

Basisbuch Organische Chemie

2., aktualisierte und erweiterte Auflage

Carsten Schmuck

Pearson

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Chemische Bindung in organischen Verbindungen. 1

1.1	Was ist Organische Chemie?	2
1.2	Das Besondere am Kohlenstoff	3
1.3	Grundlagen der chemischen Bindung in organischen Verbindungen	4
1.4	Die chemische Bindung im Methan.	9
1.4.1	Beschreibung des Methans mit delokalisierten Molekülorbitalen	9
1.4.2	Beschreibung des Methans mit lokalisierten Hybridorbitalen	11
1.4.3	Vergleich der beiden Bindungsmodelle	13
1.5	Bindungstypen in organischen Verbindungen.	14
1.5.1	Einfachbindungen: sp^3 -Hybridorbitale.	14
1.5.2	Doppelbindungen: sp^2 -Hybridorbitale.	15
1.5.3	Dreifachbindungen: sp -Hybridorbitale.	18
1.5.4	Kumulierte Doppelbindungen.	19
1.5.5	Zusammenfassung der Hybridisierungstypen.	20
1.5.6	Heteroatome und Hybridisierung	21
1.6	Rotation um Bindungen	21
1.7	Konjugierte π -Systeme: Delokalisierte Elektronen	23
1.7.1	Konjugierte Diene: 1,3-Butadien	23
1.7.2	Beschreibung des Butadiens mit Resonanzformeln ...	26
1.7.3	MO-Beschreibung des Butadiens.	28

Kapitel 2 Funktionelle Gruppen und Stoffklassen_____31

2.1	Kohlenwasserstoffe: Grundbausteine aller organischen Verbindungen	32
2.2	Die homologe Reihe der linearen Alkane.	35
2.3	Verzweigte Kohlenwasserstoffe	37
2.3.1	Konstitutionsisomere Alkane: Strukturisomerie	37
2.3.2	Nomenklatur verzweigter Alkylreste	39
2.4	Veränderung der Moleküleigenschaften durch polare Substituenten.	40
2.4.1	Polarität von Molekülen	40
2.4.2	Zwischenmolekulare Kräfte und Aggregatzustände ...	42

Inhaltsverzeichnis

2.4.3	Löslichkeit und Mischbarkeit von Stoffen	45
2.4.4	Veränderung der chemischen Eigenschaften durch Substituenten	46
2.5	Funktionelle Gruppen und Stoffklassen	46
2.5.1	Funktionelle Gruppen und chemische Reaktivität	46
2.5.2	Die wichtigsten funktionellen Gruppen	48
2.5.3	Ähnlichkeiten zwischen funktionellen Gruppen	50
2.6	Systematische Nomenklatur organischer Verbindungen	53

Kapitel 3 Stereochemie: Die dreidimensionale Struktur organischer Verbindungen 59

3.1	Die Konformationen acyclischer Alkane	60
3.1.1	Ethan	61
3.1.2	Propan	63
3.1.3	Butan	64
3.1.4	Höhere Alkane	65
3.2	Struktur von Alkenen: E/Z-Diastereomere	65
3.3	Spiegelbildisomerie bzw. Enantiomerie	67
3.3.1	Chirale Moleküle	67
3.3.2	Eigenschaften chiraler Verbindungen	71
3.3.3	Optische Aktivität	71
3.3.4	Mischungen von Enantiomeren, Racemate	73
3.3.5	Nomenklatur chiraler Verbindungen: Die absolute Konfiguration	74
3.4	Verbindungen mit zwei oder mehr Stereozentren	78
3.4.1	Diastereomere	78
3.4.2	Meso-Formen	79
3.4.3	Racematspaltung	81
3.5	Cyclische Verbindungen	82
3.5.1	Ringspannung	82
3.5.2	Cyclopropan	84
3.5.3	Cyclobutan und Cyclopentan	84
3.5.4	Cyclohexan	85
3.5.5	Einfach substituierte Cyclohexane	87
3.5.6	Zweifach substituierte Cyclohexane: Diastereomere	90
3.6	Konformativ fixierte Verbindungen	91
3.7	Zusammenfassung: Isomeriearten	93

Kapitel 4 Reaktionen der Alkane 95

4.1	Vorkommen und Bedeutung der Alkane	96
4.2	Eigenschaften der Alkane	97

4.2.1	Physikalische Eigenschaften	97
4.2.2	Übersicht über die chemischen Eigenschaften	98
4.3	Allgemeines zum Ablauf chemischer Reaktionen	100
4.3.1	Kinetik und Thermodynamik einer Reaktion	100
4.3.2	Das Reaktionsenergiendiagramm	101
4.3.3	Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion	104
4.4	Chlorierung von Methan: Eine einfache Reaktion	107
4.4.1	Energiebilanz der Reaktion	107
4.4.2	Mechanismus der Reaktion	107
4.4.3	Technische Bedeutung der Methanchlorierung	114
4.5	Das Methylradikal	116
4.6	Halogenierung von Methan	118
4.7	Halogenierung höherer Alkane: Selektivität von Radikalreaktionen	118
4.7.1	Regioselektivität der Chlorierung	118
4.7.2	Regioselektivität der Bromierung	120
4.7.3	Stabilität von Alkylradikalen	121
4.7.4	<i>Product development control</i>	122
4.7.5	Hammond-Postulat	122
4.8	Elektronische Substituenteneffekte	124
4.8.1	Induktive Effekte	124
4.8.2	Mesomere Effekte	125
4.8.3	Hyperkonjugation	125
4.9	Bromierung in Allylstellung	127
4.9.1	Das Allylradikal	127
4.9.2	Chemoselektive Bromierung	128
4.9.3	Wohl-Ziegler-Bromierung	129
4.10	Weitere synthetisch wichtige radikalische Substitutionsreaktionen	132
4.10.1	Chlorierung mit Sulfurylchlorid	133
4.10.2	Sulfochlorierung	133
Kapitel 5 Nucleophile Substitution		135
5.1	Halogenalkane	136
5.2	Grundlegendes zu polaren Reaktionen	138
5.3	Die nucleophile Substitution	139
5.4	Der Mechanismus der S _N 2-Reaktion	142
5.4.1	Allgemeine Merkmale	142
5.4.2	Der Rückseitenangriff bei der S _N 2-Reaktion	144
5.4.3	Stereochemischer Verlauf der S _N 2-Reaktion: Inversion der Konfiguration	148

Inhaltsverzeichnis

5.5	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei der S_N2 -Reaktion	149
5.5.1	Die Qualität von Abgangsgruppen	150
5.5.2	Die Reaktivität des Nucleophils: Basizität und Polarisierbarkeit	153
5.5.3	Einfluss des Lösemittels auf die Nucleophilie	155
5.5.4	Die Substratstruktur	157
5.6	Der Mechanismus der S_N1 -Reaktion	158
5.6.1	Allgemeine Merkmale	158
5.6.2	Struktur und Stabilität von Carbeniumionen	159
5.6.3	Stereochemischer Verlauf der S_N1 -Reaktion: Racemisierung	162
5.7	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei S_N1 -Reaktionen	162
5.8	Umlagerung von Carbeniumionen bei S_N1 -Reaktionen	164
5.9	Vergleich zwischen S_N1 - und S_N2 -Reaktion	166
Kapitel 6 Eliminierung		169
6.1	Eliminierung als Konkurrenz zur Substitution	170
6.2	Grundlegendes zum Mechanismus der Eliminierung	173
6.3	Die baseninduzierte E2-Eliminierung	174
6.3.1	Der Mechanismus der Reaktion	174
6.3.2	Stereochemischer Verlauf der E2-Eliminierung	176
6.3.3	Regioselektivität der E2-Reaktion: Die Saytzeff-Regel	180
6.3.4	Diastereoselektivität der E2-Reaktion	182
6.3.5	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei der E2-Reaktion	183
6.4	Die E1-Eliminierung	186
6.4.1	Der Mechanismus der E1-Reaktion	186
6.4.2	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei der E1-Reaktion	188
6.4.3	Regioselektivität der E1-Reaktion	189
6.4.4	Umlagerungen bei E1-Reaktionen	191
6.5	Die E1cb-Reaktion	192
6.6	Vergleich zwischen E1-, E2- und E1cb-Reaktion	193
6.7	Chemoselektivität: Konkurrenz zwischen Eliminierung und Substitution	195
6.8	Thermisch induzierte syn-Eliminierungen	196
6.9	Eliminierung von X,Y	199
6.10	Darstellung von Alkinen	200

Kapitel 7 Addition 203

7.1	Addition als Umkehrung der Eliminierung	204
7.2	Vorkommen und physikalische Eigenschaften der Alkene	205
7.3	Chemische Eigenschaften von Alkenen	206
7.4	Energiebilanz der Additionsreaktion	208
7.5	Elektrophile Addition von Halogenwasserstoffen:	
	Hydrohalogenierung	209
7.5.1	Der Mechanismus der Reaktion	210
7.5.2	Relative Geschwindigkeiten der elektrophilen Addition	211
7.5.3	Regioselektivität: Markovnikov-Addition	212
7.5.4	Stereochemie der elektrophilen Addition von HX	213
7.5.5	Umlagerungen bei der elektrophilen Addition	215
7.5.6	HX-Addition an 1,3-Diene	216
7.5.7	Zusammenfassung der HX-Addition an Alkene	218
7.6	Addition von Halogen X_2	218
7.6.1	Mechanismus der Reaktion	219
7.6.2	Das Bromoniumion	220
7.6.3	Stereochemie der X_2 -Addition: anti-Addition	221
7.6.4	Angriff anderer Nucleophile: Halogenhydrinbildung	222
7.7	Wasseraddition an Alkene: Darstellung von Alkoholen	225
7.7.1	Säurekatalysierte Wasseraddition	226
7.7.2	Oxymercuration/Reduktion	226
7.7.3	Hydroborierung/Oxidation	227
7.8	Katalytische Hydrierung	232
7.9	Addition freier Radikale an Alkene	235
7.9.1	Radikalische Addition von HBr	235
7.9.2	Radikalische Polymerisation	236
7.10	Dihydroxylierung von Doppelbindungen: 1,2-Diole	237
7.10.1	Epoxidierung und Darstellung von trans-1,2-Diolen	238
7.10.2	Darstellung von syn-1,2-Diolen	241
7.11	Oxidative Spaltung von C-C-Bindungen: Ozonolyse	242
7.12	Additionen an Alkine	243

Kapitel 8 Elektrophile Substitution an aromatischen Verbindungen 247

8.1	Benzen	248
8.1.1	Bindungsverhältnisse im Benzen	249
8.1.2	MO-Beschreibung des Benzens	251
8.1.3	Die besondere aromatische Stabilität von Benzen	251

Inhaltsverzeichnis

8.2	Die Bromierung von Benzen: Eine elektrophile aromatische Substitution	255
8.3	Zweitsubstitution am Aromaten	258
8.3.1	Anisol: Ein elektronenreicher, aktivierter Aromat	260
8.3.2	Nitrobenzen: Ein elektronenarmer, deaktivierter Aromat	262
8.3.3	Substituenteneffekte bei der S_EAr -Reaktion	265
8.4	Präparativ wichtige elektrophile Substitutionsreaktionen	267
8.4.1	Halogenierung	268
8.4.2	Nitrierung	269
8.4.3	Sulfonierung	270
8.4.4	Friedel-Crafts-Alkylierung	274
8.4.5	Friedel-Crafts-Acylierung	277
8.5	S_EAr -Reaktion an mehrfach substituierten Aromaten	280
8.6	Diazotierung	281
8.6.1	Darstellung von Diazoniumsalzen	281
8.6.2	Darstellung von Phenolen aus Diazoniumsalzen	282
8.6.3	Ersatz der Diazoniumgruppe durch andere funktionelle Gruppen: Sandmeyer-Reaktion	285
8.6.4	Azokupplung	287

Kapitel 9 Reaktionen von Carbonylverbindungen — 289

9.1	Vorkommen und Bedeutung von Carbonylverbindungen	290
9.2	Einteilung von Carbonylverbindungen	291
9.2.1	Aldehyde und Ketone	292
9.2.2	Carbonsäuren und Carbonsäurederivate	292
9.2.3	Kohlensäurederivate	295
9.2.4	Redoxreaktionen an Carbonylverbindungen	295
9.3	Die Carbonylgruppe	296
9.3.1	Struktur und Bindungsverhältnisse	296
9.3.2	Ein vereinfachtes MO-Modell von Methanal	297
9.4	Reaktivität von Carbonylverbindungen	299
9.3.1	Angriff eines Nucleophils	299
9.3.2	Angriff eines Elektrophils	300
9.3.3	Stabilität der tetraedrischen Zwischenstufen: Addition oder Substitution?	302
9.5	Addition von Nucleophilen an die Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen	303
9.5.1	Reaktion mit Wasser: Bildung von Hydraten	305
9.5.2	Reaktion mit Alkoholen: Bildung von Halbacetalen und Acetalen	307

9.5.3	Reaktion mit Aminen: Bildung von Iminen und Enaminen	310
9.5.4	Reaktion mit Hydriden und metallorganischen Verbindungen: Reduktion der Carbonylgruppe	316
9.6	Reaktionen von Nucleophilen mit Carbonsäurederivaten: Die Acylsubstitution	321
9.6.1	Relative Reaktivität der Carbonsäurederivate	322
9.6.2	Carbonsäurechloride	324
9.6.3	Carbonsäureester	326
9.6.4	Carbonsäureamide	329
9.6.5	Reduktion von Carbonsäurederivaten mit Metallhydriden und metallorganischen Verbindungen	333
Kapitel 10 Reaktionen der Enolate und Enole		337
10.1	Erhöhung der α -CH-Acidität: Angriff einer Base	338
10.2	Das Keto-Enol-Gleichgewicht	340
10.3	Acidität von Carbonylverbindungen	342
10.4	Reaktionen von Enolaten und Enolen mit Halogenen	344
10.5	Alkylierung von Enolaten und Enolethern	347
10.6	Reaktion von Enolaten und Enolen mit Carbonylverbindungen: Kondensationsreaktionen	350
10.6.1	Die Aldolreaktion	351
10.6.2	Die Claisen-Kondensation	355
10.6.3	Die Mannich-Reaktion	358
10.7	α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen: Die Michael-Addition	359
Kapitel 11 Pericyclische Reaktionen		365
11.1	Das Besondere pericyclischer Reaktionen	366
11.2	Der Mechanismus pericyclischer Reaktionen	369
11.2.1	Cycloadditionen als Fallbeispiel	369
11.2.2	Betrachtung der Energiebilanz	370
11.2.3	Erklärungsmodelle pericyclischer Reaktionen	371
11.2.4	Anwendung der Grenzorbitaltheorie auf Cycloaddition	375
11.3	Die Diels-Alder-Reaktion	377
11.3.1	Anforderungen an das Dien	378
11.3.2	Der unterschiedliche elektronische Charakter von Dien und Dienophil	379
11.3.3	Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion	382
11.3.4	Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion	387
11.3.5	Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktion	390

Inhaltsverzeichnis

11.4	Die [2+2]-Cycloaddition: Photochemische Dimerisierung von Alkenen	393
11.5	Sigmatrope Umlagerungen	395
11.5.1	Die Claisen-Umlagerung	395
11.5.2	Die Cope-Umlagerung	396
11.5.3	Der Mechanismus der [3,3]-sigmatropen Umlagerung	397
	Index	401