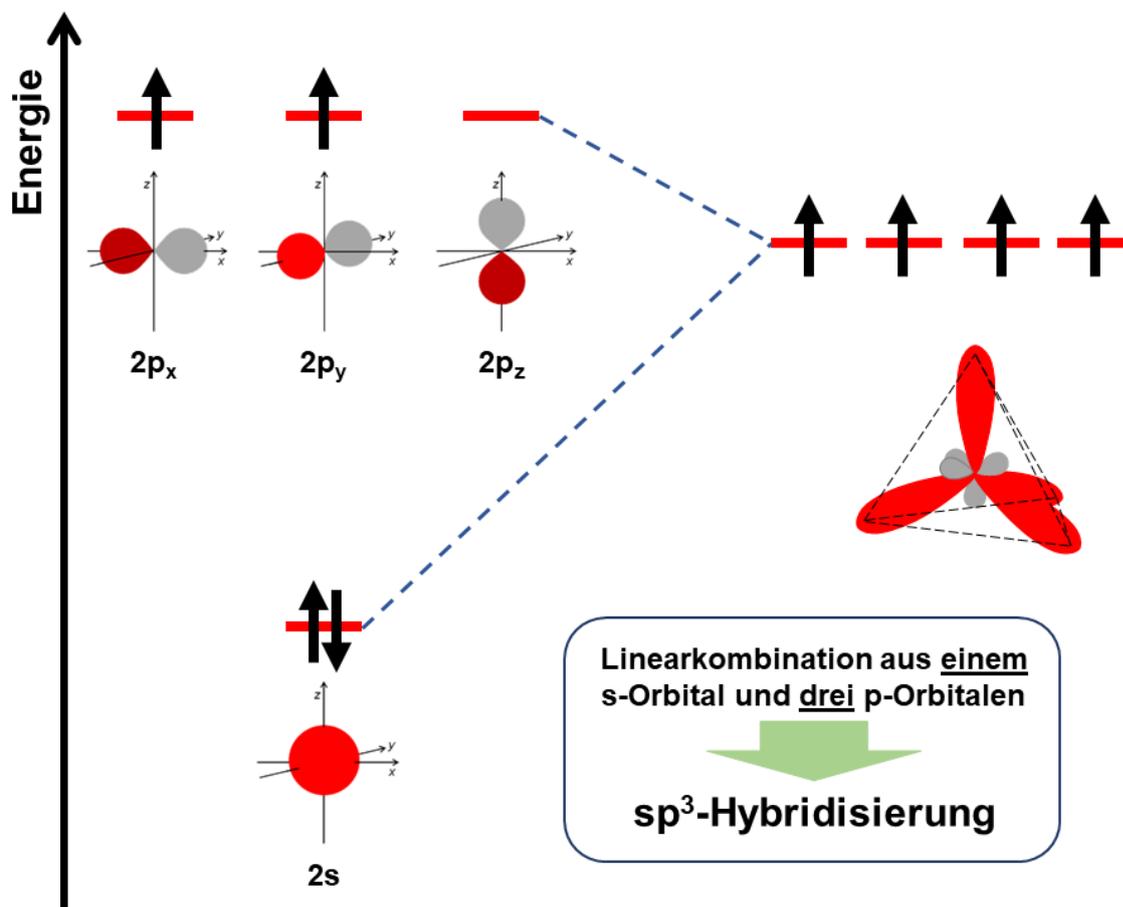


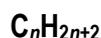
Abbildung 3: Überblick über die energetische Auftragung der Valenzorbitale im Kohlenstoffatom und die Entartung durch Hybridisierung.

Die Linearkombination von einem s-Orbital und drei p-Orbitalen heißt allgemein **sp^3 -Hybridisierung**. Orbitale sind ein mathematisches Konstrukt und geben eine räumliche Vorstellung, wo sich Elektronen eines Atoms oder von Molekülen aufhalten können. Basierend auf dem Wellencharakter von Elektronen können Orbitale näherungsweise auch mit stehenden Wellen verglichen werden, die eine Abfolge von „Wellenberg“ und „Wellentälern“ sind. Diese liefern für die Orbitale zwei verschiedene Vorzeichen, die grafisch auch in Farben (in *Abbildung 3*: rot und grau) gekennzeichnet werden. Ähnlich wie mehrere Wellenberge sich zu höheren Wellenbergen addieren und Überlagerung von Wellenbergen mit Wellentälern

zu einer Auslöschung führt, lassen sich auch gleichfarbige und anders farbige Orbitale und Orbitallappen (bei p-Orbitalen) miteinander verknüpfen. So verursacht die Beimischung von 25% des roten 2s-Orbitals zum grauen Lappen eines 2p-Orbitals zu einer starken Verminderung des p-Charakters, während sich der rote Orbitallappen durch die Addition von rotem s-Orbitalanteil deutlich vergrößert. Die vier energetisch entarteten Hybridorbitale erinnern in ihrem Aussehen an vier unsymmetrische Hanteln, deren rote Orbitallappen dominieren. Diese sind aufgrund der Abstoßung der Elektronen untereinander auf die Ecken eines Tetraeders gerichtet, analog zur Abstoßung der H-Atome. Die gleichmäßige räumliche Ausrichtung von Bindungen durch die elektrostatische Abstoßung von Valenzelektronen und Valenzelektronenpaaren ist auf das **VSEPR-Modell** zurückzuführen (engl.: *valence shell electron pair repulsion*, dt.: *Valenzschalenelektronenpaarabstoßung*). Gemäß dieser Theorie hat ein Molekül mit einem Zentralatom, wie das Kohlenstoffatom in CH₄ und fünf Bindungspartnern eine trigonale-bipyramidale Struktur (Bsp.: PF₅) und bei sechs Bindungspartnern eine oktaedrische Gestalt (Bsp.: SF₆). Die VSEPR-Theorie hat aber auch Grenzen, zumal die Molekülstruktur gerade bei freien Elektronenpaaren nicht immer korrekt abgeleitet werden kann.

Homologe Reihe der Alkane

Tauscht man im Methan H₃C—H ein H-Atom gegen ein weiteres Kohlenstoffatom aus, an dem wiederum drei Wasserstoffatome gebunden sind, so gelangt man zu H₃C—CH₃, das den Namen Ethan trägt. Eine weitere Wiederholung führt zu Propan H₃C—CH₂—CH₃. Auf diese Weise lassen sich längere über die Kohlenstoffatome verknüpfte C—C-Kohlenwasserstoffketten entwickeln, die zur sogenannten **homologen Reihe der Alkane** gehören. Kohlenwasserstoffmoleküle, bei denen die C-Atome ausschließlich über Einfachbindungen miteinander verbunden sind, heißen **Alkane** und gehören zu den sogenannten **gesättigten Kohlenwasserstoffen**. *Abbildung 4* gibt einen Überblick über die verschiedenen Kettenlängen, ihre Benennung und die zugehörigen Summenformeln. Dabei wird ersichtlich, dass bei einer Anzahl n an Kohlenstoffatomen einer Kette gleichzeitig $2 \cdot n + 2$ Wasserstoffatome gebunden sind. Folglich gilt für Alkane die allgemeine Summenformel:



Die Nomenklatur (Namensgebung) bezieht sich, abgesehen von den ersten vier Homologen Methan, Ethan, Propan und Butan, auf die Zahl der beteiligten C-Atome, die griechisch mit *pent(a)*, *hex(a)*, *hept(a)*, *oct(a)*, usw. ausgedrückt werden. Die Silbe „-an“ am Ende des Namens unterstreicht nochmal, dass es sich bei der angesprochenen Verbindung um einen Alkan handelt.

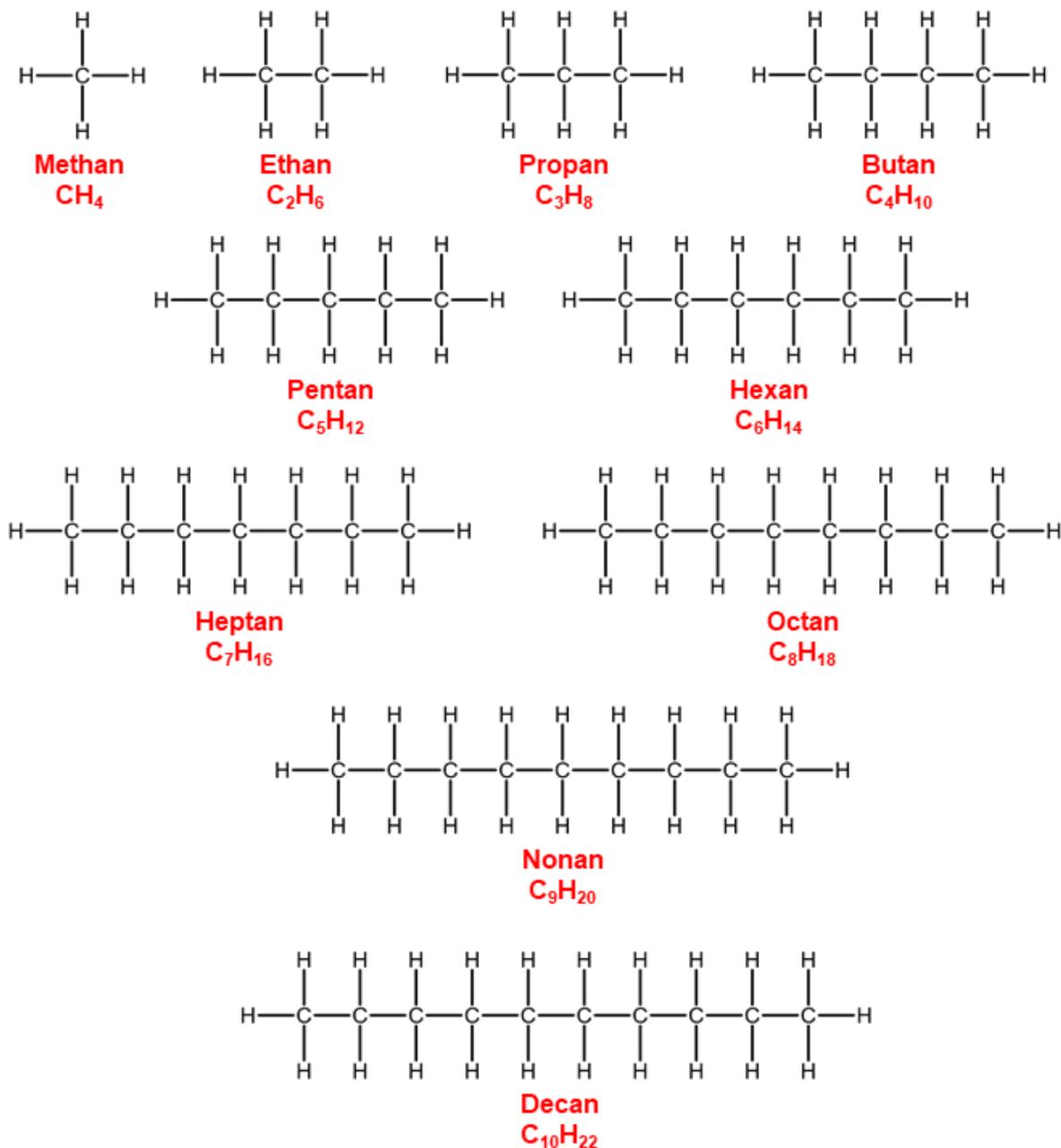


Abbildung 4: Homologe Reihe der Alkane. Dargestellt sind die Strukturformeln unter Angabe der entsprechenden Summenformeln.

Aus [Abbildung 4](#) wird auch klar, dass bei zunehmender Größe des Moleküls auch die Schreibweise ausgesprochen mühsam werden kann. Vor diesem Hintergrund haben sich verschiedene Methoden in der Chemie generell eingebürgert, wie Lewis-Formeln von Kohlenwasserstoffen vereinfacht werden können, ohne dass es dabei zu Missverständnissen kommt. Eine Übersicht hierzu ist in [Abbildung 5](#) veranschaulicht.

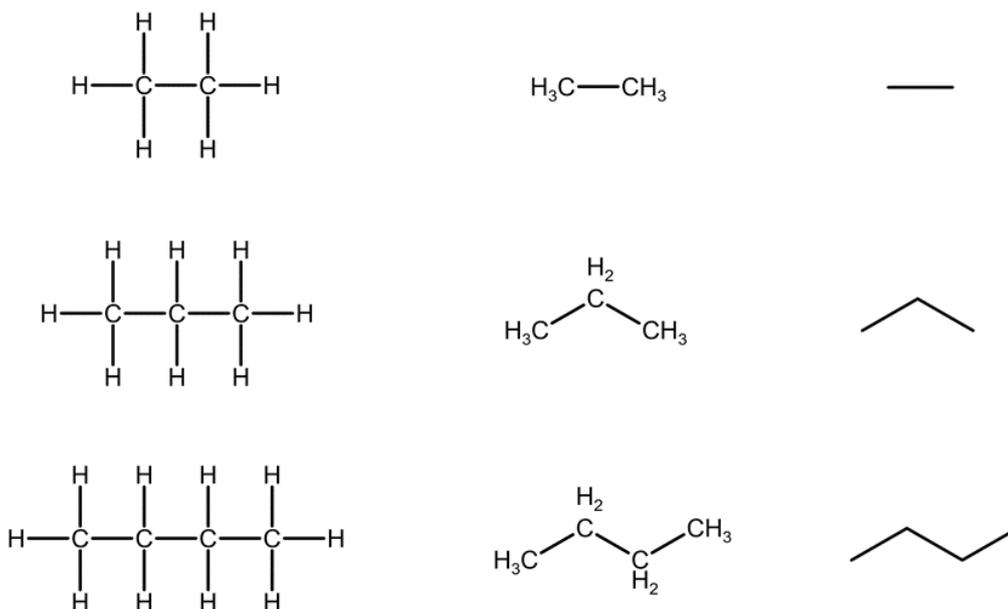


Abbildung 5: Schreibweisen von Strukturformeln von Kohlenwasserstoffmolekülen. **Links:** Lewis-Formeln unter Angabe aller beteiligten Elemente. **Mitte:** Abgewandelte Lewis-Formeln und Weglassen der C—H-Bindungen und Kennzeichnung der tetraedrischen Struktur einer CX_4 -Einheit durch Winkelung der Bindungsstriche. **Rechts:** Vereinfachte und verbreitete Schreibweise in der Organischen Chemie, bei der lediglich die C—C-Bindungen berücksichtigt werden. Das Ende eines Bindungsstrichs entspricht einem „ H_3C —“, eine Spitze der Zick-Zack-Ketten einem „— CH_2 —“.

Es ist üblich, dass Strukturformeln von Kohlenwasserstoffen so trivial wie möglich abgebildet werden. Ein einzelner Strich bedeutet bereits eine Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, an die jeweils drei Wasserstoffatome binden. Das bedeutet, dass ein einfacher Strich bereits das Ethanmolekül repräsentiert. Bei höheren Alkanhomologen wird eine Zick-Zack-förmige Kette gezeichnet, um dem tetraedrischen Aufbau eines vierfach gebundenen Kohlenstoffatoms Rechnung zu tragen, denn die C—C-Ketten mit ihren H-Atomen entsprechen verknüpften Tetraedern. Kettenförmige Alkane heißen auch **aliphatische Alkane**. Ein Kohlenstoffatom am Ende einer solchen Kette wird auch endständig oder **terminal** bezeichnet. Darüber hinaus gelten C-Atome, das nur mit einem weiteren C-Atom verbunden ist, als **primäres Kohlenstoffatom**. Dagegen ist ein von zwei Kohlenstoffatomen gebundenes C-Atom ein **sekundäres**, ein mit drei C-Atomnachbarn ein **tertiäres** und ein mit vier weiteren Kohlenstoffatomen verknüpftes ein **quartäres** C-Atom. Primäre C-Atome sind zugleich terminale, wie in [Abbildung 6](#) zu sehen.

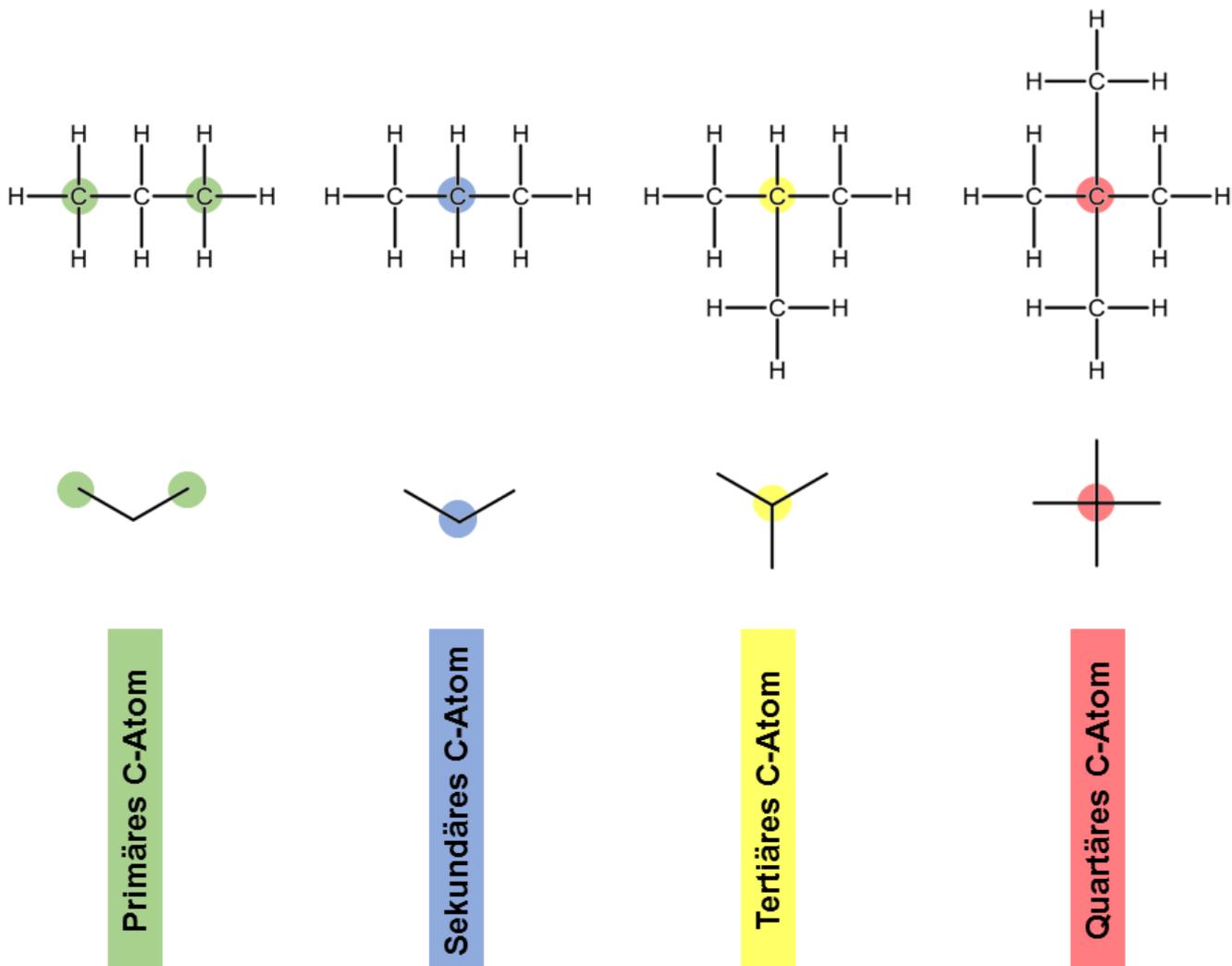


Abbildung 6: Übersicht über primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre C-Atome in Kohlenwasserstoffketten.

Hier wird auch erkennbar, dass tertiäre und quartäre C-Atome dann vorkommen, wenn die Kohlenwasserstoffketten Verzweigungen aufweisen, also Seitenketten besitzen. Diesen widmen wir uns – insbesondere der Nomenklatur wegen – in einem späteren Kapitel. Sind in einem Kohlenwasserstoff ausreichend Kohlenstoffatome vorhanden, so können sie statt einer aliphatischen auch eine zyklische Form einnehmen. Bekannte Vertreter solcher **ringförmigen Kohlenwasserstoffe** sind Cyclohexan und Cyclopentan (*Abbildung 7*), von denen ersteres ein in der organischen Synthese gebräuchliches Lösemittel ist und letzteres als Treibmittel zur Schaumbildung eingesetzt wird. Obwohl ihre Lewis-Strukturformeln in Form gleichmäßiger Fünf- und Sechsecke als planar (eben) angedeutet wird, ist dies unter keinen Umständen so. Gerade Cyclohexan kann räumlich zwei verschiedene Gestaltmöglichkeiten annehmen, die man **Konformationen** nennt.

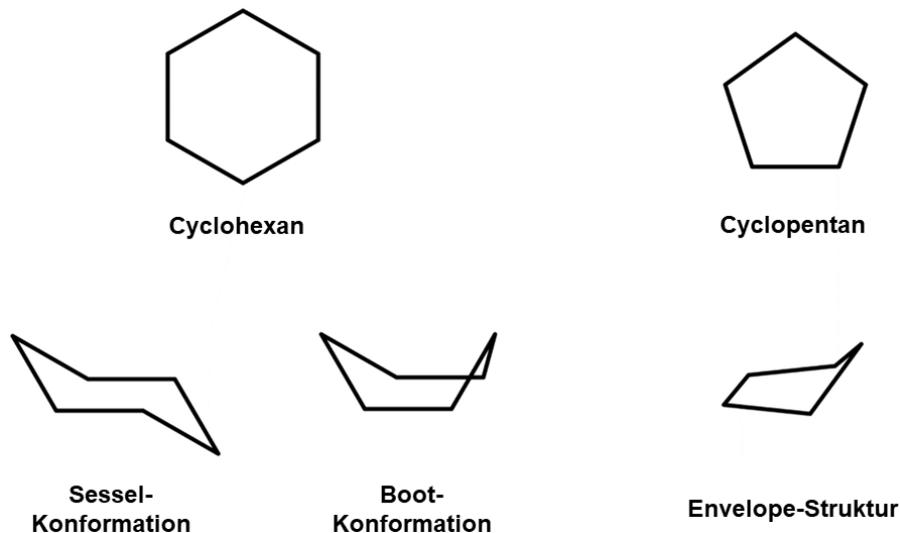


Abbildung 7: Strukturformel von Cyclohexan und Cyclopentan als Beispiele für zyklische Alkane. Entgegen der irreführenden planaren Lewis-Strukturformeln (oben) sind die C-C-Bindungen gewinkelt, wodurch bei Cyclohexan sogar zwei Konformere entstehen.

Doch welche der beiden wird bevorzugt, ist sozusagen die energetisch stabilere? Um diese Frage zu beantworten, empfiehlt es sich die C—C-Einfachbindung zwischen dem C2- und C3-Atom im *n*-Butan näher zu betrachten. Man findet im Wesentlichen zwei Möglichkeiten für Lewis-Formeln, siehe [Abbildung 8](#).

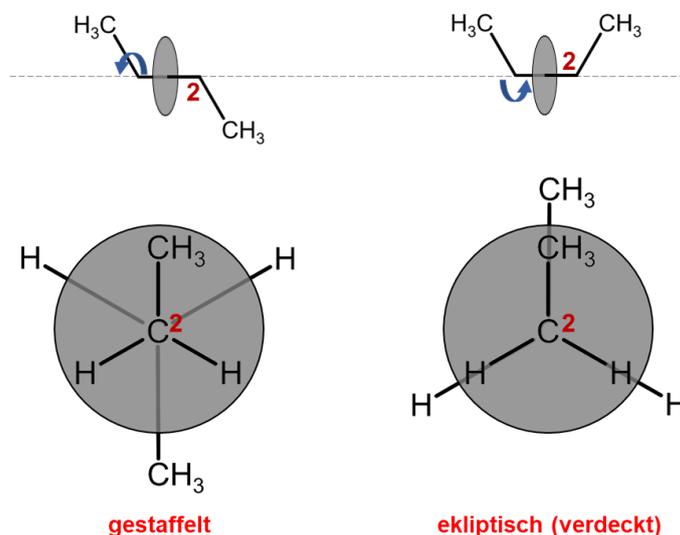


Abbildung 8: Konformere von *n*-Butan C_4H_{10} als Lewis-Formeln und Newman-Projektion.

In der im Bild links gezeichneten Strukturformel liegen die beiden Methylreste $-CH_3$ auf unterschiedlichen Seiten, während in der rechten Lewis-Formel diese auf die gleiche Seite gerichtet sind. Blickt man nun entlang der Achse der C—C-Einfachbindung zwischen dem C2- und C3-Atom, so gelangt man zunächst zur **Newman-Projektion**. In dieser Ansicht können die Bindungspartner am C3-Atom, hier die beiden Wasserstoffatome $-H$ und der Methylrest $-CH_3$,

aufgrund der Einfachbindung zwischen C2 und C3 relativ zu C2 und den an ihm gebundenen Substituenten (—H und —CH₃) verdreht werden. Über diese Rotation zeigen sich auch die beiden in den Lewis-Strukturen beschriebenen Konformere aus einem neuen Blickwinkel. Im ersten Fall zeigen die Bindungspartner am C2- und am C3-Atom in unterschiedliche Richtungen, man spricht von einer **gestaffelten** Orientierung. Dagegen verdecken sich die entsprechenden Substituenten an C2 und C3 analog zur rechten Lewis-Schreibweise in *Abbildung 8*. Diese Anordnung wird als **ekliptisch** bezeichnet. Bei letzterem kommen sich die H-Atome und Methylreste sehr nahe, was neben räumlicher (sterischer) Behinderung auch aufgrund von elektrostatischer Repulsion (Abstoßung) energetisch ungünstig ist. Gleiches Prinzip ist nun auch für das Cyclohexan-Molekül zu berücksichtigen. Die gestaffelte Konformation ist bei der Sesselform wiederzufinden, die ekliptische bei der Wannens- oder Bootkonformation. Folglich wird Cyclohexan vielmehr sesselförmig vorliegen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe – Alkene

Die Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms setzt nicht voraus, dass es immer vier einzelne Bindungspartner haben muss, wie es im einfachsten Alkan, dem Methan, der Fall ist. Nimmt man das nächsthöhere, homologe Molekül Ethan H₃C—CH₃ als Beispiel, so könnte man sicherlich die H-Atome durch andere Atomsorten wie Halogene (F, Cl, Br, I) ersetzen, die im Wesentlichen zu den in der Einleitung erwähnten FCKW führen. Ein Kohlenstoffatom kann aber, statt eines vierten Bindungspartners, zu seinem benachbarten C-Atom neben der Einfachbindung auch eine weitere, zusätzliche Bindung aufbauen, insgesamt also eine **Doppelbindung**. Die hieraus entstehenden Kohlenwasserstoffe heißen **Alkene** und gelten aufgrund der reduzierten Zahl der Bindungspartner am Kohlenstoffatom als **ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen**. Sie lassen sich ebenso wie Alkane in eine homologe Reihe ordnen. Die zugehörige allgemeine Summenformel bei *n* C-Atomen und einer Doppelbindung lautet:



Doch die Lage der Doppelbindung in der Kohlenstoffkette spannt spätestens ab vier C-Atomen eine Vielfalt an Isomeren auf, wie in *Abbildung 9* dargestellt.

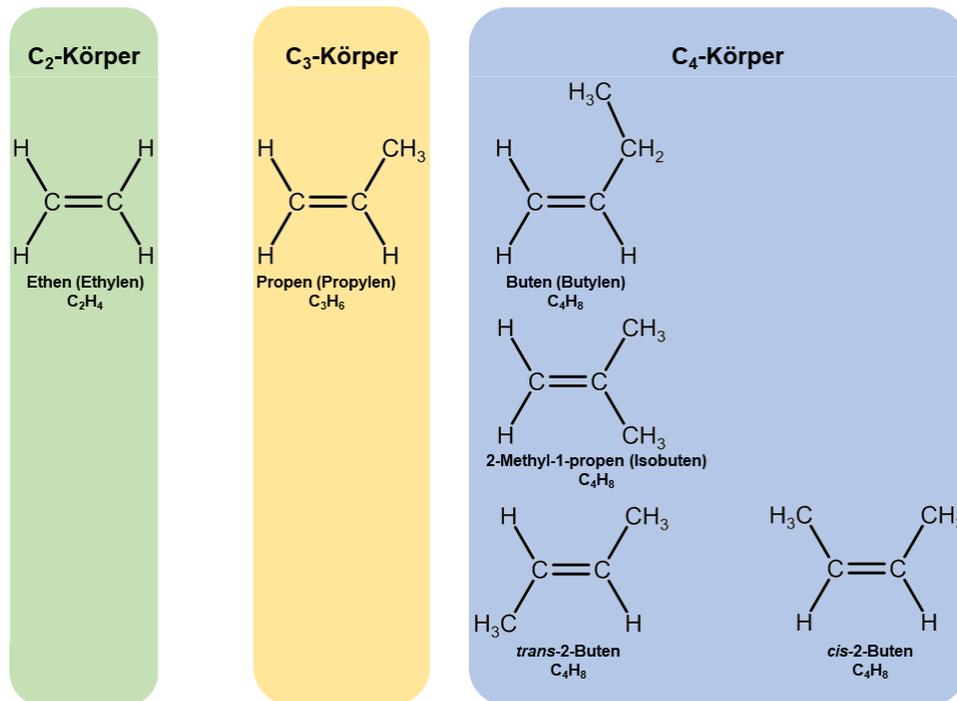


Abbildung 9: Erste Homologe der Reihe der Alkene. Für ein Alken mit vier C-Atomen können bereits mehrere Isomere formuliert werden.

Im Falle des Buten bereits ergeben sich mehrere Möglichkeiten zur Formulierung einer Lewis-Struktur aus vier Kohlenstoffatomen, einer Doppelbindung und acht Wasserstoffatomen. Die trivialste ist zunächst die Formel des *n*-Buten. Danach folgt das *iso*-Buten, das sich lediglich in der Verknüpfung der C-Atome in der Kette vom *n*-Buten unterscheidet, aber die gleiche Summenformel C₄H₈ besitzt. Moleküle mit gleicher Summenformel, aber mit verschiedener Vernetzung der Atome gelten als **Konstitutionsisomere**. Demnach ist *iso*-Buten konstitutionsisomer zu *n*-Buten. Darüber hinaus lässt sich die Doppelbindung zwischen die beiden sekundären C-Atome des *n*-Buten versetzen und man gelangt zu den sogenannten **cis-** und **trans-Isomeren**. Ersteres liegt vor, wenn sich Substituenten wie hier die Methylreste auf gleicher Seite befinden, von einem *trans*-Isomer spricht man, wenn diese auf unterschiedlichen Seiten der Doppelbindung zu finden sind. Um die Lage einer Doppelbindung in einem Kohlenstoffgerüst eindeutig zu charakterisieren, werden die C-Atome nummeriert, wie in *Abbildung 10* zu sehen.

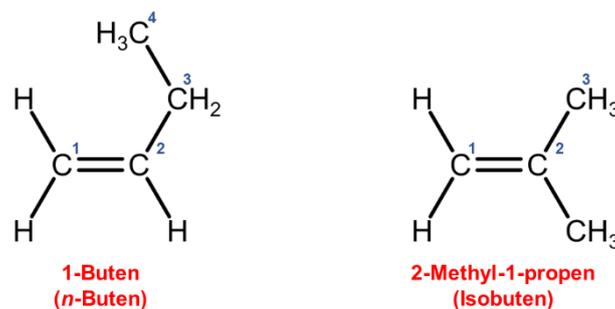


Abbildung 10: Nummerierte Kohlenstoffatome in *n*-Buten und *iso*-Buten. Dabei erhält die Doppelbindung stets die niedrigste Ziffer.

Bei der Nummerierung ist zu beachten, dass bei einem gegebenen Gerüst aus Kohlenstoffatomen zuerst die längste Kette ermittelt wird. Sind Doppelbindungen involviert, müssen diese in der Kette eingebunden sein. Danach werden die C-Atome so nummeriert, dass die Doppelbindung die niedrigste mögliche Ziffer erhält. Im obigen Beispiel entsprechend 1-Buten, wenn die Doppelbindung der unverzweigten C₄-Kette von *n*-Buten terminal, also endständig ist. Für *iso*-Buten kann durch Nummerierungen der alternative Name 2-Methyl-1-propen zugeschrieben werden. Die Nomenklatur mit Zahlen soll eine unmissverständliche Kennzeichnung des Aufbaus bestimmter organischer Moleküle gewährleisten. Sie lässt sich nicht nur bei Doppelbindungen, sondern auch bei verzweigten aliphatischen Alkanen anwenden, wie in *Abbildung 11* gezeigt.

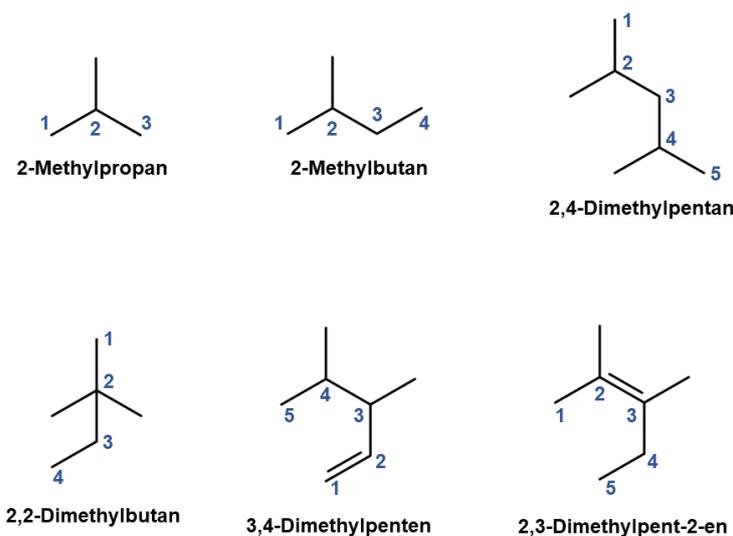


Abbildung 11: Strukturformeln verzweigter Alkane und Alkene mit Nummerierung der längsten Ketten.

Zur Wiederholung nochmal das Vorgehen:

1. Es wird die **längste C-C-Kette** gesucht. Die Zahl der in dieser Kette befindlichen C-Atome gibt den Stammnamen des zu benennenden Kohlenwasserstoffs an. Besteht die längste Kohlenstoffkette aus drei C-Atomen, so handelt es sich um Propan, bei vier um Butan, bei fünf um Pentan usw.
2. Die Kette wird nun **vom kürzeren, unverzweigten Ende her nummeriert**. Doppel- und Dreifachbindungen (siehe folgendes Kapitel) haben allerdings Vorrang.
3. Die identifizierten **Seitenreste** werden zusammen mit der Ziffer des Kohlenstoffatoms, an dem sie gebunden sind in alphabetischer Reihenfolge angegeben (Butyl > Ethyl > Hexyl > Methyl > Pentyl). Zur Nomenklatur von Seitenresten siehe Kapitel „Organische Molekülreste“. Tritt ein Substituent mehrfach an einem C-Atom auf, so wird dies mit den griechischen Zahlenangaben „di-“ für 2, „tri-“ für 3, „tetra-“ für 4 usw. verdeutlicht.

Vor diesem Hintergrund sollten die in *Abbildung 11* aufgeführten Namen nach **IUPAC**, der internationalen Union der reinen und angewandten Chemie (engl.: *International Union for Pure and Advanced Chemistry*), die Empfehlungen zur Nomenklatur von chemischen Verbindungen herausgibt, nachzuvollziehen sein.

Dreifachbindung in Kohlenwasserstoffen – Alkine

Neben Doppelbindungen können Kohlenstoffatome auch Dreifachbindungen miteinander eingehen. Die hierdurch gebildeten, ungesättigten Kohlenwasserstoffe heißen **Alkine**. Wie bei den Alkenen bereits diskutiert, lassen sich auch hier ab einer Kettelänge von vier Kohlenstoffatomen verschiedene Isomere ableiten (siehe [Abbildung 12](#)).

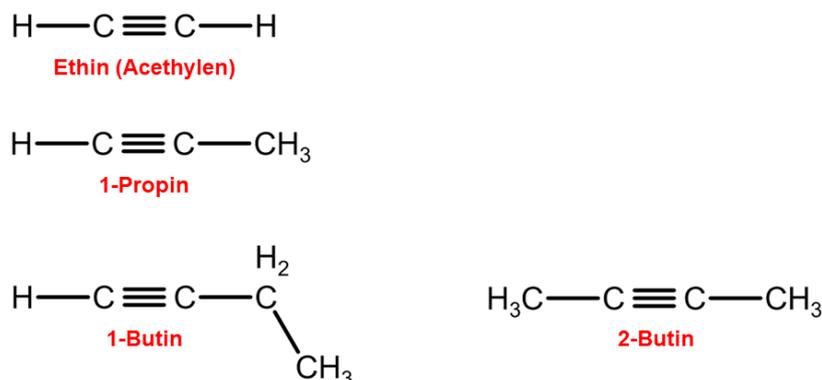
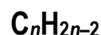


Abbildung 12: Lewis-Struktur einiger Alkine, hier: Ethin, Propin und Butin. Bei letzterem ergeben sich wieder verschiedene Isomere.

Die allgemeine Summenformel eines Alkins, das aus n Kohlenstoffatomen zusammengesetzt ist und nur eine Dreifachbindung enthält, lautet:



Die Nomenklatur erfolgt analog zu Alkenen und Alkanen, diesmal mit der Endung „-in“. Worin unterscheiden sich aber die kenngelernten Formen von Kohlenwasserstoffen? Hierzu lohnt es sich, die eingangs für Alkane vorgestellte Hybridisierung von Atomorbitalen am Kohlenstoffatom genauer anzuschauen. Einen Überblick zeigt [Abbildung 13](#).

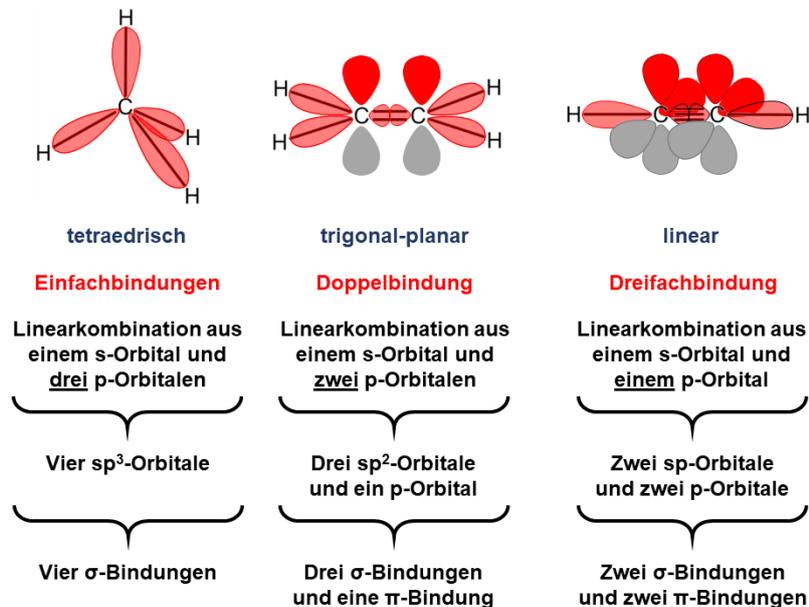


Abbildung 13: Hybridisierung von Atomorbitalen im Kohlenstoffatom bei Alkanen, Alkenen und Alkinen.

Bei Einfachbindungen in organischen Kohlenwasserstoffketten tritt die bereits in den Anfangskapiteln erörterte sp^3 -Hybridisierung auf, bei der das $2s$ -Orbital mit den drei $2p$ -Orbitalen zu vier energetisch gleichwertigen Hybridorbitalen linearkombiniert werden. Als Resultat entsteht um das Kohlenstoffatom herum eine tetraedische Umgebung, der man bei der Zeichnung von Lewis-Formeln von Alkanen mit den bekannten Zick-Zack-Ketten gerecht wird. Im Gegensatz dazu werden bei Alkenen mit dem $2s$ -Orbital nur zwei $2p$ -Orbitale zu drei energetisch entarteten Hybridorbitalen kombiniert. Man spricht von einer **sp^2 -Hybridisierung**. Das zu den sp^2 -Hybridorbitalen senkrecht stehende (orthogonale) übrig gebliebene p -Orbital kann nun mit einem weiteren p -Orbital eine zweite Bindung, eine sogenannte π -Bindung aufbauen. Mit dem aus einem der Hybridorbitale gebildete σ -Bindung ergibt sich so eine Doppelbindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und damit ein Alken. Da sich die Zahl der Bindungspartner am Kohlenstoffatom von vier auf drei verringert, vergrößert sich der Winkel zwischen den einzelnen Bindungen, einschließlich Doppelbindung, vom Tetraederwinkel (109°) auf 120° . Die Umgebung verändert sich von tetraedisch zu **trigonal-planar**. Mischt man wie im Falle von Alkinen nur noch ein $2p$ -Orbital zum $2s$ -Orbital, so erhält man eine **sp -Hybridisierung**. Es entstehen nunmehr zwei σ -Bindungen, die einen Winkel von 180° einschließen. Zwischen zwei sp -hybridisierten C-Atomen können mit den restlichen orthogonalen p -Orbitalen zwei π -Bindungen formuliert werden, sodass zusammen mit der σ -Bindung eine Dreifachbindung resultiert. Das Molekül erscheint **linear**. Es wird klar, dass von der C—C-Einfachbindung über die C=C-Doppelbindung hin zur C≡C-Dreifachbindung auch die Energie in den Bindungen zunimmt. So beträgt die Bindungsdissoziationsenergie, die Energie für die Spaltung einer Bindung, E_B für erstere $348 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, für die Doppelbindung $614 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und für die Dreifachbindung $839 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Dies steht mit den zugehörigen Bindungsabständen (umgangssprachlich auch Bindungslängen) im Einklang, die mit zunehmender Bindungsordnung abnehmen (C—C: $15,4 \text{ \AA}$, C=C: $13,4 \text{ \AA}$, C≡C: $12,0 \text{ \AA}$). Dies alles äußert sich schließlich in der Beweglichkeit, denn, während sich eine Einfachbindung, wie im Falle des *n*-Butans noch drehen lässt, bedarf es bei der Rotation um eine Doppelbindung einer höheren Energiezufuhr. Die Dreifachbindung ist dagegen als starr anzusehen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe – Benzol

Auf der Suche nach Kohlenwasserstoffverbindungen, in denen die Zahl der gebundenen H-Atomen mit der der im Gerüst vorhandenen C-Atomen übereinstimmt, stieß der Chemiker Friedrich August KEKULÉ von Stradonitz in einem Traum auf eine Schlange, die sich in den Schwanz biss. Aus dieser Vision heraus gelangte er zu der heute noch gültigen ringförmigen Lewis-Formel von **Benzol** mit der Summenformel C_6H_6 , wie in *Abbildung 14* zu sehen. Um in der Nomenklatur keine Verwirrung zu stiften, wird gerade im englischsprachigen Raum der Name Benzen (engl.: *benzene*) verwendet, um dem Aussehen als Alken nachzukommen.

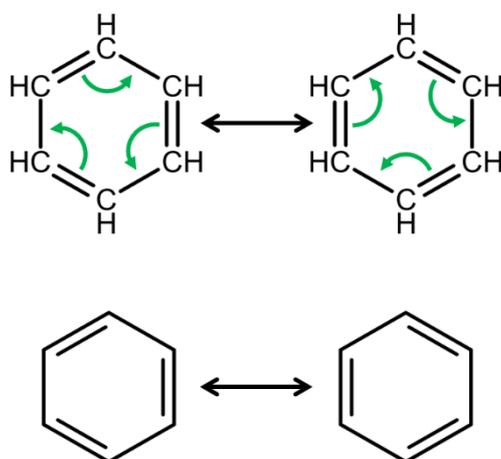


Abbildung 14: Mesomere Grenzformeln von Benzol. Sie entstehen durch Umklappen von Elektronenpaaren der Doppelbindungen.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten aliphatischen Alkenen besitzt Benzol einen wesentlichen Unterschied: die Doppelbindungen sind nicht mehr lokalisiert. Alle sechs Kohlenstoffatome im sogenannten Benzolring sind sp^2 -hybridisiert. Durch einfaches Umklappen von Elektronenpaaren in den Doppelbindungen unter Wahrung der Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms lassen sich für Benzol zwei **mesomere Grenzformeln** (mesomere Grenzstrukturen) zeichnen, die sich lediglich in der Lage der Doppelbindungen unterscheiden. Mesomere Grenzformeln werden durch den charakteristischen Mesomeriedoppelpfeil \leftrightarrow gekennzeichnet. Dieser darf unter keinen Umständen mit dem Pfeil für das chemische Gleichgewicht \rightleftharpoons verwechselt werden. Diese **Delokalisierung** der π -Elektronenpaare und der Elektronen lässt sich insbesondere über die orthogonal zum **planaren Benzolring** stehenden $2p$ -Orbitale, wie in *Abbildung 15*, visualisieren.

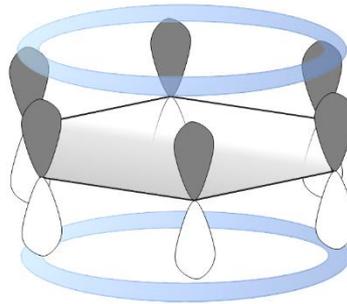


Abbildung 15: Delokalisierung von π -Elektronen im Benzolring durch konjugierte Doppelbindungen.

Können Doppelbindungen durch Umklappen im Molekül versetzt werden, ohne dass die Bindungspartner an den Kohlenstoffatomen im Gerüst verändert oder gar abgespalten werden müssen, werden sie als **konjugierte Doppelbindungen** bezeichnet. Da Benzol und seine Derivate zur Zeit der Entdeckung seiner Lewis-Formel durch ihre markanten Gerüche und Düfte bekannt waren, wurden diese Verbindungen allgemein als aromatisch empfunden, wobei sich der Name aus dem Griechischen ableiten lässt (Duft von griech.: *ároma*). Seither werden cyclische Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen als **Aromate** genannt. Aber nicht alle zählen als aromatisch. Diesbezüglich muss die **Hückel-Regel** berücksichtigt werden, die besagt, dass ein ungesättigtes Ringsystem nur dann ein Aromat ist, wenn für die Zahl der π -Elektronen die Beziehung $4n + 2$ erfüllt ist, wobei n eine positive Ganzzahl 1, 2, 3 usw. repräsentiert. Mit der Zahl eins trifft dies bei Benzol genau zu, denn $4 \cdot 1 + 2 = 6$ und Benzol besitzt sechs π -Elektronen. Dies auch dann noch der Fall, ein H-Atom am Benzol gegen einen anderen Substituenten ausgetauscht wird, zum Beispiel gegen eine Methylgruppe $-\text{CH}_3$. Dann gelangt man zu Toluol (engl.: *toluene*), das bereits ein **Derivat** des Benzols ist, folglich eine artverwandte Verbindung ist und sich aus dessen Strukturformel herleiten lässt, wie in [Abbildung 16](#) veranschaulicht.

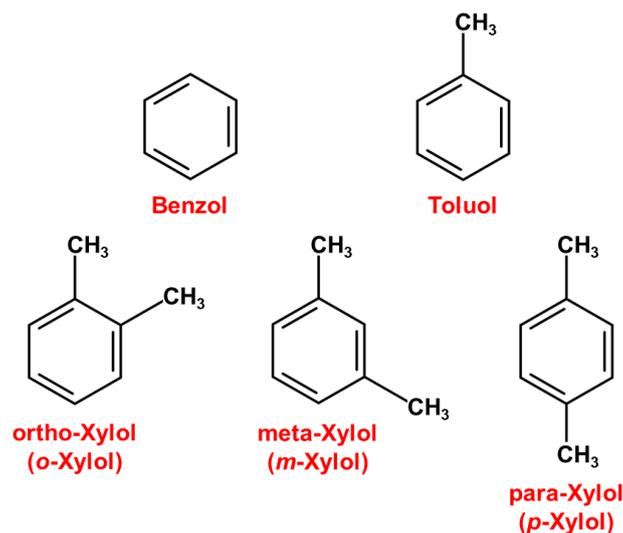


Abbildung 16: Strukturformel von Benzol, Toluol und Xylol. Der Zweitsubstituent am Benzolring, wie hier am Xylol, kann im Wesentlichen drei verschiedene Positionen einnehmen: die *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung.

Ersetzt man ein zweites H-Atom durch einen Methylrest, so erhält man Xylol. Das Einführen eines zweiten Substituenten ist grundsätzlich vor Erstsubstituenten abhängig. Bildhaft gesprochen dirigiert dieser den Zweitsubstituenten an eines der restlichen fünf Kohlenstoffatome im Ring. Wie am Beispiel des Xylol kann die zweite Methylgruppe relativ zur bereits vorhandenen ersten drei verschiedene Positionen, man sagt auch Stellungen, einnehmen. Als **ortho-Stellung** ist der Platz in unmittelbarer Nachbarschaft zum Erstsubstituenten definiert. Mit **meta-Stellung** ist eine CH-Gruppe Abstand zwischen den beiden Substituenten gemeint und die in der **ortho-Stellung** liegen sie einander gegenüber. *Abbildung 17* zeigt einige bekannte Substituenten am Benzolring.

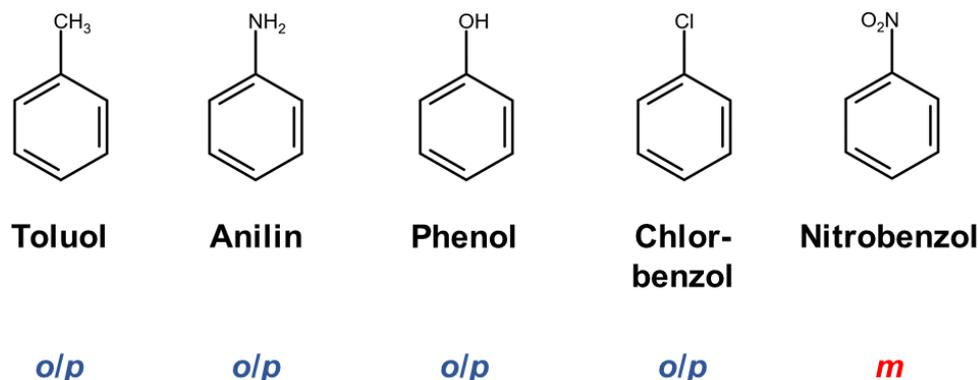


Abbildung 17: Lewis-Formeln von Toluol, Anilin, Phenol, Chlorbenzol und Nitrobenzol. Die dirigierende Wirkung der entsprechenden Erstsubstituenten ist unter dem Namen aufgeführt (*o/p*: *ortho*- und *para*-dirigierend, *m*: *meta*-dirigierend).

Es gibt hauptsächlich zwei wichtige Eigenschaften des Erstsubstituenten, die entscheiden, in welcher Stellung der Zweitsubstituent an den Ring binden darf, kurz gesagt, ob der Erstsubstituent *ortho*-/*para*- oder *meta*dirigierend ist. Diese als Substituenteneffekte genannten Merkmale gliedern sich zum einen in den **induktiven Effekt**, der beschreibt, ob der Substituent Elektronen in den Ring schiebt (**+I-Effekt**) oder diesem Elektronen entzieht (**-I-Effekt**). Zum anderen in den **mesomeren Effekt**, der angibt, ob bei der Bindung des Zweitsubstituenten an den Ring die vor der Abspaltung des Protons H^+ entstehende positive Ladung im Ring durch die Formulierung vieler mesomerer Grenzformeln (**+M-Effekt**) oder wenig mesomerer Grenzstrukturen (**-M-Effekt**) delokalisiert werden kann. Der Hintergrund für diese Überlegungen ist die Tatsache, dass der Zweitsubstituent als Elektrophil E^+ zunächst an den Ring addiert wird und in einem zweiten Schritt ein Proton H^+ abgegeben wird. Insgesamt wird also durch diese als **elektrophile Substitution** bezeichnete Reaktion am Benzolring ein Wasserstoffatom H gegen ein anderes Atom oder einen Molekülrest ersetzt. Ein allgemeines Beispiel für solch eine Austauschreaktion (Substitutionsreaktion) am Beispiel des Phenols gibt *Abbildung 18*.

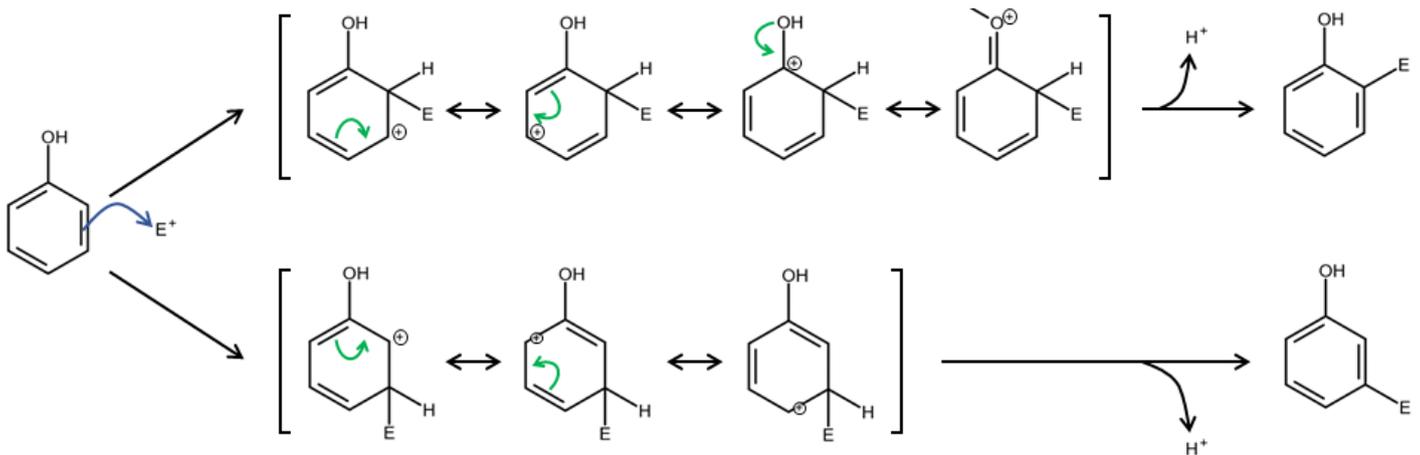


Abbildung 18: Elektrophile Substitution eines beliebigen Elektrophils E^+ an Phenol, oben verlaufend in ortho-Stellung, unten verlaufend in meta-Stellung. Die zusätzliche Mesomeriestruktur in ortho-Stellung bevorzugt die Bindung in dieser Stellung. Phenol ist ortho-/para-dirigierend.

Es ist deutlich zu sehen, dass mit einer zusätzlichen mesomeren Grenzformel die Substitution in *ortho*-Position begünstigt wird, obwohl die Hydroxylgruppe $-OH$ zunächst dem Benzolring Elektronendichte entzieht. Die Delokalisierung nicht nur der positiven Ladung, sondern auch einer negativen für den Fall einer Deprotonierung am Sauerstoffatom, lässt das Phenol im Gegensatz zu anderen Alkoholen (siehe folgende Kapitel) als sehr schwach sauer erscheinen.

Organische Molekülreste

Wie im Abschnitt über Alkene bereits erfahren können Kohlenwasserstoffgerüste eine komplexe Verzweigung mit Seitenketten und Molekülresten aufweisen. Ihre Benennung ist aus ihrem Namen abzuleiten und damit verhältnismäßig trivial. Wird die namensgebende Kohlenstoffkette mit R bezeichnet, so formuliert man für die Nomenklatur des an diese Kette bindenden Seitenmolekülfragments zunächst den ursprünglichen Namen der entsprechenden Kohlenwasserstoffverbindung. Bindet also an eine längere C-C-Kette ein H_3C-H_2C -Rest, wird der Name dieses Fragments zuerst als Alkan, in diesem Fall nämlich Ethan H_3C-CH_3 , ausgedrückt. Das Weglassen eines H-Atoms bedeutet für Ethan, dass statt der Endung „-an“ nun „-yl“ eingefügt wird. Die Seitenkette trägt somit die Namen „Ethyl-“. Eine Zusammenfassung einiger gängiger Molekülreste in organischen Verbindungen bietet [Abbildung 19](#).

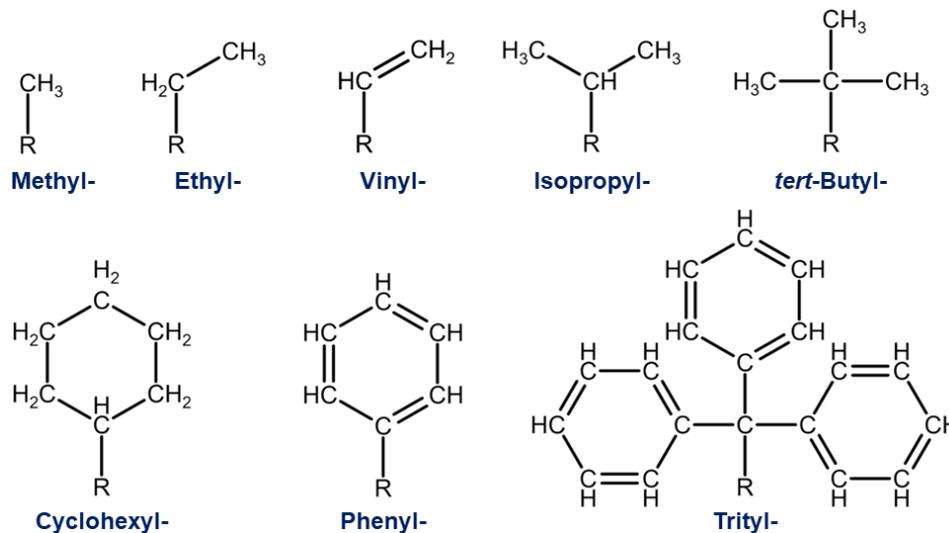


Abbildung 19: Strukturformeln ausgewählter organischer Molekülreste. R bildet hier die C-C-Kette ab.

Zur Wiederholung der verkürzten Schreibweise in der organischen Chemie die gleichen Strukturformeln in [Abbildung 20](#). Zu beachten ist, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt, dass hier die H-Atome gänzlich weggelassen werden. Gezeichnet werden ausschließlich Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen sowie Kohlenstoff- und Heteroatomen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Halogenen.

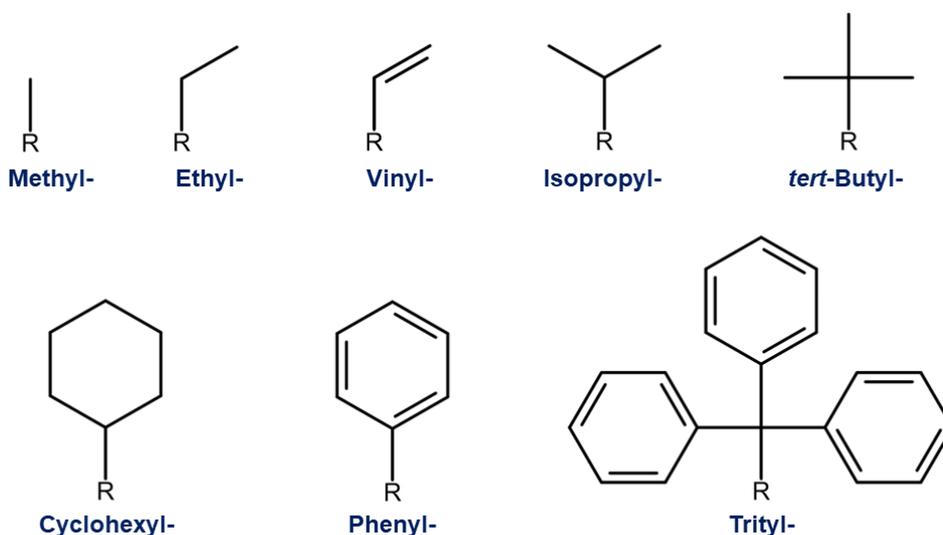


Abbildung 20: Strukturformeln der in Abbildung 19 vorgestellten Molekülreste in der verkürzten Schreibweise.

Zurück zum Beispiel des Ethyl-Fragments $\text{—CH}_2\text{—CH}_3$. Die Abspaltung eines weiteren H-Atoms gelangt man zum sogenannten **Ethylen-Rest** $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$. Besteht die Seitenkette aus einem Alken, so erfolgt die Benennung aus dem entsprechenden Alkennamen, wobei die Endung „-en“ beibehalten und lediglich „-yl“ angehängt wird. Beispiele hierfür sind **Propenyl-** oder **Butenyl-**.

Heteroatome in Kohlenwasserstoffen – Sauerstoff

Neben Kohlenstoff und Wasserstoff sind auch andere meist nichtmetallische Elemente in organischen Verbindungen zu finden. Diese werden als **Heteroatome** betitelt. Einer der häufigsten Vertreter ist Sauerstoff. Durch seine Zweibindigkeit kann er sich zu allererst auf zwei Arten in ein Kohlenwasserstoffgerüst einfügen. Einerseits kann ein Sauerstoff zusammen mit einem H-Atom als —OH an ein C-Atom binden oder gar als Brücke —O— zwischen Kohlenwasserstofffragmenten fungieren, wie in *Abbildung 21* wiedergegeben.

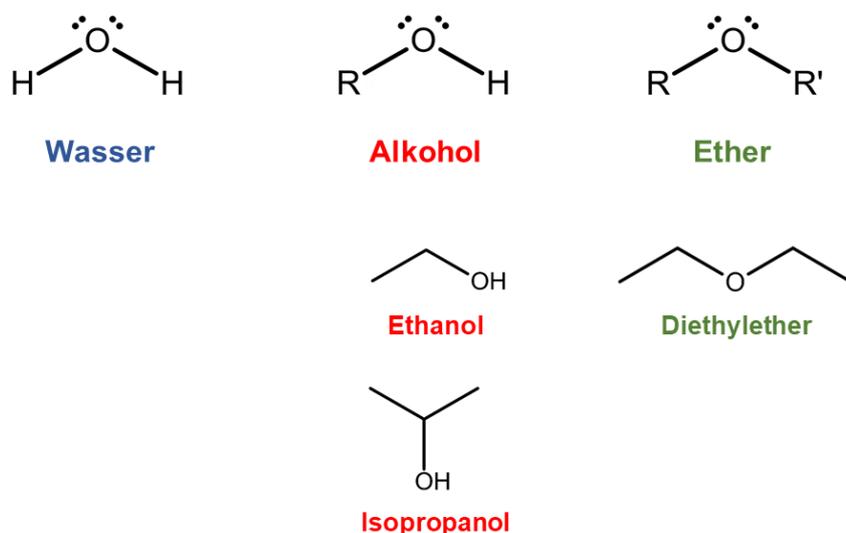


Abbildung 21: Allgemeine Lewis-Formeln und Beispiele von Alkoholen und Ethern, die beide derivativ zu Wasser H_2O sind.

Fasst man Kohlenwasserstoff- oder allgemein organische Molekülreste mit R ab, so gehören Verbindungen mit der Summenformel $R-OH$ zur Familie der **Alkohole**. Dagegen spricht man im Falle einer Brückenfunktion des Sauerstoffs $R-O-R'$ von einem **Ether**. Während bei Ethern die Benennung über die Seitenreste des Sauerstoffatoms in alphabetischer Reihenfolge aufgezählt mit der Endung „-ether“ erfolgt, ist gerade bei Alkoholen die Nomenklatur denkbar einfach. Man nehme den Stammnamen des Kohlenwasserstoffs, den die Hydroxylgruppe bindet und hänge die Endung „-ol“ dran. Dabei darf die Ziffer des Kohlenstoffs, wie bei Verzweigungen nicht fehlen. Der trivialste Vertreter von Alkoholen ist Methanol H_3C-OH (veraltet auch Methylalkohol oder Holzgeist genannt). Im Gegensatz zum nächsthöheren Homologen Ethanol (veraltet: Ethylalkohol oder Weingeist) besitzt er einen Siedepunkt bei 65 °C , Ethanol dagegen siedet bei 78 °C . Vor allem bei der Destillation dieser beiden im Rahmen der Herstellung diverser Produkte zu Konsumzwecken gilt hier besondere Vorsicht. Obwohl Ethanol beim Verspeisen genießbar ist, sind Abbauprodukte des Methanols krebs-erregend, schädigen Sehnerven und führen zur Erblindung. In Desinfektionsmitteln ist meist Isopropanol zu finden, der nach IUPAC zwar den Namen 2-Propanol oder genauer Propan-2-ol trägt, aber aufgrund der Tatsache, dass die Hydroxylgruppe an einen Isopropylrest $-CH-(CH_3)_2$ gebunden ist auch als Isopropylalkohol oder eben Isopropanol tituiert wird. In *Abbildung 22* sind weitere Beispiele von Alkoholverbindungen zusammengestellt.

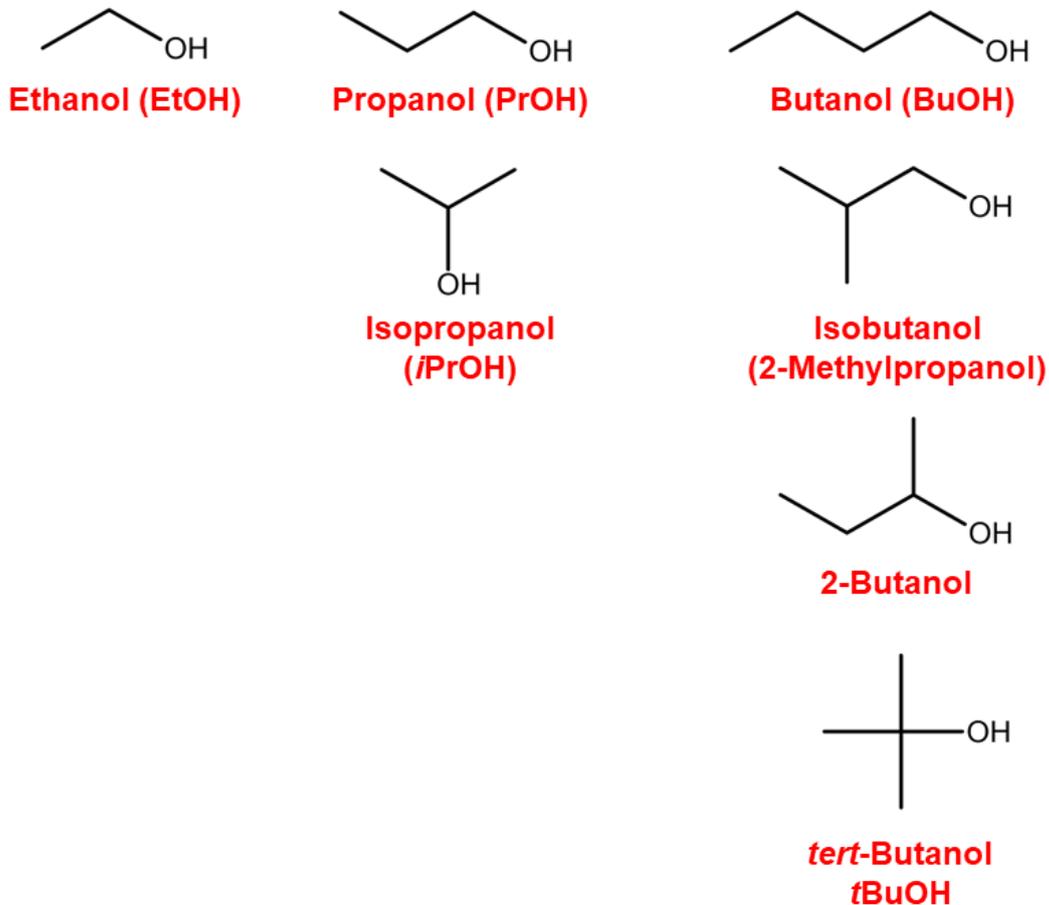


Abbildung 22: Lewis-Formeln einiger Beispiele für Alkohole. Das Kohlenstoffatom, an das die OH-Gruppe bindet entscheidet, ob primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol.

Analog zu Kohlenstoffatomen lassen sich auch Alkohole in primär, sekundär und tertiär einteilen. Bindet die OH-Gruppe an ein endständiges, terminales, primäres C-Atom, so gehört diese Verbindung zu den **primären Alkoholen**. Entsprechend liegt ein **sekundärer Alkohol** vor, wenn die Hydroxyl-Gruppe mit einem sekundären Kohlenstoffatom verknüpft ist und ein **tertiärer Alkohol**, wenn ein tertiäres C-Atom die OH-Gruppe trägt. Die Frage, welche dieser drei Arten von Alkoholen vorliegt, gewinnt insbesondere dann an Bedeutung, wenn es um Oxidationen geht. Alkohole sind meist leichtentzündlich und brennen sehr gut. Sie lassen sich folglich leicht oxidieren, teilweise bereits durch schwache Oxidationsmittel. Während dieses reduziert wird, entsteht aus einem primären Alkohol zunächst ein **Aldehyd** (von *alcoholus dehydrogenatus*). Beim Abbau von Methanol im menschlichen Körper wird eben jenes Formaldehyd gebildet, das die Gefahr von Krebs und Erblindung mit sich bringt. Die weitere Oxidation liefert schließlich eine **Carbonsäure**, die je nach organischem Rest eine breite Palette an organischen Säuren eröffnet. Anders hiergegen erhält man durch die Oxidation eines sekundären Alkohols ein **Keton**. Eine Fortsetzung wie im Falle des Aldehyds ist allerdings nicht mehr möglich. Versuche einen tertiären Alkohol zu oxidieren sind vergebens, denn eine Reaktion im Sinne der vorangegangenen Beispiele kann nicht eintreten. [Abbildung 23](#) fasst die unterschiedlichen Eigenschaften der Oxidierbarkeit von primären, sekundären und tertiären Alkoholen in einer Übersicht zusammen.

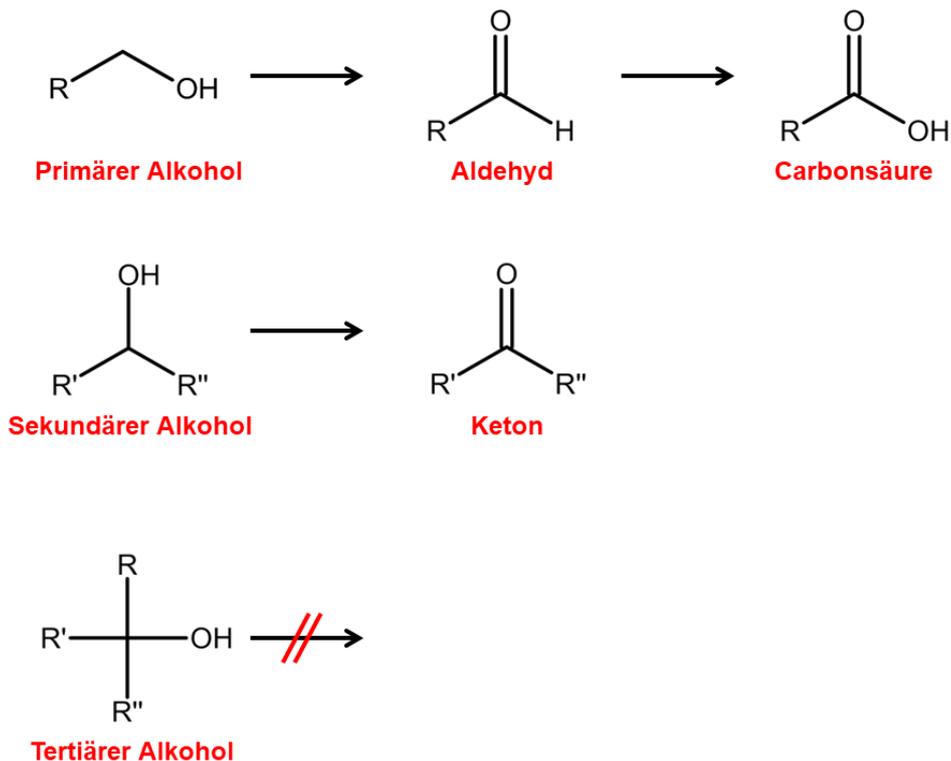


Abbildung 23: Eigenschaften gegenüber Oxidationsmitteln eines primären, sekundären und tertiären Alkohols. Aus ersterem entsteht zunächst ein Aldehyd, das selbst zu einer Carbonsäure weiterreagieren kann. Der sekundäre Alkohol ergibt ein Keton, der tertiäre lässt sich nicht oxidieren.

Die Namensgebung von Aldehyden erfolgt gemäß der von primären Alkoholen, mit dem Unterschied, dass mit der Endung „-al“ auf ein Aldehyd aufmerksam gemacht wird. Dagegen müssen bei Ketonen die Ziffer des Kohlenstoffatoms, an dem der Sauerstoff doppelt gebunden ist, mit der Endung „-on“ angegeben werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das Propan-2-on, das unter dem Trivialnamen Aceton als Lösemittel auch in Nagellackentfernern Anwendung findet. Sowohl bei Aldehyden als auch bei Ketonen, die als **Carbonyl-Verbindungen** vereinheitlicht werden, heißt der Teil $-\text{C}=\text{O}$ des Moleküls **Carbonyl-Gruppe**. Aldehyde und Ketone werden in organischen Synthesen vielfach eingesetzt. Auch die Kunststoffindustrie greift gerne auf Carbonylverbindungen als Synthesebausteine zurück. Ersetzt man bei der allgemeinen Summenformel eines Ketons die beiden Reste gleichermaßen durch eine OH-Gruppe, so gelangt man zu einem Molekül, das in der anorganischen Chemie unter dem Namen Kohlensäure H_2CO_3 geführt wird, allerdings als nicht existent gilt, da es zu CO_2 und H_2O zerfällt. Wählt man dagegen Chloratome als Bindungspartner, so erhält man Phosgen, das im Ersten Weltkrieg (1914–1918) als Kampfstoff in Granaten zum Einsatz kam und tausenden Menschen das Leben kostete. Die zugehörigen Lewis-Formeln zeigt [Abbildung 24](#).

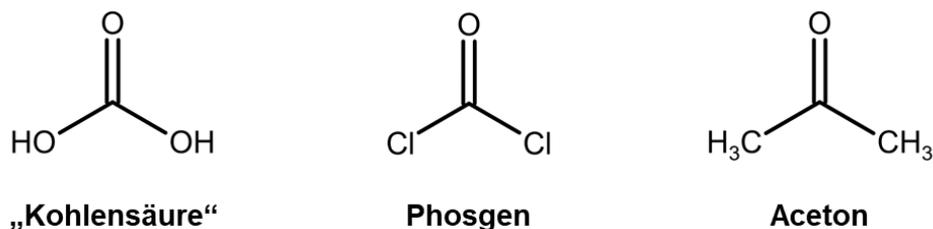


Abbildung 24: Lewis-Strukturformeln von „Kohlensäure“, Phosgen und Aceton (IUPAC: Propan-2-on).

Kohlenwasserstoffe können nicht nur eine Hydroxylgruppe, sondern auch mehrere enthalten. In Abhängigkeit von der Zahl der OH-Gruppen spricht man im Falle einer OH-Gruppe von einem einwertigen Alkohol, bei zwei von einem zweiwertigen, bei drei von einem dreiwertigen Alkohol usw. Beispiele hierfür sind aus [Abbildung 25](#) zu entnehmen.

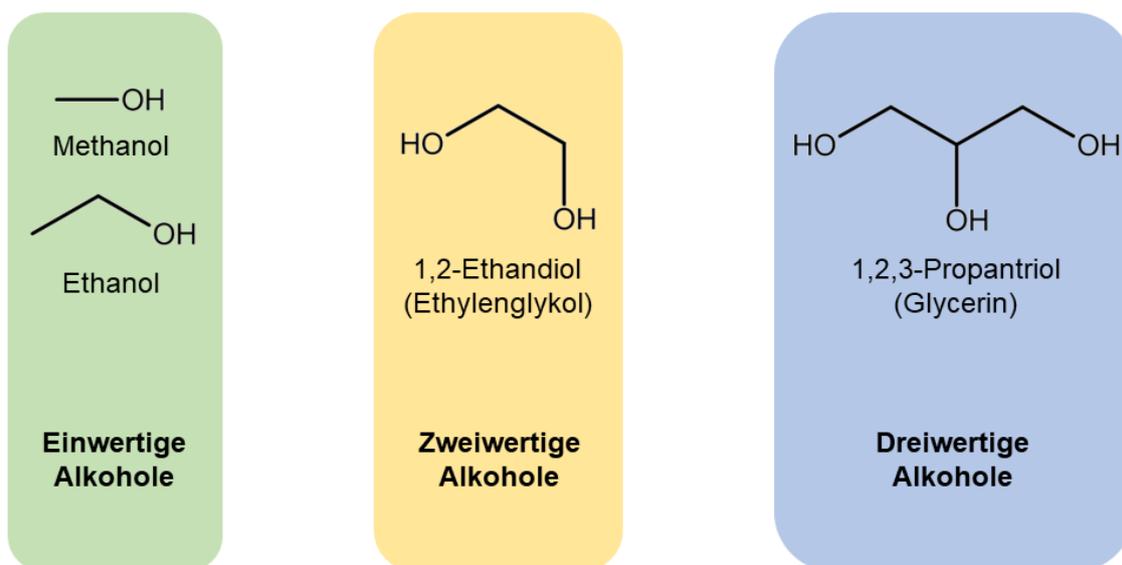


Abbildung 25: Beispiele für einen einwertigen, zweiwertigen und dreiwertigen Alkohol.

Ihre Benennung ergänzt die bereits kennengelernten Regeln der Nomenklatur von Kohlenwasserstoffen dahingehend, dass die Zahl der OH-Gruppen mit griechischen Zahlenangaben „di“, „tri“, „tetra“, „penta“ usw. zusammen mit der Ziffer des C-Atoms, an dem die OH-Reste gebunden sind, angegeben werden. So lautet der Name nach IUPAC-Regeln, für das in Fetten und Ölen vorkommende Glycerin 1,2,3-Propantriol oder gar Propan-1,2,3-triol. OH-Gruppen, wie Carbonyl-Gruppen beeinflussen die Rolle des gesamten Moleküls in Reaktionen. Erstere können in bestimmten Fällen ein Proton H^+ abgeben, der Alkohol wirkt somit als Säure, oder aufnehmen, dann liegt eben eine Base vor. Kurz diese Reste übernehmen in Kohlenwasserstoffen eine besondere Funktion, man spricht hier von **funktionellen Gruppen**. Noch deutlicher wird dies bei Carbonyl- und mehr noch bei **Carboxyl-Gruppen** $-COOH$ von Carbonsäuren. Letztere stellen wieder eine breite Stoffklasse in der organischen Chemie dar, siehe [Abbildung 26](#).

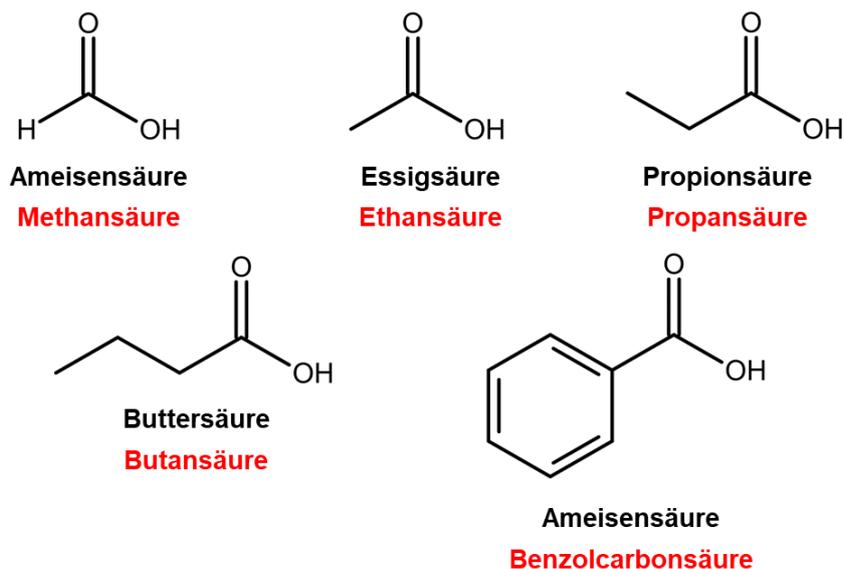


Abbildung 26: Lewis-Formeln von Monocarbonsäuren. Rot markiert sind die Namen nach IUPAC-Regeln.

Analog zu Alkoholen können die Säure-Gruppen —COOH in Kohlenwasserstoffketten und -netzwerken öfters als einmal auftreten. Dabei bleibt die Nomenklatur gleich, vergleichbar mit mehrwertigen Alkoholen. *Abbildung 27* stellt einige Beispiele von Mehrfachsäuren.

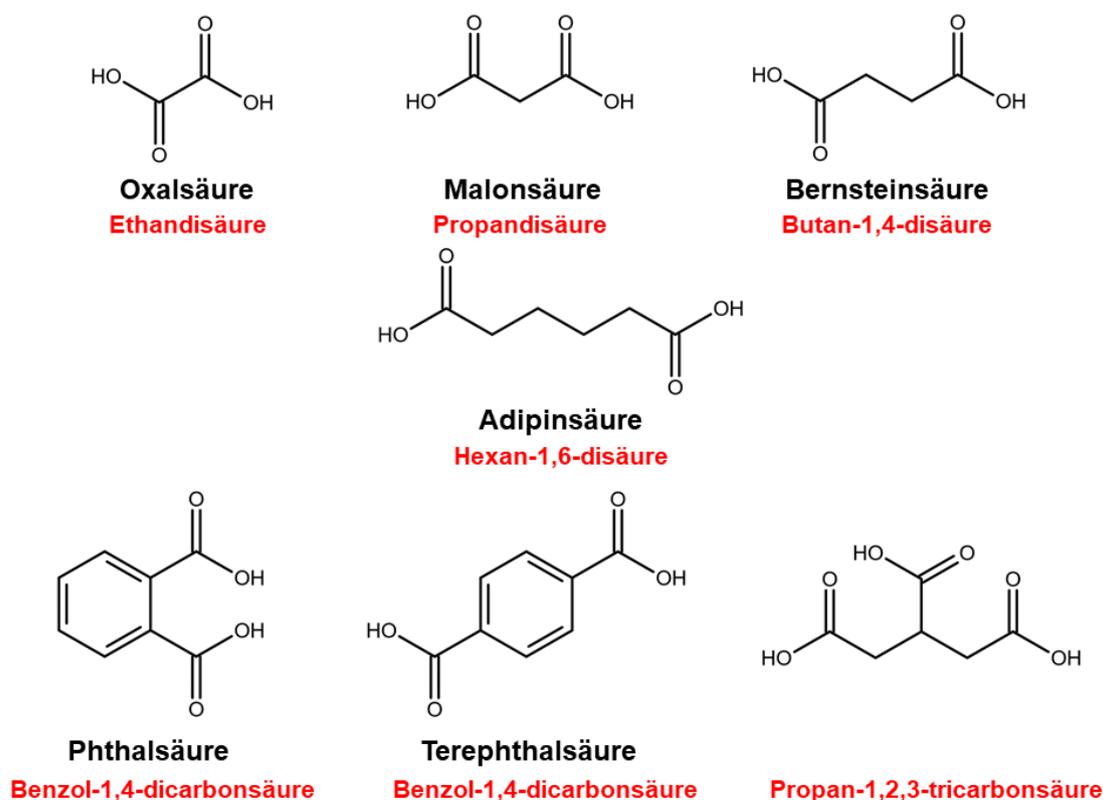


Abbildung 27: Lewis-Formeln einiger Mehrfachsäuren mit IUPAC-Namen (rot) und Trivialnamen (schwarz).

Schon in relativ kleinen Kohlenwasserstoffketten und -gerüsten können mehrere verschiedene funktionelle Gruppen gebunden sein. In [Abbildung 28](#) sind die Lewis-Formeln einiger wichtiger Vertreter die wir auch aus unserem Alltag kennen, dargestellt.

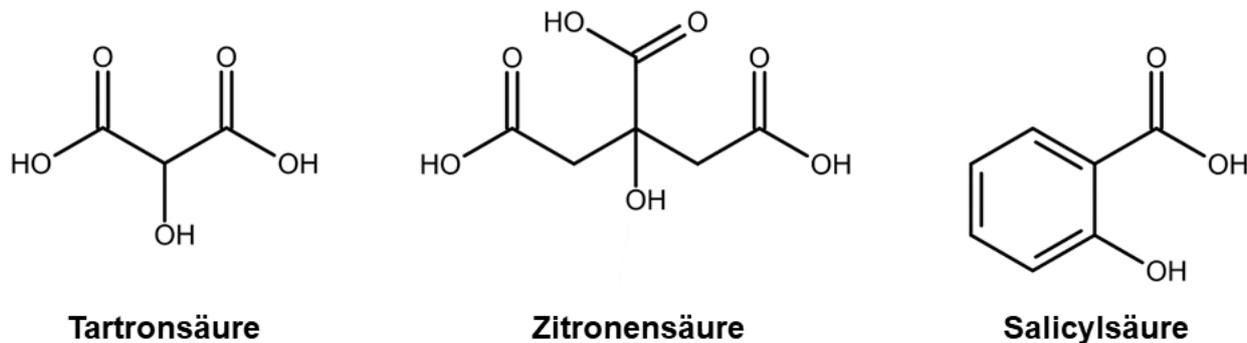


Abbildung 28: Lewis-Formeln von Kohlenwasserstoffverbindungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen.

Funktionelle Gruppen verändern mit ihren Heteroatomen die Polarität von Kohlenwasserstoffverbindungen. Alkohole wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, aber auch Ketone wie Aceton, erweisen sich in Wasser als löslich. Durch diese Verschiebung von Ladungsdichte im Kohlenstoffgerüst können auch C-gebundene Wasserstoffatome leichter als H^+ abgespalten werden. Gerade C-Atome, die sich in direkter Nachbarschaft zu Carbonyl-Kohlenstoffatomen befinden zeigen sich als acid (sauer). Das abgegebene Proton kann allerdings vom Carbonyl-Sauerstoffatom aufgenommen werden. Während das H-Atom lediglich seine Position im Kohlenwasserstoffgerüst geändert hat, entsteht zwischen den beiden Nachbar-C-Atomen eine Doppelbindung. Aus der Carbonyl-Verbindung (**Keto-Form**) ist ein Hydroxylalken (**Enol-Form**) entstanden. Das Gleichgewicht, bei dem lediglich ein H-Atom seine Position ändert, heißt **Tautomerie**. Das Gleichgewicht zwischen einem Keton oder Aldehyd und einem entsprechenden Hydroxylalken wird allgemein als **Keto-Enol-Tautomerie** bezeichnet. [Abbildung 29](#) visualisiert dies schematisch.

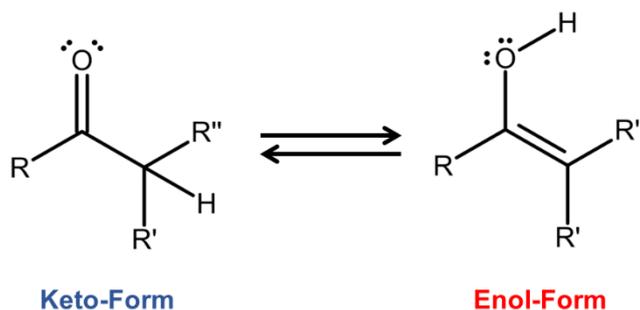


Abbildung 29: Keto-Enol-Tautomerie. Ein H-Atom ändert dabei seine Position.

Ist eine funktionelle Gruppe wie beispielsweise $-COOH$ endständig, so kann das erste benachbarte C-Atom auch als **α -Kohlenstoffatom** bezeichnet werden. Die Nummerierung wird mit β , γ fortgesetzt. Bei Alkoholen allerdings wird bereits das C-Atom, das die OH-Funktion trägt, mit α „beziffert“.

Heteroatome in Kohlenwasserstoffen – Stickstoff

Ein weiteres, bedeutendes Heteroatom in organischen Verbindungen ist das Stickstoffatom. Ausgehend von Ammoniak NH_3 kann an diesem Molekül ein H-Atom durch einen beliebigen organischen Molekülrest R substituiert werden. So gelangt man zu einer Stoffklasse $\text{R}-\text{NH}_2$, die allgemein **Amine** genannt werden. Die entsprechende funktionelle Gruppe ist die Amino-Gruppe $-\text{NH}_2$. Entgegen zu Alkoholen unterschieden sich **primäre**, **sekundäre** und **tertiäre** Amine in der Zahl an organischen Molekülresten, die an das Stickstoffatom binden. So zählt ein Amin, bei dem zwei Kohlenwasserstofffragmente an das Stickstoffatom binden, zu den sekundären Aminen, wie in *Abbildung 30* verdeutlicht.

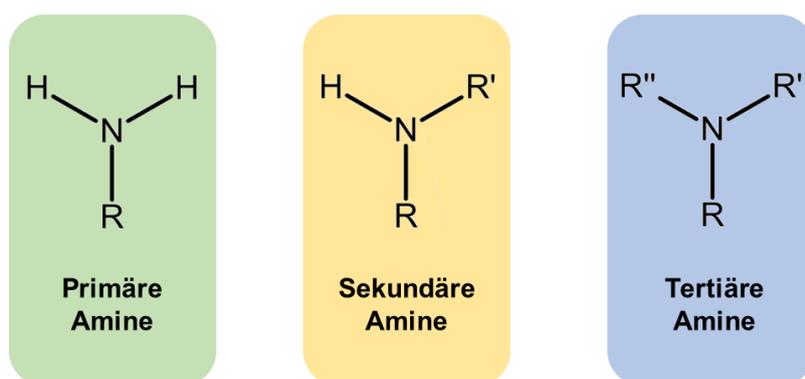


Abbildung 30: Unterschiede zwischen primären, sekundären und tertiären Amin.

Beispiele für häufig in der Synthesechemie verwendete Amine liefert *Abbildung 31*.

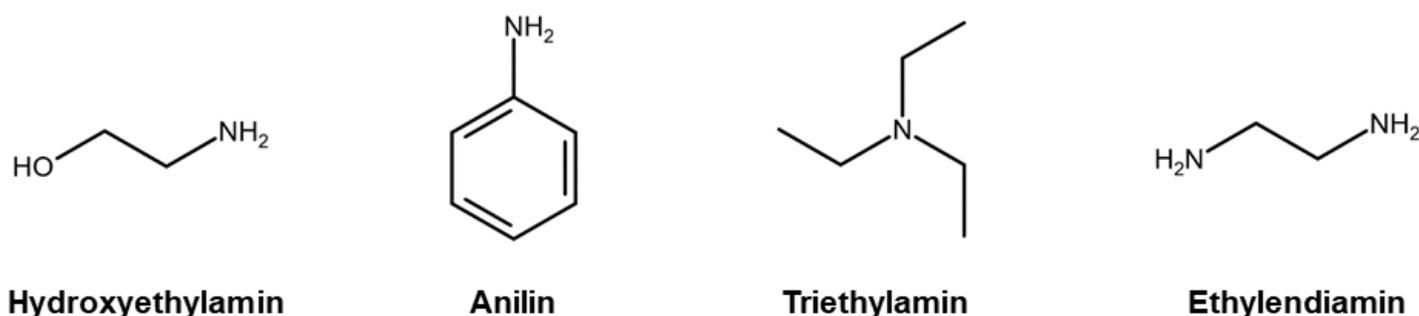


Abbildung 31: Lewis-Formeln von Hydroxyethylamin, Anilin, Triethylamin, Ethylendiamin (v. l. n. r.).

Aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom des Amins fungiert dieses gegenüber Säuren und Ampholyten wie Wasser als Base. Folglich liegen Amino-Gruppen $-\text{NH}_2$ in protischen Lösemitteln – das sind Lösemittel, die protolytisieren können wie Wasser – vielmehr als Ammonium-Gruppe $-\text{NH}_3^+$ vor. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms

kann aber nicht nur Protonen binden, sondern auch aufgrund der Polarität schwach positiv geladene Carbonyl-Kohlenstoffatome. Die resultierenden Produkte hängen dabei vom Amin selbst ab, wie [Abbildung 32](#) erklärt.

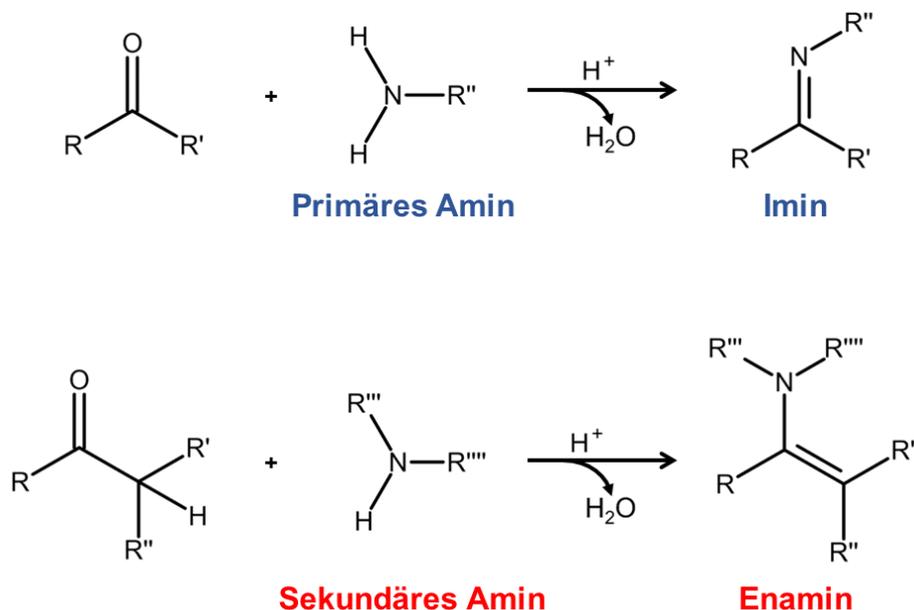


Abbildung 32: Reaktion einer Carbonyl-Verbindung mit einem primären und einem sekundären Amin.

Primäre Amine reagieren mit Carbonyl-Verbindungen zu **Iminen**, die nach ihrem Entdecker H. SCHIFF auch **Schiff'sche Basen** heißen. Hiergegen führt der Weg mit sekundären Aminen zu sogenannten **Enaminen**, die selbst eine Mischung aus einem Amin und einem Alken sind. Die Reaktionen von Aminen mit Carboxyl-Gruppen werden in einem nachfolgenden Kapitel noch ausgiebiger besprochen. Die Dreibindigkeit des Stickstoffatoms erlaubt ihm mit einem Kohlenstoffatom auch eine Dreifachbindung einzugehen. Die so gebildeten funktionellen Gruppen $\text{—C}\equiv\text{N}$ gehören zur Verbindungsklasse der **Nitrile**. Das prominenteste Beispiel hier ist Acetonitril $\text{H}_3\text{C—C}\equiv\text{N}$ (auch Methylcyanid, Ethannitril).

Heteroatome in Kohlenwasserstoffen – Halogene, Schwefel, Phosphor

Neben Sauerstoff und Stickstoff sind vor allem Halogene (F, Cl, Br, I) zu finden. Das bekannte narkotisierende Lösemittel Chloroform enthält drei Chloratome, die neben einem H-Atom alle an ein einzelnes Kohlenstoffatom binden. Die Summenformel ist folglich HCCl_3 . Der Name nach IUPAC-Regeln lautet Trichlormethan. Die Nomenklatur mit Halogenen in Kohlenwasserstoffen überrascht aber kaum, denn auch hier wird die Zahl gleicher Halogenatome ab zwei aufwärts mit griechischen Zahlen „di“, „tri“, „tetra“ usw. und dem entsprechenden bezifferten Kohlenstoff angegeben. Dass die Ziffern der C-Atome eine entscheidende Rolle spielen, zeigt [Abbildung 33](#). Die Strukturformeln von 1,2-Dichlorethan und 1,1-Dichlorethan unterschieden sich erheblich und entsprechend auch ihre Eigenschaften im Hinblick auf mögliche Reaktionen.

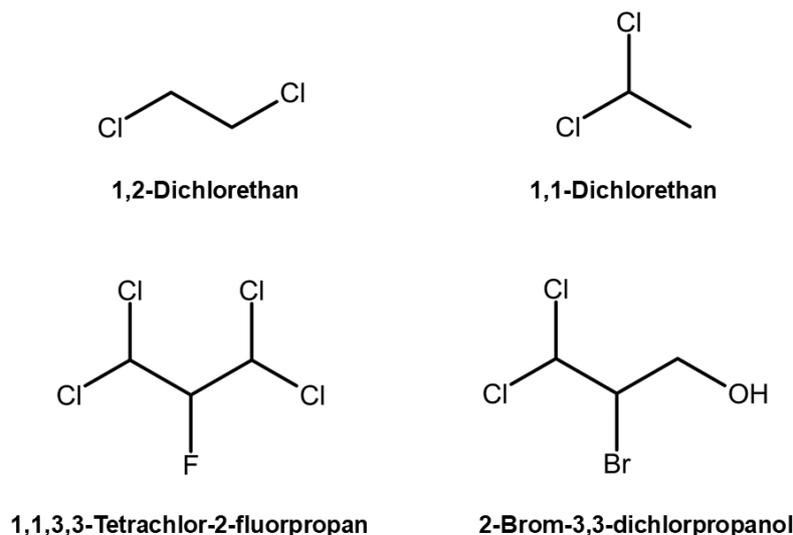


Abbildung 33: Lewis-Formeln von halogenierten Kohlenwasserstoffen. Die genaue Angabe des Kohlenstoffatoms, an dem die Halogene gebunden sind, ist bei der Nomenklatur essentiell.

Schwefel als das nächsthöhere Homolog zu Sauerstoff sieht in seiner Chemie dem Sauerstoff sehr ähnlich. So entstehen mit analogen funktionellen Gruppen wie der Thiol- oder **Mercapto-Gruppe** —SH ebenjene **Thiole**, die nichts anderes als Schwefelalkohole sind. Darüber hinaus sind auch **Thioether** R—S—R' und **Thiocarbonsäuren** wie R—COSH durch aus gängige Verbindungen der organischen Chemie. Phosphor ist für Kohlenwasserstoffe hauptsächlich als **Phosphan** (engl.: *phosphine* und veraltet: Phosphin), **Phosphanoxid** sowie **Phosphinsäure** oder **Phosphonsäure** und ihre Salze zugänglich. Wegen der Oxophilie des Phosphors, also der Begierde Sauerstoff zu binden, ist nur letztere an Luft stabil. In der Natur dienen Phosphonate aufgrund der P—C-Bindung als Energiespeicher, industriell sind sie in der Düngemittelherstellung von Bedeutung, aber auch in der Medizin bei der Diagnostik von Knochenkrebs (Osteosarkoma). Traurige Verwendung fanden Phosphonsäuren unter ihren Trivialnamen Sarin, Soman und Tabun als Nervenkampfstoffe in Kriegen nach dem Zweiten Weltkrieg. Durch irreversible Hemmung des Enzyms Acetylcholinesterase führen sie in Kleinstmengen binnen weniger Sekunden zu Herz- und Atemstillstand. Phosphan, Phosphanoxid, Phosphinsäure und Phosphonsäure unterschieden sich neben den Bindungspartnern am Phosphoratom gerade in dessen Oxidationsstufe. *Abbildung 34* zeigt die zugehörigen allgemeinen Strukturformeln.

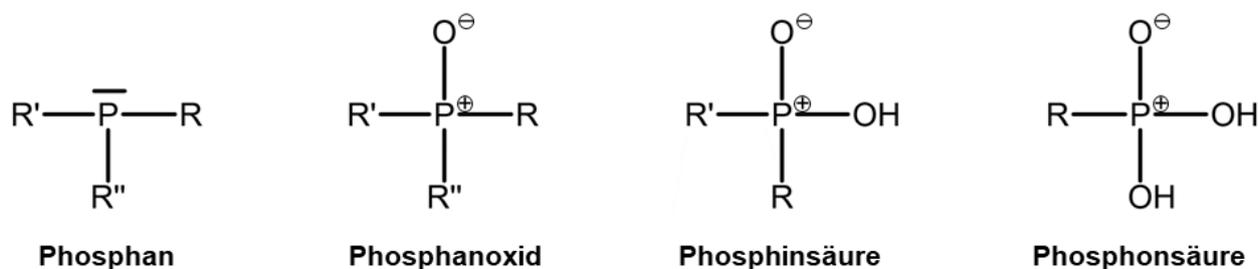


Abbildung 34: Strukturformeln von Phosphan, Phosphanoxid, Phosphinsäure und Phosphonsäure. Sie unterschieden sich auch in den Oxidationsstufen des Phosphoratoms.

Organische Verbindungen auf einen Blick

In den vorangegangenen Kapiteln wurden durch Heteroatome in Kohlenwasserstoffen neue Verbindungsklassen erschlossen. Dabei gilt es bei der Nomenklatur zu beachten, dass funktionelle Gruppen bei der Bezifferung der C-Atome grundsätzlich Vorrang genießen. So sollte in einer C-C-Kette das Kohlenstoffatom einer Carboxyl-Gruppe die Zahl eins erhalten. *Abbildung 35* präsentiert einen Überblick über die bisher kennengelernten Stoffklassen mit Heteroatomen, abgesehen von Carbonsäure-Estern.

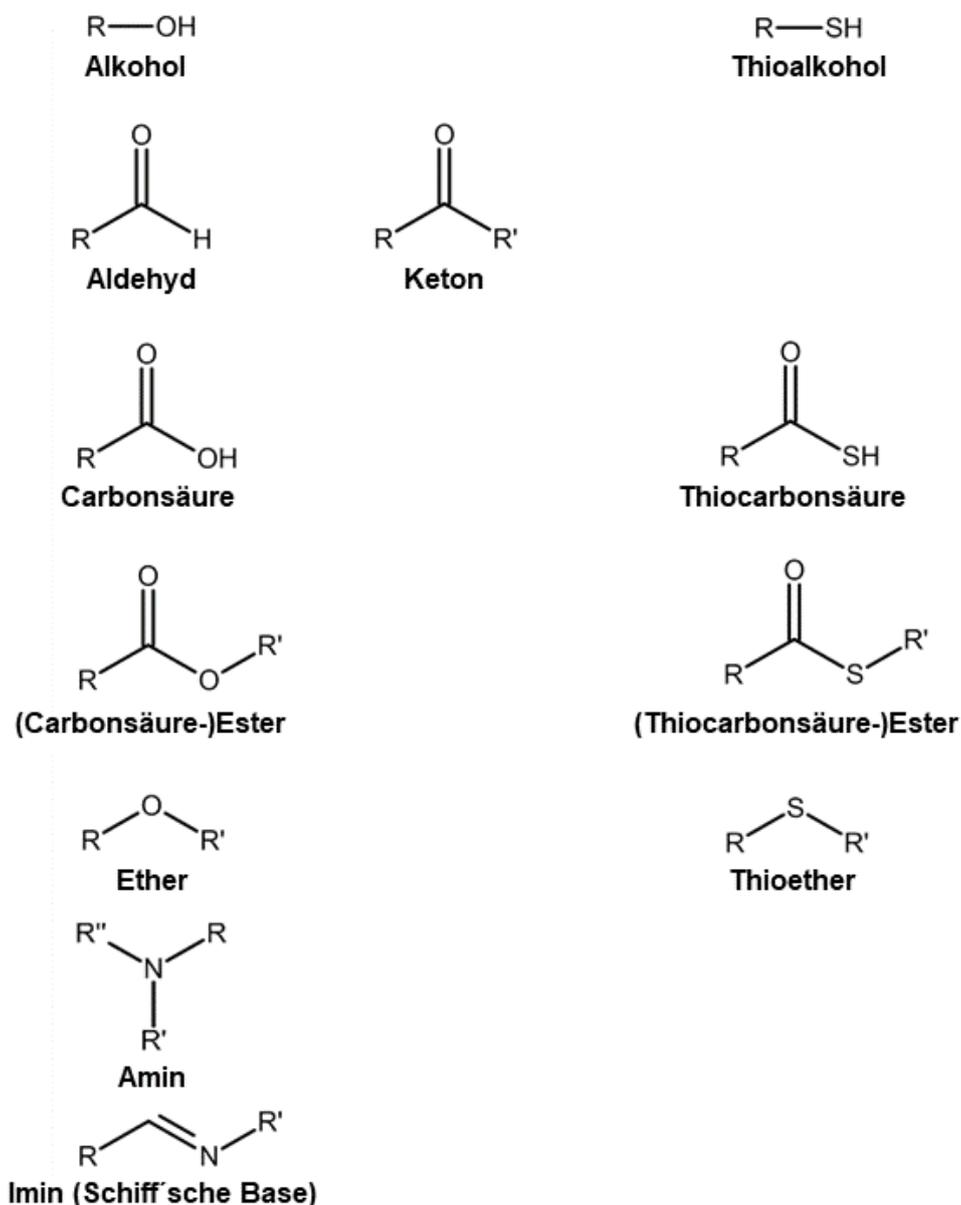


Abbildung 35: Übersicht der Verbindungsklassen mit Heteroatomen in Kohlenwasserstoffen.

Carbonsäuren reagieren mit Alkoholen unter Wasserabspaltung zu sogenannten (Carbonsäure-)Ethern, die in der Lebensmittelindustrie als Aromastoffe Speisen zugesetzt werden. Bei der Reaktion handelt es sich um ein Gleichgewicht. Das Produkt kann unter sauren und basischen Bedingungen in die Edukte hydrolysieren. Bei letzterem spricht man von einer basischen **Esterverseifung**. Die Reaktion in Kurzform sieht wie in *Abbildung 36* aus.

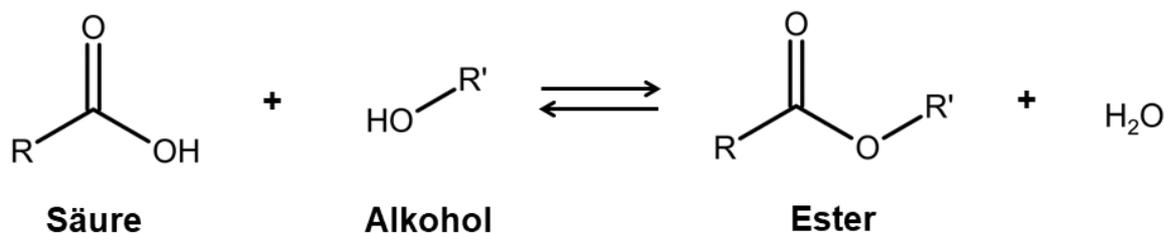
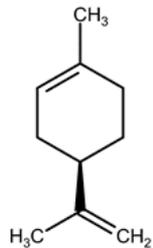


Abbildung 36: Schema der Reaktion einer Säure mit einem Alkohol zu einem Ester und Wasser.

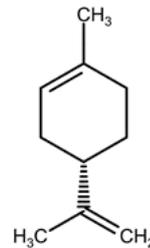
Carbonsäuren mit mehreren Carboxyl-Gruppen können mit mehrwertigen Alkoholen über Esterbindungen langkettige Moleküle in Form von Fasern bilden, die im Alltag aus der Textilindustrie als **Polyester**-Fasern weit verbreitet sind. Die Synthese von makromolekularen Polymeren über Ester- und Etherbrückenbindungen wird in nachfolgenden Kapiteln noch von großer Bedeutung sein.

Bild und Spiegelbild – Chiralität

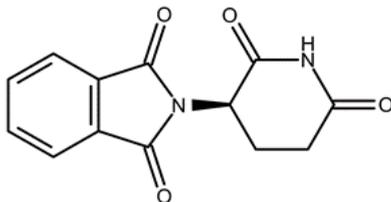
Dass die Komplexität von organischen Verbindungen ihren Höhepunkt noch nicht erreicht hatte, musste man spätestens nach der Affäre um das nach wie vor umstrittene Schlaf- und Beruhigungsmittel mit dem Produktnamen Contergan zu Beginn der 1960er Jahre einsehen. Nach der Einnahme dieses Medikaments durch schwangere Frauen wurden bei ihren Neugeborenen vermehrt Fehl- und Missbildungen diagnostiziert. Bei der genauen Untersuchung des darin enthaltenen Wirkstoffs Thalidomid wurde festgestellt, dass bei ein und derselben Verbindung trotz gleicher Summenformel und Konstitutionsisomerie das Molekül dennoch zwei räumlich unterschiedliche Strukturen aufweist, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten. Die eine Form des Moleküls zeigte tatsächlich die beabsichtigte beruhigende Wirkung, während die andere sich als hoch mutagen (erbgutschädigend) erwies und damit die hohe Zahl an Missbildungen erklärte. Fortan wurde klar, dass bei Kohlenwasserstoffen die räumliche Struktur des Moleküls eine herausragende Rolle spielt, nicht zuletzt in der pharmakologischen Wirkstoffsynthese. Moleküle, die sich lediglich in ihrem Aussehen als Bild und Spiegelbild voneinander unterscheiden, heißen **Enantiomere**. Diese besondere Form der Isomerie wird im Allgemeinen als **Chiralität** bezeichnet, was aus dem Griechischen (von griech.: *χέρι* (*cheri*), Hand) abgeleitet auch mit Händigkeit übersetzt werden kann. Der Vergleich beruht auf der Tatsache, dass menschliche Hände nebeneinander gelegt Spiegelbilder voneinander sind. Außer Thalidomid ist auch die Struktur von Limonen **chiral**. Dies äußert sich vor allem darin, dass D-Limonen durch einen Orangenduft gekennzeichnet ist, L-Limonen dagegen nach Terpentin riecht. Die zugehörigen Strukturformeln gibt *Abbildung 37* wieder.



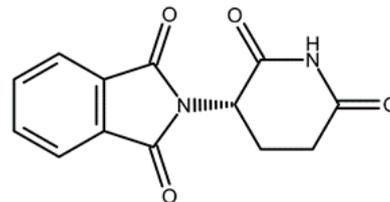
D-(+)-Limonen



L-(-)-Limonen



D-Thalidomid



L-Thalidomid

Abbildung 37: Lewis-Formeln von Limonen und Thalidomid, hervorgehoben ist die Bindung, die für die Chiralität verantwortlich ist.

Spiegelbildisomerie tritt insbesondere dann auf, wenn in einem Kohlenwasserstoffgerüst mindestens ein C-Atom zu finden ist, das vier ungleiche Bindungspartner besitzt. Im Klartext bedeutet das, wenn ein Kohlenstoffatom ein H-Atom, eine Hydroxyl-Gruppe —OH, einen Methylrest —CH₃ und eine Säurefunktion —COOH bindet, wie es bei einem der einfachsten chiralen Moleküle, der Milchsäure, der Fall ist, so gibt es zwei Möglichkeiten der räumlichen Struktur, der **Stereoisomerie**. Das Kohlenstoffatom ist hier ein sogenanntes **Chiralitätszentrum** oder **chirales C-Atom**. Die tetraedrische Umgebung mit den aufgezählten Substituenten lässt sich auf die zwei in [Abbildung 38](#) vorgestellten Weisen zeichnen, das chirale C-Atom wird dabei mit einem Stern markiert.

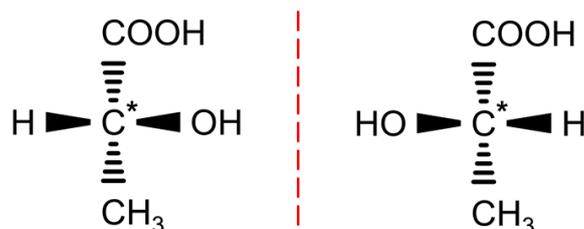


Abbildung 38: Räumliche Darstellung der Strukturen der beiden Enantiomere von Milchsäure. Das **chirale C-Atom** ist mit einem **Stern** gekennzeichnet.

Mit einer einfachen physikalischen Methode können Enantiomere chiraler Verbindungen voneinander unterschieden werden, denn sie sind **optisch aktiv**. Spiegelbildisomere drehen die Ebene des linear polarisierten Lichts um einen bestimmten Winkel entweder nach rechts oder nach links, siehe [Abbildung 39](#). Vor diesem Hintergrund nennt man Enantiomere auch **optische Antipoden**.

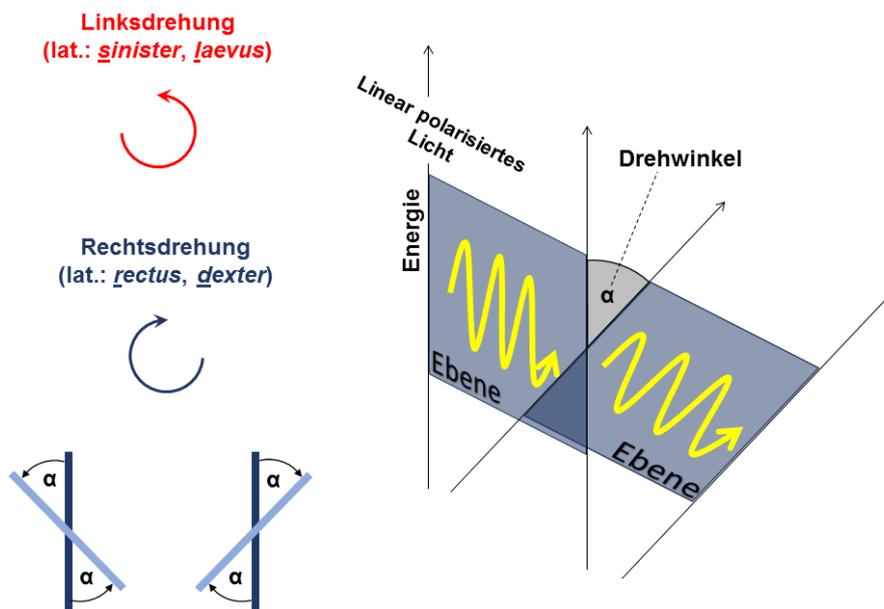


Abbildung 39: Schematische Darstellung der Drehung der Ebene linear polarisierten Lichts durch eine optisch aktive Verbindung.

Dreht ein Isomer die Ebene des polarisierten Lichts im Uhrzeigersinn um einen bestimmten Winkel α , so gilt dieses Enantiomer als **rechtsdrehend** und erhält in seinem Molekülnamen den Zusatz **(+)**. Das entsprechende Spiegelbildisomer ist folglich **linksdrehend**, verdreht folglich die Ebene des polarisierten Lichts um den gleichen Winkel α gegen den Uhrzeigersinn und wird in der Nomenklatur mit **(-)** bezeichnet. Darüber hinaus werden die Namen der beiden Enantiomere auch durch eine Benennung voneinander getrennt, die, obwohl sie auch von einer Rechts- und Linksdrehung handelt, nicht mit den physikalischen, optisch aktiven Eigenschaften zusammenhängt. Hierbei werden lediglich die Substituenten eines chiralen C-Atoms in hierarchische Reihenfolge gebracht, in **Prioritäten** unterteilt. Danach wird bei den drei am höchsten priorisierten Bindungspartnern geprüft in welcher Richtung sich der Kreis von Priorität 1 zu 3 zieht, eben im Uhrzeigersinn oder anders herum. Konkret am Beispiel der Milchsäure bedeutet dies:

1. Finde das chirale C-Atom. Das ist ein Kohlenstoffatom mit vier ungleichen Bindungspartnern. Mehrfachbindungen werden als Bindungen zu mehreren identischen Substituenten angesehen. Folglich scheidet Carbonyl-, Carboxyl-, aber auch Alkenyl-C-Atome als Chiralitätszentren aus. Für Milchsäure ist das chirale C-Atom in [Abbildung 38](#) ersichtlich.
2. Zeichne die zu untersuchende Strukturformel in der **Fischer-Projektion**. Hierfür wird zunächst ein größeres Kreuz vorgelegt, dessen Mittelpunkt das chirale C-Atom repräsentiert. Danach werden die Substituenten so angeordnet, dass das Atom mit der höchsten Oxidationsstufe ganz oben steht. Senkrechte Linien gelten als

Bindungen, die sich hinter die Papierebene strecken, horizontale als Bindungen, die sich aus der Papierebene hervorheben. *Abbildung 40* visualisiert diesen Schritt mit Angabe der Oxidationsstufen.

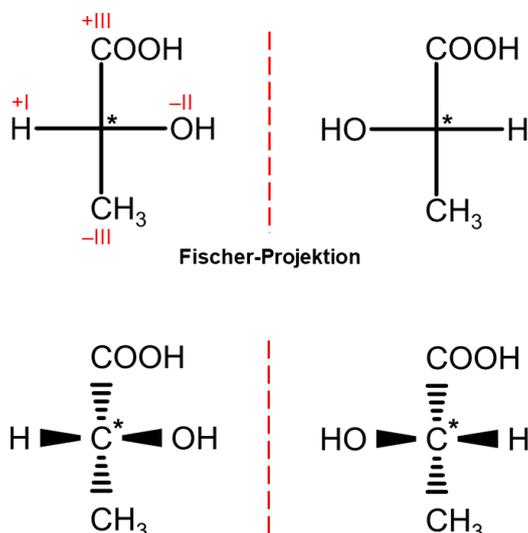


Abbildung 40: Fischer-Projektion der beiden Enantiomere von Milchsäure (**Bild oben**), räumliche Darstellung (**Bild unten**).

- Im folgenden Schritt werden die Substituenten priorisiert. Der direkte Bindungspartner mit der höheren **Ordnungszahl** erhält die höchste Priorität. Am Beispiel der Milchsäure trifft dies zunächst für die OH-Gruppe zu, da das Sauerstoffatom direkt an das chirale C-Atom bindet und damit ein Bindungspartner der **ersten Sphäre** ist. Für die zweite Priorität stehen zwei C-Atome zur Auswahl, nämlich —CH₃ und —COOH. Hier entscheiden nun die Atome in der **zweiten Sphäre**. Den Sauerstoffatomen der Carboxyl-Gruppe wird im Gegensatz zu den H-Atomen des Methylrests die höhere Priorität zugewiesen. Danach folgt mit Priorität drei die CH₃-Gruppe. Die letzte und vierte Priorität gilt dem H-Atom. Zusammenfassend werden für die Bindungspartner am chiralen C-Atom der Milchsäure die Prioritäten nun wie folgt aufgeteilt: —OH (**1**), —COOH (**2**), —CH₃ (**3**) und —H (**4**). Unterschieden sich zwei gleiche Substituenten als Isotope in ihrer Masse, so gilt dem mit der höheren **Massenzahl** die höhere Priorität. Bei gleichen Bindungsatomen werden die Sphären (erste, zweite, ...) so lange geprüft, bis zwei verschiedene Atome oder Isotope gefunden werden. Trifft dies nicht ein, ist das untersuchte C-Atom nicht chiral.
- Danach wird die räumliche Struktur des Tetraeders so verdreht, dass der Substituent mit der niedrigsten Priorität hinter der Papierebene verschwindet und die anderen drei nach vorne ragen, wie aus *Abbildung 41* zu entnehmen.

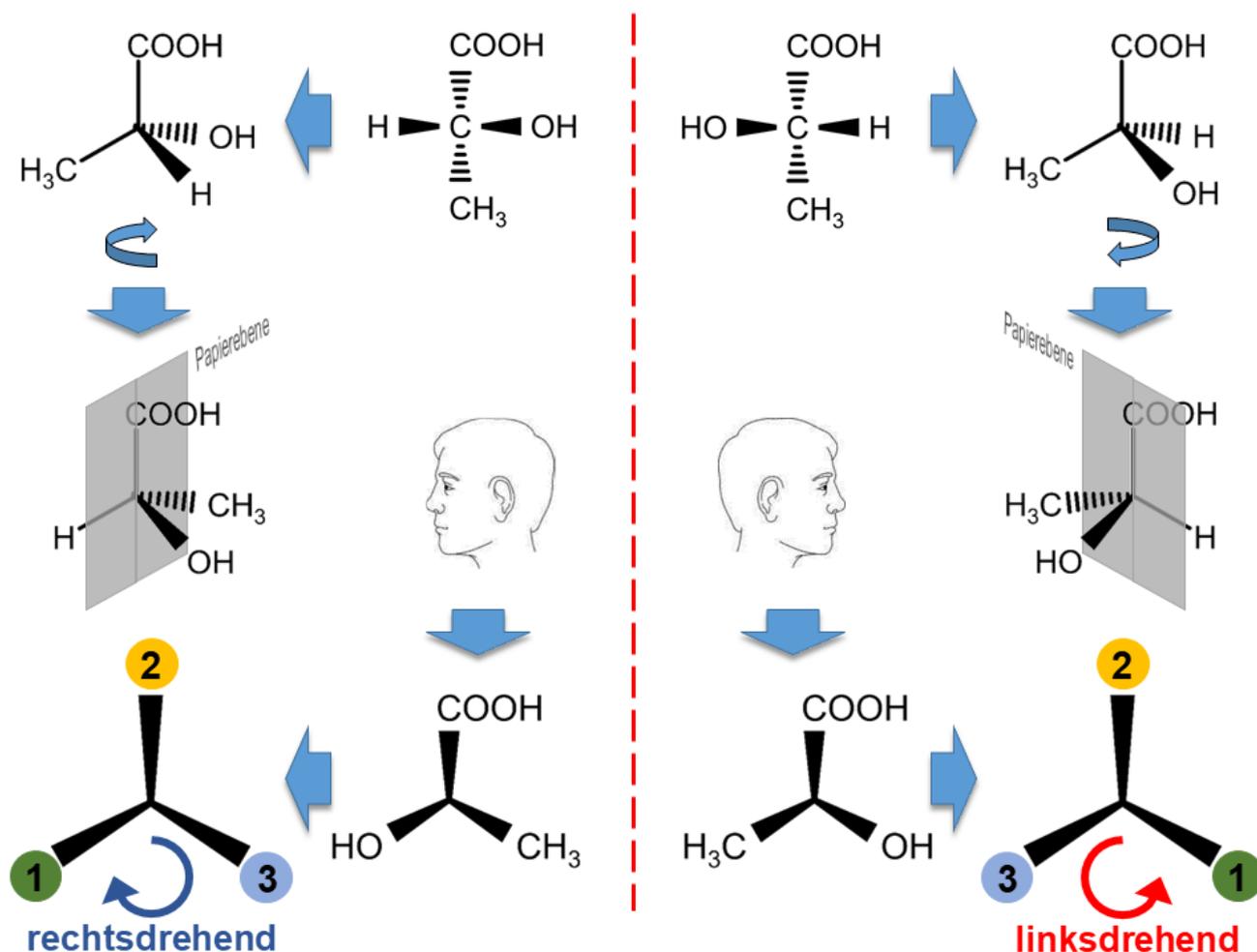


Abbildung 41: Schritte zur Ermittlung der absoluten Konfiguration von Milchsäure.

5. Schließlich wird ermittelt, in welcher Richtung die Zahl der Prioritäten von eins über zwei bis drei abzuzählen sind. Geschieht dies im Uhrzeigersinn, gilt das Enantiomer als rechtsdrehend und sein IUPAC-Name bekommt den Zusatz „*R*“ (lat.: *rectus*, rechts). Ist die Laufrichtung gegen den Uhrzeigersinn, heißt das Enantiomer linksdrehend und vor seinem IUPAC-Namen steht ein „*S*“ (lat.: *sinister*, links). Damit wurde die sogenannte **absolute Konfiguration** von Milchsäure bestimmt. Das Ergebnis ist in [Abbildung 42](#) zusammengefasst.

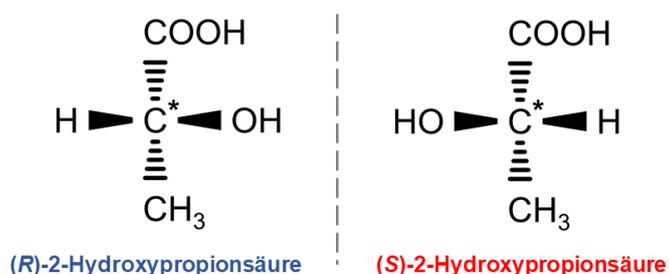


Abbildung 42: Ergebnis der Bestimmung der absoluten Konfiguration von Milchsäure.

Es fällt auf, dass die absolute Konfiguration von Milchsäure bereits schon aus der Fischer-Projektion abgeleitet werden kann. Denn erscheint die OH-Gruppe auf der rechten Seite, so handelt es sich um das rechtsdrehende Enantiomer. Liegt die Hydroxyl-Funktion dagegen auf der linken Seite, liegt das linksdrehende Spiegelisomer vor (*Abbildung 43*). Hiervon stammt auch die etwas ältere Nomenklatur mit „D“ (von lat.: *dexter*, rechts) und „L“ (von lat.: *laevus*, links) ab. Beide Möglichkeiten der Benennung sind heutzutage noch in Gebrauch.

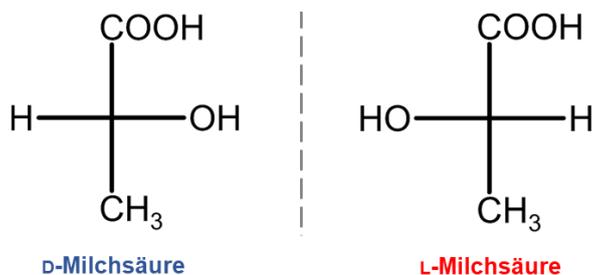


Abbildung 43: D- und L-Nomenklatur der Milchsäure, die aus der Fischer-Projektion abgeleitet wird.

Während die (R)/(S)-Nomenklatur überwiegend bei IUPAC-Namen in Gebrauch ist, sind die D- und L-Benennungen bei Trivialnamen üblich. Dass sie mit den physikalischen Eigenschaften nichts zu tun haben, wurde bereits erwähnt. So dreht auch L-Milchsäure die Ebene linear polarisierten Lichts nach rechts und entsprechend D-Milchsäure nach links. Folglich resultieren für die vollständigen Namen die Bezeichnungen: L-(+)-Milchsäure und D-(-)-Milchsäure. Über die Fischer-Projektionen lassen sich auch langkettige chirale Kohlenwasserstoffe in D- und L-Isomere aufteilen, was insbesondere bei Kohlenhydraten, den Zuckern, essentiell sein wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das in der Fischer-Projektion am weitesten unten stehende chirale C-Atom über die Konfiguration entscheidet. Als nächstes Beispiel hierfür dient die Weinsäure, siehe *Abbildung 44*.

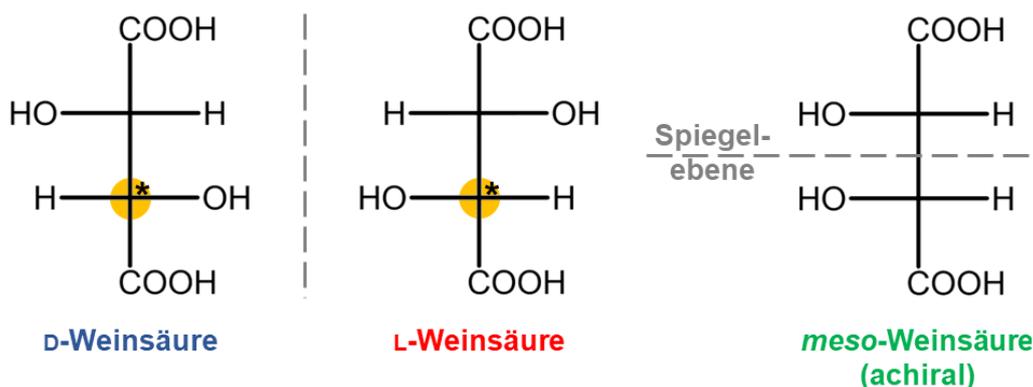


Abbildung 44: Isomere der Weinsäure. Markiert ist das konfigurationsbestimmende chirale C-Atom. Neben den Enantiomeren gibt es ein drittes Stereoisomer, die meso-Weinsäure, die selbst in sich spiegelsymmetrisch ist und deshalb kein chirales C-Atom enthält.

Anders als bei Milchsäure prägen hier zwei Carboxy-Gruppen das obere und untere Ende der Projektion. Das unterste chirale C-Atom, das in der Abbildung gelb markiert ist, bestimmt die Konfiguration. Weinsäure bietet neben Spiegelbild-

isomeren ein drittes Stereoisomer (räumlich verwandte Struktur), die meso Weinsäure. Bereits in der Fischer-Projektion wird erkennbar, dass dieses Isomer in sich spiegelsymmetrisch ist. Folglich enthält dieses Molekül kein Chiralitätszentrum aufweist. Es ist **achiral**. Allgemein zeigen Moleküle, die Symmetrieelemente beinhalten, das heißt, durch Symmetrieelemente wie Spiegelung und Drehung in sich selbst überführt werden können, keine Spiegelbildisomerie. In Synthesereaktionen entstehen Enantiomere oft nebeneinander in bestimmten Verhältnissen. Liegen die beiden Isomere gemischt in einem eins-zu-eins-Verhältnis vor, so spricht man von einem **racemischen Gemisch** oder **Racemat**. Zu wie viel Prozent ein Spiegelbildisomer in einem Gemisch vertreten ist, kann über die optische Reinheit des Gemisches ermittelt werden. Dabei wird mit Hilfe des linear polarisierten Lichts der Drehwinkel des Gemisches $\alpha(\text{Gemisch})$ gemessen und dieser durch den maximalen Drehwinkel des reinen Enantiomers $\alpha(\text{Enantiomer})$ dividiert. Über einen Vergleich von Massen der reinen Spiegelbildisomere lässt sich ein sogenannter Enantiomerenüberschuss *ee* (engl.: *enantiomeric excess*) in Prozent berechnen. Dieser ist definiert als:

$$ee = \frac{|m_R - m_S|}{m_R + m_S} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 1})$$

Dabei steht m_R für die Masse des (*R*)- und m_S für die des (*S*)-Isomers. Optische Reinheit und Enantiomerenüberschuss hängen nicht zusammen. 100% Reinheit wird in modernen Herstellungsverfahren, gerade bei medizinischen Wirkstoffen, durch **stereoselektive Synthesemethoden** erzielt. Diese stellen auch in der heutigen Forschung eine große Herausforderung dar.

Besondere organische Moleküle – Aminosäuren

Zu den besonders wichtigen Verbindungen gehören die sogenannten Aminosäuren, nicht zuletzt, weil sie auch biologisch eine zentrale Rolle spielen. In der Natur kommen sie meist als **α -Aminosäuren** vor, was so viel bedeutet, als dass die Amino-Gruppe —NH_2 am α -Kohlenstoffatom sitzt, quasi am Nachbar-C-Atom zur Carboxyl-Gruppe ([Abbildung 45](#)).

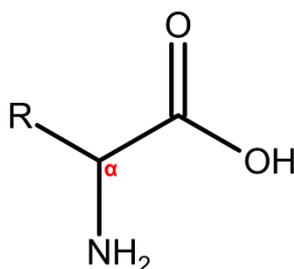


Abbildung 45: Allgemeine Lewis-Formel einer α -Aminosäure.

Je nachdem, welche organische Molekülreste R am α -Kohlenstoffatom gebunden sind, eröffnet sich ein breites Spektrum an natürlichen α -Aminosäuren, die in [Abbildung 46](#) zusammengestellt sind.

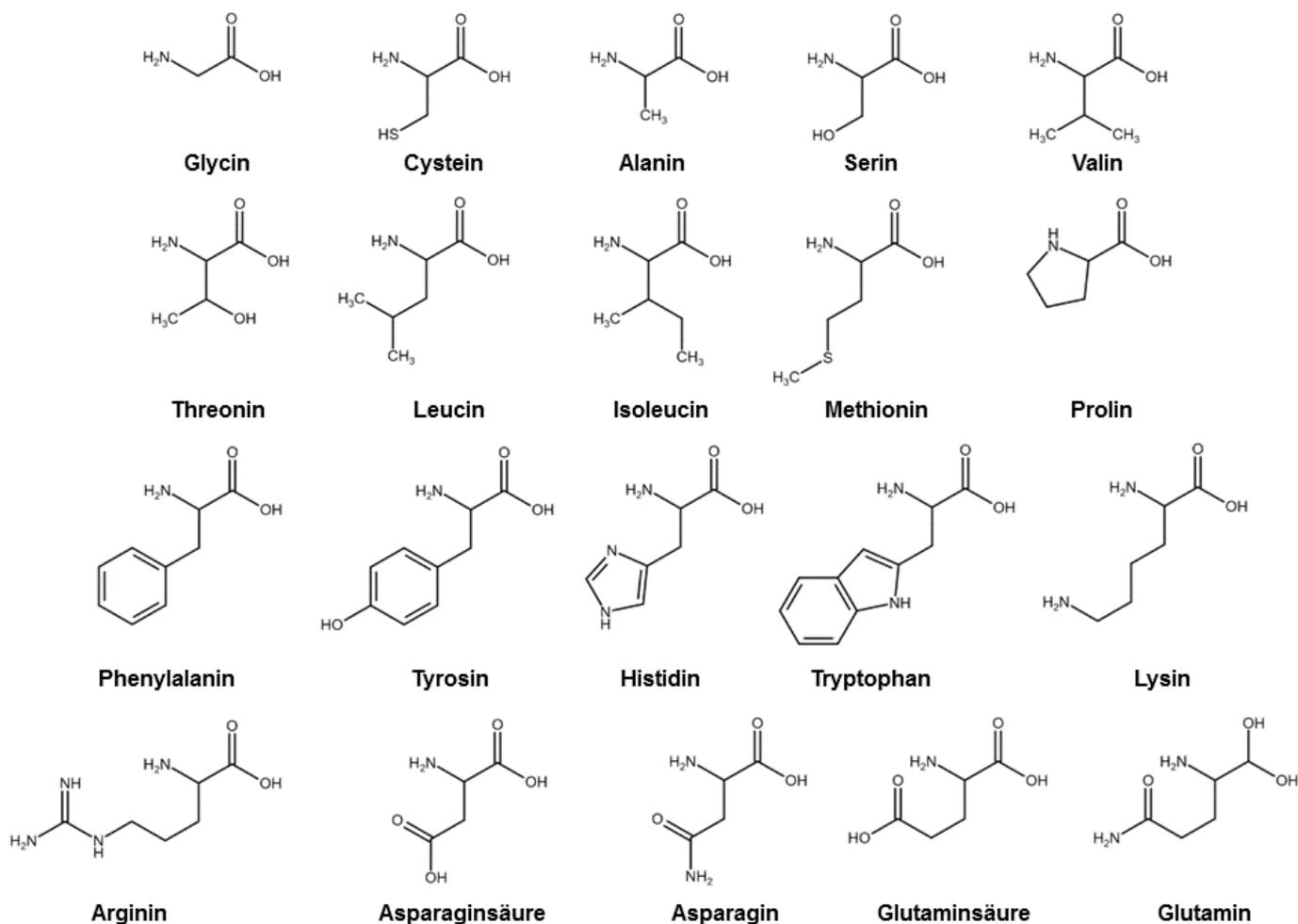


Abbildung 46: Übersicht über die 20 natürlich vorkommenden α -Aminosäuren. Abgesehen von Glycin besitzen sie L-Konfiguration.

Bis auf Glycin, das allein achiral ist, weisen alle natürlich vorkommenden Aminosäuren die L-Konfiguration auf, weshalb sie auch häufig als **L-Aminosäuren** bezeichnet werden. Aufgrund ihrer organischen Molekülreste R mit zusätzlichen funktioneller Gruppen gliedern besitzen sie **saure**, **neutrale** oder **basische** Eigenschaften. Mit einer zweiten Carboxyl-Funktion zählen Asparaginsäure und Glutaminsäure zu ersteren. Neutral sind Glycin, Alanin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Valin, Serin, Threonin, die schwefelhaltigen Aminosäuren Cystein und Methionin, die aromatischen Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan sowie die Säureamide Asparagin und Glutamin. As basisch erweisen sich dagegen Lysin, Histidin und Arginin. Aminosäuren zeichnen sich auch dadurch aus, dass die mit der Amino-Gruppe eine basische Funktion und mit der Carboxyl-Gruppe gleichzeitig eine saure-Funktion enthalten. Diese beiden können in wässriger Lösung bereits intramolekular miteinander reagieren, sodass die NH_2 - von der COOH -Gruppe ein Proton H^+ aufnimmt. Dabei entsteht ein sogenanntes **Zwitterion**, auch inneres Salz, der Aminosäure, das mit der ungeladenen Struktur im Gleichgewicht steht, wie in *Abbildung 47* gezeigt.

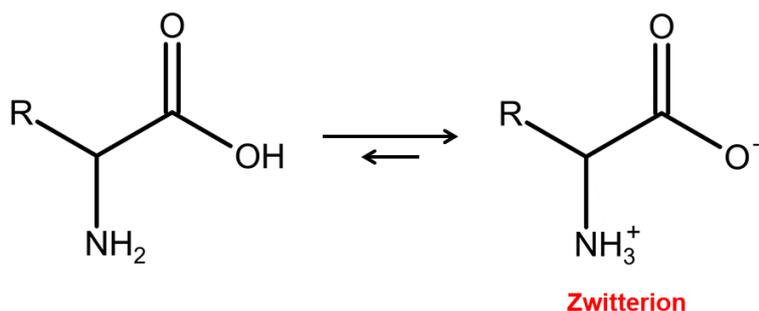


Abbildung 47: Gleichgewicht zwischen der ladungsneutralen und zwitterionischen Struktur in wässriger Lösung. Es ist deutlich auf die Seite des Zwitterions verschoben.

Die pH-amphoteren Merkmale von Aminosäuren machen sich vor allem in Säure-Base-Titrationen bemerkbar. Am Beispiel von Glycin, das zuvor mit HCl versetzt worden ist, sieht eine mögliche Titrationskurve wie in *Abbildung 48* aus.

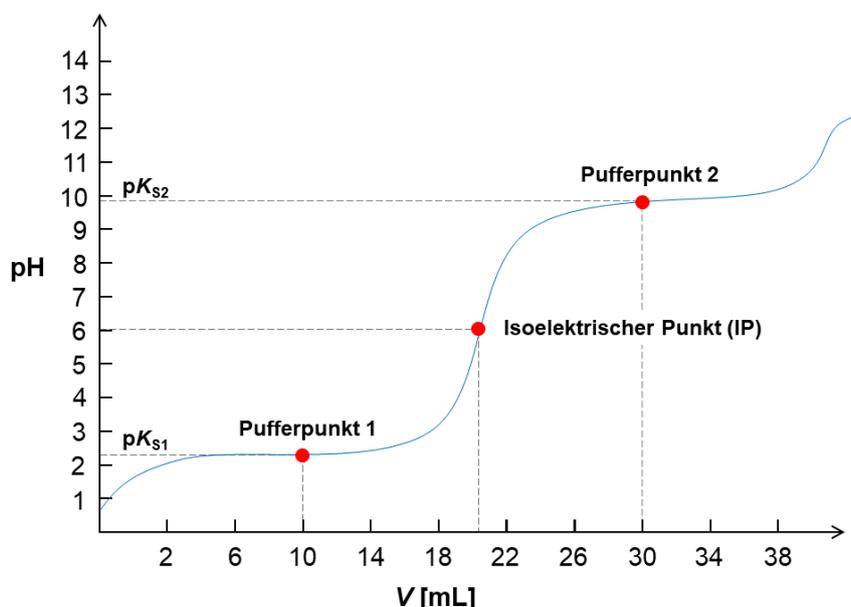


Abbildung 48: Qualitativ gezeichneter Verlauf einer Titration von 20 mL einer Lösung aus 0,1 M Glycin, 0,1 M HCl mit 0,1 M NaOH.

Durch das vorherige Ansäuern mit HCl liegt Glycin zu Beginn der Titration protoniert als Kation $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ vor. Durch die stetige Zugabe von NaOH wird die saure Gruppe zunehmend deprotoniert, bis nach Überschreitung des ersten Pufferbereiches am **Isoelektrischen Punkt (IP)** das Zwitterion $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ entstanden ist. Schließlich protolysiert auch die Ammonium-Gruppe zum 2-Aminoacetat-Anion $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$. Analog zu Estern können die beiden funktionellen Gruppen einer Aminosäure aber auch mit Amino- und Carboxyl-Gruppen anderer Aminosäuren unter Wasserabspaltung reagieren. Die dabei entstehende spezielle **Säure-Amid-Bindung** wird als **Peptid-Bindung**, bezeichnet. Der Zusammenschluss zweier Aminosäuren heißt demzufolge **Dipeptid**. Auf diese Weise können lange Ketten und damit größere Moleküle gebildet werden, wie in *Abbildung 49* veranschaulicht.

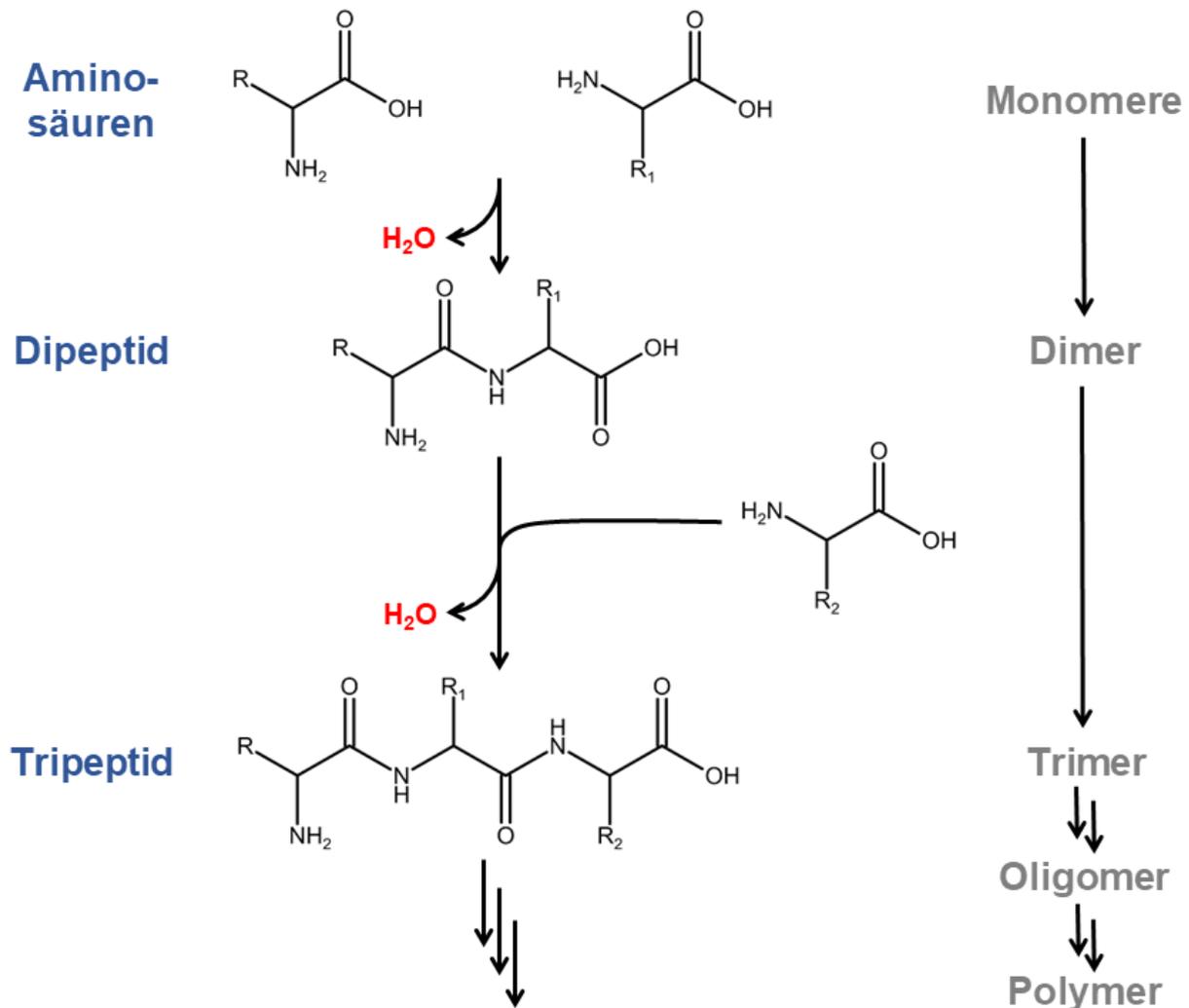


Abbildung 49: Bildung eines Di- und Tripeptids. Die Fortsetzung mündet in Oligo- oder Polypeptiden.

Die Aminosäuren gelten hier als **Monomere**, sozusagen als Einzelbausteine eines größeren Bauwerkes. Zwei miteinander verknüpft ergeben ein **Dimer**, drei ein **Trimer**, vier ein **Tetramer** usw. Erreicht die Zahl der verbundenen Monomere die 20 in etwa, spricht man bereits von einem **Oligomer**. Überschreitet sie dagegen 100 oder 120, liegt ein **Polymer** vor. Im Falle von Aminosäuren heißen diese entsprechend **Oligopeptid** und **Polypeptid**. Letztere bilden insbesondere die **Proteine**, die wegen ihres Vorkommens im Eiweiß umgangssprachlich auch **Eiweiße** genannt werden. Diese sehen weniger wie langegezogene Ketten aus, als dass diese vielmehr zu einer Art Knäuel zusammengefaltet werden. Proteine besitzen vier Strukturen, die **Primärstruktur** (Aminosäureabfolge oder Sequenzen), die **Sekundärstruktur** (wiederkehrende Motive wie eine spiralförmige **α -Helix** oder ein glattes **β -Faltblatt**), die **Tertiärstruktur** (Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen der Seitenketten der Aminosäuren) und die **Quartärstruktur**, die zu einer enzymatischen und damit zu einer biologisch relevanten Aktivität führen kann. Proteine sind als Enzyme Katalysatoren in der Biochemie und im Stoffwechsel daher unentbehrlich. Umgekehrt können Polypeptide durch die **Sequenzierungsmethode nach Sanger** in die einzelnen Aminosäureabfolgen zerlegt und analysiert werden. Hier werden, um unnötigen Aufwand zum Zeichnen von Lewis-Formeln zu vermeiden, Abkürzungen von Aminosäuren verwendet, von denen es zwei offizielle

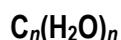
Versionen gibt. Mit drei Buchstaben und nur mit einem als Symbol. *Tabelle 1* fasst diese Kurzformen der Aminosäurenamen zusammen.

Tabelle 1: Abkürzungen von Aminosäuren zur Angabe von Sequenzen.

Aminosäure	Abkürzung	Symbol
Alanin	Ala	A
Arginin	Arg	R
Asparagin	Asn	N
Asparaginsäure	Asp	D
Cystein	Cys	C
Glutamin	Gln	Q
Glutaminsäure	Glu	E
Glycin	Gly	G
Histidin	His	H
Isoleucin	Ile	I
Leucin	Leu	L
Lysin	Lys	K
Methionin	Met	M
Phenylalanin	Phe	F
Prolin	Pro	P
Serin	Ser	S
Threonin	Thr	T
Tryptophan	Trp	W
Tyrosin	Tyr	Y
Valin	Val	V

Besondere organische Moleküle – Kohlenhydrate (Zucker)

Eine weitere Verbindungsklasse, die Bestandteile von Naturstoffen sind, ist die der Kohlenhydrate, die aus dem Alltag von Zuckern bekannt sind. Der eigentliche Name entstammt der allgemeinen Summenformel



Dabei repräsentiert n als ganze Zahl die Anzahl der Kohlenstoffatome, die das Gerüst des Kohlenhydrats aufbauen. Es besteht eben aus n C-Atomen, von denen entweder das erste oder das zweite ein Carbonyl-Kohlenstoffatom ist. In *Abbil-*

Abbildung 50 werden einige Vertreter von Kohlenhydraten vorgestellt. Zu besserer Lesbarkeit sind in den „Fischer-Projektionen“ auch die C-Atome mit dem Elementsymbol C eingezeichnet.

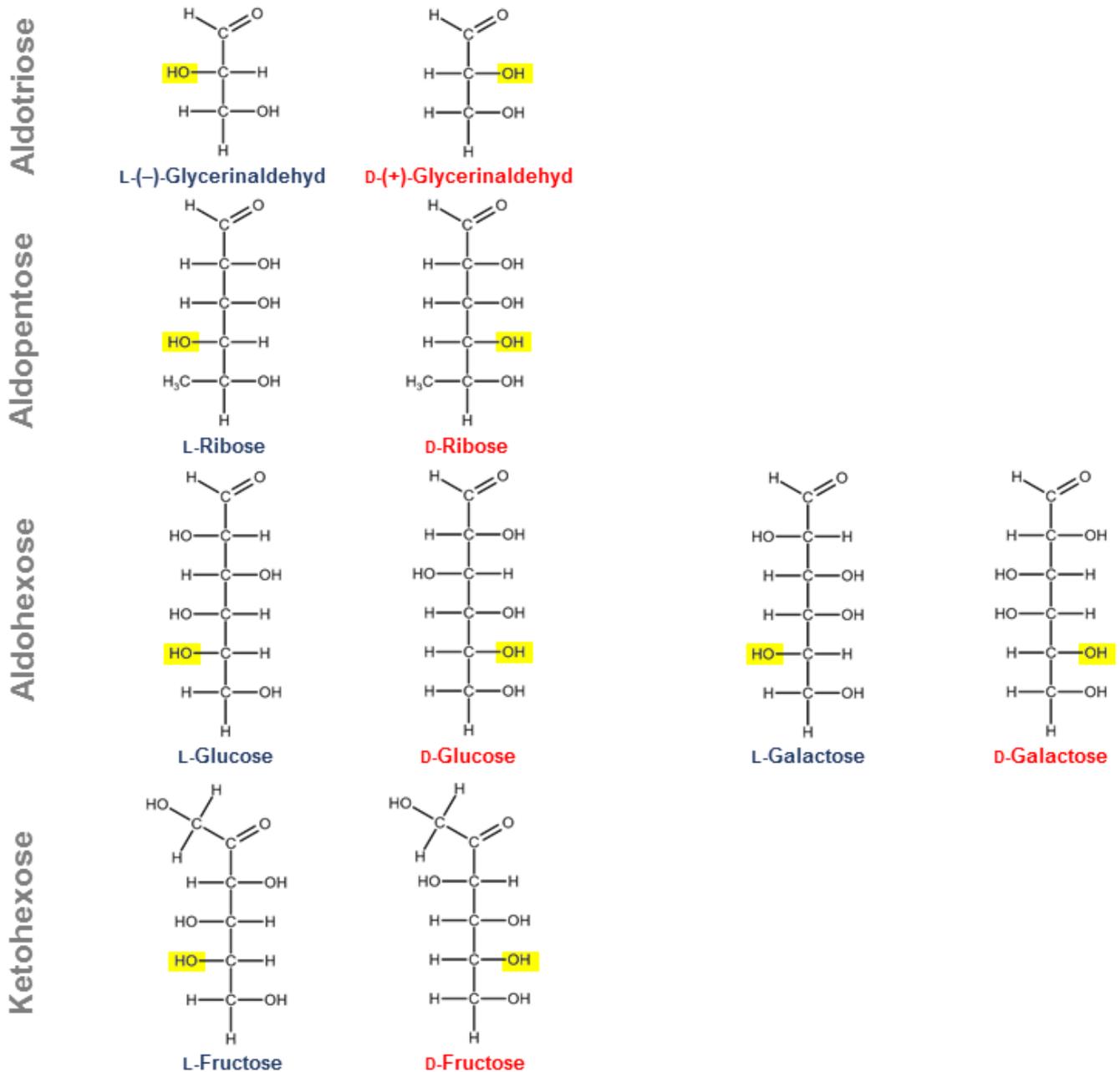


Abbildung 50: Strukturformeln von Kohlenhydraten in abgeänderter Fischer-Projektion mit eingezeichneten C-Atomen.

Wie im Kapitel Chiralität schon einmal besprochen, weist auch hier das unterste chirale C-Atom dem Kohlenhydrat-Molekül die Konfiguration zu. Der Name von Kohlenhydraten, außer der IUPAC-Nomenklatur, leitet sich nicht von den Stammnamen der Kohlenwasserstoffe ab. Lediglich die Endung „-ose“ ist einheitlich. Kohlenhydrate unterteilen sich je nach Zahl n der C-Atome in **Triosen** ($n = 3$), **Tetrosen** ($n = 4$), **Pentosen** ($n = 5$), **Hexosen** ($n = 6$) usw. Darüber hinaus

spezifiziert die Tatsache, ob das erste C-Atom Teil einer Aldehyd-Gruppe oder das zweite Kohlenstoffatom, das Carbonyl-C-Atom eines Ketons ist ein Kohlenhydrat als Aldose oder Ketose. Zusammen mit der Zahl der C-Atome spricht man schließlich für den Fall, dass $n = 6$, von einer **Aldohexose** oder **Ketohexose**. Kohlenhydrate kommen aber nicht nur aliphatisch (kettenförmig) vor, sondern können sich zu ringförmigen **Halbacetalen** schließen, wie dies in *Abbildung 51* am Beispiel von **D-Glucose**, das auch als Traubenzucker bekannt ist, zu sehen ist.

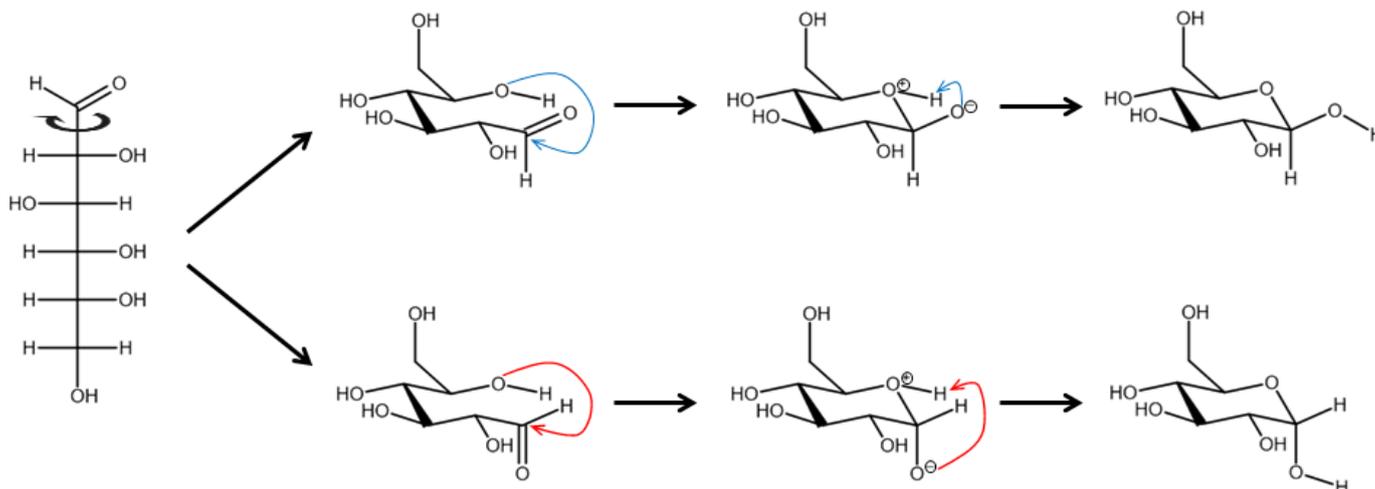
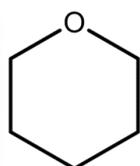
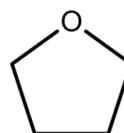


Abbildung 51: Ringschließung von Kohlenhydratmolekülen zu Halbacetalen, hier am Beispiel von Glucose.

Hierbei bieten sich zwei Möglichkeiten, je nach Orientierung der Aldehyd-Gruppe am ersten C-Atom. In beiden Fällen reagiert zwar das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe am chiralen C-Atom (fünftes C-Atom in der Fischer-Projektion) mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom, im Endergebnis allerdings sind die resultierenden OH-Gruppen am ersten C-Atom, dem C1-Atom, unterschiedlich ausgerichtet. Man spricht an diese Stelle von zwei **Anomeren** oder **Diastereomeren**. Beim sogenannten **α -Anomer** weist die OH-Gruppe senkrecht nach unten, sie steht **axial**. Dagegen zeigt das **β -Anomer** eine nahezu horizontale Ausrichtung der OH-Gruppe an C1, also steht sie **äquatorial**. Der so entstandene sechseckige Ring mit einem Sauerstoff als Ringglied erinnert an die Struktur von Tetrahydropyran (*Abbildung 52*), weshalb diese Form von Kohlenhydraten auch als **Pyranose** bezeichnet wird.



Tetrahydropyran



Tetrahydrofuran

Abbildung 52: Lewis-Formel von Tetrahydropyran und Tetrahydrofuran als Strukturgrundlage von ringförmigen Kohlenhydraten

Neben Sechsecken gelten auch fünfeckige Ringstrukturen als stabil. Deshalb kann der Ringschluss durch Reaktion der OH-Gruppe an C4 mit dem Aldehyd-C-Atom erfolgen. Es entsteht dabei ein Fünfeck mit einem Sauerstoff im Ring, eben wie bei Tetrahydrofuran, siehe *Abbildung 52*. Neben der Pyranose ist gerade bei Hexosen die **Furanose** eine weitere Möglichkeit der Ringstruktur. Auf diese Weise eröffnen sich allein am Beispiel von D-Glucose fünf verschiedene Stereoisomere. Diese stellt *Abbildung 53* in einer Übersicht zusammen.

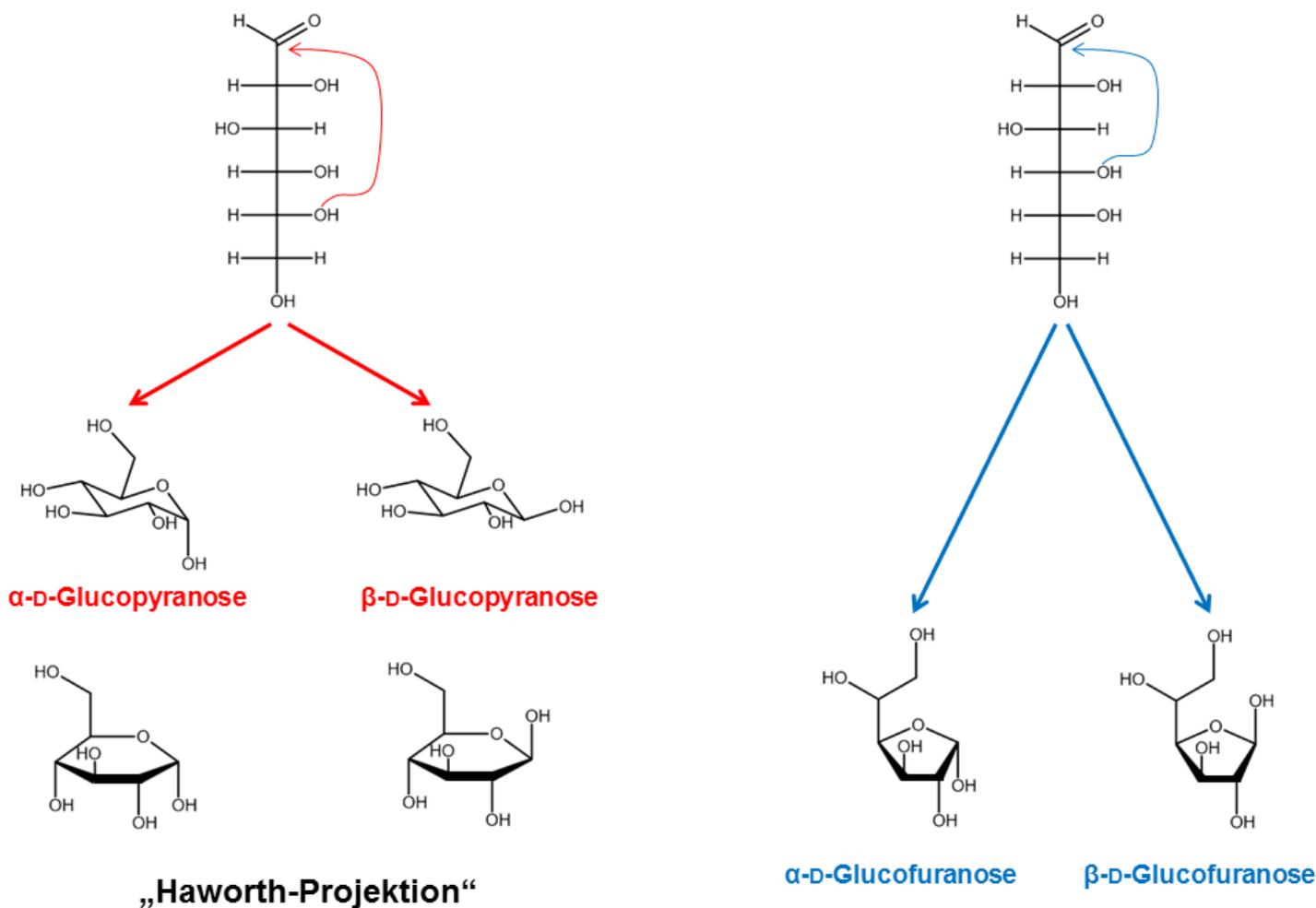


Abbildung 53: Bildung von D-Glucopyranose und D-Glucofuranose durch Ringschluss mit der OH-Gruppe an C5 und C4 und dem Carbonyl-Kohlenstoffatom (C1). Mit den jeweils zwei Anomeren und der aliphatischen Struktur ergeben sich fünf Stereoisomere.

Die **Haworth-Projektion** dient als vereinfachte Darstellung der Orientierung von OH-Gruppen. Wesentlich ist dabei die Orientierung an C5 im Falle der Pyranose-Form. Zeigt diese senkrecht nach unten, ist das α -Anomer gemeint, steht dagegen die OH-Gruppe senkrecht nach oben, liegt das β -Anomer vor. Analog zu den Aminosäuren kann sich nun eine Pyranose über die anomere OH-Gruppe an ihrem C1-Atom und der OH-Gruppe am C4-Atom einer zweiten Pyranose unter Wasserabspaltung zu einem **Disaccharid** reagieren. Die Bindung zwischen den beiden wird als **glykosidische Bindung** bezeichnet. Da die Verknüpfung zwischen einem C1- und einem C4-Atom erfolgt, heißt die Bindung sogar **1,4-**

glykosidische Bindung. Die Pyranose, deren anomere OH-Gruppe die Verknüpfung zur zweiten bildet, wird allgemein **Glykosid** genannt. *Abbildung 54* verifiziert einen Zusammenschluss zweier Pyranosen am Beispiel von β -D-Glucose.

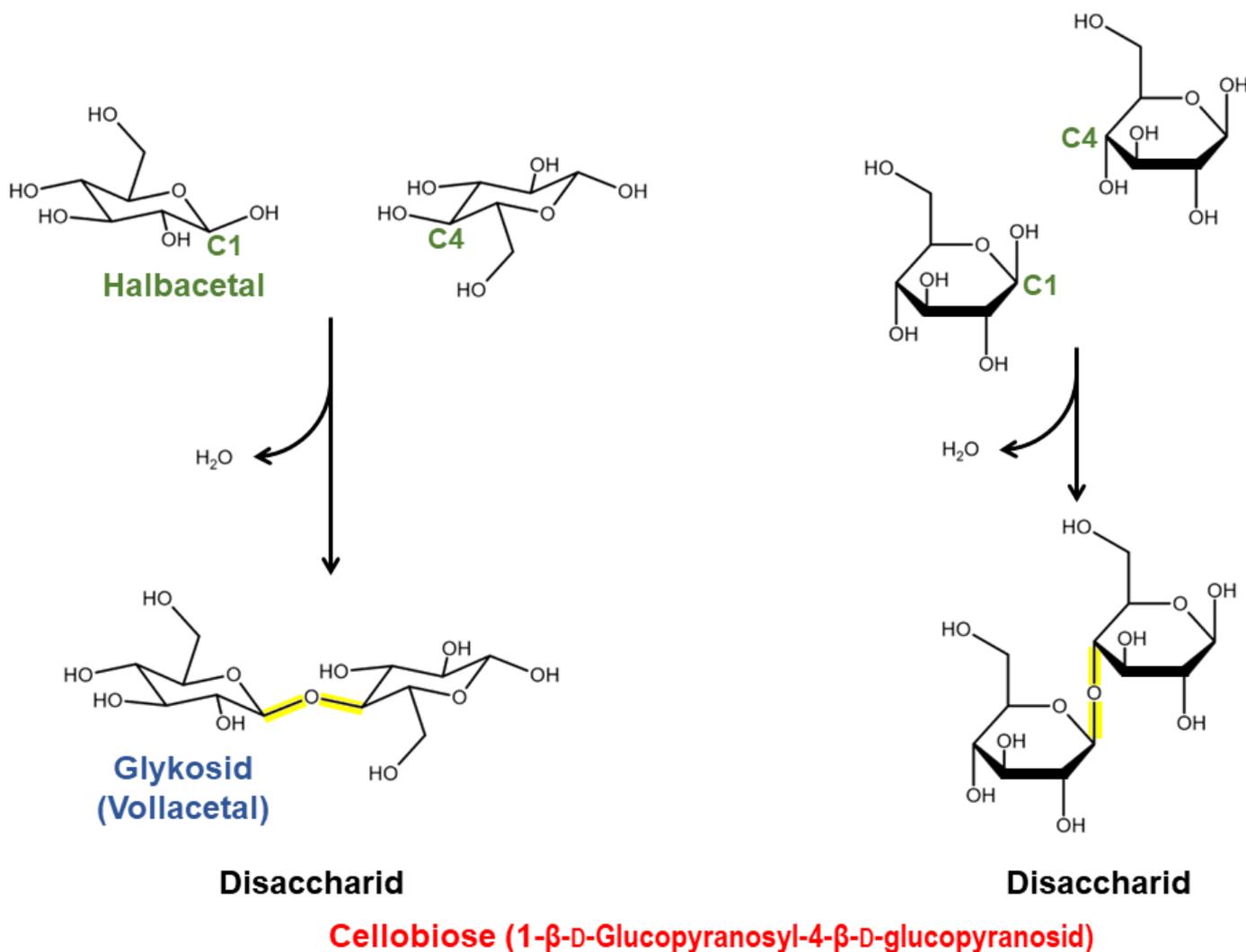


Abbildung 54: Bildung eines Disaccharids, hier Cellobiose, durch 1,4-glykosidische Bindung (gelb markiert) zweier β -D-Glucopyranose-Monomere. **Bild links:** Darstellung in der Sessel-Konformation; **Bild rechts:** Haworth-Projektion.

Dieses spezielle Disaccharid trägt den Trivialnamen **Cellobiose**. Kombiniert man allerdings zwei β -D-Glucose-Monomere über eine **1,6-glykosidische Bindung** erhält man **Gentiobiose**. Nach gleichem Prinzip, nur aus zwei α -D-Glucose-Einheiten wird **Isomaltose** hergestellt. Die 1,4-Verknüpfung führt zu **Maltose**. Wählt man für die 1,4-glykosidische Bindung die Aldohehexose β -D-Galactose als Bindungspartner für β -D-Glucose, so entsteht **Laktose**, der Milchzucker. β -D-Glucose und β -D-Galactose unterscheiden sich in ihren aliphatischen Formen lediglich in der Orientierung einer OH-Gruppe an am C4-Kohlenstoff, siehe *Abbildung 55*. Sie sind **Epimere**.

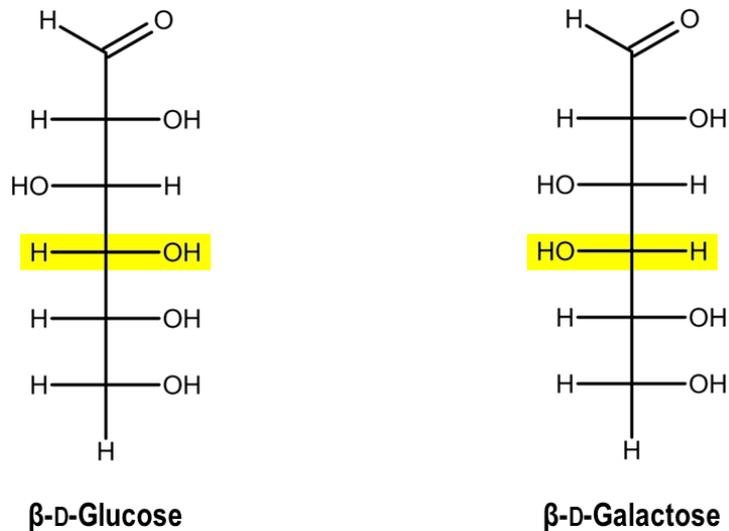


Abbildung 55: Lewis-Formeln von β -D-Glucose und β -D-Galactose. Die beiden Moleküle sind zueinander epimer.

Im Allgemeinen bieten sich für glykosidische Bindungen zwei Möglichkeiten der Verknüpfung an, zwischen C1 und C4 (1 \rightarrow 4) oder C1 und C6 (1 \rightarrow 6). *Abbildung 56* zeigt nochmal die Ziffern der Kohlenstoffatome im Pyranose-Ring der β -D-Glucose.

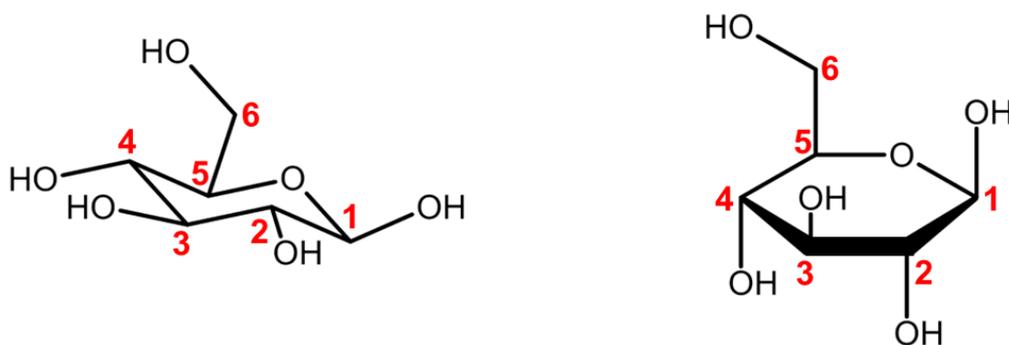


Abbildung 56: Nummerierung der Kohlenstoffatome in der Pyranoseform von β -D-Glucose in der Sessel-Darstellung (**Bild links**) und in der Haworth-Projektion (**Bild rechts**).

Durch glykosidische Bindungen wird aus dem Halbacetal der Pyranoseform ein Vollacetal. Die allgemeinen Strukturformeln eines Halb- und Vollacetals sind in *Abbildung 57* dargestellt.

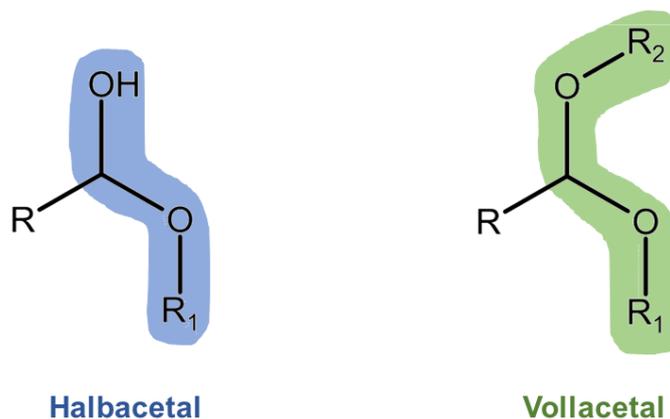


Abbildung 57: Allgemeine Strukturformeln eines Halb- und Vollacetals.

Glykosidische Bindungen erlauben den Aufbau von langen Ketten und damit die Synthese von Makromolekülen, die in der Natur verschiedene Funktionen übernehmen können. Ausgehend vom Namen des Dimers von Pyranosen heißen diese Polymere eben **Polysaccharide**, niedermolekulare Strukturen entsprechend **Oligosaccharide**. Einer der prominenten Vertreter ist **Cellulose**, das als wichtiges Aufbauelement in der Pflanzenwelt dient. Es lässt sich durch 1,4-glykosidische Bindungen aus vielen β -D-Glucose-Monomeren entwickeln (Abbildung 58).

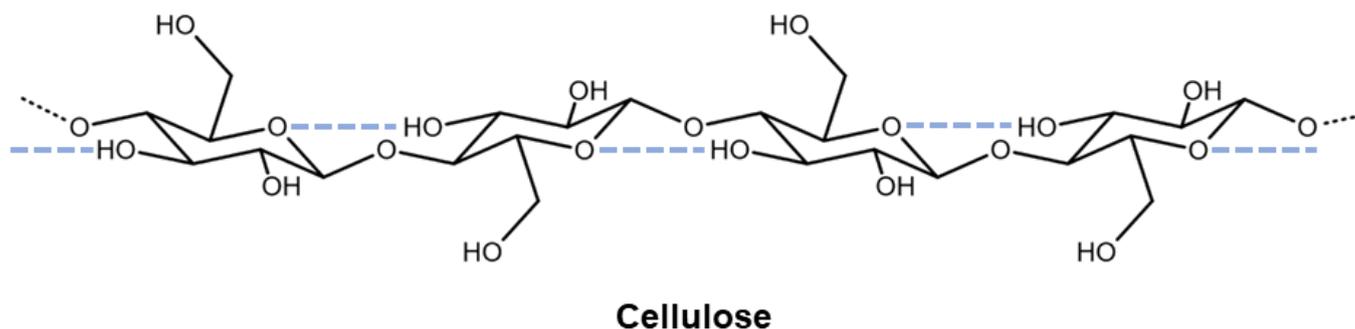


Abbildung 58: Ausschnitt aus der Polymerkette von Cellulose. Sie wird durch Wasserstoffbrückenbindungen (blau) zusätzlich stabilisiert.

In analoger Weise lagern sich auch α -D-Glucose-Einheiten zusammen und bilden **Stärke**, das in Pflanzen als Kohlehydratspeicher fungiert. Im Gegensatz zu Cellulose gliedert sich Stärke zu 30% in **Amylose** als erste Komponente, die aus spiralförmigen, Helix-Ketten besteht, während die zweite **Amylopektin** von Verzweigungen der Ketten durch 1,6-glykosidische Bindungen und damit als Netzwerk geprägt ist. Stabilisiert werden die Polymere jedoch, wie schon bei Cellulose, durch Wasserstoffbrückenbindungen, wie aus [Abbildung 59](#) ersichtlich.

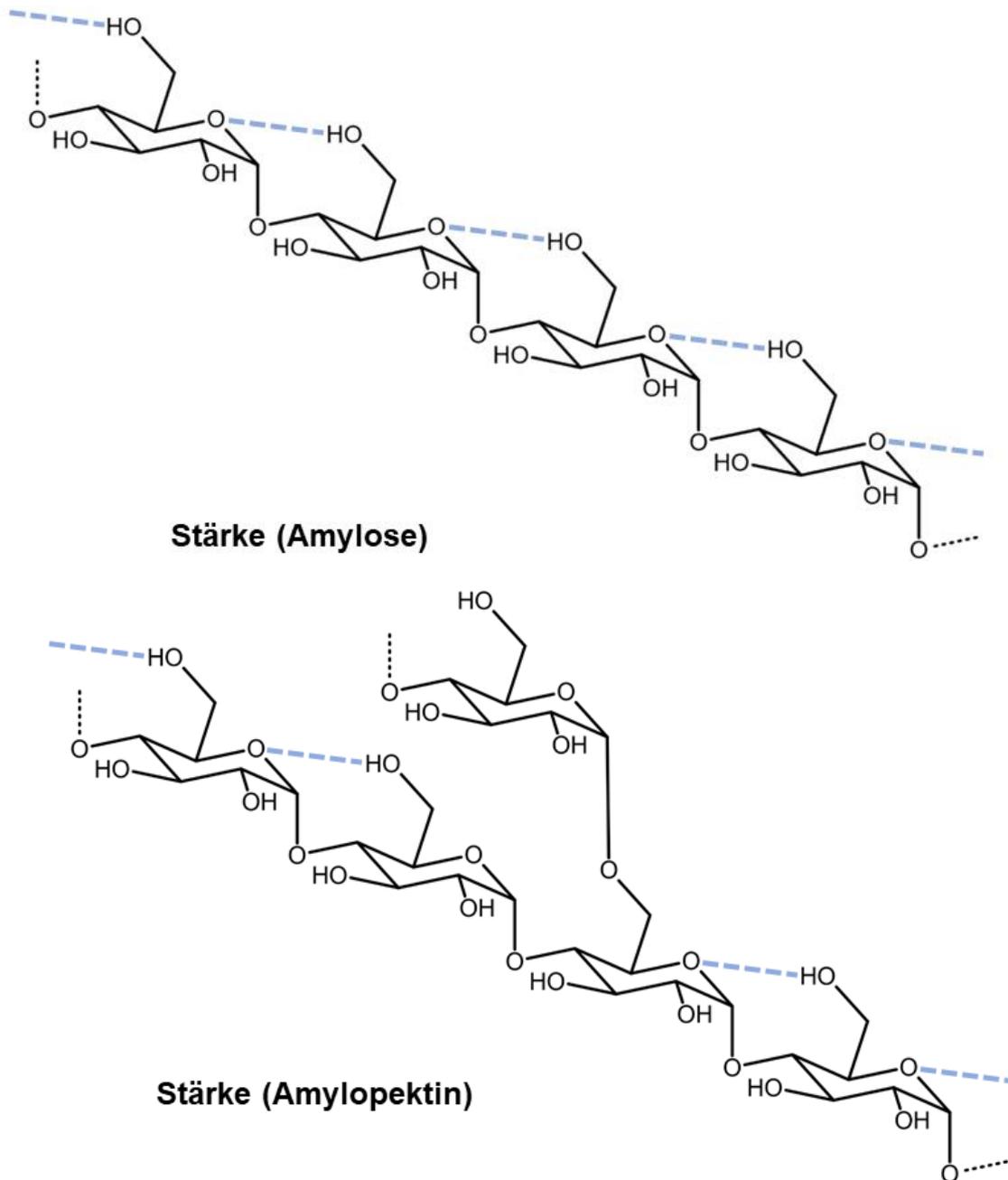
**Stärke (Amylose)****Stärke (Amylopektin)**

Abbildung 59: Ausschnitt aus der Polymerkette von Amylose und Amylopektin. Die Polymere werden durch Wasserstoffbrückenbindungen (blau) stabilisiert.

Tierische Zellen nutzen **Glykogen** als Speicher von Kohlenhydraten. Im Aufbau entspricht es dem Amylopektin der Stärke, jedoch sind die Polymerketten hier stärker verzweigt. Zu den Polysacchariden zählt auch **Chitin**, das bei Insekten, Spinnen und Krebstieren in Form einer „Panzerhülle“ das Exoskelett bildet. Aber auch bei Weichtieren ist Chitin beispielsweise im Mundraum zu finden. Kohlenhydrate, besonders Glucose, sind für atmende Lebewesen für den Kreislauf der Atmungskette ein zentraler Bestandteil. Durch seine enzymatische Verbrennung mit Sauerstoff wird Energie gewonnen, die zum Beispiel für Bewegung genutzt werden kann. Diesen Abbau von Glucose nennt man **Glykolyse**. Das

Gegenstück zur Zellatmung stellt die Photosynthese dar, bei der vor allem Chlorophyll haltige Pflanzen aus Kohlenstoffdioxid CO_2 und Wasser H_2O erneut Glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und Sauerstoff O_2 produzieren können.

Besondere organische Moleküle – Fettsäuren, Fette und Öle

Monocarbonsäuren, die einen langkettigen, meist unverzweigten Kohlenwasserstoffrest aufweisen, gehören zu Klasse der Fettsäuren. Besteht der Rest aus reinen C—C-Einfachbindungen, gilt die Fettsäure als **gesättigt**. Kommen auch Doppelbindungen vor, nennt man sie **ungesättigt**. *Abbildung 60* zeigt Strukturformeln einiger ausgewählter Beispiele.

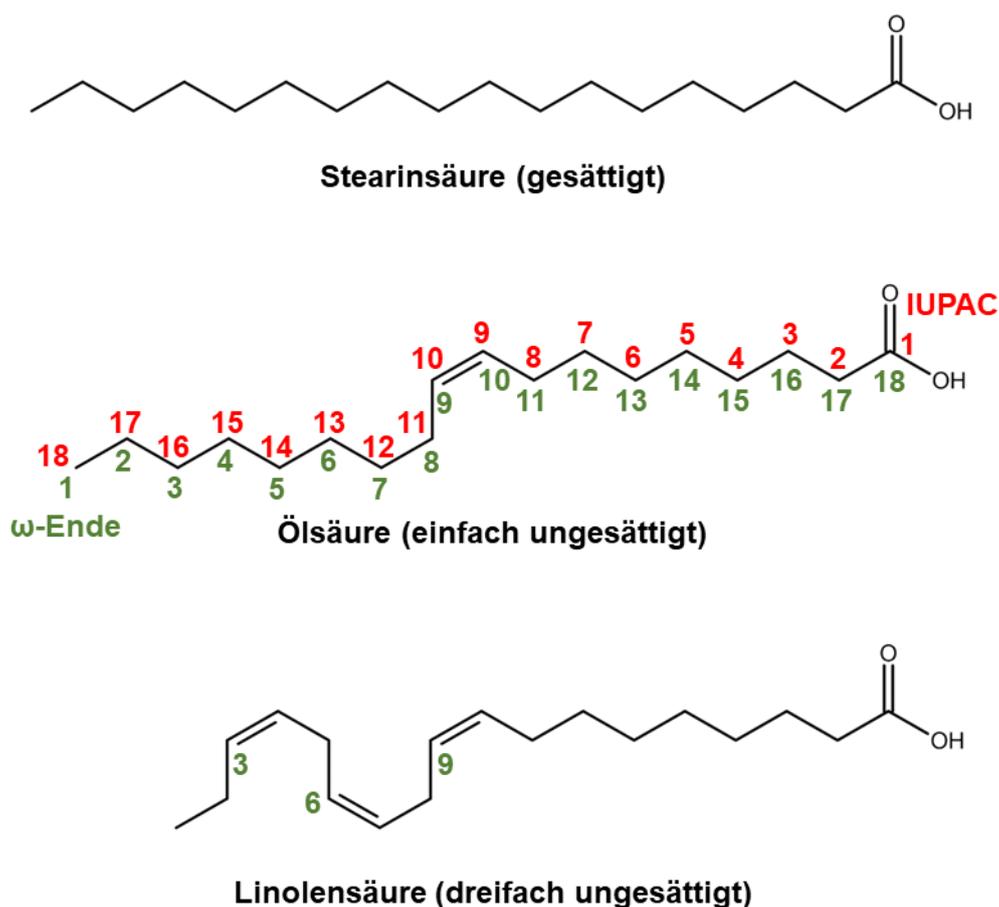


Abbildung 60: Strukturformel von Stearinsäure, einer gesättigten Fettsäure, Ölsäure (einfach ungesättigt) und Linolensäure (dreifach ungesättigt). Angegeben sind auch die Nummerierungen nach der IUPAC- (rot) und ω -Nomenklatur (grün). Die ungesättigten Fettsäuren weisen *cis*-Isomerie auf.

Ungesättigte Fettsäuren zeigen in den meisten Fällen *cis*-Isomerie, lediglich einige wenige kommen in mit *trans*-Isomerie vor. In ihrer Benennung gibt es im Gegensatz zu ungesättigten Fettsäuren zwei etablierte Formen. Zum einen die bereits

kennengelernte IUPAC-Nomenklatur mit der üblichen Nummerierung der C-Atome, andererseits aber auch eine Regel, die hauptsächlich in der Lebensmitteltechnologie gebraucht wird. Hierbei wird anstatt der Carboxyl-Funktion, das gegenüberliegende Methyl-Ende als **ω -Ende** festgehalten und von hier aus die Kohlenstoffatome aufsteigend beziffert. Im Falle von mehrfach ungesättigten Fettsäuren wird die Ziffer des Kohlenstoffatoms mit der dem ω -Ende am nächsten liegenden Doppelbindung angegeben. So ist Linolensäure eine sogenannte Omega-3-Fettsäure. Das aus dem Alltag bekannte Fett und die gewohnten Öle setzen sich aus Glycerin und drei Fettsäuren als Triester, als **Triacylglyceride**, zusammen. Eine mögliche Strukturformel mit Stearinsäure als Beispiel gibt [Abbildung 61](#) wieder.

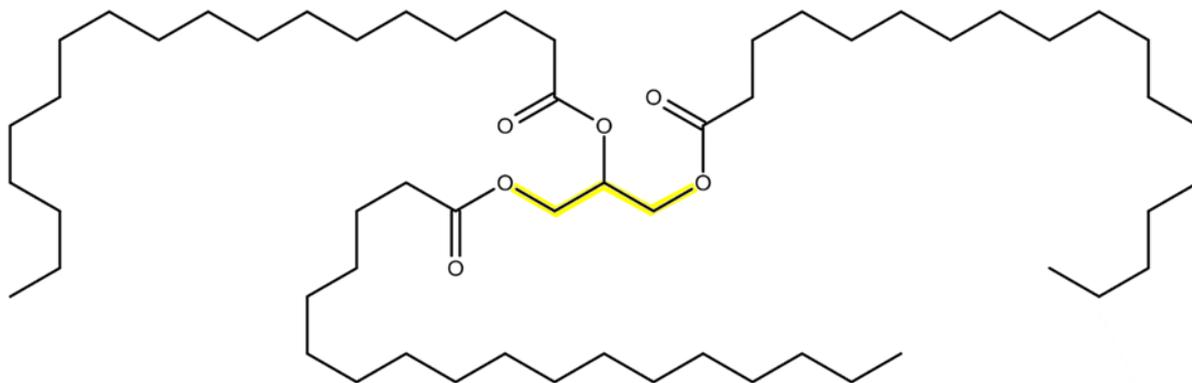


Abbildung 61: Strukturformel eines Triacylglycerids mit drei Stearinsäuren als Beispiel. Das Glycerin-Molekül ist gelb markiert.

Sind die beteiligten Fettsäuren gesättigt, liegt vielmehr ein Fett vor, während mit zunehmender Zahl an ungesättigten Fettsäuren, besonders bei mehrfach ungesättigten, die Konsistenz von fest in flüssig übergeht und die Substanz vielmehr ölig wird. Die Verseifung mit Natrium- oder Kaliumhydroxid liefert eine **Kern- oder Schmierseife**, die im Wesentlichen beim Waschen und Reinigen angewandt werden. Die so entstandenen Natrium- und Kaliumsalze der Fettsäuren besitzen zwei Eigenschaften, die beim Waschen ausgenutzt werden. Die lange, **unpolare** Kohlenwasserstoffkette löst sich in unpolaren Lösemitteln, wie Benzin oder gar Ölen. Sie sind **lipophil** (fettlöslich). Dagegen ist der **polare** Kopf des Fettsäure-Anions wasserlöslich, folglich **hydrophil**. Das Fettsäure-Anion insgesamt wird als **amphiphil** bezeichnet ([Abbildung 62](#)).

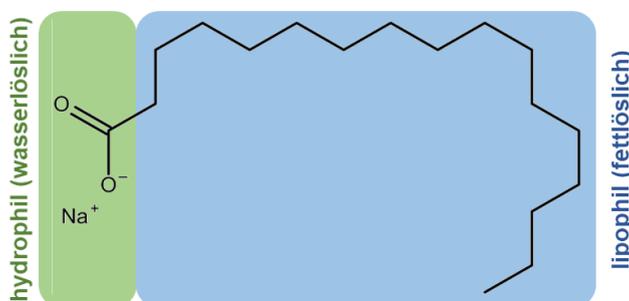


Abbildung 62: Amphiphilie der Stearinsäure. Kohlenwasserstoffkette ist lipophil (fettlöslich), das COO⁻-Anion dagegen hydrophil (wasserlöslich).

Löst man Seife in Wasser, einem polaren Lösemittel, so orientieren sich die Moleküle an die Wasseroberfläche, wo sie sich entsprechend der Löslichkeit ihrer Komponenten ausrichten. Dabei ragen die lipophilen Kohlenwasserstoffreste in die Luft, während das Carboxylat-Anion hydratisiert wird. Hierdurch wird die Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt. Wird die Seifenlösung per Hand oder durch Umrühren vermischt, so lagern sich die Fettsäure-Anionen kugelförmig zusammen, wobei die lipophilen Reste aufeinander zeigen. Es entstehen **Mizellen**, die in einer großen Anzahl für Schaumbildung sorgen. Gibt man nun eine mit Öl oder Fett verschmutzte Oberfläche, ein Textilstück oder Geschirr zum Spülen, in die Seifenlösung, so benetzen die Fettsäure-Anionen die Oberfläche und lösen den Fett- sowie Ölfleck mit ihren lipophilen Kohlenwasserstoffketten heraus und übertragen ihn in die wässrige Lösung. Obwohl Fette und Öle in Wasser unlöslich sind, können sie mit Hilfe der Seife in einer Art wässrige Lösung überführt werden. Man spricht hier von einer **Emulsion**. Seifen wirken folglich als **Emulgatoren**, wie *Abbildung 63* verdeutlicht.

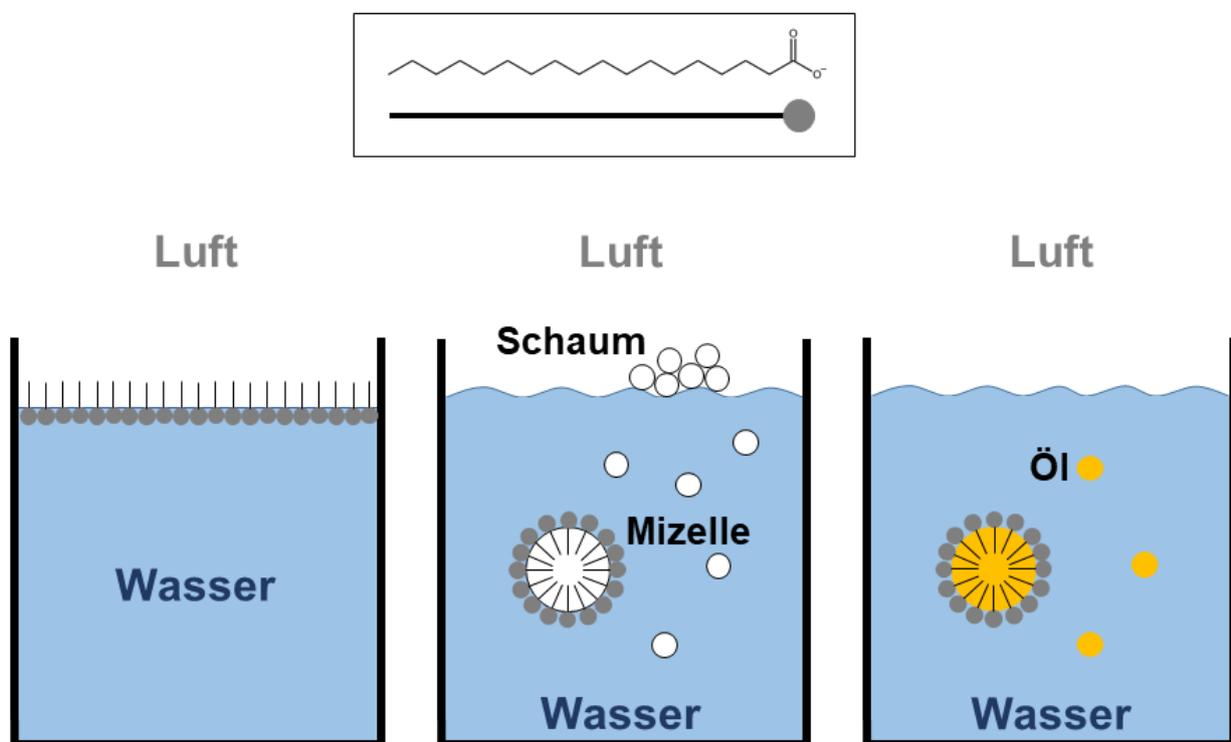


Abbildung 63: Löslichkeit von Fettsäure-Anionen in Wasser an der Phasengrenzfläche. Bildung von Mizellen und Schaum Wirkung als Emulgator.

Seifen aus Fettsäuren gehören zur übergeordneten Stofffamilie der **Tenside** als Reinigungsmittel, hier im Speziellen zur anionischen Form. Andere anionische Tenside tragen statt eines Carbonsäure-Anions beispielsweise einen Sulfonat-Rest $R-SO_3^{2-}$. Kationische dagegen können mit einer Ammonium-Gruppe $R-NR_3^+$ verknüpft sein. Sind beide Funktionen, ähnlich zu Aminosäuren, an einer lipophilen Kohlenwasserstoffkette gebunden, so spricht man von einem amphoteren Tensid.

Zu guter Letzt – Reaktionsmechanismen

Es sollte zu Beginn dieses Kapitels hinlänglich bekannt sein, dass es in der Chemie ja um Stoffe und mehr noch um Stoffänderungen geht. Diese werden in Reaktionsgleichungen veranschaulicht, auf deren linker Seite sogenannte Edukte (Ausgangsstoffe) und rechter Seite die entstandenen Produkte (Endstoffe) stehen. In Säure-Base-Reaktionen oder bei Redox-Vorgängen werden zum Teil die Protonen- und Elektronenübergänge verifiziert, mehr aber auch nicht. In der organischen Chemie allerdings ist man bestrebt, den Weg, den ein Edukt zum Produkt hin teilweise über mehrere Zwischenstufen zurücklegt nachzuvollziehen. Die hieraus resultierenden Kaskaden einzelner Reaktionen fasst man unter dem Begriff **Reaktionsmechanismus** zusammen. Zu den zwischen Ausgangs- und Endstoffen entstehenden Zwischenprodukten zählen vor allem **Übergangszustände**, die in der reinen, experimentellen Synthese nicht isoliert werden können. Sie dienen vielmehr dem Verständnis, weshalb eine bestimmte Verbindung bevorzugt gebildet wird, oder gar bestimmte Isomere und Konfigurationen. In den Formulierungen werden sie in eckigen Klammern gesetzt mit einem hochgestellten Doppelkreuz „‡“ gekennzeichnet. Die in den vorangegangenen Kapiteln bisher kennegelernten Kohlenwasserstoffe neigen zu speziellen Reaktionsformen, die in diesem Abschnitt lediglich als Übersicht besprochen werden sollen.

Radikalische Substitutionen an gesättigten Kohlenwasserstoffen

Gerade gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Alkane mit ihren C—C-Einfachbindungen zeigen eine Tendenz zu Reaktionen mit Radikalen. Den Austausch eines H-Atoms gegen ein Halogenatom, wie Cl oder Br, erreicht man über dieses Prinzip, die radikalische Substitution. Sie läuft in drei Teilschritten ab. Der erste ist die **Startreaktion** (auch **Kettenstart**), bei der ein **Radikalstarter** die gewünschten Radikale, hier im Beispiel Chlorradikale, erzeugt. Als Radikalstarter können neben UV-Licht und Hitze alleine auch chemische, wie Azobis(isobutyronitril) (AIBN), Dibenzoylperoxid (DBPO) oder Peroxodisulfat ($S_2O_8^{2-}$) eingesetzt werden, die selbst über Bestrahlung oder Wärme in Radikale gespalten werden und damit die Kettenreaktion induzieren. Allgemein kann man schreiben



Danach setzt sich eine Kettenreaktion in Gang, die sich, so lange es Radikale im Reaktionsgemisch gibt, selbst am Laufen hält. Diese wird meist mit **Kettenfortpflanzung** abgekürzt. An einem beliebigen Alkan R—H sieht dies wie folgt aus:



Die Reaktion erlischt, sobald auch die Zahl der Radikale in der Reaktionsmischung abnehmen. Dieser als **Kettenabbruch** bezeichnete letzte Schritt liefert zwar als eines der Produkte den gewünschten Halogenalkan R—Cl, aber auch zahlreiche Nebenprodukte, denn Alkane lassen sich mehrfach halogenieren. Allein im Falle von Methan sind neben $\text{H}_3\text{C—Cl}$ auch H_2CCl_2 und HCCl_3 denkbar. Noch dazu kommen Reaktionsprodukte, die auf eine **Rekombination** der entstandenen Radikale zurückzuführen sind, unter anderem auch höhere Homologe R—R:



Schließlich können auch die verbliebenen Radikale untereinander reagieren und dadurch zum Erliegen der Kettenreaktion führen.



Synthesen über Radikale eignen sich weniger für Synthesen, in denen selektiv gewünschte Isomere von Verbindungen hergestellt werden sollen. Die Halogenierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen ist aber nicht einfach so möglich. Während eine Chlorierung oder Bromierung über einen radikalischen Syntheseweg ohne weiteres machbar ist, fällt die Ausbeute an fluorierten Produkten verhältnismäßig gering aus. Betrachtet man die Reaktionsenthalpien, so findet man über das **Hammond-Postulat** die Antwort. Dieses besagt, dass bei schnellen exothermen Reaktionen (bei $\text{F}_2 + \text{H}-\text{R} \rightarrow \text{F}-\text{R} + \text{HF}$: $\Delta_R H = -125 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) der Übergangszustand früh eintritt und dieses vielmehr den Edukten ähnelt als bei langsamen endothermen (bei $\text{Br}_2 + \text{H}-\text{R} \rightarrow \text{Br}-\text{R} + \text{HBr}$: $\Delta_R H = +76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$), bei denen der später erscheinende Übergangszustand bereits vielmehr dem Produkt entspricht (*Abbildung 64*).

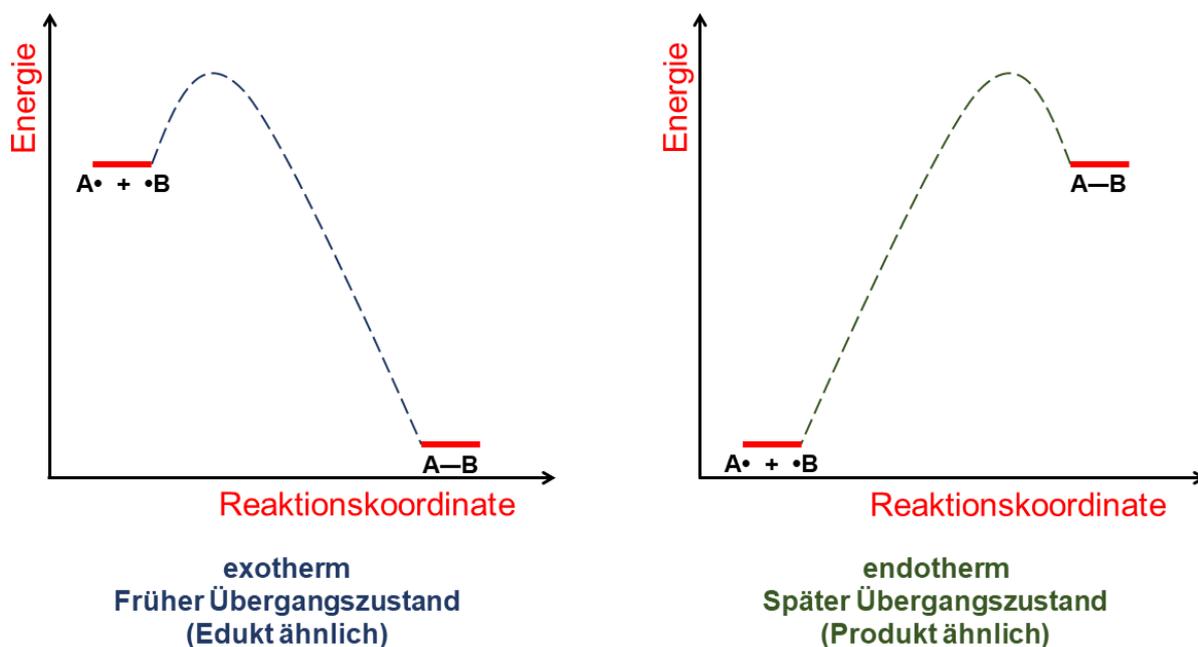


Abbildung 64: Qualitative Darstellung von energetischen Reaktionsverläufen bei einer exothermen (**Bild links**) und endothermen Reaktion (**Bild rechts**).

Radikalische Substitutionen treten auch bei Aromaten, wie Toluol auf. Sie konkurrieren mit anderen Reaktionsmöglichkeiten, die in einem späteren Kapitel näher diskutiert werden.

Nukleophile Substitutionen bei gesättigten Kohlenwasserstoffen

Eine weitere Reaktionsart gesättigter Kohlenwasserstoffe sieht man bei heterosubstituierten, zum Beispiel halogenierten, Alkanen. Zwischen dem C- und dem Heteroatom existiert aufgrund des Elektronegativitätsunterschiedes ein Dipolmoment, wodurch das erstere als schwach positiv und letzteres als schwach negativ geladen erscheint. Moleküle mit freien Elektronenpaaren (NR_3 , OH_2 , PR_3) oder gar Anionen (OH^- , CN^- , OR^- , NO_2^-), die aufgrund ihrer negativen Ladung bestrebt sind positiv geladene Teilchen anzuziehen und zu binden, gelten als sogenannte **Nukleophile** und können am Kohlenstoffatom des **Substrats** „angreifen“. Dabei wird das Heteroatom als **Abgangsgruppe (Nukleofug)** abgespalten und das Nukleophil tritt als neuer Bindungspartner an seine Stelle. Der Mechanismus dieser als nukleophile Substitution betitelten Reaktion kann dabei auf zwei Arten und Weisen erfolgen. Als monomolekular, auch **$\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion** genannt, oder als bimolekular, die als **$\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion** bezeichnet wird. Der Zusatz S_{N} beschreibt die nukleophile Substitution die dahinter stehende Zahl die Zahl der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und damit maßgeblich zur Reaktionsgeschwindigkeit k beitragende Zahl der Moleküle. Bei einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion verlässt als erstes das Heteroatom, zum Beispiel Cl als Cl^- , das Substratmolekül, wobei ein planares Carbo-Kation oder ein Carbenium-Ion als Übergangszustand entsteht. Das Nukleophil hat im Anschluss zwei Möglichkeiten an das Carbenium-Ion zu binden. Diese zwei Reaktionswege führen schließlich zu zwei Produkten, meist im eins-zu-eins-Verhältnis, die sich ihrer Konfiguration unterscheiden. Greift das Nukleophil von derselben Seite an, auf der zuvor das Heteroatom gewesen ist, so bleibt die Konfiguration erhalten, man sagt **Retention** dazu. Knüpft das Nukleophil dagegen von der anderen Seite an das Carbenium-Ion, so dreht sich die Konfiguration um (**Inversion**). Das Resultat einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion ist folglich ein Racemat, wie in *Abbildung 65* zusammengefasst. Hinweis: bei Mechanismen klappt grundsätzlich ein Elektronenpaar aus oder um, darum geht der Pfeil von den Elektronenpaaren aus.

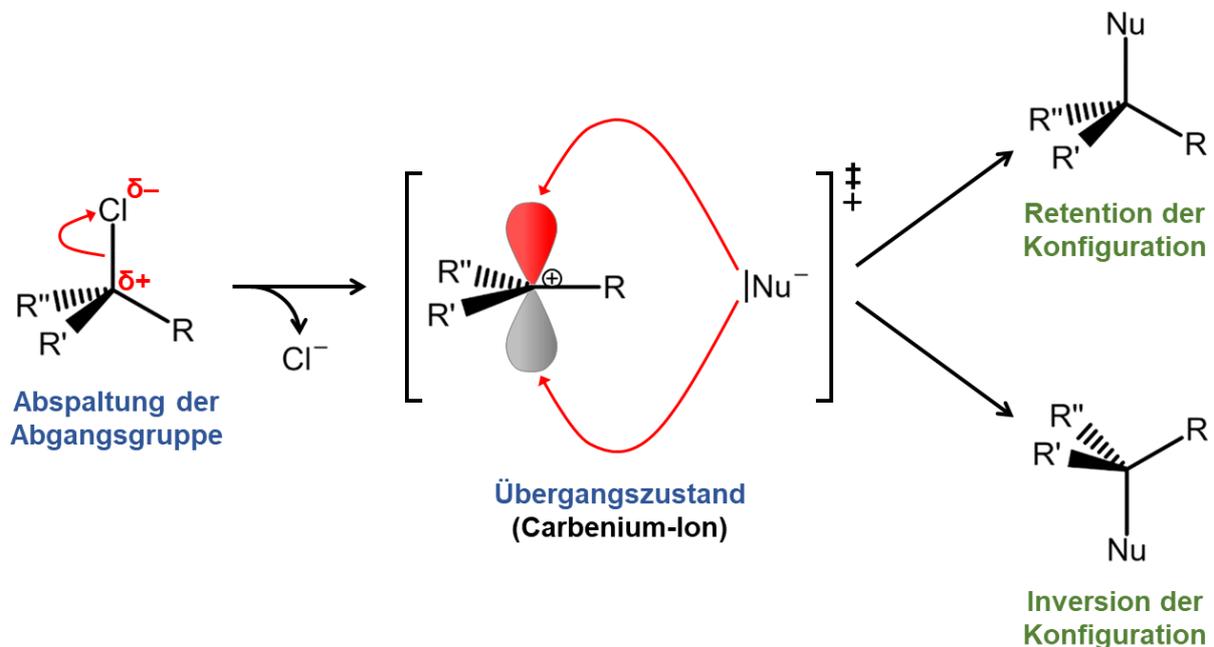


Abbildung 65: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion. Das Produkt ist ein racemisches Gemisch.

Der energetische Verlauf einer monomolekularen nukleophilen Substitution lässt sich wie in *Abbildung 66* darstellen. Dabei handelt es sich insgesamt um eine exotherme Reaktion, die nach Überwindung einer Aktivierungsenergie E_A durch Energiezufuhr in Gang gesetzt wird.

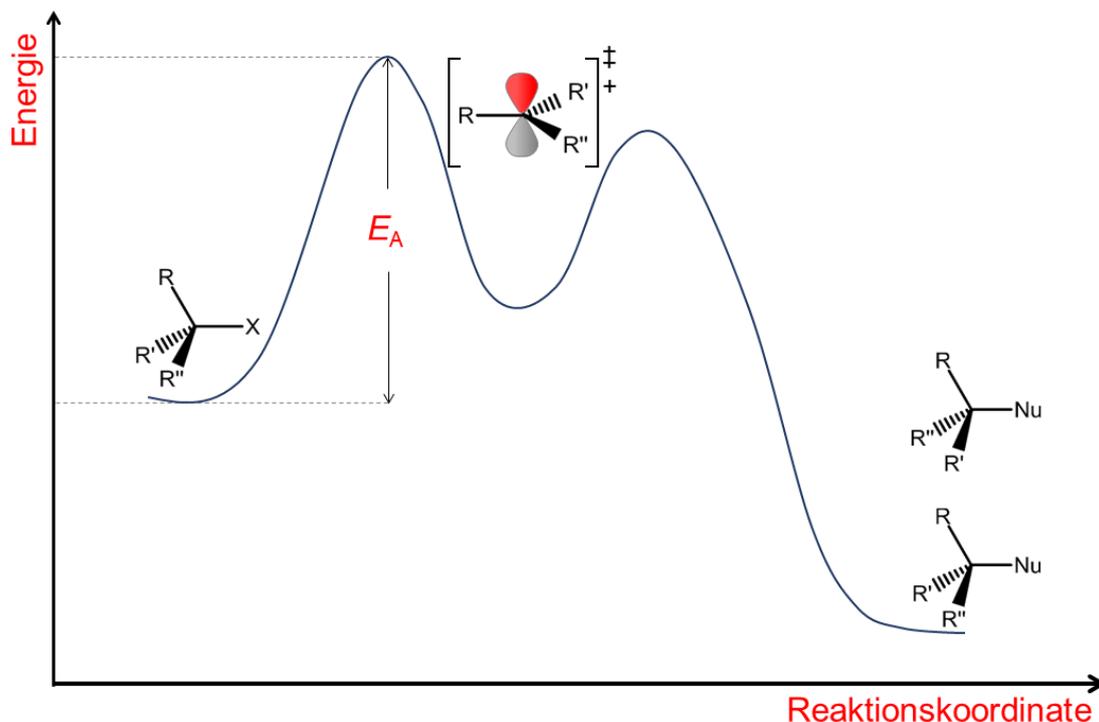


Abbildung 66: Energetischer Verlauf einer S_N1 -Reaktion. Je nach organischen Resten wird das Carbenium-Ion auch stabilisiert.

Es fällt auf, dass entgegen bereits kennengelernter exothermer Reaktionen hier nach Zugabe der Aktivierungsenergie zunächst ein lokales, energetisches Minimum durch den Übergangszustand eingenommen wird, bevor die Reaktion zu den Produkten weiterläuft. Abhängig von den organischen Resten R wird das Carbenium-Ion stabilisiert. Hierzu zählen Fragmente wie Alkyl-, Phenyl-, Vinyl-, $—OR-$ und $—NR_2-$ Einheiten. Über die Stabilität des Übergangszustandes wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit k einer S_N1 -Reaktion gesteuert. Die Bildung des Carbenium-Ions ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, k hängt folglich ausschließlich von der Konzentration des Substrats ab. Anders bei S_N2 -Reaktionen, bei denen das Nukleophil das Substratmolekül bereits angreift, bevor die Abgangsgruppe dieses überhaupt verlassen kann. Diese Art der nukleophilen Substitution verläuft über einen quasi **fünfbindigen, trigonal-bipyramidalen** Übergangszustand. Erst im Anschluss wird das Heteroatom abgespalten und das Produkt gebildet. Da die Abgangsgruppe zum Zeitpunkt des Angriffs des Nukleophils sich noch am Substratmolekül befindet hat das Nukleophil räumlich nur eine Möglichkeit sich dem C-Atom zu nähern und an dieses zu binden, nämlich an der dem Heteroatom entgegengesetzten Position. Dies führt schließlich zwangsweise zu einer Umkehr der Konfiguration, wie aus *Abbildung 67* ersichtlich.

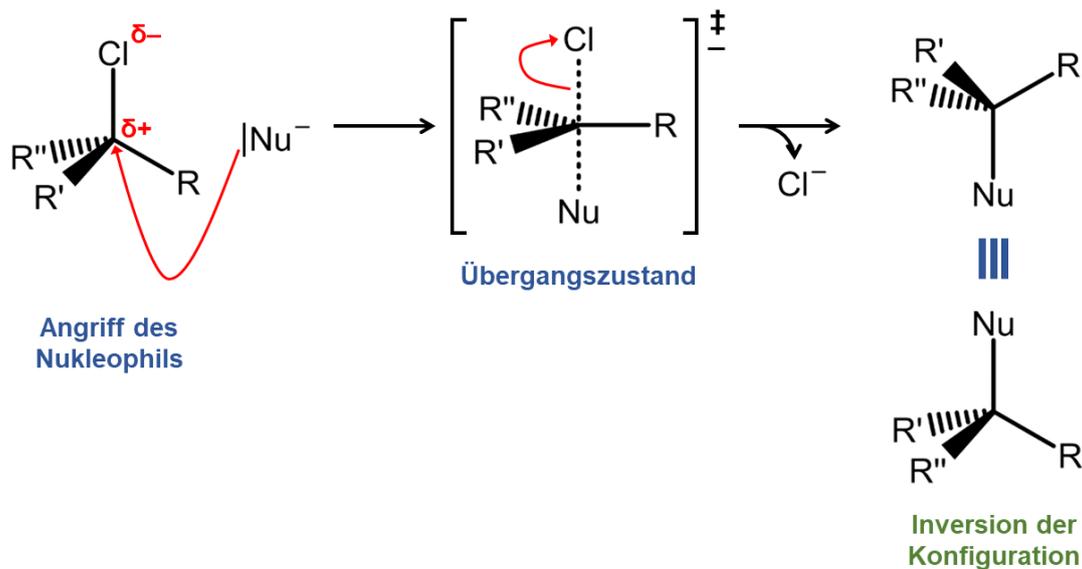


Abbildung 67: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer S_N2 -Reaktion. Das Produkt erfährt dabei eine Inversion der Konfiguration.

Der energetische Verlauf dieser bimolekularen Reaktion erinnert an den von exothermen Reaktionen bekannten Verlauf, siehe *Abbildung 68*.

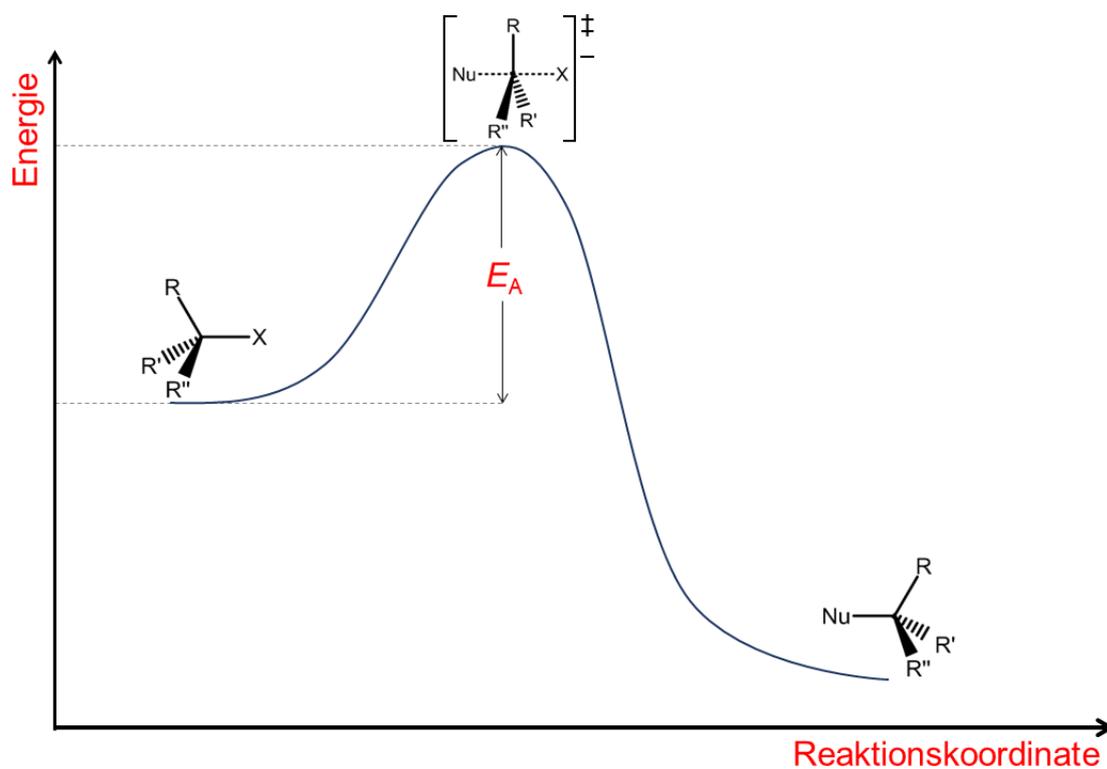


Abbildung 68: Energetischer Verlauf einer S_N2 -Reaktion. Die Bildung des Übergangszustandes hängt auch von der räumlich (sterischen) Zugänglichkeit des Substrat-C-Atoms für das Nucleophil ab.

Die Zufuhr der Aktivierungsenergie bedarf es zur Bildung des Übergangszustandes. Damit dieser entstehen kann, spielen bereits zu Beginn der Reaktion zwei Konzentration eine wichtige Rolle, die des Substrats und in diesem Fall auch die des Nucleophils. Die Bildung des Übergangszustandes hängt zudem auch vom räumlichen Aufbau des Substrates ab. Sind die Reste R vielmehr sperrige Fragmente, wie Tertiärbutyl- oder Trityl-Reste, so ist die Bindung des Nucleophils sterisch gehindert. Diese wiederum stabilisieren dagegen die intermediären Carbenium-Ionen von S_N1 -Reaktionen. Ist auch das Nucleophil selbst ein räumlich ausgedehntes Molekül, so wird wieder eine monomolekulare, nucleophile Substitution begünstigt. Hinzu kommt auch der Effekt, wie gut die Abgangsgruppen aus dem Substrat abzuspalten sind. Während Halogenide wie I^- , Br^- und Cl^- (F^- eher weniger) leichter dissoziieren, sind Gruppen wie OH^- , OR^- und NH_2^- als Nucleofug ungeeignet.

Elektrophile Additionen an Doppelbindungen

Bei Mehrfachbindungen sind die π -Bindungen im Allgemeinen schwächer als die σ -Bindung. Die erste um etwa $80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, die zweite um etwa $120 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Darum können diese auch leicht aufgelöst werden, indem Teilchen, die negative Ladungen anziehen, mit ihnen Bindungen eingehen. Es handelt sich hierbei um Kationen oder Moleküle, die elektronisch ungesättigt sind, kurz, um **Elektrophile**. Die Ausbildung einer neuen Einfachbindung durch Anknüpfen des Elektrophils führt zu einem intermediären Über-gangszustand mit einem Carbenium-Ion, das nun für den Angriff eines Nucleophils geeignet ist. Haben Elektrophil und Nucleophil vor der Reaktion ein eigenes Molekül dargestellt, so hat sich dieses quasi an die Doppelbindung angelagert, ohne dass ein weiteres Teilchen aus dem Kohlenwasserstoff hätte abgespalten werden müssen. Man spricht an dieser Stelle deshalb von einer **Addition**. Da diese elektrophil eingeleitet worden ist, liegt hier eine **elektrophile Addition** vor. *Abbildung 69* zeigt schemenhaft den Mechanismus am Beispiel einer aciden Verbindung $H-X$, bei der das dissoziierte Proton H^+ als Elektrophil fungiert.

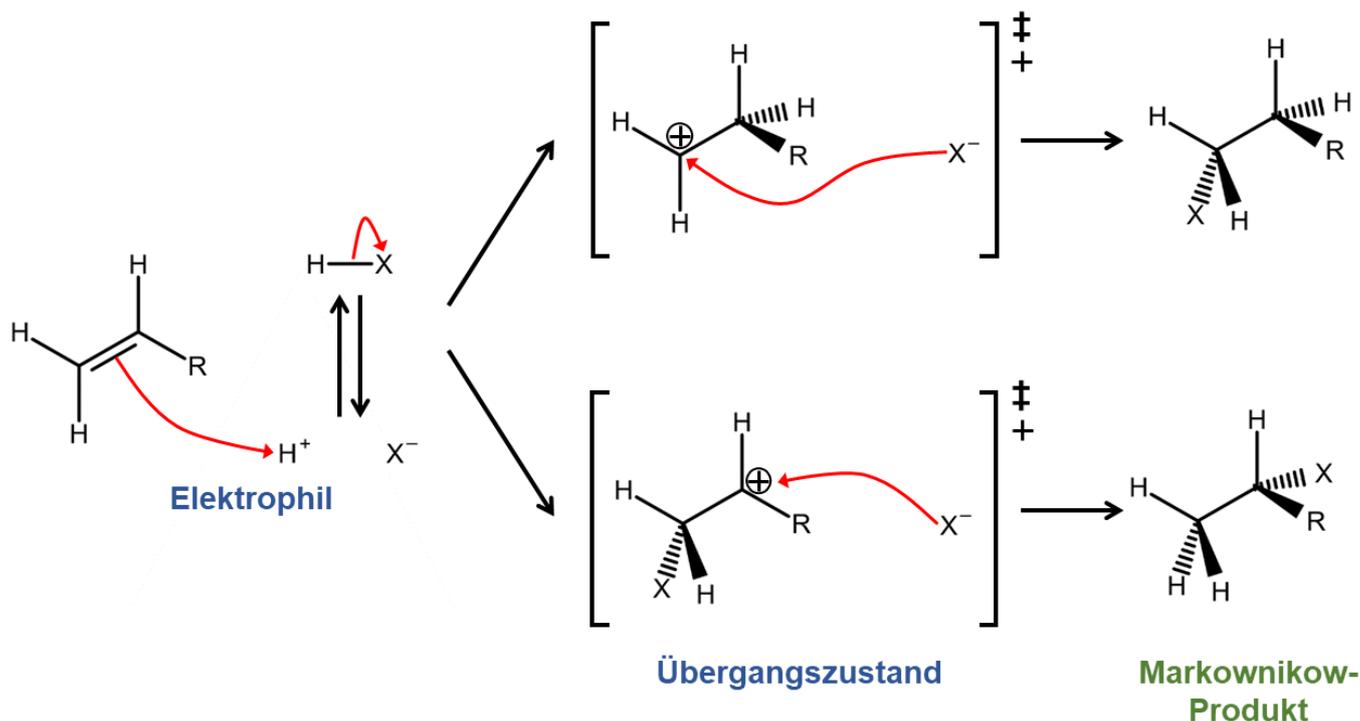


Abbildung 69: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer elektrophil eingeleiteten Addition.

Es entstehen zwei Wege zur Weiterreaktion und damit zwei mögliche Produkte, je nachdem, an welcher Seite sich Proton und Nukleophil X^- hinzufügen. Die **Regel von Markownikow** besagt, dass bei unsymmetrisch substituierten Doppelbindungen das Proton H^+ an dem Ende gebunden wird, an dem mehr H-Atome zu finden sind. Kurz: „Wer viel hat, bekommt noch mehr.“ Dies liegt nicht zuletzt auch daran, dass durch den Rest R das intermediäre Carbenium-Ion besser stabilisiert werden kann. Die Reihe der geeigneten Substituenten nimmt von Halogenresten ($-Hal$) über einfach alkyliert ($-Alkyl$) und doppelt alkyliert ($-(Alkyl)_2$) bis hin zu Alkoxy-Resten ($-OR$) zu. Elektrophile Additionen sind bei sauren Reaktanten, die leicht protolysieren, begünstigt. Wenig acide Verbindungen wie H_2O oder $R-OH$ erfordern eine saure Katalyse durch Zugabe von etwas verdünnter Säure.



Nukleophile Additionen bei elektronenziehenden Substituenten

Sind elektronenziehende Substituenten wie $-CN$, $-COR$ oder $-COOR$ an der Doppelbindung gebunden, so wird der Angriff eines Nukleophils erleichtert. Dabei kommt es im Übergangszustand zu einem Carbanion im Übergangszustand, das auf der Seite des elektronenziehenden Bindungspartners entsteht. Erst im zweiten Schritt reagiert dieses mit einem Elektrophil weiter zum Reaktionsprodukt, wie in *Abbildung 70* verdeutlicht.

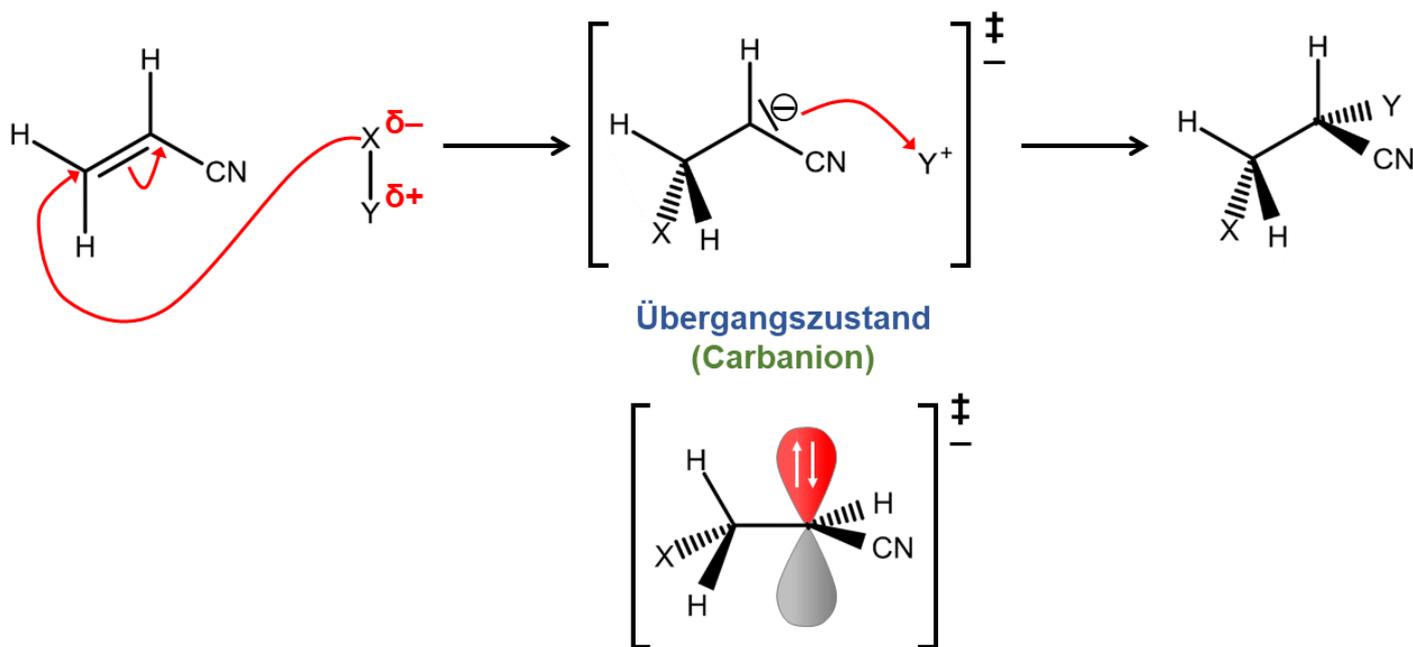


Abbildung 70: Reaktionsmechanismus einer nukleophil eingeleiteten Addition an eine Doppelbindung.

Auch hier hat der Substituent, wie die Cyano-Gruppe, einen wesentlichen Einfluss auf die Stabilität des Carbanions, insbesondere durch seinen elektronenziehenden Charakter, sodass die Verteilung des Nucleophils und des Elektrophils auf die beiden Seiten der Doppelbindung erneut durch die Regel von Markownikow zu erklären ist.

Nucleophile Additionen an Carbonyl-Verbindungen

In organischen Synthesemethoden dienen Carbonyl-Verbindungen als essentielle Bausteine. Im Gegensatz zu C=C-Doppelbindungen weisen sie wegen des elektronegativeren Heteroatoms Polarität auf. Das Carbonyl-Kohlenstoffatom ist hierbei partial positiv geladen und damit ein ideales Ziel für einen nucleophilen Angriff. Am Beispiel der Herstellung von Cyanhydrin lässt sich der Mechanismus, wie in *Abbildung 71*, verfolgen.

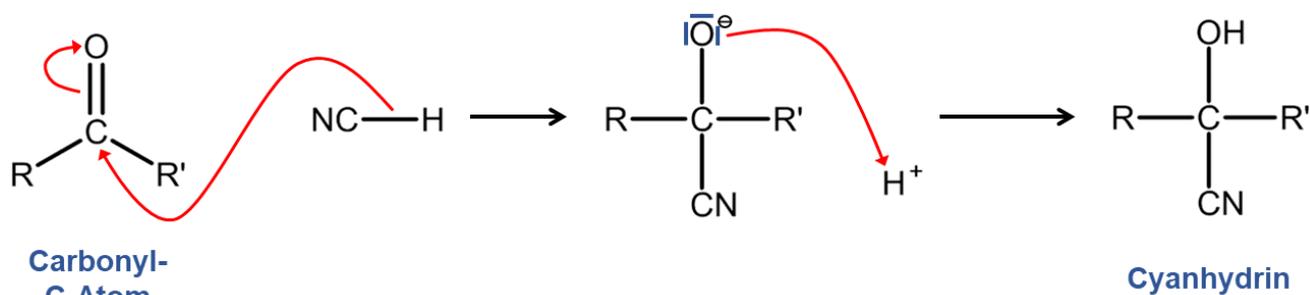


Abbildung 71: Reaktionsmechanismus zur Synthese von Cyanhydrin über eine nucleophile Addition.

Die protolysierte Blausäure, aber auch ein Cyanid-Salz eignet sich als Ausgangssubstanz zum Angriff des Cyanid-Ions als Nukleophil. Dabei wird die Carbonyl-Doppelbindung aufgelöst und nach Protonierung aus der Blausäure oder nachfolgendem Ansäuern das Endprodukt Cyanhydrin (auch Hydroxyethannitril) gebildet. Auch die Synthese der **Schiff'schen Basen**, der Imine, erfolgt zunächst über eine nukleophile Addition an das Carbonyl-C-Atom. Durch die Anlagerung der Amin-Protonen an das Carbonyl-Sauerstoffatom kann schließlich unter Knüpfung einer C=N-Doppelbindung ein Wassermolekül abgespalten werden, wie in *Abbildung 72* gezeigt.

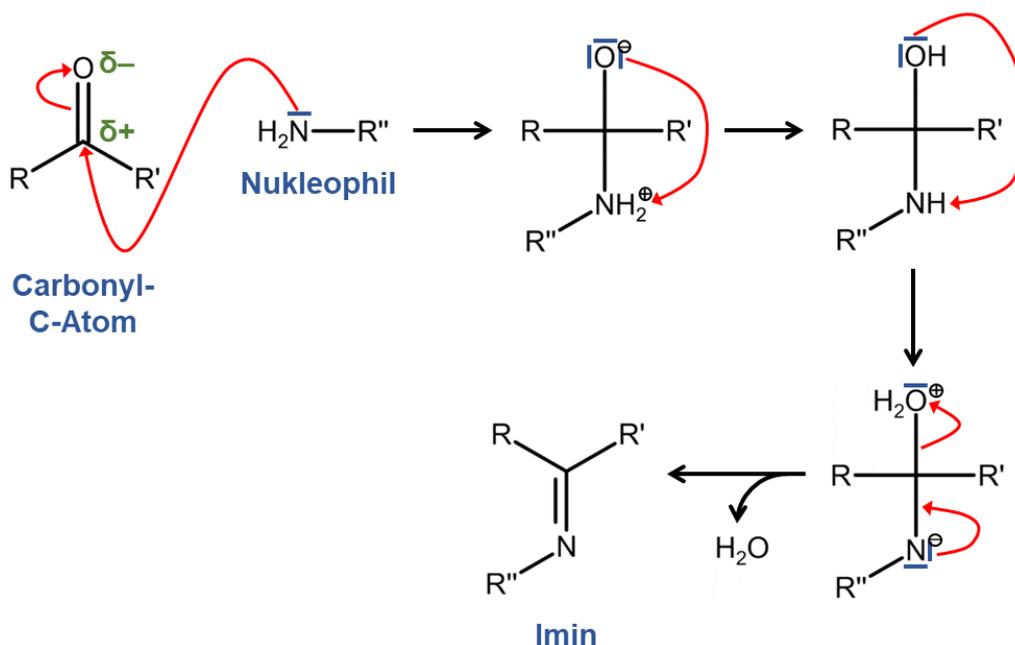


Abbildung 72: Reaktionsmechanismus zur Darstellung eines Imins, Umsetzung einer Carbonyl-Verbindung mit einem primären Amin.

Zur Erleichterung des nukleophilen Angriffs bietet sich auch eine saure Katalyse an. Dabei wird das Carbonyl-Sauerstoffatom durch Zugabe einer schwachen Säure zur Reaktionsmischung protoniert und dadurch wiederum ein Carbenium-Ion erzeugt.

Elektrophile aromatische Substitutionen

Aromatische Verbindungen neigen aufgrund ihrer konjugierten Doppelbindungen mit delokalisierten Elektronen zu elektrophilen Substitutionen, wie im Kapitel Benzol und Aromate bereits vorgestellt. Dabei spielen Effekte, die von bereits am Aromaten vorhandenen Erstsustituenten ausgehen, eine zentrale Rolle. Sind diese elektronenziehend oder -schiebend (+/–I-Effekt) und werden elektrische Ladungen durch die Formulierung mehrerer mesomerer Grenzstrukturen gut delokalisiert (+/–M-Effekt) sind die Hauptkriterien. Diese Substituenteneffekte weisen neuen Bindungspartnern ihre Position im Aromaten zu, an der sie ein H-Atom ersetzen können. Die Erstsustituenten gliedern sich hierfür in zwei Untergruppen, in *ortho*- und *para*-dirigierend ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$) sowie *meta*-dirigierend ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NR}_3^+$, CF_3). Am Beispiel des Phenols wird Anlagerung des Elektrophils E^+ in *Abbildung 73* noch einmal verifiziert.

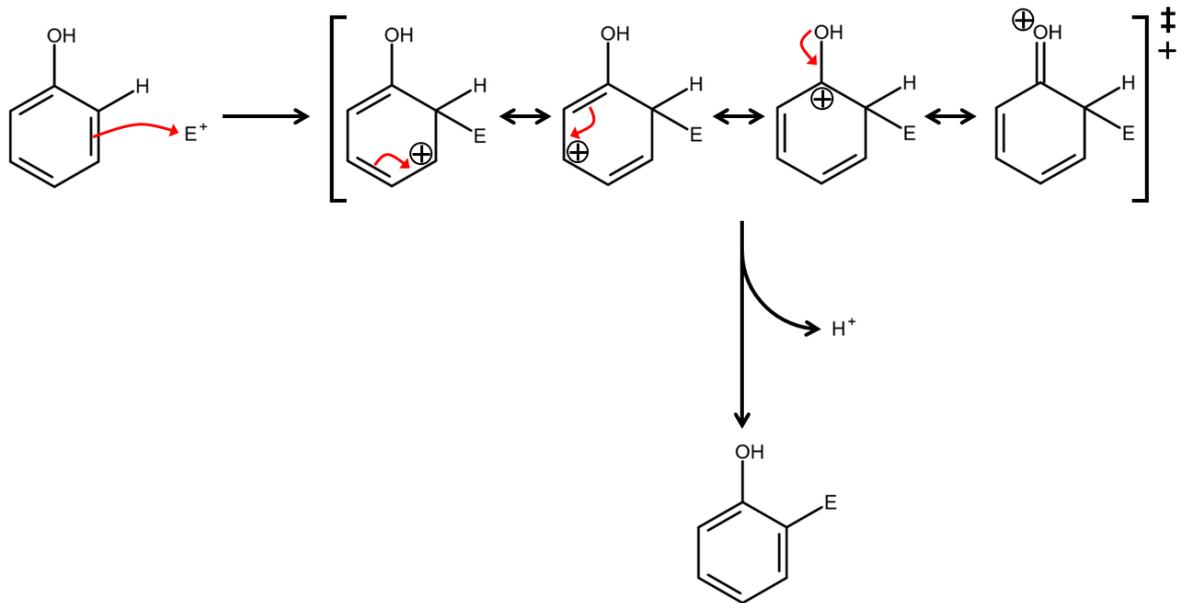


Abbildung 73: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer elektrophilen aromatischen Substitution in *ortho*-Stellung.

Durch die Bindung des Elektrophils in *ortho*- oder *para*-Stellung erlaubt es die entstandene positive Ladung so zu delokalisieren, dass auch der Ersts substituent $-OH$ über ein freies Elektronenpaar zusätzlich Ladung in den Aromaten verlagern und die Ladung dadurch stabilisieren kann. Anders dagegen bei Nitrobenzol (Abbildung 74). Das bereits positiv geladene Stickstoffatom kann zur Verteilung der elektrischen Ladung nicht beitragen. Aufgrund der Repulsion (Abstoßung) gleichnamiger Ladungen ist eine Bindung des Elektrophils in *meta*-Stellung deutlich von Vorteil.

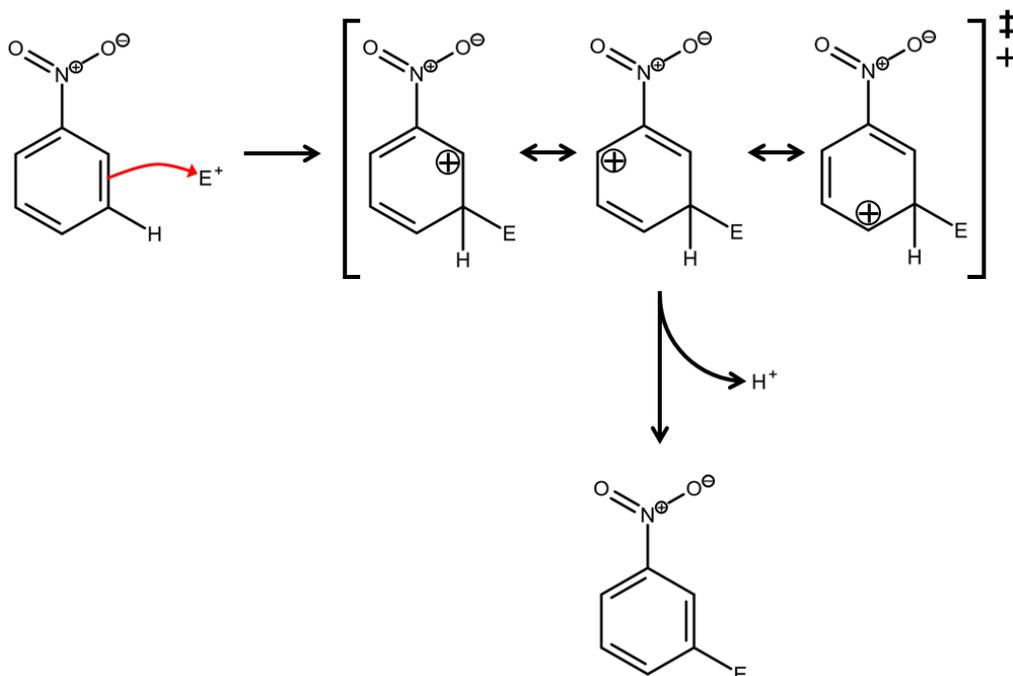
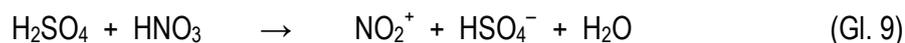


Abbildung 74: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer elektrophilen aromatischen Substitution in *meta*-Stellung.

Halogenierungen von Aromaten wie Toluol verlaufen in der Praxis über **Lewis-Säure-Katalysatoren** wie AlCl_3 oder FeBr_3 . Hier entsteht durch die Bildung eines Halogenido-Komplexes ein Halogen-Kation, das nun als Elektrophil mit dem Aromaten reagieren kann.



Die Halogenierung mit F_2 ist aufgrund des explosiven Reaktionsablaufs nicht möglich. Gleiches gilt auch für die Umsetzung mit elementarem Iod I_2 . Analog zu gesättigten Kohlenwasserstoffen ist diese Umsetzung thermodynamisch ungünstig. Nitrierungen benötigen die Herstellung des **Nitronium-Kations** NO_2^+ . Dies geschieht im Allgemeinen über die Reaktion von konzentrierter Salpetersäure (mindestens 65%) mit konzentrierter Schwefelsäure.



Dieses wirkt wiederum als Elektrophil. Es ist zu beachten, dass mehrfaches Nitrieren nur schwer möglich ist, da mit jeder eingeführten Nitro-Gruppe $-\text{NO}_2$ mehr elektronenziehende Substituenten den Aromaten destabilisieren.

Radikalische Substitutionen an Aromaten

Radikalische Reaktionen an alkylsubstituierten Aromaten wie Toluol führen grundsätzlich analog zu gesättigten Kohlenwasserstoffen zu einer Halogenierung der Seitenkette. Am Beispiel des Toluols erfolgt dies an der Methylgruppe von $-\text{CH}_3$ zu $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (*Abbildung 75*). Dagegen ist eine radikalische Reaktion am Aromaten selbst vielmehr ungünstig. Im Gegensatz zu einem Benzylradikal $\text{H}_5\text{C}_6-\text{CH}_2^\bullet$ ist ein Arylradikal $\text{C}_6\text{R}_5^\bullet$ instabil. Halogenierungen bieten sich hier über die im vorherigen Abschnitt kennengelernte elektrophile aromatische Substitution. Diese Regioselektivität, das heißt die gezielte Substitution verschiedener Komponenten eines substituierten Aromaten, durch unterschiedliche Reaktionstypen lässt sich durch die **SSS-** und **KKK-Regel** zusammenfassen. Bei ersterem steht die Abkürzung für **Sonne-Siedehitze-Seitenkette** und damit für den radikalische Weg einer Halogenierung. Bei letzterem entsprechen die Buchstaben der Kombination **Kälte-Katalysator-Kern**, folglich dem Pfad der elektrophilen Substitution am Aromaten selbst. Sonne und Siedehitze beziehen sich hier vor allem auf die homolytische Spaltung von Bindungen zur Generierung von Radikalen durch UV-Licht oder thermische Dissoziation, wie es bei Halogenen üblich ist. Bei niedrigeren Temperaturen dagegen werden Katalysatoren wie Aluminiumchlorid AlCl_3 oder Eisenbromid FeBr_3 eingesetzt.

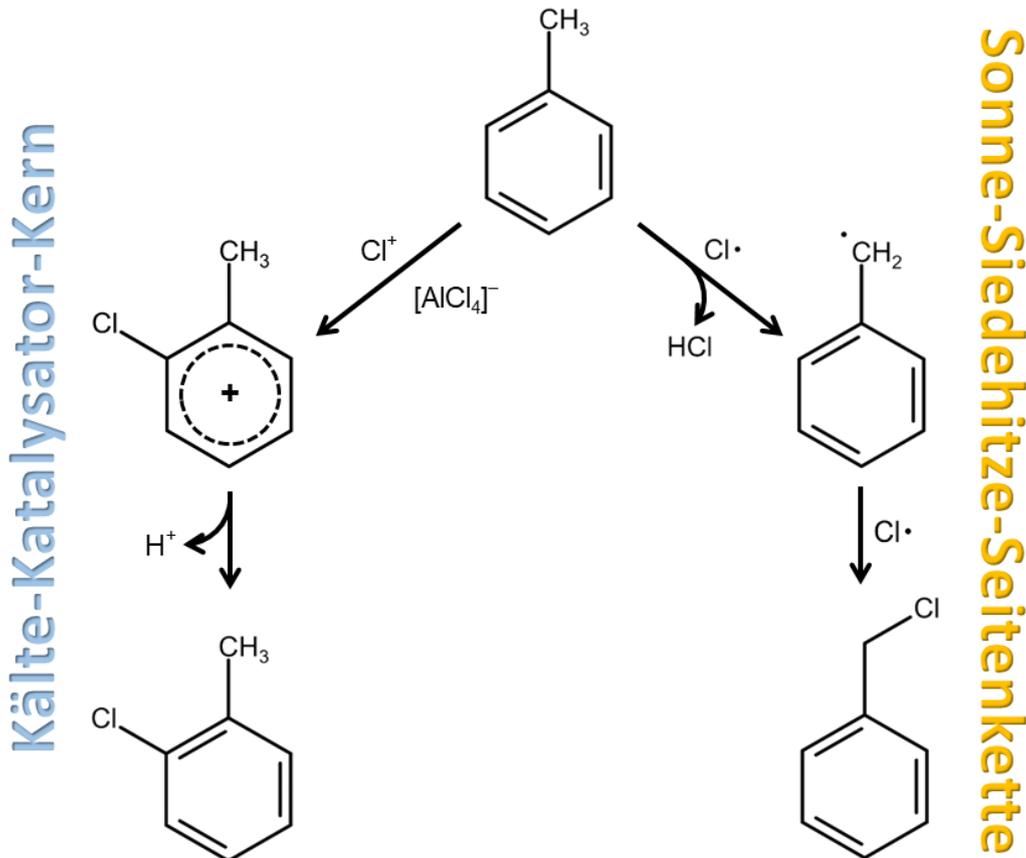


Abbildung 75: SSS- und KKK-Regel zur Chlorierung von Toluol.

Wie bei gesättigten Kohlenwasserstoffen liefert eine radikalische Halogenierung an den Seitenketten eine Mehrfachhalogenierung, sodass auch im Beispiel in [Abbildung 75](#) ein Gemisch aus verschiedenen chlorierten Produkten entsteht (Chlormethylbenzol, Dichlormethylbenzol und Trichlormethylbenzol).

Eliminierungen

Reaktionen, bei denen ein Atom oder eine Atomgruppe aus einem Molekül abgespalten wird, heißen **Eliminierungen**. Je nach Position der abgetrennten Gruppen spricht man von 1,1-, 1,2- oder, bei langen Molekülketten, 1,n-Eliminierungen bezüglich eines α -Kohlenstoffatoms, das wie in [Abbildung 76](#) definiert ist.

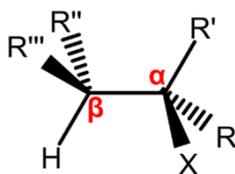


Abbildung 76: Bezeichnung von Kohlenstoffatomen bei Eliminierungsreaktionen. Das elektronegative X^- verlässt das α -C-Atom.

Es gibt drei Wege, die zum Abgang von Atomen und Molekülfragmenten führen. Zum einen die **E1-Reaktion**, bei der ein elektronegatives Heteroatom den Kohlenwasserstoff verlässt und einen über die Substituenten R stabilisiertes Carbenium-Ion zurücklässt. Unter Abgabe eines Protons erhält man schließlich eine Doppelbindung, demzufolge ein Alken oder **Olefin**, wie gerade Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen im Allgemeinen und in der Petrochemie bezeichnet werden (*Abbildung 77*).

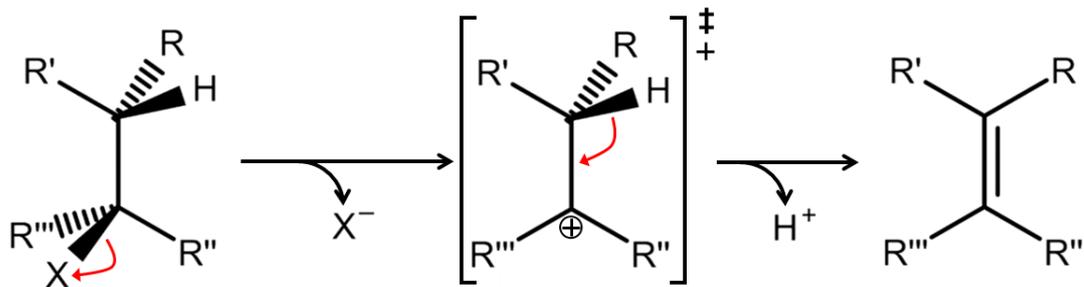


Abbildung 77: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer E1-Reaktion. Das entstehende Carbenium-Ion erinnert an eine S_N1-Reaktion.

Der sich intermediär einstellende Übergangszustand erinnert stark an den einer monomolekularen nukleophilen Substitution, einer S_N1-Reaktion. Statt der Dissoziation eines Protons ist also auch der Angriff eines Nucleophils denkbar. Die Eliminierung E1 wird hier allerdings bevorzugt, wenn die Reste R viele Alkyl-Gruppen, insbesondere sterisch sperrige, repräsentieren, die eine Doppelbindung stabilisieren und die Annäherung eines Nucleophils erschweren, hohe Reaktionstemperaturen herrschen oder für S_N1-Reaktionen schlechte Abgangsgruppen abgespalten werden sollen. Die Frage, wo letztendlich die Doppelbindung entsteht, wird durch die **Regel von Saytzeff** beantwortet, der besagt, dass die Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen gebildet wird, die am höchsten durch organische Reste R substituiert sind. Wählt man als Beispiel für R Methylgruppen und als Heteroatom ein Chloratom, so entsteht das **thermodynamisch** bevorzugte Produkt, 3-Methylbut-2-en, das auch **Saytzeff-Produkt** genannt wird. Die andere Möglichkeit, einen der Methylreste zu protolysieren, liefert **kinetisch** optimale 2,3-Dimethylbuten, das **Hofmann-Produkt**. *Abbildung 78* verbildlicht die beiden Reaktionspfade nach dem Übergangszustand.

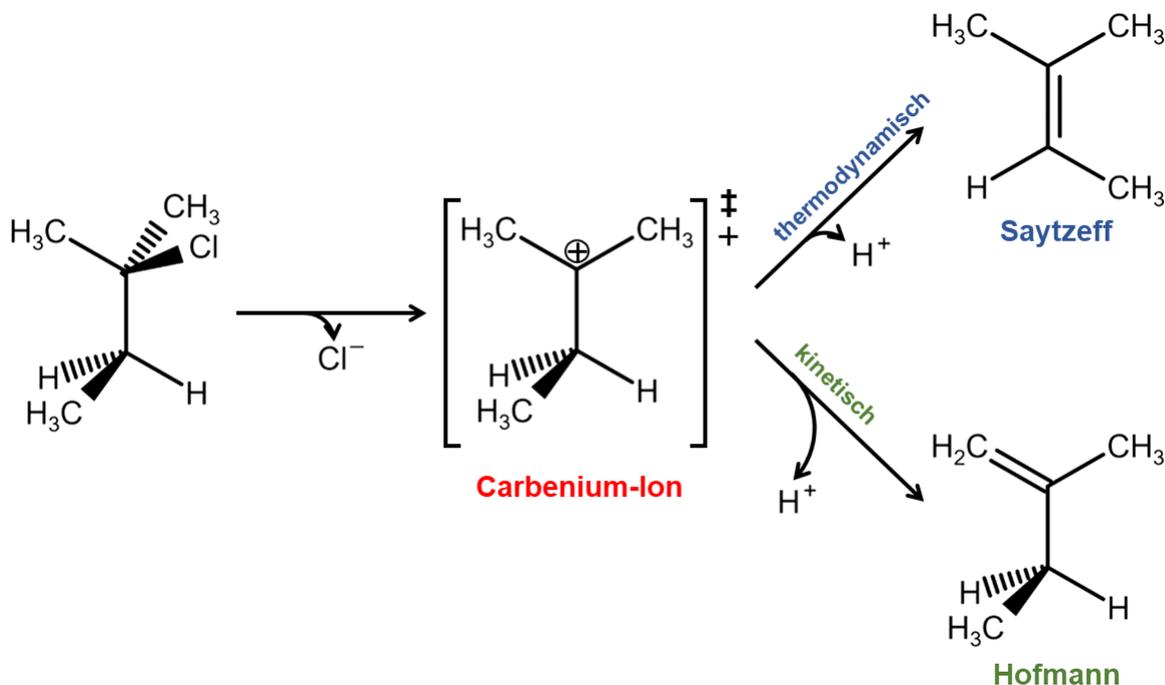


Abbildung 78: Bildung des Saytzeff- und Hofmann-Produktes nach dem Übergangszustandes.

Wird in einem Kohlenwasserstoff zuerst ein Proton H^+ abgegeben, beispielsweise unter Einwirkung einer starken Base B , so entsteht die zum Kohlenwasserstoff **konjugierte Base** (engl.: *conjugated base*, kurz: *cb*). Diese verfügt über ein Carbanion, das bereits aus der nukleophilen Addition an Doppelbindungen bekannt ist. Als Folgeschritt wird hier allerdings ein Heteroatom am benachbarten C-Atom abgetrennt und so die Doppelbindung ausgebildet, siehe [Abbildung 79](#).

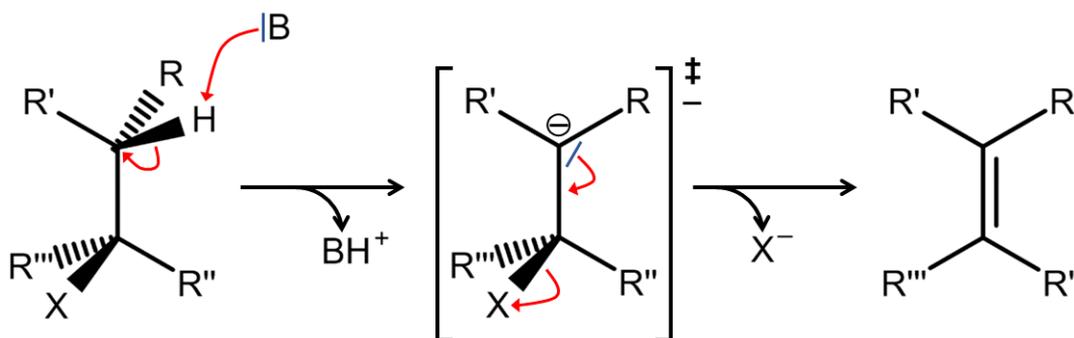


Abbildung 79: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer E1cb-Reaktion.

Wird dagegen unter Einsatz einer Base das Heteroatom zusammen mit dem Proton abgespalten, so erhält man das Produkt über einen äußerst instabilen, intermediären Übergangszustand, wie in [Abbildung 80](#) gezeigt. Die gleichzeitige (konzertierte) Dissoziation zweier Abgangsgruppen wird als **E2-Reaktion** erfasst.

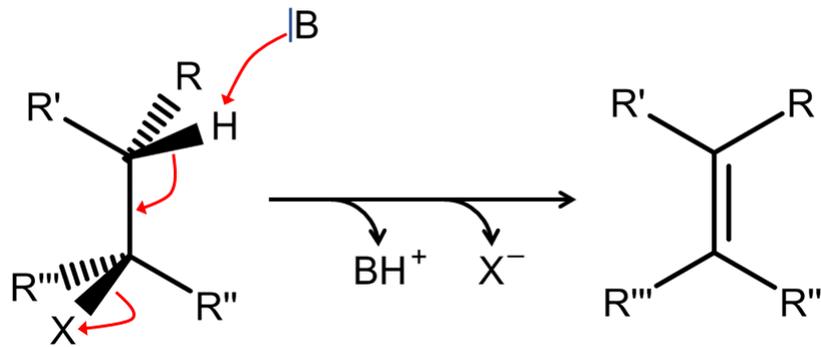


Abbildung 80: Allgemeiner Reaktionsmechanismus einer E2-Reaktion. Die konzertierten Wechselwirkungen erinnern an S_N2 .

Anstatt am Proton des β -Kohlenstoffatoms könnte die Base in einer S_N2 -Reaktion auch als Nukleophil am α -C-Atom binden. Die Eliminierung nach E2 wird allerdings durch eine hohe Basizität von B, insbesondere als sterisch anspruchsvolles Molekül, sowie durch eine leichte Abgangsgruppe X erleichtert. Die Basizität nimmt in der Regel in der Reihe Hydroxid (HO^-), Methanolat (MeO^-), Ethanolat (EtO^-), Isopropanolat ($i\text{PrO}^-$), Tertiärbutanolat ($t\text{BuO}^-$) gerade in nicht protischen Lösemitteln, wie Tetrahydrofuran, Toluol oder Aceton zu.

Lehrbücher

- [1] H. Deißberger, *Natürlich! Chemie*, Buchner, C.C., Auflage 2010, **2010**, ISBN: 3766134531.
- [2] W. Asselborn, M. Jäckel, K. T. Risch, *Chemie heute 10*, Schroedel, **2008**, ISBN: 978-3-507-86187-9.
- [3] G. Herrmann, M. Sikora, R. Spichtinger, *Galvani Chemie 11*, Oldenbourg, **2009**, ISBN: 978-3-7627-0172-9.
- [4] G. Herrmann, M. Sikora, R. Spichtinger, *Galvani Chemie 12*, Oldenbourg, **2009**, ISBN: 978-3-7627-0174-3.
- [5] K. Peter, C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 5. Auflage, **2011**, ISBN: 978-3-527-32754-6.
- [6] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Spektrum, 3. Auflage, **2004**, ISBN: 978-3-662-45684-2.