

OC-Grundlagen

Orbitale und Bindungstypen, Resonanzstabilisierung

Atomorbitale (s, p, d, f) werden durch ihr *Energieniveau* (**Hauptquantenzahl n** = Orbitalgrösse) und ihre *Gestalt* (**Nebenquantenzahl l**) charakterisiert, zusätzlich können die magnetische Quantenzahl (räumliche Orientierung) und die Richtung des *Drehimpulses* des e^- (**Spin**) angegeben werden.

Überlappen sich die e^- zweier Atomorbitale mit gleichsinniger Wellenfunktion (y) kommt es zur Elektronenpaar-Bindung, eine Überlappung gegensinniger Wellenfunktionen führt zur Abstoßung.

- **s-Orbitale**: Kugelförmige Orbitale der Nebenquantenzahl $l=0$.
- **p-Orbitale**: 8-förmige Doppelkeule mit $l=1$.
- **d-Orbitale**: Sternförmige Rosette aus 4 Keulen mit $l=2$.
- **p-Bindung** (π): Eine π -Bindung entsteht durch Überlappung von senkrecht zur Molekülachse stehenden p-Orbitalen (p_y, p_z) ober- und unterhalb der Kernebene und ist dadurch antisymmetrisch. Besondere Bedeutung hat die π -Bindung in der organischen Chemie (\rightarrow **Resonanzstabilisierung** durch Delokalisation von e^-).
- **Hybride**: Werden die Atomorbitale von s- und p-Bindungen am selben Atom kombiniert entsteht die gleiche Anzahl an Hybridorbitalen mit anderer Konformation wobei nur Orbitale mit gleicher ähnlicher Energie kombinierbar sind. Grundsätzlich ist die Bindungsstärke zwischen Hybridorbitalen grösser als zwischen nicht-hybridisierten.
 - **sp^3** : Kombination von $2s$ +drei $2p$ -Orbitalen mit 4 tetragonal ausgerichteten σ -Bindungen ($\rightarrow CH_4$).
 - **sp^2** : Kombination von $2s$ +zwei $2p$ -Orbitalen mit 2 linearen σ -Bindungen im 180° Winkel zueinander ($\rightarrow BeCl_2$).
 - **sp** : Kombination von $2s$ + $2p$ -Orbital mit 3 trigonalen σ -Bindungen im 120° Winkel zueinander ($\rightarrow BCl_3$).
- **s-Bindung** (σ): Eine σ -Bindung entsteht durch Überlappung von Orbitalen mit verschiedenem Spin, die in der Molekülebene liegen (s, p_x) und ist dadurch rotationssymmetrisch (\rightarrow *Konformationsisomere*). σ -Bindungen in Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen sind verkürzt.
 - sp^3 : *Einfach-Bindungen* sind σ -Bindungen.
 - sp^2 : *Doppelbindungen* bestehen aus einer σ - (ab 3. Periode auch mit d-Orbitalen, z.B. in H_2SO_4) und einer π -Bindung.
 - sp : *Dreifachbindungen* bestehen aus einer σ - und zwei π -Bindungen.

Alkane

Gesättigte azyklische (aliphatische) Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} . Die Nomenklatur erfolgt nach der Anzahl der C-Atome in der längsten Kette (ab 5 C mit griechischen Ziffern) mit der Endung *-an*. Die Nummerierung der C erfolgt nach möglichst niedrigen Seitenketten-Nummern.

Durch Entfernung eines endständigen H entstehen Radikale (mit ungepaarten e^-), die **Alkyle** (*-yl*, Nummerierung der C beginnt immer am Radikalende).

| | |
|--|---|
| Methan (CH_4) | Sumpfgas, Grubengas; Hauptbestandteil von Erdgas, Bildung durch Bakterien |
| Ethan (H_3C-CH_3) | Gewinnung von Ethylen (Pyrolyse), Acetaldehyd und Essigsäure (Oxidation) |
| Propan ($H_3C-CH_2-CH_3$) | Flüssiggas, Gewinnung von Ethylen und Propylen |
| Butan (C_4H_{10} , 2 Isomere) | Chemischer Rohstoff (als 1,3-Butadien) |
| Pentan (C_5H_{12} , 3 Isomere) | Treib- und Schäummittel |
| Hexan (C_6H_{14} , 5 Isomere) | Lösemittel |
| Petrolether (Pentan+Hexan) | Lösemittel, Siedebereich $25-80^\circ C$ |
| Heptan (Ligrafin) | Leichtbenzin, Lösemittel |
| Oktan (C_8H_{18}) | Gewinnung von Xylol (C_8H_{10}), Octanzahl wird mit Isooctan bestimmt |
| Benzin (C_5-C_{12}) | KH-Gemisch, Siedebereich $25-280^\circ C$ |
| Kerosin, Diesel ($C_{10}-C_{16}$) | KH-Gemisch, Siedebereich $175-325^\circ C$ |

Durch Drehung um die kovalenten Bindungen entstehen Stoffe, die zwar die selbe Bruttoformel (*Konstitution*) jedoch unterschiedliche räumliche Anordnung (*Konformation*) haben: **Isomere**. Je länger die Kette desto mehr Isomere können auftreten.

Alkylhalogenide

Primär, sekundär oder tertiär mit Halogenen substituierte Alkane die als Lösemittel und Aerosole (FCKW) Verwendung finden. Die e^- der Bindung sind dabei zum elektronegativeren Partner (also zum Halogen) verschoben (δ^-), durch diese Polarisation besitzen Alkylhalogenide ein Dipolmoment (Ladungsungleichgewicht).

Zykloalkane (C_nH_{2n})

Die Nummerierung der C in Zykloalkanen beginnt beim Liganden (bzw. einer Doppelbindung). In Molekülen bei denen der Bindungswinkel vom Tetraederwinkel von 109.5° abweicht (z.B. Zyklopropan) werden die Bindungen deformiert („Bananenbindung“ durch Bayer-Ringspannung) und das Gesamtenergieniveau erhöht (= verminderte Stabilität).

Die sterische Hemmung durch van-der-Waals Wechselwirkungen (Pitzer-Spannung) wird durch eine Faltung der Moleküle verringert; so haben alle C-Atome in der energieärmsten Sesselkonformation des Zyklohexans Tetraederwinkel.

Am Beispiel **Zyklohexan** zeigt sich, dass sich die Molekülkonformation so anpasst, dass Substituenten bevorzugt equatorial positioniert werden, da in dieser Position keine sterische Hemmung durch die 1,3-diaxiale Wechselwirkung der C-Atome untereinander stattfindet und das Molekül somit insgesamt energieärmer ist. Deshalb liegt **Glukose** gewöhnlich als β -Glukopyranose (\rightarrow *Saccharide*) vor, bei der *alle Substituenten equatorial* liegen.

Dieser Umstand wird z.B. beim **t-But** (tertiäres Butyl) ausgenutzt um bestimmte Konformationen zu stabilisieren, da die 3 verschiedenen Liganden das substituierte Molekül in eine bestimmte Konformation zwingen und dadurch vor Reaktionen schützen (\rightarrow *Schutzgruppen*). Eine Stabilisierung kann auch durch Umwandlung in Bicyklo- oder Spiro-Form erfolgen (z.B. Adamantan, Norbornen).

Carbonyl: Aldehyde, Ketone und Karbonsäuren

Die Carbonyl-Gruppe (CO) ist reaktionsbestimmend für Aldehyde (R-CHO) und Ketone (R-CO-R), durch Oxidation entstehen die Carboxyl-Gruppen (COOH) von Karbonsäuren. Durch den $-I$ -Effekt des O in Carbonylen werden die π -e $^-$ kommt es zur Polarisierung, was die Angreifbarkeit des C für Nucleophile erhöht.

- **Aldehyde** entstehen durch die Oxidation primärer Alkohole
 - Nachweis durch Silberspiegel-Bildung bei Oxidation mit AgNO_3 (**Tollens-Nachweis**)
- **Ketone** entstehen durch die Oxidation sekundärer Alkohole
 - Ketone und Aldehyde lassen sich als Schiff'sche Basen nachweisen (Rotfärbung)
 - Ketone (C=O-CH) stehen im Gleichgewicht mit **Enolen** (C=C-COH)
- **Karbonsäuren** entstehen durch starke Oxidation von primären Alkoholen (oder Aldehyden)
 - Bei der Reaktion von Karbonsäuren (R-CO-OH) mit Alkoholen bilden sich **Ester** (R-CO-O-R')

Karbonsäuren (Carboxyle)

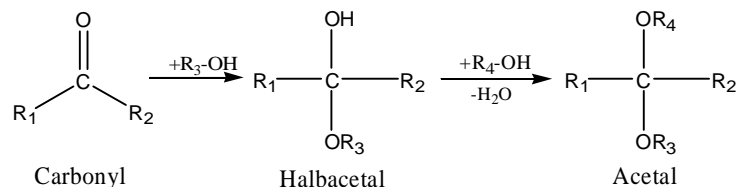
Im Carboxyl ist die $-OH$ Gruppe azid, da H^+ (durch den $-I$ und $-M$ -Effekt der die e^- zum O der C=O Gruppe zieht) leichter abgespalten kann als z.B. in Alkoholen.

In Dicarbonsäuren ist die Azidität noch ausgeprägter, da die beiden Carboxylgruppen den $-I/M$ -Effekt weiter verstärken. Eine Stabilisierung ist durch den Einbau von $-CH_2-$ (Methylen) Gruppen möglich, da diese einen $+I/+M$ -Effekt bewirken.

- Langkettige Monokarbonsäuren werden als **Fettsäuren** bezeichnet, deren Alkalisalze (alkalische Hydrolyse) als Seifen
- Essentielle Fettsäuren (ungesättigt, geradzahlig, unverzweigt) können nicht vom Körper synthetisiert werden
- Karbonsäure + Amin = Salz.

Acetale

Halbacetale entstehen durch Alkohol-Addition an die Carbonylgruppe von Aldehyden oder Ketonen, durch eine folgende Alkohol-Substitution entstehen Acetale. Die Acetalbildung ist Säure- oder Basenkatalysiert, die Acetalbildung Säurekatalysiert und damit Basenstabil (Verwendung als Schutzgruppe für Carbonyle).



Kohlenhydrate

Sammelbezeichnung für Polyhydroxyaldehyde/ketone, d.h. der Saccharide und deren Polymere. Im menschlichen Körper v.a. als Glykogen (Energiespeicher) und Membranbausteine (Lipide, vgl. Zellulose) sowie im Gerüst der DNA vorhanden.

- **Saccharide** (Zucker = Mono- und Oligosaccharide)
 - **Monosaccharide** (z.B. Glukose, Fruktose): Charakterisiert durch die C-Anzahl (X-ose) und die Carbonylgruppenart (Aldehyde \rightarrow *Aldosen*, Ketone \rightarrow *Ketosen*), sie können nicht weiter hydrolysiert werden.
 - **Oligosaccharide**: Polymere aus bis zu 8 Untereinheiten (z.B. Maltose aus 2xGlukose + H^+), z.B. Membranproteine, Speisenzucker (Saccharose = Glukose + Fruktose).
 - **Polysaccharide (Glykane)**: Schlecht lösliche Polymere die mehr als 8 (z.T. verschiedene) Untereinheiten (meist 100-3000) enthalten.
- **Zellulose** (polymere Cellobiose), Baustein der Zellwand von Pflanzen (und einiger Bakterien).
- **Stärke** ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), 3 Glukopyranose-Polymere: *Amylose* (α -1,4-glykosidisch, unverzweigt) und zwei *Amylopektine* (α -1,4- und α -1,6-glykosidisch). Unlösliche Speicherform der bei der Photosynthese in den Chloroplasten entstehenden Glukose.
- **Pektine**, α -1,4-glykosidisch verbundene *Galakturonsäure* mit unterschiedlichem Veresterungsgrad. Dient als Gerüstsubstanz von Pflanzengewebsverbänden; Vorkommen v.a. in Zitrusfrüchten. Bilden ein in saurer Lösung mit Glukose ein Kollid (z.B. Gel der Marmelade).

Monosaccharide (Aldosen, Ketosen)

Monosaccharide sind asymmetrische Polyhydroxykohlenstoffe die in der Regel eine Kettenlänge von 5 (Pentosen) oder 6 (Hexosen) besitzen und Isomer als *Aldosen* oder *Ketosen* mehrwertiger Alkohole vorliegen. Je nach Kettenlänge werden sie als Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen (...) bezeichnet, wobei die Pentosen und Hexosen die grösste biologische Bedeutung besitzen.

- **Aldosen:** Monosaccharide mit einer Aldehydgruppe (R-COH), bilden die Mehrzahl der Saccharide.
 - Aldopentosen: z.B. Ribose, Xylose
 - Aldohexosen: z.B. Glukose, Galaktose, Mannose
- **Ketosen** (-ulose): Monosaccharide mit einer Ketogruppe (R-CO-R) an C₂.
 - Ketotriosen: Dihydroxyaceton
 - Kетоhexosen: Fruktose (D-arabino-2-hexulose), Sorbose

Nach üblicher Konvention werden alle Saccharide bei denen die Konfiguration des am weitesten von der Carbonyl-Gruppe entfernten asymmetrischen C-Atoms (C_{n-1}) der von D-(+)-Glycerinaldehyd entspricht als **D-Zucker** bezeichnet, die entgegengesetzt angeordneten als L-Zucker (**Enantiomere**).

Epimere unterscheiden sich in Konfiguration eines asymmetrischen Zentrums, so sind Glukose und Mannose Epimere an C₂.
Reaktionen:

- *Karbonsäurebildung* durch Oxidation (-CHO + HNO₃ → -COOH) der Aldehydgruppe (Glukose → Glukonsäure)
- *Zuckeralkoholbildung* durch Reduktion der Aldehydgruppe (Glukose → Sorbit)
- *Uronsäurebildung* durch Oxidation der CH₂OH-Gruppe (Glukose → Glukuronsäure)
- *Aminozuckerbildung* durch Substitution von -OH mit -NH₂ am C₂ (Glukose → Glukosamin)
- *Acetalbildung* durch Addition von Alkoholen (-OH) an die Carbonylgruppe.

Zyklische Monosaccharide (Halbacetale)

Neben der linearen Form können Monosaccharide auch als **Halbacetal**-Ringe vorliegen; Halbacetale sind 1:1 Verbindungen aus Aldehyd (C₁) + Alkohol (C_{n-1}), Halbketale aus Keton + Alkohol.

Nach der Anordnung (b: *cis* und a: *trans*) der -OH-Gruppe am C₁ relativ zur CH₂OH-Gruppe kann man 2 Isomere unterscheiden, die **Anomere** (KH-Epimere) genannt werden (am besten in der Haworth-Projektion -O ist rechts oben nachvollziehbar).

- **Furanosen:** Liegen in der 5-Ringform des Furans vor: Fruktofuranose
- **Pyranosen:** Liegen in der 6-Ringform des Pyrans vor: Glukopyranose, Mannopyranose, Galaktopyranose

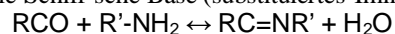
Glykoside (zyklische Vollacetale), glykosidische Bindung

Glykoside (z.B. Nukleoside, Nukleotide, Polysaccharide, Digitalis) sind Verbindungen an der C₁-OH-Gruppe von Aldosen mit anderen Alkohol- (oder Amin-) Gruppen durch Ether-Bindungen (R-O-R' aus OH an C₁; genannt glykosidische Bindung), die unter sauren Bedingungen entstehen. Bei nichtreduzierbaren Zuckern ist Tollens/Fehling negativ.

- **N-glykosidische Bindung:** Bindung zwischen dem C₁ des Halbacetals und der N-Gruppe eines Amins.
 - Als Amine dienen v.a. Pyrimidin und Purin, die mit Ribose die Nukleoside bilden.
 - Die N-Glykoside (Aminoglykoside) liegen fast ausschliesslich in β-Konfiguration vor.
- **O-glykosidische Bindung:** Bindung zwischen dem C₁ des Halbacetals und der OH-Gruppe eines Alkohols.
 - Disaccharide liegen O-glykosidisch vor (Sucrose, Laktose, Maltose).
 - Glykogen besteht aus Glukose-Halbacetalen die untereinander α-1,4- und α-1,6-glykosidisch verbunden sind.
- α-glykosidische Bindungen liegen unterhalb der Ringebene und bilden i.d.R. helikale Polymere.
- β-glykosidische Bindungen liegen oberhalb der Ringebene und bilden i.d.R. lineare Polymere.

Schiff'sche Basen (R-CH=N-R') - Carbonylgruppennachweis

Die Carbonylgruppen in Aldehyden und Ketonen (R-CO-R) lassen sich durch Kondensation mit primären Aminen (R-NH₂) nachweisen, das Produkt der Reaktion ist die Schiff'sche Base (substituiertes Imin, violett):



Die Schiff'schen Basen gehören zu den **Azomethinen/Anilen** mit der allgemeinen Formeln RR'C=NR'', vorkommen z.B. im Rhodopsin.

Fehling-Probe - Aldosenachweis

Oxidation mit Kupfer(II)-Ionen (Fällung als Cu₂O) als Nachweis von Aldosen (allg. reduzierender Zucker) z.B. zur Bestimmung der Glukosekonzentration im Harn (Diabetes-Diagnose).

Stickstoffverbindungen (Peptide, Aminosäuren, Diazonium-Verbindungen)

Amine

Amine leiten sich vom Ammoniak (NH₃, basisch durch freies e⁻ Paar am N) ab, wobei die H durch Alkyle substituiert sind. Sie sind stark polarisiert; durch die Alkylsubstituenten wird die Elektronendichte am N erhöht (+I), wodurch Amine basischer als Ammoniak (freies e⁻ Paar) sind. Die Basizität (pK_B) nimmt mit der Anzahl der Alkylreste zu und mit der räumlichen Ausdehnung (sterische Hemmung bei tertiären Aminen) ab.

Bei primären Aminen ist ein H durch R ersetzt, bei sekundären 2 und bei tertiären alle.

Durch Substitution eines der freien e⁻ mit Alkylen entstehen nichtwässrig lösliche organische Kationen (z.B. Cholin).

- Ist die (sekundäre) Amingruppe an eine C=C gebunden wird dies **Enamin** (-C=C-N<) genannt; **Iminie** besitzen (>C=N-) als funktionelle Gruppe.
- **Hydrazone** entstehen durch Reaktion von Hydrazinderivaten (H₂N-NH₂) mit Carbonylen.
- Amin + Karbonsäure = Salz.

Amide

Amide sind mit Säureresten (R-CO-..., R-SO₂-...) substituierte Abkömmlinge vom Ammoniak.

Die Synthese aus Karbonsäuren ist unpraktisch (Ionenbildung), sie entstehen durch nukleophile Anlagerung der Carbonylgruppe von Estern (R-COO-R') an Amine, da Estern das zur Neutralisation notwendige Proton fehlt.

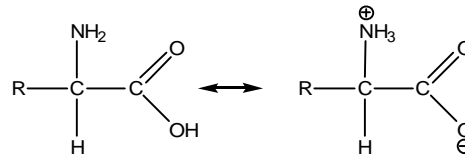
Von biologischer Bedeutung ist die Amidgruppe vor allem als Bindeglied (*Peptidbindung*) zwischen den Aminosäuren (Carboxyl R-COOH + Amin) in Peptiden.

Aminosäuren

Aminsubstituierte Karbonsäuren, die dem Aufbau von Proteinen dienen und gewöhnlich als Zwitterionen vorliegen (daher ihre amphoteren Eigenschaften). Sie werden durch den Aufbau der Seitenketten (R-) charakterisiert, z.B.

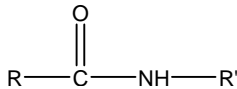
| Name | Seitenkette | Abkürzung | Code |
|---------|---------------------|-----------|------|
| Glycin | H- | Gly | G |
| Alanin | CH ₃ - | Ala | A |
| Cystein | HSCH ₂ - | Cys | C |

Nachweis durch Ninhydrin-Färbung.



Peptide (R-CO-N-H-R')

Peptide sind kondensierte Polymere von Aminosäuren, die sich abhängig von den Substituenten (Konformation) und durch Wasserstoffbrücken (zwischen H der Amid- und O der Karboxylgruppen) als *b-Faltblatt* oder *a-Helix* Superstruktur anordnen. Nachweis photometrisch durch Anfärben der Peptidbindung mit **Biuret-Reagenz** als Carbaoylharnstoff bei 546nm.



Sie entstehen durch Amidbindung unter Wasserabspaltung zwischen Aminosäuren; die Bindung wird Peptidbindung genannt.

Konventionen

Stereochemie

- **Chiralität:** Chirale Stoffe lassen sich nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen und drehen die Ebene polarisierten Lichtes (die anderen physikalischen Eigenschaften können identisch sein). Erkennbar sind sie an einem asymmetrischen C-Atom (Chiralitätszentrum mit 4 verschiedenen Liganden).
- **Stereoisomere:** Isomere die sich in Konfiguration (räumliche Anordnung) nicht jedoch in den Bindungen unterscheiden.
- **Enantiomere:** Chirale Moleküle die sich als Bild und Spiegelbild (D- und L-Form) verhalten.
- **Racemat:** Optisch inaktives 50/50-Gemisch eines Enantiomerenpaares.
- **Epimere** unterscheiden sich in der Konfiguration eines Chiralitätszentrums.

Fischer-Projektion (D, L)

Darstellung von v.a. Kohlenhydraten als 3-dimensionale Projektion in eine Ebene. Bei D-Formen liegt der Substituent (-OH) rechts, bei L-Formen links des am weitesten von der Aldehyd- oder Ketogruppe entferntesten C (C_{n-1}). Die horizontalen Bindungen ragen aus der Ebene heraus, die vertikalen hinein.

Dies bezeichnet nur die relative Konfiguration, *nicht* die optische Drehrichtung (+: rechts, -: links) oder Konformation. Die korrekte Schreibweise nach IUPAC ist die R,S-Konvention.

R,S-Konvention (Sequenzregel)

Im Gegensatz zur relativen Konfiguration der Fischer-Projektion kann mit der R,S-Konvention (nach Cahn, Ingold und Prelog) die absolute Konfiguration der asymmetrischen Chiralitätszentren eines Molekül wiedergegeben werden.

1. Die Liganden am Chiralitätszentrum werden der Ordnungszahl nach benannt (a,b,c,...).
2. Blickrichtung ist vom Chiralitätszentrum zum niedrigstwertigen Liganden.
3. Die Drehrichtung entspricht der Reihenfolge der Liganden (R: Im Uhrzeigersinn, S: Gegen den Uhrzeigersinn).

Nach der R,S-Konvention handelt es sich bei D-Glukose demnach um (2R, 3S, 4R, 5R)-2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexanal.

Bei einer S_N2-Substitution an einem Chiralitätszentrum kommt es zur Inversion der absoluten Konfiguration (*Walden-Umlagerung*).

Säurestärke (Azidität)

- Säurekonstante **K** [mol/l]: Gleichgewichtskonstante (MWG) der Protolysereaktion, starke Säuren haben eine K > 1.
- **pK:** pK = -log K, starke Säuren haben aufgrund dieser Darstellung *niedrige/negative* pK-Werte, Basen hohe!

Die Azidität von Elementen einer Hauptgruppe steigt mit höherer Periode, da die Bindung der A⁻-Valenzelektronen zum H⁺ (1s) geringer wird.

Je elektronegativer (steigend von links nach rechts) ein Element ist (leichtere A⁻-Bildung), desto stärker ist die Azidität der Ursprungssäure.

Durch Resonanzstabilisierung (z.B. Verteilung der e⁻ auf mehrere O bei Karbonsäuren) kann die Anionenbildung ebenfalls erleichtert sein.

Resonanz (R-Effekt) und Induktion (I-Effekt)

Resonanz und Induktion beschreiben den dirigistischen Einfluss auf delokalisierte Elektronen durch Substituenten, wobei der R-Effekt den I-Effekt überwiegt (ausser bei Halogenen). Nach dem VB-(Valence Bond)-Modell lassen sich dadurch für ein Molekül mit konjugierten π -Bindungen mehrere Hybridstrukturen angeben, die sich lediglich in der e⁻-Verteilung unterscheiden, wobei Resonanzstrukturen energieärmer (stabiler) sind. In der organischen Chemie ist v.a. der Benzolring von Interesse.

- **Resonanzeffekt:** Dirigistischer Einfluss von Substituenten auf die π -Elektronen des Benzolrings.

– **+R:** Erhöhung der π -e⁻-Dichte im Ring (z.B. durch –NH₂ wie im Anilin).

– **-R:** Verringerung der π -e⁻-Dichte im Ring.

Die durch den +R-erhöhte e⁻-Dichte in ortho-/para-Stellung am Benzolring erleichtert eine elektrophile Substitution, ein -R erleichtert dementsprechend eine nukleophile Substitution.

- **Induktiver Effekt:** Dirigistischer Einfluss von Substituenten auf die σ -Elektronen des Benzolrings durch elektrostatische Effekte insb. in Ortho-Position des Substituenten.

– **+I:** Erhöhung der σ -e⁻-Dichte im Ring (durch Alkylgruppen, z.B. CH₂), Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

– **-I:** Verringerung der σ -e⁻-Dichte im Ring (z.B. durch Halogene, O), Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Ein –I/-R stabilisiert Anionen und erhöht dadurch die Azidität.

Reaktionen

Pyrolyse

Molekülsplaltung in Radikale (ungerade e⁻-Zahl) unter Wärmezufuhr, darauf folgen Disproportionierung oder Rekombination.

Radikalische Halogenierung

Substitution von H mit Halogenen (meist Cl), die als radikalische Kettenreaktion erfolgt: Homolytische Spaltung (Radikalbildung) → Propagation → Kettenabbruch.

Alkohol-Oxidation/Dehydratisierung (Aldehyd- und Ketonsynthese)

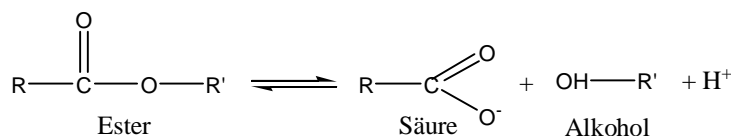
Werden Alkohole dehydratisiert (Abspaltung von H) so entstehen Doppelbindungen; die Oxidation von Alkoholen führt durch Bildung einer Doppelbindung zum O zur Entstehung von Aldehyden (aus primären Alkoholen) oder Ketonen (sekundäre Alkohole). Werden primäre Alkohole weiter oxidiert erhält man Karbonsäuren.

Als Oxidationsmittel (H-Akzeptor) dienen oft Metalloxide, die dabei reduziert werden.

Veresterung (Alkohol + Karbonsäure), Fette

Ester (Karbonsäurederivate: R-CO-O-R') entstehen beim Umsatz von Karbonsäuren mit Alkoholen, umgekehrt entstehen bei der Hydrolyse von Estern Säure + Alkohol.

- Biologisch werden Esterbindungen durch katalytische Hydrolasen abgebaut, unter sauren Bedingungen ist dieser Vorgang reversibel, unter basischen nicht (alkalische Harnstoff-Hydrolyse).
- Durch Veresterung von Karbonsäuren mit Glycerin (1,2,3-Propantriol) entstehen die Mono-, Di- und Triglyzeride
 - Fette: Glycerin + Karbonsäuren
 - Phosphatide: Fette deren 3. OH-Gruppe mit Phosphorsäure + Stickstoffbase verestert ist



Nukleophile Substitution/Addition (Aliphaten)

Substitution von Lewis-Basen (e⁻-Paar Donoren, z.B. Anionen, Alkohole...), wobei 1 (S_N1) oder 2 (S_N2) Moleküle an der Bildung des Übergangskomplexes beteiligt sein können.

S_N1: Zweistufig unimolekular, Racematbildung durch beidseiten-Angriff.

1. Dissoziation und Ionisierung mit Bildung von Carbenium-Ion⁺ und Fluchtgruppe (insb. Halogene), geschwindigkeitsbestimmend. Planarer (achiraler) Übergangszustand.
2. Reaktion von Carbenium-Ion und „hartem“ Nukleophil (Lewis-Basen wie F⁻, OH⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻).
 - Läuft bevorzugt in *polaren Lösungsmitteln* (Alkohole, Wasser, Azeton) ab, da durch die Solvatisierung der Carbenium-Ions die Aktivierungsenergie herabgesetzt wird.

S_N2: Einstufig bimolekular mit Walden-Umlagerung (Inversion am Chiralitätszentrum) durch Angriff eines „weichen“ Nucleophils auf das *Carb-Anion* von der Rückseite her. Läuft bevorzugt in *unpolaren Lösemitteln* (Hexan, Benzol) ab, da dadurch der Dipolmoment des Übergangszustandes verstärkt (und die Energiedifferenz verringert) wird.

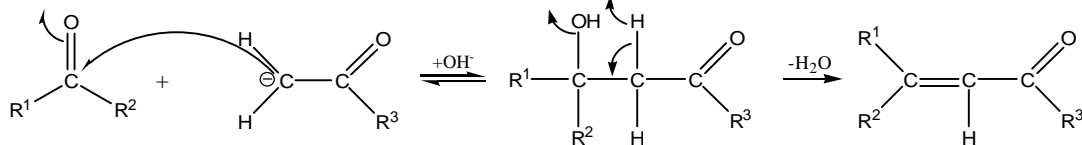
Elektrophile Substitution (Aromaten)

Bei Aromaten mit durch Resonanz delokalisierten π -e⁻ bilden sich bei Reaktion mit elektrophilen Stoffen (Lewis-Säuren; Stoffe mit hoher Elektronaktivität, z.B. Halogene) π -Komplexe, welche die Spaltung von Bindungen (z.B. in Cl₂) ermöglichen. Das sich bildende elektrophile Kation (z.B. Cl[⊕]) bildet mit einem C des Aromaten einen σ -Komplex, welcher durch den induktiven Effekt die e⁻ des Aromaten delokalisiert (Geschwindigkeitsbestimmender Schritt).

Aldoladdition

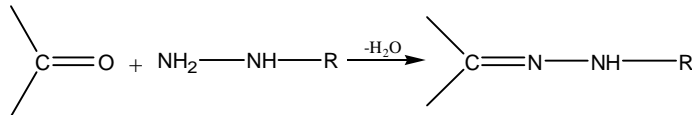
Verbindung von Carbonylgruppen mit Carb-Anionen (⁻CH₂-COR) unter Basenzusatz (Deprotonierung), wobei Aldole (β -Hydroxykarbonyl) entstehen. Die einfachste Variante ist die Addition zweier Acetaldehyd-Moleküle zu einem Aldol.

Wird das Aldol weiter dehydratisiert (α, β ungesättigtes Carbonyl) wird die Gesamtreaktion *Aldolkondensation* genannt.



Hydrazonbildung (=N-NHR), Carboylnachweis

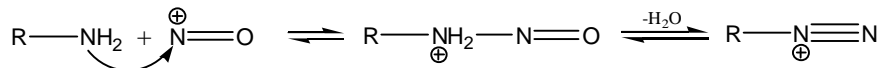
Hydrazone entstehen bei der Kondensation von Diamiden (H₂N-NH₂, Hydrazin) mit Aldehyden oder Ketonen.



Diazotierung (R-N⁺≡N Bildung, Amin + Nitrosyl)

Die Diazotierung ist eine elektrophile aromatische Substitution von primären Aminen (z.B. Anilin) mit *Nitrosyl-Kationen* (N[⊕]=O, z.B. salpetrige Säure HNO₂), bei der *Diazonium-Verbindungen* (Arendiazonium-Salze, R-N⁺≡N) + H₂O entstehen.

1. Nucleophile Anlagerung desamins an das Nitrosyl-Kation
2. Abspaltung von H₂O nach intramolekularer Umlagerung (Nitrosamin-Bildung, karzungen).

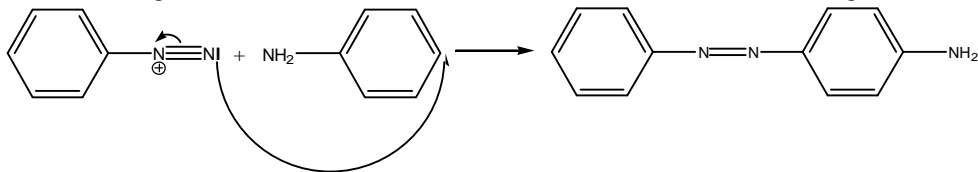


- Durch das Kation (starkes Elektrophil) sind aromatische Diazonium-Verbindungen resonanzstabilisiert.
- Alkyliche Diazonium-Verbindungen sind instabil und leicht löslich (Phenol + N₂), da N₂ das beste Nucleofug überhaupt ist, es wird bereits beim Erwärmen frei.

Azokupplung (elektrophile aromatische Substitution, Diazonium + Aromat)

Werden Diazonium-Verbindungen mit Aminen (Anilin) oder Phenolen gekoppelt (bevorzugt in Para-Stellung) entstehen Azo-Farbstoffe. Die Farbe entsteht durch die durch die Konjugation in den sichtbaren Bereich verschobenen Absorptionsmaxima der Produkte.

Die meisten Azo-Verbindungen weisen eine cis-/trans-Isomerie auf, wobei die trans-Verbindung deutlich stabiler ist.



Thiole und Disulfide

2 Thiole (R-SH) lassen sich leicht zu einem Disulfid (R'-S-S-R'') oxidieren, das gebräuchlichste Oxidationsmittel ist I₂→2HI. Da die Disulfidbindung schwach ist, können Disulfide ebenso einfach zu Thiolen reduziert werden (mit Li in NH₃).

Die biologische Bedeutung der Disulfide ist die Bildung von **Disulfid-Brücken**, die der Stabilisierung von Polypeptiden dienen, z.B. Cystein, Immunglobuline.

Thiole lassen sich durch die gelbe Farbreaktion von Ellmanns Reagenz auf SH-Gruppen nachweisen.

Funktionelle Gruppen

| Klasse | Funktionale Gruppe, Name | Formel | Präfix | Suffix | Beispiele |
|------------------------|--|---|--------------------------------------|-------------------------|---|
| Alkohole | -OH, Hydroxyl | ROH | Hydroxy- | -ol | CH ₃ OH, Methanol (Methylalkohol, Holzalkohol) |
| Alkylhalogenide | -X, Halogenid X=Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid | R-X | Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod- | -id | CH ₃ Cl, Chlormethan (Methylchlorid) |
| Aldehyde | -CH=O, Formyl | RCHO | Formyl- | -al | HCHO, Methanal (Formaldehyd) |
| Amine | -NH ₂ , Amino | RNH ₂ R ₂ NH R ₃ N | Amino- | -amin | CH ₃ NH ₂ , Aminomethan (Methylamin) (CH ₃) ₂ NH Dimethylamin (CH ₃) ₃ N Trimethylamin |
| Carbonsäuren | O -CO-OH, Carboxyl | R- COOH | | -säure, -carbonsäure | CH ₃ COOH, Ethansäure (Essigsäure) |
| Ester | O -C-O-OR, Ester | RCOOR' | | -at | CH ₃ COOC ₂ H ₅ , Ethylacetat (Essigsäureethylester, Essigester) |
| Ether | R-O-R', Ether | ROR' | Alkoxy- | -ether | CH ₃ OCH ₃ , Methoxymethan (Methylether, Dimethylether) |
| Ketone | >C=O, Carbonyl | R-CO-R' | Oxo- | -on | CH ₃ COCH ₃ , Propanon (Aceton, Dimethylketon) |
| Nitrile | -C:N, Nitril, Cyanid | R-CN | Cyano- | -(o)nitril, -cyanid | CH ₃ CN, Acetonitril (Cyanomethan, Methylcyanid) |
| Sulfonsäuren | -SO ₃ H, Sulfonsäure | R-SO ₃ H | Sulfo- | -sulfonsäure | CH ₃ SO ₃ H, Methansulfonsäure |
| Thiole | -SH, Sulfhydryl | R-SH | Mercapto- | -thiol | CH ₃ SH, Methanthiol |