

Kapitel 1

Organische Chemie II: Es geht weiter!

Wenn Sie sich dieses Kapitel durchlesen, bereiten Sie sich vermutlich auf das zweite Semester der Organischen Chemie vor, befinden sich schon in der Mitte eines weiterführenden Kurses oder wollen vielleicht nur schnell herausfinden, was Sie erwartet, um noch rechtzeitig lieber Kunstgeographie als Hauptfach zu wählen. Höchstwahrscheinlich haben Sie bereits einen einführenden Kurs in Organischer Chemie erfolgreich absolviert. Viele der Lerntechniken und -taktiken, die Ihnen schon dort geholfen haben, sind auch hier von Nutzen. Die drei wichtigsten Regeln:

- ✓ Niemals im Lernstoff zurückfallen!
- ✓ Kohlenstoff hat vier Bindungen!
- ✓ Alles in der Chemie folgt gewissen Regeln – lernen Sie diese auswendig!

Das klingt zwar reichlich banal, aber es stimmt. In diesem Buch werden größere Moleküle und komplexere Reaktionen betrachtet, als es in den einleitenden Kursen der Organischen Chemie der Fall war. Zudem werden viele von Ihnen irgendwann Bekanntschaft mit der Biochemie machen und dafür sollten Sie bereits mit großen organischen Molekülen vertraut sein. (Wenn Sie tatsächlich einen Biochemie-Kurs belegen, können Sie sich »*Biochemie für Dummies*« von John T. Moore und Richard H. Langley ansehen. Guter Tipp, ehrlich!).

Für den einfachen Einstieg bekommen Sie in diesem Kapitel zunächst einen kurzen Überblick über die Themen der meisten Einführungskurse der Organischen Chemie, bevor es so richtig »zur Sache« geht – also um das, was Sie in diesem Buch erwartet.

Ein Blick zurück im Schnelldurchgang

Die Organische Chemie ist das Studium der Kohlenstoffverbindungen. Bis Mitte des 19. Jahrhunderts glaubten die Menschen, dass alle Kohlenstoffverbindungen das Ergebnis biologischer Prozesse sind und ausschließlich von einem lebenden Organismus hergestellt

werden können (*Lebenskraft-Theorie*). Friedrich Wöhler widerlegte diese Theorie, als er 1828 erstmalig die organische Verbindung Harnstoff aus anorganischen Verbindungen synthetisierte. Kohlenstoff ist ein ganz besonderes Element – es gibt Abermillionen von organischen Verbindungen, da Kohlenstoffatome stabile Einfach- und Mehrfachbindungen mit anderen Kohlenstoffatomen eingehen können. Kohlenstoffmoleküle können als lineare Ketten, als verzweigte Ketten oder in Form von Ringen vorliegen, wodurch sich diese schier unglaubliche Vielzahl an Verbindungen ergibt.

Kohlenstoffatome gehen zudem mit vielen anderen Elementen Bindungen ein, inklusive der biochemisch relevanten Elemente Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Die letzten drei Elemente bilden die Grundlage für viele funktionelle Gruppen, die Sie schon aus Einführungskursen in die Organische Chemie kennen.

Intermolekulare Kräfte

Intermolekulare Kräfte (also Kräfte, die zwischen zwei chemischen Komponenten wirken) sind extrem wichtig für das Verständnis von Molekülwechselwirkungen, selbst wenn diese viel schwächer sind als eine kovalente Bindung. Die intermolekularen Kräfte, denen Sie in diesem Buch erneut begegnen werden, sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, London-Kräfte und ionische Wechselbeziehungen – alles alte Bekannte sozusagen. Trotzdem an dieser Stelle eine kurze Wiederholung!

- ✓ **Dipol-Dipol-Kräfte** wirken zwischen permanent polaren Bereichen verschiedener Moleküle. Das Vorhandensein eines Dipols bedeutet, dass das Molekül ein partiell positives ($\delta+$) und ein partiell negatives ($\delta-$) Ende besitzt, weil die positiven und die negativen Ladungsschwerpunkte innerhalb eines Moleküls nicht zusammenfallen. Entgegengesetzte Teilladungen ziehen einander an, identische stoßen sich ab.
- ✓ **Wasserstoffbrückenbindungen** (H-Brücken) haben, wie der Name schon vermuten lässt, mit Wasserstoff zu tun. Ein polar kovalent an Sauerstoff oder Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom mit partiell positiver Ladung wird von einem anderen partiell negativ geladenen Atom wie Sauerstoff oder Stickstoff angezogen (in nicht-biologischen Molekülen kann eine Wasserstoffbrückenbindung auch zwischen Wasserstoff und Fluor gebildet werden). Wasserstoffbrückenbindungen können entweder intramolekular (innerhalb eines Moleküls) oder intermolekular (zwischen zwei Molekülen) existieren. Diese Bindungen sind deutlich schwächer als kovalente oder ionische Bindungen, aber stärker als Londonsche Dispersionswechselwirkungen.
- ✓ **Londonsche Dispersionswechselwirkungen** sind Kräfte zwischen eigentlich unpolaren Molekülen aufgrund von Bewegungsschwankungen der Elektronenwolken um Atome oder ganze Moleküle, die momentane Dipole erzeugen. Ein an Stickstoff oder Sauerstoff gebundenes Wasserstoffatom wird stark von benachbarten Stickstoff- oder Sauerstoffatomen angezogen.
- ✓ **Ionenwechselwirkungen** können bei organischen Reaktionen als inter- oder intramolekulare Kräfte wirken. In einigen Fällen betrifft das Metallkationen wie Na^+ oder Anionen wie Cl^- . Kationen können aber auch zum Beispiel Ammoniumionen wie R-NH_3^+ von einer Aminogruppe, Anionen zum Beispiel von einer Carbonsäure wie RCOO^- stammen. Die entgegengesetzt geladenen Ionen ziehen einander sehr stark an.

Funktionelle Gruppen

Kohlenstoff ist ein äußerst vielseitiges Element, da es viele verschiedene Verbindungen bilden kann. Die meisten Verbindungen tragen eine oder mehrere *funktionelle Gruppen*, die die Reaktivität des organischen Moleküls maßgeblich bestimmen. Funktionelle Gruppen sind zum Beispiel aromatische Gruppen oder Doppel- und Dreifachbindungen wie die der Alkene und Alkine, können aber auch andere Atome als Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Häufig vorkommende funktionelle Gruppen sind beispielsweise Aldehyde oder Ketone, Carbonsäuren, Alkohole, Sulfonsäuren oder Thioester.

Reaktionen

Sie haben in den Einführungskursen der Organischen Chemie mit Sicherheit schon viele Reaktionen funktioneller Gruppen kennengelernt. Reaktionen, die Ihnen zeigen, wie die funktionelle Gruppe gebildet werden kann, häufige Reaktionen im Zusammenhang mit dieser funktionellen Gruppe – kurz gesagt, Reaktionen über Reaktionen über Reaktionen.

Zwei der wichtigsten Reaktionen in der Organischen Chemie sind Substitutions- und Eliminierungsreaktionen: S_N1 , S_N2 , E1 und E2, die bereits in »Organische Chemie I für Dummies« erläutert wurden (... und das bedeutet im Zweifelsfall, dort noch einmal nachzulesen, falls Sie sich daran nicht mehr so genau erinnern sollten!).

Spektroskopie

Verschiedene Arten der Spektroskopie kennen Sie vermutlich bereits und wissen auch, wie diese zur Strukturbestimmung von Molekülen genutzt werden können. Die *Massenspektrometrie* verrät Ihnen die Molekülmasse einer Verbindung und aus welchen Fragmenten ein Molekül besteht. Die *Infrarot-(IR-)Spektroskopie* können Sie zur Identifizierung funktioneller Gruppen nutzen. Die *Kernspinresonanz-(NMR-)Spektroskopie* ist eines der Hauptwerkzeuge organischer Chemiker, mit deren Hilfe chemische Verschiebungen und Fragmentmuster interpretiert und Hinweise über die gesuchte Molekülstruktur geliefert werden können.

Isomerie und optische Aktivität

Isomerie und optische Aktivität sind zwei Begriffe, die Sie unbedingt kennen müssen – daher an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung.

Isomere sind Verbindungen mit derselben Summenformel, aber unterschiedlichen Strukturformeln. Einige organische und biochemische Verbindungen können in unterschiedlichen isomeren Formen existieren, die auch unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen. Die beiden häufigsten Arten von Isomerie in organischen Systemen sind die *cis-trans*-Isomerie und die Isomerie, die durch ein chirales Kohlenstoffatom bedingt wird.

Cis-trans-Isomere

Kohlenstoff-Doppelbindungen (C-C-Doppelbindungen) können ein Isomer bedingen. Doppelbindungen sind ziemlich restriktiv und schränken die Molekülbewegung deutlich ein. Chemische Gruppen auf derselben Seite der Doppelbindung neigen dazu, in dieser Position (*cis*) zu verharren, während chemische Gruppen auf unterschiedlichen Seiten der Doppelbindung bestrebt sind, den größtmöglichen Abstand zueinander einzuhalten (*trans*) – zwei Beispiele sind in Abbildung 1.1 gezeigt. Wenn die beiden chemischen Gruppen an einem Kohlenstoffatom der C-C-Doppelbindung jedoch gleich sind, ist keine *cis-trans*-Isomerie möglich. Natürliche ungesättigte Fettsäuren liegen meistens als *cis*-Isomere vor, die aber im Rahmen des Stoffwechsels auch in *trans*-Isomere umgewandelt werden können.

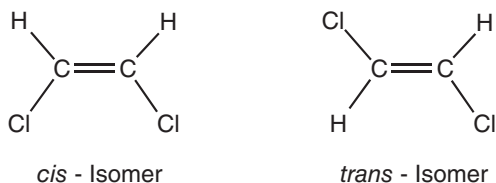


Abbildung 1.1: Cis- und trans-Isomere

Cis-trans-Isomere sind auch in ringförmigen (cyclischen) Systemen möglich. Die *cis*-Form trägt gleiche Gruppen nur auf einer Seite des Ringes, während die *trans*-Form gleiche Gruppen ober- und unterhalb des Ringes besitzt.

Chirale Verbindungen

Ein an vier verschiedene Gruppen gebundenes Kohlenstoffatom ist *chiral*, weil es für die räumliche Anordnung der Gruppen am Stereozentrum (dem Kohlenstoffatom) zwei nicht-deckungsgleiche Möglichkeiten gibt. Die beiden *Enantiomere* verhalten sich wie Bild und Spiegelbild (denken Sie an Ihre Hände, Schneckenhäuser oder an Korkenzieher für Rechts- oder Linkshänder). Ein chiraler Kohlenstoff ist optisch aktiv; er lenkt linear polarisiertes Licht ab. Das Licht wird entweder im Uhrzeigersinn (rechtsdrehend oder *(+)-Form*) oder gegen den Uhrzeigersinn (linksdrehend oder *(-)-Form*) abgelenkt.

Der *spezifische Drehwinkel* (α^T_λ) ist abhängig von der Temperatur und der Wellenlänge des Lichts und ergibt sich durch den gemessenen (unspezifischen) Drehwinkel (α) geteilt durch das Produkt von Konzentration und Schichtdicke der Lösung. Bis auf die optische Aktivität sind die physikalischen Eigenschaften der Enantiomere identisch.

Eine *racemische Mischung* (Racemat) entspricht einer 50:50-Mischung der Enantiomere – die unterschiedlichen Ablenkungen des polarisierten Lichts heben sich hier auf.

Eine *meso*-Verbindung besitzt eine Symmetrieebene und eine (gerade Anzahl) an Chiralitätszentren, ist aber dennoch achiral. Die Symmetrieebene erlaubt die optische Drehung durch eines der chiralen Kohlenstoffatome, wodurch die optische Drehung durch einen weiteren Kohlenstoff ausgelöscht wird.

Stereoisomere, die keine Enantiomere sind, werden *Diastereomere* genannt.

Die Fischer-Projektion

Emil Fischer entwickelte eine Technik zur zeichnerischen Darstellung von Stereoisomeren in einer Verbindung. Zeichnungen dieser Art, die *Fischer-Projektionen*, werden sehr oft in der Biochemie benutzt. In einer Fischer-Projektionsformel steht das chirale Kohlenstoffatom stets in der Mitte des kreuzförmigen Moleküls. Die senkrechten (Bindungs-)Linien zeigen vom Betrachter weg, während die waagerechten Linien auf ihn zu weisen. Fischer beschrieb auf diese Weise eine *D*-Konfiguration, wenn sich die wichtigste chemische Gruppe rechts vom chiralen Kohlenstoff befand, und eine *L*-Konfiguration, wenn die wichtigste chemische Gruppe links vom chiralen Kohlenstoff auftauchte (Abbildung 1.2).

Bei der Darstellung von Isomeren wurde das ursprüngliche *D/L*-System allmählich durch das *R/S*-System abgelöst, das immer dann besonders hilfreich ist, wenn mehr als ein chirales Kohlenstoffatom vorhanden ist.

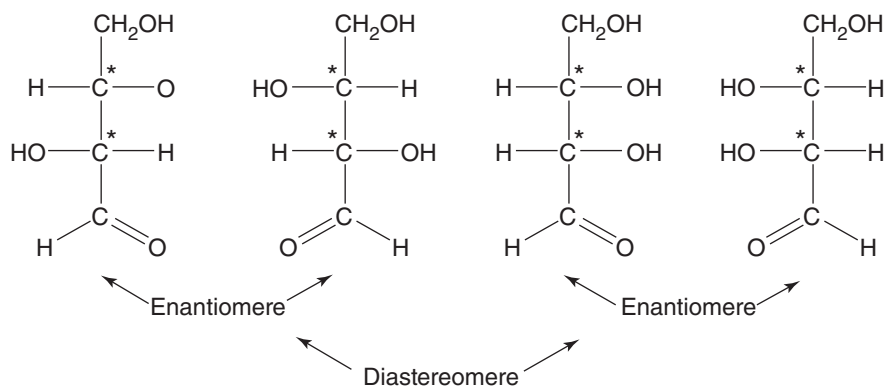


Abbildung 1.2: Die Fischer-Projektion am Beispiel von Glycerinaldehyd

Das R/S-System

Einige wichtige organische Verbindungen besitzen mehrere Chiralitätszentren. Mehrfache Chiralitätszentren weisen darauf hin, dass mehrere Stereoisomere vorliegen. Die Höchstanzahl an Stereoisomeren beträgt 2^n , wobei n die Anzahl nicht-identischer Chiralitätszentren ist. In Abbildung 1.3 sind die vier Stereoisomere eines Moleküls mit zwei Chiralitätszentren dargestellt. Enantiomere sind nicht deckungsgleiche Spiegelbilder; die anderen Moleküle in der Abbildung sind Diastereomere. Anders als Enantiomere besitzen Diastereomere unterschiedliche physikalische Eigenschaften.

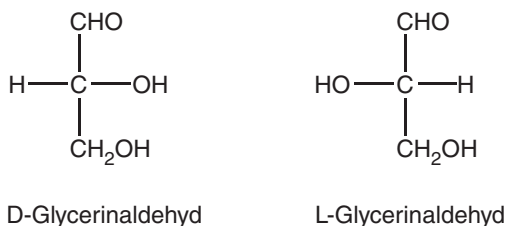


Abbildung 1.3: Darstellungen eines Moleküls mit zwei Chiralitätszentren

Mit der *R/S*-Nomenklatur können Sie nach den *CIP-Regeln* (von R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog) die Geometrie um ein Stereozentrum beschreiben. Dabei wird zunächst die Priorität der Substituenten anhand der Ordnungszahlen bestimmt. Wenn der Substituent mit der niedrigsten Ordnungszahl aus der Blattebene nach hinten weist, nummerieren Sie die anderen Gruppen von der höchsten zur niedrigsten Priorität durch. Verläuft die Reihenfolge nach rechts im Uhrzeigersinn, ist es eine *R-Konfiguration* (für lateinisch »rectus«, rechts). Verläuft die Reihenfolge entgegen dem Uhrzeigersinn, ist es eine *S-Konfiguration* (für lateinisch »sinister«, links).



Es gibt keine Korrelation zwischen der Konfiguration nach dem *D/L*- beziehungsweise *R/S*-System und der Drehrichtung des linear polarisierten Lichts! So ist beispielsweise die *L*-Milchsäure rechtsdrehend (+) und die *D*-Milchsäure linksdrehend (-).

Was Sie in der »Organischen Chemie II« erwartet

Ab jetzt geht es primär um *Reaktionsmechanismen*, also die Art, wie eine Reaktion abläuft. Aus den Einführungskursen der Organischen Chemie wissen Sie bereits, dass damit Elektronenverschiebungen verbunden sind, wobei der Weg der Elektronen auf dem Papier mit gebogenen Pfeilen veranschaulicht wird. In Kapitel 2 finden Sie einen kurzen Überblick über diese Technik und einige einfache Reaktionsverläufe.

In Kapitel 3 vertiefen wir uns in die Welt der Alkohole und Ether und werfen einen Blick auf Molekülstruktur, Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese und typische Reaktionen. In einigen Kursen und Lehrbüchern werden Alkohole bereits im ersten Semester behandelt, aber wir haben sie für all diejenigen, die mit diesem Thema noch nicht in Berührung gekommen sein sollten, hier kurz beschrieben. Wenn Sie mit der Materie schon vertraut sein sollten, können Sie das Kapitel natürlich überspringen! (Intensive praktische Erfahrungen mit alkoholischen Getränken fallen übrigens nicht unter »vertraute Materie« ...!)

Konjugierte ungesättigte Moleküle spielen in der Chemie eine wichtige Rolle, daher haben wir diesen Kapitel 4 gewidmet und schaffen damit eine solide Grundlage für die daraus abgeleiteten aromatischen Verbindungen in Kapitel 6.

In Kapitel 5 können Sie sich mit den Grundlagen der Spektroskopie vertraut machen. Sie erhalten dort Zusammenfassungen zu Infrarot(IR-), UV/VIS- und Kernspinresonanz (NMR)-Spektroskopie sowie zur Massenspektrometrie. In vielen der späteren Kapitel finden Sie am Ende Abschnitte, in denen wir im Besonderen auf die spektroskopische Analyse der Verbindungen aus dem jeweiligen Kapitel eingehen.

Aromatische Verbindungen und deren Reaktionen stellen einen weiteren wichtigen Bestandteil jedes fortführenden Kurses in Organischer Chemie dar. Wir machen Sie in Kapitel 6 mit der Familie der Aromaten bekannt, zu der auch die heterozyklischen Vertreter gehören. In Kapitel 7 und 8 erfahren Sie dann alles, was Sie schon immer über aromatische Substitutionsreaktionen wissen wollten. Hauptdarsteller? Elektrophile und Nucleophile, was sonst ...?

Die Grundlagen der Carbonylchemie in Kapitel 9 bilden einen weiteren wichtigen Eckpfeiler in diesem Buch. Freuen Sie sich auf eine »Familienzusammenführung« – irgendwie ist hier jeder mit jedem verwandt. Sie werden Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Acylchloride, Ester, Amide und so weiter kennenlernen. Wir gönnen uns hier nur einen kurzen Blick auf die einzelnen Vertreter, da wir erst später zu vielen der Verbindungen zurückkehren und sie uns genauer anschauen werden. In Kapitel 10 beschäftigen Sie sich zum Beispiel mit Aldehyden, Ketonen und ein paar Aminen, in Kapitel 11 mit anderen Carbonylverbindungen, Enolen und Enolaten sowie Nitroalkanen und Nitrilen.

Carbonsäuren und deren Derivate sind ebenfalls wichtige Themen, diesen widmen wir ein paar Seiten zur Molekülstruktur, Nomenklatur, Synthese, den Reaktionen und der Spektroskopie von Carbonsäuren. In Kapitel 12 werden wir dazu häufig von der Säure-Basen-Chemie Gebrauch machen, die Sie höchstwahrscheinlich schon aus dem Einführungskurs in Organischer Chemie kennen. (Falls Sie eine Auffrischung Ihres Wissens benötigen, empfehlen wir Ihnen, einen Blick in »*Chemie für Dummies*« von John T. Moore zu werfen.)

Weiter geht es in Kapitel 13 mit stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen wie den Aminen. Sie werden noch mehr Säure-Basen-Chemie anwenden müssen, um die Reaktionen der Amine zu verstehen. Zudem gibt es hier ein paar Tipps, wie Sie erfolgreich mit mehrstufigen Synthesen umgehen können.

In Kapitel 14 treffen Sie auf organische Moleküle mit Metallcharakter, die organometallischen Verbindungen. In diesem Kapitel erläutern wir auch die sehr wichtige Grignard-Reaktion ausführlich.

Die Carbonylverbindungen lassen Sie einfach nicht los ... in Kapitel 15 werden wir Sie mit weiteren Reaktionen dieser Substanzklasse konfrontieren. Für alle Leser, die sich für Biomoleküle etwas abseits der Organischen Chemie interessieren, ist Kapitel 16 gedacht.

Doch was wäre ein guter Kurs in Organischer Chemie ohne mehrstufige und Retrosynthesen oder vernetzte Reaktionen (Roadmap-Reaktionen)? Wir hoffen, dass die Tipps, die wir Ihnen hier geben, eine Hilfe bei Problemen dieser Art sind. Vernetzte Reaktionen sind der Albtraum fast aller Chemiestudenten, aber lassen Sie sich bloß nicht unterkriegen. Es gibt ein Leben nach der Organischen Chemie, und vielleicht werden Sie ja zum Ende dieses Kurses hin doch allmählich Spaß am Umgang mit diesem Fach finden. Und abschließend noch ein Trost für alle diejenigen, die in diesem Buch chemische Berechnungen vermissen: Es gibt immer noch die quantitative Analyse und die rein physikalische Chemie, und da können Sie sich dann so richtig austoben!

