

Begleit- und Arbeitsmaterial

für das OC-Fortgeschrittenenseminar

für

Studierende der Biologie

und Studierende des Lehramts Sek. II

Peter Cygon, Maren Fiege, 2000-2004

Hinweis: Dieses Skript ist als Hilfsmittel zum selbständigen Be- und Nacharbeiten und Vertiefen des Seminarstoffs gedacht. Es ersetzt weder den Besuch des Seminars noch das Studium von Lehrbüchern. Der Klausurstoff umfaßt **alle** im Seminar angesprochenen Themen, nicht nur den Inhalt dieses Begleitmaterials!

Literaturempfehlungen:

- F.A. Carey, R. Sundberg, Organische Chemie, Wiley-VCH
- A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, Organische Chemie, Wiley-VCH
- M. A. Fox, J. K. Whitesell, Organische Chemie, Spektrum Verlag
- J. McMurry, Organic Chemistry
(Grundlagen der Organischen Chemie)
- H.R. Christen, F. Vögtle, Organische Chemie: Von den Grundlagen zur Forschung, Band I und II, Verlag Sauerländer-Salle
- K.P.C. Vollhardt, Organische Chemie, Wiley-VCH
(für Vordiplom und Zwischenprüfung ausreichend)
- H. Beyer, W. Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart
(sehr gute Stoffsammlung, zum Lernen weniger geeignet)
- D.T.Davies, Aromatic Heterocyclic Chemistry, Oxford Chemistry Primer No. 2

1. STRUKTUR UND BINDUNG.....	3
2. STEREOCHEMIE	11
3. SYNTHESE UND RETROSYNTHSE	16
4. CARBONYLCHEMIE	20
5. AROMATENCHEMIE.....	38
6. REAKTIVE ZWISCHENSTUFEN.....	65
7. NATURSTOFFE.....	79
8. SPEKTROSKOPIE	

1. Struktur und Bindung

MO-Theorie

Neben der Valenzbindungstheorie (VB-Theorie) ist die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) ein wichtiges Hilfsmittel zur Beschreibung der chemischen Bindung. Die bindenden Elektronenpaare werden hierbei nicht als lokalisiert betrachtet, sondern man stellt sich die Bindungselektronen als auf verschiedene Molekülorbitale diskreter Energie verteilt vor. Diese Orbitale können sich über das gesamte Molekül erstrecken. Die Grundlage der MO-Theorie ist die Schrödinger-Gleichung

$$H\Psi = E\Psi,$$

wobei Ψ eine ein Orbital beschreibende Wellenfunktion ist, H der Hamilton-Operator und E die Energie eines Elektrons in einem bestimmten Orbital. Die Wellenfunktion beschreibt die Wechselwirkung des Elektrons mit den anderen Elektronen und Atomkernen im Molekül. Die Gesamtelektronenenergie ist die Summe der einzelnen Elektronenenergien:

$$E = \int \Psi H \Psi dt \text{ mit } \int \Psi^2 dt = 1.$$

Mathematisch behandelt man die Molekülorbitale als Linearkombinationen der Atomorbitale, so daß man die Wellenfunktion Ψ als Summe der einzelnen Atomorbitale, jeweils multipliziert mit Gewichtungsfaktoren (Koeffizienten) betrachten kann:

$$\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + \dots + c_n\Phi_n.$$

Die Koeffizienten geben den Beitrag jedes Atomorbitals (AO) zum Molekülorbital an. Diese Methode der Darstellung von MO-Wellenfunktionen als Kombinationen von AO-Wellenfunktionen nennt man „LCAO-Methode“ (LCAO=*linear combination of atomic orbitals*). Durch iterative Rechenverfahren können die Molekülorbitale am Computer berechnet werden. Man erhält dadurch die Energien der einzelnen MOs, die relative Gesamtenergie des Moleküls und die Koeffizienten der einzelnen AOs.

Für qualitative Betrachtungen eignet sich das MO-Energiediagramm. Zunächst sei exemplarisch der Fall des zweiatomigen Moleküls H_2 betrachtet. Jedes Wasserstoffatom hat ein einfach besetztes 1s-Orbital. Diese können entweder bindend oder antibindend zu zwei Molekülorbitalen überlappen. Für eine bindende Wechselwirkung haben die

Orbitalkoeffizienten gleiche Vorzeichen (positive Überlappung), bei einer antibindenden Wechselwirkung sind die Vorzeichen entgegengesetzt (negative Überlappung).

Die MOs werden anschließend gemäß der **Hundschen Regel** gefüllt. Das höchste besetzte MO nennt man „HOMO“ (*highest occupied MO*), das niedrigste unbesetzte „LUMO“ (*lowest unoccupied MO*). Diese Orbitale sind für mechanistische Betrachtungen wichtig (siehe unten). Die Gesamtzahl der MOs (bindend+nichtbindend+antibindend) ist immer gleich der Anzahl der beteiligten Atomorbitale. Man bezeichnet die MOs mit griechischen Buchstaben; antibindende Orbitale werden zusätzlich mit einem Stern gekennzeichnet.

Aufgaben: Was bedeutet „nichtbindend“? Welche Symmetrieeigenschaften weisen σ - bzw. π -MOs auf?

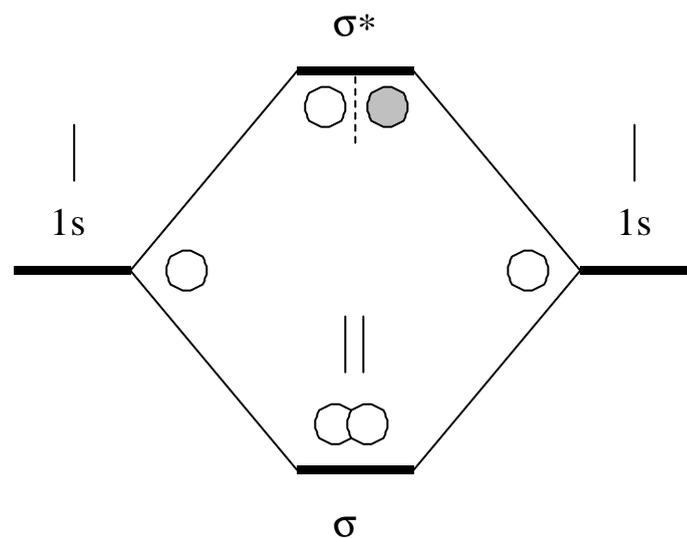


Abbildung 1: Orbitaldiagramm für H_2

Die Elemente der zweiten Periode haben nicht nur 1s-, sondern auch 2s- und 2p-Orbitale. Normalerweise wird dort die Wechselwirkung der 1s-Orbitale vernachlässigt; man betrachtet nur die Valenzelektronen.

Üblicherweise liegen bindende σ -Orbitale energetisch niedriger als bindende π -Orbitale, bei den antibindenden Orbitalen ist es umgekehrt. Orbitale von elektronegativeren Atomen sind energieärmer als die von weniger elektronegativen.

MOs des CO

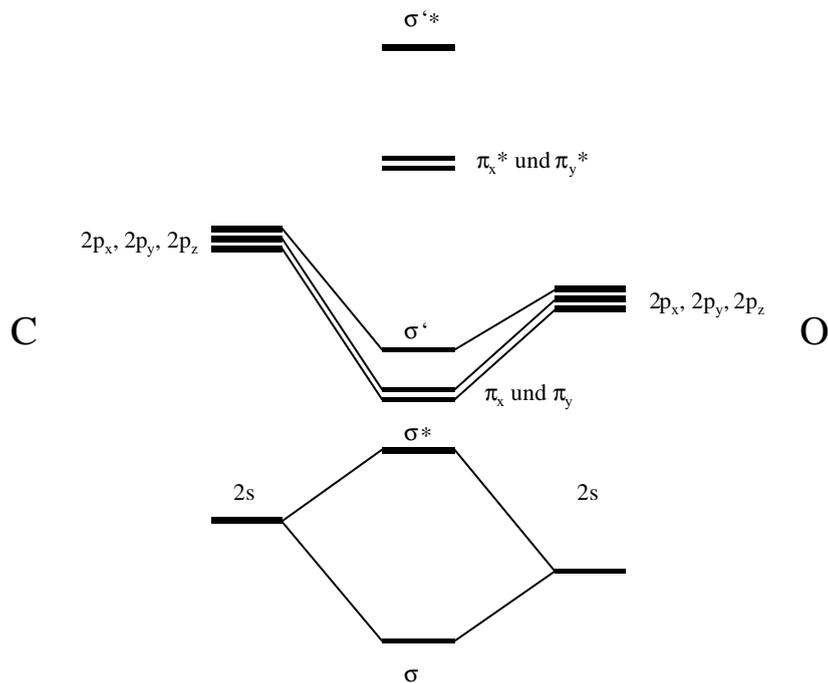


Abbildung 2: MO-Diagramm für Kohlenmonoxid (CO)

Allgemein lassen sich folgende Regeln für die Aufstellung eines MO-Diagramms formulieren:

- Die Gesamtzahl der Molekülorbitale muß gleich der Anzahl der ihnen zugrundeliegenden Atomorbitale sein.
- Die Symmetrie der Molekülorbitale muß der Symmetrie des Moleküls entsprechen, d.h. wenn das Molekül eine Symmetrieebene besitzt, müssen *alle* Molekülorbitale entweder symmetrisch oder antisymmetrisch zu dieser Ebene sein.
- Zueinander orthogonale Atomorbitale können nicht miteinander wechselwirken. Demnach tragen zwei verschiedene Kohlenstoff-p-Orbitale nicht zum selben MO bei.
- Die Energien ähnlicher Atomorbitale (s oder p) sind bei Elementen höher Elektronegativität niedriger.
- Die relative Energie der Molekülorbitale in einem Molekül steigt mit der Anzahl der Knoten im Orbital.

Aufgaben: Zeichnen Sie die Orbitaldiagramme und die zugehörigen MOs von Ethylen und 1,3,5-Hexatrien.
Was ist ein „Frost-Musulin-Diagramm“? Zeichnen Sie das Orbitaldiagramm und die MOs von Benzol.
Was ist Hyperkonjugation?

Pericyclische Reaktionen

Neben den elektrophilen und nucleophilen Reaktionen stellen die pericyclischen Reaktionen die dritte große Klasse organischer Reaktionsmechanismen dar. Bei diesen Reaktionen findet ein **konzertierter** Prozeß über einen **cyclischen** Übergangszustand statt. „Konzertiert“ bedeutet, daß alle Bindungsänderungen gleichzeitig und in einem Schritt stattfinden. Untergruppen der pericyclischen Reaktionen sind die electrocyclischen Reaktionen, Cycloadditionen und sigmatropen Umlagerungen.

Nach R.B. Woodward und R. Hoffmann kann eine pericyclische Reaktion nur dann mit „vernünftiger“ Geschwindigkeit ablaufen, wenn die an der Reaktion beteiligten Orbitallappen die gleichen Vorzeichen haben. In diesem Fall ist die Reaktion „symmetrieerlaubt“, anderenfalls „symmetrieverboten“. Um eine pericyclische Reaktion interpretieren zu können, muß man im einfachsten Fall lediglich zwei Molekülorbitale betrachten, die sogenannten **Grenzorbitale**. Diese sind das jeweilige HOMO und LUMO (siehe oben) der Reaktanden.

Electrocyclische Reaktionen

Eine electrocyclische Reaktion ist ein pericyclischer Prozeß, bei dem ein konjugiertes Polyen cyclisiert wird. Dabei wird in Summa eine π -Bindung gebrochen, eine neue σ -Bindung gebildet und zwei weitere π -Bindungen verlagert. Die Reaktion kann sowohl thermisch als auch photochemisch aktiviert werden, ist reversibel und hoch stereoselektiv.

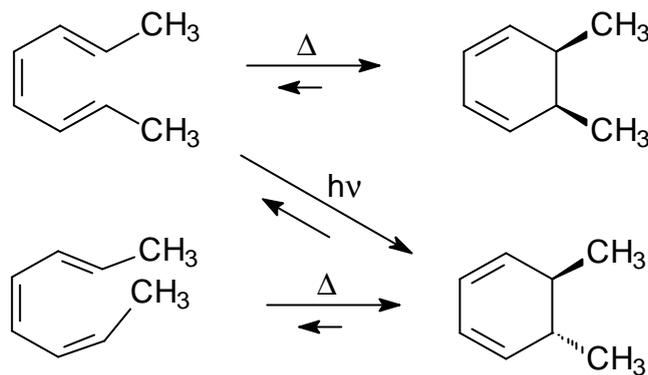
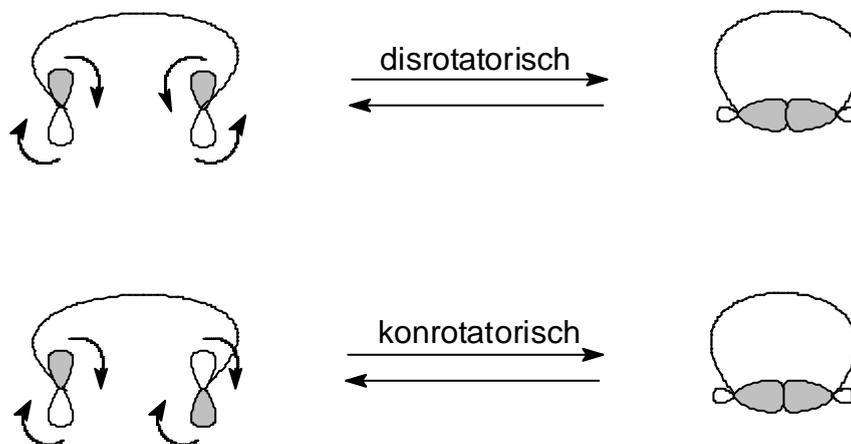


Abbildung 3: thermische und photochemische Cyclisierung von 2,4,6-Octatrien

Dabei fällt auf, daß die Stereochemie der photochemisch initiierten Reaktion sich grundlegend von der der thermischen Reaktion unterscheidet. Um diesen Befund zu erklären, müssen die äußersten Orbitallappen der an der Reaktion beteiligten MOs betrachtet werden. Die Lappen mit gleichem Vorzeichen können entweder auf der gleichen oder auf gegenüberliegenden Seiten der Ringebene liegen. Um eine Bindung ausbilden zu können, müssen sich die Orbitale so drehen, daß die Lappen gleichen Vorzeichens (hier schattiert dargestellt) miteinander wechselwirken können.

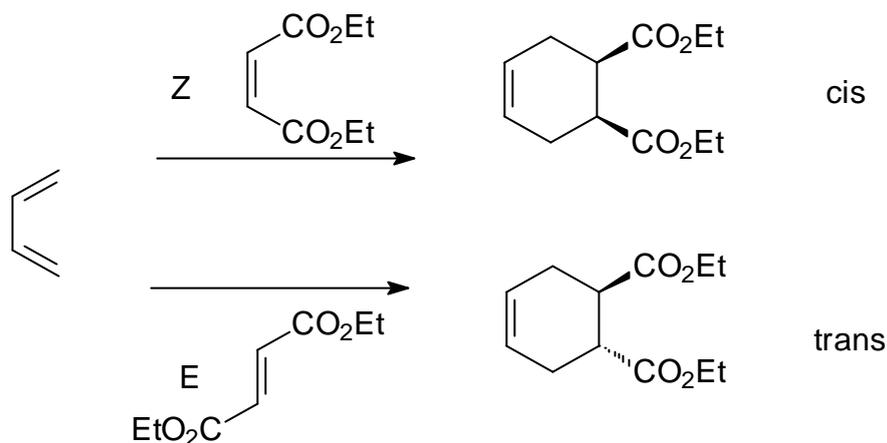


Die Stereochemie einer electrocyclischen Reaktion wird durch das HOMO des Polyens bestimmt. Bei thermischen Reaktionen betrachtet man das HOMO des Grundzustands, bei photochemischen Reaktionen das SOMO des angeregten Zustands. Dieses entspricht dem LUMO des jeweiligen Grundzustands, da durch die Belichtung ein Elektron vom HOMO ins LUMO des Grundzustands angeregt wurde.

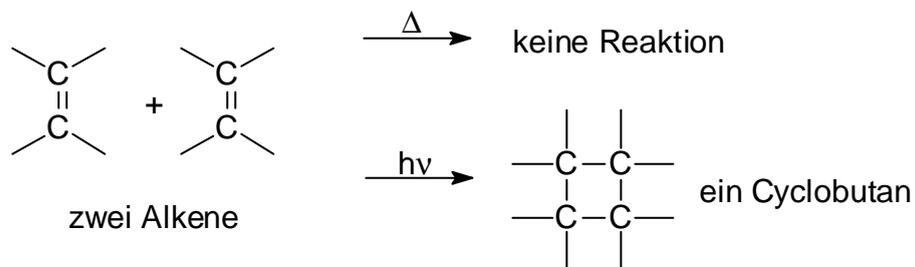
Aufgabe: Zeichnen Sie die MOs von *E,Z,E*- und *E,Z,Z*-2,4,6-Octatrien und erklären Sie die oben beschriebenen Reaktionsprodukte!

Cycloadditionen

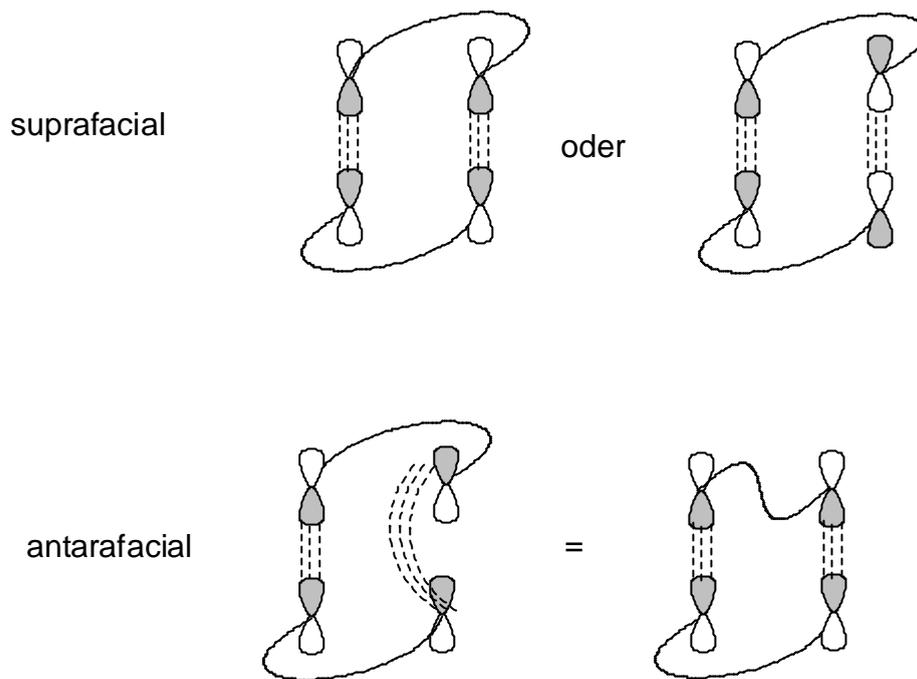
Bei einer Cycloaddition addieren zwei ungesättigte Moleküle unter Bildung eines cyclischen Produkts aneinander. Auch diese Reaktionen werden durch die Orbitalsymmetrie der beteiligten Reaktanden kontrolliert. Ein Beispiel für eine Cycloaddition ist die Diels-Alder-Reaktion, eine sogenannte [4+2]-Cycloaddition, die oft schon bei niedrigen Temperaturen abläuft und ebenfalls hoch stereoselektiv (in diesem Fall sogar stereospezifisch) ist.



Im Unterschied dazu treten thermische [2+2]-Cycloadditionen zwischen zwei Alkenen nicht auf; diese Reaktion findet nur bei Belichtung statt.



Damit eine Cycloaddition stattfinden kann, müssen die Reaktanden die richtige Symmetrie haben. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten der Annäherung:



Zur Vorhersage der Stereochemie einer Cycloaddition betrachtet man das HOMO des einen und das LUMO des anderen Reaktanden.

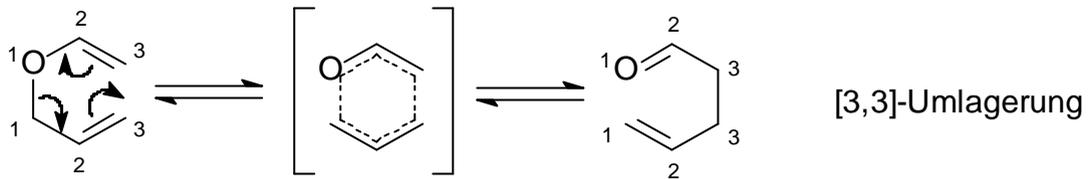
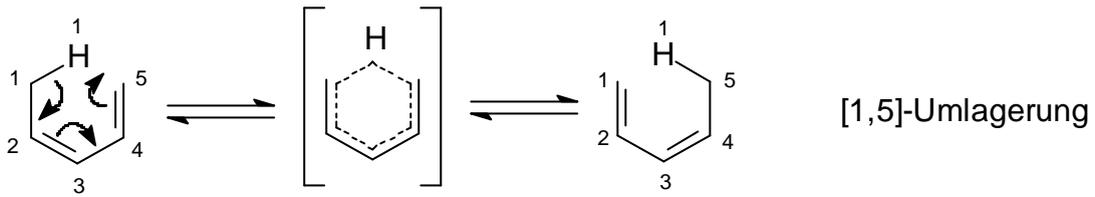
Aufgaben: Was bedeutet „[4+2]“ bzw. „[2+2]“?

Zeichnen Sie die an der Reaktion beteiligten Grenzorbitale für die [4+2]-Cycloaddition von Butadien an Ethylen und für die [2+2]-Cycloaddition von zwei Molekülen Ethylen und erklären Sie den Verlauf der Reaktionen.

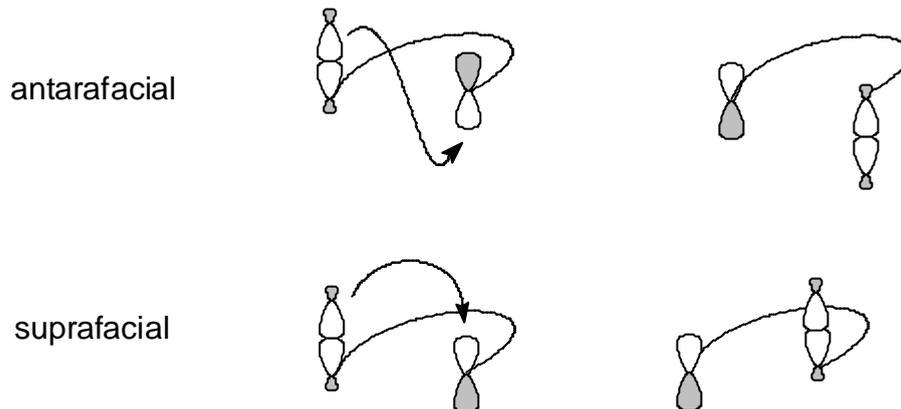
Sigmatrope Umlagerungen

Bei einer sigmatropen Umlagerung, der dritten wichtigen Gruppe pericyclischer Reaktionen, wandert ein σ -gebundener Substituent über das π -System von einer Position zu einer anderen. Dabei wird eine σ -Bindung gebrochen, die π -Bindungen lagern um, und eine neue σ -Bindung wird gebildet. Der wandernde Substituent kann entweder an einem Ende oder in der Mitte des π -Systems stehen.

Die Bezeichnungen [1,5] und [3,3] beschreiben die Art der Umlagerung. Die Zahlen beziehen sich auf die beiden durch die σ -Bindung verbundenen Gruppen und bezeichnen die *Positionen* an diesen Gruppen, *zwischen denen sich eine neue Bindung ausbildet*.



Wie die anderen pericyclischen Reaktionen werden auch die sigmatropen Umlagerungen durch die Orbitalsymmetrie kontrolliert. Es gibt zwei Reaktionsmöglichkeiten: wandert eine Gruppe über die gleiche Seite eines π -Systems, spricht man von einer suprafacialen Umlagerung, wandert sie auf die andere Seite, von einer antarafacialen Umlagerung.



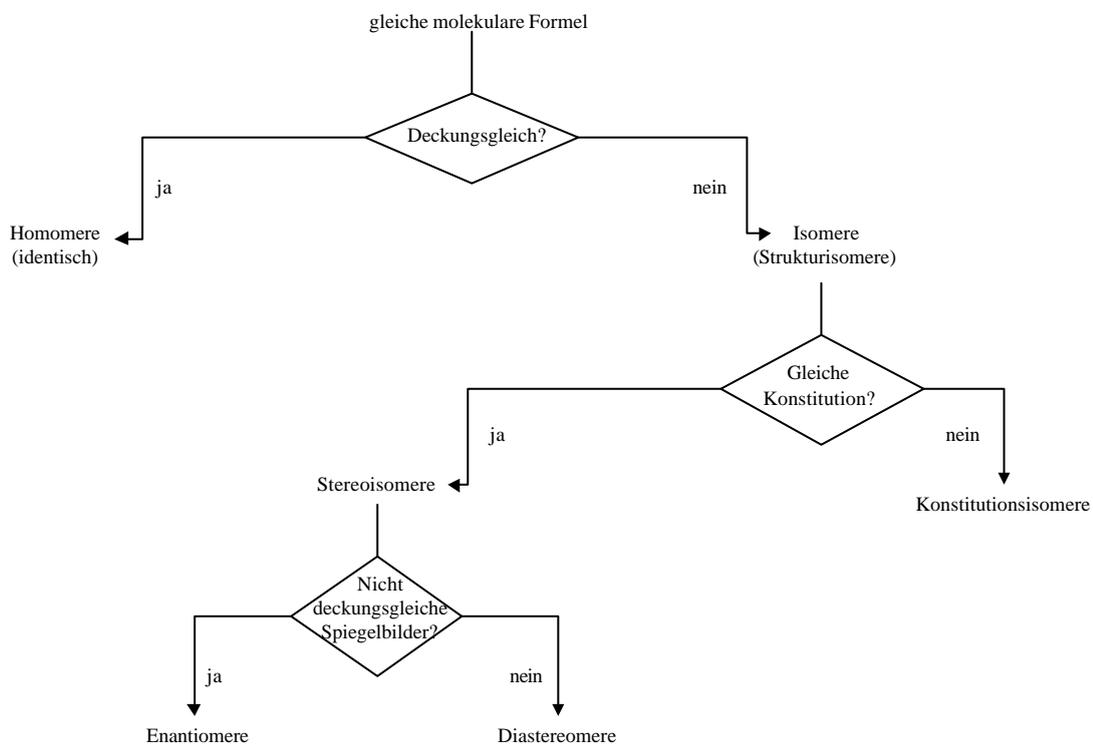
Allgemein können die Auswahlregeln für pericyclische Reaktionen folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Elektronenzustand	Anzahl Elektronenpaare	Stereochemie
Grundzustand (thermisch)	gerade	antarafacial – konrotatorisch
	ungerade	suprafacial – disrotatorisch
angeregter Zustand (photochemisch)	gerade	suprafacial – disrotatorisch
	ungerade	antarafacial – konrotatorisch

2. Stereochemie

Moleküle gleicher Summenformel und Konstitution, die sich nur in der räumlichen Anordnung ihrer Atome unterscheiden, bezeichnet man als Stereoisomere. Diese unterscheidet man ihrerseits nach Enantiomeren und Diastereomeren. Wenn sich zwei Stereoisomere zueinander wie Bild und nicht deckungsgleiches Spiegelbild verhalten, nennt man sie Enantiomere, ansonsten Diastereomere. Das Vorhandensein von Enantiomeren wird als Chiralität (aus dem Griechischen: „Händigkeit“) bezeichnet. Enantiomere zeigen optische Rotation verschiedener Richtung und werden daher auch „optische Isomere“ genannt und je nach Drehsinn mit den Präfixen (+) und (-) versehen. Die Größe der optischen Rotation sowie der optische Drehsinn läßt sich durch Betrachtung der Molekülstruktur nicht vorhersagen und umgekehrt!

Von einem Molekül kann es immer nur ein Enantiomer geben, aber verschiedene Diastereomere. Enantiomerie und Diastereomerie schließen sich gegenseitig aus.



Aufgabe: Neben dem Kriterium der Symmetrie gibt es auch das Kriterium der Energie. Wie ist die Chiralität nach diesem Kriterium definiert? Warum ist dieses Kriterium besonders nützlich?

Chiralität kann von verschiedenen Symmetrieelementen eines Moleküls ausgehen:

- Chiralitätszentren,
- -achsen („axiale Chiralität“),
- -ebenen („planare Chiralität“),
- Helixstrukturen („helicale Chiralität“)

Chiralitätszentren

Ein Chiralitätszentrum in einem Molekül besteht meist aus einem Atom, das so substituiert ist, daß das Molekül nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann. Ein derartiges Atom wird oft (nicht ganz korrekt) „asymmetrisch“ genannt. Chiralitätszentren können drei-, vier-, fünffach oder noch höher koordiniert sein. In der organischen Chemie begegnet man meist drei- und vierfach koordinierten Chiralitätszentren.

Ein vierfach koordiniertes Chiralitätszentrum besteht aus einem Atom, das vier verschiedene Substituenten trägt und im Zentrum eines chiralen Tetraeders liegt. Ein dreifach koordiniertes Atom stellt dann ein Chiralitätszentrum dar, wenn das Zentralatom nicht in der Ebene der drei Substituenten liegt, entsteht eine chirale pyramidale Geometrie. Die Racemisierung erfolgt über einen planaren Übergangszustand und wird (pyramidale) Inversion genannt. Dreifach koordinierte Atome wie z.B. Stickstoff tragen ein einsames Elektronenpaar, das formal als vierter Substituent betrachtet werden kann, daher können die im folgenden erläuterten stereochemischen Descriptoren sowohl für drei- als auch für vierfach koordinierte Chiralitätszentren verwendet werden.

Die D- und L-Nomenklatur (D=dexter, rechts; L=laevis, links) basiert auf einer historischen Zuordnung, hat deshalb verschiedene Nachteile und wird praktisch nur noch für Zucker und Aminosäuren verwendet. Sie basiert auf der Fischer-Projektion:

1. Die längste Kohlenstoffkette steht senkrecht.
2. Das am höchsten oxidierte Ende der Kette steht oben.

3. Die vertikalen Bindungen an jedem Atom der Hauptkette zeigen hinter die Papierebene.

Steht der Substituent am asymmetrischen C-Atom mit der höchsten Numerierung rechts, gehört das Enantiomer zur D-Reihe, steht er links, gehört es zur L-Reihe.

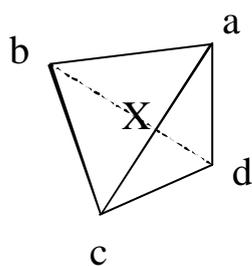
Wichtiger ist die R- und S-Nomenklatur (nach ihren Erfindern Cahn, Ingold und Prelog auch „CIP“-Nomenklatur genannt). Dabei ordnet man die Substituenten nach fallender Priorität $a > b > c > d$. Das Chiralitätszentrum wird so betrachtet, daß der Substituent niedrigster Priorität hinten steht. Gelangt man dann im Uhrzeigersinn von a über b nach c, so bezeichnet man die Konfiguration mit (R) (rectus=rechts), sonst mit (S) (sinister=links).

Aufgaben: Wiederholen Sie die Sequenzregeln nach CIP, die ihnen aus dem Grundstudium bekannt sind.

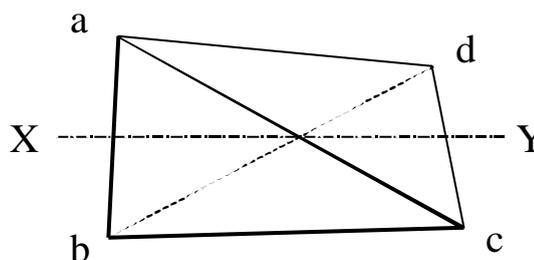
Was bedeutet „erythro“, „threo“ und „meso“?

Chiralitätsachsen

Sitzen die vier Substituenten a bis d an den Ecken eines regelmäßigen Tetraeders, so hat das Molekül ein Chiralitätszentrum. Streckt man nun das Tetraeder, so wird aus dem Chiralitätszentrum X eine Chiralitätsachse XY.



regelmäßiges Tetraeder
mit Chiralitätszentrum

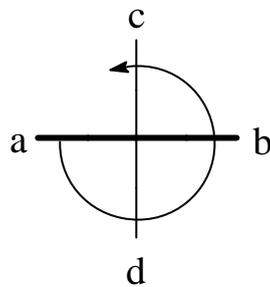


gestrecktes Tetraeder mit
Chiralitätsachse

Damit axiale Chiralität entstehen kann, müssen sich an jedem Ende des gestreckten Tetraeders lediglich die beiden Substituenten voneinander unterscheiden, d.h. $a \neq b$ und $c \neq d$.

Um die CIP-Sequenzregel bei axial chiralen Molekülen anwenden zu können, muß zusätzlich beachtet werden, daß die beiden näher am Betrachter liegenden Gruppen Vorrang vor den entfernteren haben. Von welchem Ende aus man das Molekül betrachtet, ist dabei unerheblich. Zur einfachen Feststellung der Konfiguration eines axial chiralen Moleküls

werden die dem Betrachter zugekehrten Gruppen waagrecht angeordnet und durch eine dicke Linie verbunden, die dem Betrachter abgewandten Gruppen stehen senkrecht dazu und werden durch eine dünne Linie verbunden. Diese Linien stellen die wesentlichen Kanten des gestreckten Tetraeders dar. Die Konfiguration erhält man analog wie bei den Molekülen mit einem Chiralitätszentrum (a? b? c).



S

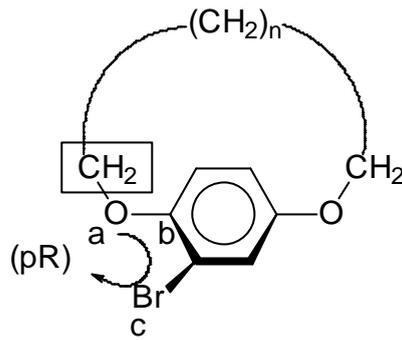
Beispiele für axial chirale Moleküle sind z.B.

- Allene
- Spirane
- Adamantane
- Biaryle

Aufgabe: Zeichnen Sie die Beispiele für die genannten axial chiralen Molekülklassen und machen Sie sich die Konfiguration klar. Welche weiteren Substanzklassen können noch axial chiral sein?

Chiralitätsebenen

In einer Verbindung wie z.B. **A** wird die Ebene, die der Benzolring, die beiden Sauerstoffatome und das Bromatom enthält, Chiralitätsebene genannt. Formel **A** zeigt ein Enantiomer, das andere hat die Brücke auf der anderen Seite der Ebene.



A

Um die Konfiguration zu bestimmen, wählt man von den beiden direkt an die Ebene anschließenden Atomen das nach der Sequenzregel ranghöhere zum Leitatom. In **A** ist dies das C-Atom der linken CH₂-Gruppe. Vom Leitatom aus ordnet man die Atome der Ebene entlang der Bindungen nacheinander ein; bei Verzweigungen geht man zu dem Atom höherer Priorität. Auf diese Weise erhält man ausgehend vom Leitatom einen Weg entlang der Bindungen der Ebene, der so weit gelegt wird, bis sich vom Leitatom aus ein Bogen nach rechts (R) oder links (S) ergibt. Im Beispiel ist dies der Weg a-b-c, er wendet sich nach rechts. Zur größeren Klarheit kann man die Präfixe (pR) und (pS) verwendet, um zu verdeutlichen, daß sich die Konfigurationsangabe auf planare Chiralität bezieht. Einen weiteren Fall planarer Chiralität bilden die *E*-Cycloalkene.

Helixstrukturen

Helixförmige Chiralität kommt in der Natur oft vor, z.B. bei Schneckenhäusern. In der Chemie kennt man helixförmige Chiralität sowohl bei starren (konfigurative Helices) als auch bei flexiblen Molekülen (konformative Helices).

Betrachtet man eine rechtsgängige Helix entlang ihrer Achse, so beschreibt sie eine Rechtsdrehung, sie wird mit P (plus) bezeichnet, eine linksgängige Helix mit M (minus).

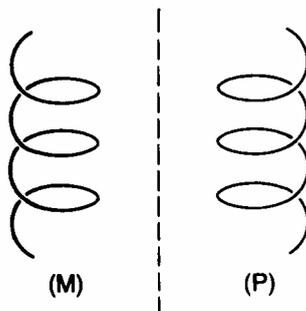


Abbildung 4: Helices

Aufgabe: Was ist Prochiralität?

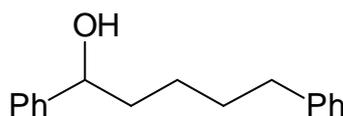
3. Synthese und Retrosynthese

Die Fähigkeit, eine Zielverbindung möglichst einfach und effizient aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien zu synthetisieren, ist grundlegend für die organische Chemie. Dabei muß folgendes beachtet werden:

- Das erforderliche Kohlenstoffgerüst muß mit allen Substituenten und funktionellen Gruppen in den richtigen Positionen (Regiochemie) und mit der korrekten Stereochemie aufgebaut werden.
- Der Syntheseweg sollte mit einer hohen Ausbeute und so kurz wie möglich sein.
- Bei jedem Schritt der Synthese sollte sich möglichst nur das gewünschte Produkt bilden („atomökonomische Synthese“).

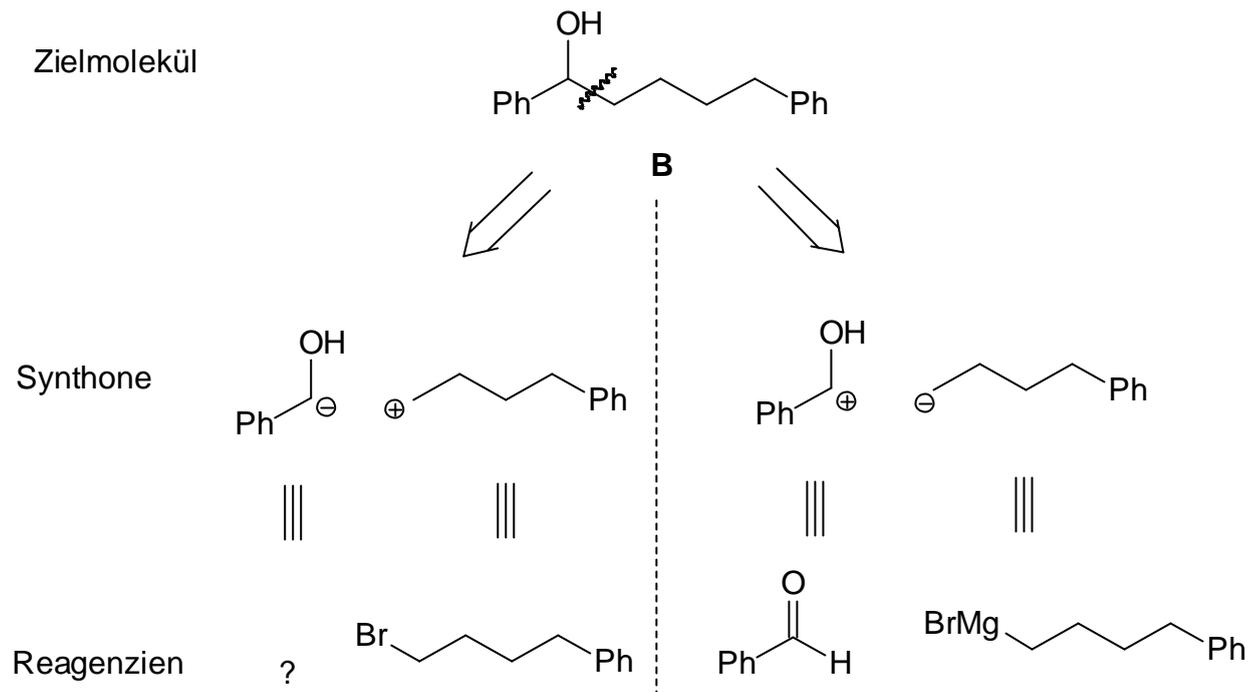
Zur Planung von Syntheserouten verwendet man die „retrosynthetische Analyse“. Darunter versteht man das Zerlegen eines Zielmoleküls in leicht zugängliche Ausgangsverbindungen durch imaginäres Spalten von Bindungen sowie durch Umwandlungen funktioneller Gruppen in andere („*functional group interconversion*“, FGI). „Leicht zugängliche Ausgangsverbindungen“ bestehen normalerweise aus fünf oder weniger Kohlenstoffatomen (abgesehen z.B. von aromatischen Ringen) und enthalten nur eine oder zwei funktionelle Gruppen. Von dieser Regel gibt es jedoch Ausnahmen; es empfiehlt sich, wenn möglich, einen Chemikalienkatalog zu Rate zu ziehen. Selbst für einfache Zielmoleküle gibt es meist mehrere verschiedene Möglichkeiten.

Beispiel: Synthese von **B**

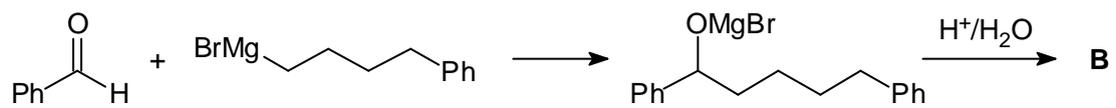


B

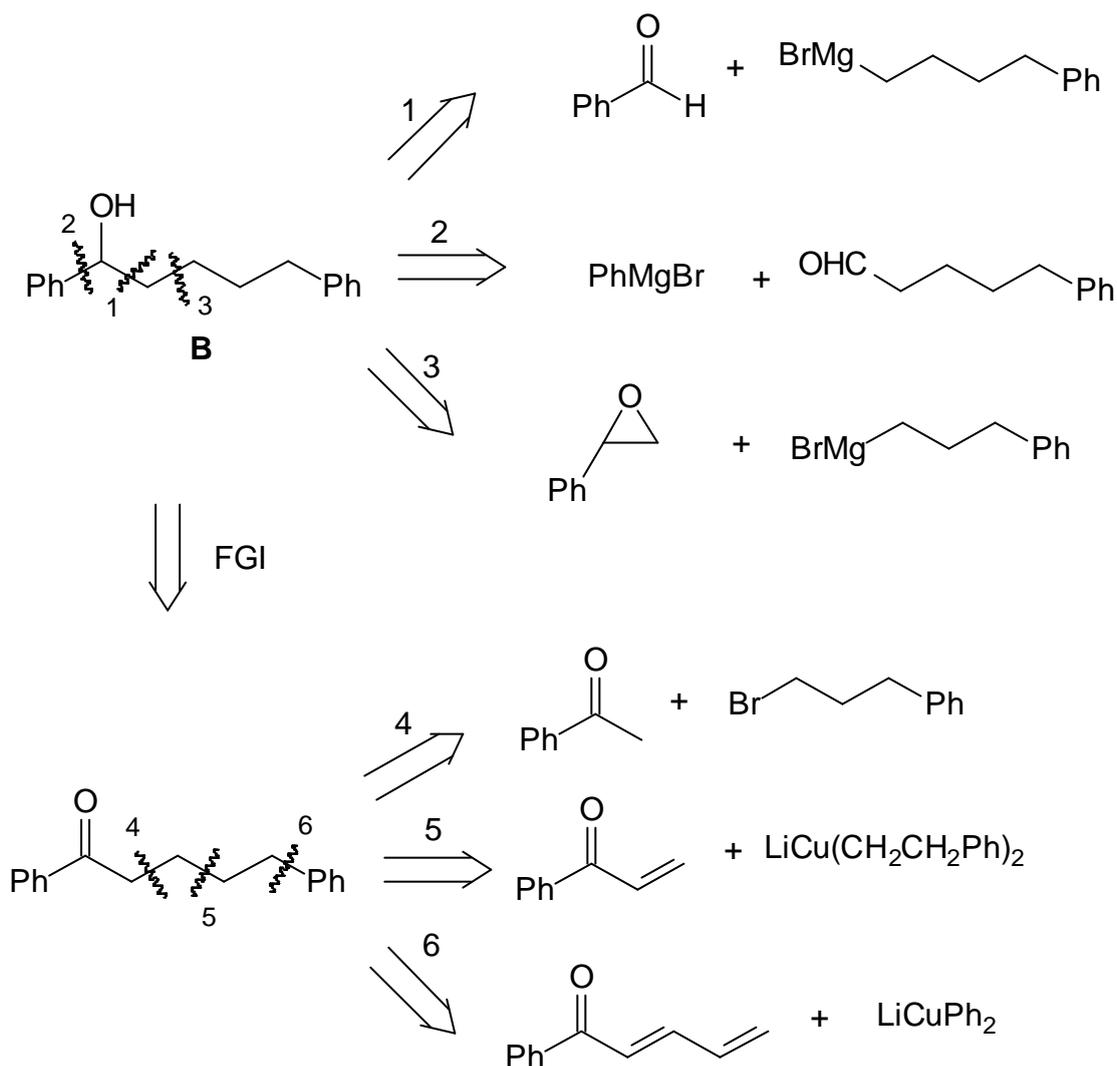
Eine Möglichkeit ist die folgende: Die gekennzeichnete Bindung wird gespalten und an jedem Ende wird eine (unterschiedliche) Ladung plaziert.



Daraus folgt als einfache mögliche Synthese:



Insgesamt gibt es sechs Synthesemöglichkeiten:



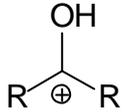
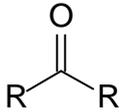
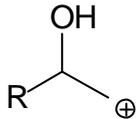
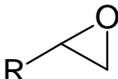
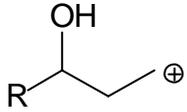
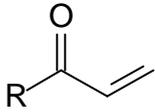
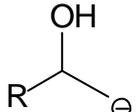
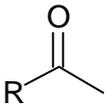
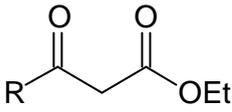
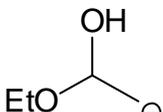
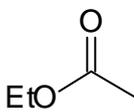
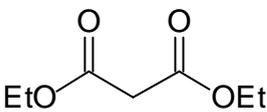
Aufgabe: Führen Sie die retrosynthetische Analyse für die Wege 2-5 durch. Welche Reagenzien werden zusätzlich benötigt?

Welcher Weg schließlich gewählt wird, hängt unter anderem auch von Verfügbarkeit und Preis der Reagenzien ab.

Als allgemeine Regel gilt: Das Zerlegen eines Moleküls möglichst gleichgroße Bruchstücke führt gewöhnlich zur größten Vereinfachung. Dies trifft für die Methoden 1, 3 und 4 zu.

Außerdem sollte die Zahl der Stufen möglichst klein bleiben, es sei denn, die Anwendung einer FGI erleichtert die Bildung einer C-C-Bindung. Trotzdem sollte auch Methode 5 in Betracht gezogen werden, da die Addition von Lithiumdialkylcupraten eine sehr gute Methode zur Knüpfung von C-C-Bindungen darstellt. Oft gibt es mehr als eine „richtige“ Antwort.

Häufig auftretende Synthone und ihre synthetischen Äquivalente sind in der Tabelle zusammengestellt:

Synthon	synthetisches Äquivalent
R^+	R-Br, R-I, R-OMs, R-OTs R=Alkyl, nicht Aryl
	
	
	
R^-	RMgBr, RLi, LiCuR ₂
	  (z.B. Acetessigester)
	  (Malonsäureester)

Zur optimalen Syntheseplanung sollten folgende Hinweise beachtet werden:

1. Mehrere Möglichkeiten betrachten.
2. Konvergente (s.u.) versus lineare Synthese.
3. Größtmögliche Vereinfachung anstreben.
4. Jede im Zielmolekül vorhandene Symmetrie nutzen.
5. Reaktive funktionelle Gruppen in einem späten Stadium der Synthese einführen.
6. Funktionelle Gruppen einführen, wann und wo sie die Bindungsknüpfung erleichtern.

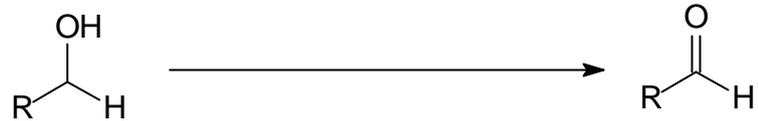
„Konvergente Synthese“ bedeutet, daß man das Zielmolekül in zwei Teile zerlegt, die ihrerseits einzeln (linear oder konvergent) synthetisiert und zum Schluß zusammengeführt werden. Dieses Vorgehen liefert oft bessere Ausbeuten als lineare Synthesen.

Aufgabe: Machen Sie einen Synthesevorschlag für  aus Cyclohexanon.

4. Carbonylchemie

Aldehyde und Ketone

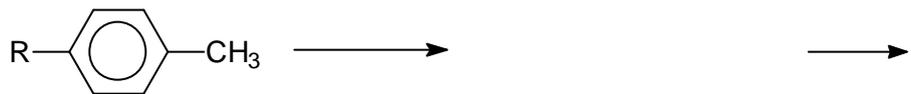
Herstellung: Aldehyde: Oxidation von primären Alkoholen



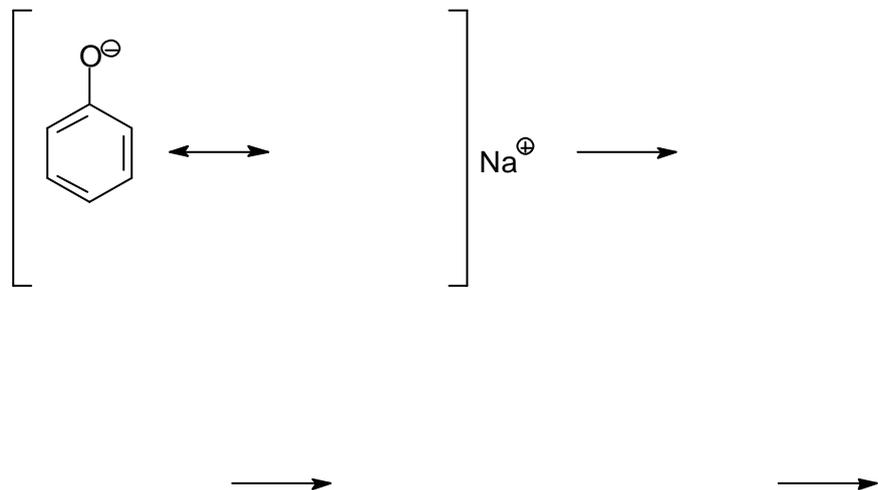
Reduktion von Säurechloriden



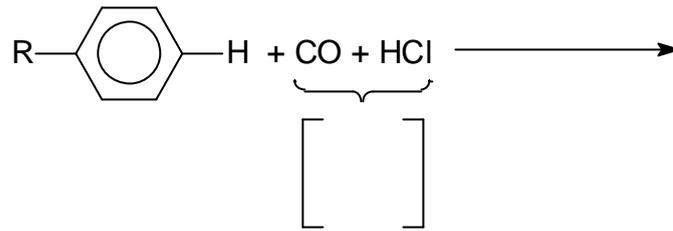
Elektrooxidation von Toluol(en)



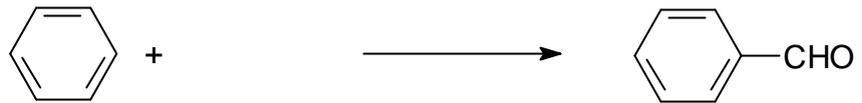
Reimer-Tiemann-Reaktion



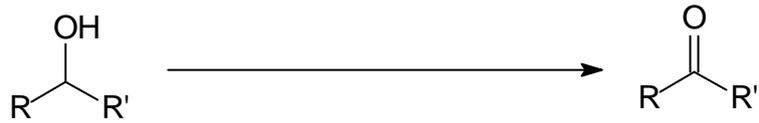
Gattermann-Koch-Reaktion



Olah-Reaktion



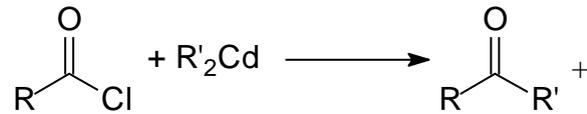
Ketone: Oxidation von sekundären Alkoholen



Friedel-Crafts-Acylierung

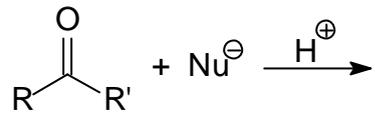


Reaktion von Säurechloriden mit Organocadmiumverbindungen



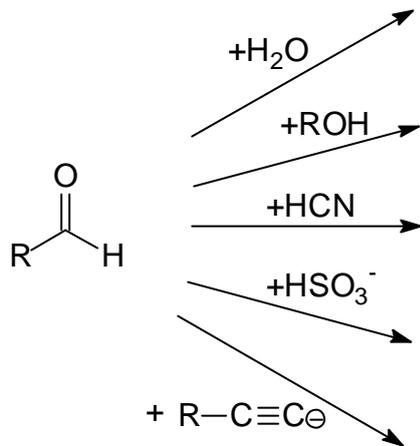
Nucleophiler Angriff an die Carbonylgruppe:

Säurekatalyse

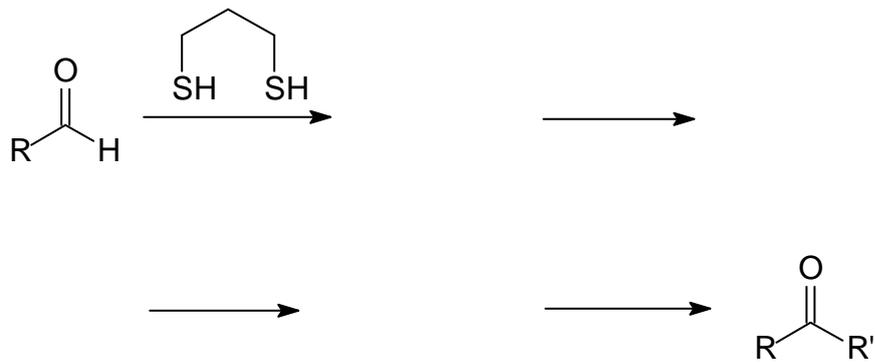


Aufgabe: Was versteht man unter „allgemeiner“ und „spezifischer“ Säurekatalyse?

Adduktbildung: Hydrate, Cyanhydrine, Bisulfite, Acetalbildung, Acetylene

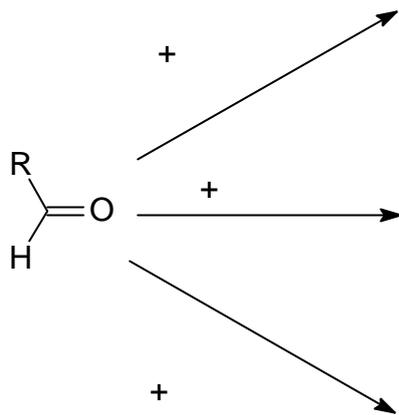


Thioacetale: Corey-Seebach-Reaktion (Umpolung)



Umpolung=

Imine (Azomethine), Enamine, Aminale



Imin (Schiffsche Base)

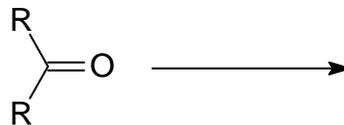
Aminal

Enamin

Wolff-Kishner-Reduktion

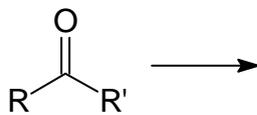


Clemmensen-Reduktion



Reduktion mit komplexen Hydriden

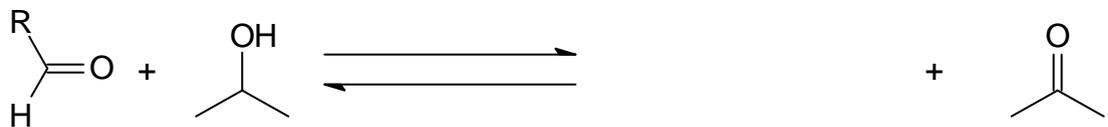
Mechanismus:



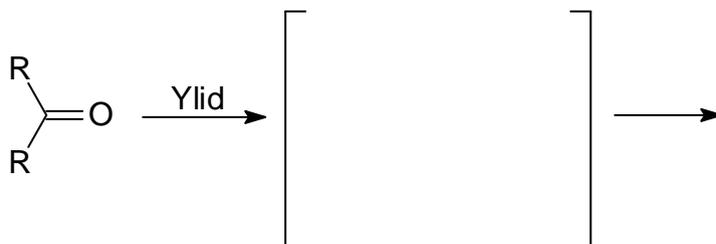
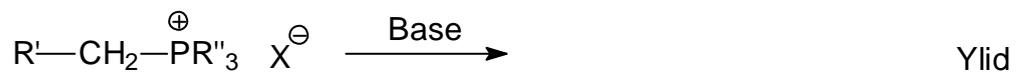
	Produkte						
<u>Hydridonor</u>	<u>Iminiumion</u>	<u>Acyhalogenid</u>	<u>Aldehyd</u>	<u>Keton</u>	<u>Ester</u>	<u>Amid</u>	<u>Carboxylat</u>
LiAlH ₄							
LiAlH ₂ (OCH ₂ CH ₂ OMe) ₂							
LiAlH(OtBu) ₃							
NaBH ₄							
NaBH ₃ CN							
B ₂ H ₆							
AlH ₃							
(Me ₂ CHCHCH ₃) ₂ BH							
(Me ₂ CHCH ₂) ₂ AlH							

Tragen Sie im Seminar die Produkte in die Tabelle ein.

Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion

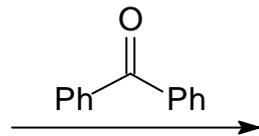
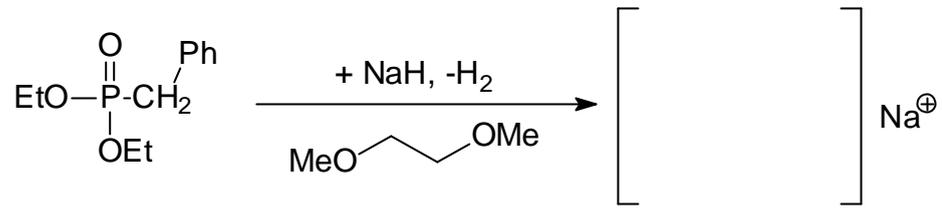


Wittig-Reaktion

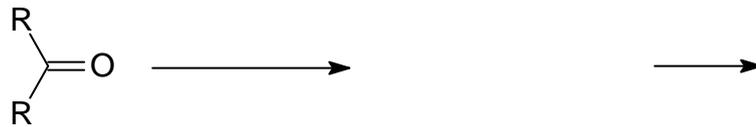


Horner-Emmons-Reaktion:

Das Ylid wird aus Phosphonsäureestern oder Phosphinoxiden mit α -ständiger CH_2 -Gruppe gebildet. Diese Ylide sind reaktiver als die Wittig-Ylide.



McMurry-Reaktion



Cannizzaro-Reaktion

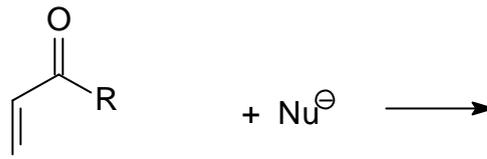


Bedingung für R:

Tischtschenko-Reaktion



Michael-Reaktion



α,β -ungesättigte
Carbonylverbindung:

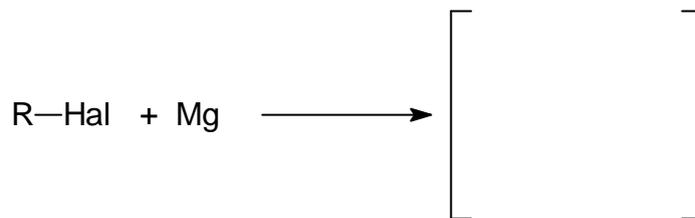
MICHAEL-SYSTEM

allg.: (Z=elektronenziehende
Gruppe)



Grignard-Reaktion

Reagenzien:



Reaktionen:

Mechanismus:

Edukt	Produkt
Aldehyd	
Keton	
Formaldehyd	
CO ₂	
Ester	
Enol	

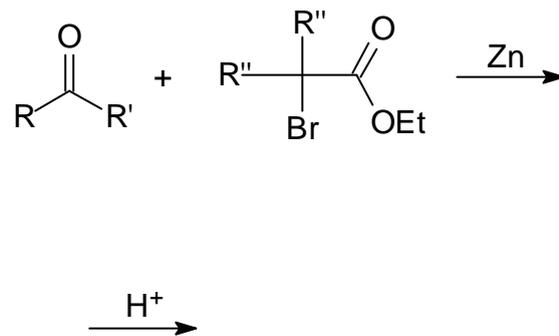
1,2 vs. 1,4-Addition

An α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen können theoretisch zwei elektrophile Zentren durch Grignard-Reagenzien angegriffen werden, das Carbonyl- (1,2) oder das β -C-Atom (1,4). Thermodynamisch stabiler ist das 1,4-Addukt, bei Verwendung starker Nucleophile wie etwa bei der Grignard-Reaktion kann jedoch die Reaktion kinetisch gesteuert sein, so daß 1,2-Addition erfolgt.

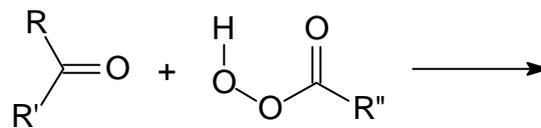
Aufgaben: Was bedeutet „thermodynamisch“ bzw. „kinetisch“ gesteuert (in bezug auf die Energie)?

Erklären Sie die Regioselektivität der Grignard-Reaktion bzw. Cuprat-Addition mit Michael-Systemen mit Hilfe des **HSAB-Prinzips**.

Reformatski-Reaktion

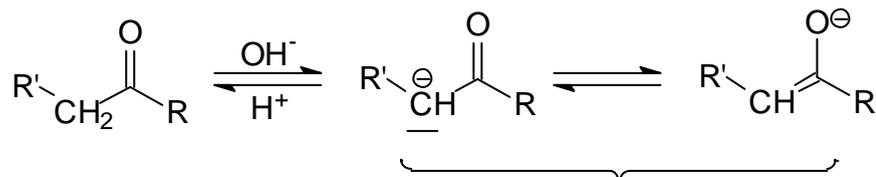


Baeyer-Villiger-Oxidation



Diskutieren Sie die Wanderungstendenzen von R bzw. R'.

Reaktionen am aciden α -Wasserstoff: Keto-Enol-Tautomerie



Reaktionen von Enolaten und Enaminen

- Alkylierung

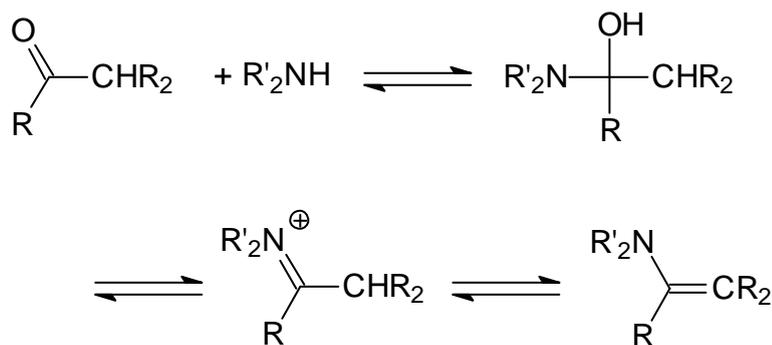
Enolate

Enolate erhält man durch Deprotonierung von Carbonylverbindungen an der α -Position mit starken Basen wie z.B. Alkoholaten, Alkalimetallamiden oder –hydriden. Bei unsymmetrisch substituierten Ketonen können zwei verschiedene (regioisomere) Enolate gebildet werden. Die Regioselektivität der Deprotonierung kann durch geeignete Wahl der Bedingungen beeinflusst werden, abhängig davon, ob die Enolatbildung thermodynamisch oder kinetisch kontrolliert ist.

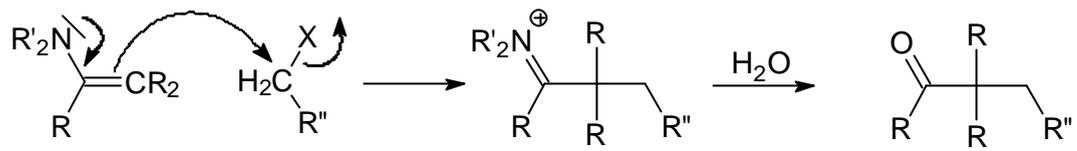
Aufgabe: Was bedeutet hier „thermodynamisch“ bzw. „kinetisch“ kontrolliert?
Welche Bedingungen muß man jeweils zur Produktkontrolle wählen?
Welche Produkte sind bevorzugt?

Enamine

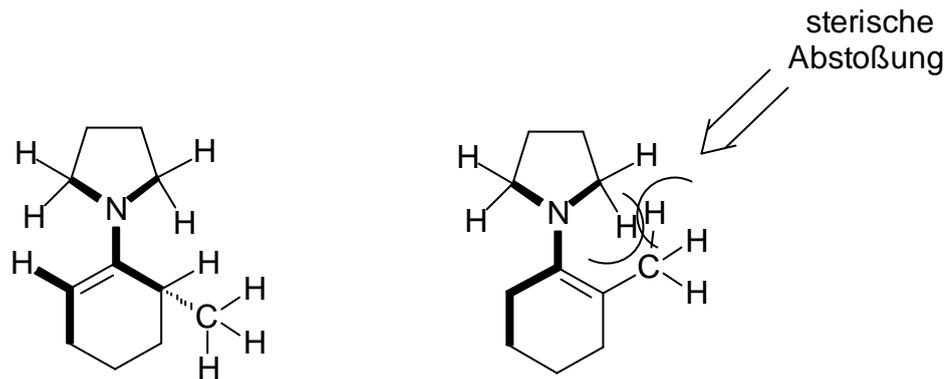
Durch Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit sekundären Aminen (z.B. Pyrrolidin) in Gegenwart eines sauren Katalysators erhält man unter Wasserabspaltung *Enamine*.



Das β -Kohlenstoffatom wird durch Konjugation mit dem Stickstoffatom nucleophil und läßt sich daher protonieren; man erhält ein Iminiumion. Außerdem lassen sich Enamine aufgrund ihrer Nucleophilie für synthetisch nützliche Alkylierungsreaktionen verwenden.

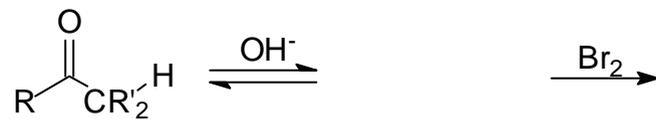


Interessant sind die Enamine von α -substituierten Cyclohexanonderivaten. Aufgrund sterischer Abstoßung wird hier bevorzugt das weniger substituierte Enamin gebildet.

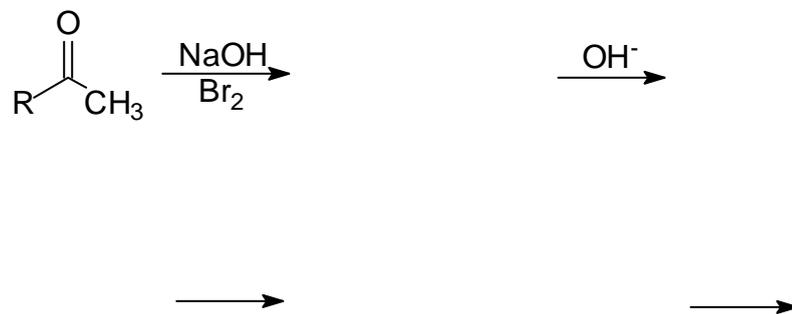


Die nach der Alkylierung vorliegenden Iminiumionen werden bei der Aufarbeitung hydrolysiert.

- α -Halogenierung



- Haloform-Reaktion



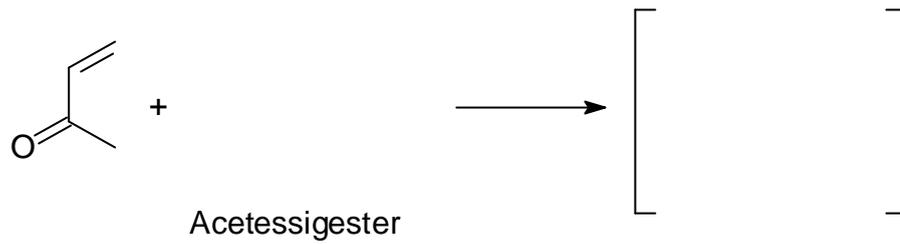
- Aldolreaktion, -kondensation



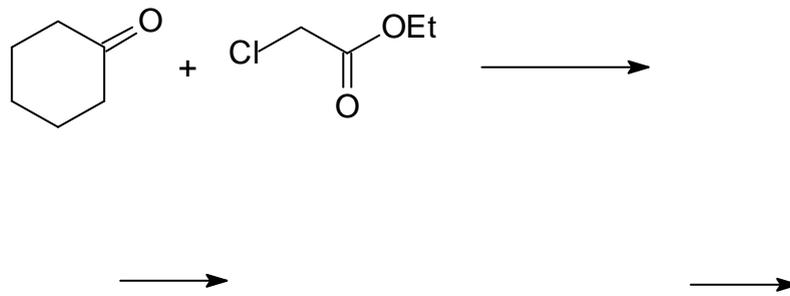
- Thorpe-Reaktion

Nitril-Analogon der Aldoladdition

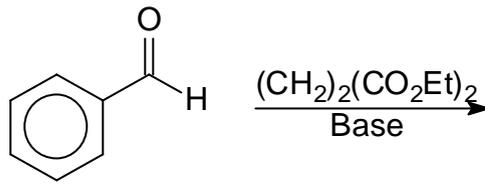
- Robinson-Annelierung



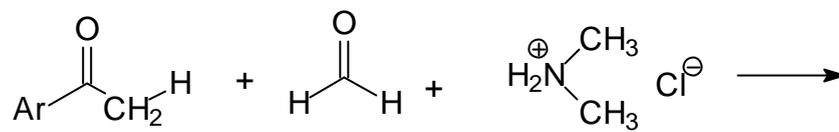
- Darzens-Glycidestersynthese



- Knoevenagel-Kondensation



- Mannich-Reaktion

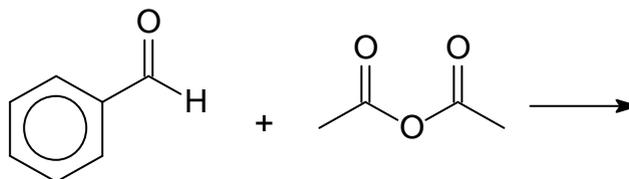


-Komponente

-Komponente

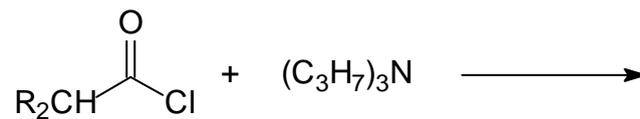


- Perkin-Reaktion



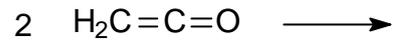
Ketene

Darstellung:

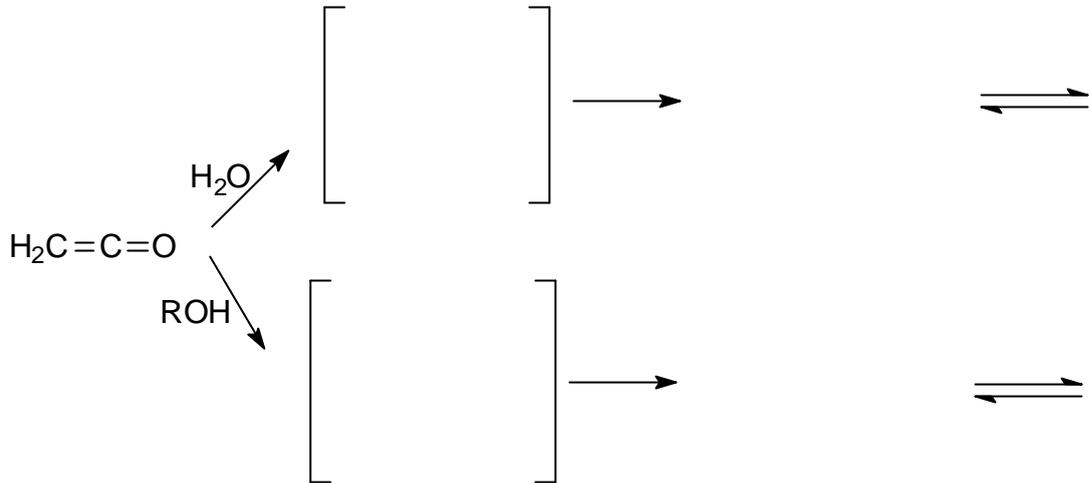


Reaktionen:

- Dimerisierung

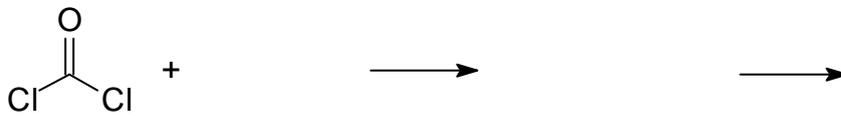


- Reaktion mit Wasser bzw. Alkoholen

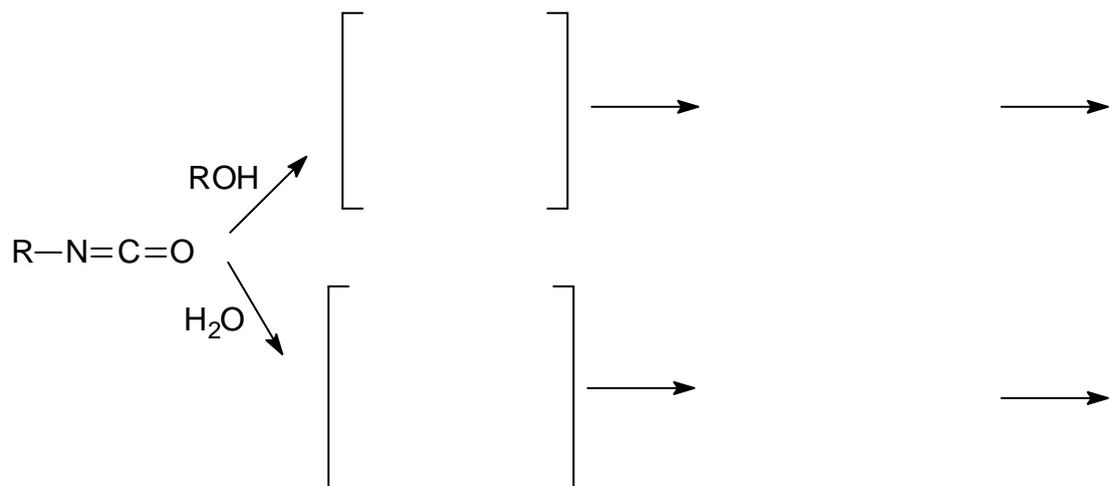


Isocyanate

Darstellung:



Reaktion mit Alkoholen bzw. Wasser:

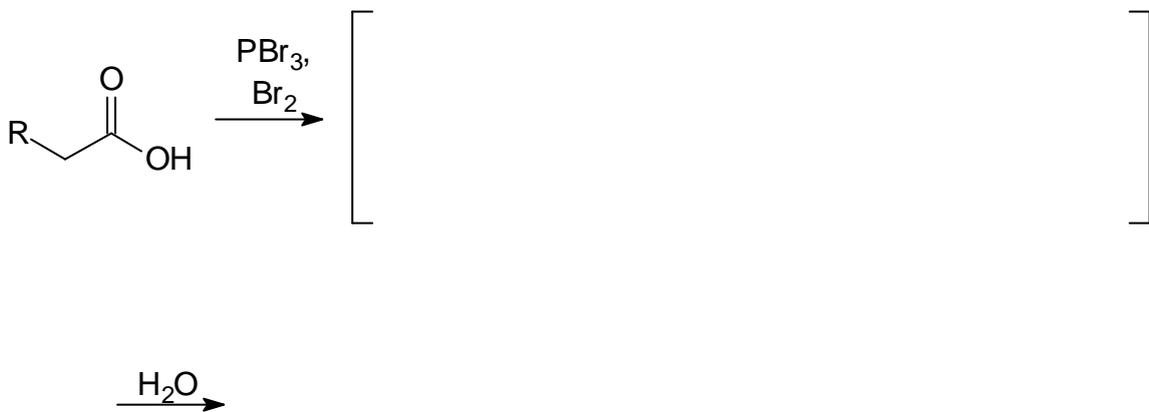


Carbonsäuren und ihre Derivate

Reaktionen von Carbonsäuren

Aufgabe: Worauf beruht die Acidität von Carbonsäuren? Zeichnen Sie die beteiligten Grenzstrukturen!

Hell-Volhard-Zelinsky-Reaktion



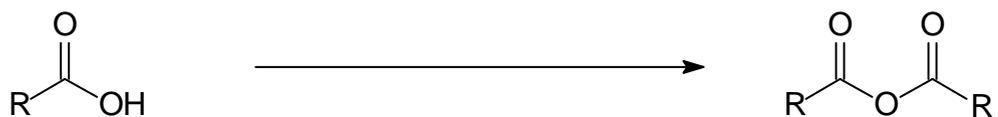
Chemie von Säurehalogeniden und Anhydriden

Darstellung:

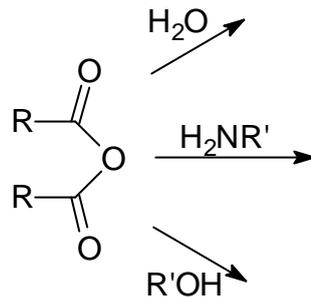
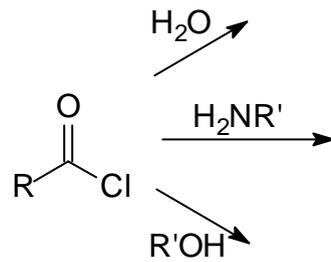
Säurehalogenide:



Säureanhydride:

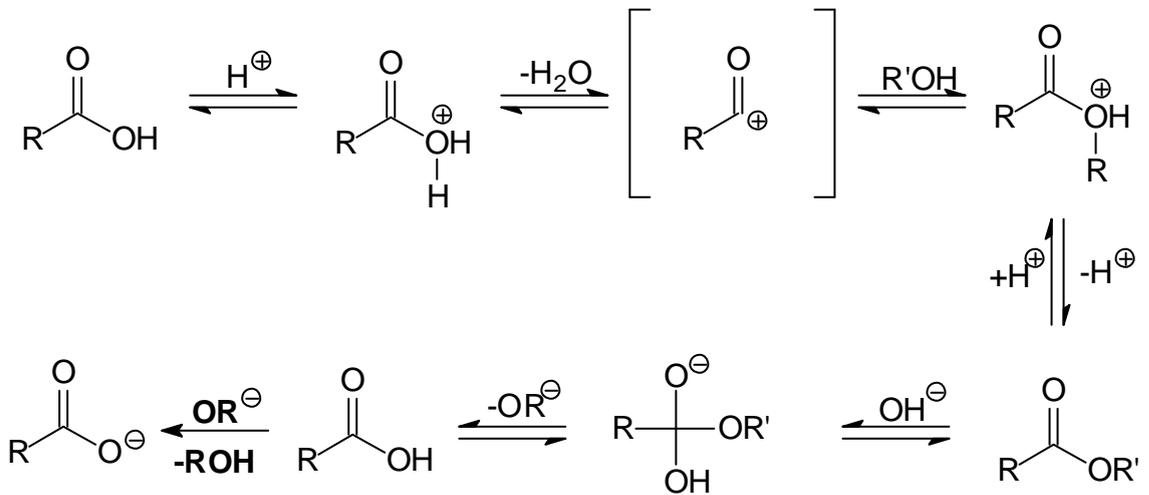


Reaktionen:



Chemie von Estern

Veresterung/Verseifung (sauer/basisch):



Aufgabe: Unter welchen Bedingungen läuft die Veresterung bzw. die Verseifung am besten und warum?

cyclische Ester: Lactone

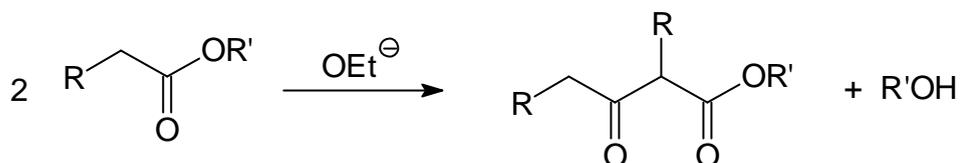
Die Veresterung kann auch intramolekular stattfinden. Besonders günstig ist dies bei Alkoholgruppen in γ - oder δ -Stellung zur Säuregruppe. Die entstandenen Produkte bezeichnet man als γ - bzw. δ -Lactone.

Aufgabe: Zeichnen Sie je ein Beispiel für ein γ - bzw. δ -Lacton. Wieso ist die Lactonbildung hier besonders günstig?

Esterkondensationen

Claisen-Kondensation

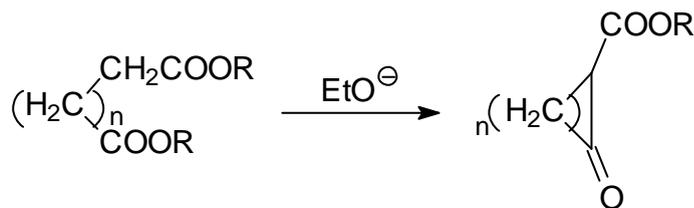
Setzt man Ester, die am α -C-Atom ein H-Atom tragen, mit einer starken Base wie z.B. Natriumethanolat um, so bildet sich unter Abspaltung eines Moleküls Alkohol ein β -Ketoester:



Aufgabe: Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion. Welche Basen sind geeignet? Worauf ist bei Verwendung von Alkoholaten als Base zu achten?

Dieckmann-Kondensation

Die Dieckmann-Kondensation stellt die intramolekulare Variante der Claisen-Kondensation dar. Dabei wird ein cyclischer Ketoester gebildet. Besonders geeignet ist die Reaktion zur Darstellung von 5-, 6- und 7-Ringen.

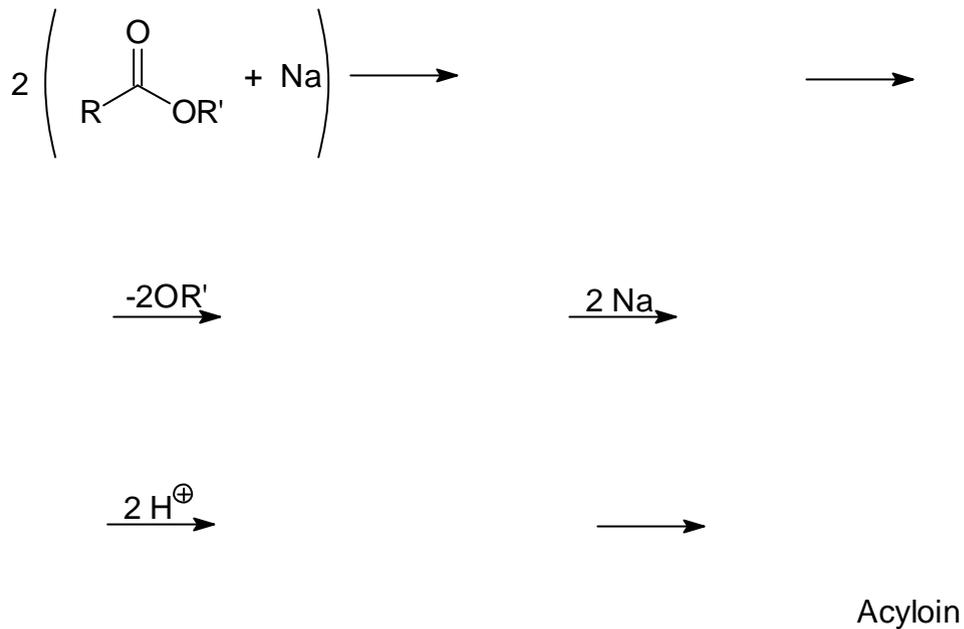


Aufgabe: Formulieren Sie die Bildung von Dimedon aus Mesityloxid und Malonester. Wie kann man Mesityloxid herstellen?

Acyloinkondensation

Bei der Acyloinkondensation erhitzt man einen Ester mit Natrium in siedendem Ether oder Benzol. Dabei gibt das Metall sein Valenzelektron an das Carbonyl-C-Atom ab, das entstandene Radikalanion dimerisiert unter Abspaltung von zwei Alkoholat-Anionen zu einem Diketon, das durch das Natrium weiter reduziert wird. Durch

Ansäuern und Umlagerung erhält man ein α -Hydroxyketon, ein sogenanntes *Acyloin*.
Mit Hilfe dieser Reaktion kann man höhere Ringe (6-20) darstellen.

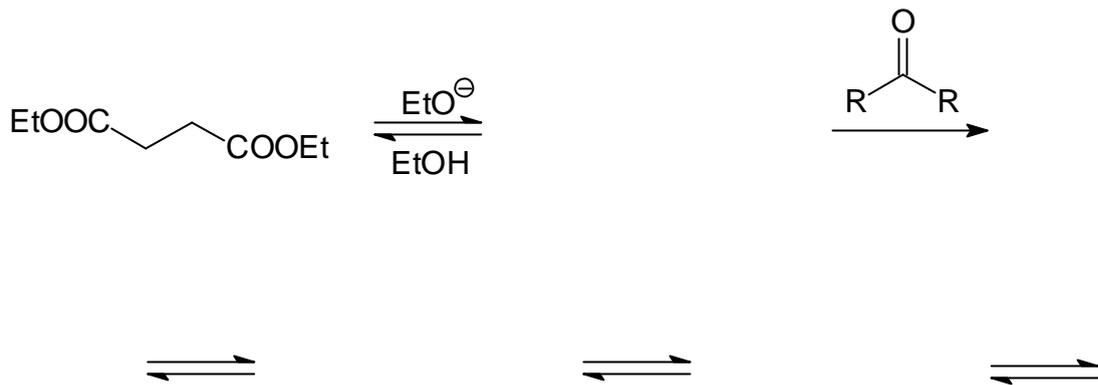


Stobbe-Kondensation

In Gegenwart einer starken Base lassen sich Ester über ihr α -C-Atom als nucleophiles Zentrum an die Carbonylgruppe von Aldehyden oder Ketonen addieren, vorausgesetzt, daß diese keine α -ständigen H-Atome besitzen. Meist benötigt man relativ starke Basen wie Lithiumamid.

Aufgabe: Wieso darf das Keton/der Aldehyd keine α -ständigen H-Atome haben?
Welche Reaktion tritt dann ein?

Bernsteinsäureester und ihre Derivate benötigen weniger starke Basen, hier reicht z.B. Natriumethanolat aus. Diesen Sonderfall der Kondensation eines Esters mit einem Aldehyd oder Keton nennt man **Stobbe-Kondensation**. Sie ist präparativ wichtig, weil man mit ihr ein Kohlenstoffgerüst um drei C-Atome verlängern kann.



Chemie von Amiden/Lactamen und Nitrilen

Säureamide bilden sich durch Acylierung von Ammoniak oder Aminen mit Säurechloriden, Anhydriden oder Estern. Da Amine und Amid-Anionen schlechte Abgangsgruppen sind, sind Amide bei nucleophilen Substitutionen weniger reaktionsfähig als Ester oder Acylhalogenide. Ihre Hydrolyse ist nur unter Säure- oder Basenkatalyse möglich.

Durch Säurechloride, Anhydride oder Ester werden Amide in einer S_N2 -Reaktion acyliert.

- Aufgaben:** Formulieren Sie die Darstellung von Barbitursäure aus Harnstoff und Malonsäurediethylester.
 Mit Hilfe welcher Reaktionen können Sie Ketone und Ringe darstellen? Welche eignen sich zur Knüpfung neuer C-C-Bindungen?
 Warum sind Malonsäureester- und Acetessigesterdeivate so wichtig für die Synthese?

5. Aromatenchemie

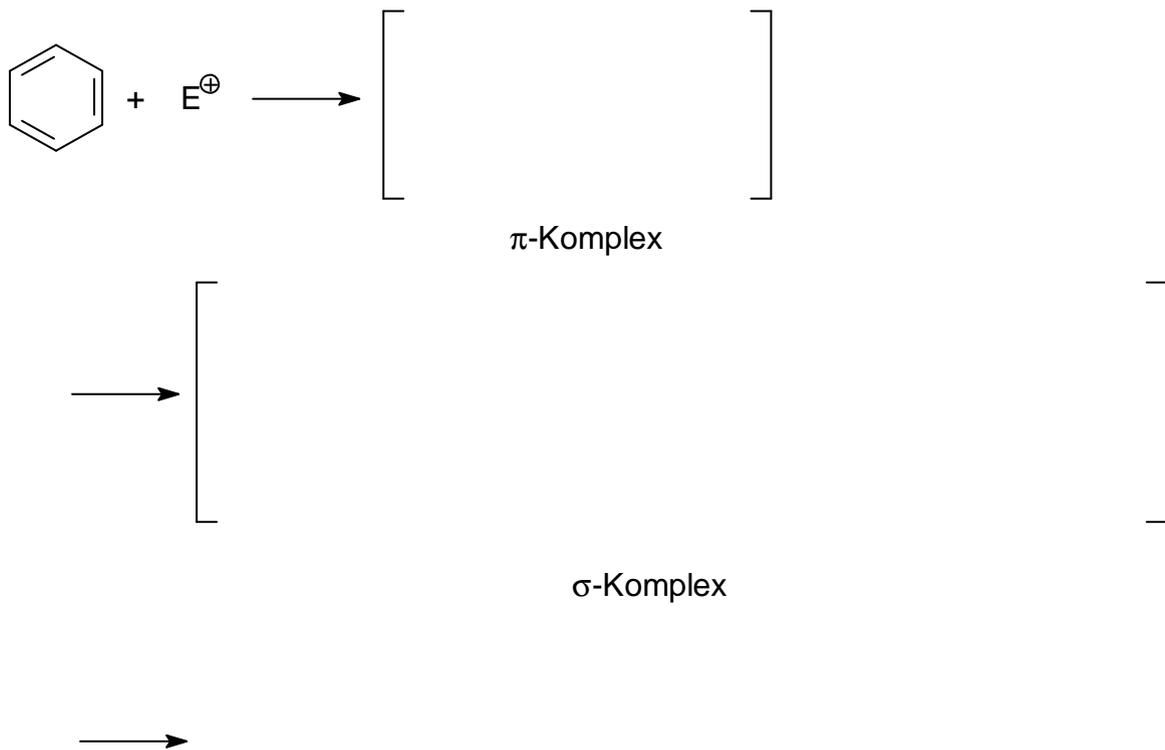
Kriterien für Aromatizität (nach Hückel):

-
-
-
-

Aufgabe: Zeichnen Sie Beispiele für Aromaten mit 2, 6, 10, 14 π -Elektronen.

Elektrophile Substitution:

allg. Mechanismus:



Substituenteneffekte:

- M-Effekt=
- I-Effekt=

Substituent	Effekt(e)	Auswirkung: (dirigiert nach, (de)aktivierend)
-Alkyl		
-CH=CH ₂		
-Hal		
-OH		
-OR		
-O ⁻		
-NH ₂		
-NHR		
-NR ₂		
-NHCOR		
-CF ₃ , -CCl ₃		
-C ₆ H ₅		
-CHO		
-COR		
-COOH		
-COOR		
-CONH ₂		
-SO ₃ H		
-NH ₃ ⁺		
-NR ₃ ⁺		
-NO ₂		
-CN		

(schwach aktivierend = +, stark aktivierend = ++, schwach desaktivierend = -, stark desaktivierend = --)

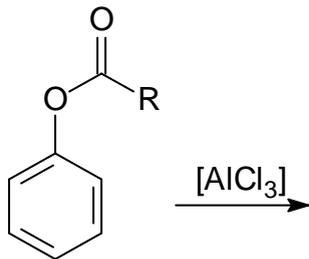
mehrfach substituierte Aromaten:

Die Effekte bereits vorhandener Substituenten können sich gegenseitig verstärken oder aber einander entgegengerichtet sein. In diesem Falle ist die Stärke der jeweils wirkenden Substituenteneffekte gegeneinander abzuwägen.

Befindet sich eine m -dirigierende Gruppe in m -Stellung zu einer o -/ p -dirigierenden Gruppe, so geht der neu eintretende Substituent bevorzugt in die o -Stellung(en) zur m -dirigierenden Gruppe. Dies bezeichnet man als „**ortho-Effekt**“.

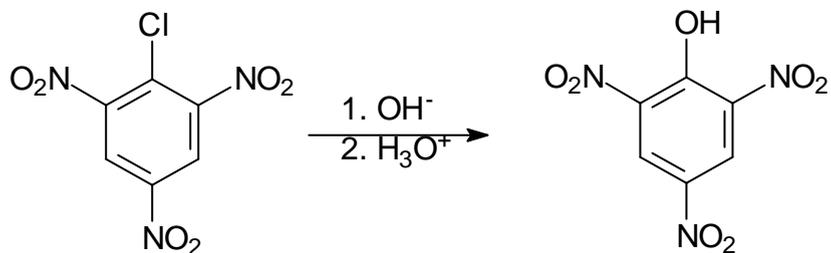
Aufgaben: Welche Produkte entstehen bei der Chlorierung von 1-Nitro-3-chlorbenzol bzw. m -Xylol?

Fries-Umlagerung (Friessche Verschiebung)



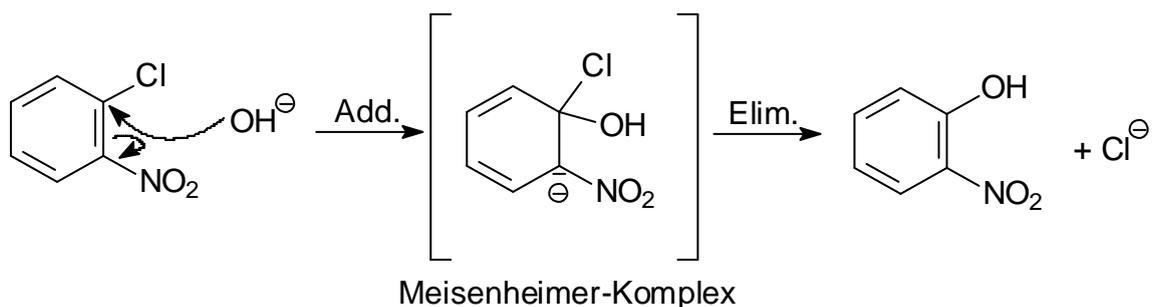
nucleophile aromatische Substitution

Arylhalogenide mit weiteren elektronenziehenden Substituenten können nucleophile aromatische Substitutionen eingehen, z.B.



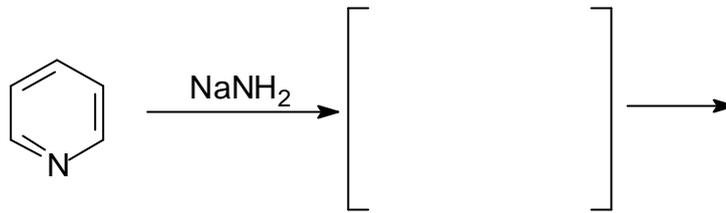
Diese Reaktion verläuft **nicht** nach einem S_N1 - oder S_N2 -Mechanismus. **Warum?**

Nucleophile aromatische Substitutionen verlaufen nach einem *Additions-Eliminations-Mechanismus*:

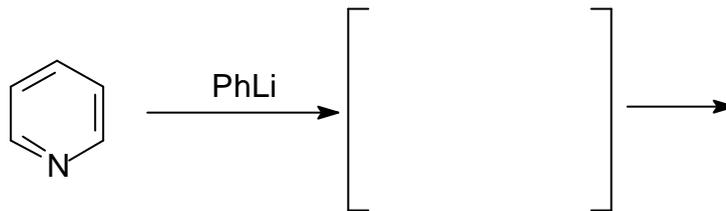


Aufgabe: Wieso sind elektronenziehende Substituenten in *o*- bzw. *p*-Stellung notwendig?
Zeichnen Sie die mesomeren Grenzstrukturen des Meisenheimer-Komplexes für *o*-, *m*- und *p*-Chlornitrobenzol, um sich den Zusammenhang klarzumachen.

Tschitschibabin-Reaktion

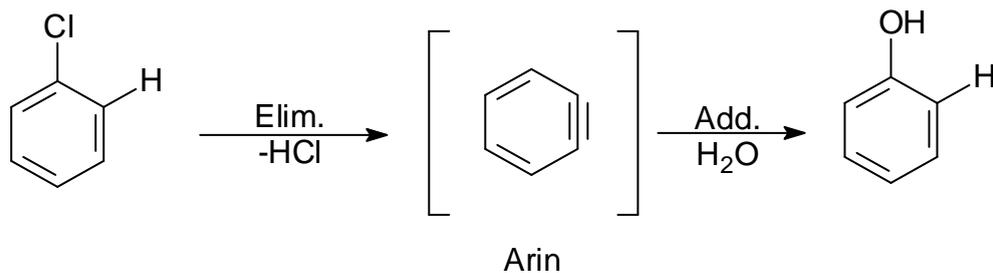


analog: Umsetzung mit Phenyl- oder Butyllithium



Arine

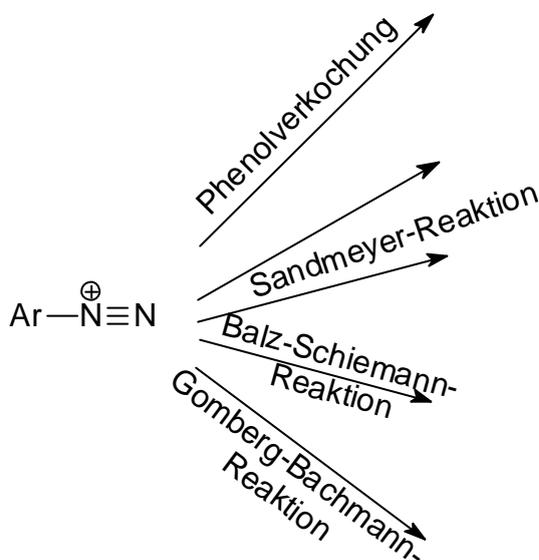
Halogenbenzole ohne zusätzliche elektronenziehende Substituenten reagieren unter den meisten Bedingungen nicht mit Nucleophilen. Erst unter drastischen Bedingungen, etwa bei hohen Temperaturen und Drücken oder mit sehr starken Basen, kann die Reaktion erzwungen werden. Diese verläuft dann nach einem *Eliminations-Additions-Mechanismus*.



Aufgaben: Welche über Arine verlaufenden nucleophilen aromatischen Substitutionen gibt es? Beschreiben Sie zwei. Mit welcher Reaktion kann man das intermediär entstehende Arin nachweisen?

Die Reaktion von p-Bromtoluol mit NaOH bei 300°C ergibt zwei, die Reaktion von m-Bromtoluol unter den gleichen Bedingungen jedoch drei Produkte. Warum?

Substitutionen an Diazoniumionen



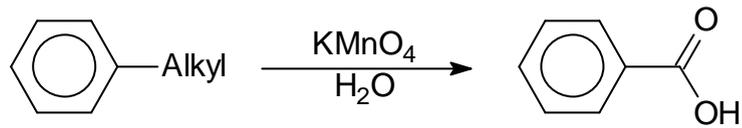
Aufgabe: Zeichnen Sie die Mechanismen der angegebenen Reaktionen. Welche Spezies tritt als Zwischenstufe auf?

Oxidation

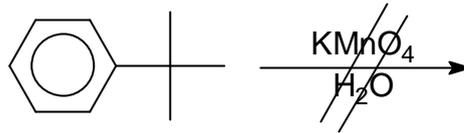
Der aromatische Kern selbst ist gegen die Oxidation mit starken Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat oder Natriumdichromat inert.

Oxidation von Alkylseitenketten

Alkylseitenketten aromatischer Verbindungen können z.B. mit KMnO_4 zu Carboxylgruppen oxidiert werden. Seitenketten mit mehr als einem C-Atom werden dabei gespalten.



Der Mechanismus dieser Oxidation ist komplex, es werden unter anderem benzyliche C-H-Bindungen angegriffen. tert.-Butylbenzol hat keine benzylichen H-Atome und ist daher gegen KMnO_4 inert.



SSS/KKK-Regel:

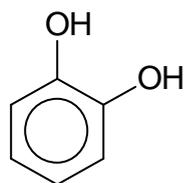
In Analogie zu den aliphatischen Kohlenwasserstoffen lassen sich die Alkylderivate des Benzols unter bestimmten Bedingungen radikalisch in der Seitenkette halogenieren.

Merkregel: **K**älte-**K**atalysator-**K**ern, **S**onnenlicht-**S**iedehitze-**S**eitenkette

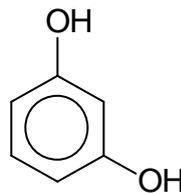
Aufgabe: Wie kann man o-Chlortoluol bzw. Chlormethylbenzol herstellen?

Zweiwertige Phenole, Chinone

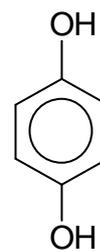
Die drei stellungsisomeren Dihydroxybenzole sind:



Brenzcatechin

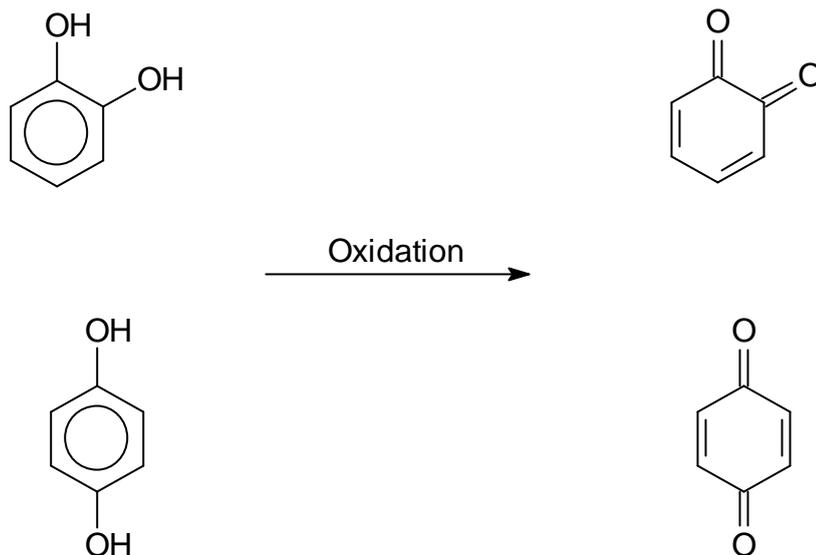


Resorcin



Hydrochinon

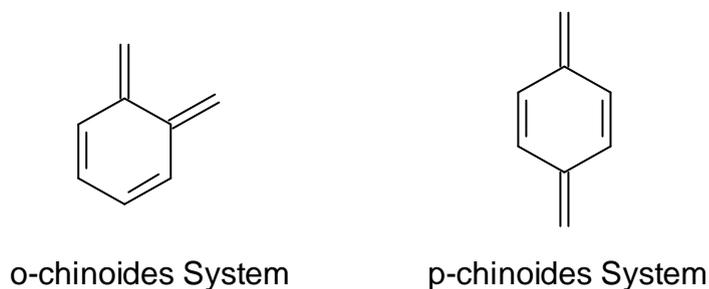
Brenzcatechin und Hydrochinon lassen sich sehr leicht z.B. mit Eisen(III) oxidieren; dabei bildet sich unter Aufhebung der Aromatizität o- bzw. p-Benzochinon.



Resorcin läßt sich dagegen nicht zu einem m-Benzochinon oxidieren.

Aufgabe: Nach welchem Mechanismus verläuft die Oxidation von Brenzcatechin und Hydrochinon?

Grundsätzlich bezeichnet man Strukturen wie das o- und p-Benzochinon als *chinoid*.



Solche Strukturen sind z.B. für Farbstoffe wichtig (siehe unten).

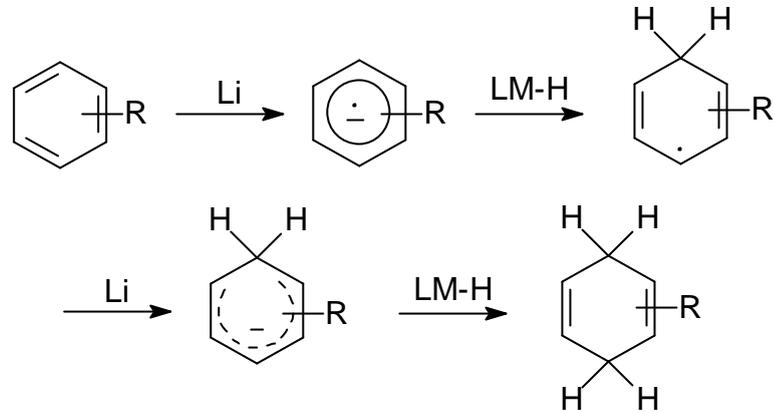
Reduktion

katalytische Hydrierung

Aromatische Ringe sind gegenüber katalytischer Hydrierung unter Bedingungen, die zur Hydrierung von Alkenen ausreichen ($p(\text{H}_2)=1$ bar, Pd als Katalysator), inert. Um einen Aromaten zu hydrieren, benötigt man entweder einen Platinkatalysator und Wasserstoffdrücke von mehreren hundert bar oder einen wirksameren Katalysator wie Rhodium oder Kohlenstoff. Unter diesen Bedingungen werden Aromaten zu Cyclohexanen reduziert.

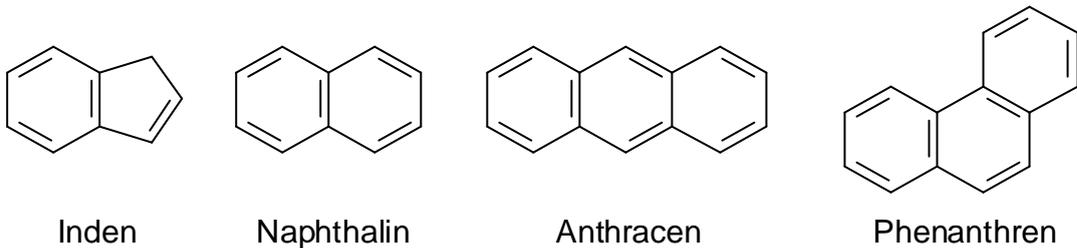
Birch-Reduktion

Als Reduktionsmittel dient meist Lithium oder Natrium in flüssigem Ammoniak. Der erste Schritt der Reaktion ist ein Elektronentransfer, gefolgt von einer Protonierung durch das Lösungsmittel (LM).



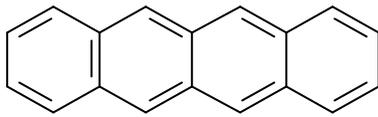
Aufgabe: Welchen Einfluß haben Substituenten auf die Reaktivität und Regioselektivität der Birch-Reduktion?

kondensierte Aromaten

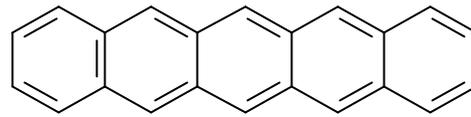


Aufgabe: Zeichnen Sie an obigen Strukturen die Stellen ein, an denen elektrophile Substitutionen möglich und günstig sind.

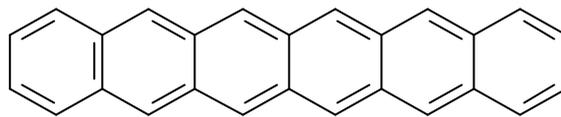
Acene



Naphthalen (Tetracen)

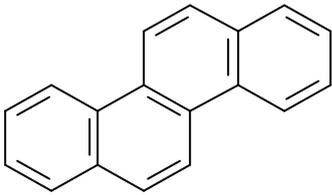


Pentacen

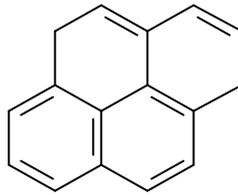


Hexacen

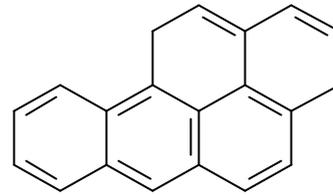
carcinogene (krebserregende) Kohlenwasserstoffe



Chrysen



Pyren



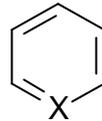
Benzo[a]pyren

Aufgabe: Ist Azulen ein Aromat? Begründen Sie Ihre Entscheidung.

Heteroaromaten

Für Heteroaromaten gelten die selben Aromatizitätskriterien wie für „normale“ Aromaten. Die wichtigsten Vertreter dieser Substanzklasse sind die fünf- und sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclen, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sind.

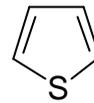
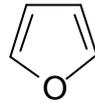
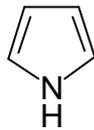
Bei Fünfring-Heteroaromaten stellt das Heteroatom ein freies Elektronenpaar zur Delokalisierung zur Verfügung. Da sechs π -Elektronen auf fünf Ringatome verteilt sind, spricht man hier auch von *Elektronenüberschußaromaten*. Bei den Sechsring-Heteroaromaten liegen drei π -Elektronenpaare im Ring vor, das Heteroatom hat jedoch eine höhere Elektronegativität als der Kohlenstoff und setzt dadurch die Elektronendichte im Ring herab. Daher bezeichnet man diese Verbindungen auch als *Elektronenmangelaromaten*.



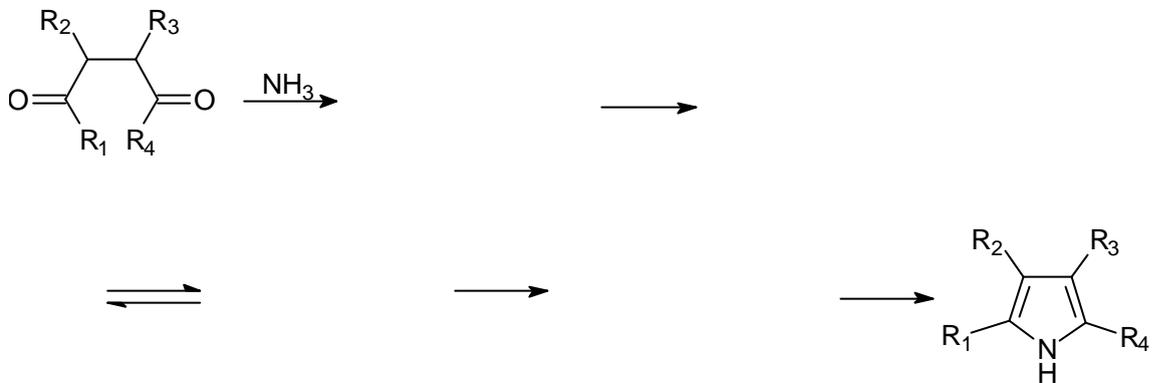
X=O, S, NH

X=N, O⁺

Fünfring-Heteroaromaten mit einem Heteroatom



Paal-Knorr-Pyrrolsynthese:



Aufgabe: Formulieren Sie Synthesen für Furan und Thiophen.

Zeichnen Sie die mesomeren Grenzstrukturen für Pyrrol. An welchen Positionen erwarten Sie elektrophile bzw. nucleophile Angriffe?

Pyrrol, Furan und Thiophen können mit Elektrophilen elektrophile aromatische Substitutionen eingehen. Um herauszufinden, welche Position (sofern sie nicht durch einen Substituenten blockiert ist) dabei bevorzugt ist betrachtet man die mesomeren Grenzstrukturen der auftretenden σ -Komplexe:

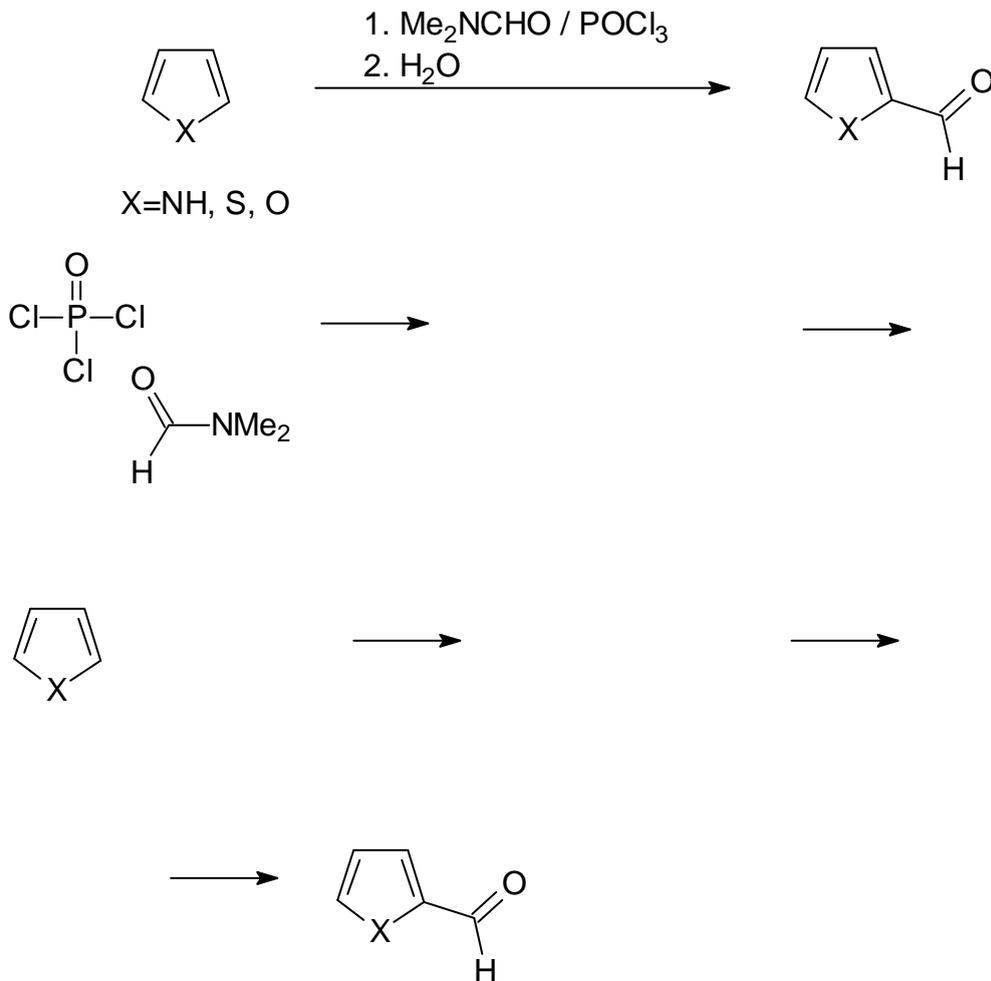
Angriff in 2-Position:



Angriff in 3-Position:



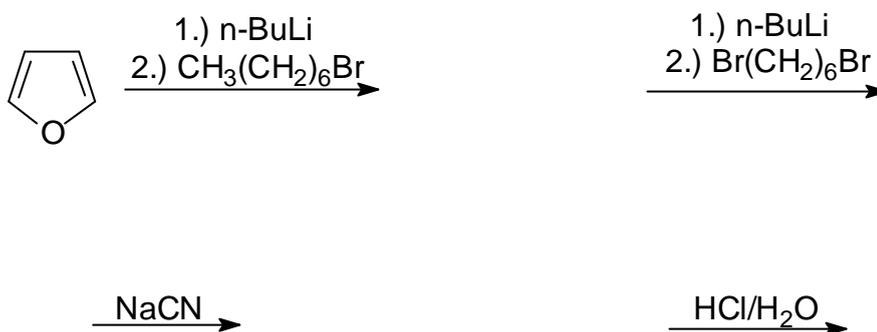
Ein wichtiges Beispiel für elektrophile Substitutionen an Fünfring-Heteroaromaten ist die Vilsmeier-Formylierung:



Pyrrol ist schwach sauer, das Proton am Stickstoff kann mit starken Basen abstrahiert werden. Die so erhältlichen Natrium- und Kaliumsalze des Pyrrols können als Nucleophile wirken.

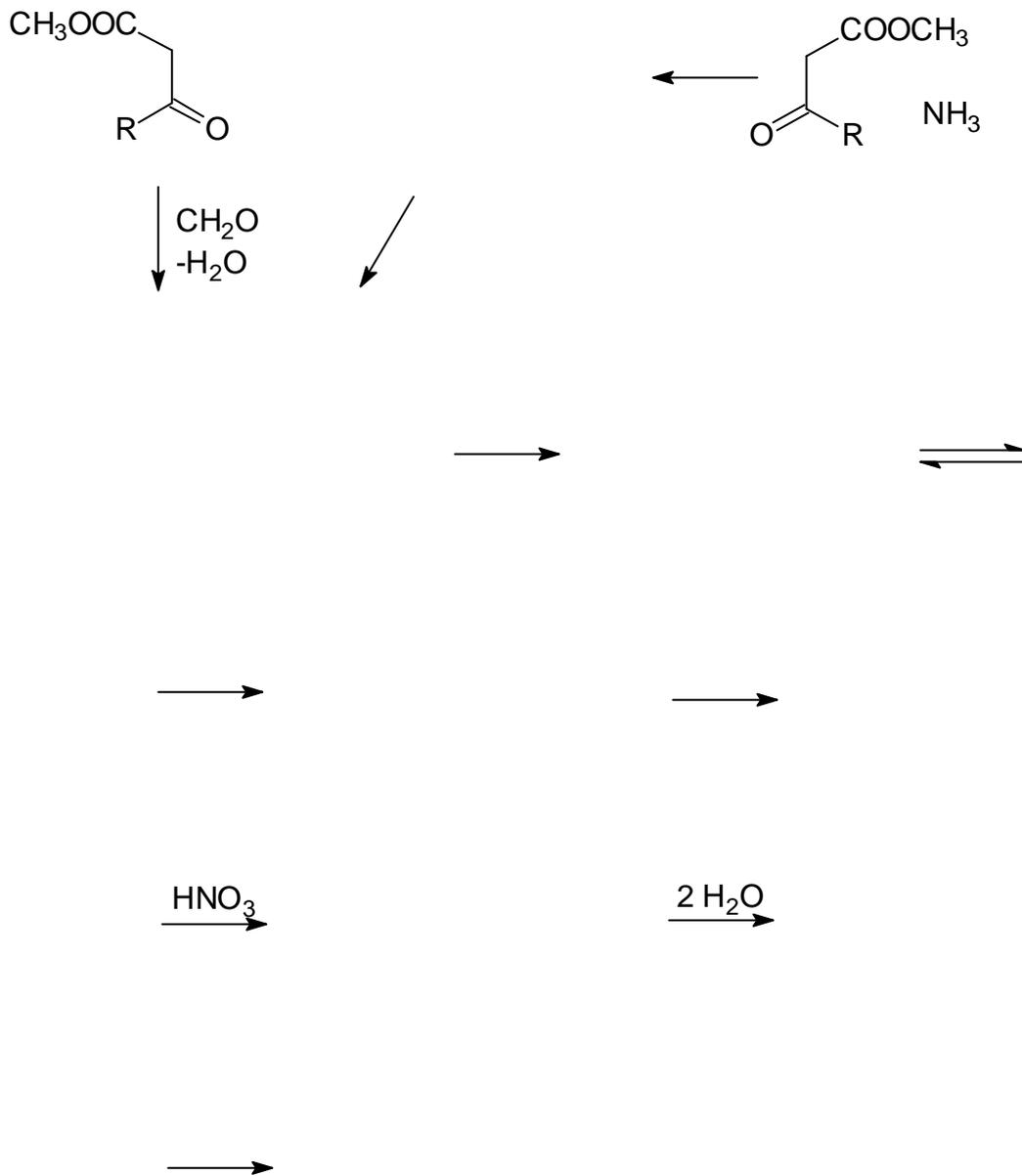
Aufgabe: Formulieren Sie einen Weg zur Darstellung von N-Methylpyrrol aus Pyrrol.

N-Alkylpyrrole, Furan und Thiophen können an der 2-Position mit Lithiumalkylen metalliert werden. Die so erhaltenen Spezies sind nucleophil und können mit Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden.

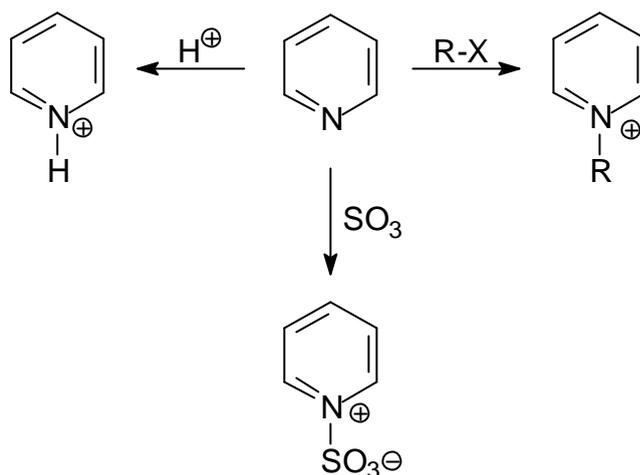


Pyridine

Hantzsch-Pyridinsynthese



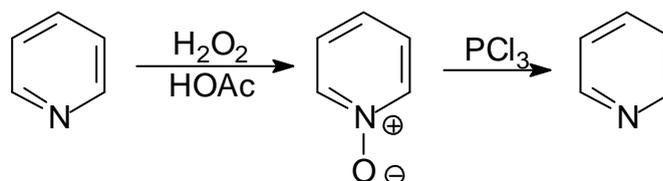
Pyridin ist schwach basisch und kann mit Alkylierungsreagenzien quaternisiert werden. Es bildet auch Komplexe mit Lewis-Säuren wie Schwefeltrioxid. Dieser Komplex ist eine milde SO₃-Quelle für Sulfonierungen.



Das Heteroatom macht den Pyridinring unreaktiv gegenüber der elektrophilen aromatischen Substitution.

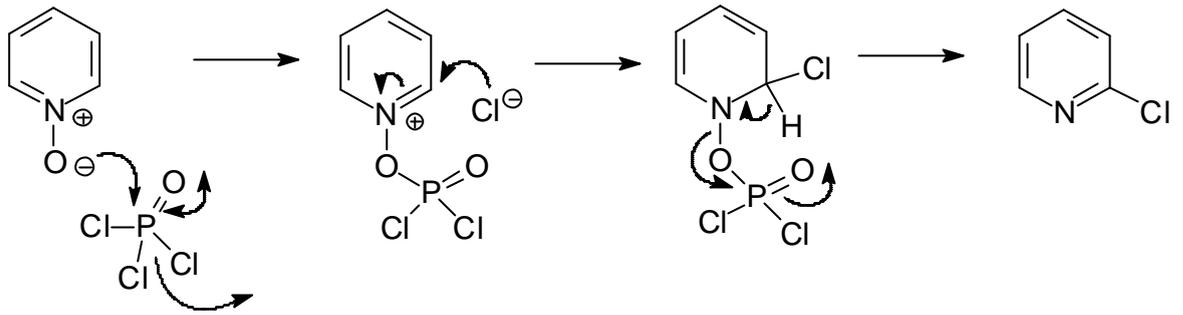
Aufgabe: An welcher Position wäre eine elektrophile Substitution am Pyridin noch am ehesten möglich und warum?

Erleichtert wird die Reaktion, wenn man das Pyridin am Stickstoffatom zum N-Oxid oxidiert. Das Molekül verhält sich dann wie ein sterisch gehindertes Phenolat-Anion. Das Sauerstoffatom läßt sich nach der Substitution mit Hilfe von PCl_3 wieder abspalten.

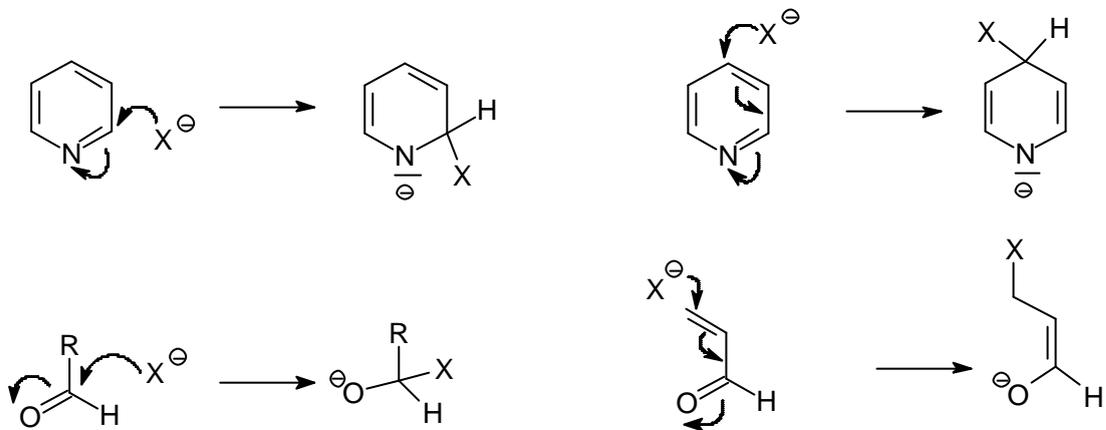


Aufgabe: An welcher Position wird ein Pyridin-N-oxid elektrophil substituiert? Formulieren Sie den Mechanismus am Beispiel der Nitrierung.

Mit $POCl_3$ kann man Pyridin-N-oxide in synthetisch nützliche 2-Chlorpyridine umwandeln.

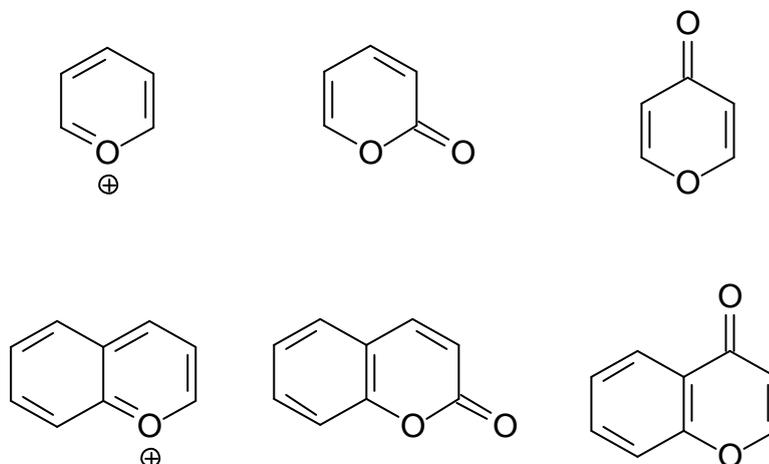


Nucleophile können Pyridine leicht angegriffen werden. Bevorzugt sind dabei die Positionen C2/C6 und C4. Die Reaktion ähnelt dem nucleophilen Angriff an Carbonylverbindungen und Michael-Systemen.



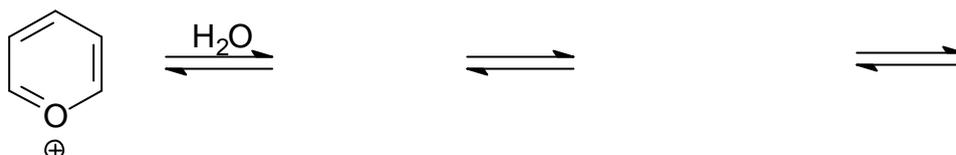
Aufgabe: Zeichnen Sie die Zwischenstufen für den Angriff an C3/C5. Wieso ist der nucleophile Angriff an dieser Stelle ungünstig?

Pyryliumsalze, Cumarin, Chromon



Besonders die benzoannelierten Verbindungen kommen häufig in Pflanzen vor. Die roten, blauen und violetten Farbpigmente in Blütenblättern sind Glycoside verschiedener Benzopyryliumkationen und werden Anthocyane genannt. Chromone und Cumarin sind pharmakologisch wirksame Pflanzeninhaltsstoffe.

Das Pyryliumkation ist das Sauerstoffanalogon des Pyridins. Es wird unter basischen Bedingungen leicht hydrolysiert; im Sauren liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Pyryliumkations, was dessen Synthese ermöglicht.



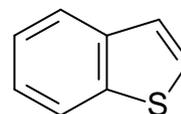
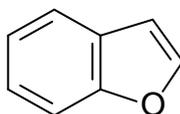
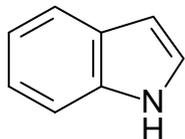
Viele Pyryliumsalze tragen elektronenliefernde Substituenten an C2, C4 und/oder C6, um die positive Ladung zu stabilisieren.

Aufgabe: Formulieren Sie eine Synthese für 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat.

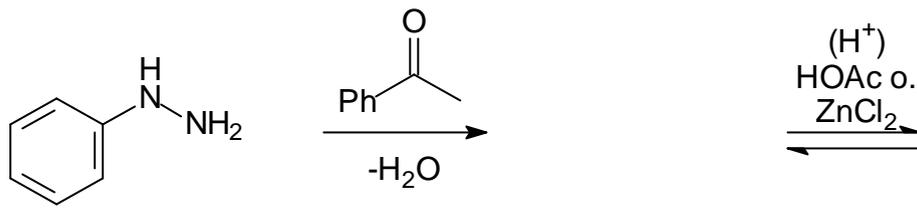
Die leichte Ringöffnung (s.o.) bestimmt das Reaktionsverhalten der Pyryliumsalze mit Nucleophilen. Teils findet danach wieder Ringschluß statt, so z.B. bei der Aminolyse von Pyryliumsalzen zu Pyridin. Die benzoannelierten Derivate zeigen ähnliches Verhalten.

Aufgabe: Cumarin kann aus Salicylsäure und Malonsäurediethylester dargestellt werden. Schlagen Sie einen möglichen Mechanismus vor.

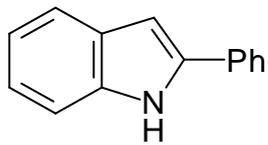
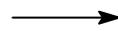
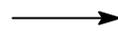
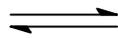
Indol, Benzofuran, Benzothiophen



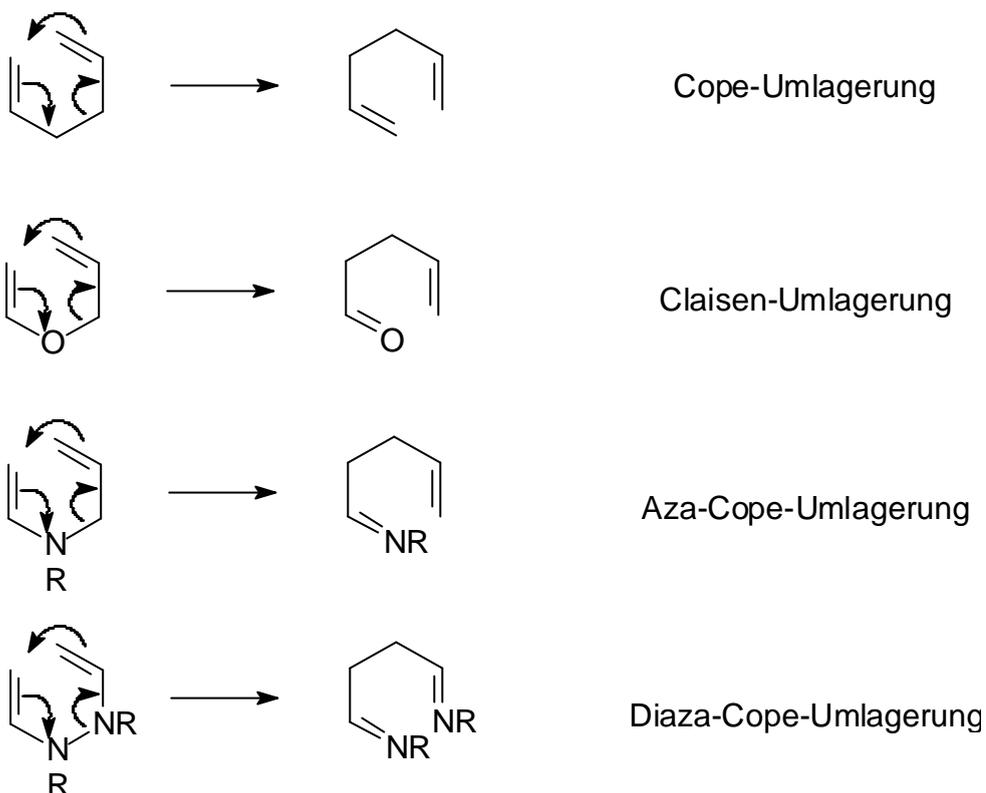
Fischersche Indolsynthese:



Phenylhydrazin



Bei dieser Synthese tritt eine **Cope-Umlagerung** auf, eine electrocyclische Reaktion:



Elektrophile Substitution

Als elektronenreiche Verbindung geht Indol bereitwillig elektrophile Substitutionsreaktionen ein, jedoch erfolgt der Angriff im Unterschied zum Pyrrol bevorzugt an C3 und nur dann an C2, wenn C3 blockiert ist.

Aufgabe: Warum wird Indol bevorzugt an C3 angegriffen? Zeichnen Sie die mesomeren Grenzstrukturen der auftretenden σ -Komplexe. Was ist beim Angriff an C2 so ungünstig?

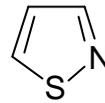
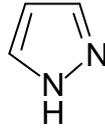
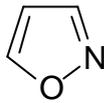
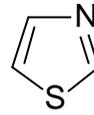
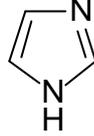
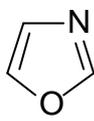
Anionenchemie

Mit starken Basen wie BuLi, Grignard-Reagenzien oder Metallhydriden kann Indol am Stickstoff deprotoniert werden; ist der Stickstoff alkyliert, erfolgt die Deprotonierung am C2.

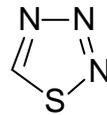
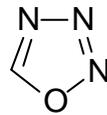
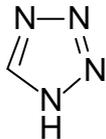
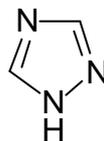
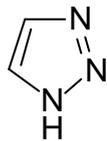
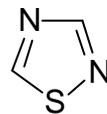
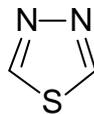
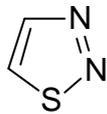
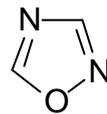
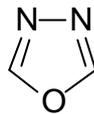
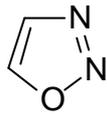
Ist das Gegenion ein Alkalimetall, so reagiert das Anion bevorzugt am Stickstoffatom, bei Deprotonierung durch Grignard-Reagenzien jedoch an C3.

Aufgabe: Warum reagiert mit Grignard-Reagenzien deprotoniertes Indol an C3? Wie unterscheidet sich die N-Mg-Bindung von einer N-Na-Bindung?

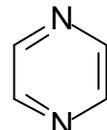
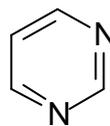
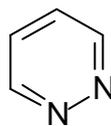
(Iso-) Oxazole, Imidazole, Thiazole



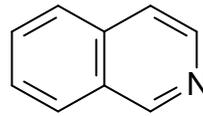
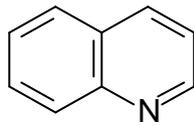
Fünfring-Heterocyclen mit drei oder vier Heteroatomen



Pyrimidine



(Iso-)Chinoline



Farbstoffe

Ursachen für Farbigkeit

Eine chemische Verbindung erscheint dann farbig, wenn sie aus dem sichtbaren Teil des Spektrums (400-800 nm) einen gewissen Wellenbereich absorbiert. Bei dieser elektromagnetischen Absorption wird üblicherweise ein Elektron aus dem HOMO ins LUMO angeregt. Die Absorptionswellenlänge ist über die Beziehung $E=h\nu$ mit $\nu=c/\lambda$ der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO direkt proportional. Die vom Auge wahrgenommene Farbe einer Verbindung entspricht der jeweiligen Komplementärfarbe des absorbierten Spektralbereichs, die auf den Rest des Spektrums zwischen 400 und 800 nm zurückzuführen ist. Im allgemeinen sind gesättigte organische Verbindungen für das menschliche Auge farblos, da ihr Absorptionsbereich außerhalb des Sichtbaren im Ultraviolett liegt. Durch Einführung von **p-Bindungssystemen**, besonders wenn diese zueinander in Konjugation stehen, verschieben sich die Absorptionsbanden zum sichtbaren Teil des Spektrums. Die π -Elektronen der Mehrfachbindungen sind für die Lichtabsorption und damit für die Farbigkeit verantwortlich. Je stärker sie delokalisiert sind, desto geringer ist die zur Anregung nötige Energie und desto langwelliger ist das absorbierte Licht.

Atomgruppen, die für die Absorption verantwortlich sind, nennt man **Chromophore** (gr. „Farbträger“). Eine einzelne chromophore Gruppe reicht meist nicht aus, um eine Lichtabsorption im Sichtbaren hervorzurufen; erst die Anhäufung von Chromophoren (besonders in konjugierten Systemen) ruft eine Farbvertiefung (Bathochromie) hervor, d.h. eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach längeren Wellen hin. Zusätzlich bewirken sogenannte **auxochrome Gruppen** eine Farbvertiefung und –verschiebung zu größeren (bathochrom) oder kleineren (hypsochrom) Wellenlängen.

Um einen farbigen Stoff zum **Farbstoff** zu machen, muß er weiterhin die Fähigkeit besitzen, andere Stoffe möglichst licht- und waschecht zu färben. Die auxochromen Gruppen dienen neben der farbvertiefenden Wirkung oft als Bindeglieder zwischen Farbstoff und Faser.

- Azofarbstoffe

Eine typische chromophore Gruppe ist die Azogruppe $-N=N-$. Die Stammverbindung der Azofarbstoffe ist das Azobenzol. Wichtige Auxochrome sind elektronenabgebende („Donator-“) Gruppen wie $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, $-OMe$ oder Akzeptorgruppen wie $-SO_3H$ oder $-COOH$.

Azofarbstoffe werden durch Azokupplung eines Diazoniumsalzes mit einer zweiten aromatischen Komponente hergestellt. Das Diazoniumsalz erhält man wiederum durch Diazotierung eines aromatischen Amins.

Je nachdem, ob der aromatische Kern durch Amino- oder Hydroxygruppen substituiert ist, unterscheidet man zwischen basischen und sauren Azofarbstoffen.

Aufgaben: Formulieren Sie den Mechanismus der Diazotierung von Sulfanilsäure und den der Kupplung des Reaktionsprodukts mit Dimethylaminobenzol. Das so erhaltene Produkt heißt Methylorange und eignet sich als pH-Indikator. Warum? Welche Grenzstrukturen treten auf?

Zeichnen Sie Beispiele für saure und basische Azofarbstoffe.

direktziehende/substantive Azofarbstoffe

Im Gegensatz zu Farbstoffen wie Methylorange, die erst nach einer Vorbehandlung des Stoffes mit Metallsalzen an der Faser haften, können direktziehende Farbstoffe wie Kongorot ohne Vorbehandlung auf die Faser aufgebracht werden.

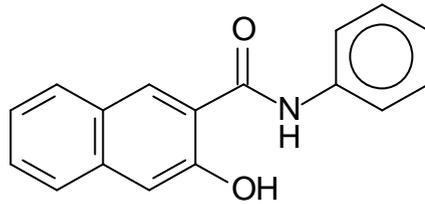
Aufgaben: Zeichnen Sie die Strukturformel von Kongorot. Worauf ist der Farbumschlag nach blau bei Zugabe von Säuren zurückzuführen?

Metallkomplexazofarbstoffe

Azofarbstoffe, die bestimmte Gruppierungen aufweisen, bilden mit Metallsalzen Komplexe, wodurch ihre Licht- und Waschechtheit erhöht wird. Zum Färben von Wolle, Seide und Polyamid sind besonders Chrom- und Cobaltkomplexe geeignet. Die Schwermetallionen in den Abwässern aus diesen Fabrikationen stellen ein großes Umweltproblem dar.

Naphthol-AS-Farbstoffe

Grundlage dieser Farbstoffe ist 3-Hydroxy-2-naphthoesäureanilid:



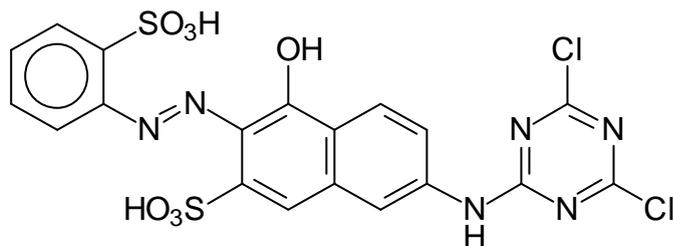
Naphthol AS

Es ist farblos und zieht in alkalischer Lösung ohne Beize auf die Baumwolle auf. Nach dem Trocknen lassen sich mit Diazoniumsalzlösungen sehr licht- und waschechte Färbungen erzielen. Da der Farbstoff direkt auf der Faser entwickelt wird, nennt man die Naphthol AS-Farbstoffe auch „Entwicklungsfarben“.

Aufgabe: An welcher Stelle erfolgt die Azokupplung? Formulieren Sie die Reaktion von Naphthol AS mit diazotiertem p-Nitroanilin.

Reaktivfarbstoffe

Reaktivfarbstoffe enthalten nucleofuge Gruppen, die durch nucleophile Gruppen an der Faser substituiert werden können. Dadurch wird der Farbstoff kovalent an die Faser gebunden. Ein Beispiel hierfür sind Procionfarbstoffe wie Procionbrillantorange GS:



Aufgabe: Markieren Sie in der Formel die chromophoren, auxochromen und nucleofugen Gruppen.

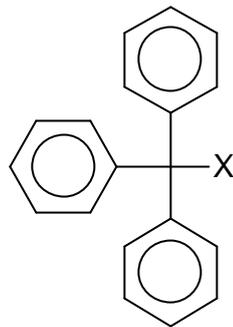
Dispersionsfarbstoffe

Dispersionsfarbstoffe enthalten keine ionisierenden Gruppen und sind in Wasser schwerlöslich. Sie werden in kolloiddisperser Verteilung zum Färben hydrophober Fasern wie Polyester und Acetat verwendet. Wenn sie leicht sublimierbar sind, eignen

sie sich auch zum Bedrucken von Synthesefasern. Als Diazo- und Kupplungskomponenten dienen aromatische und heterocyclische Verbindungen.

- Triphenylmethanfarbstoffe

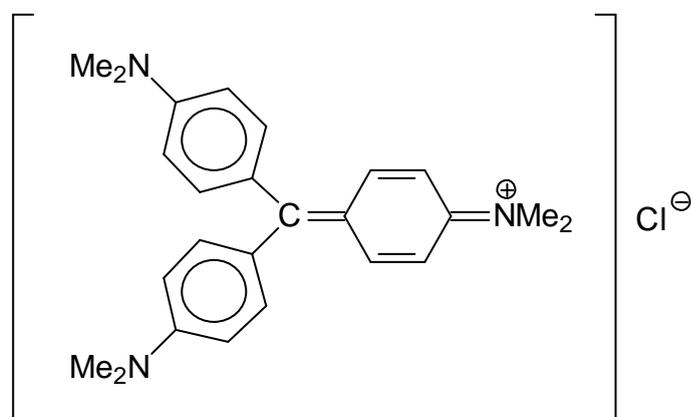
Grundstoff dieser Farbstoffklasse ist das Triphenylmethan („Tritan“) bzw. dessen Derivate Triphenylmethanol und Triphenylchlormethan.



X=H, OH, Cl

Führt man in die p-Stellungen der Benzolkerne des Triphenylmethanols bzw. Triphenylchlormethans *mindestens* zwei Amino- oder Hydroxylgruppen als Auxochrome ein, so gelangt man zu den Stammverbindungen der Triphenylmethanfarbstoffe. Sie haben leuchtende Farben, sind aber weder licht- noch waschecht.

Zu den Triphenylmethanfarbstoffen gehören z.B. das Malachitgrün, Kristallviolett, Benzaurin und im weiteren Sinne auch die Phthaleine wie das als pH-Indikator bekannte Phenolphthalein oder die Farbstoffe Fluorescein und Eosin. Kristallviolett bildet mit Iod einen Komplex, der von verschiedenen Bakterienarten unterschiedlich gebunden wird und ihre Einteilung in grampositive und gramnegative Bakterien ermöglicht.

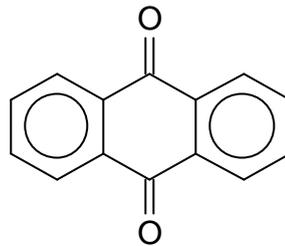


Kristallviolett

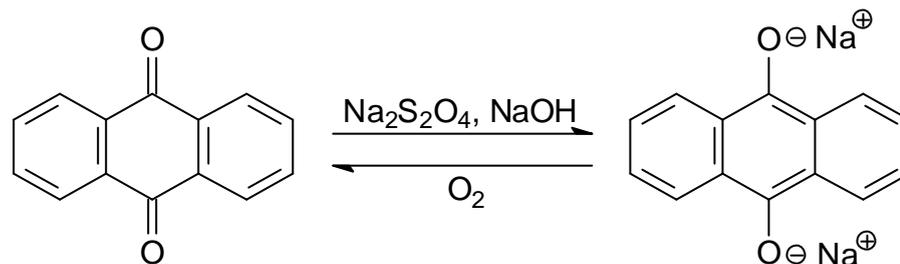
Aufgabe: Zeichnen Sie die Struktur von Phenolphthalein. Auf welche Strukturen ist der Farbumschlag bei Zugabe von Laugen zurückzuführen?

- Anthrachinonfarbstoffe

Das Grundgerüst dieser Farbstoffklasse bildet das Anthrachinon.



Es ist leicht durch Natriumdithionit reduzierbar; das Reduktionsprodukt ist mit Luftsauerstoff leicht wieder zu oxidieren. Dieser Redoxprozeß bildet die Grundlage für die **Küpenfärberei** bei Anthrachinonfarbstoffen.



Die Anthrachinonfarbstoffe werden zusätzlich unterteilt in:

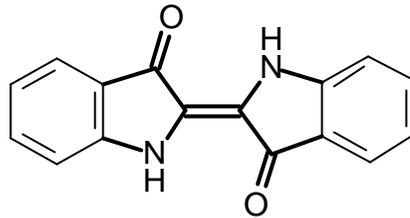
- Beizenfarbstoffe (z.B. Alizarin)
- saure Farbstoffe (z.B. Alizarinsaphirol B)
- Dispersionsfarbstoffe, z.B. Brillantblau
- Küpenfarbstoffe, z.B. Indanthren.

Aufgabe: Wie unterscheiden sich die genannten Färbeverfahren?

- Indigofarbstoffe

Indigo ist der Farbstoff, der für die Färbung von Bluejeans verwendet wird. Er war schon im Altertum bekannt. Seine tiefe Farbe beruht auf der speziellen Struktur seines Grundchromophors (im Bild verstärkt gezeichnet). Dieser stellt ein doppelt gekreuztes konjugiertes System dar, in dem jede Hälfte *capto-dativ* substituiert ist, d.h. durch

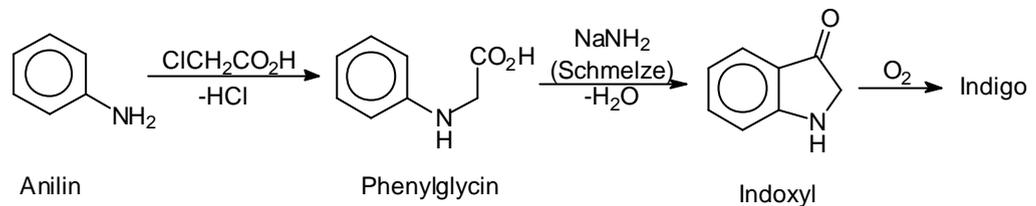
einen Elektronenakzeptor und einen Donator. Die Struktur enthält zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.



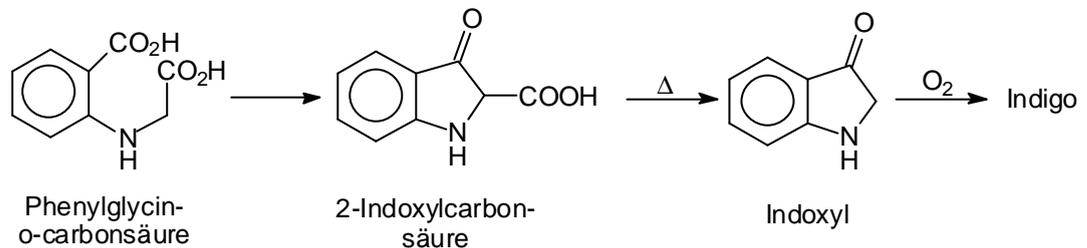
Aufgabe: Welches sind die Elektronendonatoren und –akzeptoren im Indigomolekül?

Synthesen:

1. Heumannsche Synthese:



2. Heumannsche Synthese

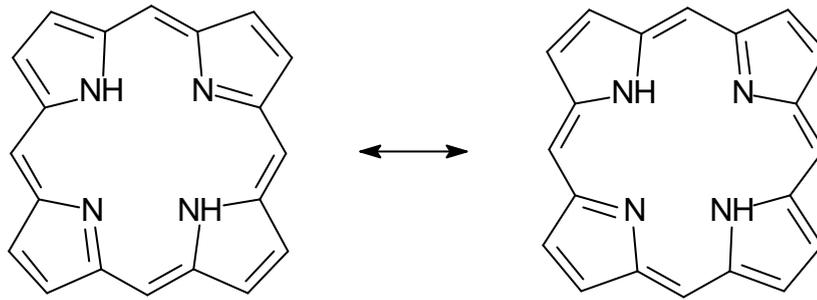


Aufgaben: Wie kann man Phenylglycin-o-carbonsäure herstellen?

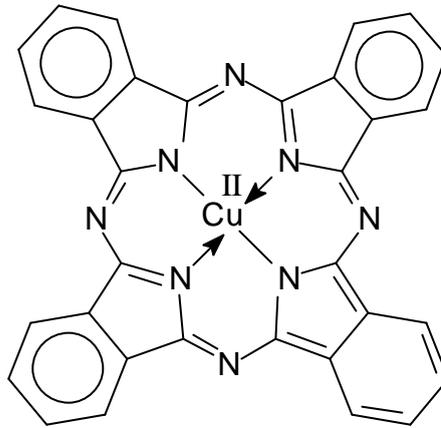
2-Indoxylcarbonsäure spaltet schon beim Erwärmen Kohlendioxid ab.
Wieso geht die Decarboxylierung so leicht?

- Porphine

Die Porphinfarbstoffe sind vor allem in biochemischen Prozessen wichtig. Zu ihnen gehören das Hämoglobin, das Chlorophyll und das Vitamin B₁₂. Das Grundsystem ist das Porphin (IUPAC: Porphyrin), ein 16gliedriges, mesomeriestabilisiertes Ringsystem:



Den Porphyrinen strukturell verwandt sind die Phthalocyanine, die beim Erhitzen von Phthalsäuredinitril mit Metallen oder Metallsalzen entstehen, z.B. mit CuCl_2 das blaue Kupferphthalocyanin.

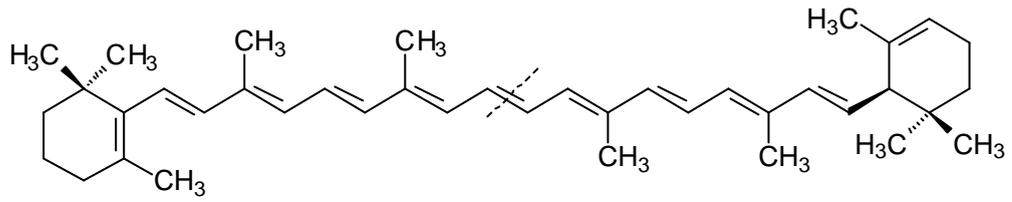


Wegen ihrer guten färberischen Eigenschaften werden die Phthalocyanine als Pigment-, Mineral- und Druckfarben verwendet. Sie machen etwa 20% der gesamten Pigmentproduktion aus.

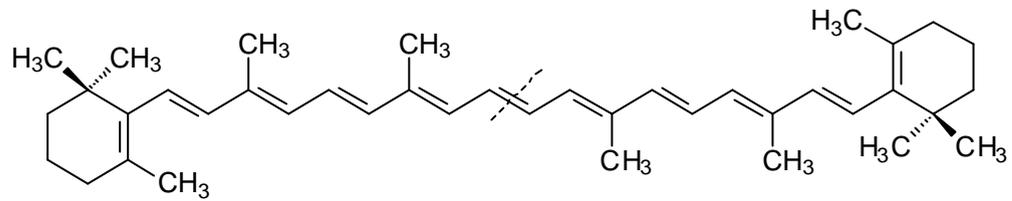
- Carotinoide (Polyenfarbstoffe)

Die wichtigsten Carotinoide sind Carotin, Lycopin, Lutein, Zeaxanthin und Crocetin.

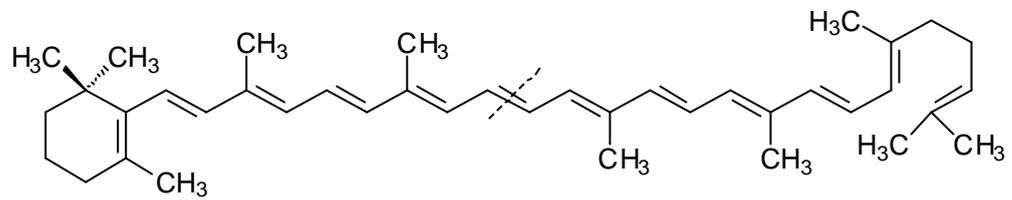
Carotin $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ ist in vielen pflanzlichen und tierischen Organismen enthalten. Das aus Möhren gewonnene Carotin besteht aus den drei Isomeren α -, β - und γ -Carotin.



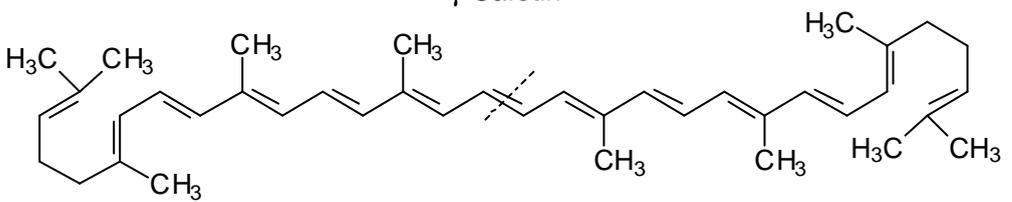
α -Carotin



β -Carotin



γ -Carotin



Lycopin

Aufgabe: Zu welcher Naturstoffklasse gehören die Carotinoide? Worauf ist ihre Farbigkeit zurückzuführen?

6. Reaktive Zwischenstufen

Carbokationen, Carbeniumionen, Carboniumionen

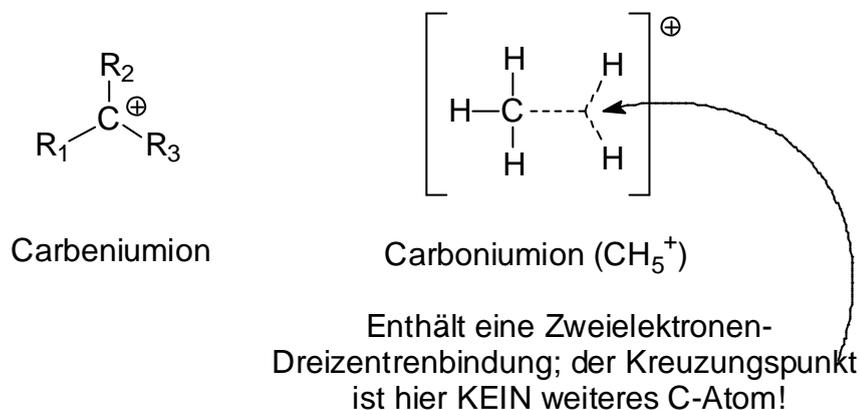
Definition:

Carbokation= Kohlenstoff-Kationen allgemein

Carbeniumion= dreifach koordiniertes C^+ mit Elektronensextett

Carboniumion= fünffach koordiniertes C^+ , z.B. CH_5^+ , erstmals von *Olah* beschrieben

Vorsicht: Die Bezeichnungen „Carbokation“ und „Carboniumion“ werden vor allem in der älteren Literatur häufig als Synonyme für „Carbeniumion“ gebraucht!



Aufgabe: Zeichnen Sie die dreidimensionale Struktur eines Carbeniumions. Welche Geometrie hat es und warum?

Im folgenden sollen nur noch die Carbeniumionen besprochen werden, die die wichtigste Gruppe darstellen.

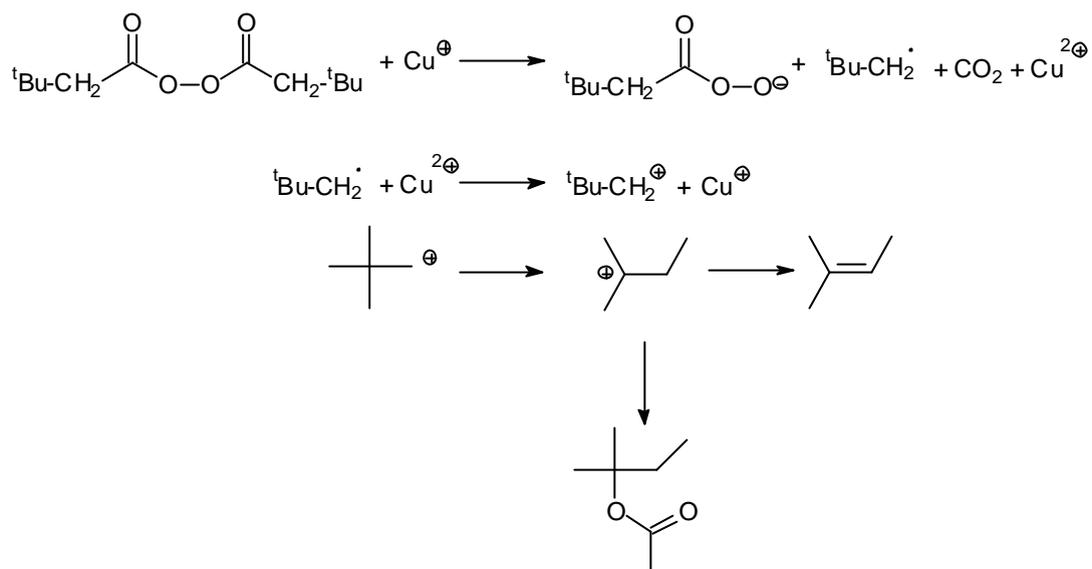
Carbeniumionen sind besonders stabil, wenn sie Substituenten tragen, die die positive Ladungsdichte am Kohlenstoffzentrum verringern.

Aufgabe: Welche stabilisierenden Einflüsse auf Carbeniumionen gibt es im einzelnen?

Carbeniumionen treten als Zwischenstufen von Additionen an Alkene und Allene, bei Friedel-Crafts-Reaktionen und bei nucleophilen Substitutionen auf.

Aufgabe: Wiederholen Sie die Mechanismen der elektrophilen Addition an Doppelbindungen, der Friedel-Crafts-Alkylierung und -Acylierung und der nucleophilen Substitutionen (S_N1 und S_N2).

Eine weitere Reaktion, bei der intermediär Carbeniumionen auftreten, ist die Cu(I)-induzierte Zersetzung von Peroxyestern. Dabei handelt es sich um eine Elektronentransferreaktion, die durch das Übergangsmetallkation Cu^+ katalysiert wird.



Das Reaktionsschema zeigt in der letzten Gleichung bereits zwei Reaktionsmöglichkeiten von Carbeniumionen, die Ihnen bereits aus dem Grundstudium bekannte Eliminierung (hier E1) und die von der S_N1 -Reaktion her bekannte Kombination mit einem Nucleophil.

Aufgabe: Wiederholen Sie die Mechanismen der E1- und E2-Eliminierung.

Die dritte mögliche Reaktion von Carbeniumionen ist die Umlagerung. Da die umgelagerte Gruppe mitsamt „ihrem ursprünglichen Bindungselektronenpaar“ wandert, spricht man auch von „anionotropen“ oder „Sextett“-Umlagerungen.

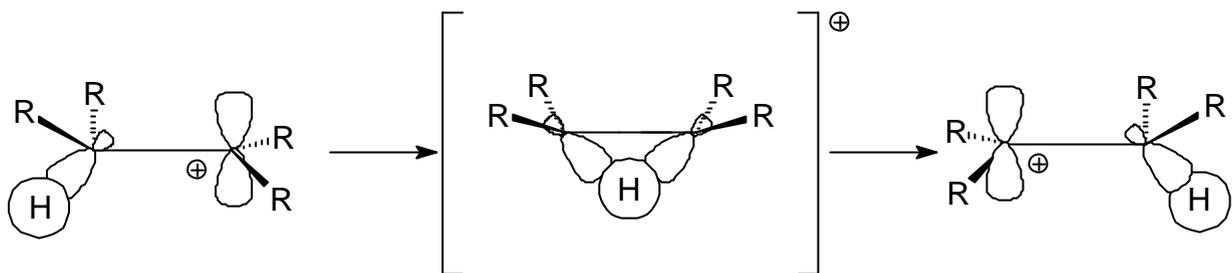
Aufgabe: Unter welchen Bedingungen treten Umlagerungen auf?

Wagner-Meerwein-Umlagerung

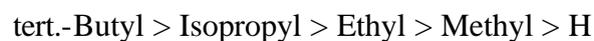
1,2-Hydrid-, -Alkyl- oder -Arylverschiebungen sind die häufigste Art der Umlagerung von Carbeniumionen. Die Triebkraft für diese Reaktionen liefert die Bildung eines stabileren Carbeniumions.

Aufgabe: Welche Effekte können ein Carbeniumion stabilisieren?

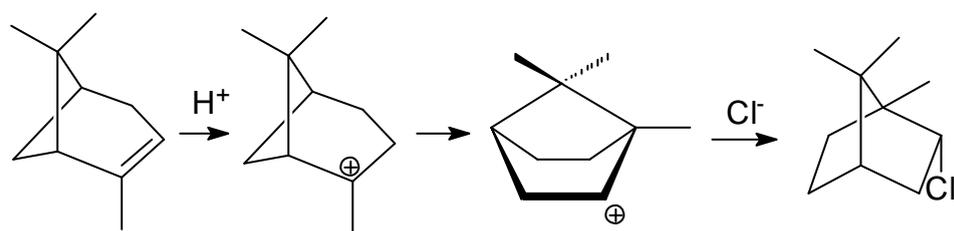
Bevorzugt sind solche Umlagerungen, bei denen das p-Orbital am Carbeniumion und das σ -Orbital der wandernden Gruppe koplanar stehen. Im Übergang tritt eine Zweielektronen-Dreizentrenbindung auf, entsprechend einer symmetrisch überbrückten Struktur, die in manchen Fällen tatsächlich die Zwischenstufe darstellt. Der Mechanismus kann (wie z.B. bei der Phenylverschiebung) konzertiert sein. Es wandert bevorzugt der zur Abgangsgruppe *anti* stehende Substituent (Stereospezifität).



Die Wanderungstendenz verschiedener Gruppen ist unterschiedlich hoch. Allgemein gilt:



Besonders häufig treten Wagner-Meerwein-Umlagerungen bei Reaktionen bicyclischer Verbindungen auf, z.B. an Derivaten des Bicyclo[2.2.1]heptans („Norbornans“) und an α - und β -Pinen:



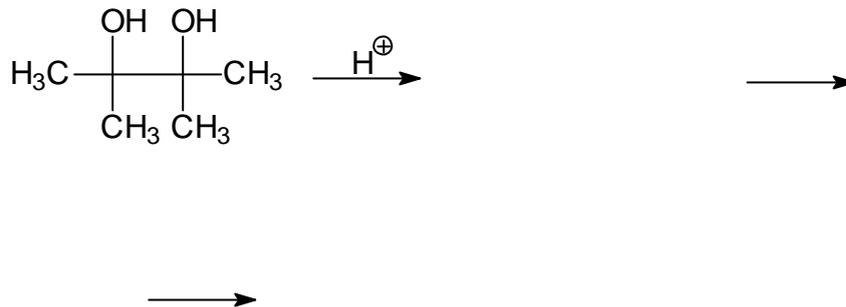
α -Pinen

Bornylchlorid

Hierbei fällt auf, daß im Gegensatz zur üblichen Stabilitätsreihenfolge infolge der geringeren Ringspannung ein tertiäres in ein sekundäres Carbeniumion umgewandelt wird.

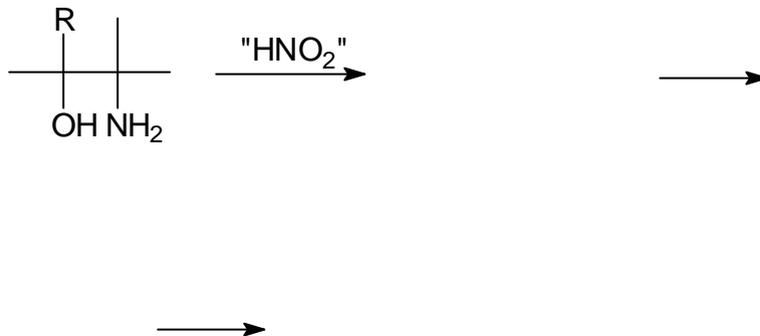
PinakoI-Umlagerung

Pinakole sind substituierte 1,2-Diole. Unter Einwirkung von Säuren bilden sich Ketone.



Tiffeneau-Umlagerung

Die Tiffeneau-Umlagerung ist die zur PinakoI-Umlagerung analoge Reaktion bei α -Aminoalkoholen. Sie tritt bei der Umsetzung mit salpetriger Säure auf.



Carbanionen

Darstellung

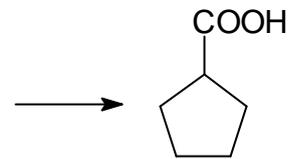
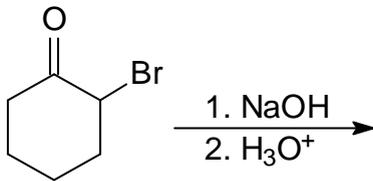
Carbanionen treten auf bei:

- Deprotonierung von CH-aciden Verbindungen
- $S_{\text{E}1}$ -Reaktionen (elektrophile unimolekulare Substitution) an Aliphaten (Abgangsgruppe muß positiviert sein, z.B. in metallorganischen Verbindungen)
- bei Umlagerungen, s.u.
- bei anionischen Polymerisationen durch Reaktion eines Olefins mit einem reaktionsfähigen Metall wie Natrium

Nichtstabilisierte Carbanionen sind im allgemeinen pyramidal gebaut. Bei deprotonierten Carbonylverbindungen (Enolate u.ä.) sind sie jedoch planar.

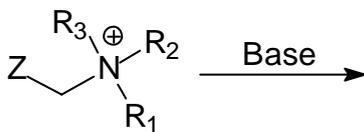
Aufgabe: Erklären Sie die unterschiedliche Struktur der Carbanionen.

Favorski-Umlagerung



Stevens-Umlagerung

(quartäre Ammoniumsalze mit starken Basen)

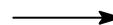
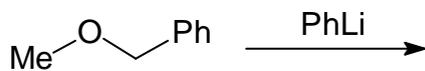


Z=elektronenziehender
Substituent



Wittig-Umlagerung

(Benzyl- und Allylether mit sehr starken Basen)



Radikale

Darstellung:

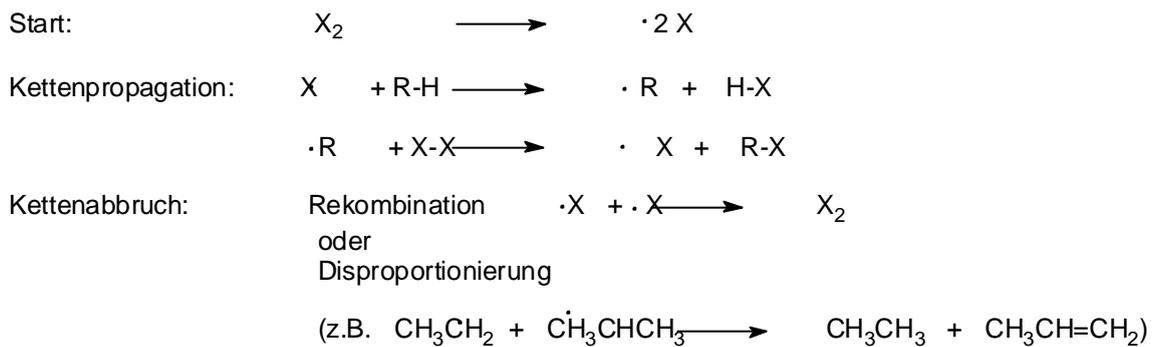
- photochemisch
- thermisch (Radikalstarter)
- Metallsalze (Fentonsche Lösung)

Aufgabe: Welche Radikalstarter gibt es? Was versteht man unter „Fentonscher Lösung“?

Reaktionen

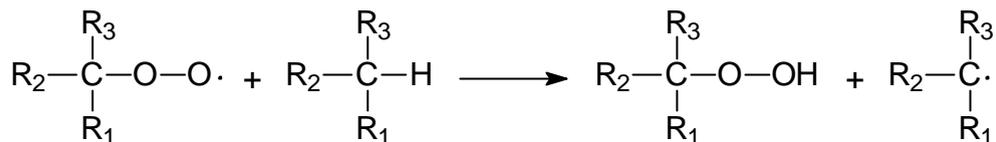
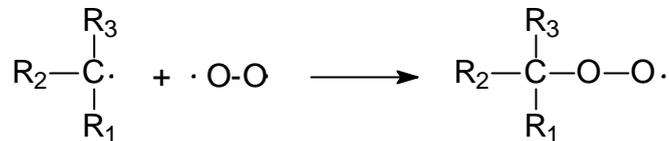
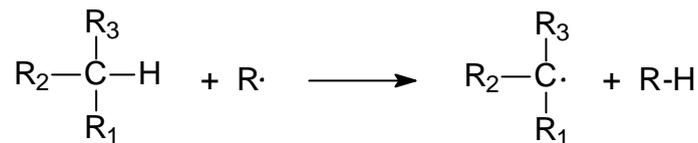
- Substitution

Die bekannteste Radikalreaktion ist die radikalische Substitution. Es handelt sich dabei um eine Kettenreaktion:



- Autoxidation

Viele organische Substanzen reagieren leicht mit molekularem Sauerstoff; dabei bilden sich oft Peroxide. Dabei handelt es sich ebenfalls um Radikalkettenreaktionen. Ausgelöst werden sie durch Photolyse oder durch Verunreinigungen.

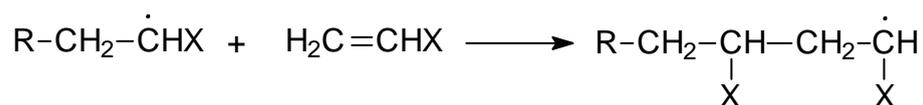


Wenn das dabei gebildete Hydroperoxide selbst wiederum als Initiator wirken kann, katalysiert sich die Reaktion selbst und kann dann nach einiger Zeit rasch ablaufen. Auf solchen **Autoxidationen** beruht die bei vielen organischen Stoffen beobachtete Zersetzung am Licht in Gegenwart von Luftsauerstoff. Um dies zu verhindern, müssen solche Substanzen mit einem geeigneten Inhibitor (z.B. Hydrochinon) versetzt oder lichtgeschützt aufbewahrt werden. Besonders leicht bilden auch Ether solche (explosiven!) Peroxide.

Aufgabe: Auch Benzaldehyd wird an der Luft sehr leicht zu Benzoesäure oxidiert. Durch Licht oder Eisen(III)-Ionen wird diese Oxidation stark beschleunigt. Formulieren Sie die beteiligten Reaktionsschritte.

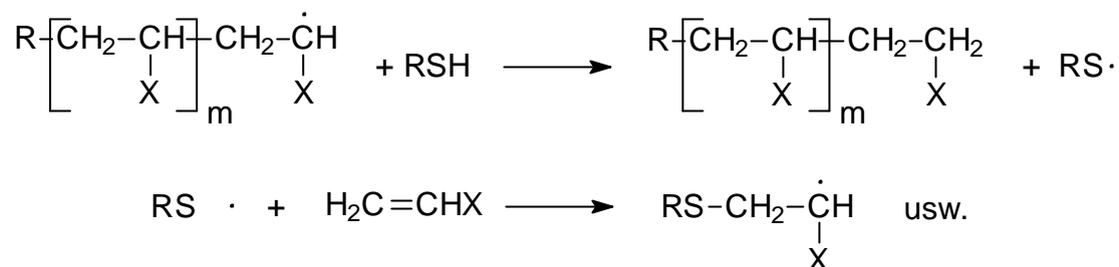
- Addition

Technisch wichtig ist hier die Radikalketten-Polymerisation. In der Praxis werden Peroxide oder AIBN als Radikalstarter verwendet. Die Kettenpropagation verläuft nach folgendem Schema:



Für den Kettenabbruch gibt es mehrere Möglichkeiten. Die einfachste ist die Kombination oder Disproportionierung zweier wachsender Ketten. Auch durch Einfangen eines Startermoleküls oder durch Reaktion mit molekularem Sauerstoff kann das Kettenwachstum beendet werden. Je größer die anfängliche Initiatorkonzentration ist, desto mehr Ketten

beginnen gleichzeitig zu wachsen und desto wahrscheinlicher ist ein Kettenabbruch. Hierdurch lässt sich die Kettenlänge beeinflussen. Eine andere Möglichkeit ist der Zusatz von Ladungsüberträgern („Reglern“). Diese reagieren mit der wachsenden Kette und beenden das Kettenwachstum, bilden aber gleichzeitig neue Radikale. Auch Kettenverzweigungen können auftreten.



Aufgabe: In welcher Beziehung steht die Starterkonzentration mit der Kettenlänge?

Neben der radikalischen Polymerisation werden in der Technik auch kationische und anionische Polymerisationsreaktionen durchgeführt. Auch hierbei handelt es sich um Kettenreaktionen, die jedoch langsamer ablaufen als die radikalische Polymerisation.

Die **kationische Polymerisation** wird durch Brönsted- oder Lewis-Säuren initiiert. Als Monomere eignen sich nucleophile kurzkettige Olefine, also solche mit elektronenliefernden Substituenten wie Styrol-derivate oder Vinylether. Der Kettenabbruch erfolgt durch Kettenübertragungsreaktionen oder „Zersetzung“ des Carbeniumions durch Eliminierungen oder Ionenrekombinationen.

Bei der **anionischen Polymerisation** dienen Brönsted- oder Lewis-Basen als Initiatoren, z.B. Alkaliamide, -alkoholate oder -alkyle und Grignard-Reagenzien; alternativ eignen sich auch Elektronendonatoren (starke Reduktionsmittel in dipolar aprotischen Lösungsmitteln), die Elektronen auf das Monomer übertragen. Als Monomere sind vor allem Vinylverbindungen geeignet, die elektronenziehende Gruppen enthalten. Das Kettenwachstum erfolgt durch Insertion des Monomers in die Bindung zwischen Carbanion und Metallkation am Kettenende. Durch Protonenübertragung oder mit Sauerstoff oder CO₂ kann die Polymerisation abgebrochen werden.

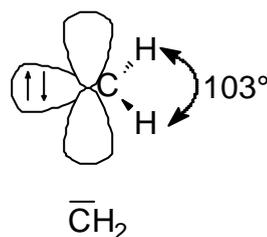
Polymere

Polymere werden auf verschiedene Arten klassifiziert:

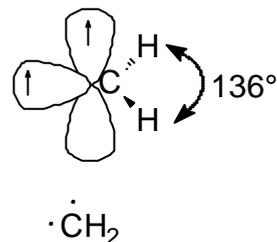
- nach Herkunft: Synthetische oder natürliche Polymere
- nach Zahl und Anordnung der Monomerbausteine (Homo- (nur 1 Monomer), Co- (2 Monomere), Terpolymere (3 verschiedene Monomere); statistisch, alternierend, blockförmig oder gepfropft)
- nach der Struktur (linear, verzweigt, vernetzt, sternförmig)
- nach ihrem mechanischen Verhalten: steif, plastisch verformbar, vollelastisch (gummiartig)
- nach Art der Herstellung: Thermoplaste (lineare Polymere werden geschmolzen und in Form gebracht), Duroplaste (vernetzte Polymere; Mono-/Oligomere werden in Form gegossen und dann vernetzt)

Carbene und Carbenoide

Carbene enthalten ein *zweibindiges* Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett. In bezug auf ihren Bindungszustand lassen sich zwei Strukturen diskutieren, je nachdem, ob die beiden freien Elektronen am C-Atom gepaart (Singulett-Carben) oder ungepaart (Triplett-Carben, Diradikal) sind. Im Fall des Singulett-Carbens hat das C-Atom ein freies Elektronenpaar und eine Elektronenlücke.

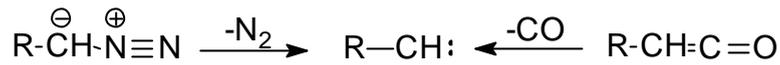


Singulett-Carben



Triplett-Carben

Der Grundzustand des Methylens ist das Triplett-Carben, während das Singulett-Carben den ersten angeregten Zustand darstellt. Die Energiedifferenz beträgt etwa 36 kJ/mol. Halogencarbene kommen im Grundzustand als Singulett vor. Die Singulett-Carbene sind typische Elektronenmangelverbindungen, wodurch sich auch ihre große Reaktivität erklärt. Sie entstehen bei der thermischen oder photochemischen Spaltung von Diazoalkanen oder Ketenen.

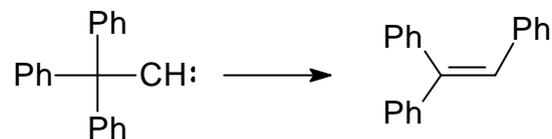
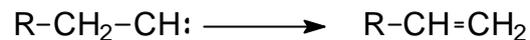


Dichlorcarben tritt bei der Reaktion von Alkali mit Chloroform auf (α -Eliminierung).

Aufgabe: Formulieren Sie die Bildung von Dichlorcarben aus Chloroform.

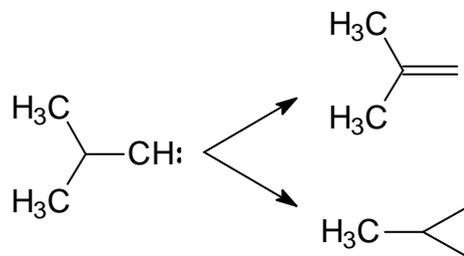
Isomerisierung

Carbene können sich durch Wanderung eines Hydrid- oder Alkyl-/Arylanions (bei verzweigten Carbenen) stabilisieren.



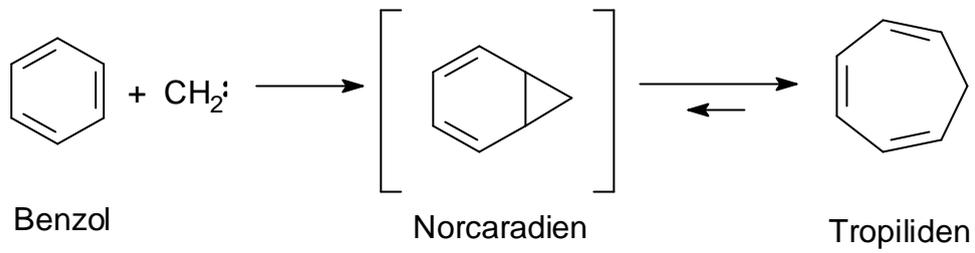
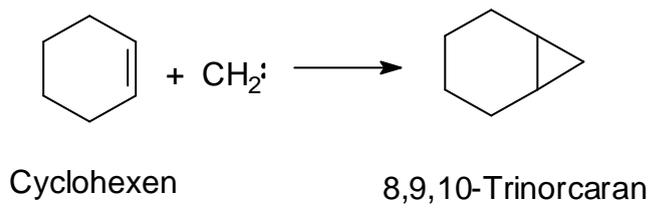
Einschiebungsreaktionen

Verzweigte Carbene können außerdem zu Cyclopropanderivaten cyclisieren, wobei eine Insertion des Carbenkohlenstoffs in eine C-H-Bindung erfolgt.

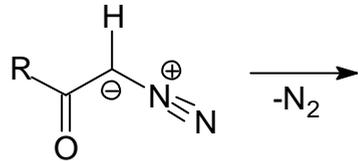


Additionen

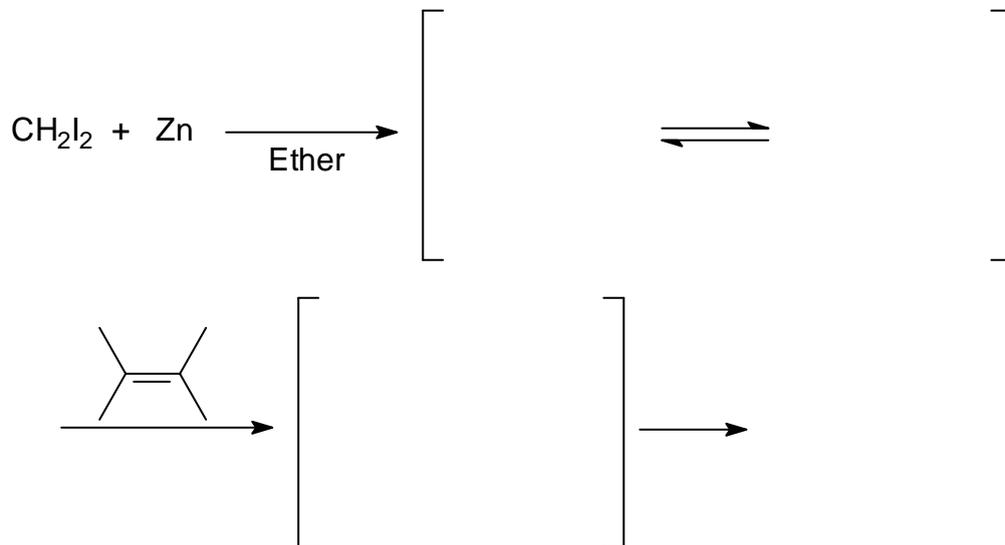
Als elektrophile Reagenzien addieren sich Carbene unter Bildung von Cyclopropanderivaten an C=C-Doppelbindungen. Dies nennt man auch *cis*-1,1-Cycloaddition. Bei aromatischen Verbindungen erfolgt unter diesen Bedingungen eine Ringerweiterung.



Wolff-Umlagerung



Simmons-Smith-Reaktion



Nitrene und Oxene

Nitrene

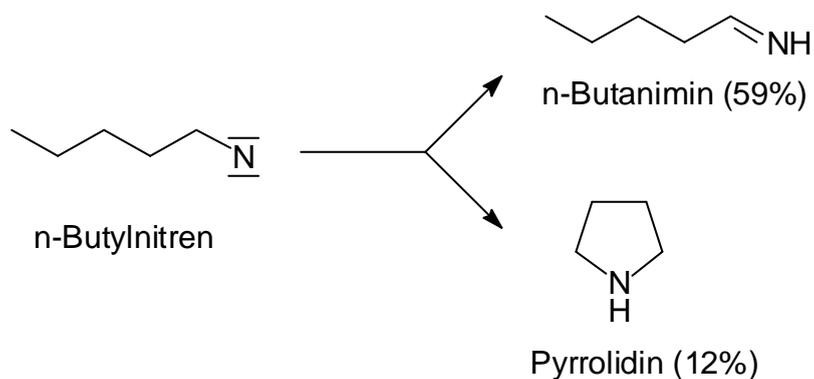
Nitrene sind Stickstoffanaloge der Carbene. Sie enthalten ein einbindiges Stickstoffatom mit einem Elektronensextett und sind daher typische Elektronenmangelverbindungen.

Sie entstehen normalerweise als nicht isolierbare Zwischenprodukte bei der photochemischen Spaltung von Aziden, analog zur Carbenbildung aus Diazoverbindungen. Arylnitrene entstehen aus aromatischen Nitro- oder Nitrosoverbindungen mit Phosphor(III)-Verbindungen.

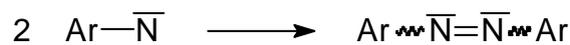
Aufgabe: Formulieren Sie die Entstehung eines Nitrens aus einem Azid.

Was versteht man unter Singulett- bzw. Triplettnitren?

Wie die Carbene neigen auch die Nitrene dazu, sich unter Auffüllung des Elektronensextetts zum Oktett zu stabilisieren. Dies kann durch Isomerisierungen, Einschleppungsreaktionen oder Additionen an nucleophile Partner erfolgen, wobei die beiden ersten Möglichkeiten bevorzugt sind. So erfolgt unter Hydridverschiebung aus der α -Stellung Isomerisierung zu Iminen bzw. bei ringgünstiger Position zu cyclischen Produkten, z.B.:



Eine charakteristische Reaktion der Arylnitrene ist die Dimerisierung zu Azobenzolen.



Aufgabe: Formulieren Sie die Addition von Ethoxycarbonylnitren an Cyclohexen und an Benzol. Wie stellt man Ethoxycarbonylnitren her?

Oxene

Oxene stellen die Sauerstoffanaloge der Carbene dar. Sie werden in der Literatur als Zwischenstufen bei verschiedenen Oxidationsprozessen diskutiert, beispielsweise bei durch Eisen(III)-Porphyrine (s.u.) katalysierten Oxidationen von Alkanen und Olefinen.

Hochgespannte Kohlenwasserstoffe

Spannung:

- Spannungsenergie:
- Baeyer-Spannung:
- Pitzer-Spannung:
- Van der Waals-Abstoßung:

Valenzisomere des Benzols

Valenzisomer=



Benzol

Dewar-Benzol
(Tectadien)

Benzvalen

Prisman

Propellane, Fenestrane

[1,1,1]-Propellan

[4,4,4,4]-Fenestran

Cuban, Tetrahedran

Cuban

Tetrahedran

pyramidalisierte Doppelbindungen: Cuban, anti-Bredt-Verbindungen

Pyramidalisierung=

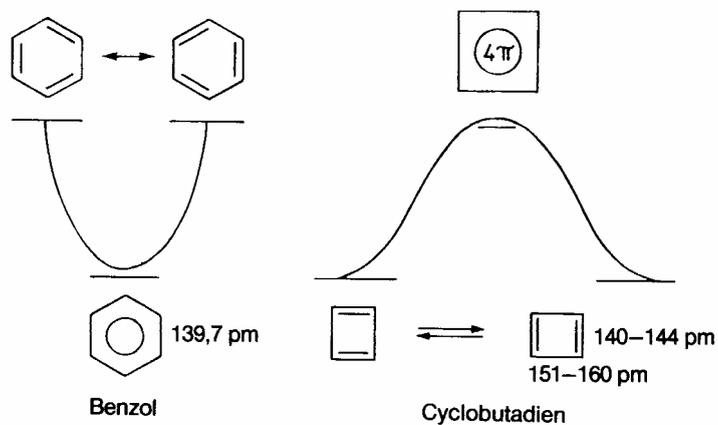
Bredtsche Regel=

Cuban

Bicyclo[3.2.1]-oct-1-en

Antiaromatische Kohlenwasserstoffe

Definition: Planare, cyclische Systeme mit $4n$ π -Elektronen besitzen antiaromatischen Charakter. Sie sind gegenüber einem Doppelbindungssystem ohne Elektronendelokalisierung destabilisiert.



Aufgabe: Ist Cyclooctatetraen ein Antiaromat? Begründen Sie.

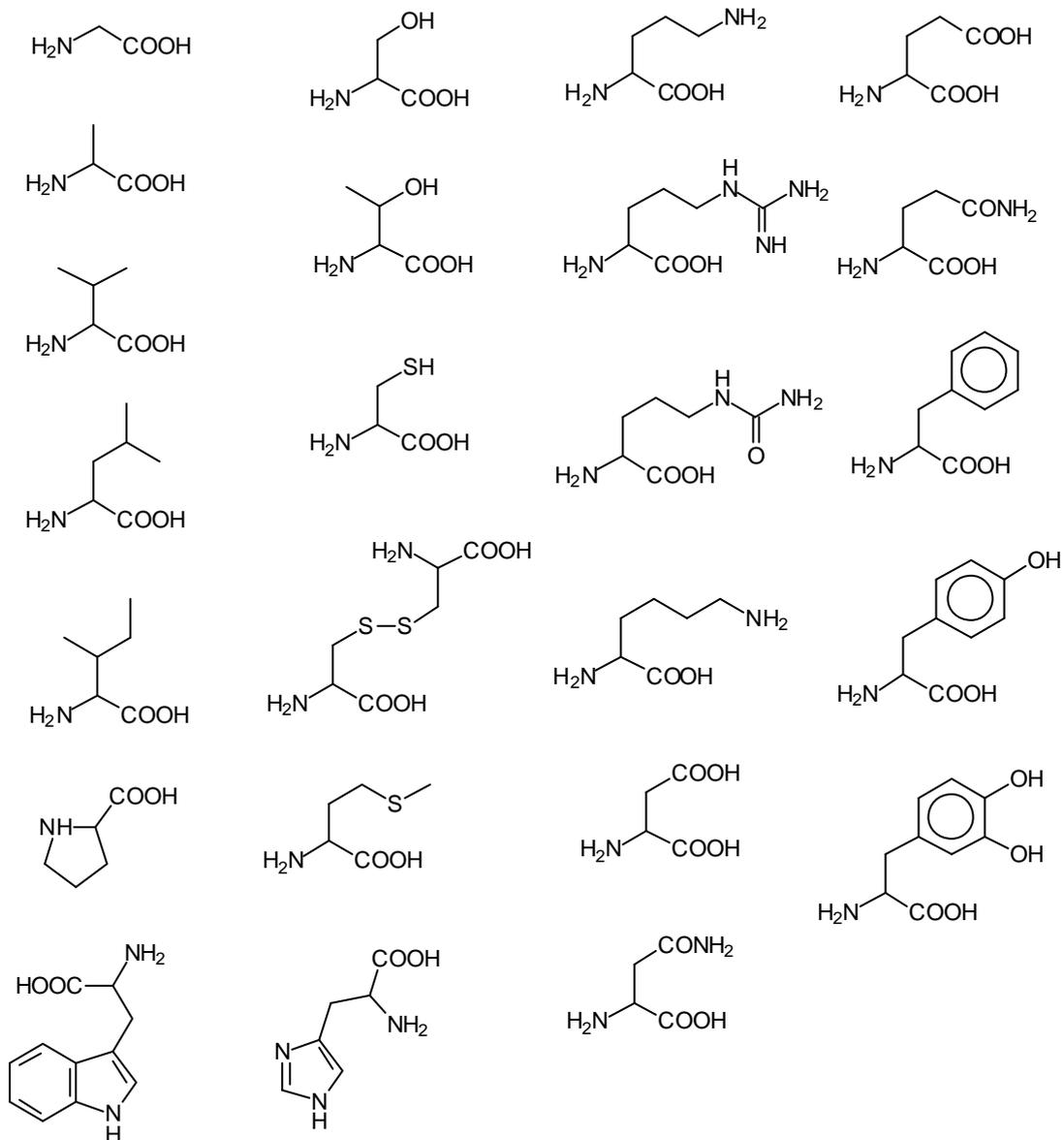
7. Naturstoffe

Aminosäuren, Peptide, Proteine

Als „Aminosäuren“ bezeichnet man kurz die biologisch wichtigen α -Aminocarbonsäuren.

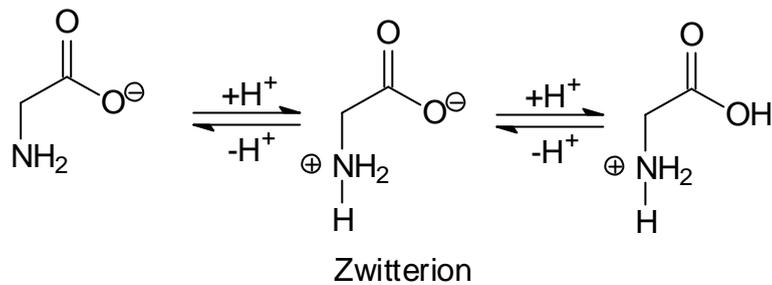
Aufgaben: Was bedeutet und wie viele „proteinogene“ Aminosäuren gibt es? 20, 21, 22 ??

Tragen Sie die Namen und Abkürzungen der folgenden Aminosäuren ein. Welche davon sind nicht proteinogen? Welche reagieren in wässriger Lösung schwach sauer bzw. neutral?



Alle α -Aminosäuren außer Glycin sind chiral. In der Natur kommen sie üblicherweise nur in einer absoluten Konfiguration vor. In welcher?

Aminosäuren reagieren in wässriger Lösung entweder ganz schwach sauer oder neutral. Es besteht folgendes Gleichgewicht (am Beispiel von Glycin):

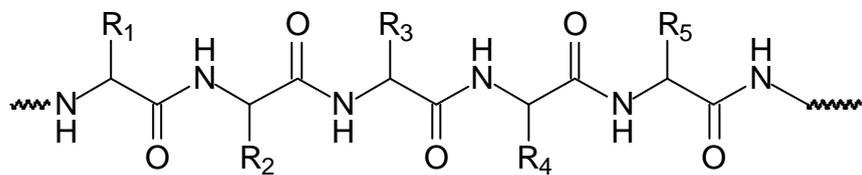


Demnach liegt eine Aminosäure überwiegend als „inneres Salz“ oder Zwitterion vor. Dies ist auch im Kristall der Fall, was die relativ hohen Schmelzpunkte der Aminosäuren erklärt.

Durch Verknüpfung mehrerer Aminosäureeinheiten erhält man **Peptide**. Diese werden unterteilt in Oligopeptide (2-9 Aminosäuren), Polypeptide (10-100 AS) und Makropeptide bzw. Proteine (>100 AS).

In den Peptiden liegt die sogenannte Amid- oder Peptidbindung vor.

Aufgabe: Welche Struktur und Geometrie hat die Peptidbindung? Wie groß sind die Bindungslängen und -winkel? Welche Struktur haben Peptide?



Peptidkette

Peptidsynthesen:

- Schutzgruppen für N, Ein- und Abbau

Gruppe	Benzyloxycarbonyl (Cbo/Z)	tert.-Butyloxycarbonyl (BOC)	Fluoren-9-ylmethoxy- carbonyl (Fmoc)
Reagenz			
Abbau mit:			

- Schutzgruppe für C, Ein- und Abbau

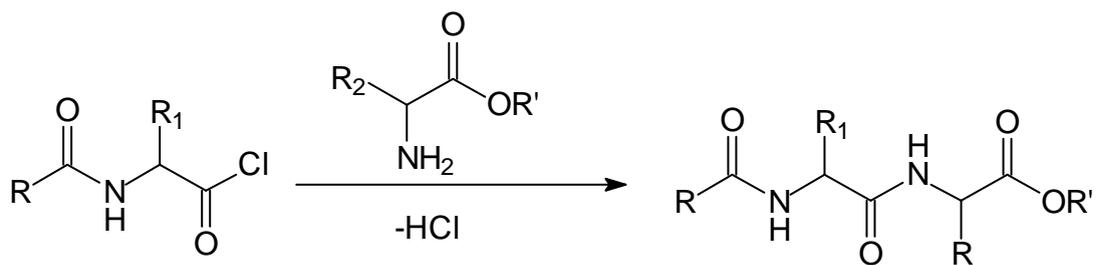
allg. Ester, z.B. Benzylester, Abspaltung mit Pd/C und H₂.

Allylestermethode (nur nötig für Darstellung von Glykopeptiden):

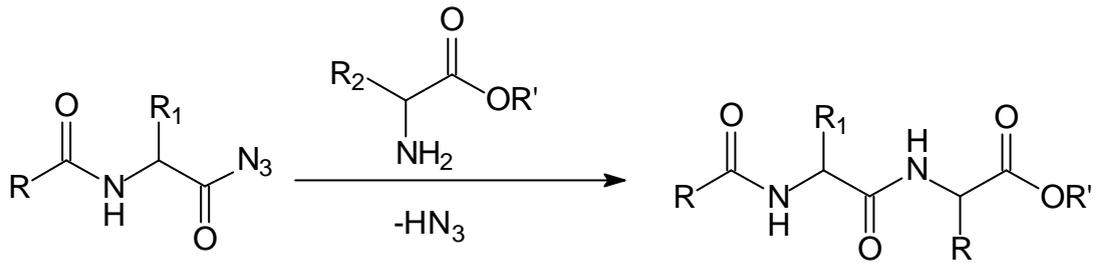
Vorteil: neutral abspaltbar

- Kupplungsmethoden

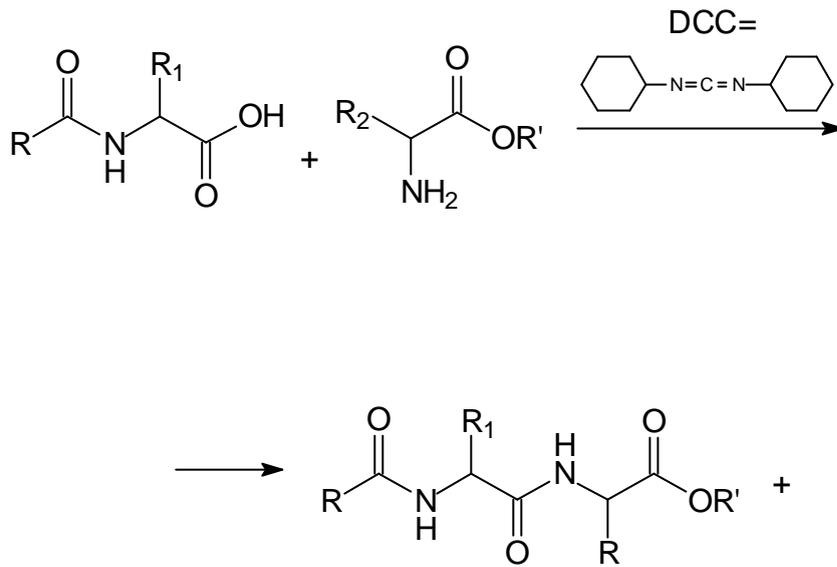
Säurechloridmethode



Azidmethode

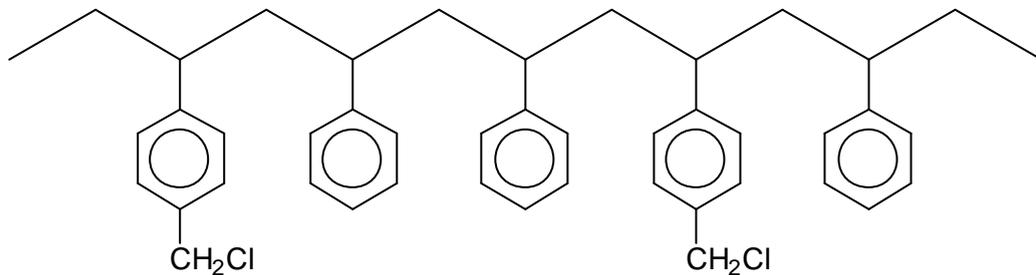


Carbodiimid-Methode



Merrifield-Festphasensynthese

Bei der Merrifield-Synthese wird die wachsende Peptidkette an einem Polystyrolträger verankert. Etwa jeder hundertste Phenylrest am Polystyrol trägt eine Chlormethylgruppe:



Die Synthese besteht aus vier Schritten. Schritt 2 und 3 können automatisiert und fast beliebig oft wiederholt werden.

1. Veresterung einer BOC-geschützten Aminosäure mit dem Polystyrolharz
2. Auswaschen und Abspaltung der BOC-Gruppe mit Trifluoressigsäure
3. Kupplung mit einer zweiten BOC-geschützten Aminosäure mittels DCC und Auswaschen
4. Abspaltung der letzten BOC-Gruppe und Spaltung der Esterbindung zum Polymer mit HF

Peptidanalyse:

- Endgruppenbestimmung:

DNP- und Dansylmethode (Sanger)

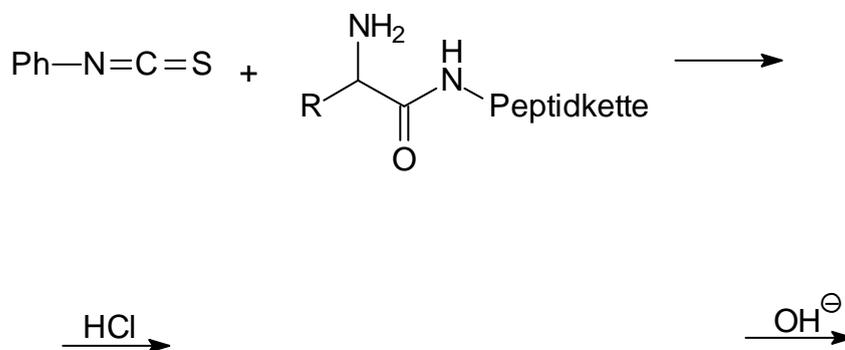
Die endständige Aminogruppe wird so substituiert, daß das entstehende Aminosäurederivat hydrolysebeständig ist. Die so substituierte Aminosäure läßt sich dann leicht vom entstandenen Aminosäuregemisch abtrennen und chromatographisch identifizieren.

Als Substituenten verwendet man 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäurechlorid (Dansylchlorid) oder 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (DNP).

Aufgabe: Zeichnen Sie Dansylchlorid und DNP.

Edman-Abbau

Durch Umsetzung des Peptids mit Phenylisothiocyanat erhält man das entsprechende Phenylthioharnstoffderivat, das mittels Salzsäure zum betreffenden Phenylthiohydantoin cyclisiert wird. Durch alkalische Hydrolyse erhält man die freie Aminosäure.

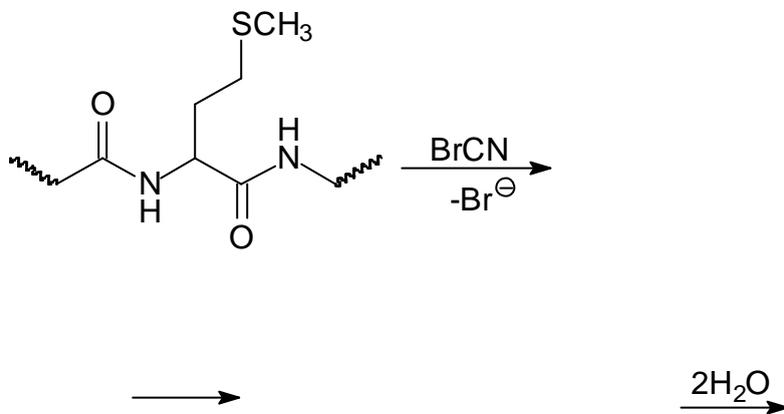


C-Terminus

Zur Bestimmung der C-terminalen Aminosäure versetzt man das Peptid mit dem Enzym Carboxypeptidase, das die C-terminale Peptidbindung spaltet, und untersucht die erste frei auftretende Aminosäure.

- Sequenzanalyse

Nach Ermittlung der Endgruppen folgt die Sequenzanalyse. Dazu wird die Peptidkette zunächst in kürzere Bruchstücke gespalten. Dazu verwendet man Enzyme oder aber Bromcyan, das nur die Peptidbindungen spaltet, an denen die Carboxylgruppe des in Peptiden relativ selten vorkommenden Methionins beteiligt ist.

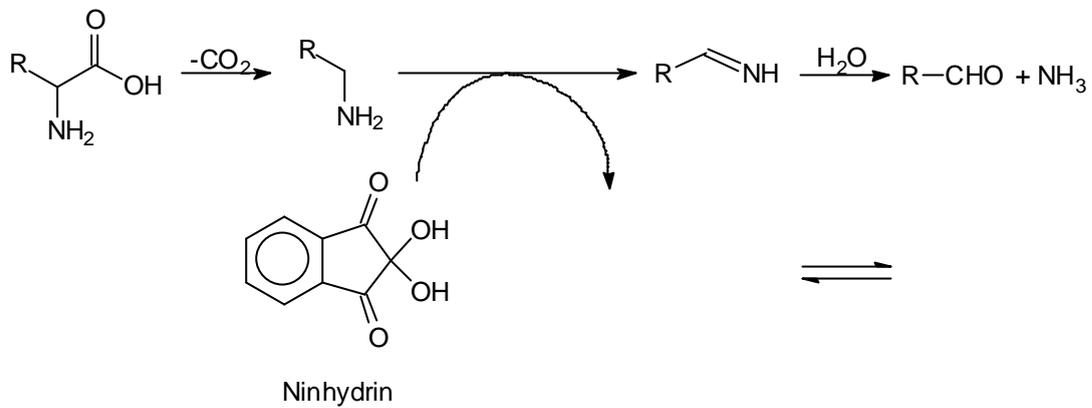


Die erhaltenen Oligopeptide werden weiter mittels Endgruppenbestimmung und Hydrolyse analysiert, bis die Aminosäuresequenz der gesamten Peptidkette bekannt ist.

Nachweisreaktionen:

- Ninhydrin-Reaktion

Beim Erhitzen von Aminosäuren mit Ninhydrin in wäßriger Lösung beobachtet man eine intensiv blaue bis blauviolette Färbung. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, aber nicht spezifisch.



- Biuret-Reaktion

Versetzt man eine alkalische Proteinlösung mit einigen Tropfen verdünnter Kupfer(II)-sulfatlösung, so tritt eine rot- bis blauviolette Färbung auf.

Aufgabe: Zeichnen Sie den farbgebenden Komplex.

Bedeutung in der Natur:

- Neuropeptide/Endorphine
- Peptid-Antibiotika
- Peptidhormone
- Proteine

Kohlenhydrate, Oligo- und Polysaccharide

„Kohlenhydrate“ ist eine alte Bezeichnung für Zucker, die sich ursprünglich von der Summenformel $C_nH_{2n}O_n$ ableitet. Neben Kohlenstoff sind die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff, im Verhältnis des Wassers, 2:1, enthalten. Diese Definition ist heute mit Vorsicht zu genießen, da es viele natürliche Zucker gibt, in denen Wasserstoff und Sauerstoff in einem anderen Verhältnis vorkommen oder die noch andere Elemente wie Stickstoff oder Schwefel enthalten.

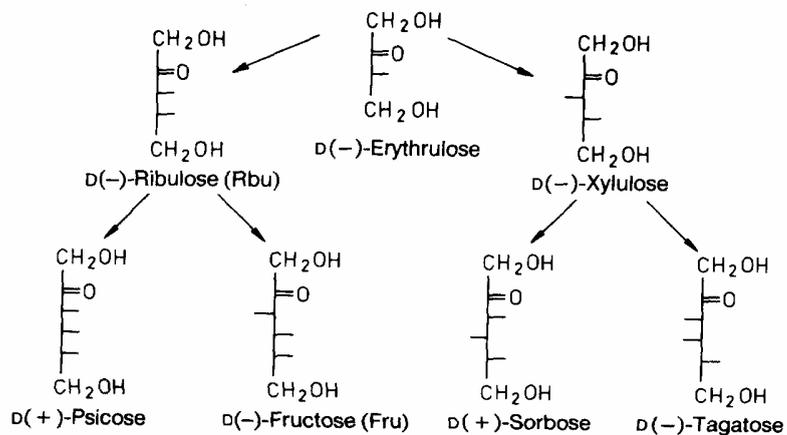
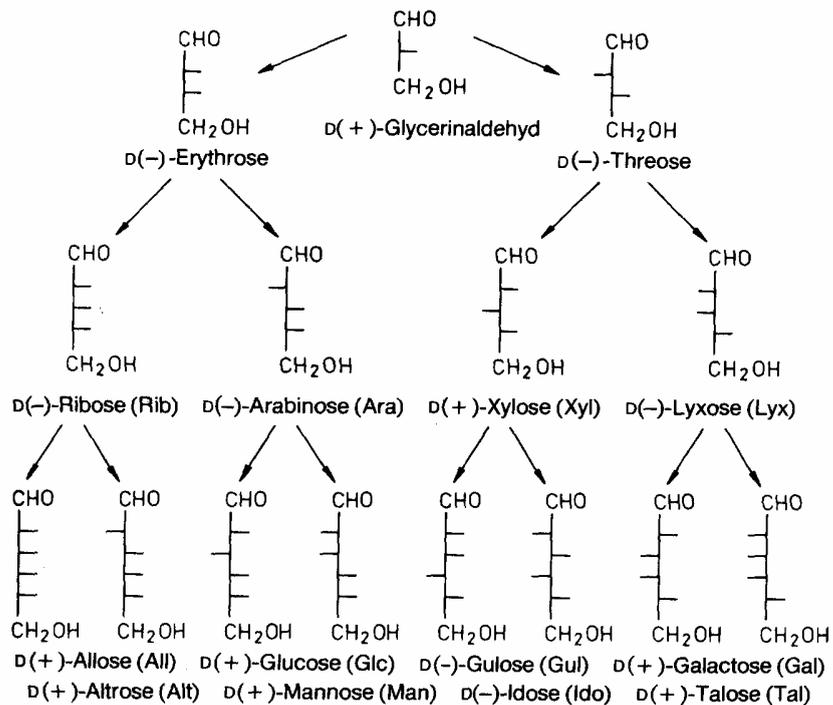
Die Namen der einzelnen Zucker tragen die Endung „-ose“.

Man teilt die Stoffklasse der Zucker in drei Gruppen ein:

- Monosaccharide (einfache Zucker)
- Oligosaccharide (2 bis 6 Monosaccharide sind acetalartig miteinander verbunden)
- Polysaccharide, z.B. Stärke, Cellulose

Monosaccharide

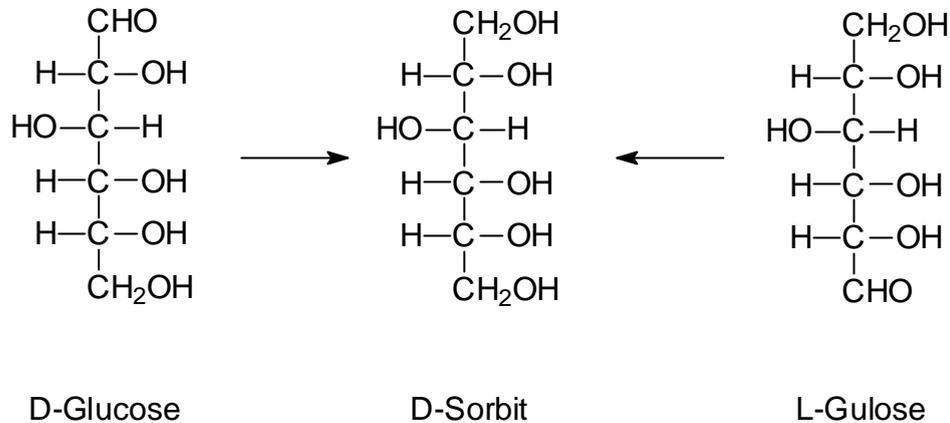
Die einfachsten Zucker sind als Oxidationsprodukte mehrwertiger Alkohole aufzufassen. Dabei wird zwischen Aldehydzuckern (Aldosen) und Ketozuckern (Ketosen) unterschieden. Entsprechend der Anzahl der Kohlenstoffatome wird noch ein griechisches Zahlwort eingefügt, eine Aldopentose ist also z.B. ein Aldehydzucker mit fünf Kohlenstoffatomen.



Reaktionen:

- Reduktion zu Zuckeralkoholen

Monosaccharide können mit Natriumborhydrid oder hydrogenolytisch zu mehrwertigen Alkoholen reduziert werden.



Bei der Reduktion von Ketosen entsteht ein neues asymmetrisches C-Atom und damit ein neues Diastereomerenpaar.

Aufgabe: Welche Zuckeralkohole entstehen bei der Reduktion von Fructose?

- Oxidation zu Polyhydroxysäuren

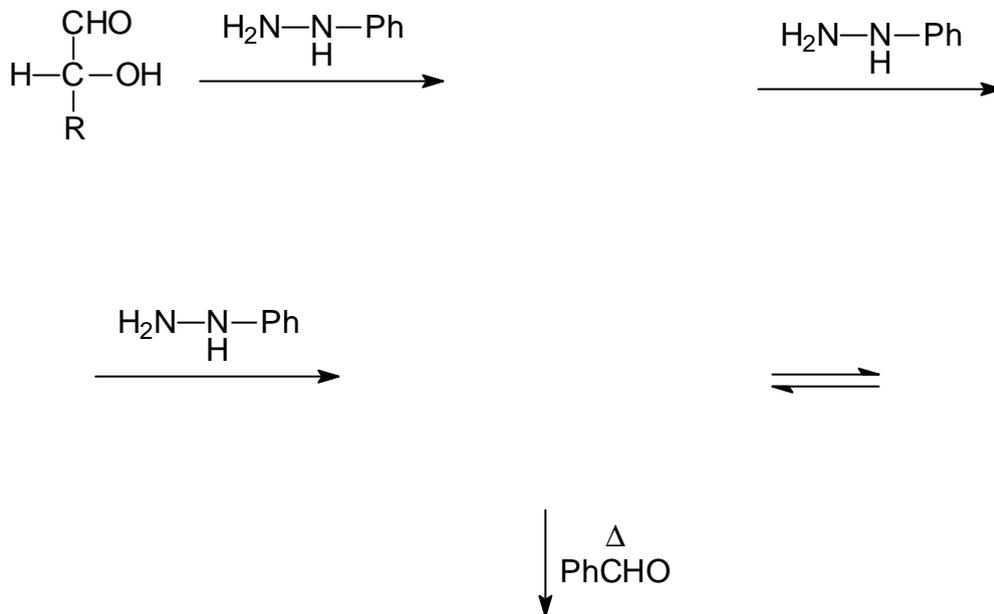
Aldosen werden durch schwache Oxidationsmittel, z.B. Bromwasser, nur an der Aldehydgruppe zur Carbonsäure oxidiert. Die Produkte nennt man „Oxonsäuren“.

Mit starken Oxidationsmitteln wie konz. Salpetersäure wird auch die primäre Alkoholgruppe zur Säure oxidiert, man erhält sogenannte „Zuckersäuren“.

Physiologisch wichtig sind die „Uronsäuren“, die durch Oxidation der primären Alkoholgruppe der Zucker zur Carboxylgruppe erhalten werden.



- Osazonbildung



- Umwandlung von Monosacchariden

Bei der Reduktion von Osonen mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung wird die Aldehydgruppe schneller reduziert als die Ketogruppe.

Aufgabe: Wie kann man D-Glucose in D-Fructose umwandeln?

- Maillard-Reaktion (nichtenzymatische Bräunung)

Die Produkte der Maillard-Reaktion sind für die Koch- und Brataromen von Lebensmitteln charakteristisch. Auch bei der Linsentrübung im Auge beim grauen Star und bei der Alterung des Organismus spielt sie eine Rolle.



- Nachweisreaktionen

Als Nachweisreaktionen für Zucker eignen sich die Tollens-, Fehling-, Nylander- und Osazonreaktion. All diese Reaktionen beruhen auf der leichten Oxidierbarkeit der Monosaccharide in alkalischer Lösung.

Aufgabe: Formulieren Sie die bei diesen Reaktionen stattfindenden Prozesse.

Synthese:

- Cyanhydrinsynthese

- Nitroalkansynthese

Abbau:

- nach Ruff

- nach Wohl

Struktur:

Zur Darstellung der Struktur von Sacchariden bedient man sich verschiedener

Darstellungsmethoden:

- Fischersche Projektionsformeln
- Tollens-Ringformeln
- Haworth-Ringformeln
- Sesselform

Mutarotation, Anomere

Als „Mutarotation“ bezeichnet man das Phänomen, daß frisch bereitete Lösungen diastereomerenreiner Kohlenhydrate beim Stehenlassen kontinuierlich ihren optischen Drehwert verändern, bis ein konstant bleibender, vom Lösungsmittel abhängiger Endwert erreicht ist. Diese Erscheinung beruht auf der Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den α - und β -Formen, die jeweils einen anderen Drehwert besitzen. Die α - und β -Formen bezeichnet man auch als **Anomere**.

Aufgabe: Zeichnen Sie D-Glucose, D-Fructose und D-Galactose nach den vier vorstehenden Methoden (α und β).

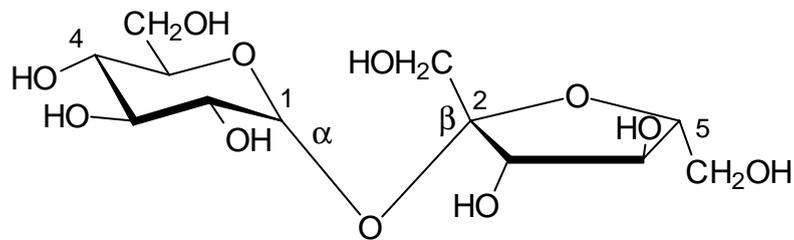
Oligosaccharide

Besondere Bedeutung haben hier die Di- und Trisaccharide. In der Natur kommen nur wenige Disaccharide frei vor, z.B.: Rohrzucker, Milchzucker und Malzzucker. Bei den in Ringform vorliegenden Monosacchariden unterscheidet man zwei Arten von Hydroxylgruppen, die *halbacetalischen* und die *alkoholischen*. Die glykosidische Verknüpfung zweier Monosaccharide ist daher auf zweierlei Weise möglich, entweder zwischen zwei halbacetalischen oder einer alkoholischen und einer halbacetalischen Hydroxylgruppe.

Abhängig von der Art der acetalartigen Verknüpfung unterscheidet man zwischen *nichtreduzierenden* und *reduzierenden* Disacchariden.

Nichtreduzierende Disaccharide

Der Rohrzucker (Saccharose) besteht aus je einem Molekül D-Glucose und D-Fructose, die beide mit ihrer halbacetalischen Hydroxylgruppe acetalartig verknüpft sind.



α -D-Glucopyranose

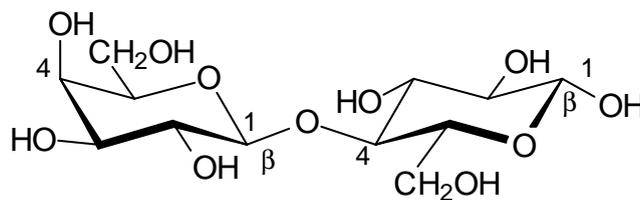
β -D-Fructofuranose

Saccharose ist ein nichtreduzierendes Disaccharid, d.h. daß z.B. die Fehlingsche Lösung nicht reduziert wird.

Aufgabe: Warum ist Saccharose nichtreduzierend? Welche weiteren Reaktionen der Monosaccharide funktionieren hier nicht?

Reduzierende Disaccharide

Im Milchzucker ist die halbacetalische OH-Gruppe am C-Atom 1 eines Moleküls D-Galactose mit der alkoholischen OH-Gruppe am C-4 eines Moleküls D-Glucose acetalartig verbunden.



D-Galactose

D-Glucose

Milchzucker (β -Form)

Weitere Disaccharide sind Lactose und Maltose.

Aufgabe: Zeichnen Sie 4-O-(α -D-Glucopyranosyl)-D-glucopyranose (Maltose). Ist Maltose reduzierend oder nichtreduzierend?

Polysaccharide (Glycane)

Stärke

Die Stärkekörner in Pflanzen bestehen aus 80% Amylopektin und 20% Amylose. Beide sind Polysaccharide.

weitere Polysaccharide

Tierische Organismen speichern Kohlenhydrate in Form von *Glykogen*.

Cellulose bildet den Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwände. Die D-Glucosemoleküle in der Cellulosekette sind $\beta(1,4)$ -glykosidisch verknüpft.

Chitin, *Pektine* und *Viscose* sind weitere Beispiele für wichtige Polysaccharide.

Aufgabe: Zeichnen Sie die Substrukturen von Amylopektin, Amylose, Cellulose, Chitin und Pektin.

Glykoside

In den cyclischen Halbacetalformen der Aldo- bzw. Keto-hexosen läßt sich die neu entstandene, besonders reaktionsfähige OH-Gruppe am C-Atom 1 bzw. 2 sehr leicht mit einem Alkohol oder Phenol bei Anwesenheit von wenig Chlorwasserstoff in ein Ketal oder Vollacetal überführen. Derartige Acetale bezeichnet man allgemein als Glykoside oder speziell je nach dem betreffenden Zucker als Glucoside, Mannoside, Fructoside etc. sowie je nach Vorliegen des heterocyclischen 5- oder 6-Ringes als Furanoside bzw. Pyranoside.

Die *Glykoside* haben große biochemische Bedeutung und kommen in den verschiedensten Naturstoffen, besonders im Pflanzenreich, vor. Den zuckerfremden Anteil des Glykosids bezeichnet man als *Aglykon*.

Auch die Oligo- und Polysaccharide gehören zur Klasse der Glykoside.

Aufgabe: Die Glykoside besitzen das typische Verhalten der Acetale. Was heißt das? Wogegen sind sie beständig bzw. labil?

DNA und RNA

DNA (Desoxyribonucleinsäure) und RNA (Ribonucleinsäure) gehören zu den Nucleinsäuren, die in allen Pflanzen und Tieren vorkommen und Regeln unter anderem den Aufbau von Proteinen in den Zellen. Sie sind aus heterocyclischen Basen der Pyrimidin- und Purinreihe, einer Pentose (D-Ribose \Rightarrow RNA oder 2-Desoxy-D-ribose \Rightarrow DNA) und Phosphorsäure im Verhältnis 1:1:1 aufgebaut.

Nucleoside

Nucleobasen: *Pyrimidintyp:* Cytosin, Uracil, Thymin, 5-Methyl-cytosin
Purintyp: Adenin, Guanin

Aufgabe: Zeichnen Sie die Strukturformeln der Nucleobasen. In welchen Nucleinsäuren kommen sie vor?

Die Nucleobasen sind N-glykosidisch mit dem jeweiligen Zucker (D-Ribose oder 2-Desoxy-D-ribose) verknüpft und bilden so die Nucleoside. Die Nucleoside werden bei den Pyrimidinbasen durch die Endung „*idin*“ und bei den Purinbasen durch die Endung „*osin*“ gekennzeichnet. Zur Unterscheidung von den Ringziffern im Heterocyclus bezeichnet man die C-Atome des Zuckers mit 1' bis 5'.

Aufgabe: Zeichnen Sie Uridin, Thymidin und Desoxy-guanosin. Was heißt „N-glykosidisch“?

Nucleotide

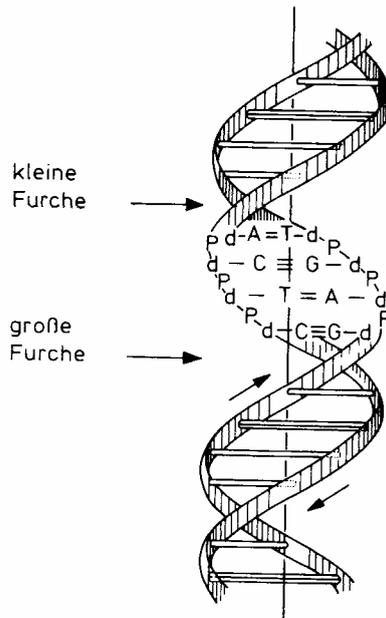
Ist die 5'-OH-Gruppe des Zuckers in den Nucleosiden mit Phosphorsäure verestert, so liegen die Nucleosid-5'-phosphate oder Nucleotide vor, die als die eigentlichen Bausteine der Nucleinsäuren anzusehen sind.

Base ¹	Nucleosid		Nucleotid: Nucleosid-5'-phosphat ²	
	Ribo-	Desoxyribo-	Ribo-	Desoxyribo-
Adenin (A)	Adenosin	Desoxyadenosin	Adenylsäure Adenosin-mono- phosphat (AMP)	Desoxyadenylsäure Desoxy-(dAMP)
Guanin (G)	Guanosin	Desoxyguanosin	Guanosin-mono- phosphat (GMP)	Desoxy-(dGMP)
Uracil (U)	Uridin	–	Uridin-mono- phosphat (UMP)	–
Cytosin (C)	Cytidin	Desoxycytidin	Cytidin-mono- phosphat (CMP)	Desoxy-(dCMP)
Thymin (T)	–	Desoxythymidin	–	Desoxythymidin- monophosphat (dTMP)

¹ Die Symbole A, G, U, C, T werden zur Kennzeichnung der Bausteine von Polynucleotiden gebraucht, welche die betreffende Base enthalten.

² Nucleosid-5'-phosphat, NMP; Nucleosid-5'-diphosphat = Nucleosid-5'-pyrophosphat, NDP; Nucleosid-5'-triphosphat, NTP; d: Desoxy, z. B. dNMP, dATP = 2'-Desoxyadenosin-5'-triphosphat

Aufgabe: Zeichnen Sie ADP und ATP. Welche Aufgabe haben diese Verbindungen im menschlichen Körper?



Terpene

Neben den Steroiden gehören die Terpene zur Klasse der sogenannten Isoprenoide. Grundbaustein dieser Verbindungen ist das Isopren C_5H_8 .

Aufgabe: Zeichnen Sie Isopren.

Neben reinen Kohlenwasserstoffen umfaßt die Gruppe der Terpene auch Alkohole, Ether, Aldehyde und Ketone. In der Natur kommen die Terpene in Pflanzen vor und werden aufgrund ihres teils angenehmen Duftes als Riechstoffe verwendet. Je nach Anzahl der Isoprenbausteine unterscheidet man (Mono-)Terpene ($C_{10}(H)$), Sesquiterpene (1 ½fache Terpene $C_{15}(H)$), Di-, Tri-, Tetraterpene und Polyterpene wie etwa den Naturkautschuk. Zusätzlich kommen in der Natur zahlreiche Derivate der Terpene vor.

Man unterteilt die Terpene in drei Hauptgruppen:

- Acyclische oder aliphatische Terpene,
- Monocyclische Terpene,
- Bicyclische Terpene.

Aufgabe: Zeichnen Sie vier Strukturen aus der Terpenreihe Abietinsäure, Bisabolon, Carvon, Citral, Citronellol, Farnesol, Geraniol, L-Campher, Limonen, Linalool, Menthol,

Myrcen, Nerol, Ocimen, Pinan, Pulegon, Squalen, Verbenon, Vitamin A, α -Ionon, α -Pinen, β -Carotin und klassifizieren Sie die Verbindungen nach Struktur und Molekülgröße.

Fette, Fettsäuren

Die natürlich vorkommenden Öle und Fette sind fast ausschließlich Glycerinester der höheren geradzahligen Fettsäuren.

Wichtige Fettsäuren (**Aufgabe:** selber zeichnen):

gesättigt:

- Hexansäure (Capronsäure)
- Octansäure (Caprylsäure)
- Decansäure (Caprinsäure)
- Laurinsäure (Dodecansäure)
- Palmitinsäure (Hexadecansäure)
- Stearinsäure (Octadecansäure)

ungesättigt:

- Ölsäure (Z-9-Octadecensäure)
- Linolsäure (9,12-Octadecadiensäure)
- Linolensäure (9,12,15-Octadecatriensäure)
- Eicosapentaensäure (EPA, 5,8,11,14,17-Icosapentaensäure)

Wichtigste Bestandteile tierischer Fette sind neben Glycerin die Palmitin-, Stearin- und Ölsäure.

Fettanalyse:

Verseifungszahl=

Iodzahl=

Aufgaben: Was sind Wachse? Woraus bestehen Seifen und wie stellt man sie her?

Alkaloide

Als „Alkaloide“ bezeichnet man eine Gruppe von stickstoffhaltigen Naturstoffen, die in vielen Pflanzen und einigen Tierarten vorkommen. Der Name basiert auf dem alkaliartigen Verhalten vieler Alkaloide.

Praktischerweise unterteilt man die Alkaloide nach dem ihnen zugrundeliegenden Ringskelett:

- Tetrahydropyrrol-, Pyridin-, Piperidin-Typ
Nicotin, Anabasin, Piperin

- Tropan-Typ
Atropin, Scopolamin, Cocain, Pseudo- und Isopelletierin

- Chinolizidin-Typ
Chinolizin, Lupinin

- Chinolin-Typ
Chinin, Cinchonin

- Isochinolin-Typ (Opiumalkaloide)
Papaveringruppe: Papaverin, Laudanosin, Narcotin, Berberin
Morphingruppe: Morphin, Codein
Curaregruppe: Tubocurarinchlorid

- Indol-Typ

Pyrido-Indol-Alkaloide: Harman, Harmin, Yohimban

Rauwolfia-Alkaloide: Reserpin

Strychnos-Alkaloide: Strychnin, Brucin

Mutterkornalkaloide: Lysergsäure, Ergotamin, Psilocin, Psilocybin

Aufgabe: Zeichnen Sie jeweils eine Strukturformel aus jeder der angegebenen Alkaloidgruppen.

Wie gelang die erstmalige Strukturaufklärung des Tropans?