

ORGANISCHE CHEMIE

Kovalente Bindung: Atome teilen sich Valenzelektronen

Zustandsformen elementaren Kohlenstoffs:

- 1) Graphit: zweidimensionale Atomschichten, welche durch relativ schwache Bindungskräfte zusammengehalten werden
- 2) Diamant: dreidimensional verknüpftes Netz
- 3) Fulleren: annähernd kugelförmige Cluster, welche aus Ruß isoliert werden können

Formale Ladung: Zahl der Valenzelektronen - (Zahl nicht bindender Elektronen - Zahl aller bindender Elektronen am Atom : 2)

Alkane:

Kohlenwasserstoffe, die nur C-C und C-H Einfachbindungen enthalten. Die Allgemeine Summenformel lautet : C_nH_{2n+2}

CH_4 = Methan C_2H_6 = Ethan C_3H_8 = Propan Butan Pentan Hexan.....

Bei Methan besteht ein Bindungswinkel von $109,5^\circ$.

Bindungslängen: C-H : 110 pm; C-C: 154 pm; C=C :134pm; C≡C:120 pm; C-C=C: (1. Bind.): 150pm; C≡C-C≡C (mittl. B.):137 pm
Die Siedepunkte steigen mit der Anzahl der Kohlenstoffatome ,da beim Sieden die zwischenmolekularen Kräfte in einer Flüssigkeit überwunden werden müssen. Die vier kleinsten n-Alkane sind bei Raumtemperatur Gase, bis C20 sind sie flüssig, oberhalb fest. Man nennt sie dann auch Paraffine.

Isomere: unterschiedliche molekulare Anordnung, die aus den gleichen Atomen besteht.. Die durch Rotation um eine σ -Bindung entstehenden Isomere heißen **Rotationsisomere**. Rotationsisomere sind eine Klasse der **Stereoisomere**. Diese unterscheiden sich nur in der Art der Anordnung ihrer Atome im Raum. **Strukturisomere** unterscheiden sich in ihren Kohlenstoffgerüsten.

Cis-trans-Isomere: bei cis-Isomeren liegen die Kohlenstoffatome auf der gleichen Seite:

bei trans-Isomeren liegen diese auf unterschiedlichen Seiten:

Da cis- und trans-Verbindungen nicht durch Rotation um eine σ -Bindung ineinander umgewandelt werden können, sind diese Verbindungen Isomere.

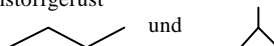
Cycloalkane: Am Beispiel des Cyclopropan: Die Ringbildung aus drei Kohlenstoffatomen beeinflusst auch die Summenformel. sie lautet C_3H_6 anstelle von C_3H_8 . Bei jedem Ringschluß werden zwei Wasserstoffatome weniger benötigt, um die Valenzen des Kohlenstoffs abzusättigen. Die Summenformel ungeschlossener Alkane C_nH_{2n+2} wird nun abgewandelt zu C_nH_{2n} . Jede Abweichung von der Summenformel für Moleküle, die nur σ -Bindungen enthalten ,muß auf die Einführung von Ringen zurückgeführt werden. Jedesmal wenn ein Ring gebildet wird, werden zwei Wasserstoffatome weniger benötigt ,als bei einer offenkettigen Verbindung.

s-Bindung: einfach, linear, freie Rotation möglich. Der Überlappungsgrad der Hybridorbitale ist bei den σ -Orbitalen höher als bei den π -Orbitalen, und auch die erhaltene Stabilisierungsenergie ist bei einer σ -Bindung norm. Größer als bei einer π -Bindung.

Isomer: unterschiedliche molekulare Anordnung aus gleichen Atomen

Strukturisomere: unterscheiden sich in ihrem Kohlenstoffgerüst

z.B.



Konstitutionsisomere: unterscheiden sich in der Struktur, d.h. in der Reihenfolge ihrer Atome und funktionellen Gruppen (auch Doppelbindungen)

Geometrische Isomerie: cis-trans-Isomerie

Isomere Alkane unterscheiden sich in der Regel in ihrem Energiegehalt. Durch Verbrennungswärme (ΔH°) bestimmbar.

Ionische Bindung: elektrostatische Anziehung entgegengesetzt gerichteter Ionen (hoher Schmp.)

V.d.W.W.: Anziehung zwischen unpolaren Verbindungen im Molekülkristall nichtionischer organischer Moleküle durch kurzfristige Dipole, welche durch sich bewegende Elektronen bestehen (sehr schwach \rightarrow geringer Schmp.)

Kondensieren: verknüpfen

Lewis-Formel: normale Darstellungsform

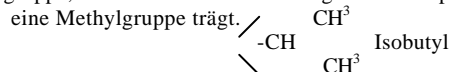
Keilstrichformel: zeigt die dreidimensionale Anordnung der Liganden mit Keil (nach vorne gerichtet) und Strichen (nach hinten)

Sägebockformel: besteht nur aus Strichen

Alkylgruppen: Alkane, von denen jeweils ein Wasserstoffatom entfernt wurde. CH_3 : Methyl C_2H_5 : Ethyl. (CH_2CH_3)

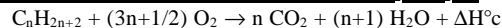
Präfixe: n :normal: geradlinige Alkylgruppe, deren Bindung an die Hauptkette über ein primäres Kohlenstoffatom verläuft, das heißt, über ein Kohlenstoffatom ,an das nur ein weiteres Kohlenstoffatom gebunden ist.

Iso : Alkylgruppe, die vom Punkt der Bindung an die Hauptgruppe aus gesehen am vorletzten Kohlenstoffatom ihrer Kette



Verbrennungswärme von Alkanen: je mehr Kohlenstoffatome in einem Alkan vorhanden sind, desto höher ist die Verbrennungswärme, da mehr Moleküle CO_2 und H_2O entstehen, bei deren Bildung Energie frei wird. Unverzweigte Alkane besitzen eine höhere Verbrennungswärme stärker verzweigte isomere Alkane. Cyclopropan und Cyclobutan haben aufgrund ihrer Ringspannung höhere Verbrennungswärmen pro Kohlenstoffatom als größere Cycloalkane.

Alkane verbrennen an der Luft zu CO_2 + H_2O :



Je größer die dabei abgegebene Wärmemenge, desto größer ist der Energiegehalt und desto geringer ist seine Stabilität.

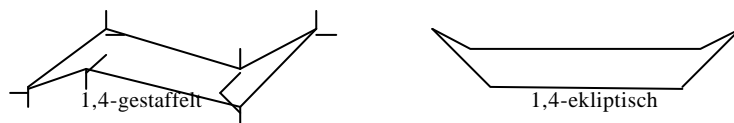
- Je mehr Atome ein Molekül enthält, desto stärker ist seine Van-der-Waals-Anziehung.

- \rightarrow mit zunehmender molarer Masse nimmt die V.d.W.-Anziehung generell zu \rightarrow Schmp. und Sdp. steigen

Physikalische Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen: Kohlenwasserstoffe sind relativ unpolar, da sie nur Atome mit ähnlicher Elektronegativität enthalten .Kohlenwasserstoffe, welche relativ unpolar sind, sind nur schlecht mit polaren Flüssigkeiten, wie Wasser, mischbar. Dies kommt dadurch zustande, daß sich polare Moleküle stark elektrostatisch anziehen, wodurch sie stärker mit sich selbst wechselwirken, als mit

unpolaren Kohlenwasserstoffmolekülen .Unverzweigte Alkane sind instabiler als verzweigtere Isomere.

Cyclohexan: spannungsfrei; besitzt mehrere Konformere, die Sesselform und die Wannenform, wobei die Sesselform energieärmer und somit stabiler ist.



In der Sesselform trägt jedes C-Atom ein senkrecht nach unten bzw. nach oben zeigendes H-Atom. Man bezeichnet dieses H-Atom als axial (a) und das an jedem C-Atom seitlich am Ring stehende als äquatorial (e).

Cyclohexanderivate: z.B. Dimethylcyclohexan; Normalerweise überwiegt die Sesselform, und es ist das Konformer am energieärmsten, das die **maximale Anzahl äquatorialer Substituenten bzw. die größten Substituenten in äquatorialer Stellung aufweist**.

Heterolytische Spaltung Ionen $A + B \rightarrow A^+ + B^-$

Homolytische Spaltung Radikale $A + B$

Bayer-Spannung: Ringspannung. Am Beispiel Cyclopropan: Weil drei Punkte eine Ebene definieren, müssen die drei Kohlenstoffkerne im Cyclopropan coplanar sein. Die Summe der CCC-Winkel in dieser cyclischen Struktur muß also 180° betragen. Daraus ergibt sich ein CCC-Winkel von 60° . Alle drei Kohlenstoffatome sind jedoch formal sp^3 hybridisiert und würden daher den normalen Tetraederwinkel von 109° bevorzugen. Die Abweichung vom normalen Bindungswinkel an einem sp^3 hybridisierten Atom verursacht in diesem Molekül eine erhebliche Ringspannung und **destabilisiert** es. Aufgrund dieser Spannung hat Cyclopropan eine höhere potentielle Energie als ein nichtgespanntes Molekül.

Funktionelle Gruppe: Gruppe von Atomen, welche die Struktur einer Verbindung charakterisiert. Sie bestimmt die physikalisch-chemischen Eigenschaften. (auch Doppelbindungen)

Radikalische Halogenierung: Alkane und Chlor sind nebeneinander beständig. Beim Erhitzen oder Belichten findet hingegen eine explosionsartige Umsetzung statt. Als Ergebnis werden einfach und mehrfach chlorierte Kohlenwasserstoffe gefunden. So entsteht z.B. aus Methan zunächst Methylchlorid, dann Methylenchlorid, Chloroform und schließlich Tetrachlorkohlenstoff.

Allgemein ausgedrückt wird ein H-Atom durch ein Chloratom ersetzt, es entsteht ein $\begin{array}{cccccc} & H & H & H & Cl & Cl \\ H-C-H & H-C-Cl & Cl-C-Cl & H-C-Cl & Cl-C-Cl \\ & H & H & H & Cl & Cl \end{array}$ **Alkylchlorid**. Die Reaktion ist vom Typ her eine **Substitution**.

Im UV-Licht dissoziieren einige Chlormoleküle in Chloratome, die als Radikale sehr reaktiv sind. Ein Chlorradikal greift das Kohlenwasserstoffmolekül an, entzieht ihm ein H-Atom und bildet stabilen Chlorwasserstoff (HCl) sowie ein Alkylradikal. Dieses kann nun mit einem Chlormolekül reagieren, ein Chloratom binden und das zweite freisetzen. Man erkennt, daß ein einmal gebildetes Cl-Radikal die Bildung vieler Alkylchloride bewirken kann. Das Cl-Radikal wird stets regeneriert, die Kette pflanzt sich fort. Mögliche Kettenabbrüche sind die Reaktionen von zwei Radikalen miteinander. Anders liegt der Fall bei der **radikalischen Bromierung** von Alkanen. Hier ist der erste Kettenfortpflanzungsschritt meist stark endergon, da die gebildete H-Br-Bindung schwächer als die gelöste C-H-Bindung ist. Eine **radikalische Iodierung** ist energetisch so ungünstig, daß es sie praktisch nicht gibt. Iod kann deshalb als Radikalfänger auftreten, was zum Kettenabbruch

führt. Iod-Atome können nur noch rekombinieren. $Cl + I_2 \rightarrow Cl-I + I$ $I + I_2$

Unpolare Lösungsmittel: Methylenchlorid (CH_2Cl_2); Chloroform ($CHCl_3$); Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4)

Oxidation der Alkane: $2C_nH_{2n+2} + (3n+1)O_2 \rightarrow 2nCO_2 + (2n+2)H_2O$

Autooxidation: $R-H + O_2 \rightarrow R-O-O-H \rightarrow R-O\cdot + \cdot OH$
Hydroperoxid Radikale

Alkene:

Alkan, jedoch mit einer oder mehreren zusätzlich eingebauten Doppelbindungen. Die Endung **-en** zeigt die Doppelbindung an. Alkene haben die allgemeine Zustandsformel C_nH_{2n} . Die Einführung einer Doppelbindung hat den gleichen Effekt auf die Summenformel wie eine Ringbildung bei einer Alkylkette.

P-Bindung: in einer Doppelbindung; weniger stabil als die σ -Bindung; und auch kürzer; bei dieser Bindung ist die Rotation um die Bindungsachse stark eingeschränkt. C=C-Bindungslänge: 133 pm; hier sind die Elektronen nicht entlang der Verbindungsachse zwischen den beiden miteinander verknüpften Atomen lokalisiert, sondern ober- und unterhalb der Ebene. Ein Kohlenwasserstoff mit einer π -Bindung enthält zwei H-Atome weniger als ein Molekül, in dem alle Atome sp^3 -hybridisiert sind. Da weniger H-Atome vorhanden sind als in einem offenkettigen Alkan mit der gleichen Anzahl an C-Atomen, bezeichnet man das Alken als **ungesättigt**. Eine π -Bindung wird immer von einer σ -Bindung begleitet. Daher nennt man die Bindung zwischen den beiden C-Atomen auch Doppelbindung. Alkene haben die allgemeine Zusammensetzung C_nH_{2n} . Der Überlappungsgrad der Hybridorbitale ist bei den σ -Orbitalen höher als bei den π -Orbitalen, und auch die erhaltene Stabilisierungsenergie ist bei der σ -Bindung normalerweise größer als bei der π -Bindung.

sp^2 -Hybridisierung: ein s-Orbital mischt sich nur mit zwei p-Orbitalen \rightarrow es entstehen drei äquivalente sp^2 -Orbitale. Wie auch bei den sp^3 -orbitalen sind auch diese so angeordnet, daß sie einen möglichst großen Abstand zueinander einnehmen. Dies wird am besten erreicht, wenn die drei hybridisierten Orbitale in einer Ebene liegen und in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (120°) zeigen und das einzelne p-Orbital senkrecht auf dieser Ebene steht. Eine C-C-Bindung kann sich jetzt durch die Überlappung von zwei sp^2 -Orbitalen zweier benachbarter C-Atome bilden. Dabei können die verbleibenden p-Orbitale der zwei C-Atome miteinander wechselwirken $\rightarrow \pi$ -Bindung. Das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom hat aufgrund seines stärkeren s-Charakters eine höhere Elektronendichte in Kernnähe. Daher sind die Elektronen hier fester an den Kern gebunden als in einem sp^3 -hybridisiertem Atom. Bei der Knüpfung einer Bindung verhält sich ein sp^2 -Atom elektronegativer als ein sp^3 -Atom. sp^2 -hybridisierte C-Atome sind elektronegativer als sp^3 -hybridisierte C-Atome. Alkylgruppen sind leichter polarisierbar als H-Atome, daher können sie den Elektronenbedarf eines sp^2 -hybridisierten C-Atoms an einer π -Bindung besser absättigen. Der Ersatz eines H-Atoms durch eine Alkylgruppe an der Doppelbindung stabilisiert das Alken. Durch H

Alkene: Alkene oder **Olefine** sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die eine C=C Doppelbindung enthalten. Die allgemeine Summenformel lautet C_nH_{2n} . Für die Reaktivität der Alkene ist die π -Bindung der C=C Doppelbindung verantwortlich. Die bevorzugte Reaktion ist die Addition, d.h. ein symmetrisches (X-X) oder ein unsymmetrisches Reagenz (X-Y) lagert sich unter Aufhebung der π -Bindung an die C-Atome der Doppelbindung an und überführt die ungesättigte in eine gesättigte Verbindung. $C=C + X-X \rightarrow C-C$ Von der Energiebilanz her werden eine σ -Bindung und eine π -Bindung gespalten, hingegen zwei σ -Bindungen neu gebildet, wodurch $X-X$ sich in der Regel ein Energiegewinn ergibt. **Elektrophil:** benennt man ein Teilchen, welches Elektronen sucht (z.B. das Proton, das Bromkation oder Aluminiumtrichlorid ($AlCl_3$)...)

Verbrennung von Alkenen: $C_nH_{2n} + (3n/2) O_2 \rightarrow n CO_2 + n H_2O + \Delta H^\circ$

Die Verbrennungswärme des cis-Isomers ist größer als die des trans-Isomers.

Stabilität: trans-2-Buten > cis-2-Buten > 1-Buten

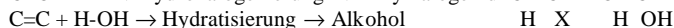
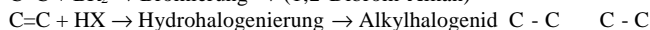
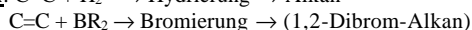
Hydrierung: Reaktion mit H_2 ; z.B. Alken + $H_2 \rightarrow$ Alkan Für diese Reaktion ist ein Katalysator (Platin) nötig. \rightarrow katalytische Hydrierung Durch diese Reaktion kann man feststellen, ob der Wasserstoffmangel auf einer Doppelbindung oder auf Ringschluß zurückzuführen ist.

Hyperkonjugation: Stabilisierender Effekt einer Alkylgruppe auf benachbarte π -Bindungen. (Beispiel 1-Propen) Die Rotation um die σ -Bindung zwischen C2 und C3 ist nicht behindert. Daher kann die Methylgruppe eine Konformation einnehmen, in der ein σ -Orbital der C-H-Bindung so ausgerichtet ist, daß sie mit dem p-Orbital an C2 coplanar ist und überlappen kann. Diese Wechselwirkung zwischen dem σ -Orbital eines Alkylsubstituenten und dem p-Orbital eines C-Atoms bezeichnet man als Hyperkonjugation. Dabei wird formal ein Proton von der Alkylgruppe abgespalten. Es entsteht eine Doppelbindung zwischen dem C-Atom der Alkylgruppe und dem der Doppelbindung. Die Elektronen der ursprünglichen Doppelbindung werden auf das andere C-Atom der Doppelbindung übertragen, so daß dieses formal eine negative Ladung trägt. Die Delokalisierung der 4 Elektronen über die 3 C-Atome stabilisiert das Molekül. Je mehr Alkylgruppen an der Doppelbindung vorhanden sind, desto mehr Atome können hyperkonjugieren und um so stabiler ist die Doppelbindung.

Additionsreaktion: zwei einfache Moleküle verbinden sich zu einem Produkt höherer molarer Masse



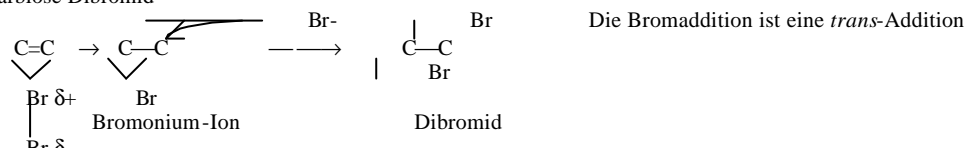
Additionsreaktionen von Alkenen: $C=C + H_2 \rightarrow$ Hydrierung \rightarrow Alkan



Die Hydratisierung läuft nicht freiwillig ab, da die Acidität des Wassers nicht ausreicht, um ein Alken zu protonieren. Fügt man jedoch etwas starke Säure hinzu, so protoniert diese einige Alkene. Das gebildete Carbenium-Ion wird vom Nukleophil Wasser angegriffen und bildet einen protonierten Alkohol, der im letzten Schritt sein Proton verliert. Durch die Form der π -Orbitale und die vergleichsweise schwächere Überlappung, können sich die Orbitale mit dem bindenden Elektronenpaar bei Annäherung eines elektronensuchenden Reaktionspartners diesem zuwenden und eine lockere Bindung ausbilden (π -Komplex). Das ursprüngliche π -Orbital des Alkens ist dann zum Reagenz hin deformiert.

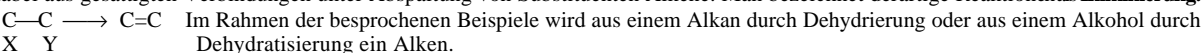
Addition von Chlorwasserstoff: Ein π -Komplex zwischen einem Alken und einem Proton, das z.B. aus Chlorwasserstoff (HCl) stammt, ordnet sich leicht so um, daß das Proton kovalent an eines der beiden C-Atome gebunden wird und das andere C-Atom die Elektronenlücke und die positive Ladung trägt. Ein Teilchen mit positiv geladenem C-Atom heißt **Carbenium-Ion**. Das protonierte Alken ist auf dieser Stufe nun einerseits ein Elektrophil und lagert sich an ein Elektronenpaar des Chlorid-Ions an. Es entsteht das stabile Additionsprodukt. Den letzten Schritt kann man auch umgekehrt sehen. Das Chlorid greift mit einem freien Elektronenpaar das positiv geladene C-Atom an. Das Reagenz Cl^- ist ein Nukleophil. Die Bezeichnung Elektrophil und Nukleophil kennzeichnen eine Polarität, die auftritt, wenn an einer Reaktion Ionen oder Dipolmoleküle beteiligt sind. Nukleophil und Elektrophil verknüpfen sich durch eine σ -Bindung, deren Elektronenpaar das Nukleophil mitbringt.

Addition von Brom: Brom reagiert in einem inerten Lösungsmittel (z.B. CCl_4) mit Alkenen sehr schnell zu 1,2-Dibromalkanen (=Dibromid). Diese Reaktion dient zum analytischen Nachweis von Alkenen, denn die rotbraune Bromlösung entfärbt sich in Gegenwart von Alkenen. Unter der Einwirkung der π -Elektronen des Alkens wird das Brom-Molekül polarisiert (π -Komplex) und heterolytisch gespalten. Das Br^+ bildet mit den C-Atomen einen Dreiring, der als **Bromonium-Ion** bezeichnet wird. Br^- greift diesen Dreiring von der Rückseite her an einem der C-Atome nucleophil an und verdrängt das Br^+ mit seinem Elektronenpaar von diesem C-Atom. Es entsteht das farblose Dibromid

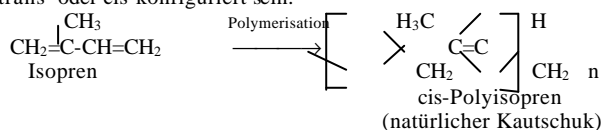


π -Komplex

Bildung von Alkenen durch Eliminierung: Die vorangehenden Additions-Reaktionen lassen sich im Prinzip alle umkehren. Man erhält dabei aus gesättigten Verbindungen unter Abspaltung von Substituenten Alkene. Man bezeichnet derartige Reaktionen als **Eliminierung**.



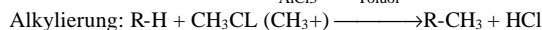
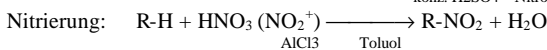
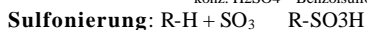
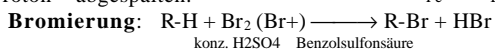
Diene und Polyene: Verbindungen mit zwei Doppelbindungen heißen Alkadiene oder auch kurz **Diene**. Vor den Stammnamen gesetzte Ziffern geben die Lage der Doppelbindungen an. Verbindungen wie das 1,3-Butadien enthalten Doppelbindungen, die mit Einfachbindungen alternieren. Man spricht von **konjugierten Doppelbindungen**. Sind hingegen Doppelbindungen durch mehrere Einfachbindungen voneinander getrennt, bezeichnet man sie als **isolierte Doppelbindungen**. Ein Beispiel dafür ist das 1,4-Pentadien. Bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen wird auch zwischen den sp^2 -C-Atomen, die nur einfach verbunden sind, eine zusätzliche Bindung wirksam, so daß die π -Elektronen der Molekülorbitale im Prinzip über alle vier C-Atome delokalisiert sind. Solche Systeme sind energieärmer als solche mit zwei isolierten Doppelbindungen. Diese Besonderheit konjugierter Diene drückt sich z.B. darin aus, daß Brom sich nicht nur an eine der beiden Doppelbindungen addiert (1,2-Addition, kinetische Kontrolle), sondern auch ein 1,4-Additionsprodukt entsteht (thermodynamische Kontrolle). Die 1,4-Addition findet auch beim Aufbau des Polyisoprens aus Isopren (=2-Methyl-1,3-butadien) statt. Bei der **Polymerisation** werden die 1,4-Enden der Bausteine verknüpft. Die verbleibende Doppelbindung kann *trans*- oder *cis*-konfiguriert sein.



Aromate: Organische Verbindungen werden in zwei große Klassen unterteilt, in **aliphatische** (fettartige) und **aromatische** (wohlriechende) Verbindungen.

Molekülbau und Mesomerie des Benzols: Alle sechs C-Atome des Benzols sind sp^2 -hybridisiert und liegen in einer Ebene. Die sechs einfach besetzten p -Orbitale dieser C-Atome stehen senkrecht zu dieser Ebene, überlappen und bilden π -Molekülorbitale, die mit insgesamt sechs Elektronen besetzt sind und zu einer völlig gleichmäßigen Elektronenverteilung oberhalb und unterhalb des Sechsrings führen. Die in einem Ring delokalisierten π -Elektronen führen nach der **Hückel-Regel** immer dann zu einem energiearmen Molekül mit aromatischen Eigenschaften, wenn sich $(4n+2)\pi$ -Elektronen auf alle Ringatome verteilen können. Im Fall des Benzols ($n=1$) sind dies sechs π -Elektronen. Als Folge der Delokalisierung der π -Elektronen gibt es im Benzol keine Doppel- und Einfachbindungen mehr. Der Sechsring ist symmetrisch und alle C-C-Bindungen sind gleich lang (0,139 nm). Man erfaßt die Besonderheit des Benzols, indem man zwei Formeln aufschreibt, die sich lediglich in der Verteilung der Doppelbindungen unterscheiden. Die tatsächliche Elektronenverteilung liegt zwischen dem, was die Formel ausdrückt. Die wird durch einen Pfeil markiert, der auf beiden Seiten eine Spitze hat. Man hat für Systeme mit delokalisierten π -Elektronen den Begriff **Mesomerie** bzw. **Resonanz** geprägt und bezeichnet die Formeln, die dies ausdrücken sollen, als mesomere Grenzformeln. Zur Mesomerie befähigte Systeme sind aufgrund von Besonderheiten ihrer Molekülorbitale energieärmer als Verbindungen, bei denen dies nicht möglich ist. Eine aromatische Ringstruktur kann auch durch Bildung von Kationen und Anionen gebildet werden. (z.B. Cyclopropenyl-Kation oder Cyclopentadienyl-Anion)

Reaktionen des Benzols: Die typische Reaktion der Aromaten ist die Substitution. Ein H-Atom wird durch ein anderes Atom oder einen Rest ersetzt. Der aromatische Charakter des Rings bleibt erhalten. Das angreifende Reagenz ist ein Elektrophil, aus dem Aromaten wird ein Proton abgespalten.



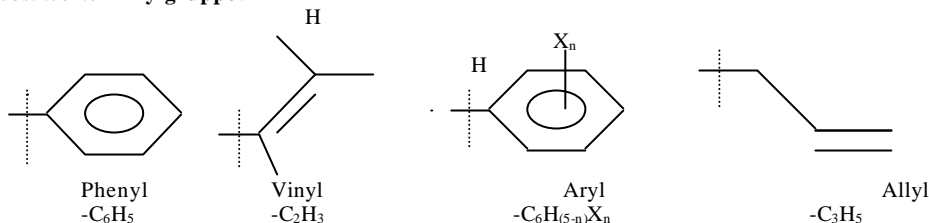
Befindet sich bereits ein Substituent am Benzolring, so gibt es für einen zweiten drei verschiedene Positionen, die als **ortho** (o), **meta** (m) und **para** (p) bezeichnet werden. Bei mehr als zwei Substituenten werden die C-Atome von 1-6 durchnummeriert und Zahlen vor die Substituenten gesetzt. Wird der Benzolring selbst als Substituent aufgefaßt, bezeichnet man die C_6H_5 -Einheit als **Phenyl** bzw. aromatische Reste allgemein als **Arylreste**. Geht man vom gemischten Kohlenwasserstoff Toluol aus, kann dieses einen **Arylrest** bilden (Substitution am Ring) oder einen **Alkylrest** (Substitution am aliphatischen CH_3). Letzterer trägt den Namen **Benzyl**.

Arene:

Derivate des Benzols, bei denen Wasserstoffatome durch andere Gruppen oder Ringe ersetzt sind.

Funktionelle Gruppen:

Wenn ein Benzolring als Substituent an ein Kohlenstoffatom bindet, nennt man das C_6H_5 -Fragment **Phenylgruppe**, und wenn ein **Aren** vorliegt, eine **Arylgruppe**. Ein **Alkensubstituent** wird als **Vinylgruppe** bezeichnet, wenn er über ein an der Doppelbindung beteiligtes Kohlenstoffatom verknüpft ist. Bindet eine **C_3 -Alkenylgruppe** über das zur Doppelbindung benachbarte Atom, nennt man diesen Substituenten **Allylgruppe**.



Alkin: Kohlenstoffverbindung wie das Alkan, jedoch mit einer oder mehreren Dreifachbindungen. Die Endung **-in** zeigt eine Dreifachbindung an.

sp -Hybridisierung: 1 s -Orbital vermischt sich mit 2 p -Orbitalen, so daß 2 Hybridorbitale entstehen.

C_2H_2 = Ethin/Acetylen $H-C\equiv C-H$ (1 σ + 2 Π -Bindungen)

Die Bindungslänge der $C\equiv C$ -Dreifachbindung beträgt 120 pm.

Die allgemeine Zustandsformel lautet C_nH_{2n-2}

Allene: besitzen auch sp -hybridisierte Atome, aber statt einer 3-fach-Bindung findet man 2 Doppelbindungen $C=C=C$

Resonanzstrukturen: unterscheiden sich nur in der Lage von Elektronen, also bleiben die Atome an der gleichen Stelle (Verschiebung von Doppelbindungen)

Verbindungen mit Heteroatomen:

Dissoziation und Radikalbildung: Höhere Substitution an C-Atomen stabilisiert Radikale. Deshalb wirken tertiäre C-Atome stabiler als sekundäre... Im Gegensatz dazu erhöht sich mit zunehmender Substitution die Stärke der C-O-Bindung im Alkohol. Aus diesem Grund dissoziiert das H-Atom ab und nicht die Hydroxygruppe. Um die Reihenfolge der Radikalstabilität zu verstehen, betrachten wir die Struktur eines Kohlenstoff-Radikals. Im Methyl-Radikal liegen 3 zueinander äquivalente C-H-Bindungen und ein nicht dazu äquivalentes p -Orbital mit einem einzelnen Elektron vor. Das C-Radikal hat also in dieser Konfiguration nur 7 Valenzelektronen. Da Radikale ein Elektron zu einer voll besetzten Valenzschale fehlt, haben sie einen Elektronenmangel und sind hochreaktiv. Ein Radikal hat ein ungepaartes Elektron. Da die Elektronendichte in einem s -Orbital in der Nähe des Kerns höher ist als in einem p -Orbital, ist die Anordnung mit der niedrigsten Energie im Methyl-Radikal diejenige, bei der so viele Elektronen wie möglich in Hybridorbitalen (mit s -Charakter) eingebaut werden. Dies wird erreicht, wenn das einzelne Elektron in dem p -Orbital bleibt, während die 3 Hybridorbitale jeweils doppelt besetzt werden. Das Methyl-Radikal ist daher sp^2 -hybridisiert, es hat 3 σ -C-H-Bindungen und ein einfach besetztes p -Orbital. Bei der Bildung eines Methyl-Radikals durch die homolytische Spaltung einer CH_3 -X-Bindung ändert sich daher die Geometrie am C von tetraedisch nach trigonal-planar, wobei gleichzeitig eine Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2 stattfindet.

Wird eines der Wasserstoffatome des Methyl-Radikals durch eine Methylgruppe ersetzt, erhält man das Ethylradikal. Eine Alkylgruppe ist stärker polarisierbar als ein Wasserstoffatom und kann den großen Elektronenbedarf des sp^2 -hybridisierten Radikalzentrums, an dem ein Elektronenmangel herrscht, besser abdecken. Außerdem kann das Ethylradikal durch **Hyperkonjugation** stabilisiert werden, wenn eine der C-H-Bindungen der CH_3 -Gruppe und des einfach besetzten p -Orbitals coplanar sind. Ein doppelt besetztes σ -Orbital der CH_3 -Gruppe kann mit dem einfach besetzten p -Orbital überlappen. Die Elektronen können dann über die C-Atome und das H-Atom delokalisiert werden. Trennt man formal ein H-Radikal ab, entsteht eine Doppelbindung zwischen den beiden C-Atomen. Durch diese Delokalisierung wird das Radikal stabilisiert. Diese hyperkonjugative Wirkung tritt bei allen primären Radikalen auf.

Ähnliche Effekte gelten auch für Ionen (Carbo-Kationen). Außerdem kann das leere p -Orbital mit benachbarten Doppelbindungen reagieren, wobei die Doppelbindung delokalisiert wird und das Ion stabilisiert.

Amine: Derivate von Ammoniak, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt wird.

Die Valenzschale des Stickstoffatoms enthält 5 Elektronen. Durch Mischen der $2s$ - und $2p$ -Orbitale lassen sich 4 sp^3 -hybridisierte Orbitale konstruieren. In einem neutralen Stickstoffatom müssen jedoch 5 Elektronen in diese Hybridorbitale eingebaut werden, so daß eines der Hybridorbitale doppelt besetzt wird. Man bezeichnet die Elektronen als einsames Elektronenpaar, weil sie nur einem Atom zugeordnet sind und nicht an einer kovalenten Bindung mitwirken. Die Tetraedergeometrie des Methans bleibt beim Ammoniak annähernd erhalten, allerdings beansprucht das einsame Elektronenpaar mehr Raum als ein Wasserstoffatom. Da bei Ammoniak und bei verwandten Verbindungen nur drei Gruppen an das Stickstoffatom gebunden sind, bezeichnet man diese räumliche Anordnung nicht als tetraedisch, sondern als **pyramidal**.

Haber-Bosch-Verfahren: Großtechnisches Verfahren zur Ammoniak-Synthese: Synthese aus Stickstoff und Wasserstoff bei hohen Drücken (ca. 20000 kPa) und Temperaturen um $500^\circ C$ in Gegenwart eines Katalysators.. Die Reaktion ist so exotherm, daß nach dem Start keine weitere Heizung erforderlich ist. NH_3 ist sowohl eine Brönstedtsäure (H-Atom), als auch eine Lewisbase (Elektronenpaar).

Aminogruppe: NH_2 -Gruppe

Primäre Amine: nur ein Kohlenstoffsubstituent ist an das Stickstoffatom gebunden

Sekundäre Amine: 2 Wasserstoffatome werden im Ammoniak durch Alkylgruppen ersetzt

Tertiäre Amine: Alle 3 Wasserstoffatome werden durch Alkylgruppen ersetzt

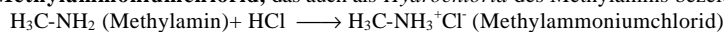
Quartäre Ammonium-Ionen: 4 Alkylgruppen werden an das Stickstoffatom gebunden. Dazu müssen beide Elektronen des einsamen Elektronenpaares für die kovalente Bindung benutzt werden. Infolgedessen ist das Stickstoffatom positiv geladen. Durch das einsame Elektronenpaar und die stärkere Elektronegativität kommt es bei Aminen zur Bildung eines Dipolmomentes, Amine sind polar \rightarrow Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen \rightarrow höherer Siede- und Schmelzpunkt.

Amine: Im gewinkelt gebauten Ammoniak bilden die H-Atome die Basis einer Pyramide, in deren Spitze das N-Atom mit seinem freien Elektronenpaar steht. Ersetzt man die H-Atome nacheinander durch organische Reste, kommt man über die primären, zu den sekundären und tertiären Aminen. NH_3 (Ammoniak) $R-NH_2$ (primäres Amin) R_2NH (sekundäres Amin) R_3N (tertiäres Amin)

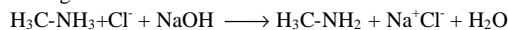
Basizität: Amine sind wie das Ammoniak Basen und lagern ein Proton an das freie Elektronenpaar an. $R-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R-NH_3^+ + OH^-$

Durch einfach Alkylsubstitution verstärkt sich die Basizität desamins gegenüber Ammoniak. Der Methylrest z.B. erhöht die Elektronendichte am N-Atom, während ein Arylrest sie deutlich absenkt. *Anilin* ist eine vergleichsweise schwache Base. Grundsätzlich kann man statt der Basizität desamins auch die Acidität der konjugierten Säure, des *Ammonium-Ions*, betrachten. $\text{R-NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R-NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$

Salzbildung: Neutralisiert man ein Amin z.B. Methylamin mit Salzsäure und verdampft das Wasser, dann enthält der Rückstand das Salz **Methylammoniumchlorid**, das auch *Hydrochlorid* des Methylamins bezeichnet wird.



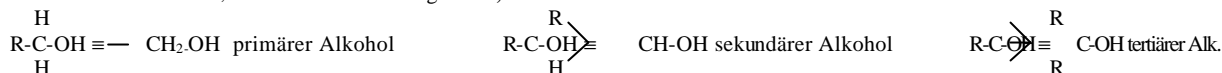
Durch starke Basen läßt sich aus dem Hydrochlorid das Amin wieder freisetzen. Die Salzbildung gilt für primäre, sekundäre und tertiäre Amine gleichermaßen.



Alkohole und Phenole:

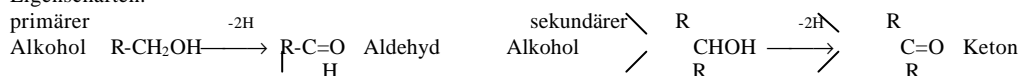
Ersetzt man in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff ein H-Atom durch eine OH-Gruppe, so erhält man einen Alkohol, ausgehend von einem aromatischen Kohlenwasserstoff kommt man zu einem Phenol.

Primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole: Am Beispiel der Konstitutionsisomere des Butanols ist der Unterschied zu erkennen. Beim n-Butanol steht die Hydroxygruppe an einem sp³-C-Atom, das nur eine Atombindung zu einem weiteren C-Atom besitzt. Man spricht von einem **primären Alkohol**. Im sek.-Butanol gehen vom OH-tragenden sp³-C-Atom jedoch zwei Atombindungen zu anderen C-Atomen aus, **sekundärer Alkohol**, beim tert.-Butanol sogar drei, **tertiärer Alkohol**



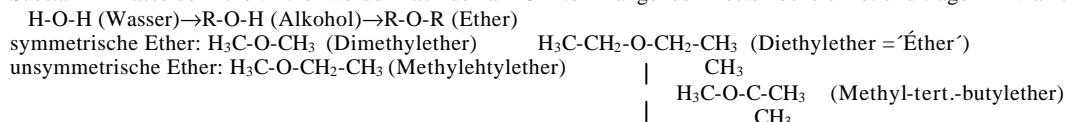
Eigenschaften der Alkohole: Die niederen Alkohole, bis zu 10 C-Atomen, sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten, die eine geringere Dichte als Wasser aufweisen. Vergleicht man die Siedepunkte von Methanol bzw. Ethanol mit dem eines Kohlenwasserstoffs vergleichbarer Molmasse, dann ergeben sich erhebliche Abweichungen. Methanol siedet 154° höher als Ethan. Die Unterschiede erklären sich aus der Tatsache, daß Alkohol- bzw. Phenolmoleküle untereinander Wasserstoffbrücken bilden und sich dadurch zu höhermolekularen Assoziaten zusammenlagern, so wie es vom Wasser bekannt ist. Will man Alkohol verdampfen, so ist mehr Energie erforderlich als bei einem Kohlenwasserstoff vergleichbarer Molmasse, dessen Moleküle lediglich durch schwache van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die allgemeine Summenformel für Alkohole lautet **C_nH_{2n}+2O**. Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht nur zwischen Alkohol- und Phenolmolekülen möglich, sondern auch von diesen zu Wassermolekülen. Beim Methanol, Ethanol und den Propanolen bestimmt die hydrophile OH-Gruppe das Lösungsverhalten der Moleküle, man findet vollständige Mischbarkeit mit Wasser. Bei längerer C-Atomkette gewinnt der lipophile Kohlenwasserstoffrest zunehmend an Gewicht, das Lösungsverhalten der Moleküle ändert sich. n-Butanol löst sich nur noch etwas in Wasser und bildet zwei Phasen. Der **amphotere** Charakter des Wassers gilt im Prinzip auch für Alkohole. In Gegenwart starker Säuren lagert sich ein Proton an eines der freien Elektronenpaare an. Es entsteht ein **Oxonium-Ion**, der Alkohol hat als Base reagiert. Umgekehrt ist die Abspaltung eines Protons aus der Hydroxygruppe möglich. Die Acidität von Methanol ist jedoch schwächer als die von Wasser, d.h. in wäßriger Lösung erhält man kein Alkoholat-Ion, sondern immer nur OH- Ionen.

Oxidation von Alkoholen: Primäre und sekundäre Alkohole können mit geeigneten Oxidationsmitteln zu Aldehyden bzw. Ketonen oxidiert werden. Durch diese Reaktion wird die ursprüngliche funktionelle Gruppe verändert, die entstehenden Verbindungen haben gänzlich andere Eigenschaften.



Mehrwertige Alkohole und Phenole: In einer Kohlenwasserstoffkette kann im Prinzip jedes C-Atom eine Hydroxygruppe tragen. Vom Ethan ausgehend kommt man über das Ethanol zum Ethylenglykol (1,2-Ethandiol), vom Propan über isomere Propanole und Propandiole zum Glycerin (1,2,3-Propantriol). Bei längeren C-Ketten entstehen Polyole, die wie alle Verbindungen dieser Reihe durch die Häufung hydrophiler Gruppen gut wasserlöslich sind. Die Zahl der OH-Gruppen im Molekül wird auch als **Wertigkeit** des Alkohols bezeichnet. Glykol ist der einfachste zweiwertige, Glycerin der einfachste dreiwertige Alkohol.

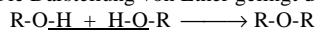
Ether: Durch aufeinanderfolgende Substitution der H-Atome des Wassers mit organischen Resten kommt man über die Alkohole zur Substanzklasse der Ether. Ether werden nach dem am O-Atom hängenden Resten bezeichnet und tragen Trivialnamen.



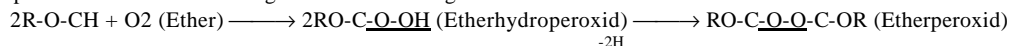
Ether sind weniger hydrophil als Alkohole und mischen sich vielfach nicht mit Wasser (Ausnahme: Tetrahydrofuran und Dioxan). Da sie keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, liegen ihre Siedepunkte unter denen isomerer Alkohole und entsprechen denen von Alkanen mit ähnlicher Molmasse.

Reaktionen: In Gegenwart starker Säuren lagert sich ein Proton an das negativ polarisierte O-Atom an. Das gebildete **Oxonium-Ion** ist eine starke Säure, Ether selbst sind schwache Basen. $\text{R-O-R} + \text{H}^+ \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R-O-R} \end{array} \text{ (Oxonium-Ion)}$

Die Darstellung von Ether gelingt durch Abspaltung von Wasser aus zwei Molekülen Alkohol unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure.



Ether bilden unter Einwirkung von **Luftsauerstoff und Licht Peroxide**, die unerwünschte Reaktionen einleiten können und in fester Form explosiv sind. Zur Vermeidung der Peroxidbildung werden Ether in braunen Flaschen aufbewahrt und mit Antioxidantien versetzt.



Thioalkohole:

Ersetzt man im Schwefelwasserstoff die H-Atome durch organische Reste, erhält man **Thioalkohole** bzw. **Thioether**.

$\text{H-S-H} \rightleftharpoons \text{R-S-H}$ (Thioalkohol) $\longrightarrow \text{R-S-R}$ (Thioether) Konkrete Beispiele sind Ethanthiol $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-SH}$ und Dimethylsulfid $\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$. Die S-H-Bindung ist wesentlich schwächer als die O-H-Bindung der Alkohole und außerdem nur schwach polarisiert. Thioalkohole bilden untereinander nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen aus und sieden deshalb deutlich niedriger als vergleichbare Alkohole.

Reaktionen: Ein wesentlicher Unterschied zwischen Thioalkoholen und Alkoholen liegt im Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln. Bei den Alkoholen wird unter dem Einfluß der OH-Gruppe eine CH-Bindung gespalten und das Kohlenstoffatom oxidiert. Bei den Thioalkoholen reagiert zuerst die SH-Bindung. Der Schwefel wird oxidiert. Oxidationsmittel (z.B. Iod) spalten die SH-Bindung und überführen zwei Moleküle des Thioalkohols in ein **Disulfid**. 2RS-H (Thioalkohol) $\longrightarrow \text{RS-SR}$ (Disulfid)

Nucleophile: Man bezeichnet elektronenreiche Reagentien als Nucleophile, da sie eine Affinität zu Zentren mit positiven Ladungen haben. Lewis-Basen (Elektronenpaardonatoren). Negativ geladen oder mit einem einsamen Elektronenpaar.

Elektrophile: besitzen einen Elektronenmangel. Sie wechselwirken partiell negativ geladenen Enden eines Dipols... Lewis-Säuren (Elektronenpaarakzeptoren)

Homolytische Spaltung: bei der Trennung einer kovalenten Bindung werden die Bindungselektronen gleichmäßig auf beide Atome verteilt.
Heterolytische Spaltung: hier erhält einer der beiden Reaktionspartner beide Elektronen. Die heterolytische Spaltung erfordert, falls nicht andere Faktoren eine Rolle spielen, z.B. wenn polare Lösungsmittel verwendet werden, die die entstehenden Ionen stabilisieren sollen, mehr Energie, als die homolytische Spaltung. Bei der heterolytischen Spaltung ist die Spaltung energetisch günstiger, bei der die Elektronen auf das elektronegativer Atom gelagert werden.

Imine: Doppelbindung am Stickstoff durch sp^2 -hybridisierten Stickstoff; dabei bleibt ein p-Orbital unhybridisiert

Verbindungen mit sp -hybridisiertem Stickstoff: Eine Verbindung mit einem sp -hybridisiertem Stickstoffatom, das über eine Dreifachbindung mit einem Kohlenstoffatom verknüpft ist, bezeichnet man als **Nitril**. Seine funktionelle Gruppe ist die $C\equiv N$ -Gruppe, die **Cyanogruppe**, die sich vom **Cyanid-Ion** CN^- ableitet, dem Anion der Blausäure HCN.

Oxidationsstufe: die formale Ladung eines Atoms, die dieses haben würde, wenn alle seine Bindungselektronen dem jeweils stärker elektronegativen Atom zugeordnet würden. 1) Mit jeder einzelnen Bindung an ein weniger elektronegatives Atom ändert sich die Oxidationsstufe um -1 , 2) jede einzelne Bindung an ein elektronegativeres Atom erhöht die Oxidationsstufe um $+1$, 3) eine Bindung an ein gleiches Atom beeinflusst die Oxidationsstufe nicht.

Alkohole: ROH

Thiole: RSH

Phosphane: RPH₂

Carbo-Kationen (Carbenium-Ionen): Positiv geladene Alkylgruppen

Diese entstehen z.B. bei der Protonierung und anschließenden Dehydratisierung von Alkoholen. Dabei gehen dem C-Atom zwei Elektronen verloren. Da das Kohlenstoffatom 2 Elektronen zu wenig hat, kommt es zu einer Umhybridisierung von sp^3 zu sp^2 , das Kation wird planar. Ein p-Orbital bleibt leer und ist sehr reaktiv. Die Kationen stabilisieren sich durch Hyperkonjugation. Je mehr σ -Orbitale zur Verfügung stehen, desto stabiler ist es. Stabilität: t-Butyl-Kation > Ethyl-Kation > Methyl-Kation

Lucas-Reagens: Mischung aus Brönsted- und Lewis-Säure (konz. HCl mit Zinkchlorid z.B.)

Dieses Reagenz provoziert eine heterolytische Spaltung bei Alkoholen, es entstehen Halogenalkane, welche unpolar sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von tertiären zu primären Alkoholen ab. So lassen sich primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole unterscheiden. Tertiäre Alkohole: sofortige Reaktion Sekundäre Alkohole: langsam Primäre Alkohole: reagieren kaum oder gar nicht. Bei der Reaktion mit dem Lucas-Reagens handelt es sich um eine **säurekatalysierte Dehydratisierung**. Zunächst kommt es zu einer Protonierung des O-Atoms, worauf eine Dehydratisierung mit Carbokationbildung kommt. Letztlich kommt es zu einer Anlagerung des Halogens. Das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Alkohole ist auf die Stabilitäten des entstehenden Kations zurückzuführen. Dieses ist im tertiären Alkohol am stabilsten. Folglich beschleunigt sich die Reaktion.

Ether: Ersetzt man bei einem Alkohol das Proton der Hydroxygruppe durch eine Alkylgruppe, erhält man einen Ether. R-O-R'. Die O-R-Gruppe

wird als **Alkoxy-Gruppe** bezeichnet. Ether besitzen zwar eine polare C-O-Gruppe, da aber keine Hydroxygruppen bestehen wird auch keine WBB gebildet. Ether sind normalerweise wenig reaktiv, weshalb sie auch als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Die Ether werden nach den am Sauerstoff gebundenen Gruppen benannt. Dimethylether. Ethylmethylether...

Carbonylverbindungen: Spaltet man von einem Alkohol zwei Protonen ab, wobei das eine vom Kohlenstoffatom, das andere aber vom benachbarten Sauerstoff stammt, so bildet sich eine C=O Doppelbindung. Solche Einheiten bezeichnet man als **Carbonylgruppen**. Eine Verbindung mit einer Carbonylgruppe, bei der das Carbonylkohlenstoffatom mit einem Wasserstoffatom und einer Alkylgruppe gebunden ist, wird als **Aldehyd** bezeichnet; ist der Carbonylkohlenstoff dagegen an zwei Alkylgruppen gebunden, wird die Verbindung **Keton** genannt.

Oxidiert man einen primären Alkohol, so erhält man ein Aldehyd. Die Dehydrierung eines sekundären Alkohols führt zu einem Keton.

Bei der Benennung eines Aldehyds erhält die Stammverbindung die Endung **-al**. Der Aldehyd, der sich vom Methan ableitet, HCHO, heißt also Methanal (Formaldehyd), CH_3CHO entsprechend Ethanal (Acetaldehyd) und CH_3CH_2HO Propanal (Propionaldehyd). Ketone erhalten die Endung **-on** an den Namen der Stammverbindung. Demnach heißt das einfachste Keton, das zwei Methylgruppen am Carbonylkohlenstoffatom trägt, Propanon (Aceton). Das Kohlenstoffatom einer Carbonylgruppe ist nur an drei Atome gebunden; seine Bindungen sind trigonal ausgerichtet, es ist daher sp^2 -hybridisiert. Wie Imine zu Amininen können Carbonylverbindungen katalytisch zu Alkoholen hydriert (reduziert) werden. Durch die höhere Stabilität der C-O- π -Bindungen sind jedoch drastische Bedingungen erforderlich. Da das Sauerstoffatom elektronegativer ist als das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe ist diese polar. Das Kohlenstoffatom einer Carbonylgruppe wird deshalb leicht von Nucleophilen angegriffen, das Sauerstoffatom von Elektrophilen. Die positive Partiaalladung am Carbonylkohlenstoffatom kann aber durch Alkylsubstituenten teilweise kompensiert werden. Ketone sind daher weniger reaktiv als Aldehyde. Höher substituierte Carbonylverbindungen sind stabiler als weniger substituierte.

Carbonsäuren und ihre Derivate: Ersetzt man das Wasserstoffatom der Carbonylgruppe eines Aldehyds durch eine Hydroxygruppe, erhält man eine **Carbonsäure**. Die entstandene COOH-Gruppe bezeichnet man als **Carboxylgruppe**. Das Carbonylkohlenstoffatom einer Carbonsäure ist trigonal und daher sp^2 -hybridisiert. Die typische Reaktion der Carboxylgruppe ist die **Deprotonierung**. Diese wird dadurch erleichtert, daß das entstehende Anion durch verschiedene Resonanzstrukturen stabilisiert wird. So kann die Doppelbindung zwischen dem C-Atom und beiden O-Atomen delokalisiert werden. Die Deprotonierung erfolgt leichter als bei Alkoholen.

Einige Carbonsäuren

Trivialname	Formel	Acylrest
Ameisensäure	HCOOH	Formyl-
Essigsäure	CH_3COOH	Acetyl-
Propionsäure	CH_3CH_2COOH	Propionyl-
Buttersäure	$CH_3(CH_2)_2COOH$	Butyryl-
Benzoessäure	C_6H_5COOH	Benzoyl-

Nomenklatur: Die längste Kohlenstoffkette erhält die Endung **-säure**. Ameisensäure wird also auch als Methansäure, Essigsäure auch als Ethansäure bezeichnet. Höhere Carbonsäuren werden auch **Fettsäuren** genannt, da sie in Fetten vorkommen. Die einfachste Dicarbonsäure ist die Oxalsäure ($HOOC-COOH$), die beiden Carboxylgruppen sind direkt miteinander verbunden. Mit jeweils einer CH_2 -Gruppe mehr zwischen den Carboxylgruppen folgen Malonsäure ($HOOC-CH_2-COOH$), Bernsteinsäure ($HOOC-CH_2-CH_2-COOH$) und Glutarsäure ($HOOC-(CH_2)_3-COOH$).

Ersetzt man die Hydroxygruppe der Carboxylgruppe durch andere Gruppen mit Heteroatomen, erhält man Derivate der Carbonsäuren. Es entstehen **Ester**, **Amide**, **Anhydride**, **Säurehalogenide**, **Imide** und **Thioester**. Diese Derivate haben ein gemeinsames Strukturmerkmal, die Acylgruppe:



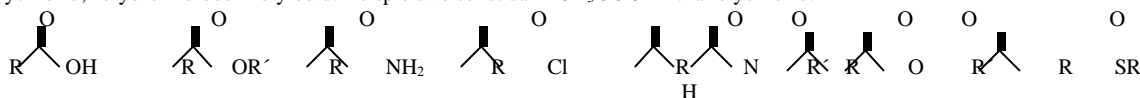
Je nach Alkylgruppe R am Carbonylkohlenstoff bezeichnet man diese Gruppe beispielsweise als Formyl- ($R=H$), Acetyl- ($R=CH_3$) oder Propionylgruppe ($R=CH_2CH_3$).

Ein **Ester** ist formal ein Alkylderivat der Säure. Ersetzt man beispielsweise formal das Proton der Hydroxygruppe von Essigsäure (Ethansäure) durch eine Methylgruppe, bezeichnet man den entstehenden Ester $\text{CH}_3\text{COOHCH}_3$ als Essigsäuremethylester.

Bei den **Amiden** leitet sich die Bezeichnung dagegen entweder von der Acylgruppe oder von dem IUPAC-Namen der Carbonsäure ab: Man ersetzt die Endung **-yl** der Acylgruppe durch die Endung **-amid** oder nach den IUPAC-Regeln **-säure** durch **-amid**. HCONH_2 ist also Formamid (Methanamid), CH_3CONH_2 Acetamid (Ethanamid), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ Propionamid (Propanamid) und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ Butyramid (Butanamid). Primäres A.: N der Carbonylgruppe ist nur mit einem Liganden verbunden.

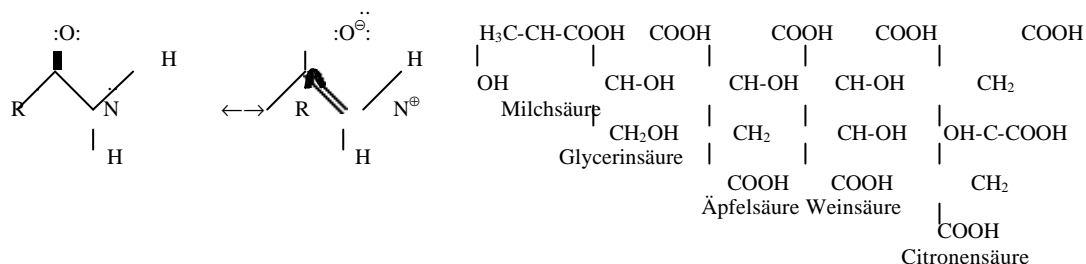
Die Benennung der **Säureanhydride** ist etwas einfacher. Die Anhydride entstehen durch die Wasserabspaltung von Säuren. Sie erhalten die Endung **-anhydrid**. Das Anhydrid, das aus zwei Molekülen Essigsäure (Ethansäure) entsteht, ist das Essigsäureanhydrid (Ethansäureanhydrid).

Die Säurehalogenide werden je nach Halogenatom als **-chloride**, **-bromide** oder **-iodide** bezeichnet. Dabei geht man bei der Benennung entweder von der Acylgruppe aus und hängt die entsprechende Endung an oder man setzt nach den IUPAC-Regeln die Endung **-säure** durch **-olychlorid**, **-olylbromid** oder **-olyljodid**. Beispielsweise ist dann CH_3COCl Ethanolychlorid.

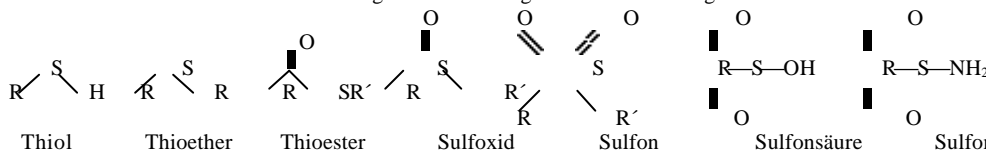


Carbonsäure Ester primäres Amid Carbonsäurechlorid Imid Carbonsäureanhydrid Thioester

In allen Carbonsäurederivaten hat der Carbonylkohlenstoff die gleiche Oxidationsstufe und stets drei Bindungen zu Heteroatomen. Für jedes dieser Derivate lassen sich wie bei den Carbonsäuren Resonanzstrukturen zeichnen. Erkennbar ist dabei, daß die Drehung der C-N-Bindung in diesem Beispiel durch den partiellen Doppelbindungscharakter erschwert wird.



Schwefelhaltige Verbindungen: Ist ein Schwefelatom an ein Kohlenstoffatom gebunden (analog zu dem Sauerstoffatom in einem Alkohol), erhält man ein **Thiol (Mercaptan)**. Wenn ein Schwefelatom an zwei Alkyl- oder Arylkohlenstoffatome gebunden ist (analog zum Sauerstoffatom in einem Ether), bezeichnet man diese Verbindung als **Thioether** oder **Dialkylsulfid**. Thioether können zu **Sulfoxiden** und **Sulfonen** oxidiert werden. Ein Thioester ist eine Verbindung, in der eine SR-Gruppe (Alkylthiogruppe) anstelle der OR-Gruppe in einem Ester vorliegt. Schwefel hat die Hauptquantenzahl 3 und einen größeren Atomradius als Sauerstoff. Zur Bildung der Hybridorbitale des Schwefels stehen folglich das $3s$ -Orbital und die $3p$ -Orbitale zur Verfügung. Diese Orbitale sind deutlich größer als die mit der Hauptquantenzahl 2. Der starke Größenunterschied der Orbitale bei der Überlappung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Schwefelatom führt dazu, daß die resultierende C-S-Bindung schwächer ist als die Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom. Außerdem ist ein Schwefelatom weniger elektronegativer als ein Sauerstoffatom und leichter polarisierbar. Schließlich stehen bei Schwefel, der in der dritten Reihe des Periodensystems steht, auch $3d$ -Orbitale zur Verfügung, so daß seine Valenzschale von mehr als 8 Elektronen besetzt werden kann. Schwefel geht daher häufig mehr als 4 Bindungen ein.



Heterocyclen und Aromaten mit Heteroatomen: Heteroaromaten: Aromatische Moleküle, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind, bezeichnet man als Heteroaromaten. Diese Verbindungen sind ähnlich stabil wie die Aromaten. Sie können Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder andere Heteroatome im Ring enthalten. Die Pyrimidin-Basen Uracil, Thymin und Cytosin gehören genauso dazu, wie auch die Purin-Basen Adenin und Guanin. Wichtig bei diesen Verbindungen ist, daß am Heteroatom ein einsames Elektronenpaar vorliegt, welches mit den p -Orbitalen der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung wechselwirken konjugativ kann. Es handelt sich deshalb um Hückel-Aromaten. Diese Strukturen entsprechen der des Cyclopentadienyl-Anions. Wie beim Pyridin kann es auch vorkommen, daß das einsame Elektronenpaar nicht an der Aromatizität beteiligt ist, es steht in der Ebene des Ringes. Hier müssen also auch ohne dieses 6 delokalisierte Elektronen vorhanden sein.

Neben den Heteroatomen, bei denen ein Heteroatom im Ring vorliegt, gibt es eine Reihe wichtiger Verbindungen, bei denen ein Heteroatom an einen ausschließlich aus Kohlenstoffatomen gebildeten Ring gebunden ist.

Nichtaromatische Heterocyclen: Es gibt auch Heterocyclen, die keine Aromaten sind. Sie können ungesättigt oder gesättigt sein. Für die Benennung von Heterocyclen bieten die IUPAC-Regeln mehrere Möglichkeiten. Sehr oft werden einfach die Trivialnamen beibehalten. Bei der **Austauschnomenklatur** geht man vom Cycloalkan aus, in dem ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind. Bei einem Stickstoffatom verwendet man die Vorsilbe **aza-**, bei einem Sauerstoffatom die Vorsilbe **oxa-** und bei einem Schwefelatom die Vorsilbe **thia-**.

Dementsprechend werden Tetrahydrofuran, Pyrrolidin und Tetrahydrothiopen als Oxacyclopentan, Azacyclopentan beziehungsweise Thiacyclopentan bezeichnet. Eine weitere Methode bietet das Hantzsch-Widman-Patterson-System.

Carbonsäuren mit einer Hydroxy- oder einer Aminogruppe können **Lactone** (cyclische Ester) beziehungsweise **Lactame** (cyclische Amide) bilden.

Halogenalkane: Die Halogene Fluor, Chlor, Iod und Astat stehen in der 7. Hauptgruppe des PSE's. Ihnen fehlt daher nur ein Valenzelektron zu einer abgeschlossenen Schale. Findet eine kovalente Bindung eines Halogenatoms an eine Alkylgruppe statt, so erhält man **Alkylhalogenide**, welche nach den IUPAC-Regeln **Halogenalkane** genannt werden. Wie die Alkohole können auch die Alkylhalogenide in primäre, sekundäre oder tertiäre unterteilt werden. Für die Dihalogenmethane wird manchmal noch die Bezeichnung Methylenehalogenide verwendet. Die Trihalogenmethane sind als **Haloforme** bekannt, zum Beispiel Chloroform CHCl_3 . Die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen und Halogenatomen gleichen dabei den C-N- oder C-O-Bindungen. Allerdings ist die Bindung in Methylfluorid (Fluormethan) stark polar.

Im Gegensatz zu den Bindungen zwischen Fluoratomen und Kohlenstoffatomen werden die Bindungen zwischen den anderen Halogenatomen und einem Kohlenstoffatom leicht gespalten. Die Elektronegativität der Halogene nimmt im Periodensystem von oben nach unten ab, während die Größe, und damit auch die Fähigkeit, Ladungsunterschiede auszugleichen (die **Polarisierbarkeit**), zunimmt. Bei der Spaltung der H-X-Bindung spielt auch die Stabilität des entstehenden Anions eine Rolle. Eine negative Ladung kann beim Iodatome über einen wesentlich größeren Raum verteilt werden als beim Fluoratom. Die heterolytische Spaltung erfolgt daher innerhalb der Halogenalkane vom Fluoralkan zum Iodalkan zunehmend leichter; die Geschwindigkeit der heterolytischen C-X-Spaltung steigt, analog zur Acidität von HX, mit schwächer werdender R-X-Bindung an.

Spektroskopie:

NMR (Magnetische Kernresonanzspektroskopie): Die Atomkerne von Atomen mit ungeraden Massenzahlen, wie ^1H , ^{13}C und ^{17}O , haben einen Eigendrehimpuls (Kernspin) und verhalten sich so, als drehen sie sich um eine Achse. Atomkerne mit geraden Massenzahlen haben einen Spin von Null. Da der Kern positiv geladen ist, bewirkt der Kernspin, daß sich der Kern wie ein winziger Magnet verhält. Dieser kann folglich durch eine Wechselwirkung mit einem angelegten gerichteten Magnetfeld ausgerichtet werden: entweder in Richtung des angelegten Feldes (**parallel**) oder in die entgegengesetzte Richtung (**antiparallel**). Da es für diese Kernspins energetisch etwas günstiger ist, sich parallel zum Magnetfeld als antiparallel auszurichten, wird die Zahl der Moleküle, deren Spins parallel ausgerichtet sind, etwas höher sein. In Abwesenheit eines Magnetfeldes sind die Spins dagegen zufällig verteilt.

Elektromagnetische Strahlung, deren Energie der Energiedifferenz zwischen den parallelen und den antiparallelen Spinzuständen des Kerns entspricht, kann von dem untersuchten Objekt absorbiert werden. Dadurch kann der Spin des Kerns aus dem energieärmeren, parallelen Zustand in den energiereicheren, antiparallelen Zustand umklappen. Der Spin tritt mit der angewandten elektromagnetischen Strahlung in **Resonanz**, es findet eine starke Kopplung zwischen dem Kernspin und der Strahlung statt. Diese kann man mit einem Detektor nachweisen. Trägt man die Intensität dieses Signals gegen die Energie (oder Frequenz) der absorbierten Strahlung auf, läßt sich die Energie ablesen, die erforderlich ist, damit ein Kern mit dem angelegten Magnetfeld in Resonanz tritt. Werden nur Wasserstoffkerne untersucht, nennt man sie auch **^1H -NMR-Spektroskopie**.

Das angelegte Magnetfeld induziert eine Kreisbewegung (einen Bahndrehimpuls) der Elektronen des Moleküls. Dies erzeugt wiederum ein schwaches lokales Magnetfeld. Daher wirkt auf den Kern ein effektives Magnetfeld, das sich vom angelegten Feld unterscheidet. Es kann dem angelegten Feld gleichgerichtet oder entgegengerichtet sein. Im ersten Fall wird der Kern **entschirmt**, im zweiten Fall **abgeschirmt**. Die Bewegung der Elektronen ist dabei von der chemischen Umgebung des Kerns, den anderen Atomen des Moleküls, abhängig. Alle nichtäquivalenten Kerne kommen daher bei verschiedenen Frequenzen in Resonanz, sie ergeben unterschiedliche Signale. Trägt man die Signalintensität gegen die Frequenz auf, erhält man ein Spektrum mit verschiedenen Peaks. Die meisten Protonensignale liegen in der Regel zwischen 0 und 12 ppm, die Signale der Kohlenstoffkerne zwischen 0 und 250 ppm. Aus der Zahl der Signale läßt sich schließen, in wie vielen unterschiedlichen chemischen Umgebungen eine Kernsorte in dem Molekül vorliegt. Die *chemischen Verschiebungen* erlauben Rückschlüsse auf die chemische Umgebung der Kerne.

^{13}C -NMR: Normalerweise wird für alle nichtäquivalenten ^{13}C -Kerne jeweils ein gesondert scharfes Signal registriert. Die Schärfe des Signals bei der ^{13}C -NMR ist aus 2 Gründen von großer Bedeutung: Erstens zeigt ein scharfes Signal, daß die Absorption auf einen schmalen Frequenzbereich begrenzt ist. Der Peak ist daher höher als diejenigen von zufälligen Rauschsignalen (Grundrauschen), die durch die elektronischen Schaltkreise erzeugt werden. Je schmaler zweitens das Signal ist, desto dichter können die Frequenzen der beiden Absorptionen nebeneinander liegen, ohne daß ihre Unterscheidbarkeit verloren geht. Die natürliche Häufigkeit von ^{13}C beträgt nur 1%. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß es sich bei zwei benachbarten Kohlenstoffatomen in beiden Fällen um ^{13}C handelt. Dies ist ein Grund dafür, daß bei ^{13}C -NMR keine **Spin-Spin-Kopplung** und damit keine Feinstruktur des Spektrums zu beobachten ist.

^1H -NMR: Wie die Signale der Kohlenstoffatome werden auch die Signale von Protonen in ^1H -Spektren als separate Absorptionslinien für nichtäquivalente Kerne registriert. Ein Protonen-NMR-Spektrum liefert vier wichtige Informationen: : Die Zahl der unterschiedlichen Signale, die chemische Verschiebung, das Aufspaltungsmuster und die integrierte Signalintensität. Am Beispiel von Ethanol erkennt man 3 verschiedene Signale, welche auf die 3 verschiedenen H-Atome zurückzuführen sind. Ähnlich wie bei der ^{13}C -NMR gibt es eine Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung jedes Signals und der chemischen Umgebung des entsprechenden Kerns. Beispielsweise werden die Protonen des Kohlenstoffatoms, das an das elektronegative Sauerstoffatom gebunden ist, zu tieferem Feld verschoben als die Protonen an dem weiter entfernten Kohlenstoffatom. Als nächstes kann man feststellen, daß die Signale in ein komplexes Muster, ein **Multiplett**, aufgespalten sind: das Signal der CH_2 -Gruppe in vier Linien, ein **Quartett**, das Signal der CH_3 -Gruppe in drei Linien, ein **Triplet**. Diese Aufspaltung, die Feinstruktur des Spektrums, wird durch die Wechselwirkung vom magnetischen Spin des Kerns mit benachbarten magnetisch aktiven Kernen verursacht. Man bezeichnet diese Wechselwirkung als **Spin-Spin-Kopplung**. Durch diese Kopplung kann der Kern je nach Ausrichtung der Spinzustände entschirmt oder abgeschirmt werden. Das Signal wird daher aufgespalten. Die Anordnung mit zum Feld entgegengerichteten Spinzuständen bewirkt eine Verschiebung des Signals zu höherem Feld, die mit gleichgerichteten Spinzuständen zu tieferem Feld.

IR-Spektroskopie: Das Grundprinzip der IR-Spektroskopie beruht darauf, daß IR-Strahlung nur dann von einem Molekül absorbiert wird, wenn die Energie der Strahlung genau der Energie entspricht, die für die Anregung einer Molekülschwingung benötigt wird. Bei einer Molekülschwingung werden die Bindungen des Moleküls entweder gestreckt, komprimiert oder deformiert. Die Infrarotenergie kann dabei nur absorbiert werden, wenn sich durch diese Schwingung das Dipolmoment des Moleküls ändert. Dies ist die sogenannte **allgemeine Auswahlregel** der IR-Spektroskopie. Schwingungen, die diese Auswahlregel erfüllen, sind **IR-aktiv**, man nennt sie auch **erlaubte Schwingungen**. Eine Schwingung ergibt also nur dann ein Signal, wenn die Bindung dadurch asymmetrisch gestreckt oder gestaucht (Valenzschwingung) oder deformiert (Deformationsschwingung) wird. Der große Wert der IR-Spektroskopie bei der Strukturbestimmung von organischen Molekülen beruht darauf, daß bestimmte funktionelle Gruppen charakteristische IR-Absorptionen zeigen.

Vis- und UV-Spektroskopie: Geht man vom infraroten zum sichtbaren und ultravioletten Bereich des Spektrums über, nimmt die Energie des Photons zu. Diese Energie reicht aus, um die Elektronen eines Moleküls aus einem Molekülorbital in ein energetisch höherliegendes Molekülorbital anzuheben. Das Molekül kann aber nur dann in den sogenannten **angeregten Zustand** übergehen, wenn die eingestrahelte Energie genau der Energiedifferenz zwischen diesen Molekülorbitalen entspricht. Bindende und antibindende Molekülorbitale, wie das π - und das π^* -Orbital, liegen symmetrisch unterhalb beziehungsweise oberhalb der Energie der p-Orbitale (des energetischen Nullpunkts). Im π -Orbital haben sich die einzelnen p-Orbitale überlappt (die Lappen haben die gleichen Vorzeichen). Im π^* -Orbital haben die Lappen dagegen unterschiedliche Vorzeichen. Man sagt auch, das π^* -Orbital hat einen Knoten. Normalerweise ist nur das π -Orbital besetzt. Wird das Molekül mit Licht ausreichender Energie bestrahlt, kann es ein Photon absorbieren. Dadurch wird ein Elektron aus dem π -Orbital in das π^* -Orbital angehoben π, π^* -Übergang. In diesem angeregten Zustand sind das π und das π^* -Orbital jeweils einfach besetzt. Den gesamten Prozeß bezeichnet man als Photonenanregung. In einem VIS- oder UV-Spektrum wird die Intensität der Lichtabsorption als Funktion der Wellenlänge der verwendeten Strahlung aufgetragen.

Die Strahlung kann dabei nur absorbiert werden, wenn ihre Energie genau dem energetischen Abstand zwischen den beiden Molekülorbitalen entspricht. Je höher der Grad der Konjugation des Systems ist, desto kleiner ist im allgemeinen der Energieunterschied der Orbitale, und desto stärker wird die Absorption zu längeren Wellenlängen verschoben. Bei einer größeren Ausdehnung der Konjugation verschiebt sich das beobachtete Absorptionsmaximum zu immer längeren Wellenlängen und schließlich vom ultravioletten in den sichtbaren Bereich. Nicht nur Doppelbindungen, sondern auch funktionelle Gruppen absorbieren UV-Licht. Man bezeichnet sie als **Chromophore**. Ein Beispiel ist die Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen. Den Elektronen der Carbonylgruppe stehen neben den σ -Orbitalen vier weitere Molekülorbitale (sogenannte n-Orbitale) und ein antibindendes π^* -Orbital zur Verfügung.

Das Π und das Π^* -Orbital liegen dabei symmetrisch unterhalb und oberhalb des energetischen Nullpunkts. Die 2 Π -Elektronen der C=O-Doppelbindung besetzen das Π -Orbital, die vier Elektronen der beiden einsamen Elektronenpaare die 2 n-Orbitale. Bestrahlt man das Molekül mit UV-Licht, dessen Energie genau dem Abstand zwischen dem höchst besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Orbital entspricht, wird ein Elektron aus dem n-Orbital in das Π^* -Orbital angehoben. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen ist dabei kleiner als der zwischen zwei Π -Orbitalen, der n, Π^* -Übergang erfordert daher weniger Energie, als der Π,Π^* -Übergang.

Stereochemie:

Konstitutionsisomere: Bei diesen sind die Atome zweier Moleküle mit der gleichen Summenformel in unterschiedlicher Reihenfolge miteinander verknüpft, wie bei Ethanol und Dimethylether. Denen gegenüber stehen die

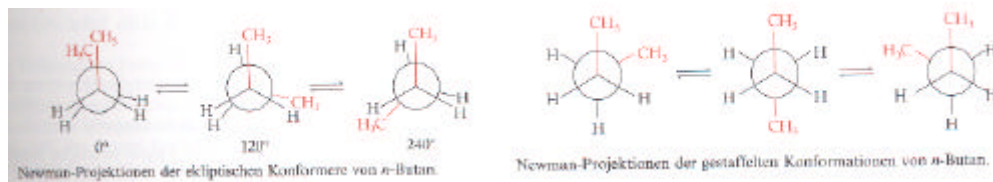
Stereoisomere: Stereoisomere unterscheiden sich nicht in der Abfolge der Bindungen, sondern nur in der räumlichen Orientierung der Atome. Zum einen sind dies die **Konformationsisomere**, die sich durch Rotationen um eine σ -Bindung ineinander unwandelt lassen und zum anderen die **Konfigurationsisomere**, die nur durch den Bruch und die Neubildung von Bindungen ineinander überführt werden können. Zwei wichtige Unterklassen der Konfigurationsisomere sind die **geometrischen Isomere** (cis-trans-Isomere) und die **optisch aktiven Stereoisomere** (die sich in der räumlichen Anordnung der Substituenten an nur einem oder mehreren Kohlenstoffatomen unterscheiden und keine Spiegelebene haben).

Rotationen um P-Bindungen: Bei einer Rotation um eine Doppelbindung von 0° (cis) bis 180° (trans) muß erst die Π -Bindung aufgebrochen (dazu wird Energie benötigt) und dann wieder neu verknüpft werden. Eine Auftragung dieser Energieänderung gegen den Diederwinkel Φ zeigt, daß es unendlich viele mögliche Strukturen gibt, von denen die bei 90° am instabilsten ist. In dieser Orientierung stehen die p-Orbitale an C-2 und C-3 senkrecht zueinander, es gibt keine Π -Bindung. Die Energiedifferenz zwischen den räumlichen Anordnungen bei 0° und 180° und der bei 90° ist ein grobes Maß für die Stärke der Π -Bindung. Um eine cis-trans-Isomerisierung durchzuführen ist eine hohe Aktivierungsenthalpie notwendig, um den energetisch ungünstigen Übergangszustand zu erreichen, bei dem der Diederwinkel 90° beträgt. Diese Aktivierungsenergie ist höher als die Energie, die bei typischen Reaktionstemperaturen zur Verfügung steht. Absorbiert ein Alken, Dien oder Trien ein Photon aus dem UV-Bereich, wird ein bindendes Elektron in ein antibindendes Orbital angehoben. Bei einem Alken mit nur einer Doppelbindung hebt die resultierende Anordnung mit je einem Elektron im bindenden und antibindenden Π -Molekülorbital die Bindung zwischen den p-Orbitalen auf. In diesem angeregten Zustand kommt es, auch bei sehr tiefen Temperaturen, leicht zur Rotation um die C-C-Bindung. Schließlich fällt das Elektron aus dem energetisch höheren, antibindenden Orbital in das bindende Orbital zurück. Dieser Vorgang ist die Basis des Sehprozesses bei Säugetieren.

Rotation um s-Bindungen:

Isomere, die das gleiche Kohlenstoffgerüst haben, sich aber in der räumlichen Position einiger Atome aufgrund einer Rotation um σ -Bindungen voneinander unterscheiden, nennt man Konformere oder Konformationsisomere. Am deutlichsten in der Newman-Projektion. Die ekliptische Konformation ist energetisch ungünstiger als die gestaffelte. Die Zunahme der Elektron-Elektron-Abstoßung wird als **Torsions- oder Pitzer-Spannung** bezeichnet. Betrachtet man das Butan, so erkennt man mehrere verschiedene Konformationen, die sich auch in ihrer Energie unterscheiden. Die links gezeigte Struktur, in der die beiden Methylgruppen ekliptisch sind, ist energetisch ungünstig, weil es einerseits zu Torsionswechselwirkungen zwischen den Bindungen kommt und sich zum anderen die großen Methylgruppen so nahe kommen, daß sie sich abstoßen. Eine Destabilisierung, die auf der räumlichen Nähe von Gruppen beruht, nennt man **sterischen Effekt** oder **Baeyer-Spannung** und wird von van-der-Waals-Abstoßung verursacht. In der linken ekliptischen Konformation, dem sogenannten **syn-Konformer**, tritt deshalb Torsions- und sterische Spannung auf.

Bei den drei gestaffelten Konformationen ist die Torsionsspannung minimal. In der mittleren Struktur beträgt der Diederwinkel zwischen den beiden Methylgruppen 180° , bei den Strukturen auf der rechten und linken Seite 60° . Bei diesen beiden gibt es geringe sterische Wechselwirkungen zwischen den beiden Methylgruppen, weshalb ihre potentielle Energie höher ist als die der mittleren Struktur. Isomere, die in der gestaffelten Konformation nahe beieinander gelegene Substituenten tragen (mit einem Diederwinkel von 60°), bezeichnet man als **gauche-Konformere**. Strukturen, in denen die Substituenten einen Diederwinkel von 180° bilden, nennt man **anti-Konformere**. Die beiden gauche-Isomere sind Enantiomere.



Stereochemie der Cycloalkane: Die Konformation, die von kleinen Ringen bevorzugt eingenommen wird, wird von 3 Faktoren kontrolliert: von der sterischen Spannung, von der Torsionsspannung, die beide von ekliptischen C-H-Bindungen (oder anderen Bindungen) ausgelöst werden, und von der Bindungswinkelspannung, die aus der Abweichung von dem durch die Hybridisierung der Ringatome vorgegebenen Bindungswinkel resultiert. Die 3 Kohlenstoffatome von **Cyclopropan** sind coplanar, weil 3 Punkte eine Ebene definieren, und seine C-H-Bindungen sind ekliptisch. Die Ringspannung von Cyclopropan beruht deshalb zum einen auf der Winkelspannung und zum anderen auf der Torsionsspannung. Entsprechend würde planares **Cyclobutan** durch Bindungswinkel (90°), die kleiner sind als der ideale Tetraederwinkel, destabilisiert. Dadurch, daß alle 8 Substituenten an den 4 C-Atomen in der planaren Form ekliptisch sind, wird es weiter destabilisiert. Diese Spannung wird abgebaut, indem sich eines der 4 C-Atome aus der Ebene der 3 anderen herausbewegt. Die entsprechende, nichtplanare Konformation nennt man **gefaltet**. Weil die Substituenten in dieser nichtplanaren Form nicht vollständig ekliptisch sind und sich deshalb die Torsionsspannung verringert, nimmt Cyclobutan eine Konformation ein, die erheblich von der planaren abweicht.

Monosubstituierte Cyclohexane: Es gibt zwei unterschiedliche Sesselkonformationen von Methylcyclohexan, die nicht die gleiche Energie haben. In der linken Konformation zeigt die Methylgruppe von der „Sitzfläche“ des Sessels weg. In der rechten Konformation ist die Methylgruppe dagegen fast mit ihr coplanar. Diese beiden Positionen nennt man **axial** beziehungsweise **äquatorial**. Die beiden Sesselkonformationen können leicht ineinander umgewandelt werden. Beim Umklappen des Rings wird jeder axiale Substituent zu einem äquatorialen und umgekehrt. In der linken Konformation stehen die axiale Methylgruppe und ein Wasserstoffatom an C-5 des Rings *gauche* zueinander. Das gleiche gilt für ein Wasserstoffatom an C-3. Wenn die Methylgruppe dagegen eine äquatoriale Position einnimmt, ist ihre relative Orientierung zu C-5 (C-3) *anti*. Das Konformer mit der axialen Methylgruppe ist um den doppelten Energiebetrag einer *gauche*-Wechselwirkung in Butan destabilisiert, weil es zwei sterische Wechselwirkungen gibt, die man als **diaxiale 1,3-Wechselwirkung** bezeichnet. Im Wannenisomer gibt es starke Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe an C-1 und einem der Wasserstoffatome an C-4.



Diaxiale 1,3-Wechselwirkungen in der Sesselkonformation von Methylcyclohexan.

Mehrfach substituierte Cyclohexane: In cis-1,4-Dimethylcyclohexan ist eine der Methylgruppen äquatorial und die andere axial. Das Umklappen von einer Sesselkonformation in die andere verändert die Position jedes dieser Substituenten. Dabei werden alle axialen Substituenten in äquatoriale und alle äquatoriale in axiale umgewandelt. Ein Umklappen des Rings führt in diesem Falle zu einer identischen Konformation. Bei trans-1,4-Dimethylcyclohexan müssen dagegen entweder beide Methylgruppen axial oder äquatorial stehen. Die Energiedifferenz zwischen beiden Sesselkonformationen sollte deshalb groß sein. Die Konformation mit 2 äquatorialen Substituenten ist eindeutig stabiler als die mit zwei axialen.

Chiralität: Es gibt noch eine weitere Art von Stereoisomeren. Wir betrachten dazu Moleküle, die sich *nur* in der dreidimensionalen Anordnung der Atome unterscheiden, sich aber nicht durch Rotation um Bindungen ineinander umwandeln lassen. Diese Art von Stereoisomerie ist die **Chiralität**. Das Spiegelbild eines chiralen Moleküls ist nicht mit dem Molekül identisch. Moleküle, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht zur Deckung gebracht werden können, bezeichnet man als **Enantiomere**. Chiralität ist nur bei dreidimensionalen Strukturen möglich. Kann ein Molekül mehrere Konformationen einnehmen und besitzt eine seiner Konformation eine Symmetrieebene (Spiegelebene), dann bezeichnet man es als **achiral**. Ein Molekül, das keine Drehspiegelachse (also weder ein Symmetriezentrum noch eine Symmetrieebene) besitzt, ist chiral. Besitzt ein Atom aufgrund der räumlichen Anordnung seiner Substituenten keine Spiegelebene, dann hat auch das ganze Molekül keine Spiegelebene. Wegen seines **Chiralitätszentrums** ist das Molekül chiral. Solche Atome bezeichnet man als **chirale Zentren** oder **chirale Atome**. Jedes Atom, das sp- oder sp²-hybridisiert ist, besitzt eine Spiegelebene (in der die gebundenen Atome liegen). Deshalb sind die C-Atome eines Alkyls oder Alkens keine Chiralitätszentren. Damit ein sp³-hybridisiertes C-Atom ein Chiralitätszentrum sein kann, muß es 4 unterschiedliche Gruppen tragen (auch CH₃ und CH₂CH₃ sind verschiedene Gruppen).

Absolute Konfiguration: Da ein Molekül mit einem Chiralitätszentrum in 2 verschiedenen stereoisomeren Formen vorliegen kann, müssen diese eindeutig bezeichnet werden. **CIP-Nomenklatur.** Den 4 an das Chiralitätszentrum gebundenen Gruppen werden Prioritäten zugeordnet. Der Substituent der niedrigsten Priorität weist nach hinten. **S** bedeutet linksdrehend, **R** rechtsdrehend.

Ein Enantiomer kann auch eindeutig vom anderen Isomer unterschieden werden, wenn man die Richtung der optischen Drehung angibt. Das Enantiomer, das die Ebene des polarisierten Lichts im Uhrzeigersinn dreht wird als **(+)-Isomer (d)** bezeichnet, während sein Spiegelbild, das die Ebene des polarisierten Lichts entgegen dem Uhrzeigersinn dreht, **(-)-Isomer (l)** genannt wird. Es gibt keinen einfachen Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen der optischen Drehung und der absoluten Konfiguration eines Enantiomers.

Ein Molekül kann mehr als 1 Chiralitätszentrum besitzen. Betrachten wir die Struktur von 2-Brom-3-chlorbutan. Es sind 4 unterschiedliche Stereoisomere dieses Moleküls möglich (2R,3S; 2R3R; 2S3S; 2S3R). Mit jedem zusätzlichen Chiralitätszentrum in einem Molekül verdoppelt sich die Zahl der möglichen Stereoisomere. Die Höchstzahl der Stereoisomere für eine Verbindung mit *n* Chiralitätszentren ist gleich 2ⁿ. 2R,3R und 2S,3R bilden ein Enantiomerenpaar, 2R,3S und 2S,3R das andere. Das 2R,3R-Isomer ist kein Enantiomer des 2R,3S-Isomers. Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, nennt man **Diastereomere**. Diese haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften, sie lassen sich also auch einfacher trennen.

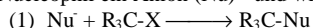
meso-Verbindungen: Die Regel, daß es 2ⁿ Stereoisomere von einer Verbindung mit *n* Chiralitätszentren gibt, gilt nicht, wenn 2 oder mehr Zentren mit gleicher Konstitution vorhanden sind. Beispiel 2,3-Dibrombutan. Eine solche **meso-Verbindung** besitzt eine innere Spiegelebene oder ein Symmetriezentrum. Diese sind optisch inaktiv.

Fischer-Projektionen: Stereoisomere mit mehr als einem Chiralitätszentrum lassen sich oft besser in der Fischer-Projektion betrachten und erkennen. In einer Fischer-Projektion liegt am Schnittpunkt zweier Linien ein chirales C-Atom. Konventionsgemäß bezeichnen horizontale Linien Substituenten, die auf den Betrachter gerichtet sind, und vertikale Linien Substituenten, die vom Betrachter weg zeigen. Das C-Gerüst wird gewöhnlich vertikal gezeichnet. Dabei steht C-1 oben. In einer Fischer-Projektion sind alle Bindungen an aufeinanderfolgenden Chiralitätszentren ekliptisch. Die Fischer-Projektion zeigt also das Molekül in einer instabilen Konformation.

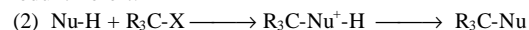
Energetik (=Thermodynamik) chemischer Reaktionen: Die Thermodynamik einer Reaktion beschreibt die Änderung der Energiezustände der Moleküle während der Reaktion. Daraus ergibt sich, wie vollständig eine Reaktion ablaufen kann, d.h. welche Konzentration die Ausgangsstoffe und die Produkte nach Erreichen des Gleichgewichts aufweisen können aus denselben Ausgangsstoffen verschiedene Produkte entstehen und entspricht das tatsächliche Produktverhältnis dem im Gleichgewicht, dann bezeichnet man die Reaktion als **thermodynamisch-kontrolliert**. Es entsteht bevorzugt das energieärmste Produkt.

Reaktionskinetik: Die Kinetik einer Reaktion beschreibt die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentrationen der Ausgangsstoffe bzw. Produkte ändern. Daraus ergibt sich, mit welchem Tempo bei einer Reaktion das Gleichgewicht erreicht wird. Es gibt Reaktionen, bei denen sich unter mehreren möglichen Produkten bevorzugt diejenigen bilden, die weniger stabil (energiereicher) sind. Die ist von der Thermodynamik her nicht zu verstehen, findet aber seine Erklärung, wenn die bevorzugt gebildeten Produkte schneller entstanden sind als die anderen. Reaktionen, die in ihrem Produktverhältnis unterschiedliche Geschwindigkeiten bei der Stoffumwandlung widerspiegeln, bezeichnet man als **kinetisch-kontrolliert**. Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt von Gibbs' freier Aktivierungsenergie (ΔG^\ddagger) ab. Die Reaktion von A nach B läuft über einen Übergangszustand, der eine höhere freie Energie *G* besitzt als A bzw. B. Kann der Ausgangsstoff A unter den gegebenen Bedingungen auch in ein Produkt C umgewandelt werden, das von B verschieden ist, dann entscheidet die jeweils erforderliche freie Aktivierungsenergie darüber, welches Produkt bevorzugt, d.h. schneller als das andere gebildet wird.

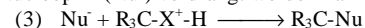
Nukleophile Substitution: Die nucleophile Substitution ist ein wichtiger Reaktionstyp bei der Umsetzung organischer Moleküle. Ist das Nucleophil ein Anion (Nu⁻) und wird die Abgangsgruppe als Anion (X⁻) abgespalten, dann sind Substrat wie Produkt ungeladen.



Treten ungeladene Moleküle als Nucleophil auf, so sind dies Dipolmoleküle, die ein Proton abspalten können (Nu-H). Verdrängt Nu-H die Abgangsgruppe als Anion (X⁻), dann ist das zunächst gebildete Reaktionsprodukt ein Kation, das unter Abgabe eines Protons das ungeladene Produkt liefert.



Im dritten Fall ist denkbar, daß die Abgangsgruppe X durch die Anlagerung eines Protons aktiviert wird und erst dann z.B. von einem Anion-Nucleophil (Nu⁻) verdrängt werden kann. Dies läuft in der Praxis auf eine Säurekatalyse der Reaktion hinaus.



Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten nucleophiler Substitutionen, dann findet man Unterschiede, die vom Substrat abhängen.

A. Die Reaktion ist 2. Ordnung, d.h. ihre Geschwindigkeit hängt sowohl von der Konzentration des Substrats wie auch des Nucleophils ab

B. Die Reaktion ist erster Ordnung, ihre Geschwindigkeit hängt nur von der Konzentration des Substrates ab.

Bei der **SN2-Reaktion** nähert sich das Nucleophil mit seinem freien Elektronenpaar dem sp³-C-Atom des Substrates von der Rückseite her, d.h. der der Abgangsgruppe gegenüberliegenden Seite. Bei dieser Annäherung wird ein Übergangszustand durchlaufen, bei dem Nucleophil und Abgangsgruppe gleichermaßen am C-Atom hängen. Beide Reste benutzen ein Orbital, das im Übergangszustand eher dem p-Orbital eines sp²-Hybrids gleicht. In dem Maße, wie die Abgangsgruppe mit ihrem Bindungselektronenpaar das C-Atom verläßt, klappen die unbeteiligten Orbitale mit ihren Substituenten um. Es liegt am Ende wieder die Tetraedergeometrie eines sp³-C-Atoms vor. Es entstehen bei dieser Reaktion keine stabilen Zwischenstufen.

Bei der **SN1-Reaktion** ist dies anders. Im ersten Schritt verläßt die Abgangsgruppe das sp³-C-Atom (Dissoziation). Es bildet sich ein Ionenpaar aus Kation (Carbeniumion, sp²-hybridisiert) und Anion (X⁻). Das Carbeniumion wird vom Nucleophil angegriffen und ins Produkt überführt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist die anfängliche Dissoziation des Substrats, alles andere läuft rasch ab. Damit ist die Reaktion erster Ordnung. Das gebildete Ionenpaar ist eine stabile Zwischenstufe und kann als solche nachgewiesen werden.

Die Tendenz zum nucleophilen Angriff, die Nucleophilie, ist in der SN₂-Reaktion bei einzelnen Nucleophilen unterschiedlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird auch von der Ausgangsgruppe beeinflusst. Sie verläßt das C-Atom mit ihrem Elektronenpaar um so leichter, je besser dieses bzw. die negative Ladung stabilisiert werden können.

Carbonylverbindungen:

Aldehyde und Ketone: Ihre funktionelle Gruppe ist die CO-Gruppe. Ein sp²-C-Atom ist durch eine Doppelbindung mit einem Sauerstoff verbunden, das O-Atom hat noch zwei freie Elektronenpaare. Alle unmittelbar am **Carbonyl**-C-Atom hängenden Atome liegen in einer Ebene. Der Bindungswinkel zwischen diesen Atomen beträgt rund 120°. Anders als bei C=C-Doppelbindungen ist die C=O-Doppelbindung stark polarisiert. Die Polarisierung wirkt sich stärker auf die π- als auf die σ-Bindung aus, sie ist deshalb ausgeprägter als bei den Alkoholen, d.h. daß das Sauerstoffatom der CO-Gruppe leichter ein Elektrophil anlagert und das Carbonyl-C-Atom leichter von einem Nucleophil angegriffen wird. Die Polarität, die den Begriffen Nucleophil und Elektrophil zugrundeliegt, führt dazu, daß man das Carbonyl-C-Atom auch als *elektrophiles Zentrum* und das Carbonyl-O-Atom als *nucleophiles Zentrum* bezeichnet wird. Greift ein Nucleophil am Carbonyl-C-Atom an, dann verschiebt sich das π-Elektronenpaar zum O-Atom hin, das ein Proton (Elektrophil) anlagert. Das C-Atom geht dabei vom sp²- in den sp³- hybridisierten Zustand über. In dieser Reaktion sind Aldehyde etwas reaktiver als Ketone. Nu⁻ + C=O → Nu-C-O⁻ → Nu-C-OH

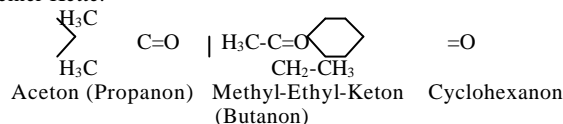
Eine Verbindung mit einer Carbonylgruppe, bei der das Carbonylkohlenstoffatom mit einem Wasserstoffatom und einer Alkylgruppe verknüpft ist, wird als **Aldehyd** bezeichnet. R-C(=O)-H ist der Carbonylkohlenstoff dagegen an zwei Alkylgruppen gebunden, wird die Verbindung **Keton** genannt. R₂C=O

Beispiele: Der einfachste Aldehyd ist der **Formaldehyd**, H-C=O = H-CHO (Formaldehyd Methanal)



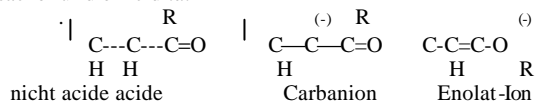
Der einfachste Aldehyd mit einem Arylrest ist der Benzaldehyd, ein weiteres Beispiel ist das Vanillin.

Der einfachste Keton ist das Aceton. In der systematischen Nomenklatur kennzeichnet die Endsilbe **-on** ein Keton, und eine vorgesetzte Ziffer die Position der CO-Gruppe in einer Kette.



Herstellung und Eigenschaften: Aldehyde und Ketone entstehen bei der milden Oxidation von Alkoholen. Primäre Alkohole bilden Aldehyde, sekundäre Alkohole bilden Ketone. Während Ketone sich nicht weiter oxidieren lassen, reagieren Aldehyde leicht zur Carbonsäure. Durch Oxidationsmittel wie z.B. [Ag(NH₃)₂]⁺ (Tollens-Reagens) können Aldehyde und Ketone unterschieden werden. Die Carbonylgruppen sind vergleichsweise polar, weshalb Aldehyde und Ketone höher siedeln als Kohlenwasserstoffe ähnlicher Molmasse. Da sich jedoch keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, siedeln Aldehyde und Ketone andererseits niedriger als vergleichbare Alkohole. Das Carbonyl-O-Atom bildet mit Wasser Wasserstoffbrückenbindungen aus, dementsprechend lösen sich die niederen Aldehyde gut in Wasser. Mit zunehmender Größe des Kohlenwasserstoffrestes überwiegen dessen hydrophobe Eigenschaften. Formaldehyd ist bei Raumtemperatur ein Gas das stechend riecht. Seine etwa 40%ige Lösung in Wasser heißt Formalin. Das in jedem Verhältnis mit Wasser mischbare Aceton hat als wenig toxisches Lösungsmittel besondere Bedeutung.

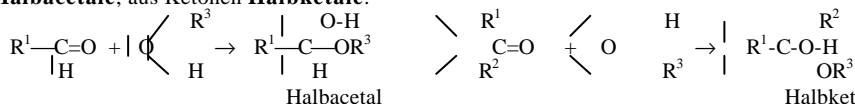
Keto-Enol-Tautomerie: Die Polarisierung der Carbonylgruppe wirkt sich auch auf das benachbarte C-Atom aus, das als **α**- bezeichnet wird. An ihm hängende H-Atome zeigen eine für C-H-Bindungen ungewöhnliche Acidität. In Gegenwart starker Basen bildet sich ein Anion, welches *mesomeriestabilisiert* ist. Das frei gewordene Elektronenpaar und die damit verbundene negative Ladung sind zwischen dem α-C-Atom (**Carbanion**) und dem Carbonyl-O-Atom (**Enolat-Ion**) verteilt. Die Mesomerie stabilisiert das Anion, dies steigert in der Ausgangsverbindung die Tendenz zur Protonenabgabe und ist somit die Ursache für die Acidität



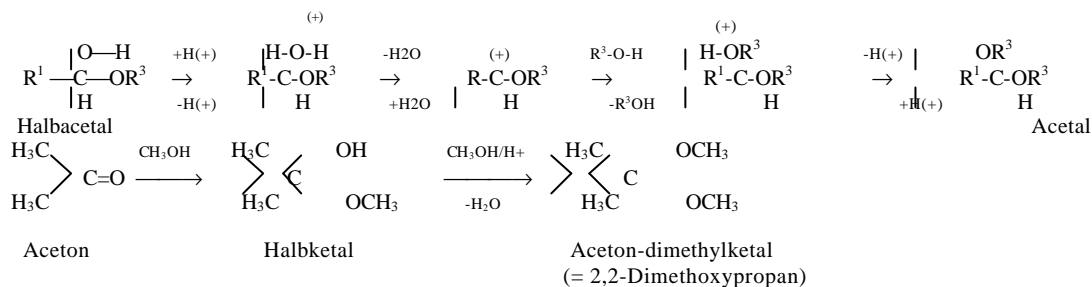
Das aus einem Aldehyd (R=H) oder Keton gebildete Anion hat zwei Möglichkeiten, beim Ansäuern wieder ein Proton aufzunehmen. an das ursprüngliche α-C-Atom zur **Ketoform** oder am Enolat-O-Atom zur **Enolform**. Der Name Enol weist auf die C=C-Doppelbindung (-en) und die OH-Gruppe (-ol) hin. Keto- und Enolform stehen miteinander im Gleichgewicht. Es handelt sich um Konstitutionsisomere, die in diesem speziellen Fall Tautomere heißen. Das Tautomerie-Gleichgewicht stellt sich langsam ein, Säuren oder Basen katalysieren den Prozeß. Im Endeffekt wandert ein Proton von einem α-C-Atom zum O-Atom der Carbonylgruppe oder in umgekehrter Richtung;

Dabei ordnen sich die π-Elektronen um. Der jeweilige Energiegehalt der Tautomeren bestimmt ihren Anteil am Gleichgewicht. Wird ein α-C-Atom auf beiden Seiten von einer CO-Gruppe flankiert, dann steigt die Acidität der α-H-Atome an. Beim *Acetylaceton* (*pentan-2,4-dion*) sind an der Mesomerie des Anions zwei weitere Atome beteiligt, was eine zusätzliche Stabilität bewirkt. Im Enol bildet sich eine *intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung* aus, dies begünstigt die Ketoform.

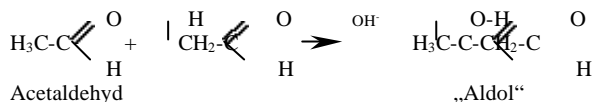
Addition von Wasser und Alkoholen: Wasser greift das Carbonyl-C-Atom von Aldehyden und Ketonen nucleophil an und gibt ein Proton an das Carbonyl-O-Atom ab. Formal addiert sich Wasser an die C=O-Doppelbindung, es entsteht ein **Hydrat**, das mit der Ausgangsverbindung im Gleichgewicht steht. Der Grad der Hydratisierung schwankt bei einzelnen Verbindungen und ist beim Formaldehyd und Acetaldehyd höher als beim Aceton. Analog dem Wasser reagieren auch Alkohole, dabei entstehen aus Aldehyden **Halbacetale**, aus Ketonen **Halbketale**.



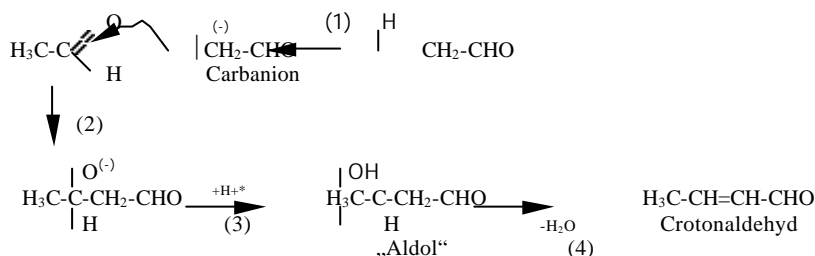
Eine Besonderheit dieser Reaktion ist, daß sich auch eine Alkoholgruppe desselben Moleküls an die CO-Gruppe addieren kann, sofern der Abstand der reagierenden Gruppen günstig ist. Dabei bilden sich cyclische Halbacetale (Halbketale), die stabiler sind als offenkettige Halbacetale und zur Bildung eines heterocyclischen, bevorzugt 5- oder 6-gliedrigen Ringes führen. Zugabe starker Säuren zur Mischung aus Aldehyd (Keton) und Alkohol katalysiert einerseits die Halbacetalbildung, im Anschluß daran jedoch auch eine Folgereaktion. Unter Wasserabspaltung entsteht aus dem Halbacetal (halbketal) ein **Carbenium-Ion**, das von einem weiteren Alkohol-Molekül nucleophil angegriffen wird und nach Verlust eines Protons zum **Acetal (Ketal)** wird. Diese Reaktion ist reversibel, d.h. Acetale oder Ketale werden in wäßriger Lösung säurekatalysiert zum Aldehyd (Keton) und Alkohol hydrolysiert.



Aldolkondensation: In stark alkalischer Lösung dimerisiert Acetaldehyd zum „Aldol“, einer Verbindung, die je eine Aldehyd- („-al“) und eine Hydroxygruppe („-ol“) enthält. Formal ist ein Acetaldehyd-Molekül unter Spaltung einer C-H-Bindung an die CO-Gruppe eines zweiten Moleküls Acetaldehyd addiert worden.



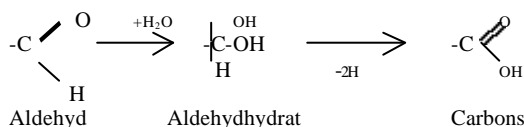
- 1) Eines der aciden α -ständigen H-Atome des Acetaldehyds wird an die Base OH^- abgegeben. Der deprotonierte Anteil ist gering.
- 2) Das mesomeriestabilisierte Anion ist ein besonders reaktives Nucleophil. Es reagiert als Carbanion mit unverändertem Acetaldehyd.
- 3) Die negative Ladung wird durch ein Proton aus dem Wasser ausgeglichen (das Alkoholat-Anion ist stärker basisch als OH^-)



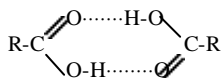
Das Aldol ist in der Regel instabil und wird beim Erhitzen oder nach Ansäuern der Lösung dehydratisiert. Es entsteht eine zur CO-Gruppe konjugierte C=C-Doppelbindung (4). Aus dem Additionsprodukt wird ein Kondensationsprodukt.

Chinone: Chinone enthalten zwei CO-Gruppen, die in einem Sechsring durch konjugierte C=C-Doppelbindungen verknüpft sind. Fehlen die konjugierten C=C-Doppelbindungen im Ring oder ist der Ring kleiner, liegen keine Chinone, sondern Ketone vor.

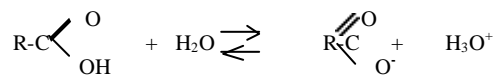
Carbonsäuren: Oxidiert man eine Aldehydgruppe (-CHO), so erhält man eine Carboxylgruppe (-COOH). Aldehyde werden zu Carbonsäuren. Formal entsteht die Carboxylgruppe durch eine Dehydrierung des Aldehydhydrats.



Eigenschaften: Die niederen Monocarbonsäuren (bis C4) sind bei Raumtemperatur flüssig und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Der Siedepunkt z.B. für Ameisensäure und Essigsäure ist relativ hoch, weil Carbonsäuren untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, bevorzugt ist eine Dimerisierung.



Carbonsäuren reagieren merklich sauer, im Gegensatz etwa zu den Alkoholen. In wässriger Lösung stellt sich folgendes Dissoziationsgleichgewicht ein:

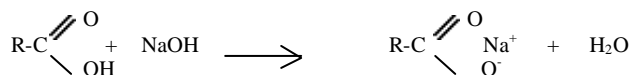


Allgemein hängt die Acidität einer organischen Verbindung RX-H von zwei Faktoren ab:

- a) Von der Elektronegativität des Atoms X
- b) Von Einflüssen, die das Anion RX^- im Vergleich zur undissoziierten Verbindung RX-H stabilisieren.

Der Grund für die relativ große Acidität der Carbonsäuren ist darin zu suchen, daß die negative Ladung im entstehenden Carboxylat-Ion durch Mesomerie stabilisiert werden kann. Elektronenziehende Substituenten in Nachbarschaft zur Carboxylgruppe steigern deren Acidität. Die größte Wirkung geht von α -ständigen Substituenten aus, außerdem spielt die Zahl der Substituenten eine Rolle. Je mehr, desto acider. Einflüsse, die über Einfachbindungen hinweg die Elektronendichte an einzelnen Atomen und damit die Polarisierung einzelner Bindungen beeinflussen, bezeichnet man als induktiven Effekt. Elektronenziehende Substituenten bewirken einen -I-Effekt, elektronenabstoßende einen +I-Effekt.

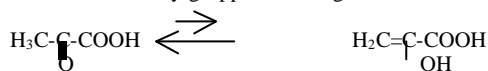
Salzbildung: Carbonsäuren reagieren mit Basen zu Salz und Wasser.



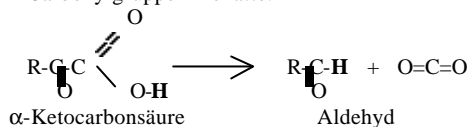
Salze langkettiger Monocarbonsäuren werden auch Seifen genannt.

Zwei Eigenschaften der Ketocarbonsäuren sind für die Biochemie wichtig:

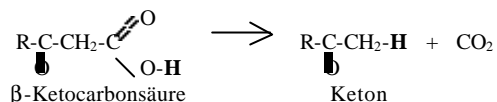
1. Wenn zur Carbonylgruppe α -ständige H-Atome vorhanden sind, kann sich die Ketoform mit der Enolform ins Gleichgewicht setzen.



2. Die Carboxylgruppe kann unter Abgabe von CO_2 aus dem Molekül einer Ketocarbonsäure entfernt werden. Die **Decarboxylierung** ist die Schlüsselreaktion, um beim Abbau von Nahrungsstoffen CO_2 freizusetzen. Formal läuft die Reaktion so, daß die C-C-Bindung zwischen der Carboxylgruppe und dem α -C-Atom gespalten wird und das Proton der Carboxylgruppe den Platz einnimmt, den die Carboxylgruppe innehatte.

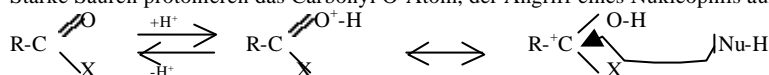


Aus α -Ketocarbonsäuren entstehen als Zwischenprodukte Aldehyde, die nachfolgend zur Carbonsäure aufoxidiert werden. Aus β -Ketosäuren, deren Decarboxylierung leichter abläuft, bilden sich Ketone.



Carbonsäure-Derivate:

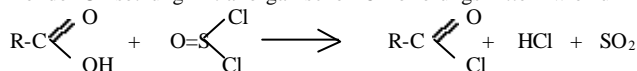
- Im Kontakt mit Nucleophilen wird das Carbonyl-C-Atom angegriffen.
- Starke Säuren protonieren das Carbonyl-O-Atom, der Angriff eines Nucleophils auf das Carbonyl-C-Atom wird dadurch erleichtert.



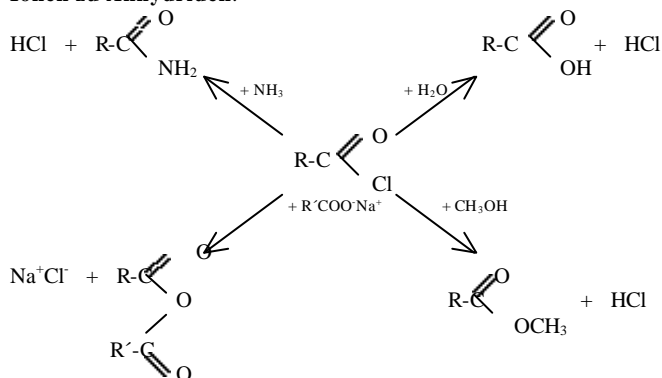
- Starke Basen entfernen ein α -ständiges H-Atom und machen damit das Carbonsäurederivat zum Nucleophil, das am α -C-Atom reagiert.

Carbonsäure-chloride:

Bei der Umsetzung mit anorganischen Chlorierungsmitteln wie zum Beispiel Thionylchlorid (SOCl_2) entstehen Säurechloride.

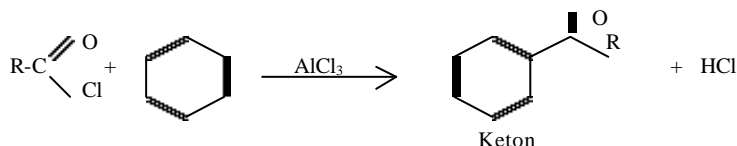


Säurechloride reagieren sehr leicht mit **Wasser zu Carbonsäuren**, mit **Alkoholen zu Estern**, mit **Aminen zu Amid**en und mit **Carboxylat-Ionen zu Anhydriden**.



Da Säurechloride mit vielen Nucleophilen und z.B. auch mit Aromaten reagieren, sind sie unentbehrliche Zwischenprodukte bei der Synthese organischer Verbindungen.

Friedel-Craft-Acylierung:

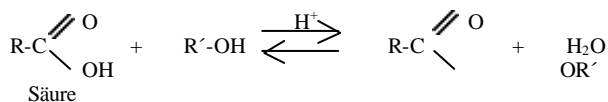


Carbonsäureanhydride:

Entstehen formal aus Carbonsäuren unter Wasserabspaltung. Bei der Synthese aus Säurechlorid und Natriumsalz einer Carbonsäure können auch gemischte Anhydride gewonnen werden. Anhydride reagieren mit Wasser zurück zu den Carbonsäuren, mit Aminen und Alkoholen zu den entsprechenden Amiden bzw. Estern, wobei immer nur die Hälfte des Moleküls an das Reagenz bindet, die andere als Carbonsäure frei wird.

Carbonsäure-Ester:

Die Darstellung von Estern durch Alkohololyse der reaktiven Säurechloride oder Säureanhydride wurde bereits erwähnt. Ester bilden sich jedoch auch direkt aus Carbonsäure und Alkohol gemäß folgender Gleichung:



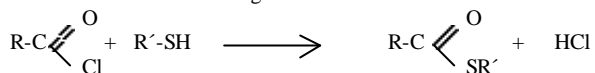
Diese Reaktion läuft nur sehr langsam ab und führt zu einem Gleichgewicht. Zur Beschleunigung verwendet man starke Säuren als Katalysator und erhitzt das Reaktionsgemisch. 1) Die Säure wird am Carbonyl-O-Atom protoniert.

- Der Alkohol greift nukleophil an, Verschiebung der π -Elektronen zum Carbonyl-O-Atom.
- Ein Proton wird vom Alkohol-O-Atom auf das O-Atom der Carboxyl-OH-Gruppe übertragen.
- Ein Elektronenpaar der verbleibenden OH-Gruppe verdrängt das Wassermolekül vom C-Atom.
- Der protonierte Ester verliert sein Proton.

Irreversibel und damit quantitativ werden Carbonsäureester von wäßrigem Natriumhydroxid gespalten (alkalische Esterhydrolyse). Das OH⁻-Ion ist ein starkes Nukleophil. Es greift das Ester-Carbonyl-C-Atom an und bildet ein tetraedrisches Zwischenprodukt, aus dem das Alkoholat-Ion verdrängt wird. Das Alkoholat-Ion übernimmt als starke Base sofort das Proton von der gebildeten Carboxylgruppe. Als Reaktionsprodukte entstehen das Natriumsalz der Carbonsäure und der Alkohol.

Thioester:

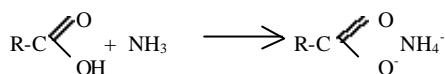
Thioalkohole können wie Alkohole mit Carbonsäuren Ester bilden, die Thioester heißen. Bei der chemischen Synthese muß man vom reaktiven Säurechlorid ausgehen.



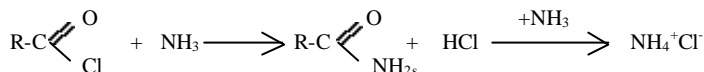
Thioester sind dem nukleophilen Angriff des Wassers (Hydrolyse) oder anderer Nukleophile am Carbonyl-C-Atom leichter zugänglich als normale Ester, sie sind energiereicher.

Carbonsäure-Amide:

Versetzt man Carbonsäuren mit Ammoniak oder Aminen, dann bildet sich das Ammoniumsalz.

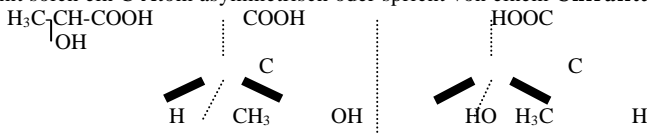


Um den Stickstoff des Ammoniaks an das Carboxyl-C-Atom heranzubringen, darf 1) kein Ammonium-Ion vorliegen und 2) kein Carboxylat-Ion vorliegen, weil die negative Ladung das freie Elektronenpaar des Ammoniums anstößt. Geht man von der Carbonsäure den Umweg über das Chlorid oder Anhydrid, dann gelingt die Herstellung von Carbonsäureamiden problemlos.



Die Hydrolyse von Amiden gelingt in Gegenwart starker Säuren oder Basen. Da Amide weniger reaktiv sind als Ester, müssen die Bedingungen drastischer sein. Beide Reaktionen sind irreversibel. In Gegenwart von Säuren wird das Amid durch Bildung des Ammonium-Ions deaktiviert. In Gegenwart von Basen entsteht das Carboxylat-Ion.

Stereochemie: Moleküle erstrecken sich in alle Raumrichtungen. So lassen sich z.B. von der *Milchsäure* zwei verschiedene Formen aufbauen, wenn man von der Konstitutionsformel ausgeht. Die eine Form ist das Spiegelbild der anderen, und man kann beide durch Drehen nicht zur Deckung bringen. Man bezeichnet die beiden Formen als **Enantiomere**. Die beiden enantiomeren Milchsäure-Moleküle verhalten sich zueinander wie unsere linke und rechte Hand. Man bezeichnet deshalb Moleküle, von denen es ein nicht deckungsgleiches Spiegelbild gibt, auch als **chiral**. In der Milchsäure ist C-2 ein sp^3 -hybridisiertes (tetraedrisches) C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten. Man nennt solch ein C-Atom asymmetrisch oder spricht von einem **Chiralitätszentrum**, weil es für die Chiralität des Moleküls verantwortlich ist.



Brenztraubensäure und Propionsäure sind Beispiele für Verbindungen, bei denen man eine rechte und linke Molekülseite unterscheiden kann. Solche Verbindungen werden als prochiral bezeichnet. Die CH_2 -Gruppe der Propionsäure ist somit ein **Prochiralitätszentrum**, es genügt, ein H-Atom z.B. gegen OH auszutauschen, um ein Chiralitätszentrum zu erhalten. Eine 1:1-Mischung beider Enantiomere ist optisch nicht aktiv und wird **Racemat** genannt. Durch **Racemattrennung** kann man beide Enantiomere isolieren.

Schreibweise und Nomenklatur chiraler Verbindungen: Bei der Milchsäure reicht die **Konstitutionsformel**, die deutlich macht, welche Atome durch welchen Typ von Bindungen miteinander verbunden ist, nicht aus. Man bedient sich deshalb der *perspektivischen* Formel, die die tetraedrische Anordnung der Substituenten um ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom berücksichtigt und damit die **Konfiguration** an diesem C-Atom beschreibt. Bei größeren Molekülen ist die Zeichnung solcher Formeln schwierig. Eine Vereinfachung bringt die **Fischer-Projektion**.

Folgende Regeln sind bei der Aufstellung einer Formel in der Fischer-Projektion einzuhalten:

- Die längste C-Atomkette des Moleküls wird senkrecht angeordnet.
- Das am höchsten oxidierte C-Atom der Kette steht oben ($\text{COOH} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3$)
- Die senkrecht stehende Kette wird so gedreht, daß vom betrachteten Chiralitätszentrum aus die C-Atome der Kette nach hinten weisen, die beiden anderen Substituenten nach vorn. Ebnet man das Molekül in Gedanken ein, entsteht die Projektionsformel, in der die C-Atomkette senkrecht und die ehemals nach vorn weisenden Substituenten waagrecht angeordnet sind.

D/L-Nomenklatur: Die Fischerprojektion wird in der Zucker- und Aminosäurechemie häufig benutzt. Hier findet auch die D/L-Nomenklatur zur Konfigurationsbezeichnung von Enantiomeren Anwendung. Schreibt man ein Molekül in der Fischerprojektion so, daß das Gerüst der C-Atome vertikal untereinander und das C-Atom mit der größeren Oxidationszahl oben steht, so bestimmt die Stellung der funktionellen Gruppen am untersten chiralen C (vier verschiedene Substituenten) den Namen des Moleküls: funktionelle Gruppe rechts = D; links = L-Form. Der Nachteil gegenüber der R/S-Nomenklatur ist, daß bei der D/L-Nomenklatur nur die Konfiguration eines bestimmten C-Atoms berücksichtigt werden kann und so eine exakte Benennung der Konfiguration des gesamten Moleküls oft unmöglich ist.

Um aus einer Fischerprojektion die R/S-Nomenklatur zu ermitteln, vertauscht man das Atom geringster Priorität (meist ein H-Atom) mit dem in der Projektionsformel unten stehenden Atom, wobei die Konfiguration umgekehrt wird. Man kann nun in der Fischerprojektion aus den drei übrigen Substituenten die Drehrichtung ablesen. Wurden zuvor zwei Substituenten vertauscht (wenn das Atom geringster Priorität nicht von vornherein unten stand), so muß die Drehrichtung umgekehrt werden.

R,S-Nomenklatur: Die D,L-Nomenklatur ist insbesondere bei den Zuckern und Aminosäuren eingeführt. Diese Nomenklatur hat sich für kompliziertere chirale Moleküle jedoch als unbrauchbar erwiesen und wurde durch die R,S-Nomenklatur ersetzt. Man gibt den Substituenten am Chiralitätszentrum eine Priorität, die wie folgt ermittelt wird:

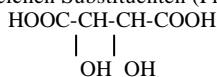
- Bei den direkt am Chiralitätszentrum stehenden Atomen wächst die Priorität mit der Ordnungszahl ($8\text{O} > 7\text{N} > 6\text{C} > 1\text{H}$).
- Bei gleichen Atomen in erster Nachbarschaft entscheidet die Ordnungszahl der Atome, die als zweite kommen, wobei doppelt gebundene Atome zweimal gezählt werden und mehr Gewicht haben als ein gleichartiges, einfach gebundenes Atom ($\text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH}$).

Diese Prioritätsregeln gelten auch für die E/Z-Nomenklatur der Olefine und zur Festlegung der Seiten (rechts = Re, links = Si) in prochiralen Molekülen. Nach dieser Vorarbeit wird das Molekül so gedreht, daß man vom chiralen C-Atom auf den Substituenten der niedrigsten Priorität blickt. In den drei genannten Beispielen ist dies das H-Atom. Die anderen Substituenten werden dann in Richtung fallender Priorität betrachtet, dabei ergibt sich eine Kreisbewegung im Uhrzeigersinn (R) oder entgegen (S).

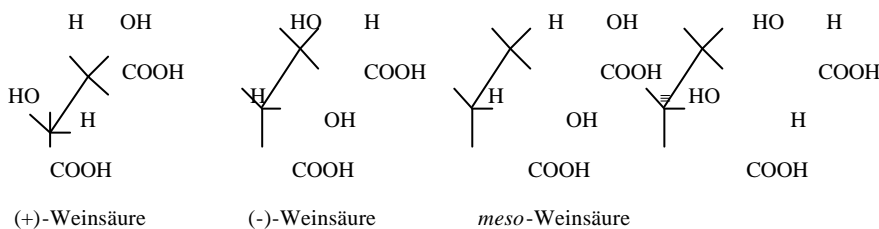
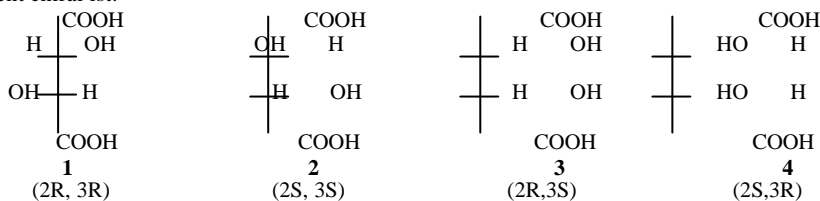
Diastereomere: Konfigurationsisomere, die keine Enantiomere sind, werden als Diastereomere bezeichnet. Diese unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften. Diastereomere treten auf, wenn eine Verbindung zwei oder mehr Chiralitätszentren besitzt. Die Gesamtzahl der Konfigurationsisomeren beträgt 2^n , wobei n die Zahl der Chiralitätszentren angibt.

Racemat-Trennung: Ein 1:1-Gemisch der Enantiomere einer Verbindung bezeichnet man als Racemat. Will man diese trennen, derivatisiert man die Ausgangsverbindung vorübergehend mit einer chiralen Verbindung einheitlicher Konfiguration. Das Reaktionsprodukt ist ein Diastereomerenpaar, das sich z.B. durch Kristallisation trennen läßt. Ist dies erreicht, wird die Stammverbindung wieder frei gesetzt und liegt nun optisch einheitlich vor. Als Hilfsreagenz kann man z.B. auch Enzyme benutzen, welche in der Regel stereoselektiv sind.

meso-Weinsäure: Ein Sonderfall tritt bei den Konfigurationsisomeren der Weinsäure auf. Hier sind C-2 und C-3 chiral, tragen aber die gleichen Substituenten (Priorität: OH > COOH > CHOH > H).



Man erwartet zunächst vier Konfigurationsisomere (1-4) mit der angegebenen Konfiguration der Chiralitätszentren. Beim genauen Vergleich zeigt sich, daß die Formen 3 und 4 durch einfaches Drehen zur Deckung gebracht werden können, also übereinstimmen. 3 und 4 verhalten sich auf dem Papier wie Bild und Spiegelbild, stellen jedoch ein und dasselbe Molekül dar, das eine innere Spiegelebene aufweist und damit nicht chiral ist.



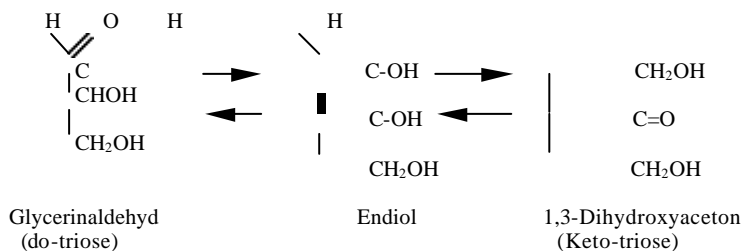
Sieht man sich die Moleküle in der Sägebock-Schreibweise an, so wird deutlich, daß 3 und 4 innerhalb des Moleküls eine Spiegelebene besitzen, C-2 ist das Spiegelbild von C-3. Es liegt gewissermaßen ein „inneres“ Racemat vor. Solche Verbindungen sind nicht chiral und werden als *meso*-Form bezeichnet. Somit gibt es von der Weinsäure nur drei Konfigurationsisomere: ein Enantiomerenpaar (1/2) und eine meso-Form (3=4). Die 2^n -Regel gilt also nicht, wenn von Molekülen mit zwei und mehr Chiralitätszentren symmetrisch gebaute (innere Spiegelebene) Stereoisomere existieren.

Arten der Isomerie: Ein organisches Molekül wird zunächst durch seine *Konstitution* charakterisiert, durch die ein ganz bestimmtes Bindungsmuster für die beteiligten Atome festgelegt wird. **Konstitutionsisomere** treten auf, wenn Verbindungen dieselbe Summenformel haben, sich im Bindungsmuster jedoch unterscheiden. Isomere, bei denen das Bindungsmuster gleich ist, aber andere Unterschiede zu Tage treten, die die räumliche Anordnung der Atome betreffen, heißen ganz allgemein **Stereoisomere**. Es gibt Stereoisomere, die sich durch Rotation um C-C-Einfachbindungen ineinander umwandeln lassen, das sind z.B. die *Konformere* eines Cyclohexanderivates. Allgemein spricht man von **Konformationsisomeren**. Kennzeichen dieser Verbindungen ist, daß sich die Konformere bei Raumtemperatur häufig nicht getrennt isolieren lassen. Stereoisomere, bei denen eine Umwandlung ineinander durch Rotation um C-C-Einfachbindungen nicht möglich ist, heißen Konfigurationsisomere. Zu ihnen gehören die geometrischen Isomere (z.B. cis/trans-2-Buten) und die oben besprochenen Verbindungen mit Chiralitätszentren.

Kohlenhydrate: Der Name Kohlenhydrate ist schon früh entstanden und drückt aus, daß eine Reihe verwandter Naturstoffe die allgemeine Summenformel $C_n(H_2O)_n$ haben. Heute faßt man den Begriff weiter und geht davon aus, daß es in der Natur Bausteine mit **3-7 C-Atomen** in gerader Kette gibt, die durch ihre funktionellen Gruppen als **Polyhydroxy-aldehyde (Aldosen)** oder **Polyhydroxy-ketone (Ketosen)** einzuordnen sind.

Monosaccharide:

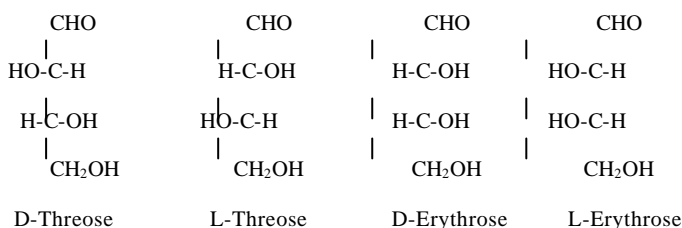
Triosen: Die einfachsten Monosaccharide enthalten nur drei C-Atome (Triosen), es sind Glycerinaldehyd und 1,3-Dihydroxyaceton. Sie stehen als 3-Phosphate unter Beteiligung eines Enzyms (Isomerase) miteinander im Gleichgewicht. Zwischenprodukt ist das tautomere Endiol. Die CO-Gruppe kann also zwischen C-1 und C-2 ihren Platz wechseln.



Mit längeren C-Atomketten kommt man über die *Tetrosen* und *Pentosen* zu den *Hexosen*. Die Kette wird ausgehend von der Aldehydgruppe (C-1) nummeriert, bei Ketosen erhält das C-Atom der CO-Gruppe die Ziffer 2. Aldosen und Ketosen enthalten, mit Ausnahme des

Dihydroxyacetons, mindeste ein Chiralitätszentrum. Für die Darstellung der Konfiguration wurde die Fischer-Projektion eingeführt, in der D-Form weist die OH-Gruppe an C-2 nach rechts.

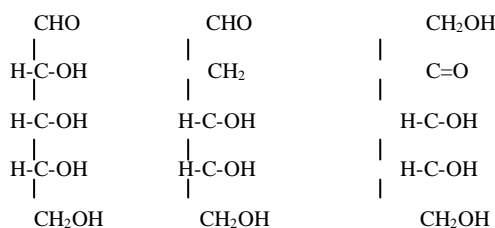
Tetrosen: Aldo-Tetrosen wie die Threose und Erythrose besitzen zwei Chiralitätszentren, es gibt $2^2 = 4$ Stereoisomere.



Man erkennt zwei Enantiomerenpaare, die anderen Verbindungen sind zueinander diastereomer.

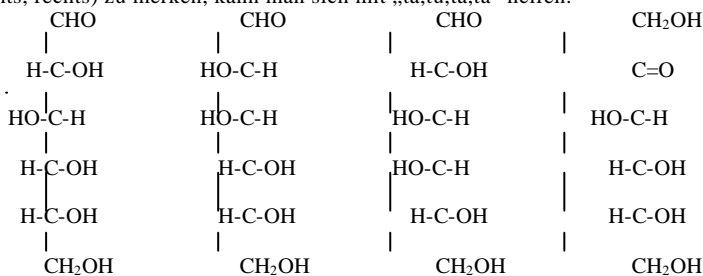
Pentosen:

Von den Aldopentosen existieren schon $2^3 = 8$ Stereoisomere. Die D-Ribose, ein Baustein der RNA, ist ein wichtiges Beispiel. Fehlt die OH-Gruppe an C-2, erhält man 2-Desoxy-D-ribose, den Baustein der DNA. Die zur D-Ribose gehörige Ketose ist die D-Ribulose, die wie alle Ketosen ein Chiralitätszentrum weniger aufweist als Aldosen gleicher C-Atomzahl.



D-Ribose 2-Desoxy-D-ribose D-Ribulose

Hexosen: Die wichtigsten Monosaccharide, die Hexosen, haben die Summenformel $C_6H_{12}O_6$. Von den Aldo-hexosen gibt es $2^4 = 16$ Stereoisomere, eines von diesen ist die weitverbreitete D-Glucose. Die Konfiguration an C-5 bestimmt ihre Zugehörigkeit zur D-Reihe. Der Stamm „Glucos“ im Namen Glucose legt die Konfiguration der anderen Chiralitätszentren fest. Hier darf beim Aufschreiben nichts verwechselt werden, sonst erhält man einen anderen Zucker. Um sich die Anordnung der OH-Gruppe von C-1 kommend (rechts, links, rechts, rechts) zu merken, kann man sich mit „ta,tü,ta,ta“ helfen.



D-Glucose D-Mannose D-Galaktose D-Fructose

Zwei andere Aldo-hexosen, die D-Mannose und D-Galaktose, haben außerdem im Stoffwechsel Bedeutung. Sie unterscheiden sich von der D-Glucose jeweils nur in der Konfiguration an einem C-Atom, Mannose an C-2, Galaktose an C-4. Alle drei Verbindungen sind diastereomer zueinander. **Monosaccharide, die sich nur an einem Chiralitätszentrum unterscheiden, bezeichnet man als Epimere.** D-Glucose und D-Galaktose sind an C-4, D-Glucose und D-Mannose an C-2 epimer. D-Fructose ist eine Keto-hexose und enthält ein Chiralitätszentrum weniger als D-Fructose. In der Konfiguration der anderen drei Zentren stimmen beide jedoch überein.

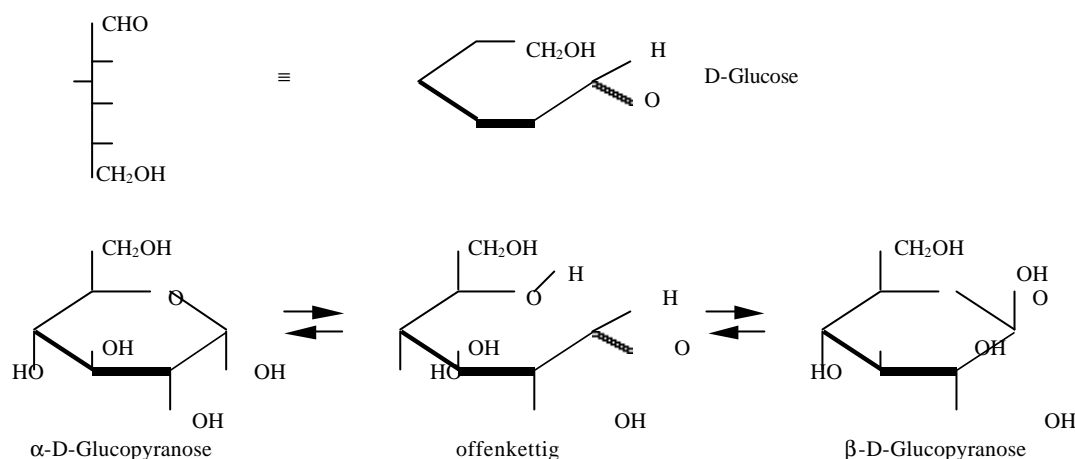
Eigenschaften und Reaktionen: Aldosen sind an der Aldehydgruppe oxidierbar, aus D-Glucose entsteht dabei D-Gluconsäure. Diese Reaktion läßt sich mit Tollens-Reagens ($[Ag(NH_3)_2]^+$) oder Fehlingscher Lösung (tiefblauer Tartar-Komplex von Cu^{2+}) als Oxidationsmittel ausführen. Positiv ist die Probe, wenn sich Silber (Ag) bzw. rotes Kupfer (I)-oxid (Cu_2O) abscheidet. Man weist so reduzierende Kohlenhydrate nach. Auch D-Fructose reagiert mit Fehlingscher Lösung. Dies erklärt sich daraus, daß die Reagenzlösungen alkalisch sind und unter diesen Bedingungen Ketosen und Aldosen über ein Endiol miteinander im Gleichgewicht stehen. Mit schärferen Oxidationsmitteln (z.B. Salpetersäure) wird neben der Aldehyd- auch die primäre Alkoholgruppe oxidiert, es entstehen Polyhydroxy-dicarbonsäuren (Zuckersäuren), aus D-Glucose wird Glucarsäure.

Bildung cyclischer Halbacetale, Haworth-Formel: Aldehyde und Ketone bilden mit Alkoholen Halbacetale bzw. Halbketale. Aus günstigerer Position heraus kann sich auch eine Hydroxygruppe desselben Moleküls an die CO-Gruppe addieren. Dies beobachtet man bei den Pentosen und Hexosen, die in wäßriger Lösung ganz überwiegend als cyclische Halbacetale (Aldosen) bzw. Halbketale (Ketosen) vorliegen. Die offenkettige Schreibweise entspricht also nicht der Realität.

Um beim Aufschreiben der Ringe die Stereochemie der Monosaccharide richtig zu erfassen, gehen wir am Beispiel der D-Glucose von der offenkettigen Formel in der Fischer-Projektion aus und falten die Kette ringförmig. Schaut man jeweils von außen auf die Kette, so entsprechen sich die durch Striche markierten OH-Gruppen in gerader und gefalteter Kette. Durch Drehung um die C-4/C-5-Bindung bringen wir die OH-Gruppe an C-5 in die Position, aus der heraus sie sich an die Aldehyd-CO-Gruppe addiert. Die Halbacetalbildung führt zu einem Sechsring, der ein Sauerstoffatom enthält und sich damit vom Heterocyclus „Pyran“ ableitet. In dieser Form gehört Glucose zu den **Pyranosen**.

Beim Ringschluß zum cyclischen Halbacetal entsteht ein neues Chiralitätszentrum, denn das C-Atom der Aldehydgruppe wird vierbindig (tetraedrisch) und trägt vier verschiedene Substituenten. In der Haworth-Formel kann die neue OH-Gruppe oberhalb der Ringebene liegen und in die gleiche Richtung weisen wie die CH_2OH -Gruppe an C-5. Man spricht von der β -Form. Weist die Gruppe nach unten, liegt die α -Form vor. Aus der offenkettigen D-Glucose bildet sich β -D-Glucopyranose und α -D-Glucopyranose. Beide stehen in wäßriger Lösung über die offenkettige Form (< 1%) miteinander im Gleichgewicht ($\alpha/\beta = 36\%/64\%$).

Stereoisomere Kohlenhydrate, die sich in der Konfiguration am ehemaligen Carbonyl-C-Atom unterscheiden, heißen Anomere.



Die Anomere der D-Glucopyranose sind zueinander Diastereomere und haben verschiedene physikalische Eigenschaften. Die Haworth-Formel für jeden Zucker anzugeben, erfordert ein gutes Gedächtnis. Bei der D-Glucose geht man entweder von der Fischer-Projektion aus oder man baut sich folgende Gedächtnisbrücke:

- 1) Pyranose-Ring zeichnen (O-Atom rechts hinten)
- 2) CH₂OH-Gruppe an C-5 (links hinten) zeigt nach oben. Dies gilt für alle Zucker der D-Reihe.
- 3) Von C-5 ausgehend sind die OH-Gruppen am Ring alternierend nach unten (C-4), oben (C-3), unten (C-2) angeordnet.
- 4) Im β -Anomeren weist die OH-Gruppe an C-1 nach oben, beim α -Anomeren nach unten.

Bei der D-Ribose bildet sich ebenfalls der Sechsring (Addition von 5-OH an die CO-Gruppe); in merklicher Menge (20%) addiert sich jedoch auch 4-OH und schließt ein Fünfring-Halbacetal. Der gebildete Heterocyclus leitet sich vom Furan ab. Monosaccharide dieser Form heißen Furanosen.

D-Fructose ist die wichtigste Ketose. Sie bildet cyclische Halbketale, durch Addition von 6-OH an die Ketogruppe (Pyranose) und durch Addition von 5-OH (Furanosen). Von beiden Formen entstehen die Anomeren. Bei den Furanosen hängen zwei CH₂OH-Gruppen am Ring, man muß genau hinschauen, um die C-Atome richtig zu beziffern.

Glykoside: Wie die Halbacetale (Halbketale) von Aldehyden und Ketonen können auch die cyclischen Halbacetale (Halbketale) der Monosaccharide (Pyranosen oder Furanosen) mit Alkoholen zu den Acetalen (Ketalen) weiterreagieren. Man nennt die Acetale und Ketale der Monosaccharide Glykoside (genauer: O-Glykoside). Bei der Bildung der Glykoside wird Wasser frei, man arbeitet daher bei ihrer Darstellung unter wasserfreien Bedingungen und benötigt eine starke Säure als Katalysator. Mit Methanol und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure erhält man Methylglykoside. Diese Reaktion ist reversibel, d.h. Glykoside lassen sich mit wässriger Säure zum freien Monosaccharid und zur Alkoholkomponente hydrolysieren. **Die Bindung vom Sauerstoffatom des Alkohols zum anomeren C-Atom eines Monosaccharids heißt glykosidische Bindung.**

Disaccharide: Monosaccharide bilden mit Alkoholen Glykoside, mit einem weiteren Monosaccharid als Alkohol bilden sich Disaccharide. Da ein Monosaccharid in der Halbacetalform zwei Arten von OH-Gruppen hat, mehrere alkoholische und eine anomere, sind zwei Typen von Disacchariden möglich:

Typ I: Die Aldose **A** reagiert als Pyranose am anomeren C-Atom (C-1) mit einer der alkoholischen Gruppen des Moleküls **B**, z.B. der sekundären OH-Gruppe an C-4. Das Disaccharid vom **Typ I** ist 1,4-verknüpft und enthält den Baustein **A** als Acetal, während **B** ein Halbacetal bleibt. Somit hat dieses Disaccharid reduzierende Eigenschaften und bildet das Osazon.

Typ II: Die Aldosen reagieren aus der Pyranose-Form heraus an den anomeren OH-Gruppen miteinander (1,1-Verknüpfung). Im Disaccharid vom **Typ II** sind die anomeren C-Atome beider Bausteine über eine Glykosidbindung verbunden. Die ehemaligen Monosaccharide **A** und **B** werden zu Acetalen. Dieses Disaccharid gleicht damit in seinen Eigenschaften den Methylglykosiden und zeigt die charakteristischen Reaktionen der Aldehydgruppe nicht mehr. Säurekatalysierte Hydrolyse setzt jedoch die Monosaccharide wieder frei, und in der Reaktionslösung lassen sich dann reduzierende Komponenten nachweisen.

Disaccharide vom Typ I: Maltose, Cellobiose, Lactose (reduzierend)

Disaccharide vom Typ II: Saccharose, Trehalose (nicht reduzierend)

Maltose: 2 Moleküle D-Glucose (α -D-Glucopyranosyl-(1-4)-D-glucopyranose)

Cellobiose: 2 Moleküle D-Glucose (β -D-Glucopyranosyl-(1-4)-D-glucopyranose)

Lactose: D-Galaktose + D-Glucose (β -D-Galaktopyranosyl-(1-4)-D-glucopyranose)

Saccharose: D-Glucose + D-Fructose (α -D-Glucopyranosyl-(1-2) β -D-fructofuranosid)

Cellulose: enthält D-Glucose-Einheiten, die als Pyranoside β -(1-4)-glykosidisch verknüpft werden. Das Disaccharid heißt Cellobiose

Stärke: enthält ebenfalls nur D-Glucose-Einheiten, die als Pyranoside jedoch alle α -glykosidisch verknüpft sind. der wasserlösliche Teil heißt **Amylose**, der unlösliche Rest **Amylopektin**. (ca. 75%)