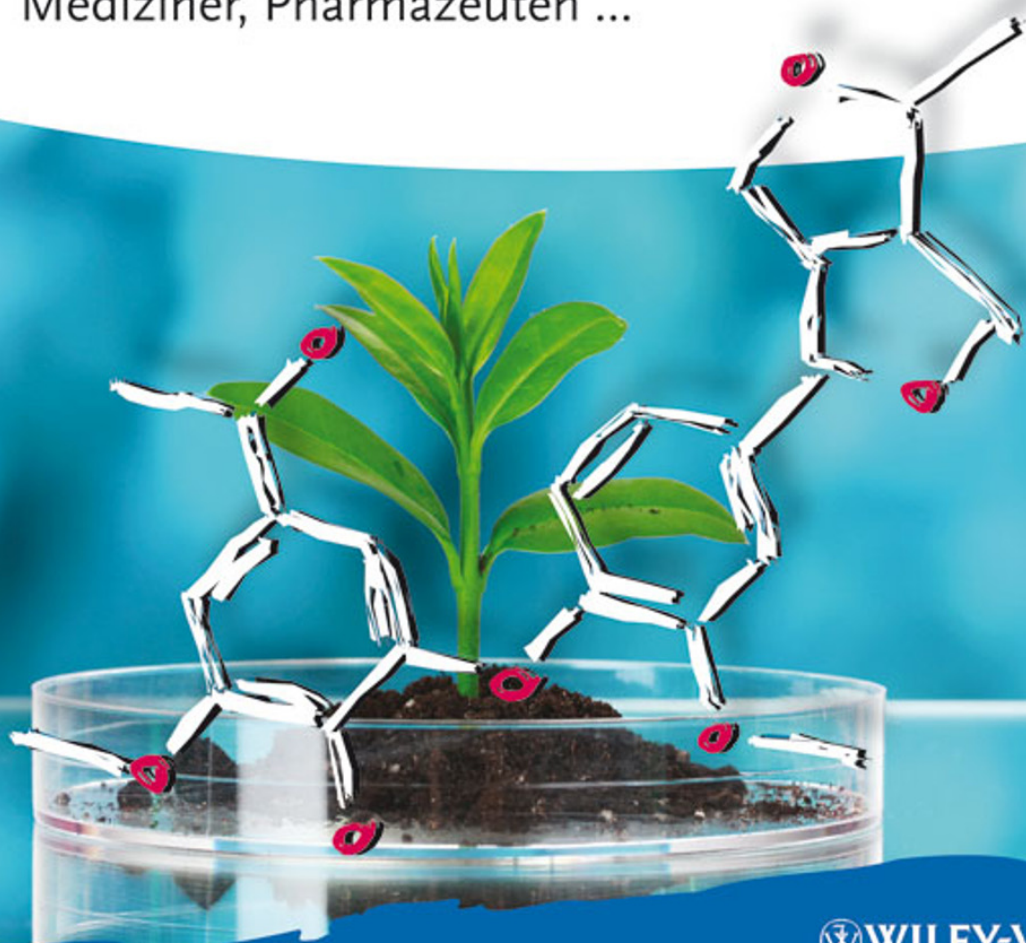




Olaf Kühn

Organische Chemie

für Biochemiker, Lebenswissenschaftler,
Mediziner, Pharmazeuten ...



Olaf Kühl

Organische Chemie

***Beachten Sie bitte auch
weitere interessante
Titel zu diesem Thema***

Kühl, O.

Allgemeine Chemie

für Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten...

2012

ISBN: 978-3-527-33198-7

Vollhardt, K. P. C., Schore, N. E.

Organische Chemie

2011

ISBN: 978-3-527-32754-6

Moore, J. T., Langley, R. H.

Organische Chemie II für Dummies

2011

ISBN: 978-3-527-70720-1

Winter, A.

Übungsbuch Organische Chemie für Dummies

2011

ISBN: 978-3-527-70669-3

Arni, A.

Grundkurs Chemie I und II

**Allgemeine, Anorganische und Organische Chemie für Fachunterricht und
Selbststudium**

2010

ISBN: 978-3-527-33068-3

Olaf Kühl

Organische Chemie

für Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten...



**WILEY-
VCH**

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

PD Dr. Olaf Kühl
EMA Univ. Greifswald
Institut für Biochemie
Felix-Hausdorff-Str. 4
17489 Greifswald

© Erhan Ergin / Fotolia.com für die in
der Randspalte verwendeten Symbole

1. Auflage 2012

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

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

© 2012 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA,
Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

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

Satz Reemers Publishing Services GmbH, Krefeld
Druck und Bindung Markono Print Media Pte Ltd,
Singapore

Umschlaggestaltung Simone Benjamin,
McLeese Lake, Canada

Print ISBN: 978-3-527-33199-4

Printed in Singapore
Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort IX

Abkürzungen XI

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Bindungskonzepte in der Organischen Chemie | 1 |
| 1.1 | Hybridisierung | 1 |
| 1.2 | Die kovalente Bindung | 5 |
| 1.2.1 | Die Einfachbindung | 6 |
| 1.2.2 | Die Doppelbindung | 7 |
| 1.2.3 | Die Dreifachbindung | 9 |
| 2 | Grundlagen der Organischen Chemie | 11 |
| 2.1 | Räumliche Darstellung | 11 |
| 2.1.1 | Die Fischer-Projektion | 13 |
| 2.1.2 | Die Newman-Projektion | 15 |
| 2.1.3 | Die Sägebock-Projektion | 15 |
| 2.1.4 | Die Haworth-Projektion | 15 |
| 2.2 | Struktur | 17 |
| 2.2.1 | Konfiguration und Konformation | 17 |
| 2.2.2 | Isomerie | 20 |
| 2.2.3 | Tautomerie | 23 |
| 2.3 | Stabilität | 24 |
| 2.3.1 | Das Carbeniumion | 25 |
| 2.3.2 | Das Carbanion | 26 |
| 2.3.3 | Die Erlenmeyer-Regel | 28 |
| 2.3.4 | Ringspannung | 29 |
| 2.4 | Katalysatoren in der Organischen Chemie | 30 |
| 2.4.1 | Metallorganische Katalysatoren | 31 |
| 2.4.2 | Stöchiometrische Zusätze (Beschleuniger, Mediatoren) | 31 |
| 3 | Aromatizität und Heteroaromatizität | 33 |
| 3.1 | Delokalisierung, Mesomerie, Aromatizität | 33 |
| 3.2 | Zweitsubstitution am Aromaten | 42 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.2.1 | Induktiver Effekt | 43 |
| 3.2.2 | Mesomerer Effekt | 45 |
| 3.3 | Annelierte Systeme | 46 |
| 3.4 | Heteroaromaten | 51 |
| 3.4.1 | Elektronenreiche Heteroaromaten | 52 |
| 3.4.2 | Elektronenarme Heteroaromaten | 55 |
| 3.5 | Nomenklatur | 58 |
| 3.5.1 | Austauschnomenklatur | 63 |
| 4 | Reaktivität: Polarität der kovalenten Bindung | 67 |
| 4.1 | Elektronegativität | 67 |
| 4.2 | Polarität | 68 |
| 4.2.1 | Die Bindungsstärke | 70 |
| 4.2.2 | Das Dipolmoment | 71 |
| 4.3 | Polare Bindungen in der Organischen Chemie | 75 |
| 4.3.1 | Elektrophile Zentren | 78 |
| 4.3.2 | Nukleophile Zentren | 81 |
| 4.4 | Die Wasserstoffbrücken-Bindung | 82 |
| 5 | Lewis-Base-Konzept: Die Bedeutung der Lewis-Base in der Organischen Chemie | 87 |
| 5.1 | Die Definition von Lewis-Säure und Lewis-Base | 87 |
| 5.2 | Die Bedeutung der Lewis-Base als elektronenreiches Agens | 89 |
| 5.3 | Die Wirkung von Lewis-Säuren als Elektrophil | 92 |
| 5.3.1 | Das Proton als Lewis-Säure | 92 |
| 5.3.2 | Lewis-Säuren als Mediatoren | 95 |
| 5.4 | Die Abgangsgruppe | 97 |
| 5.5 | Das HSAB-Konzept | 100 |
| 5.5.1 | Die Einteilung in harte und weiche Säuren und Basen | 100 |
| 5.5.2 | Die Quantifizierung des HSAB-Konzepts | 101 |
| 6 | Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie | 105 |
| 6.1 | Legende | 105 |
| 6.2 | Addition | 106 |
| 6.2.1 | Elektrophile Addition | 107 |
| 6.2.2 | Nukleophile Addition | 109 |
| 6.2.3 | Radikalische Addition | 111 |
| 6.2.4 | Cycloadditionen | 113 |
| 6.3 | Substitution | 114 |
| 6.3.1 | Nukleophile Substitution | 115 |
| 6.3.2 | Elektrophile Substitution | 127 |
| 6.3.3 | Radikalische Substitution | 136 |
| 6.4 | Eliminierung | 138 |
| 6.4.1 | Monomolekulare Eliminierung: E ₁ -Mechanismus | 138 |
| 6.4.2 | Bimolekulare Eliminierung: Der E ₂ -Mechanismus | 139 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6.4.3 | Der E ₁ cB-Mechanismus der β-Eliminierung | 140 |
| 6.4.4 | Intramolekulare Eliminierung: Der E _i -oder Syn-Mechanismus | 141 |
| 6.5 | Kondensation | 142 |
| 6.6 | Umlagerungen | 143 |
| 6.6.1 | Pinakolumlagerung | 143 |
| 6.6.2 | Beckmann-Umlagerung | 143 |
| 6.6.3 | Claisen-Umlagerung | 145 |
| 7 | Funktionelle Gruppen und ihre abgeleiteten Reaktivitäten | 147 |
| 7.1 | Die Kohlenwasserstoffe | 148 |
| 7.1.1 | Die Alkane | 148 |
| 7.1.2 | Die Alkene | 151 |
| 7.1.3 | Die Alkine | 159 |
| 7.1.4 | Aromaten | 160 |
| 7.1.4.1 | Zweitsubstitution | 163 |
| 7.2 | Halogenverbindungen | 168 |
| 7.3 | Alkohole (Mercaptane) | 174 |
| 7.4 | Amine | 180 |
| 7.5 | Ether (Thioether) | 187 |
| 7.6 | Carbonylverbindungen | 192 |
| 7.6.1 | Aldehyde | 193 |
| 7.6.2 | Ketone | 201 |
| 7.6.3 | Imine | 203 |
| 7.6.4 | Carbonsäuren | 204 |
| 7.6.5 | Carbonsäureanhydride | 208 |
| 7.6.6 | Carbonsäurehalogenide | 210 |
| 7.6.7 | Ester | 212 |
| 7.6.8 | Carbonsäureamide | 213 |
| 7.7 | Nitrile | 215 |
| A | Übersichtsschemata | 219 |
| B | Glossar | 221 |
| C | Richtig gelöst | 243 |
| | Index | 263 |

Vorwort

In den vergangenen etwa 20 Jahren hat sich die Biochemie von einer Randdisziplin irgendwo in der Schnittmenge zwischen Biologie, Chemie und Medizin und mit eigenständigen Wurzeln in jeder dieser drei Wissenschaften zu einer unabhängigen und zentralen Naturwissenschaft mit gesundem Selbstbewusstsein entwickelt. Gab es damals in Deutschland (West) nur vier Universitäten mit einem Studiengang Biochemie (Diplom), so gibt es heute kaum eine Volluniversität ohne ihn. Doch damit nicht genug. Die Biochemie hat auch die Kraft gefunden, mit der Biotechnologie, der Chemischen Biologie und der Medizinischen Chemie, um nur einige zu nennen, eigene Fachrichtungen zu begründen oder aber bestehende zu befruchten. Gleichzeitig hat man einen Weg gefunden, der zunehmenden Aufsplitterung biologischer Forschungsgebiete sprachlich zu begegnen und ein Gegengewicht zu den klassischen Naturwissenschaften Chemie und Physik zu schaffen. Man spricht neuerdings von den Lebenswissenschaften und meint damit nicht nur die klassische Biologie, sondern auch die Medizin, die Pharmazie und die neuen Fachgebiete wie Biochemie und Biotechnologie.

Dabei erhebt die Biochemie den Anspruch, die chemischen Prozesse in biologischen Systemen (Organismen) beschreiben zu wollen. Dies sind zumeist Reaktionen der Organischen Chemie, die teilweise unter Beteiligung von Metallkationen stattfinden. Es müssen also Grundkenntnisse dieser chemischen Reaktionen bekannt sein, um die Biochemie verstehen zu können. Das Gleiche gilt natürlich für die verwandten Wissenschaften wie Medizin (quasi die Biochemie des Menschen) und die Pharmazie (die meisten Arzneimittel werden mit Mitteln der Organischen Chemie synthetisiert), aber auch für die Biotechnologie, die mit den Enzymen und den Methoden der Biochemie arbeitet. Es ist daher erstaunlich, dass es zwar eine Vielzahl von Chemiebüchern für Studierende der Chemie gibt, die auf 1000 und mehr Seiten die gesamte Organische, Anorganische oder Physikalische Chemie darstellen, aber kaum Lehrbücher, die kompakt aber dennoch anspruchsvoll eine Teildisziplin auf 200–300 Seiten speziell für Studierende der Lebenswissenschaften aufarbeiten und präsentieren. Mit den Bänden „Allgemeine Chemie“, „Organische Chemie“, „Anorganische Chemie“ (in Planung) und „Biochemie“ (in Planung) innerhalb der neuen Lehrbuchreihe „Verdammt Clever“ möchte ich diese Lücke füllen und den Lebenswissenschaftlern die chemischen Grundlagen ihrer Wissenschaft näherbringen.

Der Band „Organische Chemie“ erklärt die Reaktionen organischer Moleküle aus der Polarität der maßgebenden Bindungen C–E, C–H und E–H (E: Elemente wie O, N, S, Halogen) heraus. Im ersten Teil des Buches (Kapitel 1–3) geht es um Bindungskonzepte, Grundlagen und das zentrale Konzept der Aromatizität, im zweiten Teil des Buches (Kapitel 4 und 5) um die Polarität von Bindungen und wie man sie beeinflusst (Lewis-Säure-Base-Konzept) und im dritten Teil (Kapitel 6 und 7) um die prinzipiellen Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie sowie die Reaktivitäten der einzelnen funktionalen Gruppen.

Im ersten Teil erarbeitet sich der Leser die Grundlagen der Organischen Chemie, im zweiten Teil erarbeitet er sich das Verständnis für die Reaktionen und die Reaktivitäten der Organischen Chemie und im dritten (umfangreichsten) Teil erfährt er, dass sich die (unüberschaubare) Vielzahl der Reaktionen mit dem Verständnis der Grundlagen nicht nur lernen, sondern tatsächlich auch durch einen chemisch minder interessierten Studierenden der Lebenswissenschaften beherrschen lässt.

Auch wenn der Band Organische Chemie für sich allein ausreichen sollte, um die Organische Chemie verstehen zu können, so empfiehlt sich dennoch ein Blick in den Band „Allgemeine Chemie“, um die Grundlagen der Chemie aufzufrischen. Dies gilt umso mehr für Studierende, für die diese Grundlagen entweder schon lange zurückliegen oder die ihnen bisher nicht in ausreichendem Maße begegnet sind.

Mein besonderer Dank gilt den Studentinnen der Biochemie, Medizin und Pharmazie, die sich die Mühe gemacht haben, das Manuskript kritisch zu lesen und mit ihrer konstruktiven Kritik wertvolle Anregungen gegeben haben:

Jennifer Frommer
Sina Gutknecht
Claudia Schindler
Melanie Tauscher

Der Band „Organische Chemie“ entstand unter reger Inanspruchnahme einiger Lehrbücher aus meinem eigenen Studium und unter Zuhilfenahme aktueller eigener Veröffentlichungen. Insbesondere:

Siegfried Hauptmann: Organische Chemie. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985.
Eberhard Breitmaier, Günther Jung: Organische Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978.

Wichtige Begriffe und Konzepte sind Einträge im Glossar und können dort nachgeschlagen werden.

Olaf Kühl
Greifswald, im Dezember 2011

Abkürzungen

Kurz erklärt

| | |
|--------------------------|--|
| ‡ | angeregter Zustand |
| AIBN | Azobisisobutyronitril |
| AO | Atomorbital |
| Ar | aromatischer Rest |
| B | Base |
| Bz | Benzyl |
| CN | Cyanid, Nitril |
| Cp | Cyclopentadienyl |
| D- | rechtszeigend am untersten asymmetrischen C-Atom in der Fischer-Projektion |
| ΔT | in der Hitze |
| δ^- , δ^+ | negative, positive Partialladung |
| DBPO | Dibenzoylperoxid |
| DDT | 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan |
| DMF | <i>N,N</i> -Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| E | Element |
| (<i>E</i>) | entgegen; Isomeres an der Doppelbindung |
| Et | Ethyl |
| EtOH | Ethanol |
| [H] | Hydrierung |
| [H ⁺] | saure Katalyse |
| <i>hν</i> | Bestrahlung; unter Lichteinwirkung |
| HOMO | <i>highest occupied molecular orbital</i> |
| HSAB | <i>hard and soft acids and bases</i> |
| <i>i</i> - | <i>ipso</i> |
| I-Effekt | induktiver Effekt |
| [Kat] | Katalysator, Katalyse |
| L- | linkszeigend am untersten asymmetrischen C-Atom in der Fischer-Projektion |
| LUMO | <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> |

| | |
|------------------|---|
| <i>m</i> - | <i>meta</i> |
| M-Effekt | mesomerer Effekt |
| Me | Methyl |
| MeOH | Methanol |
| MO | Molekülorbital |
| MTBE | Methyl- <i>tert</i> -Butylether |
| [Ni] | am Nickel-Katalysator |
| Nu ⁻ | Nukleophil |
| <i>o</i> - | <i>ortho</i> |
| [O] | Oxidation mit Sauerstoff |
| OAc ⁻ | Acetat |
| [Ox] | [Oxidation] |
| <i>p</i> - | <i>para</i> |
| Ph | Phenyl |
| PSE | Periodensystem der Elemente |
| py | Pyridin |
| (<i>R</i>) | Konfiguration am asymmetrischen Atom: Reihenfolge mit dem Uhrzeigersinn |
| [Red] | [Reduktion] |
| (<i>S</i>) | Konfiguration am asymmetrischen Atom: Reihenfolge gegen den Uhrzeigersinn |
| [S] | Umsetzung mit Schwefel |
| THF | Tetrahydrofuran |
| Tol | Tolyl |
| Tos | Tosylat; <i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Rest |
| X | Halogen; Halogenid |
| (<i>Z</i>) | zusammen; Isomeres an der Doppelbindung |

Bindungskonzepte in der Organischen Chemie

1

In diesem Kapitel...

Die Organische Chemie wird gemeinhin als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnet. Dies ist natürlich weitgehend richtig, auch wenn es einige Kohlenstoffverbindungen wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Carbonate und Carbide gibt, die der Anorganischen Chemie zugerechnet werden. Um die Verbindungen des Kohlenstoffs verstehen zu können, müssen wir die elektronische Struktur des Kohlenstoffatoms verstehen. Wir müssen verstehen, wie viele Bindungen das Kohlenstoffatom eingehen kann, welche dies sind, wie sie aussehen und welche Struktur diese Bindungen der Kohlenstoffverbindung geben.

Wenn wir die Bindungen und die Struktur verstanden haben, können wir auch die Reaktivitäten dieser Bindungen verstehen und mit ihnen die gesamte Organische Chemie. Das erscheint zunächst viel, aber wir können auf unser Wissen der Allgemeinen Chemie zurückgreifen. Wir kennen bereits die elektronische Struktur von Atomen im Allgemeinen, wir wissen um Orbitale und ihr Aussehen und wir kennen die wichtigsten Bindungstypen. In der Organischen Chemie benötigen wir überwiegend die polare und die unpolare kovalente Bindung.

Schlüsselthemen

- Hybridisierung
- Bindungsstärke
- Mehrfachbindung

1.1 Hybridisierung

Das Kohlenstoffatom hat die Ordnungszahl 6 und somit vier Valenzelektronen in der zweiten Schale. Es ist der erste Vertreter der IV. Hauptgruppe und hat vier Valenzorbitale, das 2s- und die drei 2p-Orbitale. Im Grundzustand ergibt das die Elektronenkonfiguration $[\text{He}]2s^22p^2$ und damit die Möglichkeit, zwei Einfachbindungen durch die zwei ungepaarten Elektronen in den 2p-Orbitalen zu bilden.

Diese Verbindungsklasse gibt es tatsächlich, sie wird Carben genannt. Carbene sind im Allgemeinen sehr instabil, da sie ein freies Elektronenpaar für eine Donorbindung und ein leeres Orbital für eine Akzeptorbindung haben. Viel häufiger sind Verbindungen, in denen das Kohlenstoffatom vier Einfachbindungen aufweist. Es muss also noch eine zweite Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms geben, die zu vier Einfachbindungen führt.

Wir haben einen Satz von vier Valenzorbitalen für das Kohlenstoffatom, das 2s- und die drei 2p-Orbitale. Diese haben zwei verschiedene Energieniveaus, wobei die drei 2p-Orbitale, das $2p_x$, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbital, untereinander äquivalent sind.

Wir können jetzt zwei Dinge tun, für die wir jeweils Energie aufwenden müssen: Wir können ein Elektron vom 2s- ins 2p-Niveau anheben. Dann haben wir die Elektronenkonfiguration $2s^1 2p^3$. Und wir können das 2s- und die drei 2p-Orbitale miteinander mischen, um vier energetisch gleichwertige, d. h. entartete, Orbitale zu erhalten (Abbildung 1.1). Die vier neuen Orbitale nennen wir sp^3 -Orbitale. Es sind Hybridorbitale, da sie aus mehreren unterschiedlichen Orbitalen generiert wurden.



Wichtig zu wissen

Die Hochzahl kann zwei Dinge bedeuten. In der Elektronenkonfiguration bezeichnet sie die Anzahl der Elektronen in einem bestimmten Orbitalniveau, z. B. $2p^3$: drei Elektronen in den drei 2p-Orbitalen. In der Orbitalbezeichnung bezeichnet die Hochzahl die Anzahl der Orbitale, die für diesen Satz Hybridorbitale verwendet wurden, z. B. sp^3 : ein Hybridorbital, das aus einem s- und drei p-Orbitalen hervorgegangen ist.

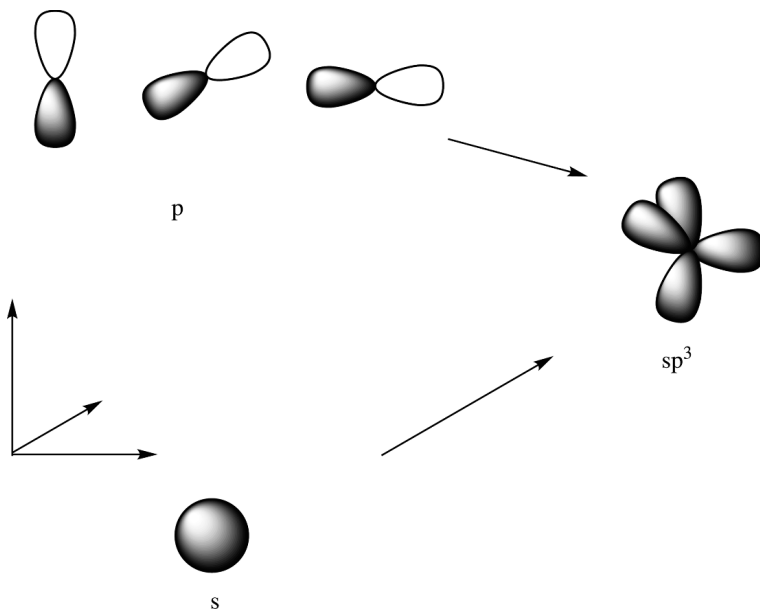


Abb. 1.1 Die sp^3 -Hybridisierung

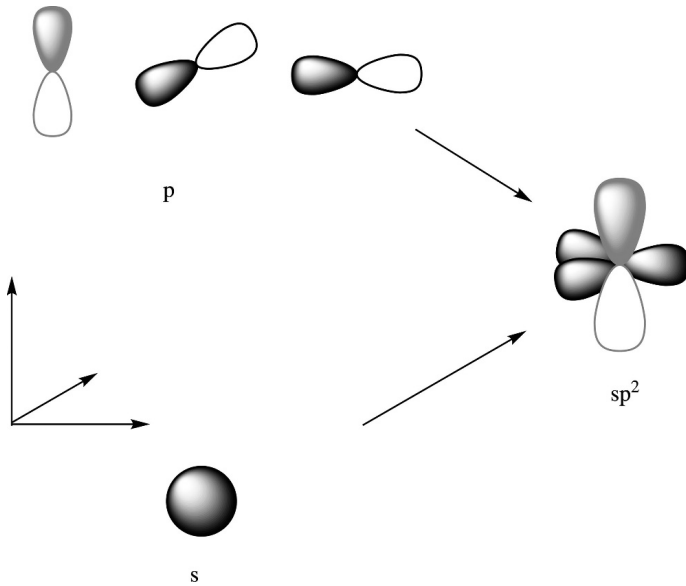


Abb. 1.2 Die sp^2 -Hybridisierung

Es gibt natürlich noch andere Möglichkeiten, das eine $2s$ - und die drei $2p$ -Orbitale miteinander zu kombinieren. Wir müssen ja nicht alle drei $2p$ -Orbitale verwenden. Kombiniert man nur zwei der drei $2p$ -Orbitale mit dem $2s$ -Orbital, so erhält man

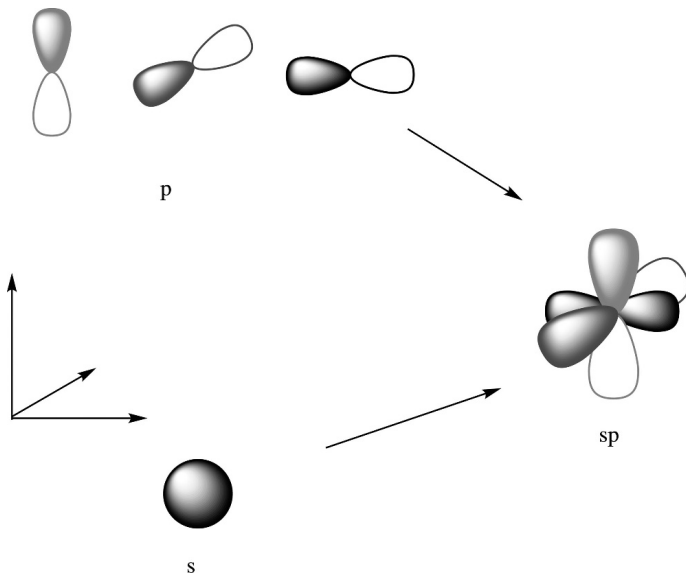


Abb. 1.3 Die sp -Hybridisierung

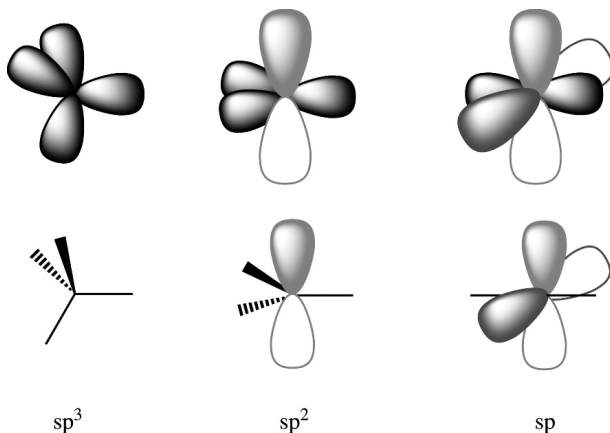


Abb. 1.4 Übersicht über die Hybridorbitalsätze

drei sp^2 -Hybridorbitale (Abbildung 1.2). Ein 2p-Orbital bleibt dabei übrig und ist daher unverändert in Gestalt und Orientierung.

Verwendet man gar nur eines der drei 2p-Orbitale in der Kombination mit dem 2s-Orbital, so erhält man zwei sp -Hybridorbitale und behält zwei in Gestalt und Orientierung unveränderte 2p-Orbitale (Abbildung 1.3).

Wie sehen diese Hybridorbitale aus? Zunächst einmal entstehen sie ja aus einer Kombination aus Orbitalen mit unterschiedlicher Symmetrie, dem kugelförmigen s-Orbital und den hantelförmigen p-Orbitalen. Die Hybridorbitale sind eine Kombination aus beiden und sehen den p-Orbitalen ähnlich, haben aber deutlich andere räumliche Parameter (Abbildung 1.4).



Wichtig zu wissen

Je mehr p-Orbitale zur Bildung der Hybridorbitale herangezogen werden, desto kleiner ist der Anteil des kugelförmigen s-Orbitals und desto kleiner ist auch der Winkel zwischen den einzelnen Hybridorbitalen (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1 Hybridisierung

| Hybridorbitalsatz | s-Anteil | Winkel zwischen den Orbitalen |
|-------------------|----------|-------------------------------|
| sp^3 | 25 % | 109,5°; tetraedrisch |
| sp^2 | 33 % | 120°; trigonal-planar |
| sp | 50 % | 180°; linear |

Wie sind die Winkel zwischen den einzelnen Hybridorbitalen zu erklären?

Die vier sp^3 -Hybridorbitale verwenden alle vier verfügbaren Valenzorbitale des Kohlenstoffatoms. Daher müssen sie auch den ganzen Raum um das Atom herum dreidimensional abdecken. Dies geschieht am besten, wenn die vier sp^3 -Hybridorbitale in die vier Ecken eines Tetraeders, eines euklidischen Körpers, zeigen. Daher stehen die vier sp^3 -Hybridorbitale in einem Winkel von $109,5^\circ$, dem sogenannten Tetraederwinkel, zueinander.

Bei den drei sp^2 -Hybridorbitalen ändert sich die räumliche Situation schlagartig, da nun ein p-Orbital übrig bleibt, das nicht zur Hybridisierung verwendet wurde. Dieses p-Orbital wird meistens willkürlich als p_z -Orbital angenommen und steht senkrecht auf der Ebene der sp^2 -Hybridorbitale. Da diese jetzt nur noch eine Ebene und keinen Raum mehr aufspannen müssen, beträgt der Winkel zwischen den Hybridorbitalen nunmehr 120° und die Geometrie ist trigonal-planar, also eine in drei gleiche Sektoren geteilte Ebene.

Bei sp -Hybridorbitalen verfügt das Kohlenstoffatom noch über zwei p-Orbitale, p_z und p_y . Die beiden sp -Hybridorbitale können also nur noch eine Gerade aufspannen. Der Winkel zwischen den sp -Hybridorbitalen beträgt daher 180° .

Wichtig zu wissen

- Zwei Punkte definieren eine Gerade, drei Punkte eine Ebene und vier Punkte einen Raum. Daher besetzen vier Hybridorbitale (sp^3) einen Raum mit dem Tetraederwinkel $109,5^\circ$, drei Hybridorbitale (sp^2) eine Ebene mit dem Winkel 120° (trigonal-planar) und zwei Hybridorbitale (sp) eine Gerade mit dem Winkel 180° .
- Ein einzelnes, übriges p_z -Orbital besetzt eine Raumrichtung, ein zweites, übriges p_x -Orbital eine zweite Raumrichtung. Die sp^3 -Hybridisierung ist daher dreidimensional, die sp^2 -Hybridisierung zweidimensional und die sp -Hybridisierung nur eindimensional.
- Die p-Orbitale stehen immer senkrecht zu den Hybridorbitalen.



Die Anhebung des einen $2s^2$ -Elektrons in das $2p$ -Niveau kostet Energie (etwa 300 kJ mol^{-1}). Ebenso kostet die Hybridisierung Energie (etwa 100 kJ mol^{-1}). Damit der Gesamtvorgang Energie liefert und daher freiwillig abläuft, müssen die Bindungen durch die Hybridorbitale energetisch erheblich günstiger sein als die Bindungen der unhybridisierten Orbitale.

1.2 Die kovalente Bindung

Eine kovalente Bindung entsteht immer, wenn mindestens zwei Orbitale von mindestens zwei Atomen überlappen. Dann gibt es Elektronen, die beiden Atomen gemeinsam gehören. Sie gehören den beiden Atomen aber nicht unbedingt zu gleichen Teilen. Das elektroneivere Atom hat einen größeren Anteil an den Bindungselektronen als das andere Atom. Man spricht daher von einer polaren kovalenten Bindung. Sind die Elektronegativitäten der beiden beteiligten Atome

gleich (z. B. eine C–C-Bindung) oder nahezu gleich (z.B. eine B–H-Bindung), so spricht man von einer unpolaren kovalenten Bindung.

Zwei Atome können auch mehr als ein Bindungselektronenpaar gemeinsam haben. Es liegt dann eine Mehrfachbindung vor (z. B. eine C=C- oder eine C=O-Bindung).

Die einzelnen kovalenten Bindungsarten werden gemäß ihrer Symmetrie mit den griechischen Buchstaben σ , π und δ bezeichnet. Diese Bezeichnung für die Molekülorbitale folgt den Bezeichnungen s, p, und d der zugrunde liegenden Atomorbitale, die die gleichen Symmetrien aufweisen.

1.2.1 Die Einfachbindung

Die Einfachbindung wird häufig auch als σ -Bindung bezeichnet. Die Bezeichnung ist allerdings insoweit irreführend, als die griechischen Buchstaben σ , π und δ die Symmetrie einer einzelnen Bindung bezeichnen und nicht die Bindungsordnung. Bei der Einfachbindung macht dies allerdings eher nichts aus, da eine Einfachbindung ja definitionsgemäß nur aus einer Bindung besteht.

Nähern sich zwei Atome auf der Kernverbindungsachse einander an, so können die aufeinander zu zeigenden Orbitale oder Orbitallappen überlappen (Abbildung 1.5). Ist die Überlappung groß genug, so entsteht eine Bindung. Ansonsten spricht man von einer positiven Wechselwirkung. Die Unterscheidung wird gemeinhin bei einem Energiegewinn von 50 kJ mol^{-1} getroffen.

Die Bindungsstärke hängt vom Grad der Überlappung ab, also vom Verhältnis zwischen Überlappungsgebiet und Gesamtvolumen der beteiligten Orbitale. Das ist ziemlich abstrakt und man kann es sich schlecht vorstellen. Zudem lassen sich Vergleiche auch schlecht anstellen. Erinnern wir uns also daran, dass sich die beiden Atome auf der Kernverbindungsachse aufeinander zu bewegen mussten, damit eine Bindung überhaupt stattfinden konnte. Je näher sich die beiden Atome kommen, desto größer ist also auch das Überlappungsgebiet und desto stärker ist die Bindung. Daher ist die Bindungslänge ein gutes Maß für die Bindungsstärke, aber leider nicht der einzige Faktor.



Wichtig zu wissen

Je kürzer die Bindungslänge, desto stärker ist im Allgemeinen auch die Bindung.

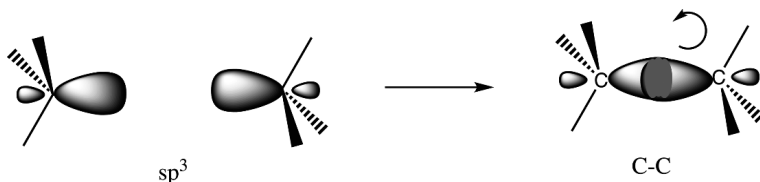


Abb. 1.5 Die Einfachbindung

Tabelle 1.2 Bindungslängen und Bindungsenergien ausgesuchter Einfachbindungen

| Bindung | Bindungsenergie (kJ mol ⁻¹) | Bindungslänge (pm) | Bindung | Bindungsenergie (kJ mol ⁻¹) | Bindungslänge (pm) |
|---------|--|-----------------------|---------|--|-----------------------|
| C–F | 448 | 142 | C–C | 347 | 154 |
| C–Cl | 326 | 177 | C–N | 285 | 147 |
| C–Br | 285 | 191 | C–O | 335 | 143 |
| C–I | 213 | 213 | C–F | 448 | 142 |

Dies lässt sich an Beispielen ablesen. Wenn wir die Kohlenstoff-Halogen-Bindung betrachten, so erkennen wir, dass die Bindungslänge C–X von Fluor zu Iod kontinuierlich zunimmt und gleichzeitig die Bindungsenergie abnimmt (Tabelle 1.2). Dies lässt sich auf die Größen der beteiligten Orbitale zurückführen. Von Fluor zu Iod nimmt die Größe des p-Orbitals stark zu, das 2p-Orbital des Kohlenstoffs bleibt aber gleich. Die Folge ist eine relative Abnahme der Überlappungszone und damit eine Schwächung der Bindung. Innerhalb der Periode, von Kohlenstoff C–C zu Fluor C–F, beobachten wir dagegen eine Zunahme der Bindungsenergie mit gleichzeitiger Abnahme der Bindungslänge. Dies geschieht aber nicht proportional, und außerdem ist die C–C-Bindung deutlich stabiler als ihrer Bindungslänge gebührt. Es gibt also offensichtlich noch andere Einflüsse und Faktoren.

Doch warum nennt man die Einfachbindung auch σ -Bindung? Nun, die Bindung auf der Kernverbindungsachse hat keine Knotenebene, eine Eigenschaft die sie mit dem kugelförmigen s-Orbital teilt. Bei der Einfachbindung ist diese Bindung entlang der Kernverbindungsachse, mit σ -Symmetrie, die einzige Bindung und wird daher als σ -Bindung bezeichnet.

Wichtig zu wissen

- Die eigentliche σ -Bindung ist die Bindung auf der Kernverbindungsachse, nicht die Einfachbindung selber.
- Eine Einfachbindung lässt sich mit jedem Hybridorbitalsatz (sp^3 , sp^2 und sp) sowie mit nicht hybridisierten Atomorbitalen bilden.



1.2.2 Die Doppelbindung

Eine Doppelbindung besteht aus zwei Bindungen, einer σ -Bindung und einer π -Bindung. Die σ -Bindung haben wir schon bei der Besprechung der Einfachbindung kennengelernt. Wir können uns also auf die Besprechung der π -Bindung konzentrieren.

Die σ -Bindung besetzt die Kernverbindungsachse. Für die π -Bindung bleibt also nur ein Raum, der zwar nicht auf der Kernverbindungsachse liegt, diese aber umgibt. Und es werden für die π -Bindung Orbitale benötigt, die diesen Raum besetzen. Im sp^3 -Hybridorbitalsatz finden wir keine geeigneten Orbitale. Nur eines der vier sp^3 -Hybridorbitale zeigt in die Richtung des anderen Atoms, und dieses Orbital wird für die σ -Bindung benötigt.

**Wichtig zu wissen**

sp^3 -Hybridorbitale können keine π -Bindungen bilden.

Wir werden sehr bald merken, dass dieser Merksatz für alle Hybridorbitalsätze gilt, da jeweils nur ein Hybridorbital auf das zweite Atom zeigt.

**Wichtig zu wissen**

Hybridorbitale können nur σ -Bindungen ausbilden.

Glücklicherweise haben wir in den sp^2 - und sp -Hybridorbitalsätzen noch unhybridisierte p-Orbitale, die senkrecht auf den Hybridorbitalen stehen. Diese sind hantelförmig und befinden sich mit ihren beiden Orbitallappen oberhalb und unterhalb der Kernverbindungsachse. Sie können also oberhalb und unterhalb der σ -Bindung mit einem entsprechenden Orbitallappen des p-Orbitals des anderen Atoms überlappen (Abbildung 1.6). Die entstandene Bindung hat dann ebenfalls eine Knotenebene, wie das p-Orbital, aus dem sie gebildet wird. Diese Bindung wird daher π -Bindung genannt.

**Wichtig zu wissen**

- Eine Doppelbindung besteht aus einer σ -Bindung und einer π -Bindung.
- Für eine Doppelbindung brauchen beide Atome ein Hybridorbital und ein unhybridisiertes p-Orbital.

Es gibt selbstverständlich auch Moleküle mit mehr als einer Doppelbindung. Je nach Stellung dieser Doppelbindungen zueinander unterscheidet man in der Organischen Chemie zwischen drei Arten von Doppelbindungen, der isolierten Doppelbindung, der konjugierten Doppelbindung und der kumulierten Doppelbindung. Isolierte Doppelbindungen verhalten sich so, als gäbe es nur eine Doppelbindung im Molekül. Konjugierte Doppelbindungen sind durch genau eine Einfachbindung voneinander getrennt ($C=C-C=C$) und beeinflussen einander. Kumulierte Doppelbindungen folgen direkt aufeinander ($C=C=C$) und geben dem Molekül eine ganze Reihe spezieller Eigenschaften, sind aber sehr selten.

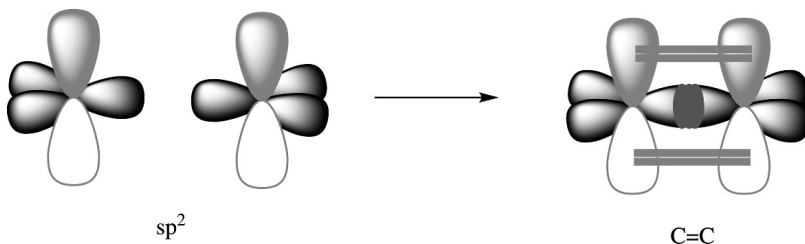


Abb. 1.6 Die Doppelbindung

1.2.3 Die Dreifachbindung

Eine Dreifachbindung besteht aus drei Bindungen, einer σ -Bindung und zwei π -Bindungen. Beide Bindungstypen haben wir bereits besprochen, die σ -Bindung bei der Einfachbindung und die π -Bindung bei der Doppelbindung. Wir müssen daher nur noch die räumliche Anordnung der drei Bindungen zueinander finden.

Für die Dreifachbindung benötigen wir jetzt ein Hybridorbital für die σ -Bindung und ein p-Orbital für die π -Bindung, die zur Doppelbindung führt. Zur Dreifachbindung gelangen wir dann mit einem zweiten p-Orbital, das die zweite π -Bindung generiert. Dieses zweite p-Orbital steht senkrecht zum Hybridorbital und senkrecht zum ersten p-Orbital. Da wir die erste π -Bindung oberhalb und unterhalb der Kernverbindungsachse angeordnet haben, müssen wir die zweite π -Bindung vor und hinter die Kernverbindungsachse platzieren (Abbildung 1.7).

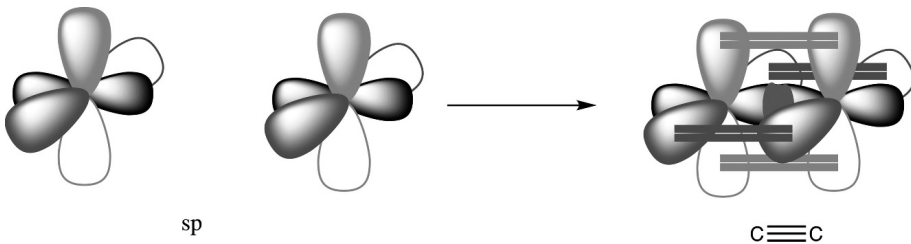


Abb. 1.7 Die Dreifachbindung

Wichtig zu wissen

- Die beiden π -Bindungen der Dreifachbindung umschließen die σ -Bindung vollständig.
- Je höher die Bindungsordnung, desto stabiler und kürzer die Bindung.



Das Gefühl sagt uns, dass zwei Bindungen stärker sind als eine und drei stärker als zwei. Die experimentellen Daten (Tabelle 1.3) bestätigen dies. Aber auch hier ist die Abhängigkeit nicht linear.

Tabelle 1.3 Bindungsparameter für Mehrfachbindungen.

| Bindung | Bindungsenergie (kJ mol ⁻¹) | Bindungslänge (pm) | Bindung | Bindungsenergie (kJ mol ⁻¹) | Bindungslänge (pm) | Bindung | Bindungsenergie (kJ mol ⁻¹) | Bindungslänge (pm) |
|---------|---|--------------------|---------|---|--------------------|---------|---|--------------------|
| C–C | 347 | 154 | C–N | 285 | 147 | N–N | 163 | 147 |
| C=C | 607 | 133 | C=N | 615 | 127 | N=N | 418 | 124 |
| C≡C | 803 | 121 | C≡N | 866 | 116 | N≡N | 946 | 110 |



Noch einmal in Kürze

Die meisten Bindungen in organischen Verbindungen sind entweder kovalent oder polar kovalent. Die vier Valenzorbitale der beteiligten Kohlenstoffatome weichen durch Hybridisierung vom Grundzustand ab. Der normale Valenzorbitalsatz des Kohlenstoffatoms (ein 2s- und drei 2p-Orbitale) wandelt sich in einen von drei möglichen Hybridorbitalsätzen (sp^3 : vier σ -Bindungen, Alkane; sp^2 : drei σ -Bindungen und eine π -Bindung, Olefine; sp : zwei σ -Bindungen und zwei π -Bindungen, Alkine) um. Die Hybridorbitalsätze bestimmen die Anzahl der π -Bindungen (Mehrfachbindungen) und die Bindungswinkel der Atome und somit Struktur und Geometrie des Moleküls.



Wissen testen

- 1.1 Ein Keton hat als funktionelle Gruppe eine C=O-Gruppe.
 - a) Wie ist das Kohlenstoffatom hybridisiert?
 - b) Wie ist das Sauerstoffatom hybridisiert?
- 1.2 Zeichne die Bindung in einer Nitrilgruppe $C\equiv N$. Was ist die vierte Valenz des Stickstoffatoms?
- 1.3 Wie ist das Kohlenstoffatom in Kohlendioxid hybridisiert?
- 1.4 Zeichne die Struktur von Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 .
- 1.5 Benenne alle Bindungen in
 - a) Formaldehyd $H_2C=O$
 - b) Ameisensäure $HC(=O)OH$
 - c) Methanol H_3COH

Grundlagen der Organischen Chemie

2

In diesem Kapitel...

Die Organische Chemie als Chemie der Kohlenstoffverbindungen beschäftigt sich naturgemäß mit Verbindungen, die viele Kohlenstoffatome und somit auch viele C–C-Bindungen enthalten. Da zudem jedes Kohlenstoffatom vier Bindungen (σ und π) eingeht, gibt es in der Organischen Chemie viele Verbindungen, die die gleiche Summenformel haben. Diese unterscheiden sich in der Stellung der einzelnen Atome zueinander. Um dies zu berücksichtigen, wurden Strukturformeln entwickelt, die mit zunehmender Komplexität der Verbindungen immer mehr zu grafischen Formeln werden.

Um organische Verbindungen grafisch darstellen zu können, musste ein System entwickelt werden, dass die komplizierten, dreidimensionalen Strukturen organischer Verbindungen in die zweidimensionale Papierebene projiziert und dabei ein hohes Maß an Anschaulichkeit aufweist. Es wurden von mehreren Wissenschaftlern verschiedene Systeme entwickelt, die für unterschiedliche Verbindungsklassen optimal sind und so ihre Bedeutung bis heute behalten haben. Wir werden die vier wichtigsten in diesem Kapitel vorstellen.

Darüber hinaus machen wir uns Gedanken über die Stabilität einzelner Bindungen und über Möglichkeiten, die Reaktivität einzelner Bindungen durch geeignete Katalysatoren zu erhöhen.

Schlüsselthemen

- Strukturformeln
- Räumliche Darstellung
- Isomerie
- Tautomerie
- Stabilität organischer Ionen
- Ringspannung
- Katalysatoren

2.1 Räumliche Darstellung

Die meisten Kohlenstoffatome in organischen Verbindungen sind sp^3 -hybridisiert. Sie sind also tetraedrisch koordiniert und bilden Bindungswinkel von $109,5^\circ$ aus. Das macht die grafische Darstellung großer organischer Moleküle keineswegs einfach. Die vielen Tetraederwinkel erzeugen eine dreidimensionale Struktur, die nur sehr schwer auf dem zweidimensionalen Papier abzubilden ist. Es empfiehlt sich also zunächst einmal, einige Vereinfachungen einzuführen. Die wichtigste ist es, Wasserstoffatome einfach nicht einzuzichnen, es sei denn, sie sind für das Verständnis einer funktionellen Gruppe erforderlich.



Wichtig zu wissen

In Formelbildern organischer Moleküle werden die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome im Allgemeinen nicht eingezeichnet.

Dies ist möglich, da das Kohlenstoffatom, aufgrund seiner Stellung im Periodensystem, immer vierbindig ist. Es müssen also immer so viele Wasserstoffatome im Geiste hinzugezählt werden, wie Bindungen bis zur Zahl vier fehlen.

Die zweite wichtige Vereinfachung ist die, dass Kohlenstoffatome nicht mit dem Elementsymbol C gekennzeichnet werden, es sei denn, dies ist für das Verständnis einer funktionellen Gruppe erforderlich. Das Kohlenstoffatom ist nur über Anfang und Ende eines Valenzbindungsstrichs erkennbar.



Wichtig zu wissen

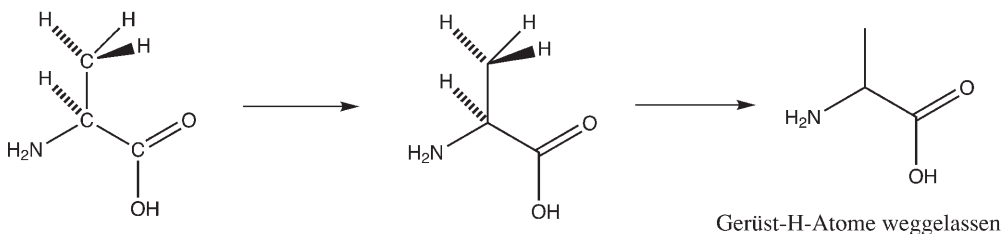
In Formelbildern organischer Moleküle werden die Kohlenstoffatome nicht mit dem Elementsymbol C benannt.



Beispiel

In Abbildung 2.1 werden diese beiden Vereinfachungen anhand eines Beispiels erläutert.

Alanin



keine C-Atome benannt

Abb. 2.1 Vereinfachung des Formelbildes anhand der Aminosäure α -Alanin

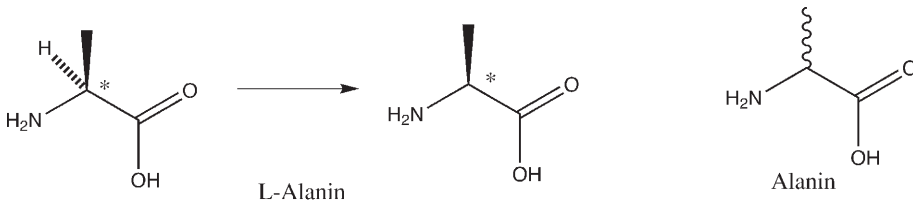


Abb. 2.2 Die sterische Darstellung der α -Aminosäure L-Alanin

Jetzt ist es an der Zeit, die in Abbildung 2.1 verwendeten Keile und gestrichelten Linien zu erklären. Die Darstellungsform wird Keilstrich-Formel genannt und ist die häufigste Grafikform in der Organischen Chemie. Die Keile dienen der Darstellung der räumlichen Anordnung der vier Substituenten eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms.

Der schwarze Keilstrich bedeutet, dass der Substituent nach vorne, aus der Zeichenebene heraus, zeigt. Die gestrichelte Linie bedeutet, dass der Substituent nach hinten, hinter die Zeichenebene, zeigt. Der Stern markiert ein optisch aktives (Kohlenstoff-)Atom. Wird auf die korrekte sterische Anordnung kein Wert gelegt oder bewusst auf eine Festlegung verzichtet, so verwendet man eine Wellenlinie.

Wichtig zu wissen

Bei der Festlegung der sterischen Orientierung am optisch aktiven (chiralen) Atom wird die Prioritätsregel von Cahn, Ingold und Prelog (CIP) verwendet. Der Substituent, dessen Atom die höchste Ordnungszahl hat, hat auch die höchste Priorität. Der Substituent mit der niedrigsten Priorität (meist das H-Atom) zeigt nach hinten. Die drei anderen Substituenten können nun in aufsteigender Reihe entweder im (D) oder entgegen (L) den Uhrzeigersinn angeordnet sein.



Beispiel

In Abbildung 2.2 hat NH_2 die Priorität 1, $COOH$ die Priorität 2 und CH_3 die Priorität 3 (H hat 4). Die Anordnung ist entgegen dem Uhrzeigersinn, es handelt sich um L-Alanin.



Es gibt ganze Verbindungsklassen in der Organischen Chemie, die mehrere chirale Zentren besitzen und deren Gesamtstruktur durch die Projektion der Struktur auf die Papierebene eine große Vereinfachung in der grafischen Darstellung erfährt. Hierbei drängen sich für verschiedene Verbindungstypen optimierte Projektionsverfahren auf, die jeweils ihren eigenen Namen haben.

2.1.1 Die Fischer-Projektion

Die Fischer-Projektion ist besonders für kettenförmige Kohlenhydrate (Zucker) vorteilhaft, da sie die Stereozentren kettenförmiger Moleküle fixiert. Hierbei wird die Hauptkette (Kohlenstoffatome) des Moleküls senkrecht gezeichnet. Das Ende

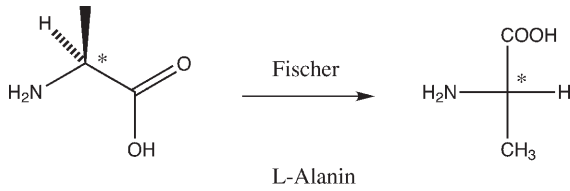


Abb. 2.3 Die Fischer-Projektion am Beispiel von L-Alanin

mit höchster Priorität (CIP; niedrigste Zahl) befindet sich oben. Die Orientierung der anderen beiden Substituenten ist nun wie folgt: Die Hauptkettenatome liegen in Wahrheit hinter der Zeichenebene und die anderen beiden Substituenten somit davor. In Abbildung 2.3 wird dies für L-Alanin gezeigt.



Wichtig zu wissen

Bei der L-Form zeigt die Gruppe mit der höheren Priorität nach links, bei der D-Form nach rechts.

Die beiden Stereoanordnungen kann man vertauschen (Abbildung 2.4), indem man eine der folgenden Operationen anwendet:

- Vertauschung von zwei Substituenten
- Drehung des Moleküls in der Ebene um 90°
- Drehung des Moleküls um 270° in der Ebene
- Drehung des Moleküls um 180° aus der Ebene heraus.

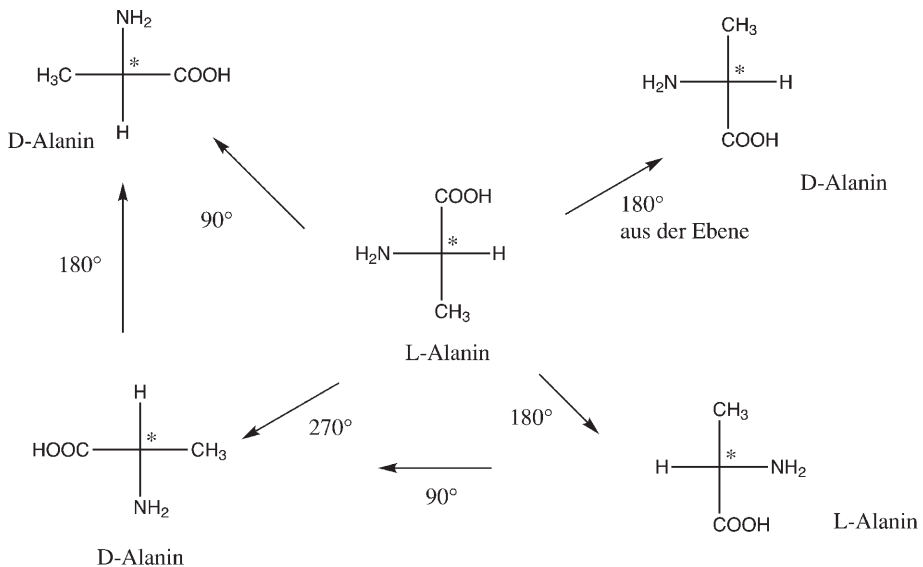


Abb. 2.4 Grafische Darstellung zur Vertauschung von Substituenten in der Fischer-Projektion

Wichtig zu wissen

Führt man zwei der obigen Operationen nacheinander aus, so hat man wieder die ursprüngliche Orientierung des Moleküls.



Bei der Drehung des Moleküls in der Ebene um 180° passiert nichts.

2.1.2 Die Newman-Projektion

Während die Fischer-Projektion das gesamte Molekül abbildet und so die gesamte Stereochemie des Moleküls grafisch darzustellen sucht, beschränkt sich die Newman-Projektion auf die sterische Situation entlang nur einer C–C-Bindung.

In der Newman-Projektion wird das Molekül entlang einer C–C-Bindungsachse betrachtet. Die Stellung der sechs Substituenten entlang dieser C–C-Bindung wird durch Striche exakt wiedergegeben. Der zentrale Kreis repräsentiert das vordere Kohlenstoffatom dieser C–C-Einfachbindung. Die gut sichtbaren drei Bindungen in diesem Kreis sind die drei Bindungen des vorderen C-Atoms. Die drei Bindungen des hinteren Kohlenstoffatoms werden vom Kreis teilweise verdeckt. Man kann aus der Newman-Projektion den Torsionswinkel (z. B. H–C–C–COOH) mit einem Winkelmesser ablesen. In Abbildung 2.5 sind idealisierte Torsionswinkel eingezeichnet. Die experimentellen Werte weichen davon ab.

2.1.3 Die Sägebock-Projektion

Die Sägebock-Projektion ist praktisch die Seitenansicht der Newman-Projektion. Sie stellt keine so hohe Anforderungen an das räumliche Vorstellungsvermögen des Betrachters, macht dafür aber große Abstriche bei der Darstellung sterischer Hinderungen. Sie ist daher der Newman-Projektion deutlich unterlegen.

In Abbildung 2.6 sind die relative Anordnung der sechs Substituenten der zentralen C–C-Bindung in Alanin und die Bindung selbst deutlich zu sehen. Allerdings ist der Torsionswinkel (z. B. H–C–C–COOH) weder messbar noch abschätzbar. Die Sägebock-Projektion liefert im Gegensatz zur Newman-Projektion also keinen Zugewinn an Information.

2.1.4 Die Haworth-Projektion

In den drei vorhergehenden Projektionsarten haben wir kettenförmige Moleküle (Fischer) oder einzelne Bindungen (Newman, Sägebock) betrachtet. Es gibt aber

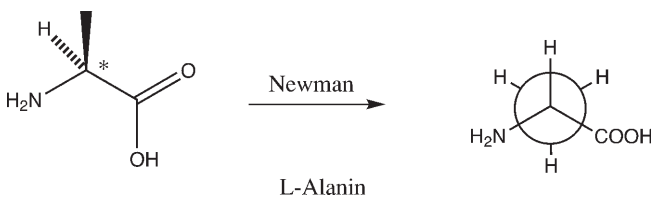


Abb. 2.5 L-Alanin in der Newman-Projektion entlang der C–CH₃-Bindungsachse