

Organische Chemie I

Struktur, Nomenklatur und einfache Reaktionen organischer Moleküle

1. **Was ist Organische Chemie?**
2. **Wiedergabe von Strukturen** - korrekte Formelschreibweise
3. **Konstitutionsisomerie**
 - Anzahl von Konstitutionsisomeren
 - Formelschreibweise
 - Matrix-Darstellung
 - Symmetrie
 - Nomenklatur
4. **Stereoisomerie**
 - Tetraedermodell
 - Enantiomere (optische Aktivität, asymmetrisches C-Atom, Chiralitätszentrum, R,S-Nomenklatur)
 - Konformationsisomere (Dichlorethan, Newman-Projektion, Nomenklatur)
 - Konfigurationsisomere (E,Z-Isomerie, Symmetrie, Nomenklatur, Bindungsenergie)
 - Diastereomere (Anzahl von Stereoisomeren, Symmetrie, Fischer-Projektion, D,L-Nomenklatur)
 - Unterscheidung von Konstitutionsisomeren, Diastereomeren und Enantiomeren
5. **Reaktionen**
 - Substitutionsreaktionen (Nucleophile Substitution, Radikalische Substitution)
 - Additionen an C=C-Doppelbindungen I (Halogenierung, Wasseranlagerung)

Literatur zur Organischen Chemie

Grundstudium

Lehrbücher der Organischen Chemie:

- 1.) **Organische Chemie, Vollhardt, VCH-Verlag, Weinheim.**
- 2.) Lehrbuch der Organischen Chemie, Morrison, Boyd, VCH-Verlag, Weinheim.
- 3.) Organische Chemie, Allinger, Cava, De Jong, Johnson, Lebel, Stevens, de Gruyter, Berlin.
- 4.) Organische Chemie, Streitwieser, Heathcock, VCH-Verlag, Weinheim.
- 5.) Organische Chemie, Pine, Hendricksen, Cram, Hammond, Vieweg, Braunschweig.
- 6.) Basic Principles of Organic Chemistry, Roberts, Caserio, Benjamin Inc., Menlo Park.
- 7.) Lehrbuch der Organischen Chemie, Beyer, Walter, Hirzel-Verlag, Stuttgart.
- 8.) **Organische Chemie, Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen, Whitesell, Fox, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.**
- 9.) Organic Chemistry, Clayden, Greeves, Warren and Wothers, Oxford.
- 10.) Organic Chemistry, second edition, Maitland Jones, Jr., W.W. Norton & Company, New York, London.

Stereochemie:

- 11.) **Grundlagen der organischen Stereochemie, B. Testa, VCH-Verlag, Weinheim.**
- 12.) Organische Stereochemie, H.B. Kagan, Thieme-Verlag, Stuttgart.

Literatur, Nomenklatur und Übungen:

- 13.) **Nomenklatur und wichtige Trivialnamen organischer Verbindungen, G. Quinkert, W.-D. Stohrer, F.-P. Montforts, Frankfurt/Bremen 1987.**
- 14.) **Übungen zur Organischen Chemie, F.-P. Montforts, P. Ahlers, M. Breiling, C. Windsberger, Bremen 1989.**

Praktikum:

- 15.) Integriertes Organisches Praktikum, Hünig, Märkl, Sauer, VCH-Verlag, Weinheim.
- 16.) Sicheres Arbeiten in Chemischen Laboratorien, Einführung für Studenten, Hrsg. Gesellschaft Deutscher Chemiker, BG Chemie, Bundesverband der Unfallversicherungsträger.
- 17.) Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung, Eicher, Tietze, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- 18.) Praxis der Organischen Chemie, Ein Handbuch, Leonard, Lygo, Procter, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- 19.) Basisoperationen der Organischen Chemie, Arbeitsgruppe Montforts, Institut für Organische Chemie, Universität Bremen.

Hauptstudium:

Lehrbücher der Organischen Chemie:

- 20.) Organische Chemie, ein weiterführendes Lehrbuch, Carey, Sundberg, VCH-Verlag, Weinheim.
- 21.) Some modern methods of organic synthesis, Carruthers, Cambridge University Press, Cambridge.
- 22.) Aspekte der Organischen Chemie, Quinkert, Egert, Griesinger, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel.

Praktikum:

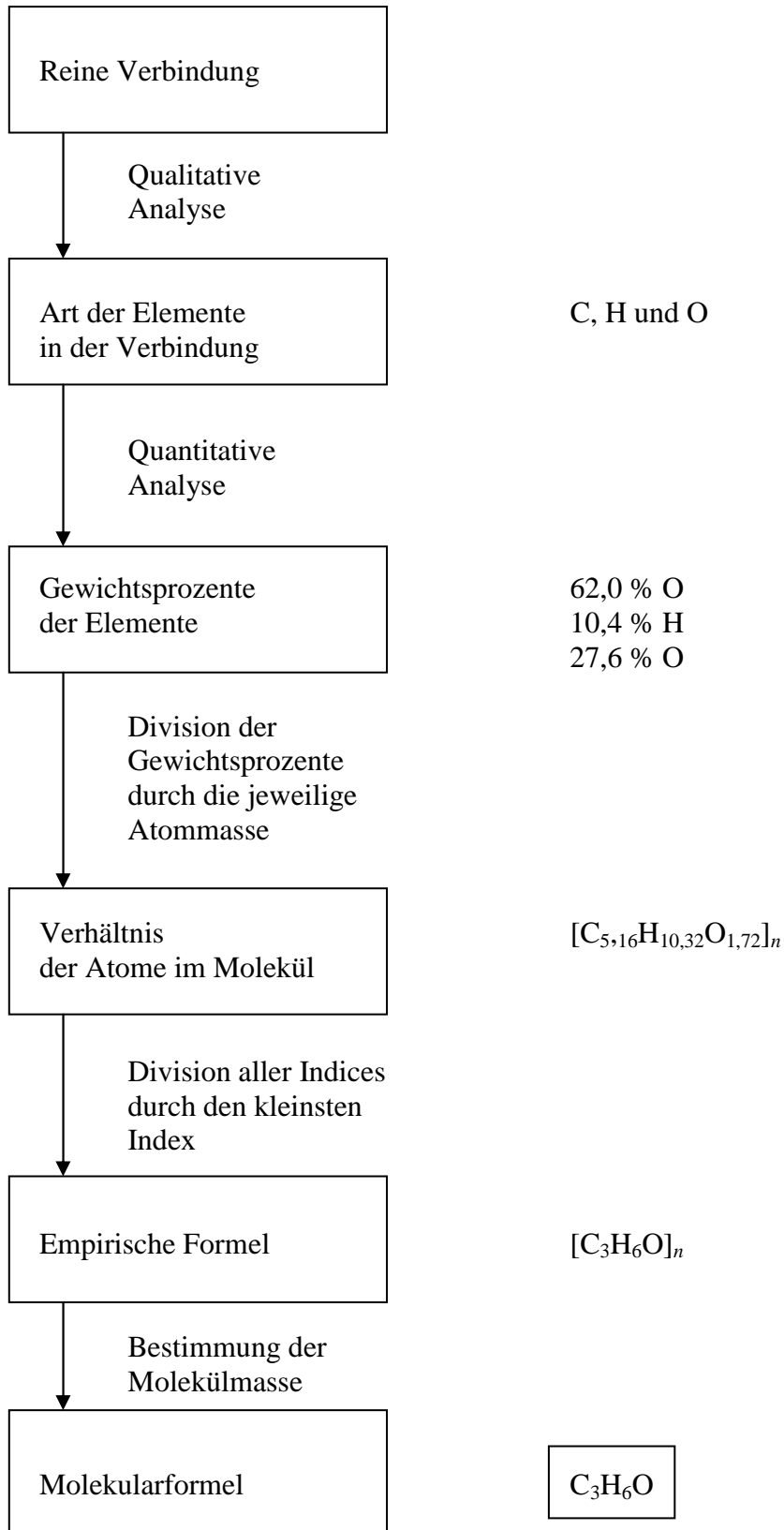
- 23.) Reaktionen und Synthesen, Tietze, Eicher, Thieme-Verlag, Stuttgart.
- 24.) Grundoperationen der präparativen organischen Chemie, Eine Einführung, Pfaltz, Keese, Institut für Organische Chemie, Universität Bern.
- 25.) Labortechnische Grundoperationen, Band 1, Gruber, Klein, Verlag Chemie, Weinheim.
- 26.) Der clevere Organiker, Leitfaden zum Erfolg der Synthese, Loewenthal, Zass; Barth Verlagsgesellschaft mbH.

Reaktionsmechanismen:

- 27.) Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, Peter Sykes,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- 28.) Organische Reaktionsmechanismen, Eine Einführung, Ronald Breslow, Thieme Verlag,
Stuttgart.
- 29.) Reaktivität, Reaktionswege, Mechanismen, Ein Begleitbuch zu Organischen Chemie im
Grundstudium, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- 30.) Reaction Mechanism at a Glance, A stepwise approach to problem-solving in organic
chemistry, Mark G. Moloney, Blackwell Science Ltd., Oxford.
- 31.) Reaktionsmechanismen, Brückner, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

Begriff	Informations- inhalt	experimentelle Methode	konzeptionelle Grundlage
Stereoformel	Art, Anzahl, Sequenz und räumliche Anordnung der Atome eines Moleküls	Chemische und/oder physikalische (heute bevorzugt Beugungs-) Methoden	Modellvorstellungen über den räumlichen Aufbau organischer Verbindungen
Konstitutionsformel	Art, Anzahl und Sequenz der Atome eines Moleküls	Chemische und/oder physikalische (heute bevorzugt spektroskopische) Methoden	Modellvorstellungen über die Konstitution organischer Verbindungen
Molekularformel Summenformel	Art und Anzahl der Atome pro Molekül	Qualitative und quantitative Analyse einschließlich Bestimmung des Molekulargewichtes	Atomare Struktur der Materie Gültigkeit der stöchiometrischen Gesetze (Dalton)
Reine Substanz	Einheitliche chemische Zusammensetzung	Trennmethoden, z. B.: Kristallisation Sublimation Zonenschmelze Destillation Extraktion Chromatographie	Substanzen mit unterschiedlichen Eigenschaften sind entweder in ihrer physikalischen Zusammensetzung (Gemisch, Lösung) und/oder in ihrer chemischen Struktur verschieden

Die Ermittlung der Molekularformel (Summenformel) einer reinen Verbindung



Die Modellvorstellung der klassischen organischen Chemie über die Konstitution organischer Verbindungen

Kekulé, Couper, Butlerov (1858, 1859)

Das Konstitutionsmodell der klassischen organischen Chemie enthält folgende Bauleitlinien:

Atome können ihrer jeweiligen Bindigkeit entsprechend eine bestimmte Anzahl von Bindungen eingehen.

Diese Bindungen werden durch „wertfreie“ Bindestriche symbolisiert. So ist Kohlenstoff (C) z.B. vierbindig, Stickstoff (N) dreibindig, Sauerstoff (O) zweibindig, Wasserstoff (H) einbindig.

C-Atome können im Rahmen ihrer Bindigkeit Ein-, Zwei- oder Dreifachbindungen eingehen sowie zu Ketten und/oder zu Ringen zusammentreten.

Unter Berücksichtigung, daß eine Verbindung der

- Molekularformel $C_nH_mO_1$

$$N = \frac{(2n+2)-m}{2} \quad \text{Doppelbindungen, Ringe, Mehrfachbindungen} \\ \text{[auch als Doppelbindungsequivalente (DBE) bezeichnet]}$$

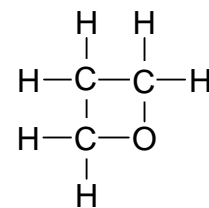
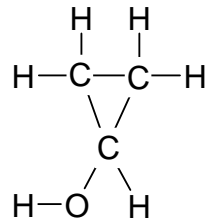
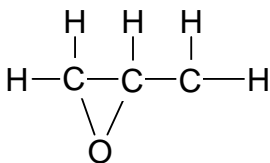
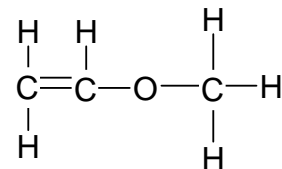
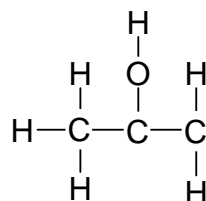
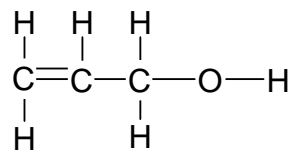
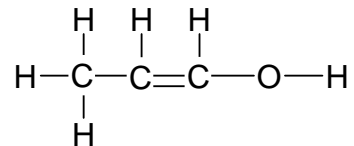
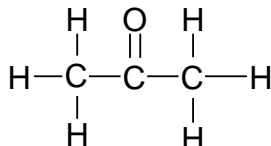
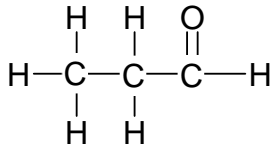
- Molekularformel $C_nH_mO_1N_k$

$$N = \frac{(2n+2)-(m-k)}{2} \quad \text{Doppelbindungsequivalente}$$

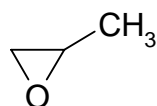
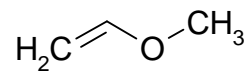
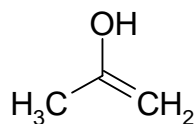
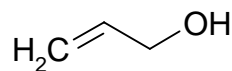
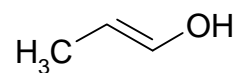
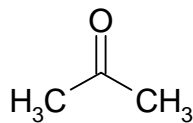
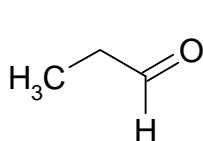
enthält, ergeben sich für die Molekularformel C_3H_6O insgesamt 9 verschiedene Konstitutionsisomere.

Die neun Konstitutionsisomeren der Molekularformel C₃H₆O

Vollständige Formel-Schreibweise für die Konstitutionsisomeren von C₃H₆O

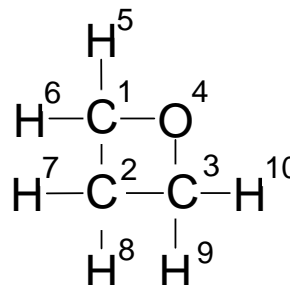
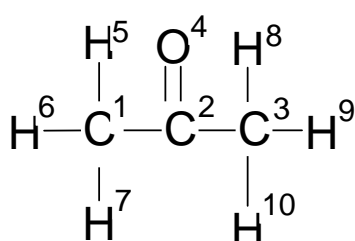


Gekürzte Formel-Schreibweise für die Konstitutionsisomeren von C₃H₆O



Alternative Schreibweise für Konstitutionsisomere

Statt die Konstitution einer Verbindung durch eine Konstitutionsformel der bislang verwendeten Art zu beschreiben, kann man sie durch eine „Matrize“ abbilden. Was damit gemeint ist, wird nachstehend am Beispiel der beiden Konstitutionsisomeren der Molekularformel C_3H_6O erläutert.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	6	1	0	0	1	1	1	0	0	0
2		6	1	2	0	0	0	0	0	0
3			6	0	0	0	0	1	1	1
4				8	0	0	0	0	0	0
5					1	0	0	0	0	0
6						1	0	0	0	0
7							1	0	0	0
8								1	0	0
9									1	0
10										1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	6	1	0	1	1	1	0	0	0	0
2		6	1	0	0	0	1	1	0	0
3			6	1	0	0	0	0	1	1
4				8	0	0	0	0	0	0
5					1	0	0	0	0	0
6						1	0	0	0	0
7							1	0	0	0
8								1	0	0
9									1	0
10										1

Die hochgestellten Indices in den Konstitutionsformeln entsprechen der Atomnummerierung der Matrixrepräsentation. Die Zahlen in den Matrixdiagonalen geben die Ordnungszahl des jeweiligen Atoms an, die Zahlen in den Nichtdiagonalen die Art der Bindungen zwischen den in Frage stehenden Atomen.

Die oben aufgeführten Matrizen sind im Sinne des Konstitutionsmodells der Organischen Chemie überspezifiziert. Die Bindungen zu den Wasserstoffatomen ergeben sich automatisch und können deshalb in der Matrizendarstellung entfallen:

	1	2	3	4
1	6	1	0	0
2		6	1	2
3			6	0
4				8

	1	2	3	4
1	6	1	0	1
2		6	1	0
3			6	1
4				8

Matrizendarstellungen von Konstitutionsformeln sind im Hinblick auf den Einsatz elektronischer Datenverarbeitung in der Chemie von Interesse.

Die Anzahl der Konstitutionsisomeren der Alkane C_nH_{2n+2} und Alkene C_nH_{2n}

Die Zahl möglicher Konstitutionsisomere hängt stark von der Molekülgröße ab und kann bereits bei mittelgroßen Molekülen astronomische Werte annehmen.

Alkane C_nH_{2n+2}	Anzahl der Konstitutionsisomeren	Alkene C_nH_{2n}	Anzahl der Konstitutionsisomeren
CH ₄	1		
C ₂ H ₆	1	C ₂ H ₄	1
C ₃ H ₈	1	C ₃ H ₆	1
C ₄ H ₁₀	2	C ₄ H ₈	3
C ₅ H ₁₂	3	C ₅ H ₁₀	5
C ₆ H ₁₄	5	C ₆ H ₁₂	13
C ₇ H ₁₆	9	C ₇ H ₁₄	27
C ₈ H ₁₈	18	C ₈ H ₁₆	66
C ₉ H ₂₀	35	C ₉ H ₁₈	153
C ₁₅ H ₃₂	347	C ₁₅ H ₃₀	36 564
C ₂₀ H ₄₂	366 319	C ₂₀ H ₄₀	4 224 993
C ₂₅ H ₅₂	36 797 588	C ₂₅ H ₅₀	5 366 113 477

Für individuelle Molekularformeln die in Frage kommende Anzahl von Konstitutionsisomeren festzulegen, ist ein Problem der Graphentheorie. Durch Anwendung von Computer-Programmen hat man Konstitutionsisomere sowohl ihrer Zahl als auch ihrer Atom-Konnektivität nach erschöpfend generiert [*J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 96, 7702].

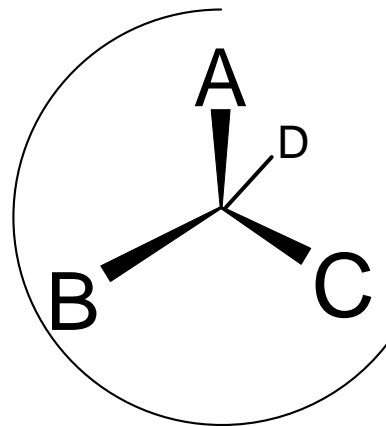
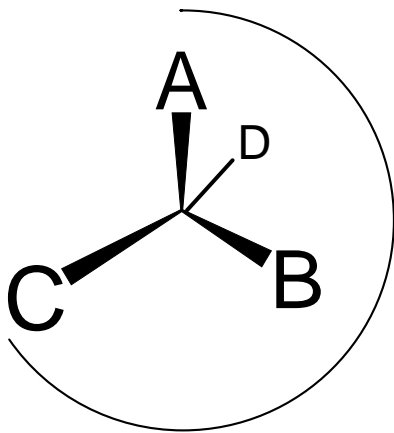
Bemerkenswert ist nicht nur die Zahl möglicher, sondern häufig auch die kleine Zahl bekannter Konstitutionsisomere. Eine Recherche in der Datenbank *Beilstein Crossfire* am 26.10.2000 ergab für die Molekularformel C₂₅H₅₂ 29 Eintragungen.

Diese 29 Eintragungen beinhalten 26 Konstitutionsisomere. Für drei der Konstitutionsisomere finden sich je zwei Stereoisomere, wodurch 29 Eintragungen zustande kommen.

Bestimmung des Chiralitätssinnes eines Chiralitätszentrums mittels der Cahn-Ingold-Prelog-Regeln

Prinzip:

1. Ordnen der vier Substituenten A, B, C und D am Chiralitätszentrum gemäß den → Sequenzregeln nach fallenden Prioritäten $A > B > C > D$.
2. Bestimmung des Chiralitätssinnes gemäß folgender Vorschrift, wobei der Substituent D (mit geringster Priorität) vom Beobachter abgewandt ist („Lenkungsäule!“).
Drehung des Substituenten A (mit höchster Priorität) über B mit (zweithöchster Priorität) auf C mit (vorletzter Priorität)
im *Uhrzeigersinn* („Steuern nach rechts“): R-Chiralität
im *Gegenuhreigersinn* („Steuern nach links“): S-Chiralität



Sequenzregeln:

Priorität wird bestimmt:

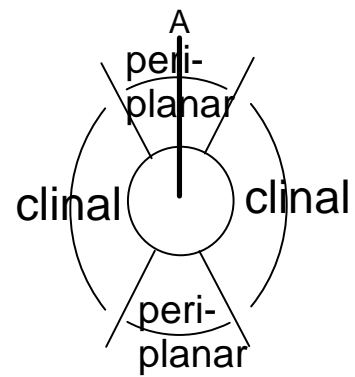
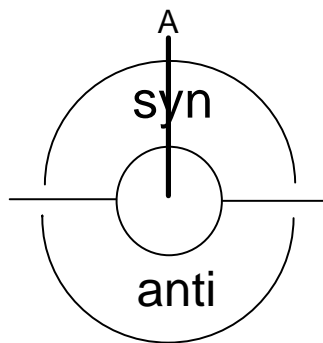
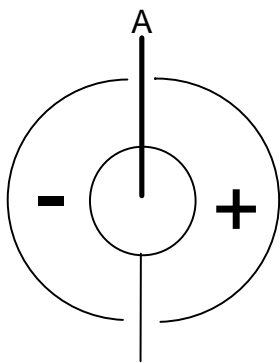
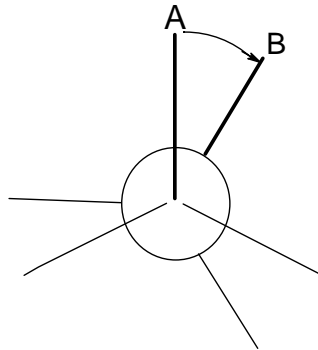
1. nach fallender Ordnungszahl (z. B.: $S > O > N > C > H$)
2. nach fallender Massenzahl (z. B. $T > D > H$).
3. nach cis > trans; $Z > E$.
4. nach gleich (z. B.: $R, R > ungleich$ (z. B.: R, S)).
5. nach $R > S$.

Beachte:

1. Falls Prioritäten in der ersten Ligandensphäre nicht entscheidbar sind, ist die zweite Ligandensphäre untersuchen, falls immer noch nicht, die dritte, usw.
2. Ein doppelt gebundenes Atom zählt zweifach, ein dreifach gebundenes dreifach.

Bezeichnung von Konformationsisomeren

Torsionswinkel α
(Diederwinkel α)



$\alpha = 0^\circ$ bis 180° : +

$\alpha = 270^\circ$ bis 90° : **syn**

$\alpha = 330^\circ$ bis 30° : **periplanar**

$\alpha = 180^\circ$ bis 360° : -

$\alpha = 90^\circ$ bis 270° : **anti**

$\alpha = 150^\circ$ bis 210° : **periplanar**

$\alpha = 30^\circ$ bis 150° : **clinal**

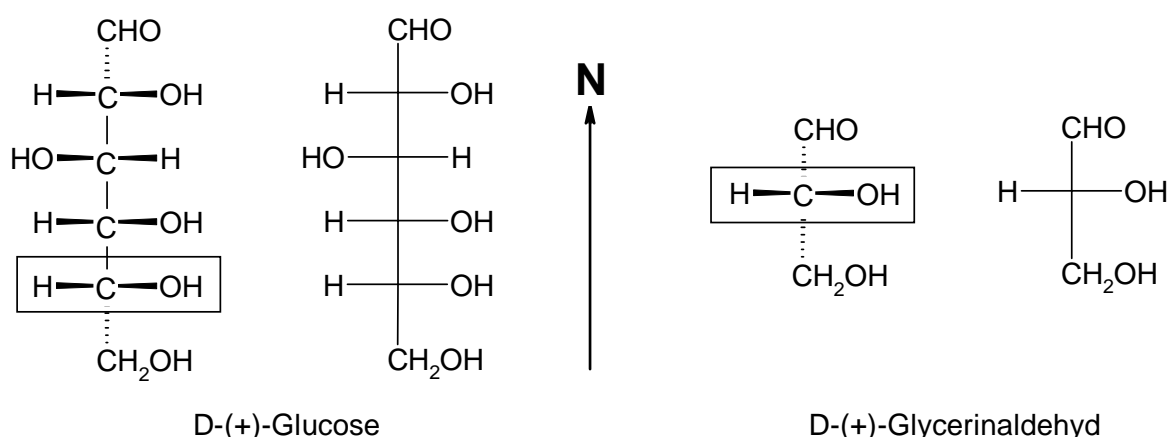
$\alpha = 210^\circ$ bis 330° : **clinal**

	<ul style="list-style-type: none"> +synperiplanar +synclinal +anticlinal +antiperiplanar -antiperiplanar -anticlinal -synclinal -synperiplanar 	<ul style="list-style-type: none"> ekliptisch windschief teilw. verdeckt gestaffelt gestaffelt teilw. verdeckt windschief ekliptisch 	<ul style="list-style-type: none"> fully eclipsed gauche/skew partially eclipsed (fully) staggered (fully) staggered partially eclipsed gauche/skew fully eclipsed
--	--	--	--

Die Fischer'sche Projektionsformel

Um dreidimensionale Modelle von Molekülen gemäß dem Verfahren von Emil Fischer unmißverständlich in die Papierebene zu projizieren, folgt man den Anweisungen,

- daß die (längere) Kette von C-Atomen in die Nord/Süd-Richtung gebracht wird, wobei das C-Atom der höchsten Oxidationsstufe nach Norden zeigt,
- daß die öst/westlich orientierten Liganden oberhalb der Projektionsebene, die nord/südlich orientierten Liganden unterhalb der Projektionsebene liegen,
- daß die Ligandenorientierung am chiralen C-Atom, das am weitesten nach Süden liegt, bestimmt, ob ein Kohlenhydrat der D-Reihe (dexter) oder der L-Reihe (laevus) angehört,
- daß auf (+)-D-Glycerinaldehyd [auf (-)-L-Glycerinaldehyd] als Referenzsubstanz bezogene Mitglieder der D-Reihe (der L-Reihe) die HO-Gruppe nach Osten (nach Westen) orientiert haben.



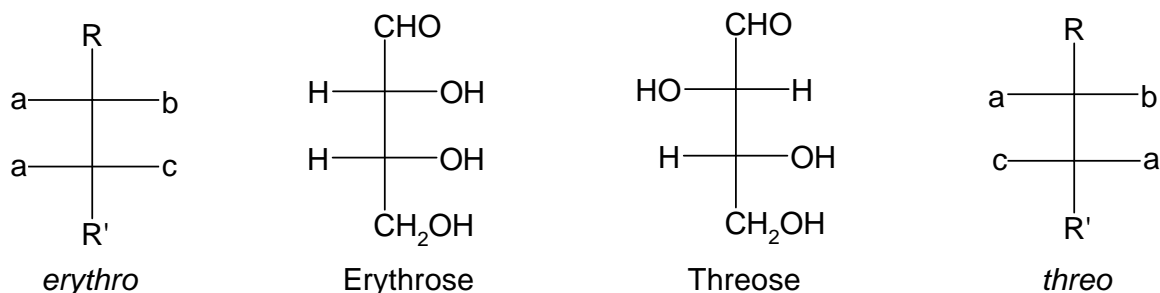
Achtung!

Falls eine Fischer-Projektionsformel aus der Ebene heraus

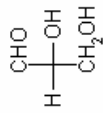
- *um 180° gedreht wird, bleiben die oberhalb (unterhalb) der Projektionsebene befindlichen Liganden auf dieser Seite und die Stereochemie der Struktur verändert sich nicht.*
- *um 90° gedreht wird, gelangen die oberhalb (unterhalb) der Projektionsebene befindlichen Liganden auf die andere Seite und es wird eine Struktur mit inverser Stereochemie erzeugt.*

Zusatzkonvention für Verbindungen der Konstitution RCabCacR'

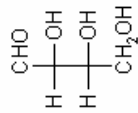
Moleküle der Konstitution RCabCacR' erhalten die Vorsilbe *erythro* oder *threo*, je nachdem, ob ihre Fischer-Projektionsformeln derjenigen von Erythrose oder derjenigen von Threose gleichen.



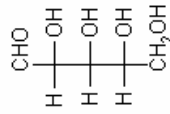
Die vom D-(+)-Glycerinaldehyd abgeleiteten Aldosen



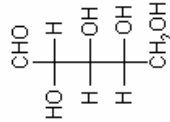
D-(+)-Glycerinaldehyd



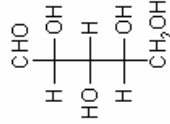
D-(-)-Erythrose



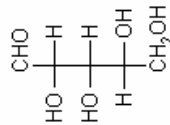
D-(-)-Ribose



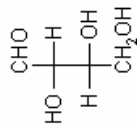
D-(-)-Arabinose



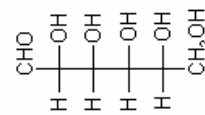
D-(+)-Xylose



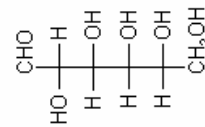
D-(-)-Lyxose



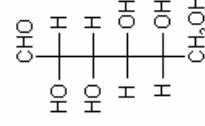
D-(-)-Threose



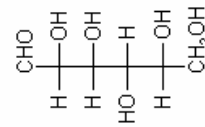
D-(+)-Allose



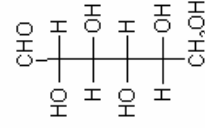
D-(+)-Altrose



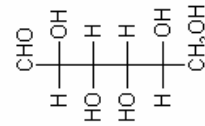
D-(+)-Glucose



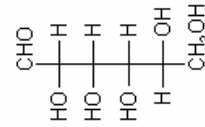
D-(-)-Gulose



D-(-)-Idose



D-(+)-Galactose



D-(+)-Talose

Symmetrieelemente zur Ermittlung der Chiralität eines Moleküls

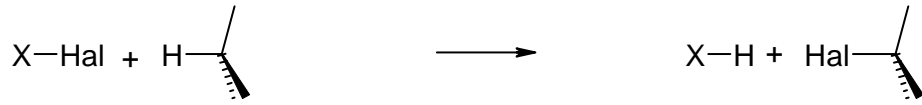
Symmetrieelement	Symmetrieelement
Spiegelebene σ	Spiegelung σ an einer Ebene, die mindestens einen Punkt des Moleküls enthält (intramolekulare Ebene)
Inversionszentrum i	Inversion (Punktspiegelung) i an einem intramolekularen Inversionszentrum
Drehachse C_n	Rotation C_n des Moleküls um $360/n$ Grad um eine intramolekulare Achse
Drehspiegelachse S_n $S_1 = \sigma$ $S_2 = i$	Drehspiegelung S_n Zuerst Rotation des Moleküls um $360/n$ Grad um eine intramolekulare Achse (die Drehachse C_n sein kann, aber nicht muß), dann Spiegelung an einer zu dieser Achse senkrechten intramolekularen Ebene (die Symmetrieebene σ sein kann, aber nicht muß). $S_1 = \sigma$ $S_2 = i$
Identität E	E „Nichtstun“

Ein Molekül ohne Drehspiegelachsen ist chiral, d. h. Bild- und Spiegelbild sind nicht zur Deckung zu bringen und damit zueinander isomer.

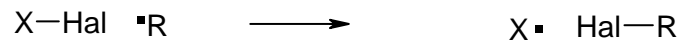
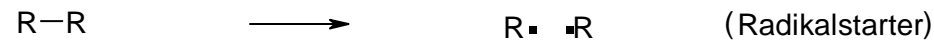
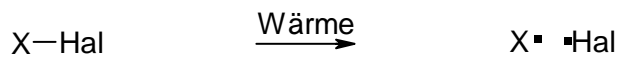
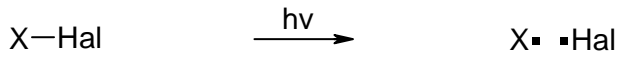
Ein Molekül mit mindestens einer Spiegelebene und/oder mindestens einem Inversionszentrum und/oder mindestens einer höheren Drehspiegelachse ist zwingend achiral, d. h. Bild- und Spiegelbild sind identisch.

Die Kettenreaktion der Radikalischen Substitution

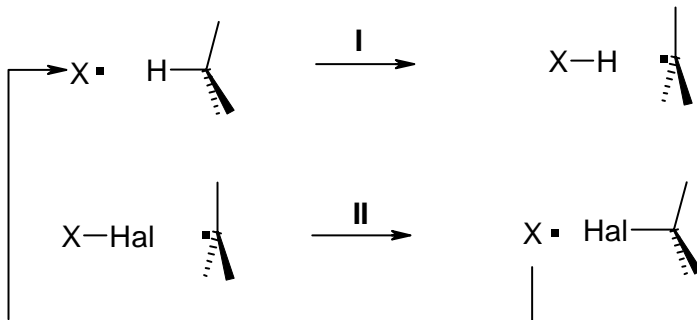
Radikalische Substitutionen sind immer Kettenreaktionen:



Startreaktion:

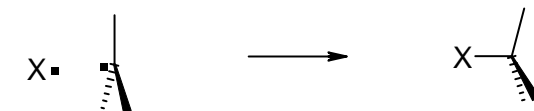
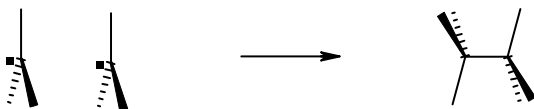
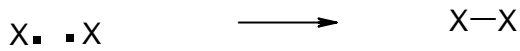


Kettenreaktion:



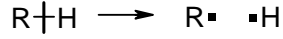
Angriff von beiden Seiten auf das Kohlenstoffradikal:
die stereochemische Information geht verloren.

Ketten-Abbruchreaktionen:



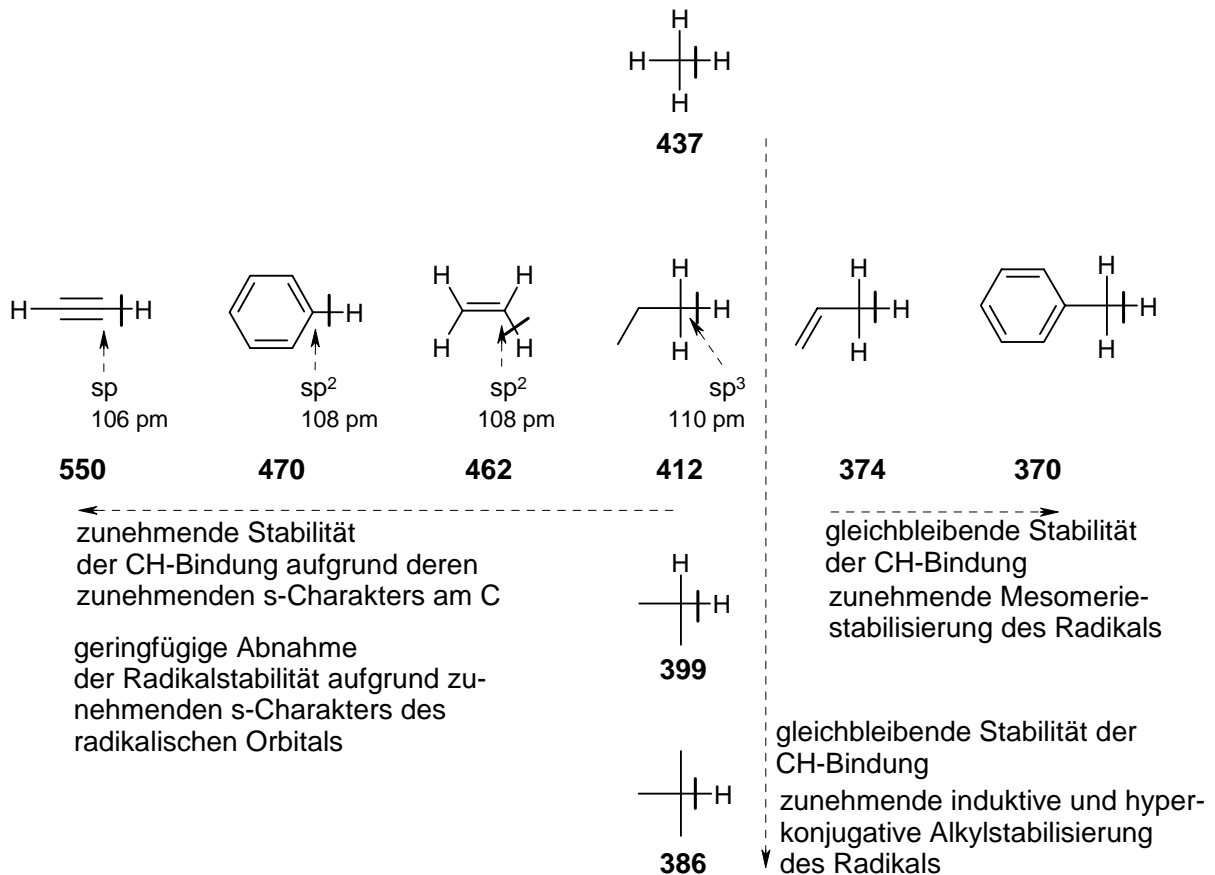
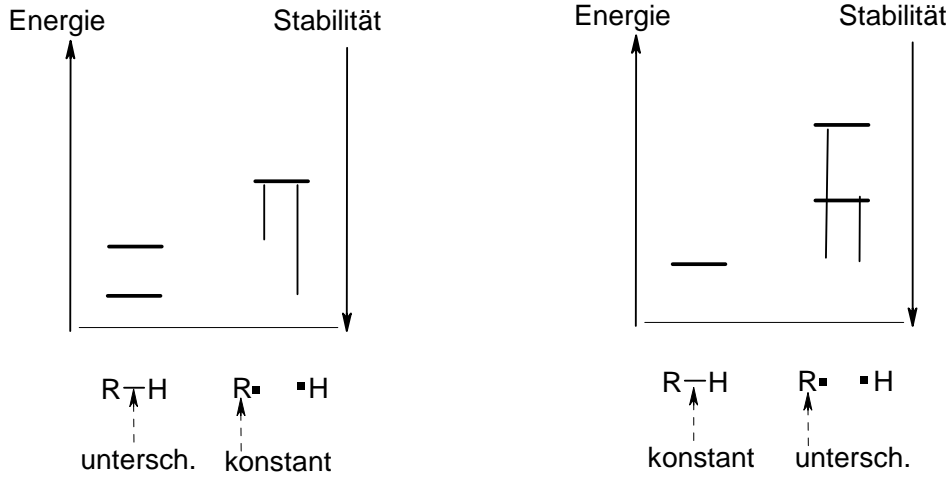
Dissoziationsenergien

Die Energie (kJ mol⁻¹) zur Spaltung der Bindung

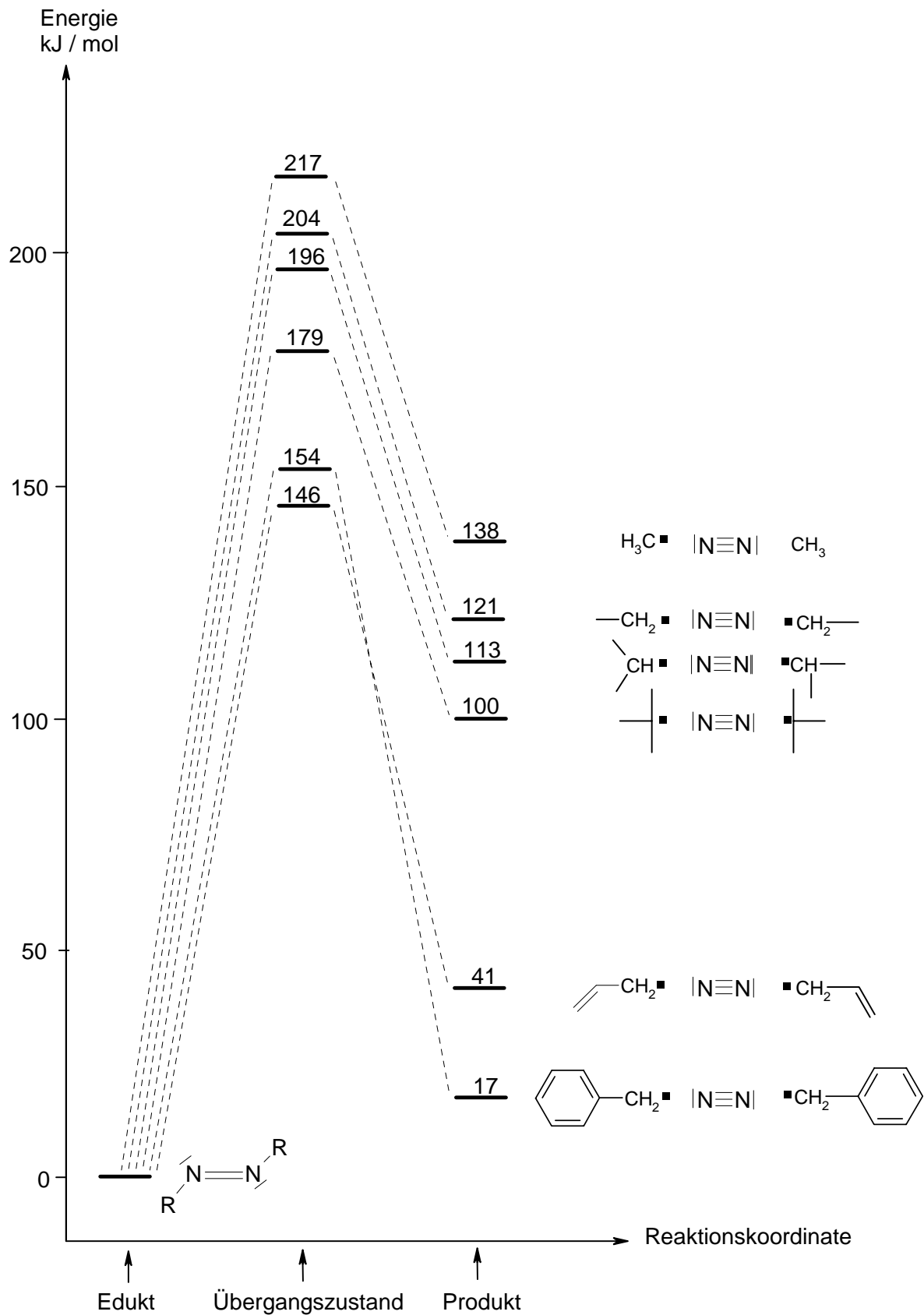


hängt ab von

- der Energie (Stabilität) der Bindung RH
- und/ oder der Energie (Stabilität) des Radikals R·
- der für jede Dissoziation gleichen Energie (Stabilität) des Radikals H·

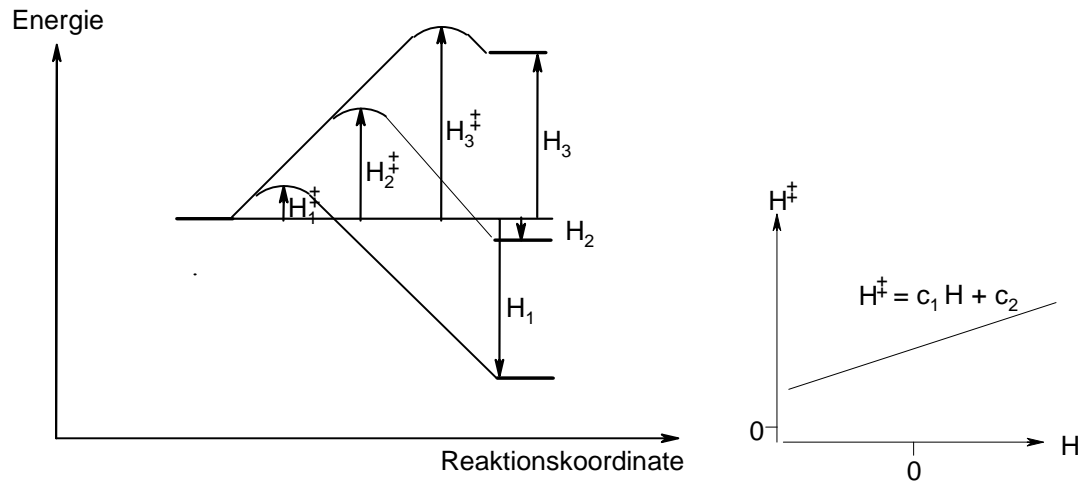


Produkt- und Übergangszustandsstabilität bei Radikalbildung

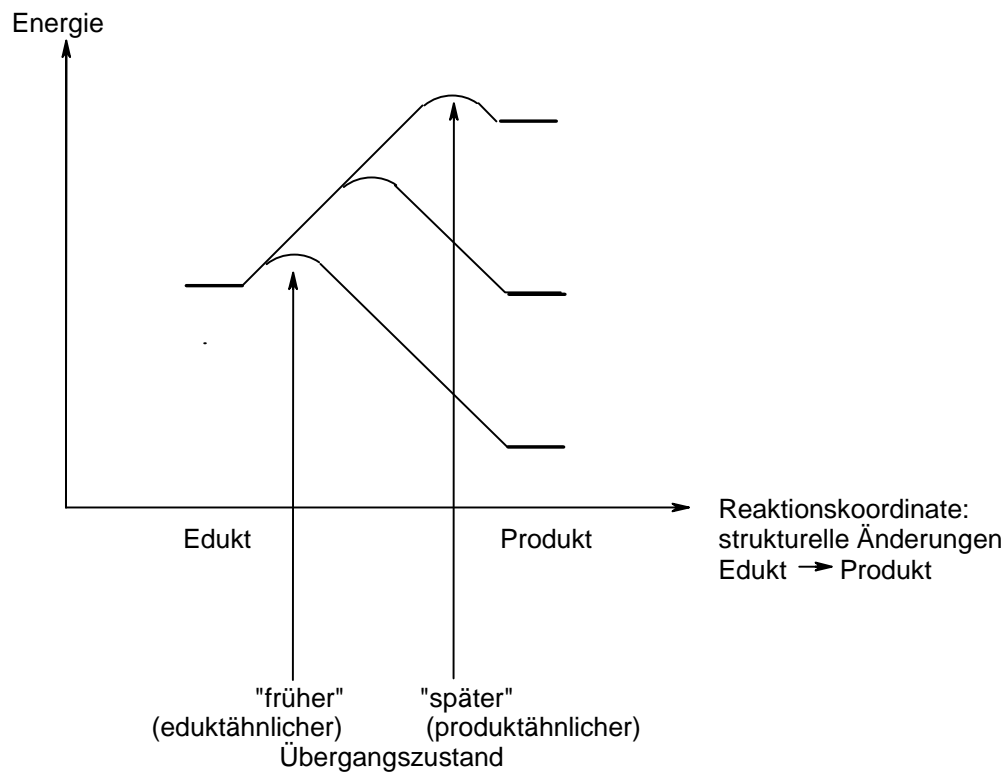


Bell-Evans-Polanyi-Regel

Regel mit vielen Ausnahmen!



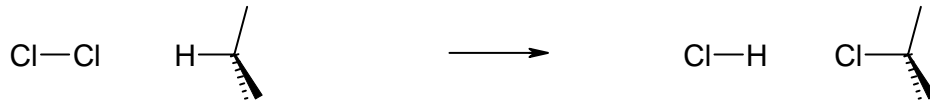
Hammond-Postulat



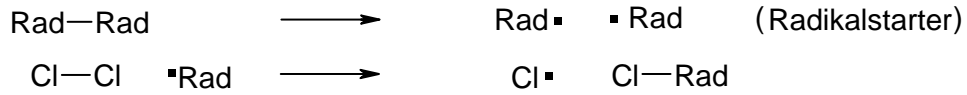
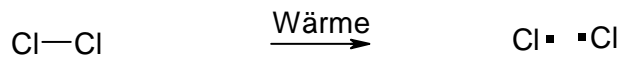
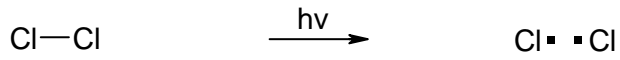
Je exothermer/exergonischer die Reaktion, desto früher (eduktähnlicher) der Übergangszustand.

Je endothermer /endergonischer die Reaktion, desto später (produktähnlicher) der Übergangszustand.

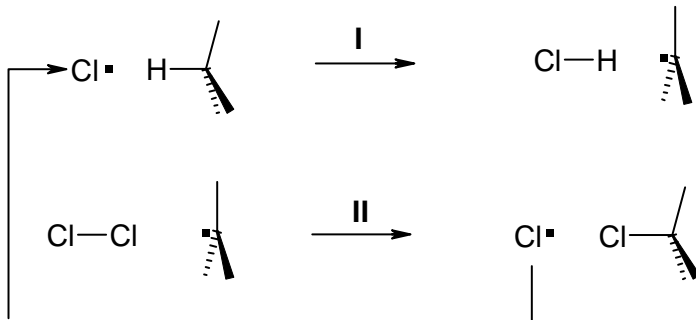
Kettenreaktion der Chlorierung



Startreaktion:

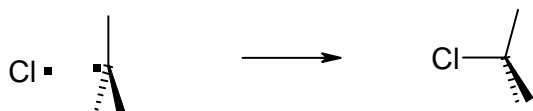
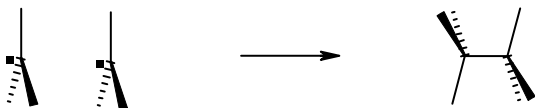
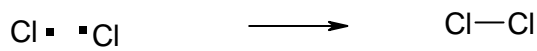


Kettenreaktion:

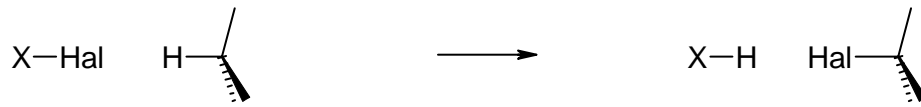


Angriff von beiden Seiten
stereochemische Information
geht verloren

Abbruchreaktion:

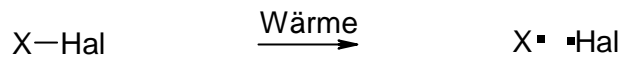
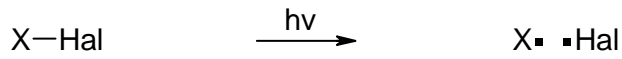


Radikalische Substitutionen

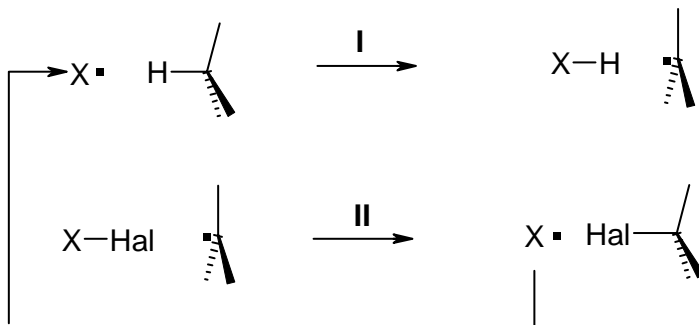


sind immer Kettenreaktionen.

Startreaktion:

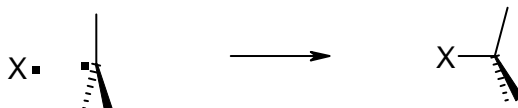
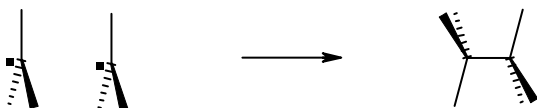
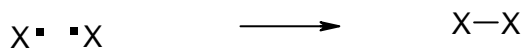


Kettenreaktion:

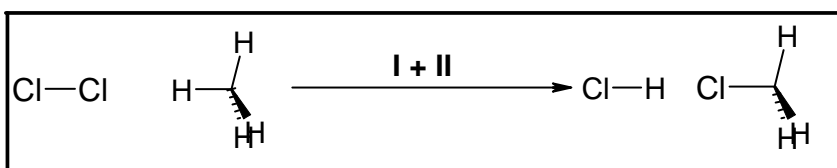
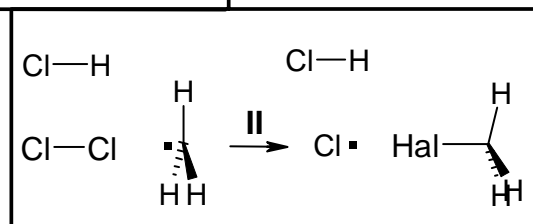
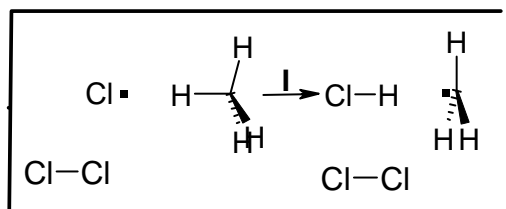
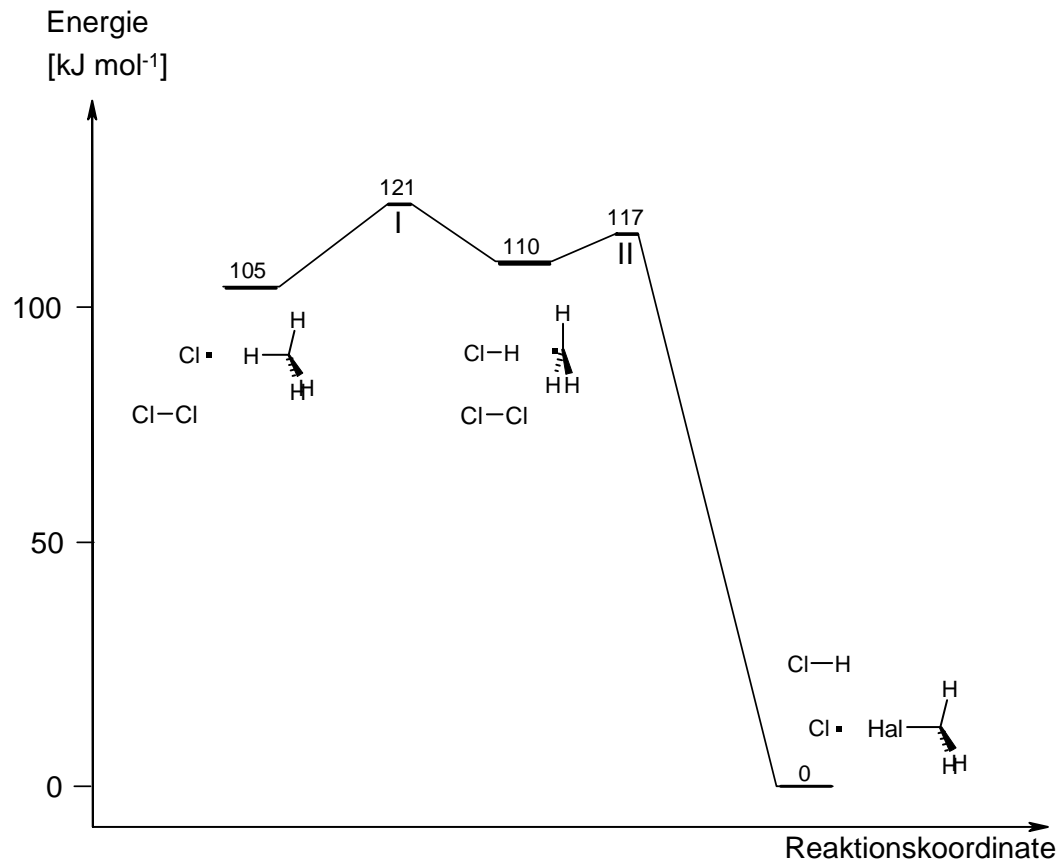


Angriff von beiden Seiten
stereochemische Information
geht verloren

Abbruchreaktion:



Reaktionskoordinate der radikalischen Chlorierung:



Die Teilreaktion I hat den energetisch höheren Übergangszustand TS I und ist damit geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion I und II der Kettenreaktion. Dies gilt generell für radikalische Substitutionsreaktionen. 061 - 23

Regioselektivität bei der radikalischen Chlorierung von 2-Methylbutan (Isopentan)

Ausbeute	22%	33%	30%	15%
Zahl der äquivalenten CH-Bindungen	1	2	6	3
Ausbeute pro äquivalentes H-Atom	$22\% / 1 =$ 22%	$33\% / 2 =$ 16.5%	$30\% / 6 =$ 5%	$15\% / 3 =$ 5%
k_{rel}	$22 / 5 =$ 4.4	$16.5 / 5 =$ 3.3	$5 / 5 =$ 1	$5 / 5 =$ 1

Regioselektivität bei der radikalischen Bromierung von 2-Methylbutan (Isopentan)

Ausbeute	92.2%	7.38%	0.28%	0.14%
Zahl der äquivalenten CH-Bindungen	1	2	6	3
Ausbeute pro äquivalentes H-Atom	$92.2\% / 1 =$ 92.2%	$7.38\% / 2 =$ 3.69%	$0.28 / 6 =$ 0.047%	$0.14 / 3 =$ 0.047%
k_{rel}	$92.2 / 0.047 =$ 2000	$7.38 / 0.047 =$ 79	$0.047 / 0.047 =$ 1	$0.047 / 0.047 =$ 1

Statistischer Faktor und Regioselektivität

Hühner fressen die grünen und die roten Körner gleich gerne, d. h. über die Zeit integriert verschwinden die grünen und die roten Körner gleich schnell.

Relative Geschwindigkeiten des Verschwindens der Körner (Gefressenwerden):
 $k_r = 1$ und $k_g = 1$,

Wahrscheinlichkeit des Verschwindens eines roten bzw. grünen Kornes:
 $P_r = 1/2$ und $P_g = 1/2$

Es seien 5000 rote und 5000 grüne Körner vorhanden; das Verhältnis der gefressenen roten zu den gefressenen grünen Körnern beträgt dann:

$$\begin{aligned} \text{rote Körner/grüne Körner} &= 5000 \cdot P_r / 5000 \cdot P_g \\ &= 1 / 1 \end{aligned}$$

Nach einer bestimmten Zeit seien insgesamt 500 Körner gefressen worden, also 250 rote und 250 grüne Körner, wie das experimentelle Nachzählen der Körner bestätigt.

Aus diesen experimentell erhaltenen Werten lässt sich nun die "Affinität" A der Hühner zu den beiden Körnerarten bestimmen:

A = gefressene Körnerart/Gesamtzahl der Körnerart

$$A_r = 250 / 5000 = 0.05$$

$$A_g = 250 / 5000 = 0.05$$

Division dieser Affinitäten durch den kleinsten Wert ergibt die Normierung auf relative Affinitäten A_{rel} bzw. relative Geschwindigkeiten k_{rel} des Gefressenwerdens:

$$(A_r)_{rel} = (k_r)_{rel} = 0.05 / 0.05 = 1$$

$$(A_g)_{rel} = (k_g)_{rel} = 0.05 / 0.05 = 1$$

Nun bekommen die Hühner ein Gemisch aus 9000 roten und 1000 grünen Körnern; analog gilt für das Verhältnis des Gefressenwerdens der beiden Körnerarten:

$$\begin{aligned} \text{rote Körner/grüne Körner} &= 9000 P_r / 1000 P_g \\ &= 4500 / 500 \end{aligned}$$

Von insgesamt wieder 500 gefressenen Körnern sind dann 450 rote und 50 grüne Körner, wie das Nachzählen bestätigt. Wieder lässt sich aus den experimentellen Zahlen die Affinität der Hühner zu den Körnern ermitteln:

$$A_r = 450 / 9000 = 0.05$$

$$A_g = 50 / 1000 = 0.05$$

Normierung auf relative Affinitäten A_{rel} bzw. relative Geschwindigkeiten k_{rel}

$$(A_r)_{rel} = (k_r)_{rel} = 0.05 / 0.05 = 1$$

$$(A_g)_{rel} = (k_g)_{rel} = 0.05 / 0.05 = 1$$

Gänse hingegen fressen die grünen Körner 9-mal lieber als die roten, d. h. über die Zeit integriert verschwinden die grünen Körner 9-mal schneller als die roten.

Relative Geschwindigkeiten des Verschwindens der Körner (Gefressenwerden):
 $k_r = 1$ und $k_g = 9$,

Wahrscheinlichkeit des Verschwindens eines roten bzw. grünen Kornes:
 $P_r = 0.1$ und $P_g = 0.9$

Es seien 5000 rote und 5000 grüne Körner vorhanden; das Verhältnis der gefressenen roten zu den gefressenen grünen Körnern beträgt dann:

$$\begin{aligned} \text{rote Körner/grüne Körner} &= 5000 \cdot P_r / 5000 \cdot P_g \\ &= 500 / 4500 \end{aligned}$$

Nach einer bestimmten Zeit seien insgesamt 500 Körner gefressen worden, also 50 rote und 450 grüne Körner, wie das experimentelle Nachzählen der Körner bestätigt..

Aus diesen experimentell erhaltenen Werten läßt sich nun die "Affinität" A der Gänse zu den beiden Körnerarten bestimmen:

$A = \text{gefressene Körnerart/Gesamtzahl der Körnerart}$

$$A_r = 50 / 5000 = 0.01 \qquad A_g = 450 / 5000 = 0.09$$

Normierung auf relative Affinitäten A_{rel} bzw. relative Geschwindigkeiten k_{rel} des Gefressenwerdens:

$$(A_r)_{rel} = (k_r)_{rel} = 0.01 / 0.01 = 1 \qquad (A_g)_{rel} = (k_g)_{rel} = 0.09 / 0.01 = 9$$

Kurz vor Weihnachten bekommen die Gänse - aus gutem Grunde - ein Gemisch aus 1000 roten und 9000 grünen Körnern; analog gilt für das Verhältnis des Gefressenwerdens der beiden Körnerarten:

$$\begin{aligned} \text{rote Körner/grüne Körner} &= 1000 P_r / 9000 P_g \\ &= 100 / 8100 \end{aligned}$$

Von insgesamt wieder 500 gefressenen Körnern sind dann 6 rote und 494 grüne Körner, wie das Nachzählen bestätigt. Wieder läßt sich aus den experimentellen Zahlen die Affinität der Gänse zu den Körnern ermitteln:

$$A_r = 6 / 1000 = 0.006 \qquad A_g = 494 / 9000 = 0.05488888$$

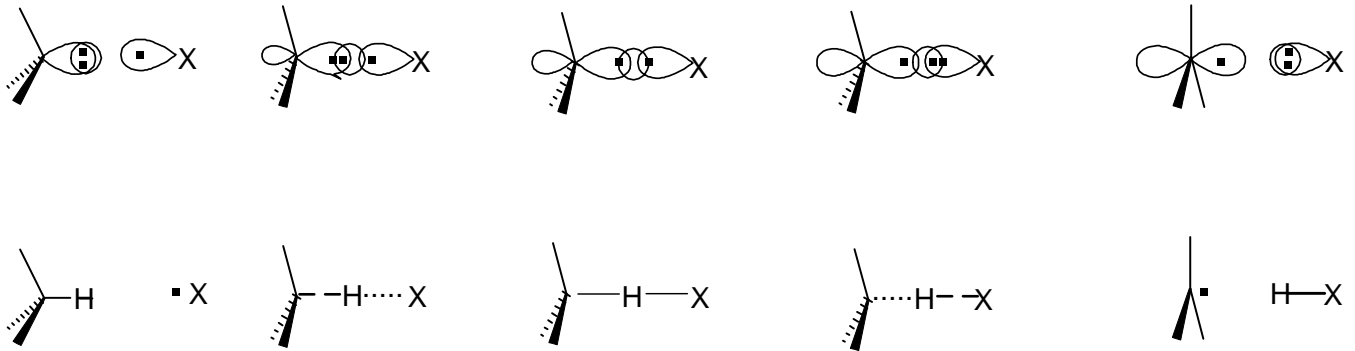
Normierung auf relative Affinitäten A_{rel} bzw. relative Geschwindigkeiten k_{rel}

$$(A_r)_{rel} = (k_r)_{rel} = 0.006 / 0.006 = 1 \qquad (A_g)_{rel} = (k_g)_{rel} = 0.05488888 / 0.006 = 9.148$$

Diese Abweichung vom erwarteten Wert ist eine Folge der Rundung auf ganze Körner. Bei 50000 gefressenen Körnern des obigen Gemisches ergeben sich die Werte

$$(A_r)_{rel} = (k_r)_{rel} = 0.061 / 0.061 = 1 \qquad (A_g)_{rel} = (k_g)_{rel} = 0.54888888 / 0.061 = 8.998$$

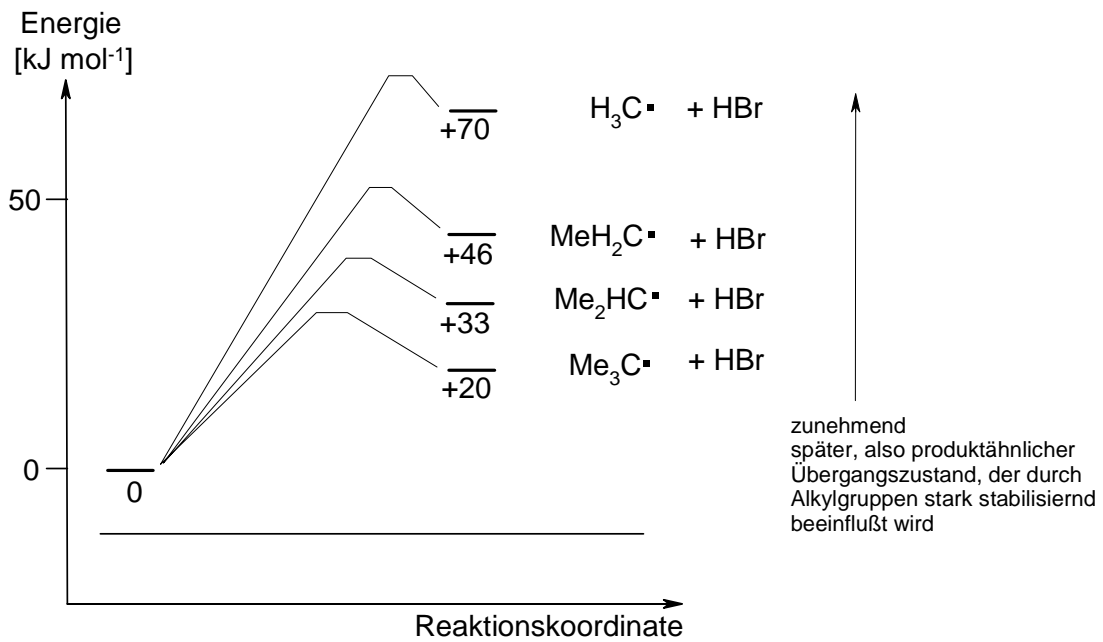
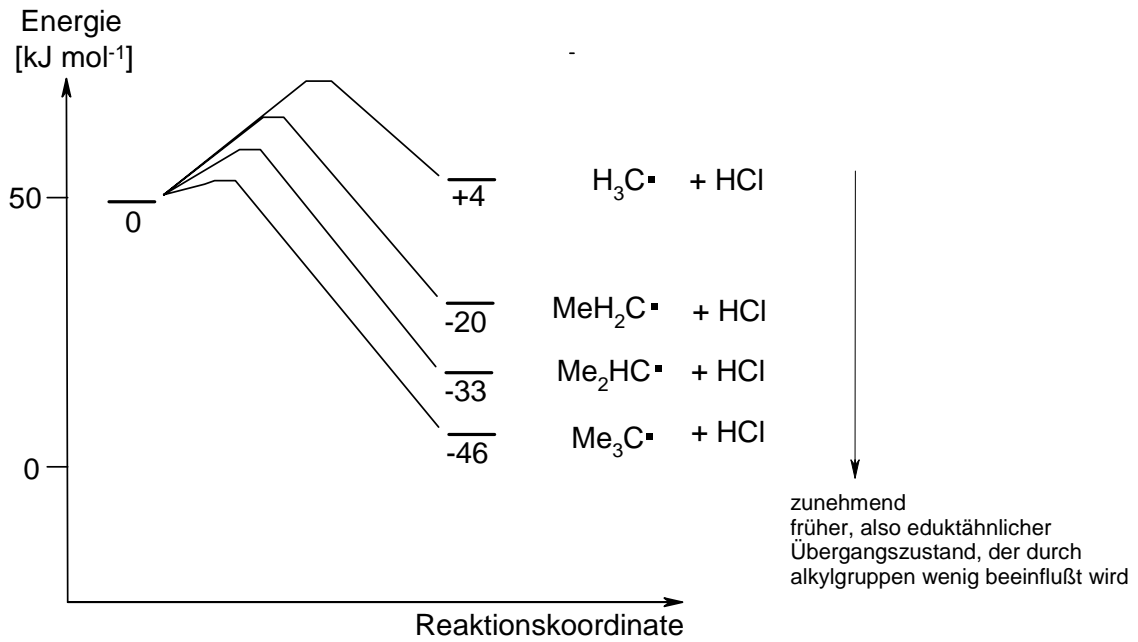
Radikalische Substitution, Alkylgruppen und Hammond-Prinzip



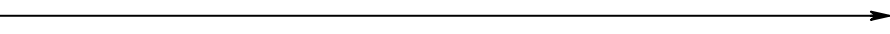
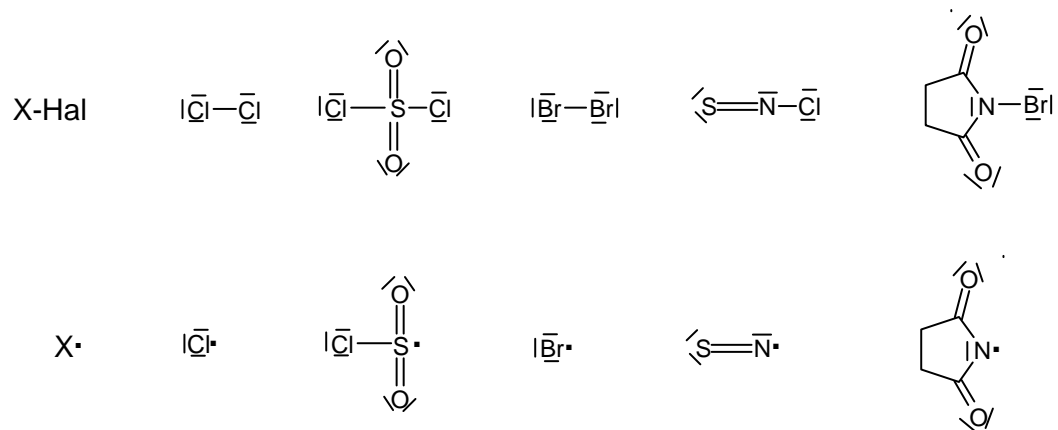
Reaktionskoordinate →

	↑ früher (eduktähnlicher) TS	↑ mittlerer TS	↑ später (produktähnlicher) TS
Alkylgruppen stabilisieren:	kaum	mäßig	stark

Reaktionskoordinaten für die Reaktion I der radikalischen Chlorierung und Bromierung



Einige wichtige X-Hal und deren korrespondierenden Radikale X•



Abnehmende Tendenz zur Vervollständigung des Elektronenoktetts
(Abnahme des Elektronen"hungers")

Zunahme der Stabilität des Radikals

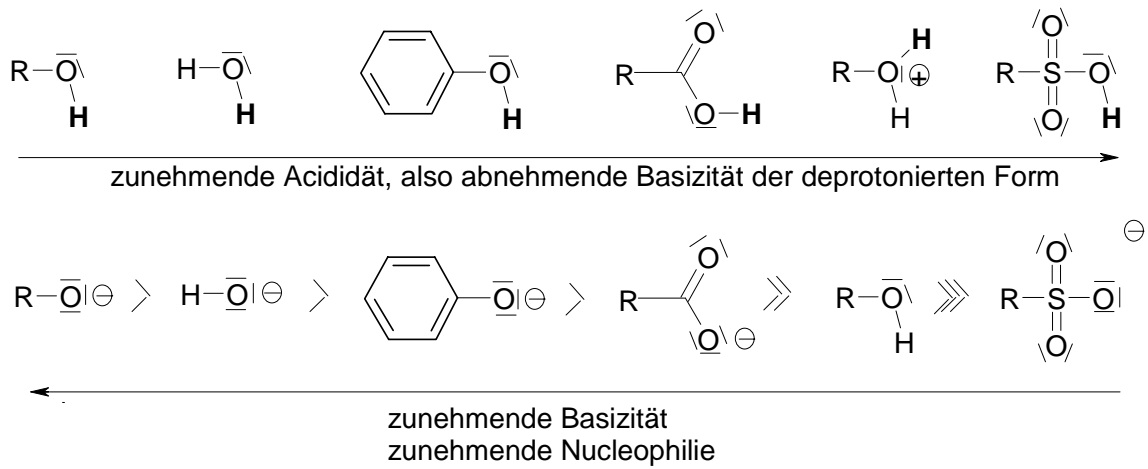
Abnehmende Reaktivität des Radikals

Zunahme der Selektivität des Radikals

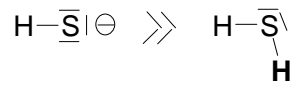
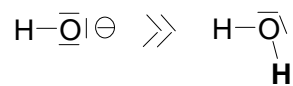
Nucleophilie

I. Nucleophiles Zentrum identisch:

Basizität und Nucleophilie korrelieren qualitativ, also z. B.:

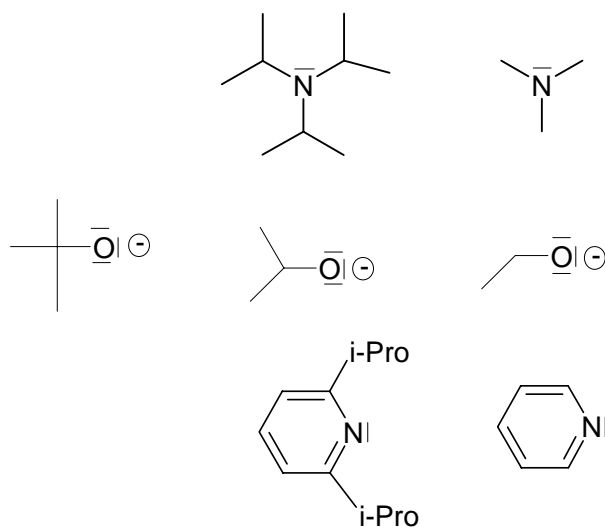


Anionen sind immer basischer und nucleophiler als die korrespondierenden Säuren, also zum Beispiel:



←
zunehmende Basizität
zunehmende Nucleophilie

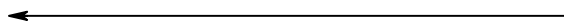
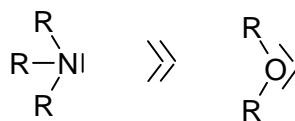
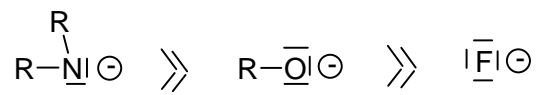
Durch sterische Effekte kann die Regel von der qualitativen Korrelation zwischen Basizität und Nucleophilie verletzt werden:



zunehmende sterische Abschirmung des freien Elektronenpaares gegenüber Elektrophilen, mit Ausnahme des kleinen Protons:
abnehmende Nucleophilie trotz zunehmender Basizität

II. Nucleophiles Zentrum innerhalb derselben Periode

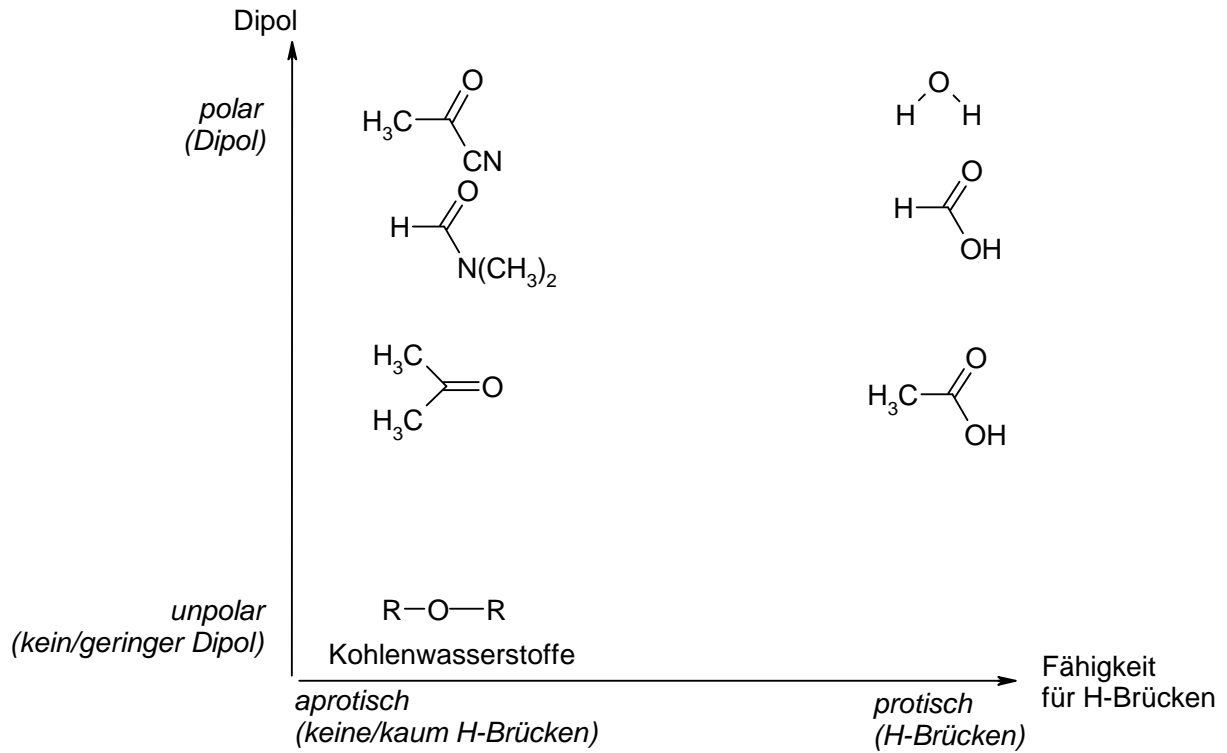
Nucleophilie und Basizität korrelieren qualitativ mit der Elektronegativität:



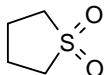
abnehmende Elektronegativität
zunehmende Basizität
zunehmende Nucleophilie

Lösungsmittel

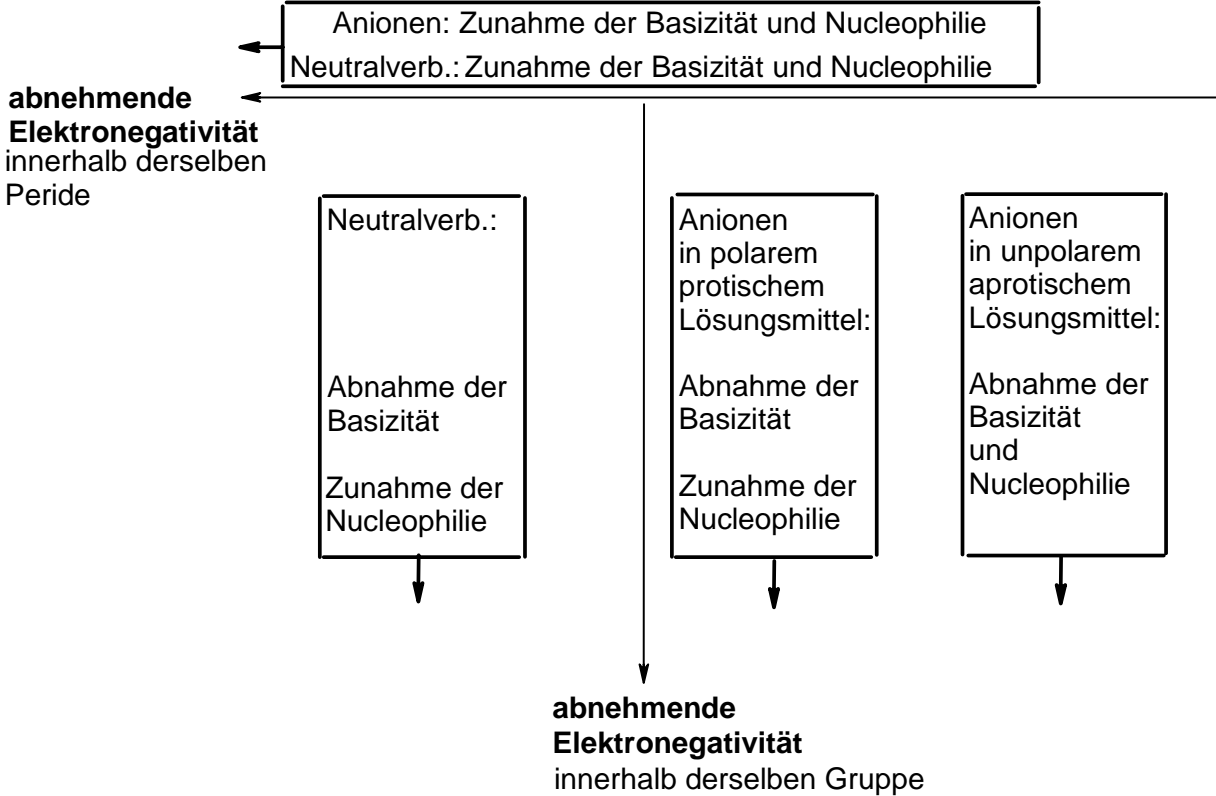
Klassifikation:



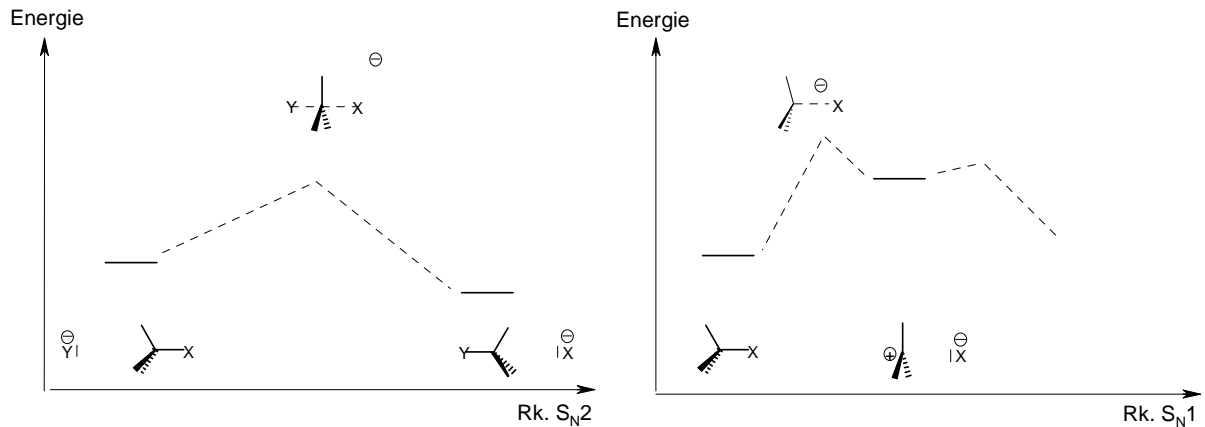
Beispiele für aprotische Lösungsmittel:

Name	DK	Dipol (10^{-30} C m)
Aceton	20.7	9.6
Acetonitril	37.5	13.1
N,N-Dimethylformamid	36.7	12.9
N-Methylformamid	182.4	12.9
Formamid	111.0	12.4
Dimethylsulfoxid	46.6	13.0
Hexamethylphosphorsäuretriamid	30.0	14.4
Sulfolan 	43.3	16.0

Elektronegativität, Basizität und Nucleophilie



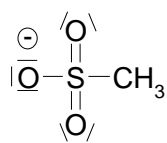
Nucleofugie



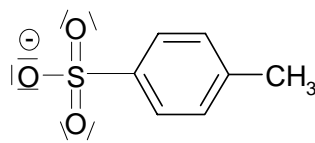
Nach Bell-Evans-Polanyi ist der geschwindigkeitsbestimmende Übergangszustand - bei sonst gleichen Faktoren - energetisch umso tiefer und damit die Reaktion umso schneller, je energetisch tiefer, also je stabiler das Anion X⁻ ist.

Das Anion X⁻ ist umso stabiler, je stärker die korrespondierende Säure HX ist.

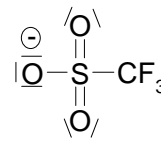
Sehr gute Abgangsgruppen:



Mesylat



Tosylat



Triflat

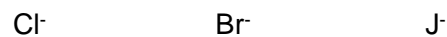
Zunehmende Stabilität des Anions
Zunehmende Austrittstendenz als Nucleofug

Gute Abgangsgruppen:



Fluorid ist zu instabil
um nucleofug zu wirken

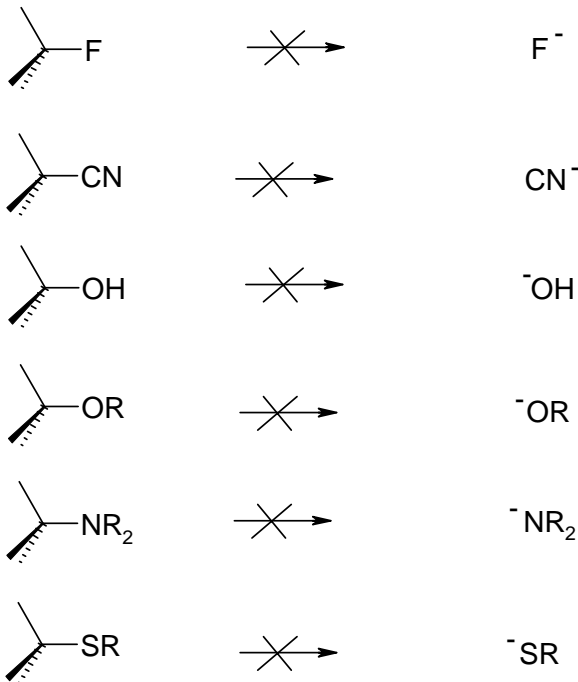
Zunehmende Acidität



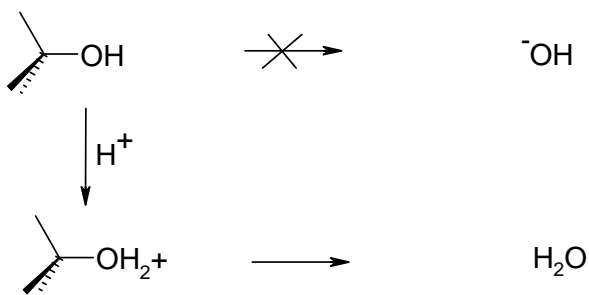
Zunehmende Stabilität des Anions
Zunehmende Austrittstendenz als Nucleofug

Diese Auflistung ist unvollständig (vgl. Lehrbücher)!

Keine Abgangsgruppen, da das entstehende Anion zu basisch, also zu instabil ist (Auflistung ist unvollständig):

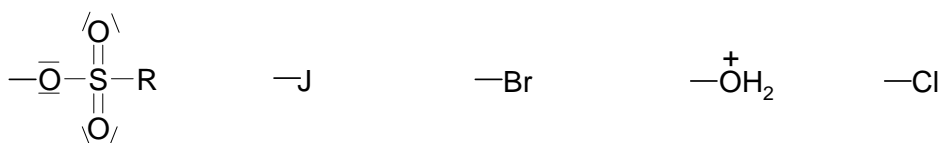


Durch Protonierung können manche austrittsunfähige Substituenten zu Nucleofugen werden, da dann anstelle des instabilen Anions die stabilere korrespondierende Säure austritt:



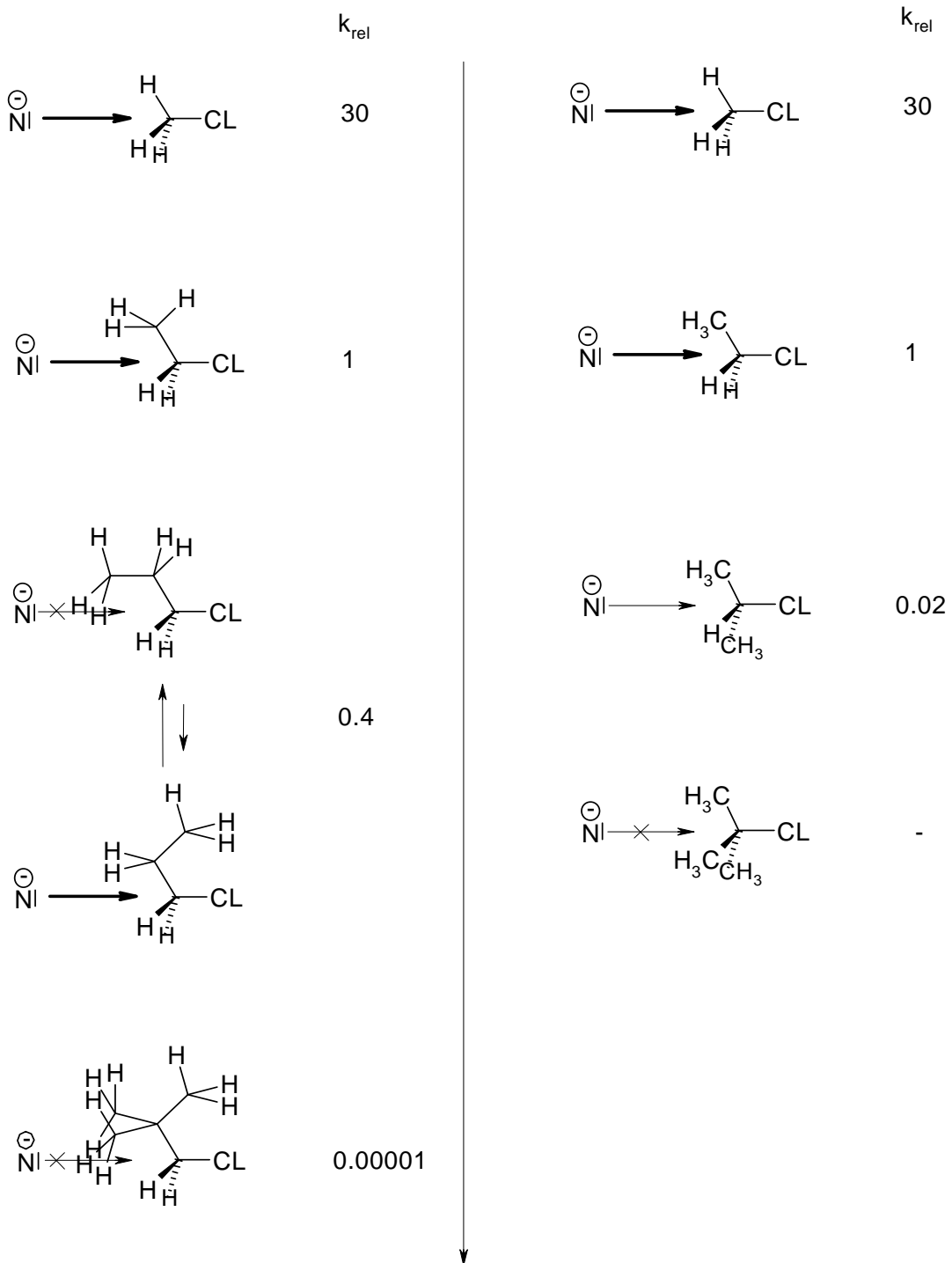
Analoges gilt für $-OR$ $-NR_2$ $-SR$ (und weitere)

Die allerwichtigsten Nucleofuge:



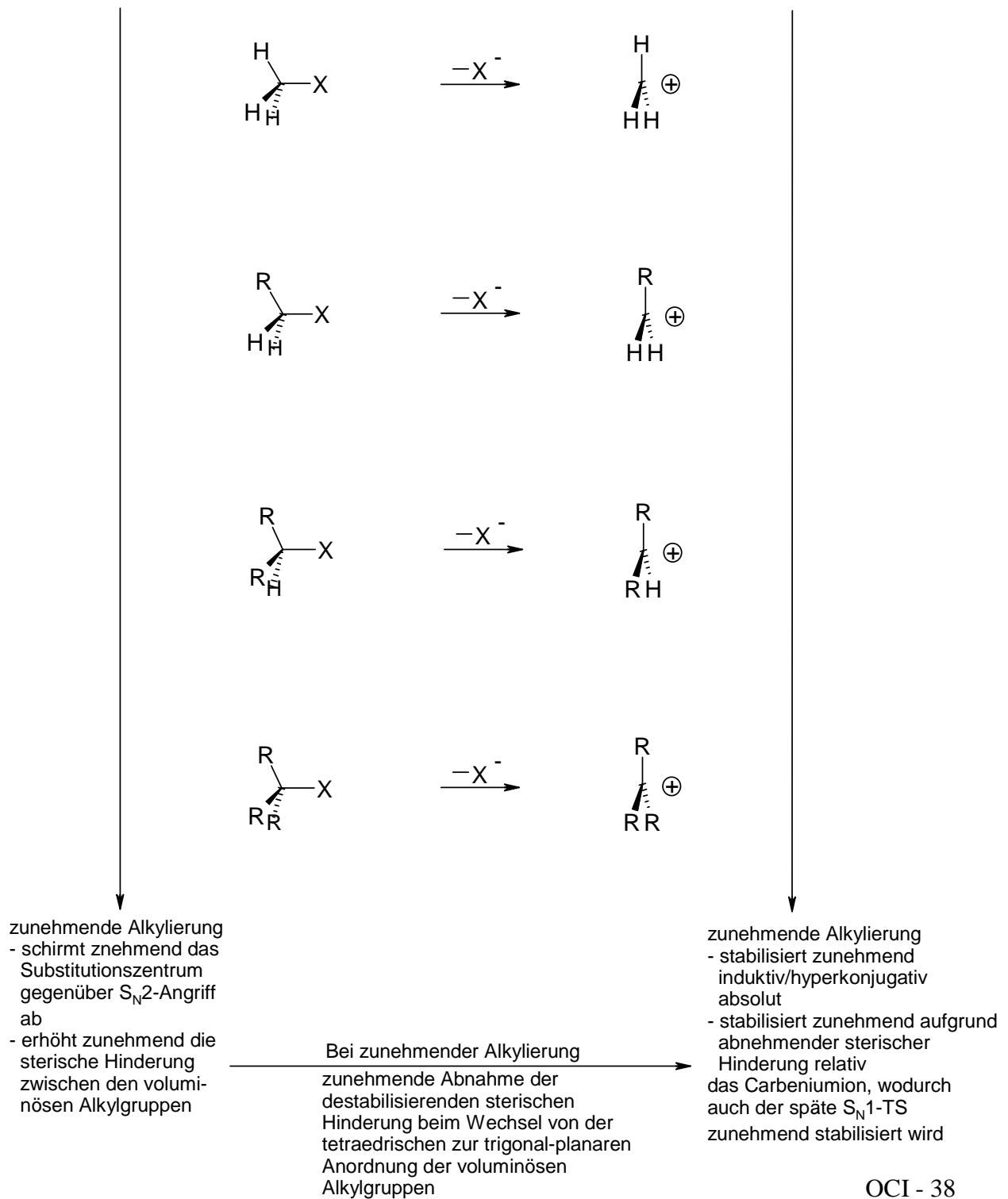
\longrightarrow
abnehmende Nucleofugie

Relative Geschwindigkeitskonstanten einiger S_N2-Reaktionen mit unterschiedlich alkylierten Substitutionszentren:



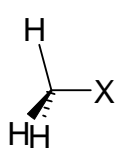
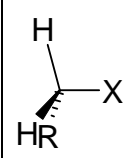
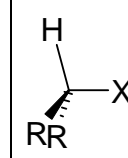
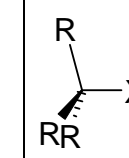
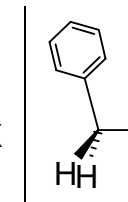
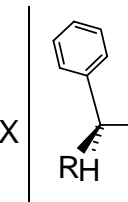
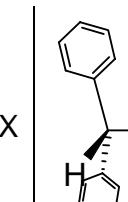
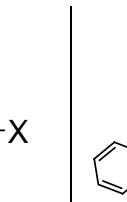
zunehmende sterische Abschirmung
des Substitutionszentrums für den kolinearen
S_N2-Rückseitenangriff des Nucleophils

Einfluß des Alkylierungsgrades am Substitutionszentrum auf den Substitutionsmechanismus



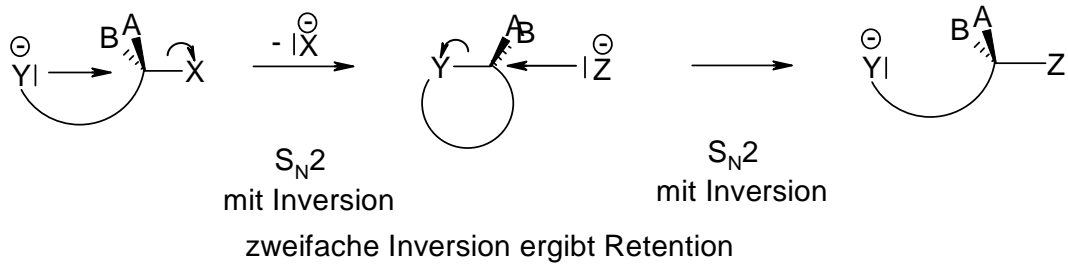
Faustregeln S_N1- versus S_N2-Reaktion

(modifiziert nach Brückner, S. 64)

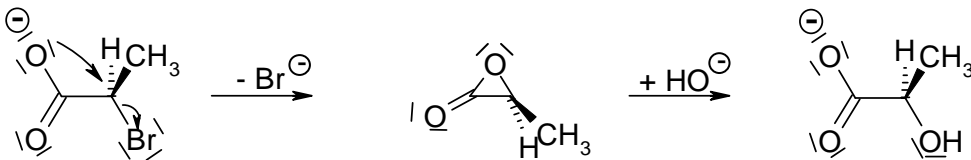
							
S_N2	S_N2	S_N2	S_N1	S_N2	S_N1	S_N1	S_N1
bei X = - ⁺ NN S _N 1	bei X = - ⁺ NN S _N 1	bei sehr schwache m Nucleophil und/oder bei Anwesenh · starker Lewissäur en S _N 1.		bei X = Triflat S _N 1			

Für Allylgruppen gilt das gleich wie für Arylgruppen

Nachbargruppenbeteiligung

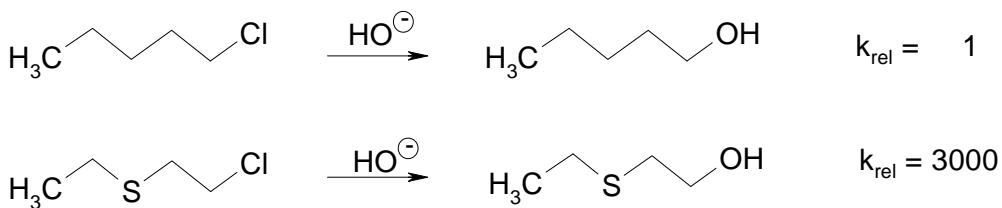


Beispiele:

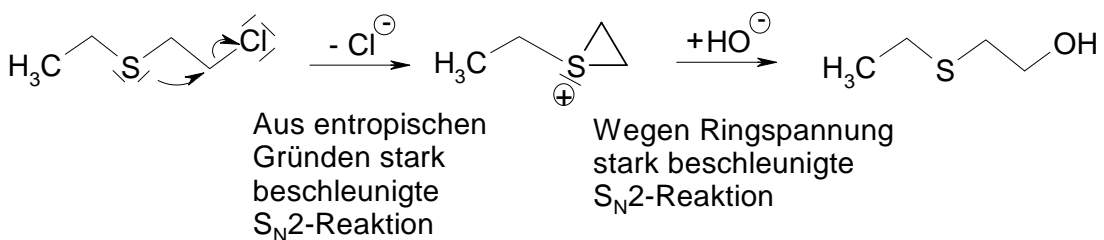


Wegen der räumlichen Nähe und der günstigen Anordnung von Nucleophil und Substitutionszentrum (Entropiefaktor) stark beschleunigte intramolekulare S_N2 -Reaktion mit Inversion, trotz mäßigem Nucleophil und ringgespanntem, also energiereichem Produkt.

Aufgrund des winkelgespannten, also energiereichen Dreiringes und des mesomeriestabilisierten Nucleofugs stark beschleunigte bimolekulare Substitution mit Inversion.

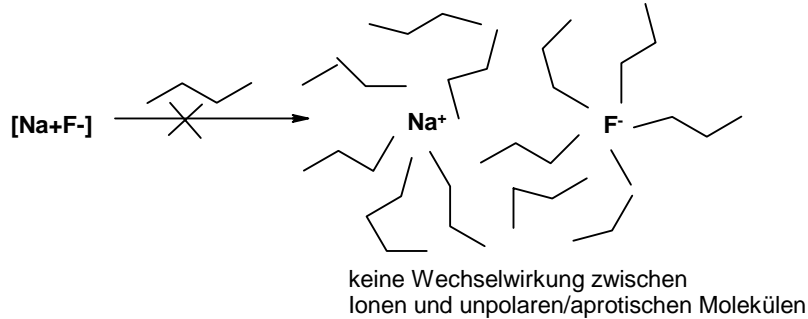


Mech.:

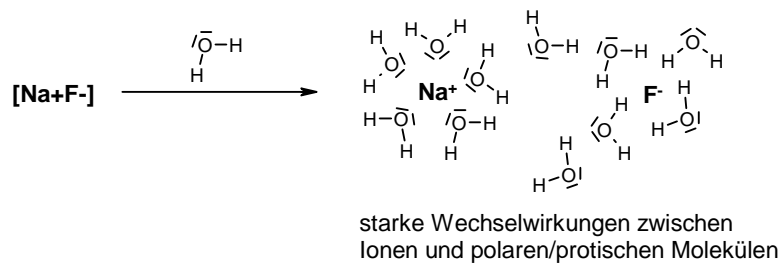


Kronenether

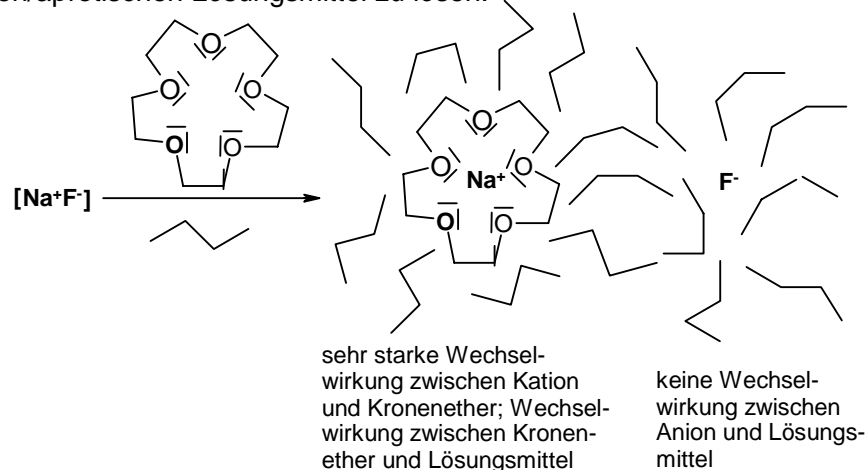
Salze sind in unpolaren/aprotischen Lösungsmitteln, wie etwa Kohlenwasserstoffen, nicht löslich, da solche Lösungsmittel mit den Ionen kaum Wechselwirkungen eingehen und somit die Coulombenergie zwischen den Ionen im Kristall nicht (über)kompensieren können:



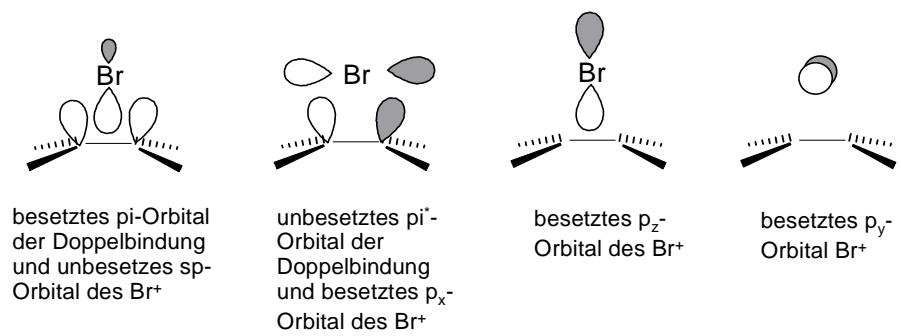
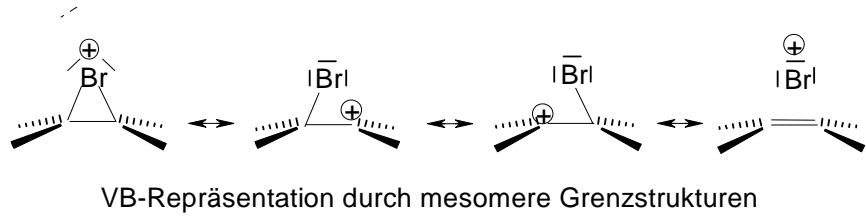
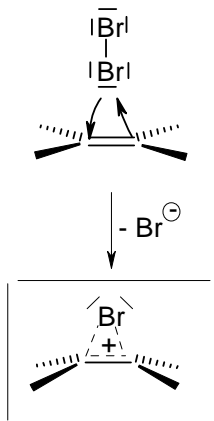
Salze hingegen sind dann im polaren/protischen Lösungsmittel, wie etwa Wasser, löslich, wenn die starken stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen die Coulombenergie zwischen den Ionen im Kristall (über)kompensieren:



Kronenether (cyclische Polyether) können Kationen einbauen und mit diesen - bedingt durch die vorgegebene günstige Anordnung der Sauerstoffatome im Kronenether (Entropiefaktor) - sehr viel stärker stabilisierend wechselwirken als die ungeordneteren Lösungsmittelmoleküle; derartige Komplexe zwischen Kationen und Kronenethern sind aufgrund der unpolaren/aprotischen Peripherie der Kronenether gut in unpolaren/aprotischen Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen löslich ("Ähnliches löst ähnliches"). Ist nun die Wechselwirkung zwischen Kronenether und *nur* Kation (zusammen mit der zwischen Kronenether und unpolarem/aprotischem Lösungsmittel) vergleichbar der Wechselwirkung vom polaren/protischen Lösungsmittel mit Kation *und* Anion, dann ist es möglich, das kronenetherstabilisierte Kation zusammen mit dem nichtstabilisierten, also nackten Anion im unpolaren/aprotischen Lösungsmittel zu lösen.

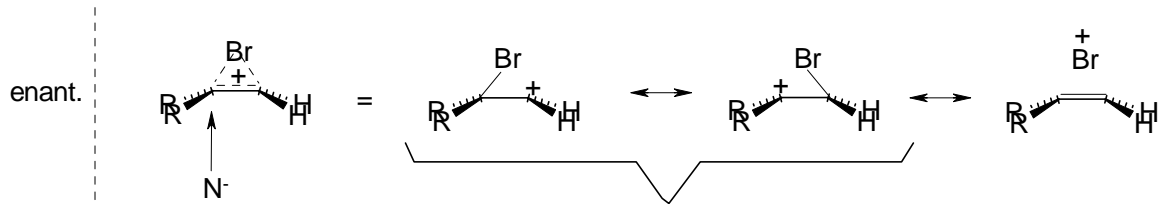


Cyclisches Bromonium

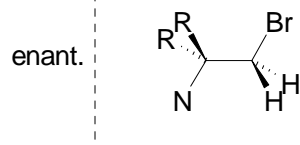


MO-Repräsentation durch vier besetzte Molekülorbitale

Regioselektivität der nucleophilen Öffnung des cyclischen Bromoniums

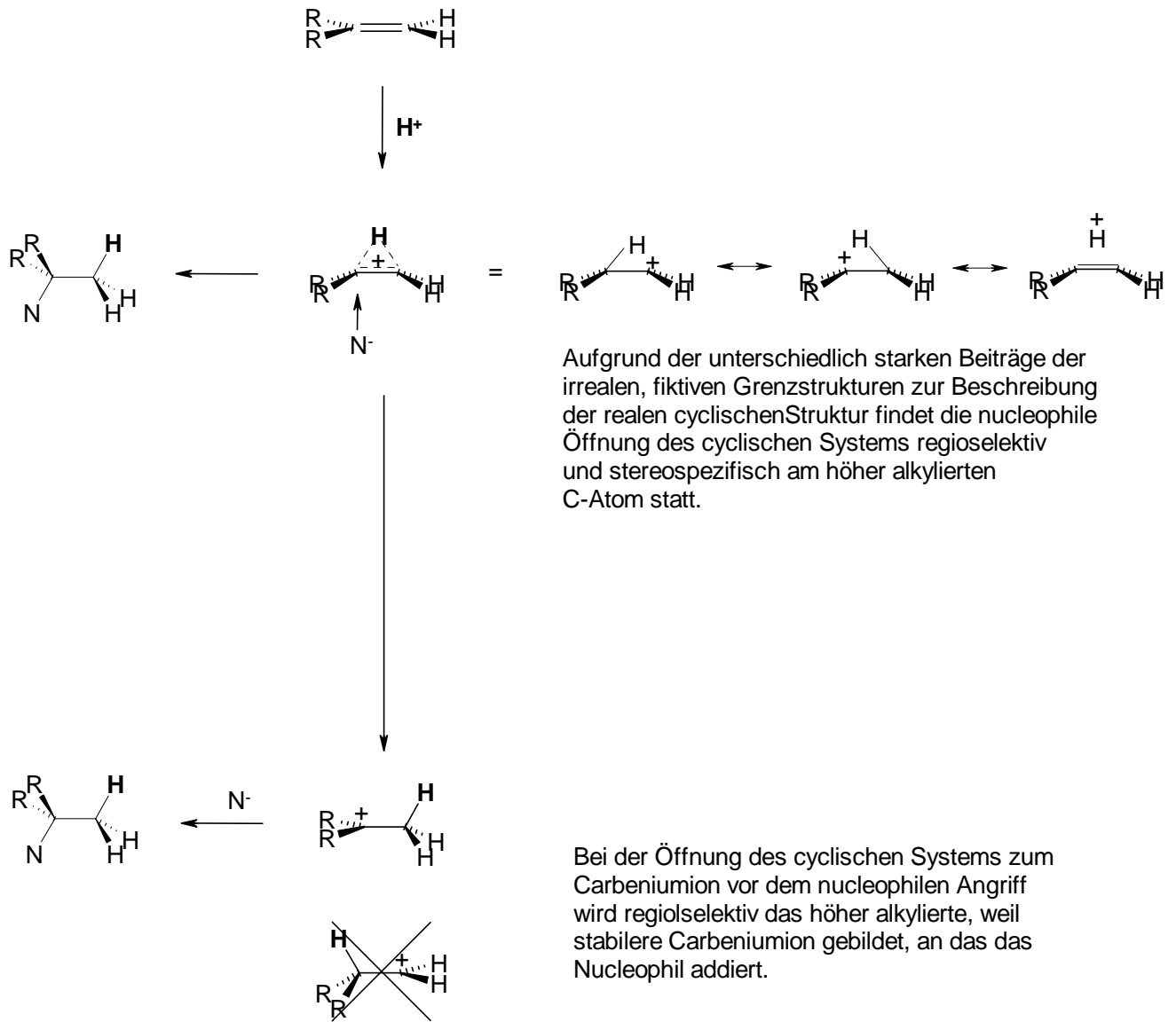


Wären diese irrealen Grenzstrukturen real, dann wäre die rechte der beiden geklammerten Grenzstrukturen aufgrund des stabilisierenden Einflusses der Alkylgruppen auf Carbeniumionen stabiler als die linke; folglich ist diese Grenzstruktur an der modellhaften Beschreibung der realen Struktur des cyclischen Bromoniums stärker beteiligt als die linke, so daß die partielle positive Ladung am höher alkylsubstituierten C-Atom stärker ausgeprägt ist, als am geringer alkylsubstituierten.



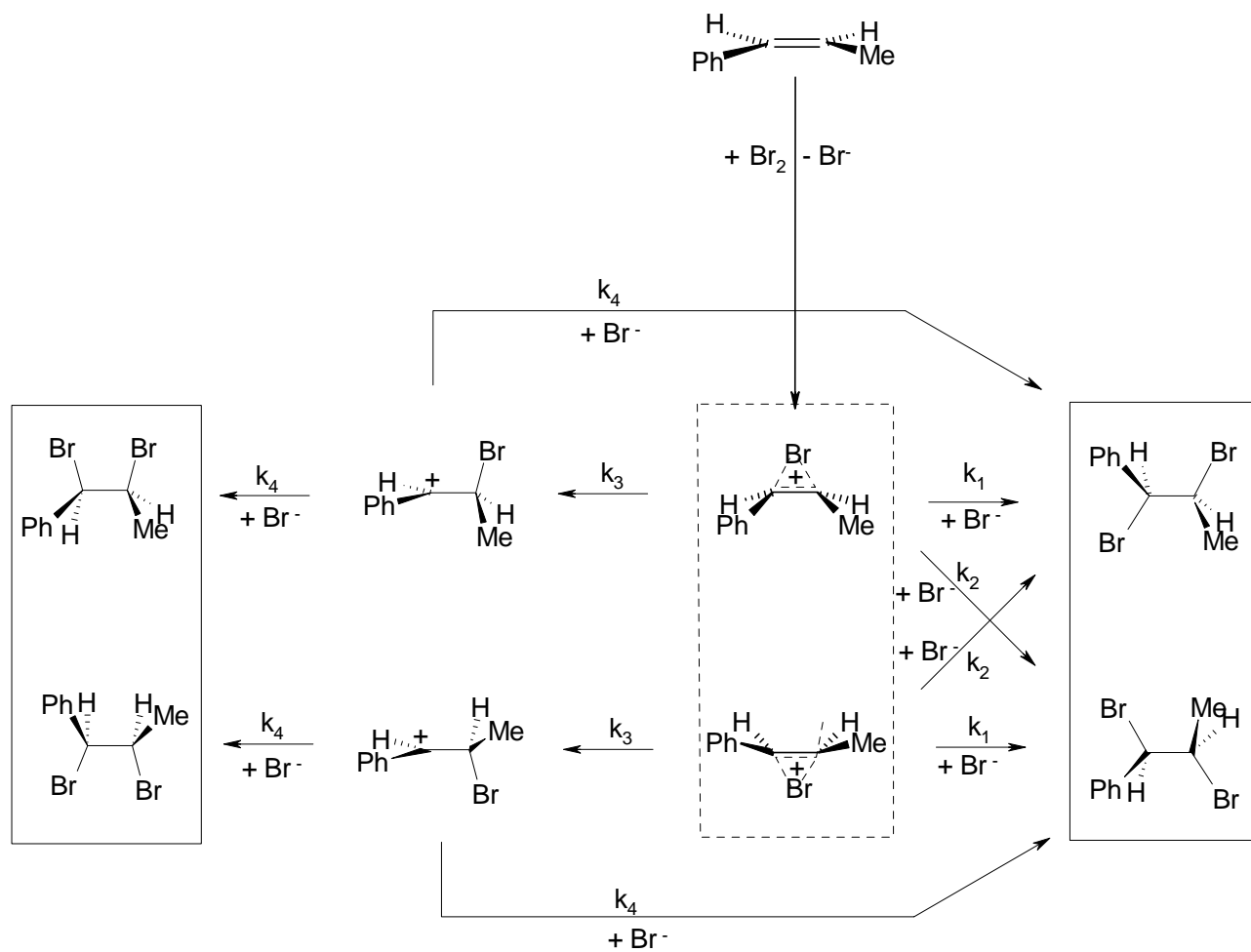
Die S_N2 -Öffnung des cyclischen Bromoniums findet deshalb regioselektiv am höher alkylsubstituierten C-Atom statt

Markownikoff-Regel

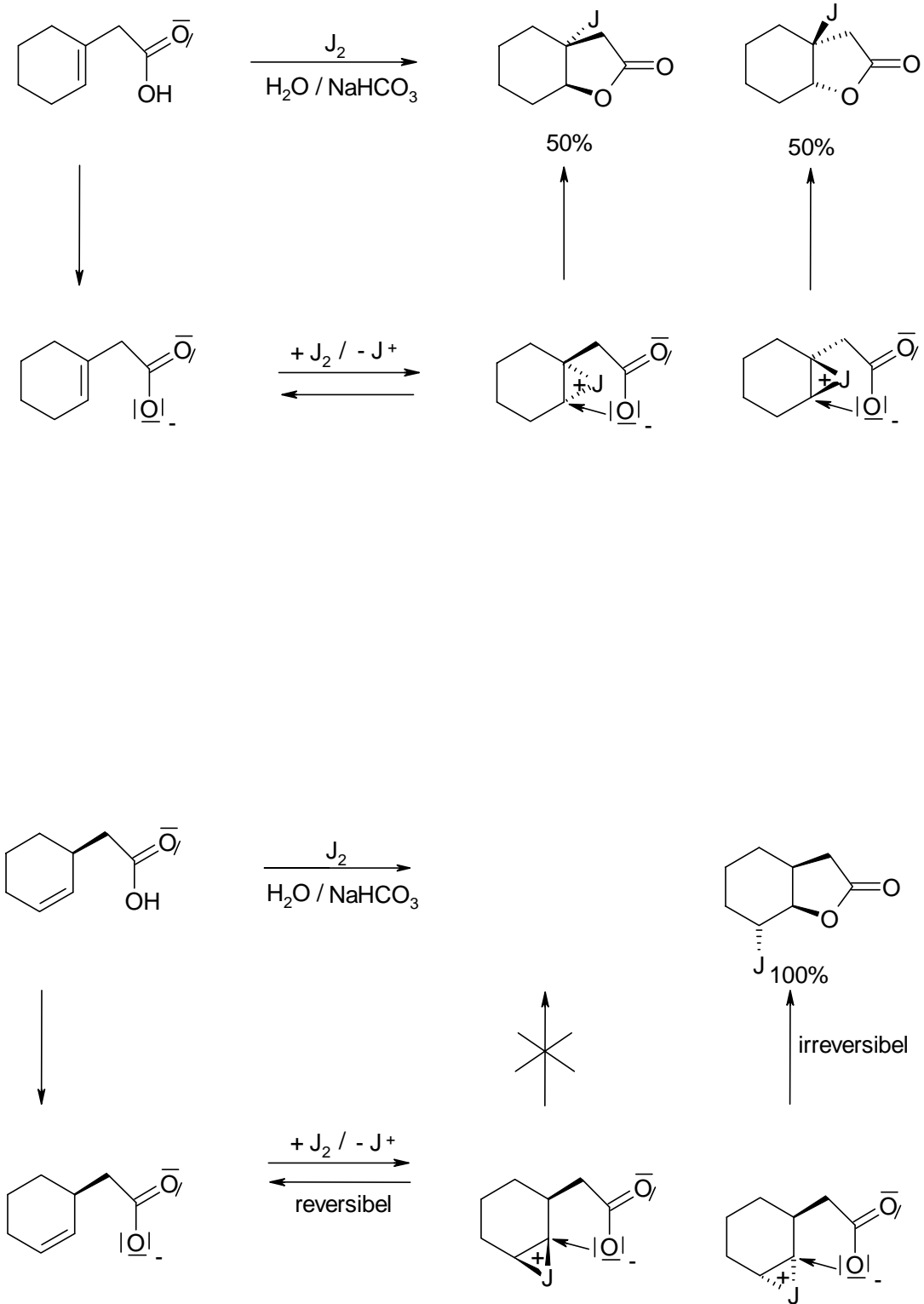


Regel von Markownikoff: Bei der Addition von HX an eine CC-Doppelbindung addiert das H-Atom an das geringer alkylierte C-Atom, also an das C-Atom mit der eo ipso größeren Zahl an H-Atomen ("Wer viel hat, dem wird viel gegeben".)

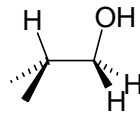
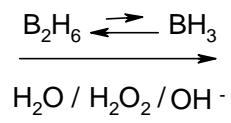
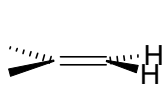
Bromonium versus Carbenium



Jodlactonisierung

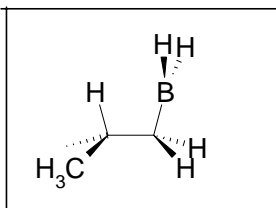
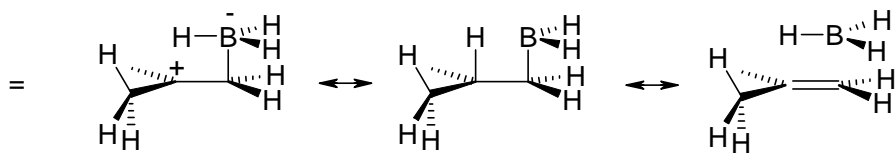
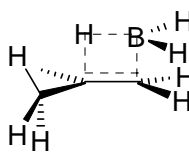
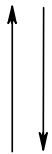
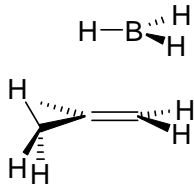
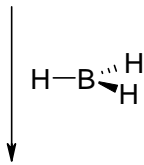
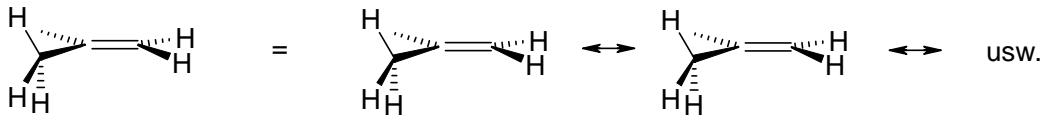


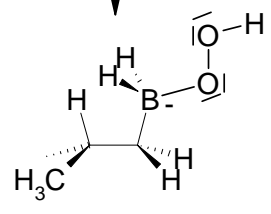
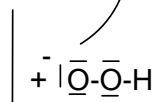
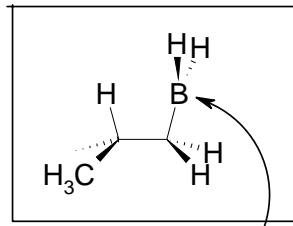
Hydroborierung



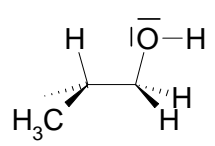
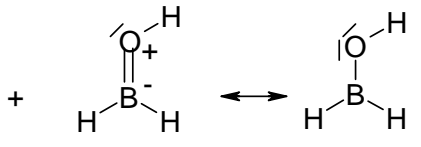
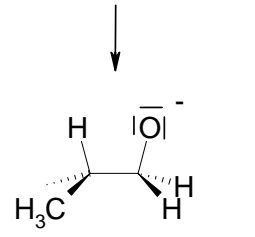
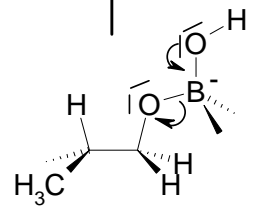
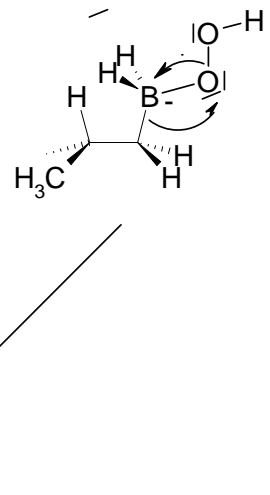
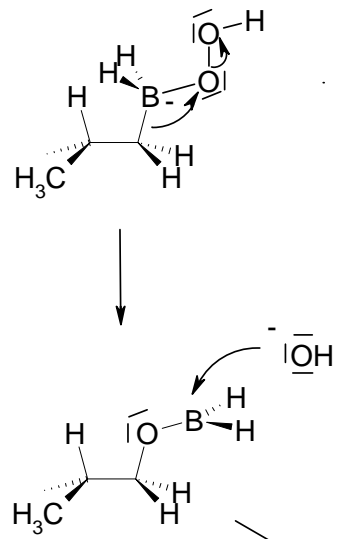
syn-Addition
entgegen Markownikoff
("anti-Markownikoff")

Mechanismus:

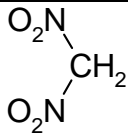
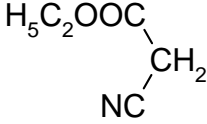
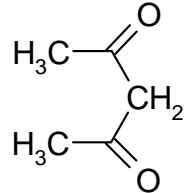
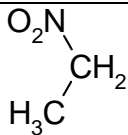
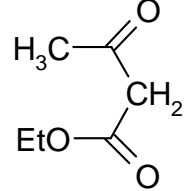
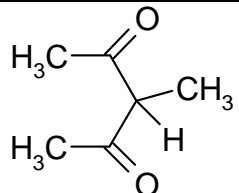


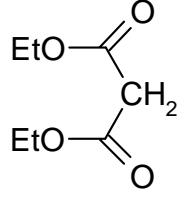
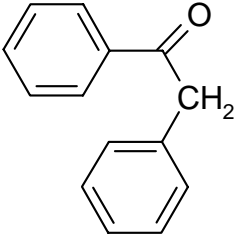
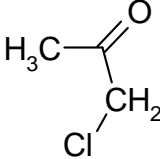
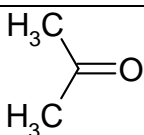
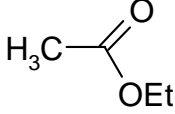
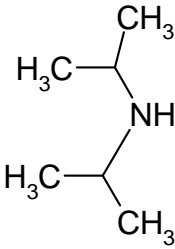


Für die nächste Umlagerung werden zwei mögliche Mechanismen diskutiert:
zweistufig intermolekular (links); einstufig intramolekular (rechts)



Vergleich ausgewählter pK_a -Werte von organisch chemischen Verbindungen mit anorganischen Säuren

HJ	-10
HBr	-9
HCl	-7
H ₂ SO ₄	-5
H ₃ O ⁺	-1.7
CH ₃ SO ₃ H	-1.2
HF	3.2
	4
CH ₃ COOH	5
HCN	9
	9
	9
	9
NH ₄ ⁺	9
CH ₃ SH	10
(CH ₃) ₃ NH ⁺	10
	11
	11

	13
H ₂ O	16
	16
	17
EtOH	18
	20
	25
HC≡CH	25
NH ₃	35
	36
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	ca. 38 - 40
CH ₄	ca. 50

(Stellen hinter dem Komma gerundet)