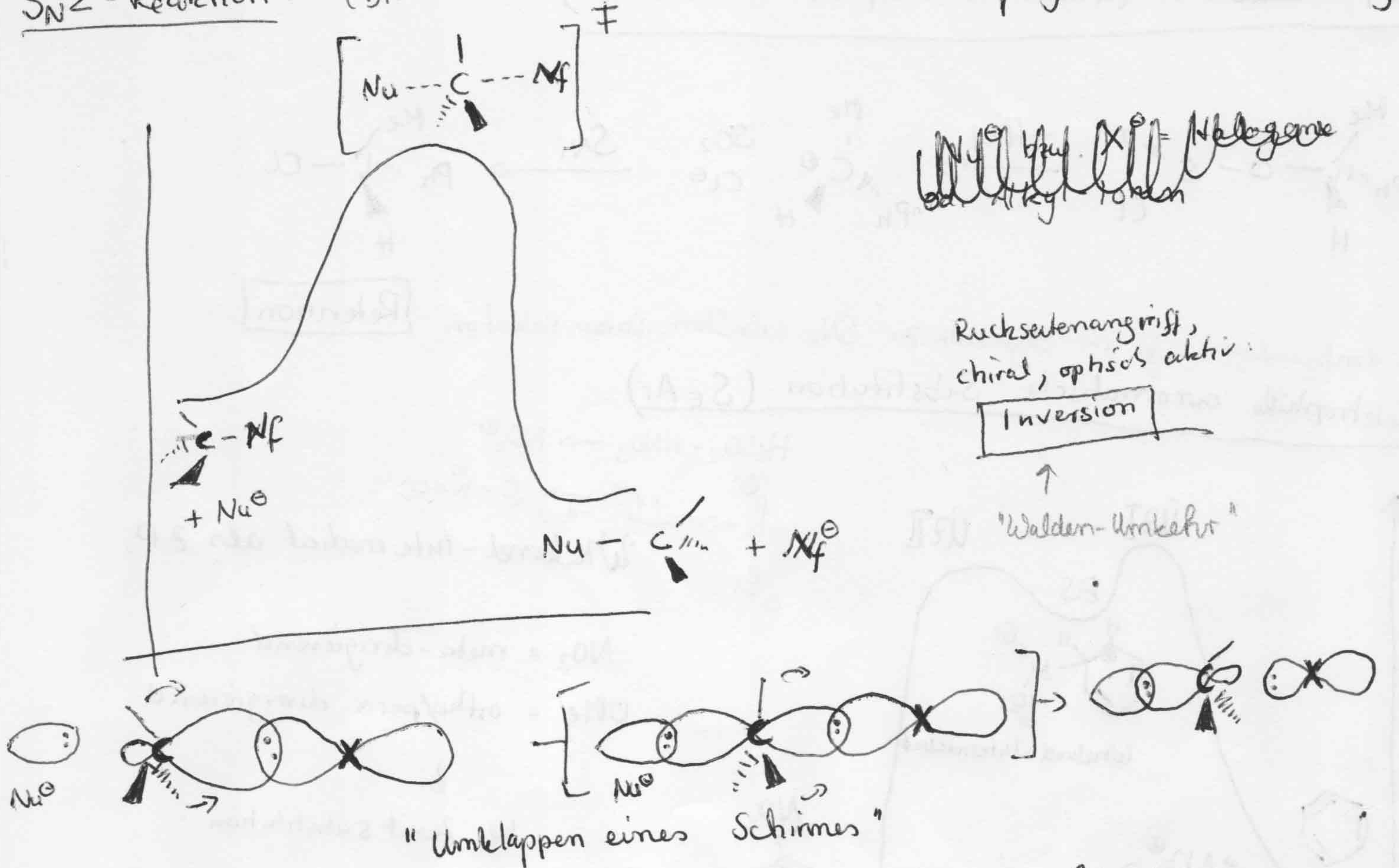


S_N2 -Reaktion: (bimolekulare nucleophile Substitution) folgt Kinetik 2. Ordnung



Reaktivität Substrat: primäre > sekundäre > tertiäre Alkohole.

Austrittsvermögen $\approx$ zur Stärke der konjugierten Säure
proportional

Protrizität = Fähigkeit, Wasserstoffbrücken
bindungen auszubilden.

Methanol = protisch - $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-OH}$

polare aprotische Lösungsmittel schneller als H_2O als ~~Sol~~ Medium,
da die H-Brücken das Nu^- nicht binden
Verzweigung verlangsamen Reaktion.

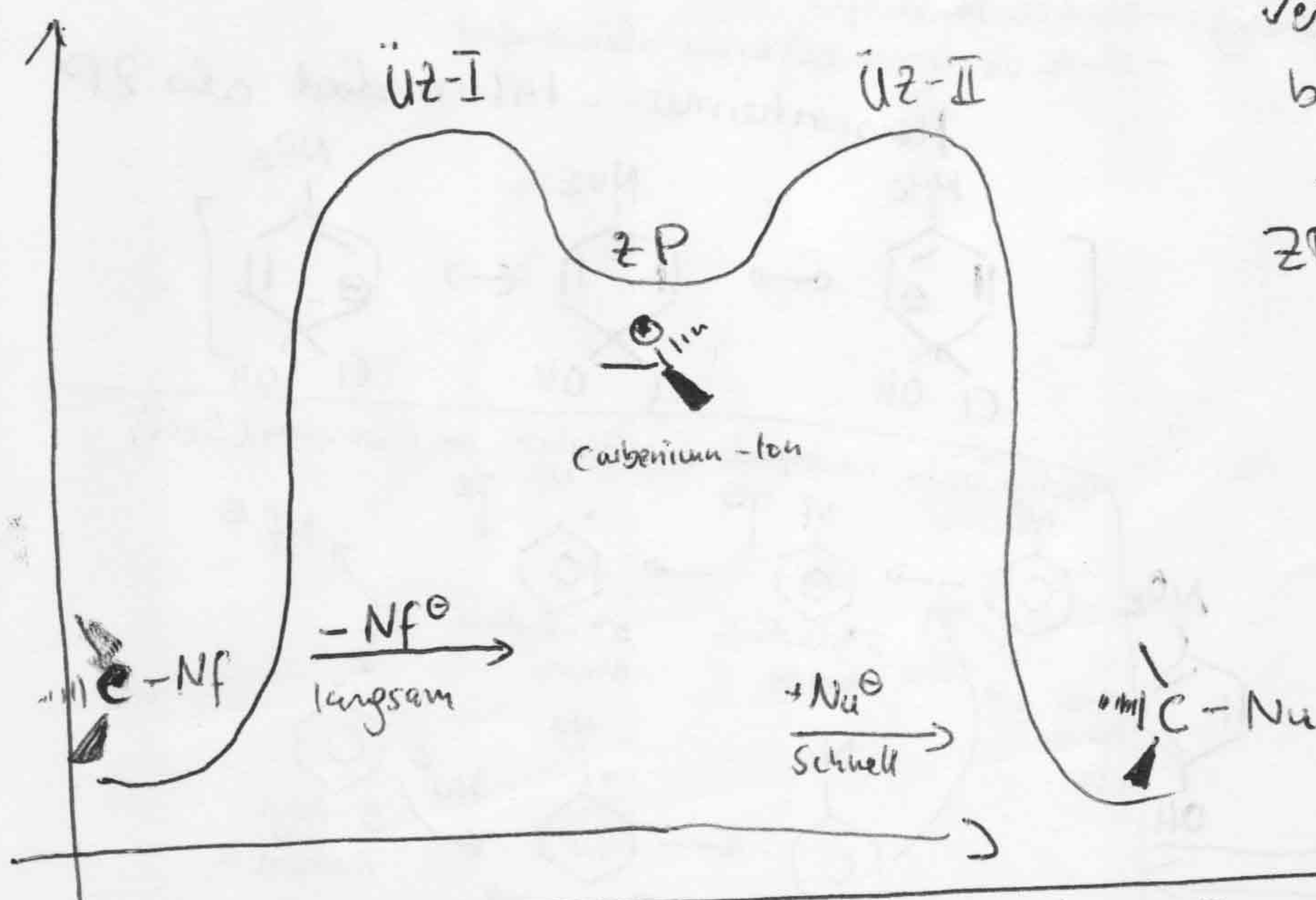
DMSo = aprotisch

CS(=O)C

acetone = aprotisch

CC(=O)C

S_N1 -Reaktion (unimolekulare nucleophile Subst.) folgt kinetik 1. Ordnung



verläuft bei sekundären langsam,
bei tertiären Halogenalkanen
schnell

ZP = Carbenium - low

Es entsteht ein Racernat
mit
50% alter Konfig.
50% neuer Konfig.

gute Nucleophile: - neg. geladen!
- niedrige EN

gute Nucleofuge: - neutral (keine Ladung)
od. stabilis. neg. Ladung

Nucleophilie im PSE

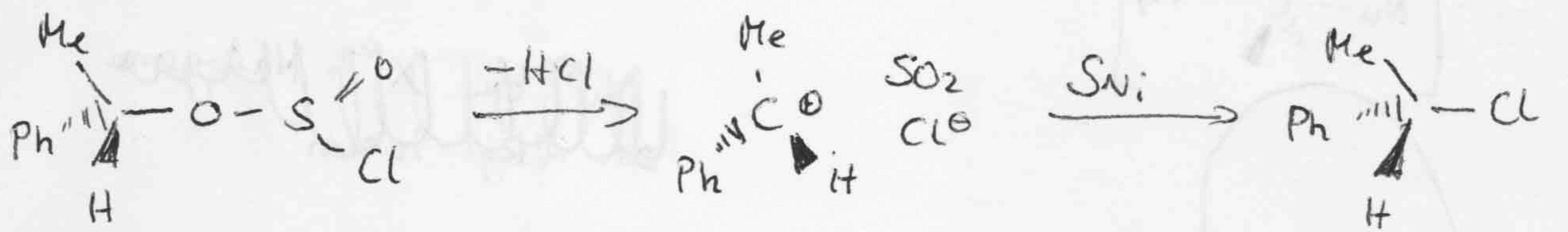
Nucleophil = liefert Elektronenpaar für neue Bdg. = Lewis-Base

Nukleofug = Abgangsgruppe, schwächeres Nucleophil als das vorige Nucleophil

Bei Zusatz einer Base geht Eliminierung vor Substitution

Nucleophilicity: $F^- > Br^- > Cl^- > I^-$

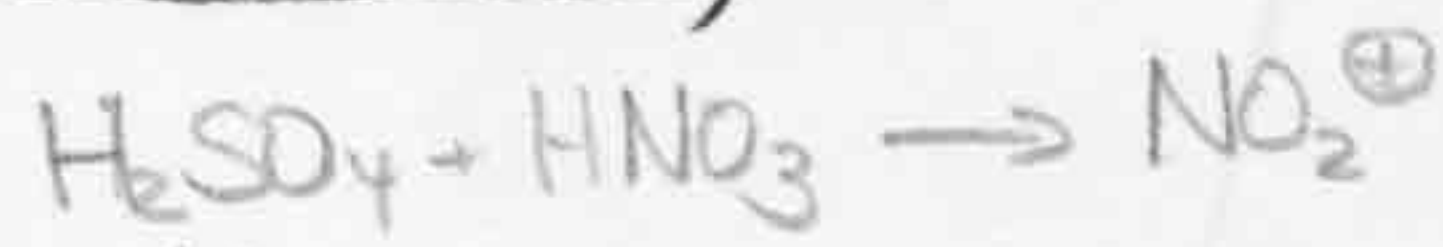
SNi - Reaktion (innere nukleophile Substitution)



Retention

Die Konfiguration bleibt im Gegensatz zu SN2 erhalten. Darum Retention

Elektrophile aromatische Substitution (SEAr)

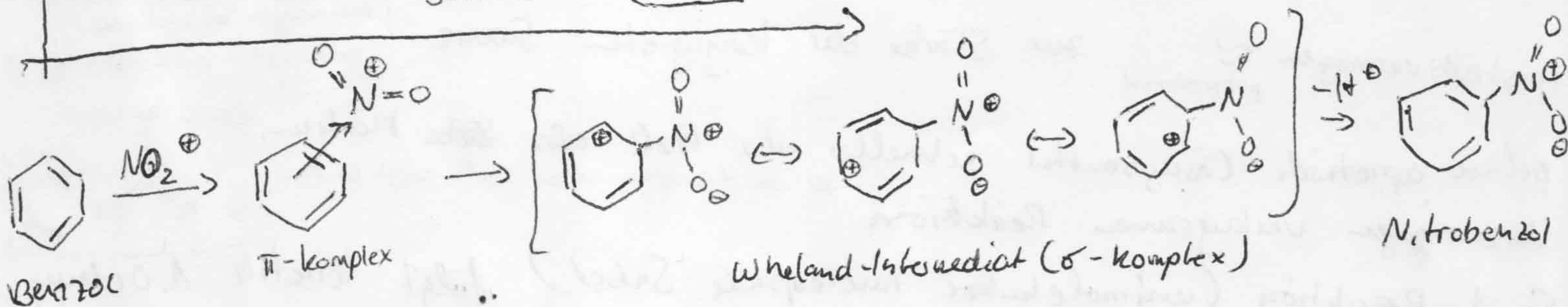
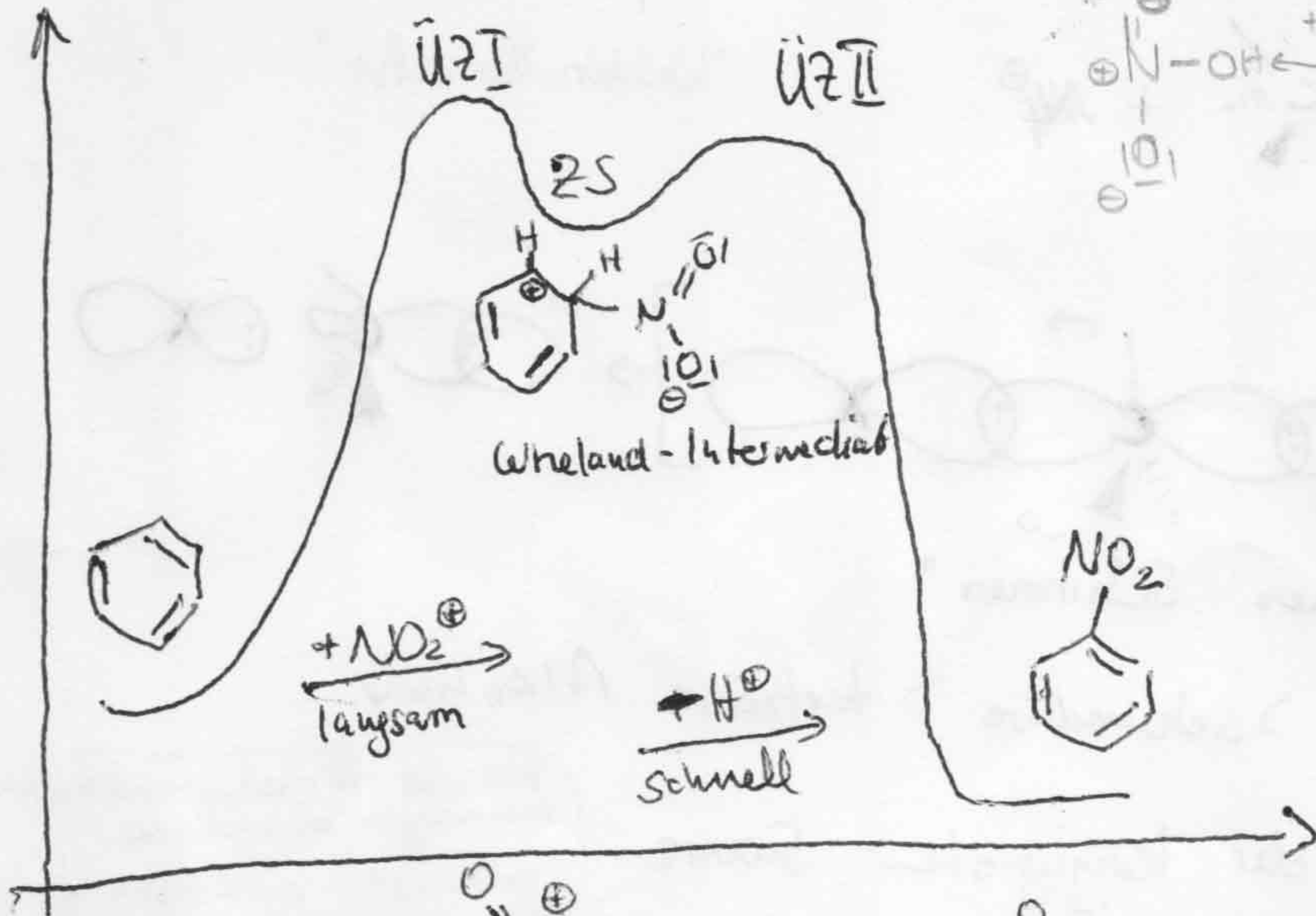


Wheland-Intermediat als ZP.

NO₂ = meta-dirigierend

OMe = ortho/para dirigierend

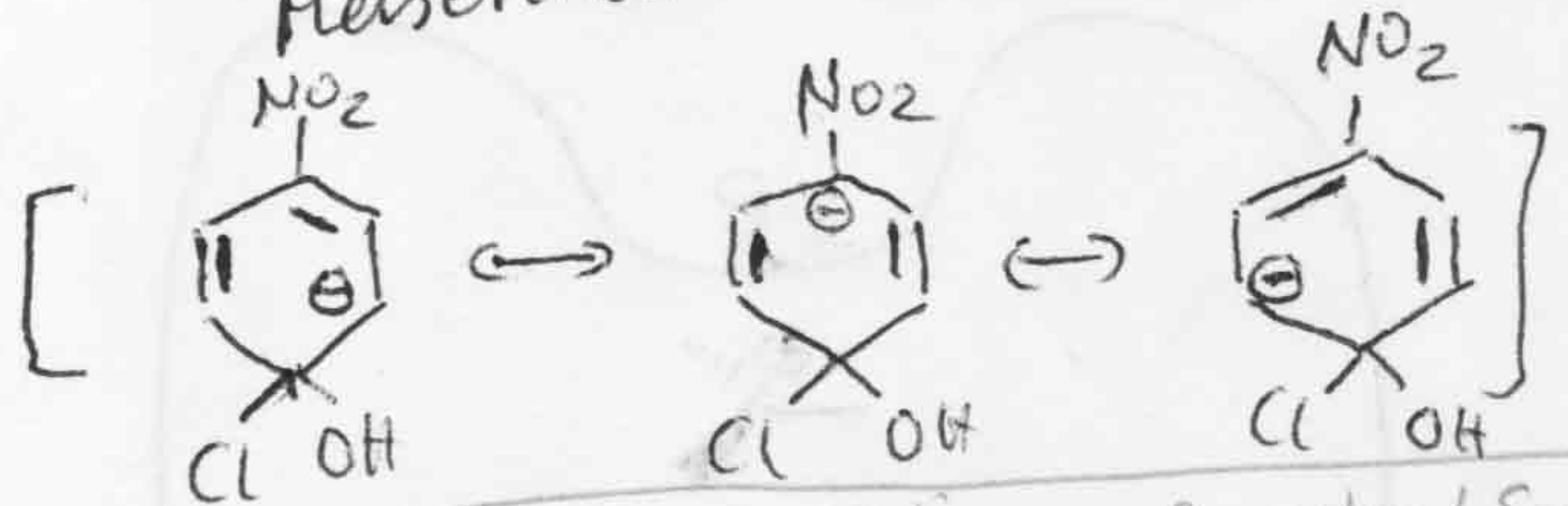
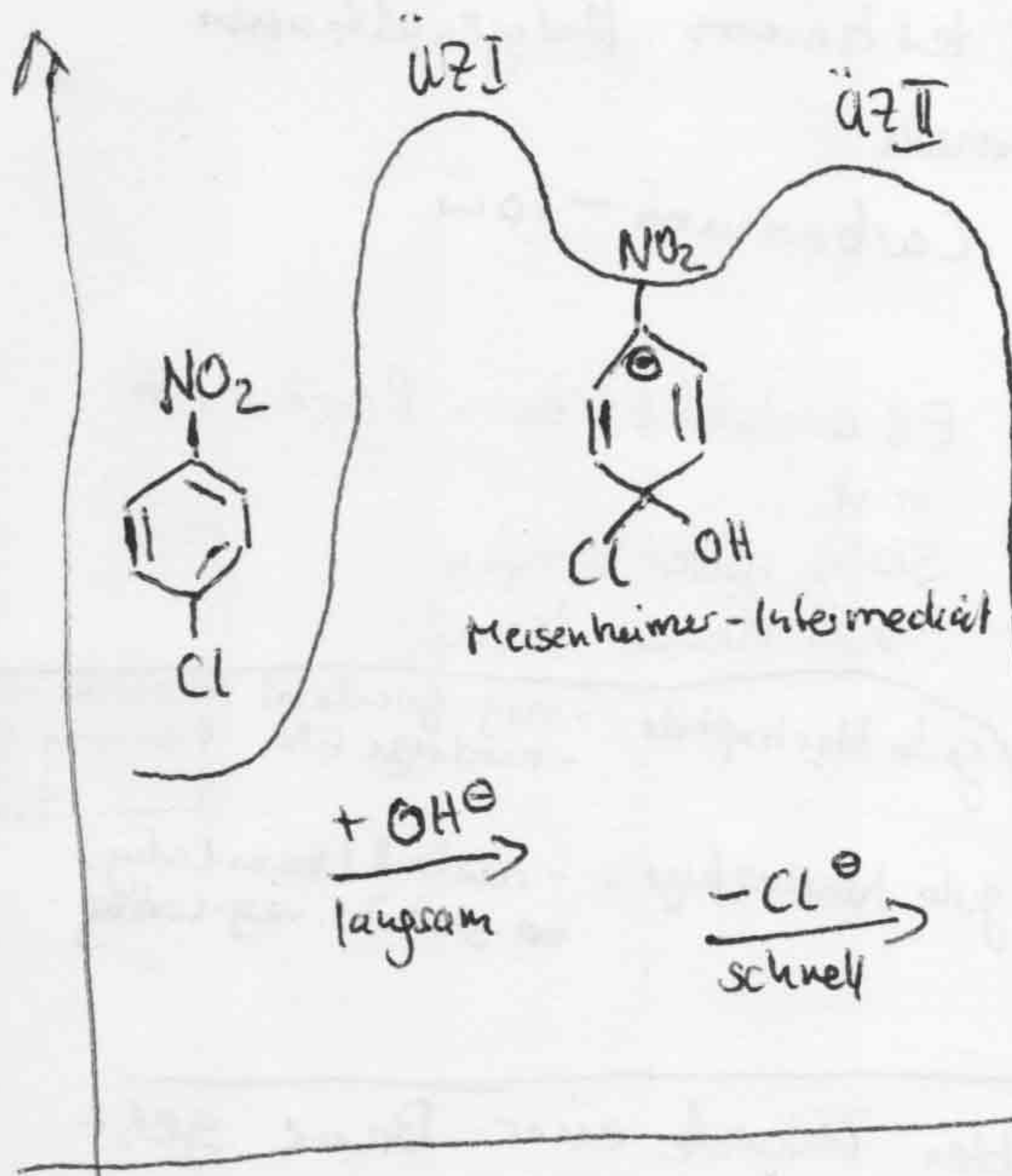
bei Zweit substitution



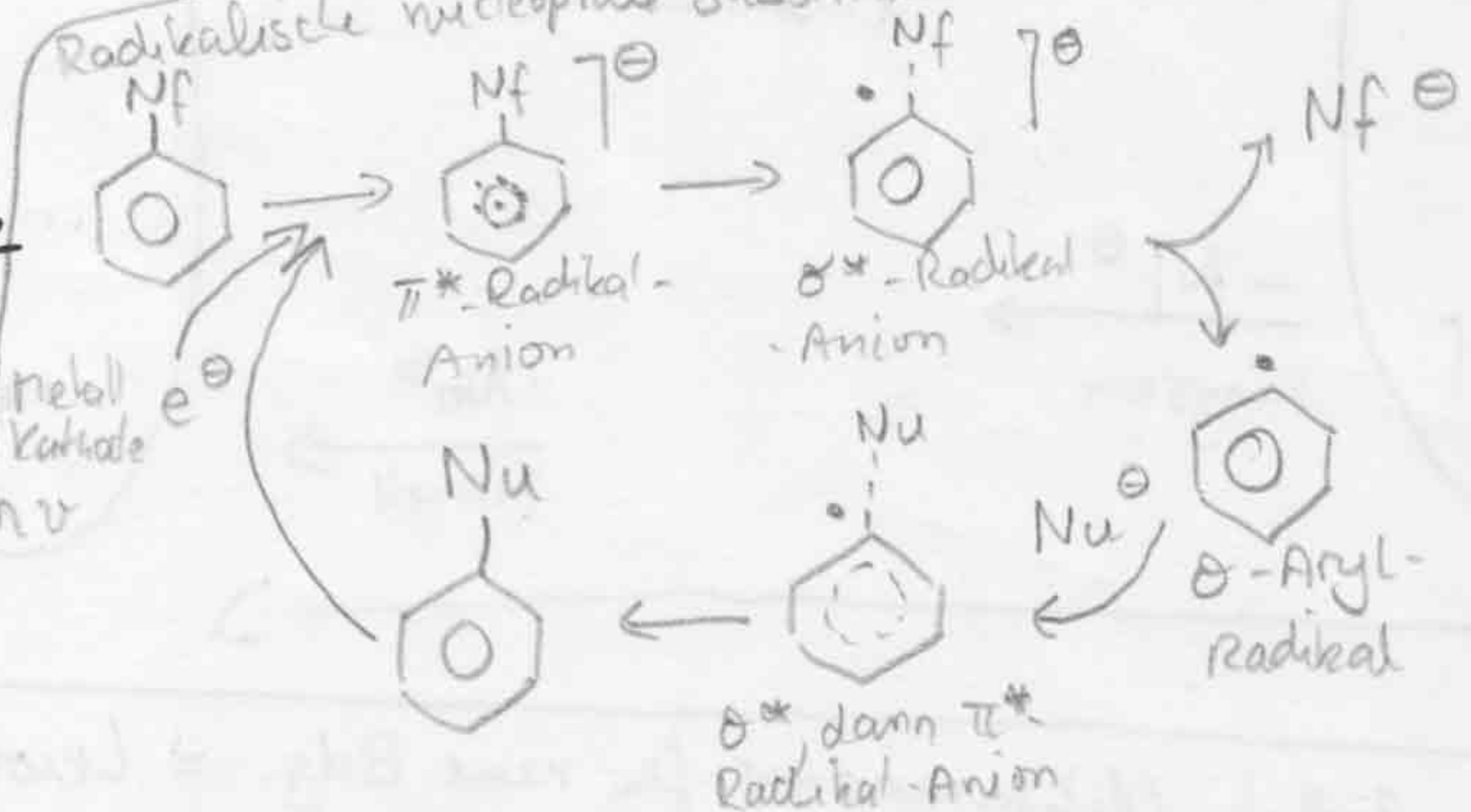
Nukleophile aromatische Substitution (SNAr)

benötigt: - starker Nukleofug
- stark elektronenziehender Substituent

Meisenheimer-Intermediat als ZP



Radikalische nucleophile Substitution an Aromaten (SRN1)



Die Fischerprojektion stellt eine zweidimensionale Darstellungsmöglichkeit tetraedrischer Kohlenstoffatome dar. Sie wurde 1891 von Emil Fischer (1852 - 1919) entwickelt. Fischer schlug neben der Projektion auch ein Benennungssystem vor, die im Folgenden vorgestellte DL-Nomenklatur. In der Fischerprojektion sind die Verbindungen so zu zeichnen, dass:

1. Die Kohlenstoffkette der Verbindung in der Senkrechten angeordnet ist. Dabei ist die Kette so zu orientieren, dass das endständige C-Atom mit der höheren Oxidationszahl am oberen Ende steht.
2. Die Konfiguration wird an jedem C-Atom einzeln betrachtet, wobei man sich vorstellt, dass der Tetraeder so liegt, dass die beiden horizontalen Substituenten nach vorne (aus der Zeichenebene), die beiden vertikalen Substituenten nach hinten (in die Zeichenebene) ragen.

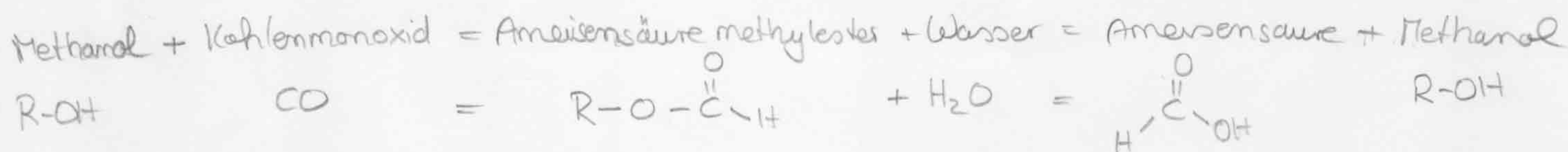
Die DL-Nomenklatur wird nur noch für einige Verbindungen wie Zucker und Aminosäuren verwendet, da das neuere Cahn-Ingold-Prelog-System besser zur eindeutigen Benennung geeignet ist. Bei der Ermittlung der D- oder L-Form gibt es bei Zuckern und bei Aminosäuren unterschiedlich vorzugehen. Die Bezeichnungen D- oder L- stehen in keinem Zusammenhang zur Richtung der optischen Drehung des Moleküls, sondern beziehen sich ausschließlich auf die Orientierung der OH- bzw. NH₂-Gruppe in der Fischerprojektion. Anders als bei der RS-Nomenklatur muss die Orientierung der Gruppen an den anderen C-Atomen der Kette im (Trivial-)Namen (implizit) angegeben werden.

Zucker:

Das Präfix "D" oder "L" wird ermittelt, indem man das vom C-Atom mit der höchsten Oxidationsstufe am weitesten entfernte (also das unterste) chirale Zentrum betrachtet. Ist dort die Gruppe Hydroxylgruppe auf der rechten Seite, so handelt es sich um die D-Form ("dexter" - rechts), befindet sich auf der linken Seite so handelt es sich um die L-Form ("laevis" - links). (MA 107 f)

Aminosäuren:

Bei Aminosäuren (α -Aminocarbonsäuren) wird die Einteilung in D- oder L-Form danach entschieden, ob die Aminogruppe am α -C-Atom links oder rechts von der Senkrechten steht. Natürliche Aminosäuren gehören der L-Reihe an.



Blausäure: HCN (H-CN)

sehr hochgiftig, da sie sich irreversibel an das Eisen(III)-Ion des Häm's bindet. $\rightarrow \text{O}_2$ -Aufnahme = unmöglich

Herstellung: Ammonoxidation (Methan + Ammoniak + Platinkatalysator)

Ammonhydrierung (Methan + Ammoniak)

Formamid-Spaltung: $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2 \rightarrow \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$

Ameisensäure (Methansäure): CH_2O_2 ($\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$)

Herstellung: $\text{NaOH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOONa}$,

$2\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HCOOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

↑
An.säure

Essigsäure (Ethansäure): $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$)

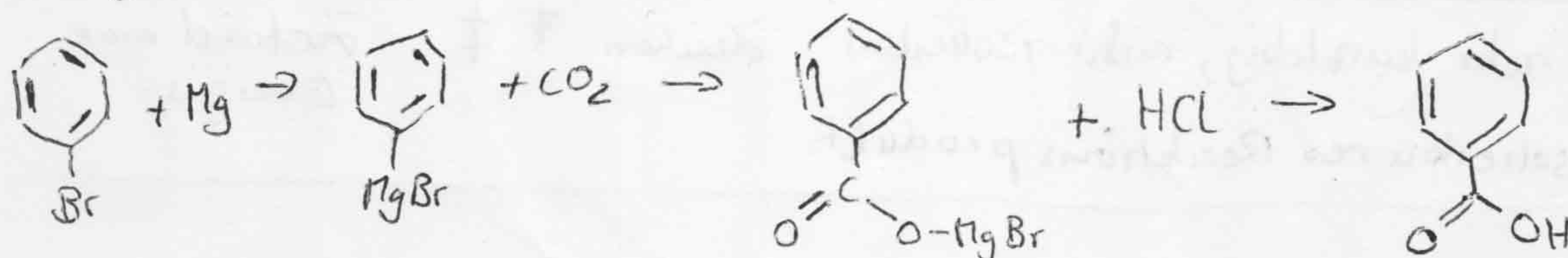
Herstellung: Monsanto-Prozess:

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Buttersäure (Butansäure): $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$)

Benzoesäure: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$)

Herstellung:



Benzoessäure

Säurestärke: positiver induktiver Effekt: (+I)

$\text{Bu} > \text{Et} > \text{Met}$, sie schieben mehr Elektronen zum Carboxyl-Kohlenstoff $\rightarrow \text{OH}$ -Bdgl. wird weniger polar.

Lewis-Säure: Elektrophiler Elektronenpaarakzeptor

Lewis-Base: Elektronenpaar donor

Brønsted-Säure: Protonen donator

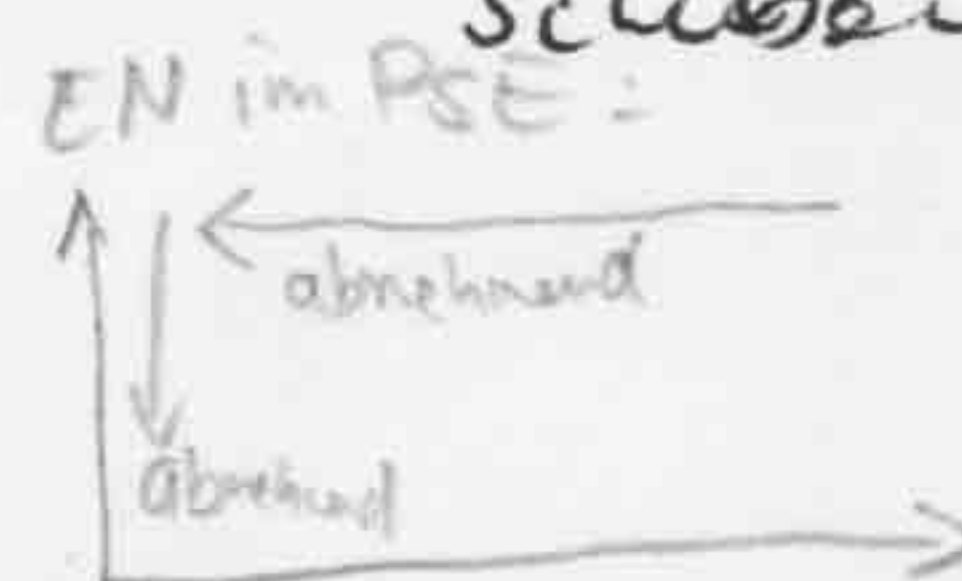
Brønsted-Base: Protonen akzeptor

~~also: Lewis-Säure = Brønsted-Base und Lewis-Base = Brønsted-Säure~~

Lewis-Basen: Brønsted-Basen, aber Lewis-Säuren $\neq$ Brønsted-Säure

Induktive Effekte:

+I-Effekt = elektronenschiebend, niedrige Elektronegativität, CH_3 = elektronschiebend
-I-Effekt = elektronenziehend, hohe Elektronegativität.



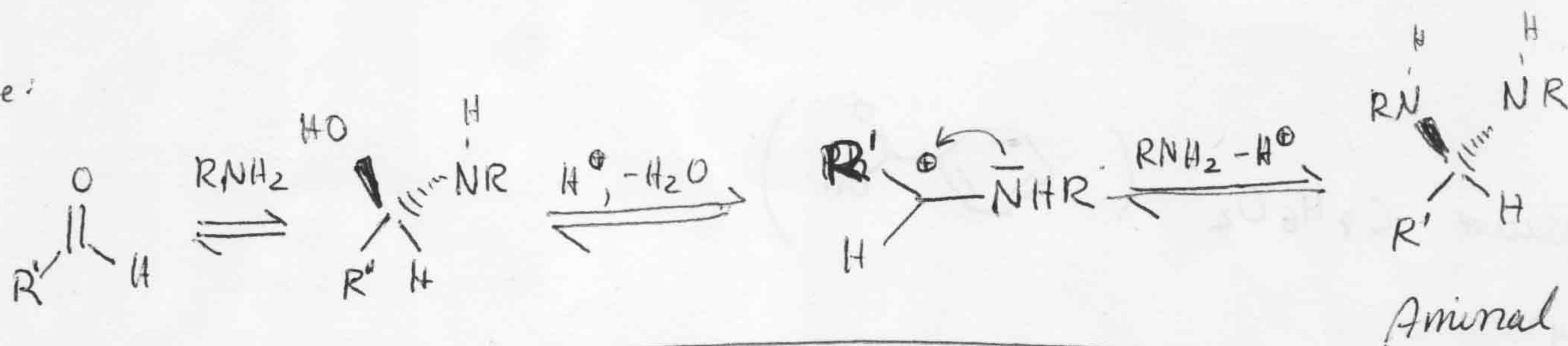
Mesomere Effekte:

+M-Effekt: Substituent hat freies Elektronenpaar für Mesomerie
→ dirigieren ortho/para (stabilisieren das Carbeniumion). $\text{CH}_3 = +M$

-M-Effekt: Substituent hat Doppelbindung, entzieht dem mesomeren System Elektronenpaare (instabilisieren das Carbeniumion)
→ dirigieren meta

Aminal = Aminoacetal: $\begin{array}{c} \text{R}_2\text{N} \quad \text{NR}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}' \quad \text{R}'' \end{array}$

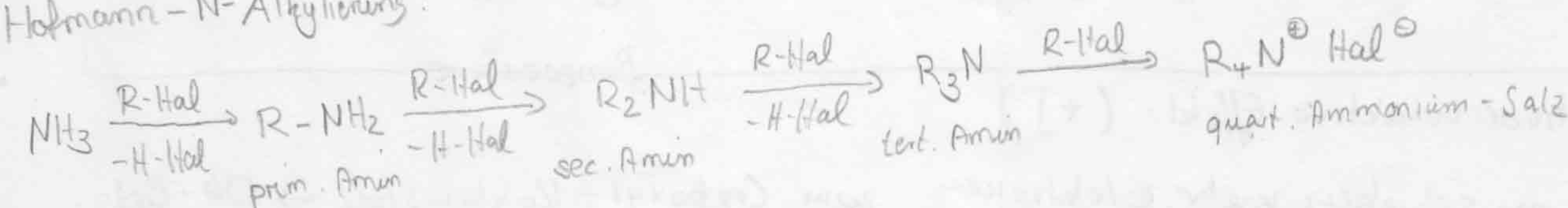
Synthese:



Übergangszustand = sehr kurzlebig, nicht isolierbar. Zeichen $\ddagger$ Zustand max. Energie

Zwischenprodukt = isolierbares Reaktionsprodukt.

Hofmann-N-Alkylierung:



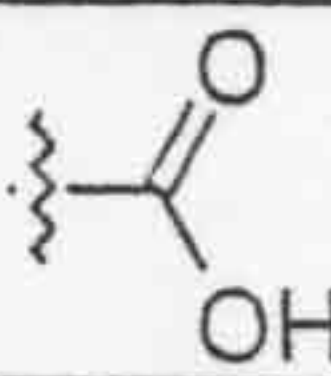
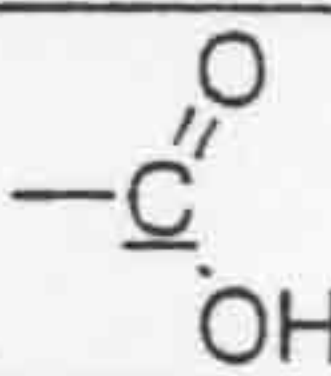
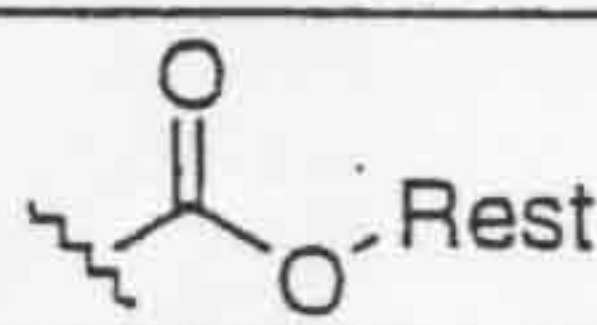
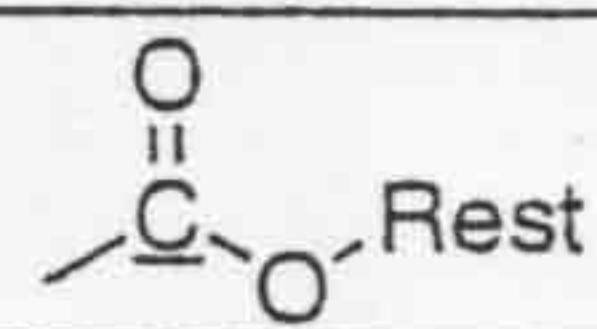
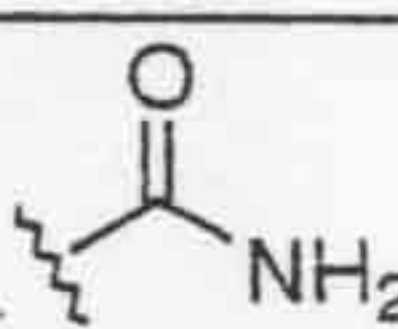
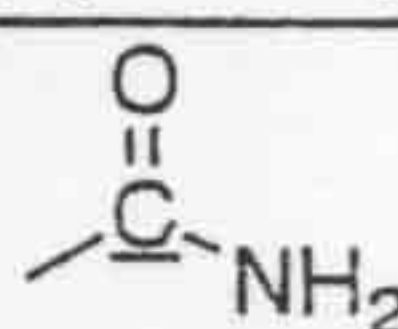
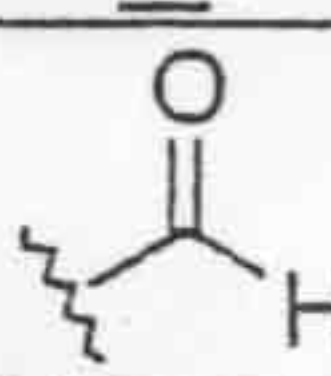
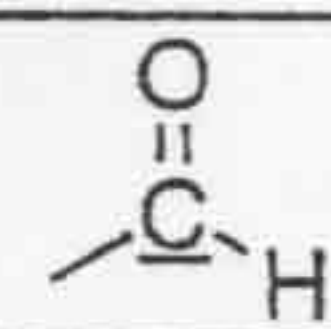
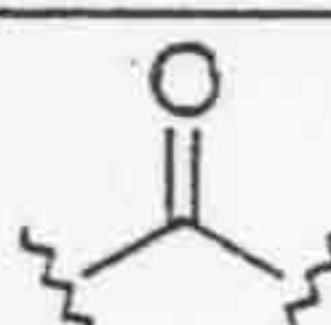
Nucleophilie

Wie benenne ich eine organische Verbindung nach IUPAC-Regeln?

1. Bestimmung der funktionellen Gruppe mit höchster Priorität und Numerierung des Verbindungsstammes

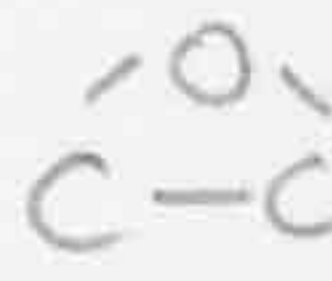
hohe Priorität = Länge bzw. Ordnungszahl

Für die Benennung der Verbindung sucht man die längste Kohlenstoffkette, die die wichtigste funktionelle Gruppe enthält (Gruppe mit höchster Priorität). Die Kohlenstoff-Atome werden so nummeriert, daß die wichtigste funktionelle Gruppe eine möglichst kleine Ziffer trägt. Die Benennung der charakteristischen Gruppen als Präfixe und Suffixe ist in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die charakteristischen Gruppen sind nach ihrer Priorität geordnet (höchste Priorität steht oben).

Funktionelle Gruppe	Formel	Präfix	Suffix
Carbonsäuren		Carboxy-	-carbonsäure
			-säure
Carbonsäureester		-	-carbonsäure..(Rest)..ester
			-säure..(Rest)..ester
Carbonsäureamide		Carbamoyl-	-carbonsäureamid
			-säureamid
Nitrile	-CN	Cyan-	-carbonitril
	-CN		-nitril
Aldehyde		Formyl-	-carbaldehyd
			-al
Ketone		Oxo-	-on
Alkohole	-OH	Hydroxy-	-ol
Thiole	-SH	Mercapto-	-thiol
Amine	-NH ₂	Amino-	-amin
Imine	=NH	Imino-	-imin
Ether	-ORest	(Rest)oxy-	-ether
Alkine	C≡C	Alkynyl-	-in
Alkene	C=C	Alkenyl	-en
Alkane	C-C	Alkyl	-an
Nitroalkane*	-NO ₂	Nitro-	-
Fluor-/Chlor-/Brom- oder Iodalkane*	-F, -Cl, -Br, -I	Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod-	-

C Das C-Atom wird zur Hauptkette gezählt.
 * Dürfen nur als Präfix verwendet werden.
 Rest Platzhalter für verschiedene mögliche Reste

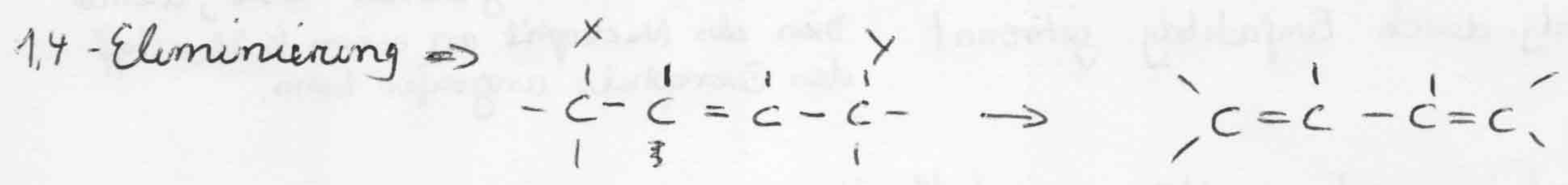
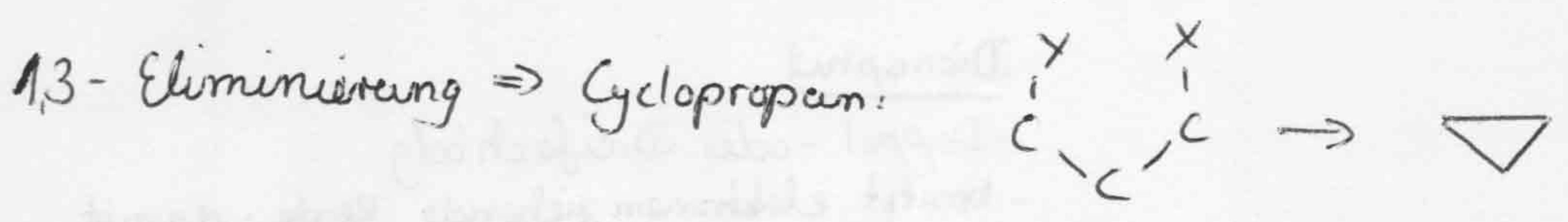
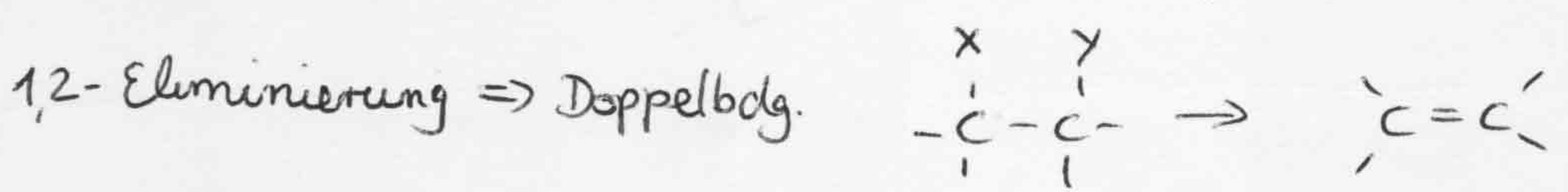
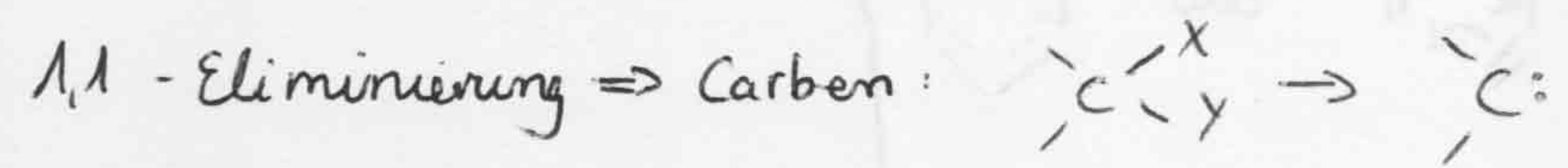


 = Epoxid = Oxiran

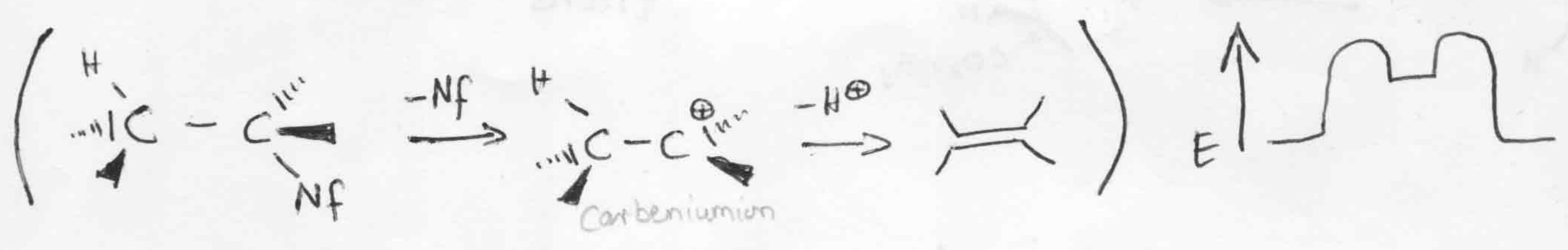
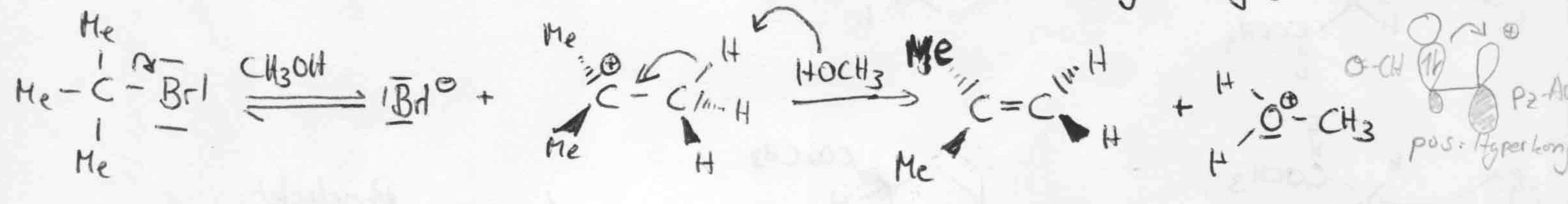
- Sind in einem Molekül mehrere funktionelle Gruppen enthalten, so werden die mit geringerer Priorität als Substituenten bezeichnet und als Präfix vor den Namen gestellt.
- Die Substituenten werden in alphabetischer Reihenfolge genannt, wobei die Stellung (Nummer des C-Atoms, das den Substituenten trägt, vorangestellt wird. Die Vorsilben di (2), tri (3), tetra (4), penta (5)... geben die Anzahl gleicher Substituenten an.
- Die Lage von Mehrfachbindungen wird durch eine Nummer vor der Endung (-in, -en) angegeben.

Eliminierungen:

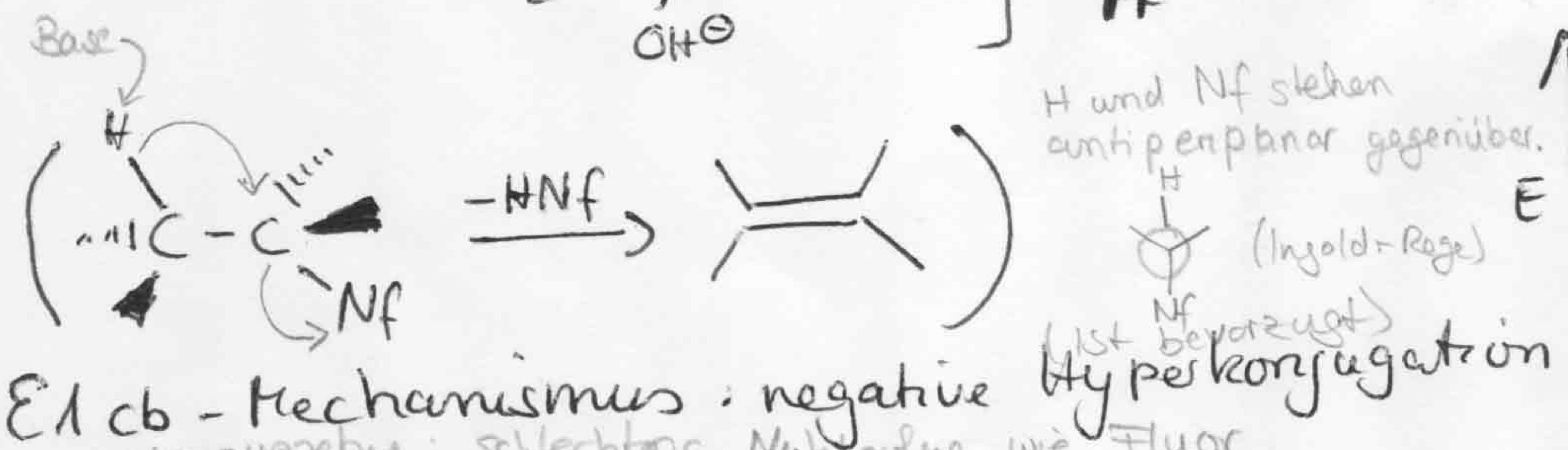
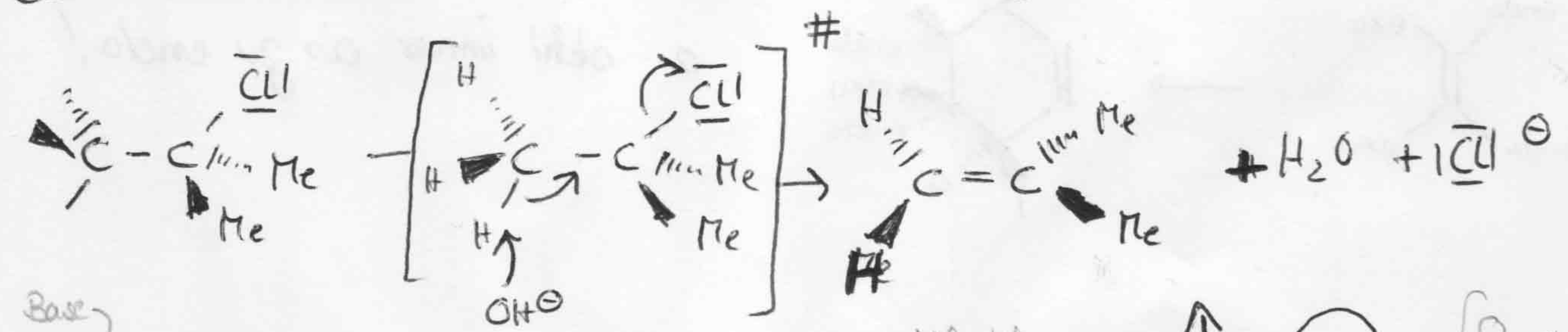
1,1; 1,2; 1,3; 1,4 - Eliminierungen: Abgangsgruppen stammen von den entsprechenden Kohlenstoff.



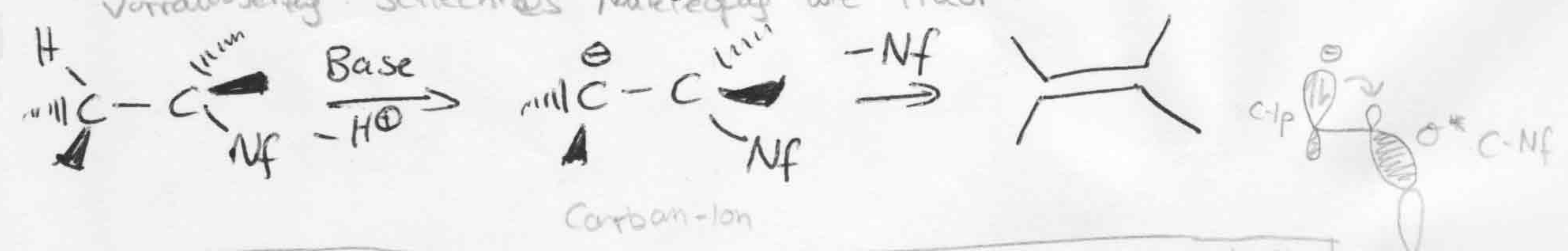
E1-Mechanismus: Unimolekulare Eliminierung (positive Hyperkonjugation)



E2-Mechanismus: Bimolekulare Eliminierung



E1cb-Mechanismus: negative Hyperkonjugation



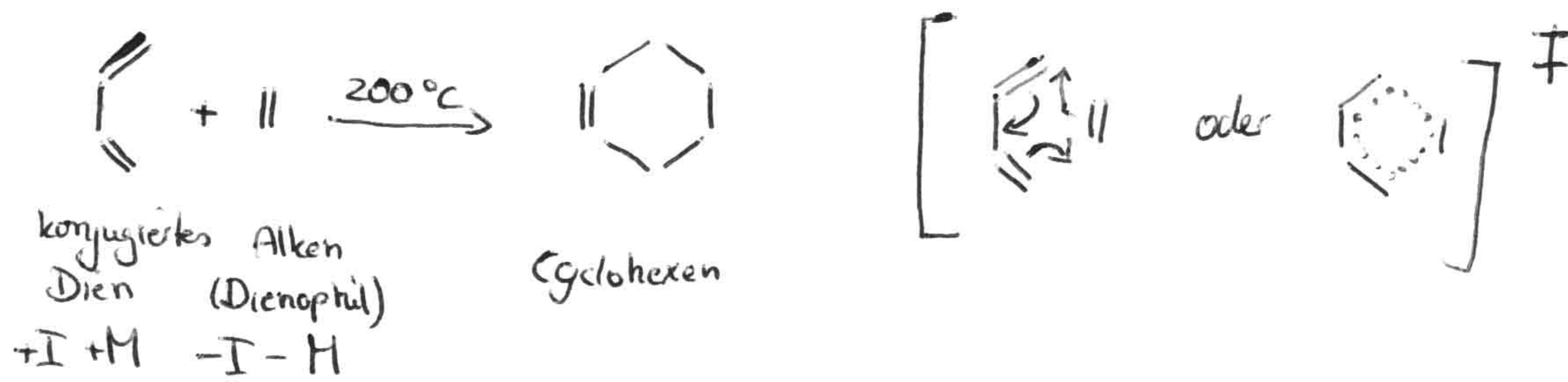
Hofmann-Produkte: $\text{E2} \rightarrow \text{E1}$. Spärrige Basen, kinetische Kontrolle, schwaches Nf.

Sayzev-Produkte: thermodynamische Kontrolle, $\text{E2} \rightarrow \text{E1cb}$.

Sayzev und Hofmann-Regioselektivität durch tendenzielle Verschiebung von neg. Hyperkonjugation. E2 in Richtung E1 od. E1cb .

Nf = Halogen = Nukleofug

Diels-Alder-Reaktion $\hat{=}$ [4+2]-Cycloaddition



Dien

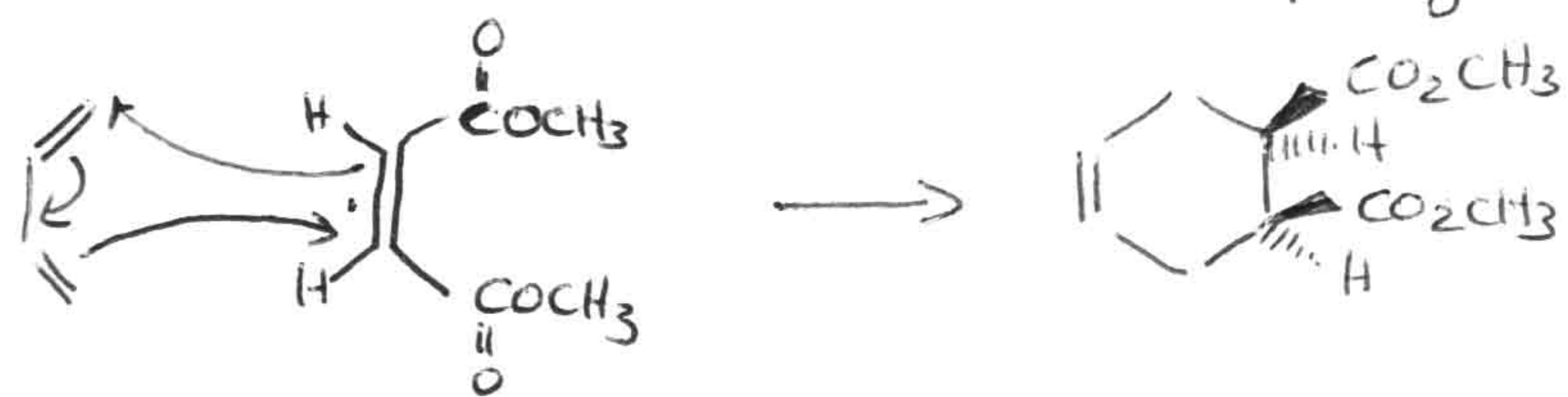
- 2 Doppelbindungen
- Alken, Polyen
- konjugiert = Doppelbdg. durch Einfachbdg. getrennt

Dienophil

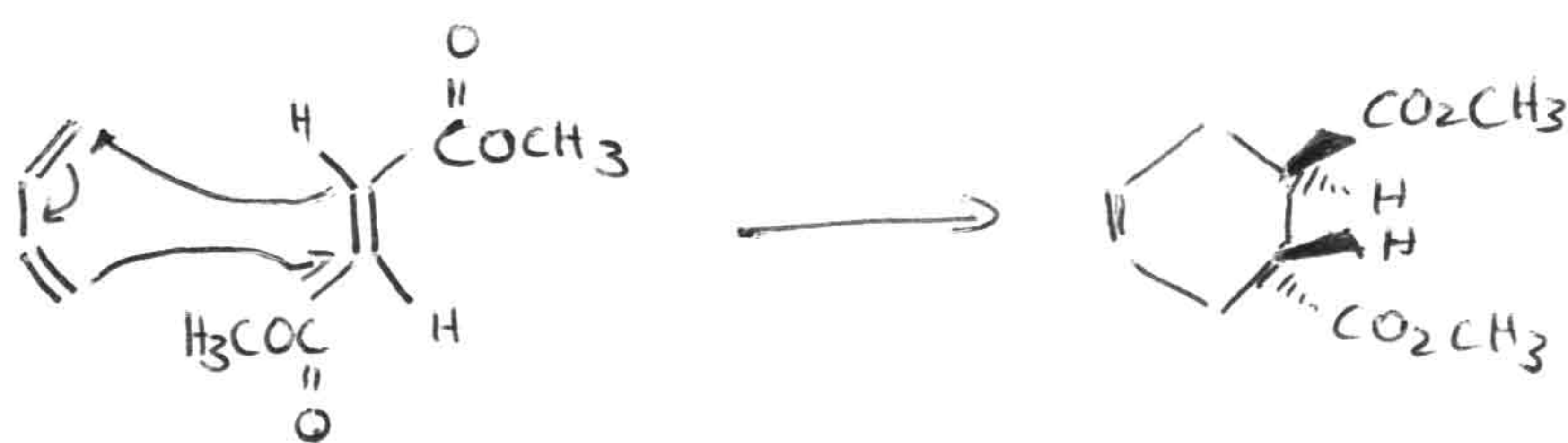
- Doppel- oder Dreifachbdg.
- besitzt elektronenziehende Reste, damit Dien als Nucleophil an einem Kohlenstoff des Dienophils angreifen kann.

Regioselektivität

cis- und trans-Position wird vom Ursprungstoff übernommen

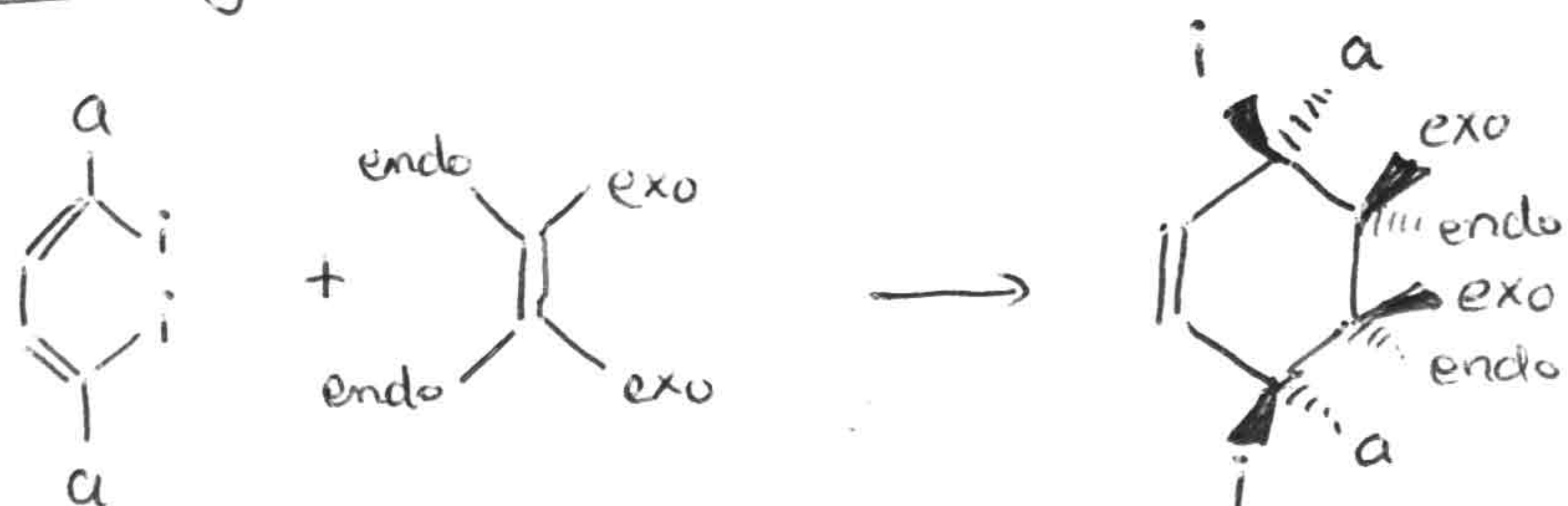


cis-Produkt



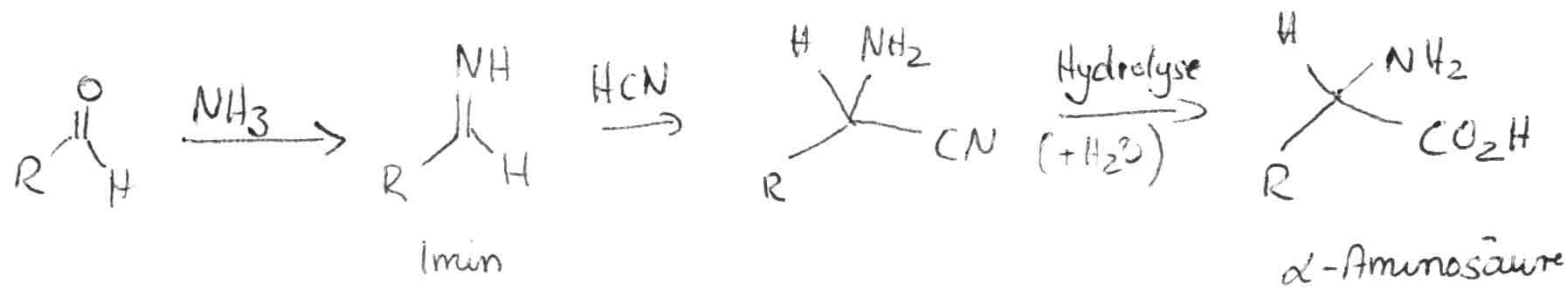
trans-Produkt

endo-Regel:



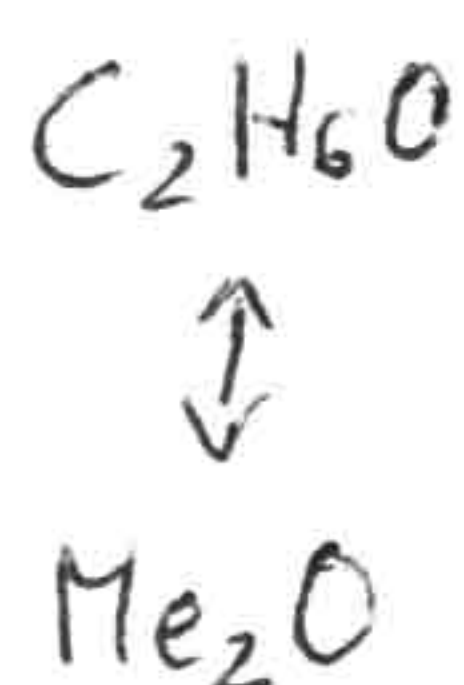
a steht immer cis zu endo!

Strecker - Aminosäure - Synthese

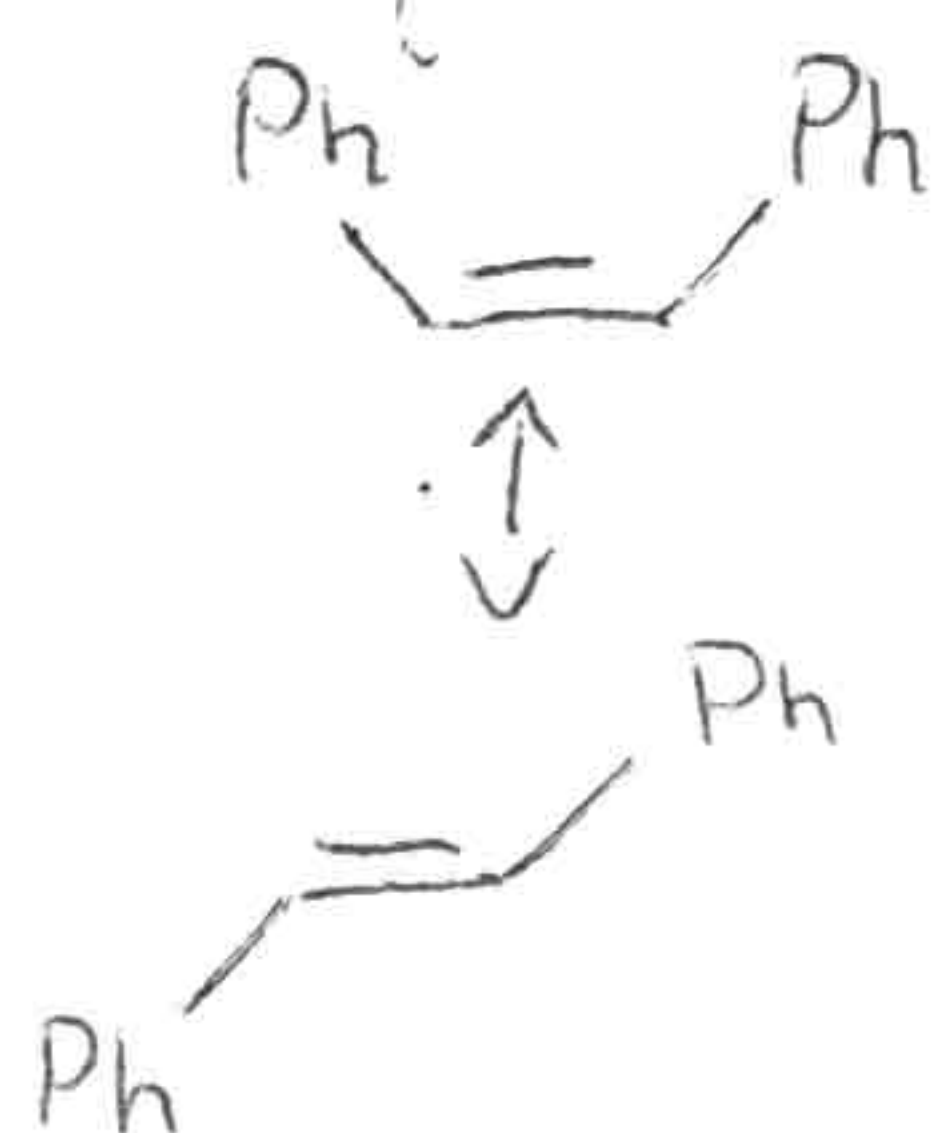


Isomerie:

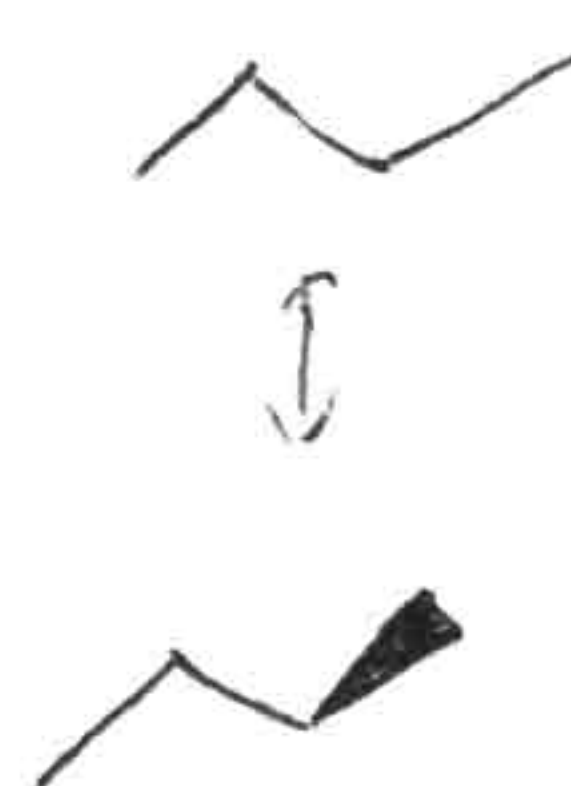
Konstitutionsisomere:



Konfigurationsisomere:



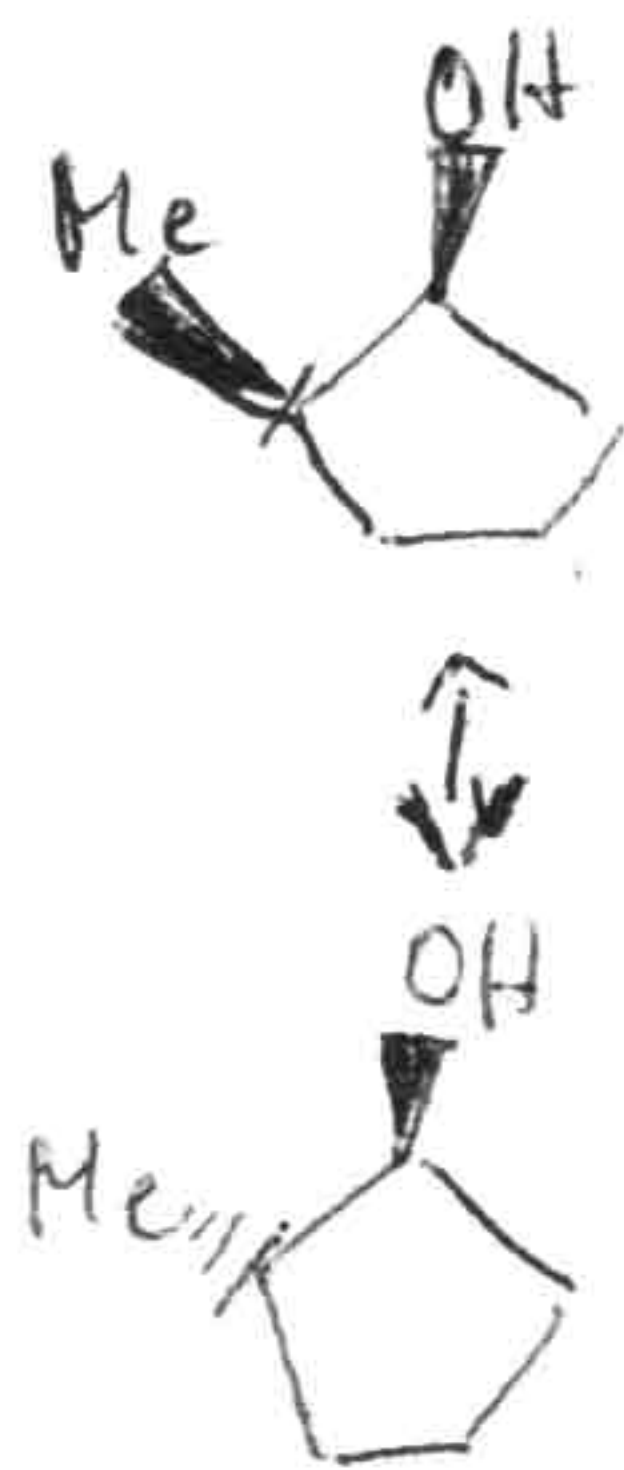
Konformere:



Enantiomere:

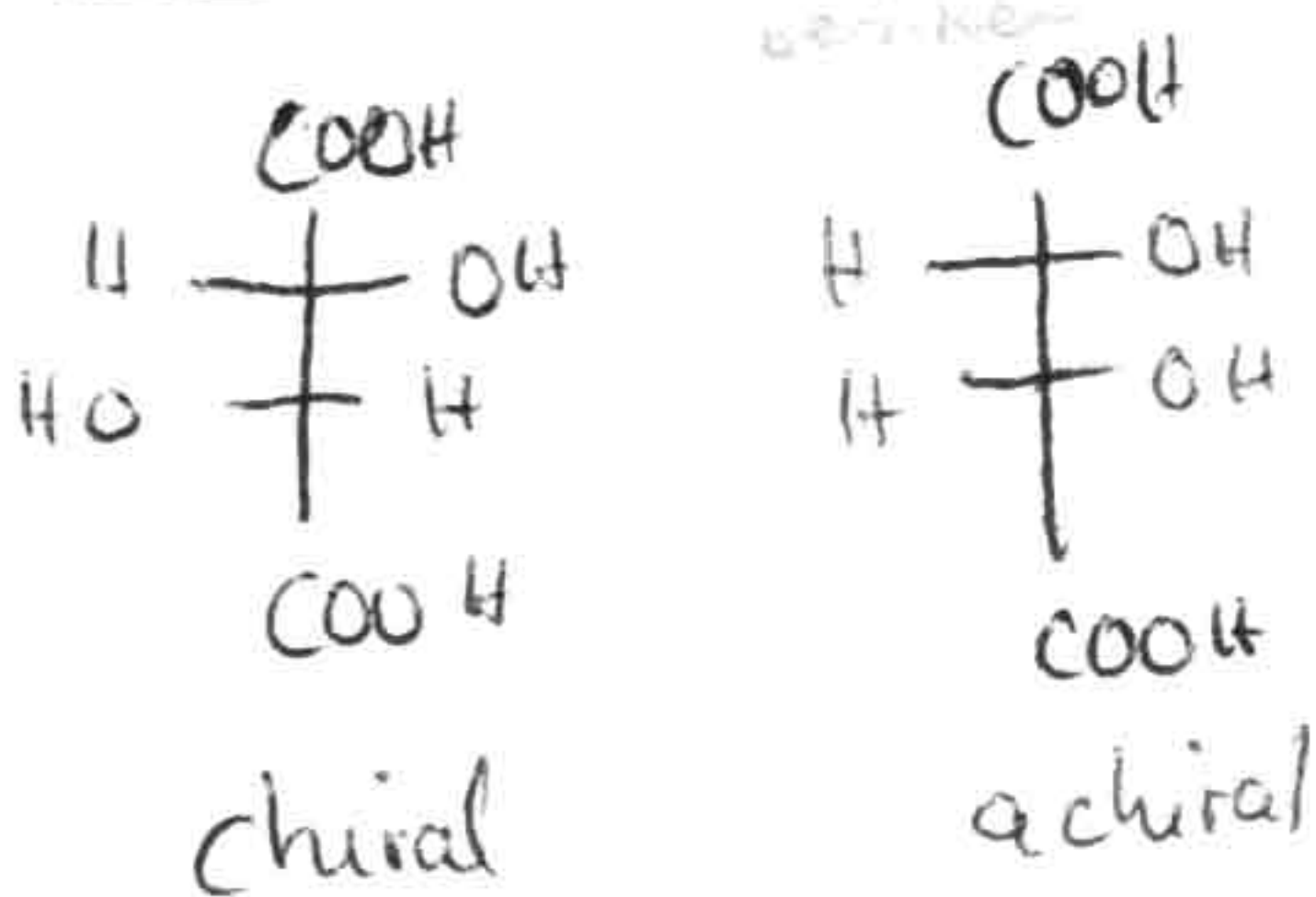


Diastereomere: (Epimere = Diastereomere, die sich nur in 1 Asym. Zentren unterscheiden)



Chiralität

Damit ein Stoff chiral ist, muss er 4 verschiedene Substituenten besitzen



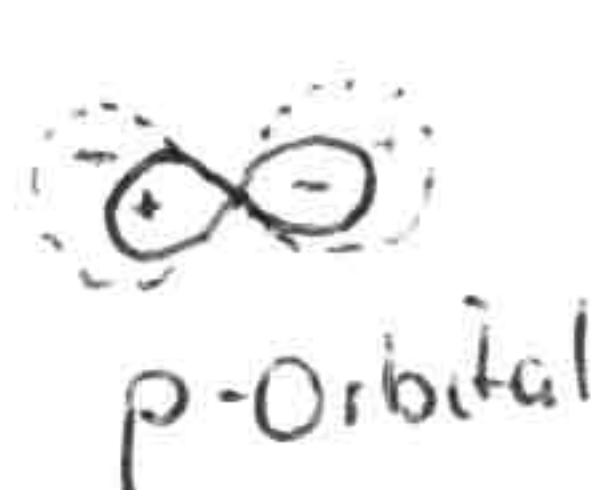
R/S Konfiguration:



Ordnung nach:

- 1) Ordnungszahl
- 2) Massenzahl
- 3) Z > E, cis > trans
- 4) R, R > S, S > R, S
- 5) R > S

Orbitale:



Orbitale = Lösung der Wellengleichungen (Schrödinger-Gl.)

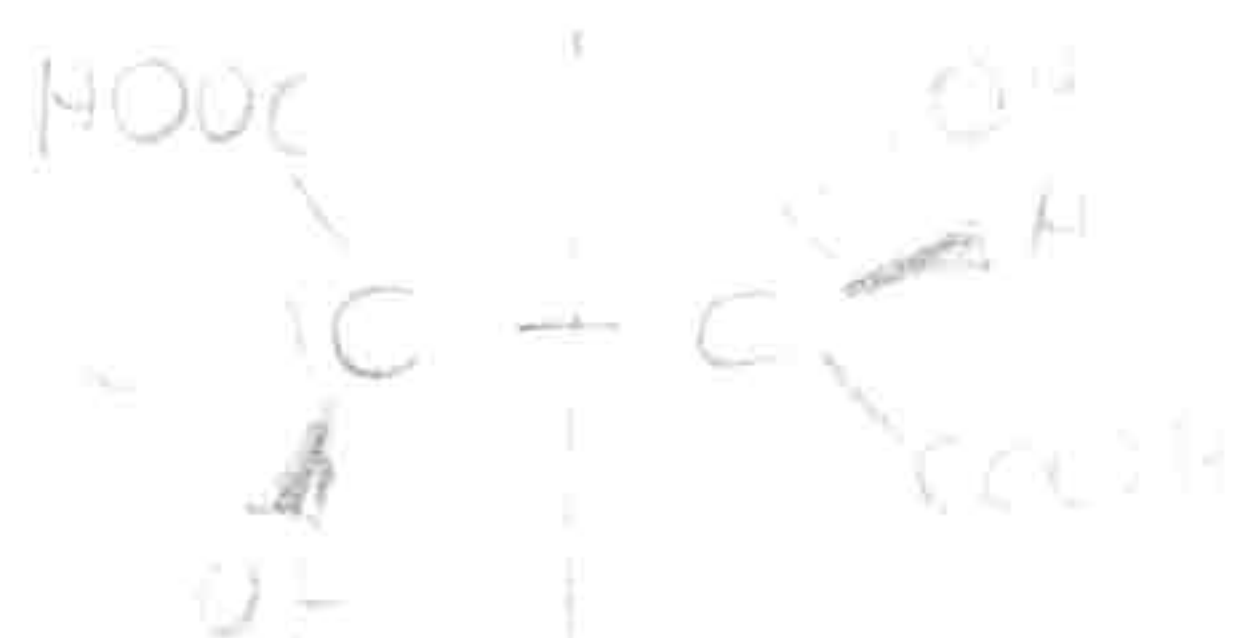
Elektronen befinden sich zu 90% wkt. im Orbital

Bindung = In-Phase Überlappung von Orbitalen

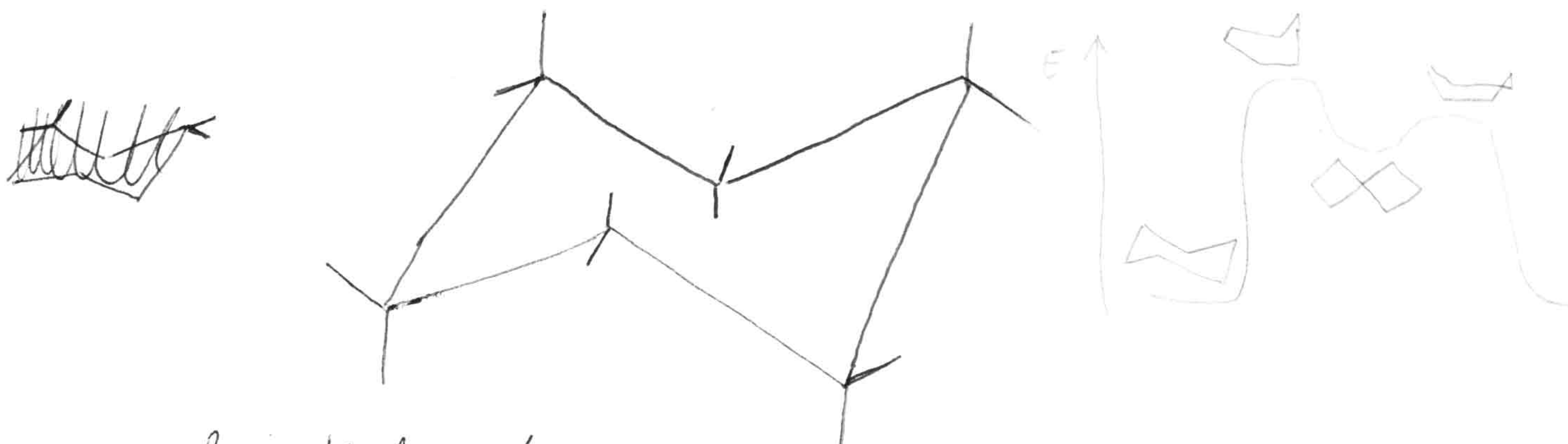
meso-Verbindungen

Molekül mit mindestens 2 Chiralitätszentren, aber trotzdem achiral ist, da es eine Symmetrieebene besitzt

Bsp. meso-Weinsäure

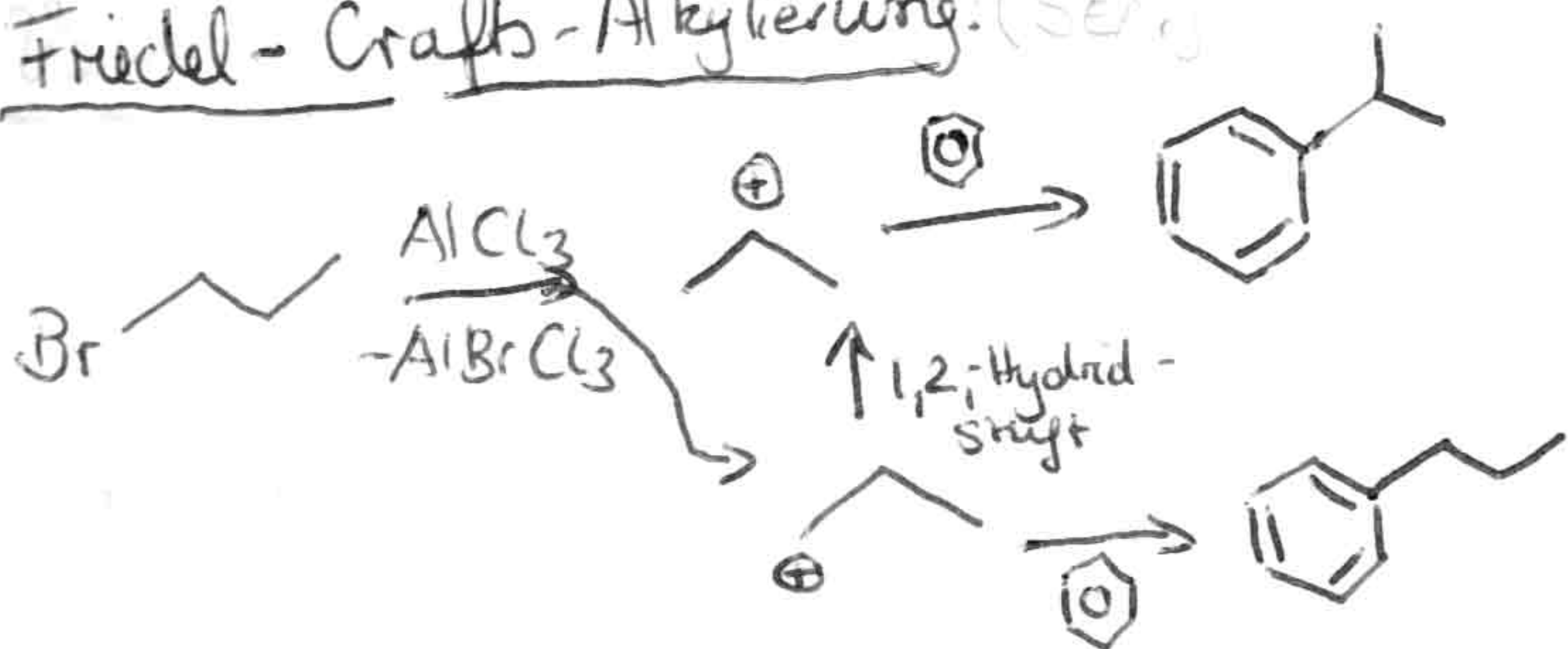


Sesselkonformation:

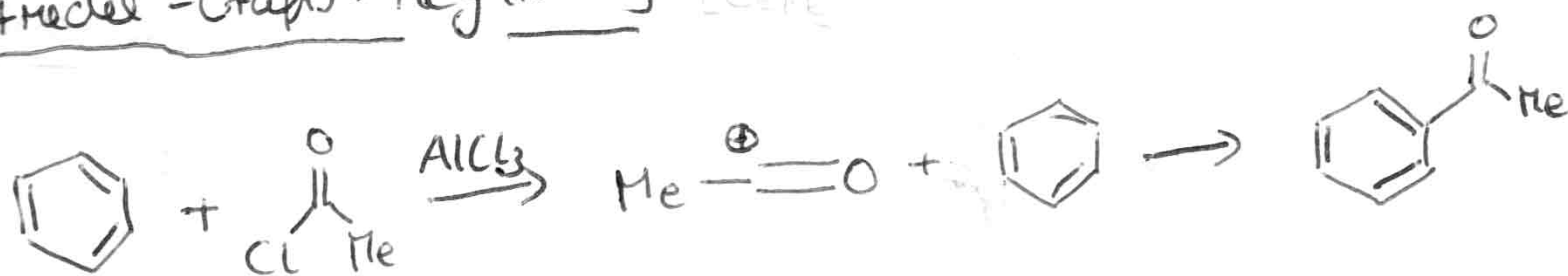


Spannungsfreie Konformation: Alle Wasserstoffatome gestaffelt, alle Bindungswinkel nahezu tetraedisch.

Friedel-Crafts-Alkylierung: (SE_{Ar})



Friedel-Crafts-Acylierung: [SE_{Ar}]

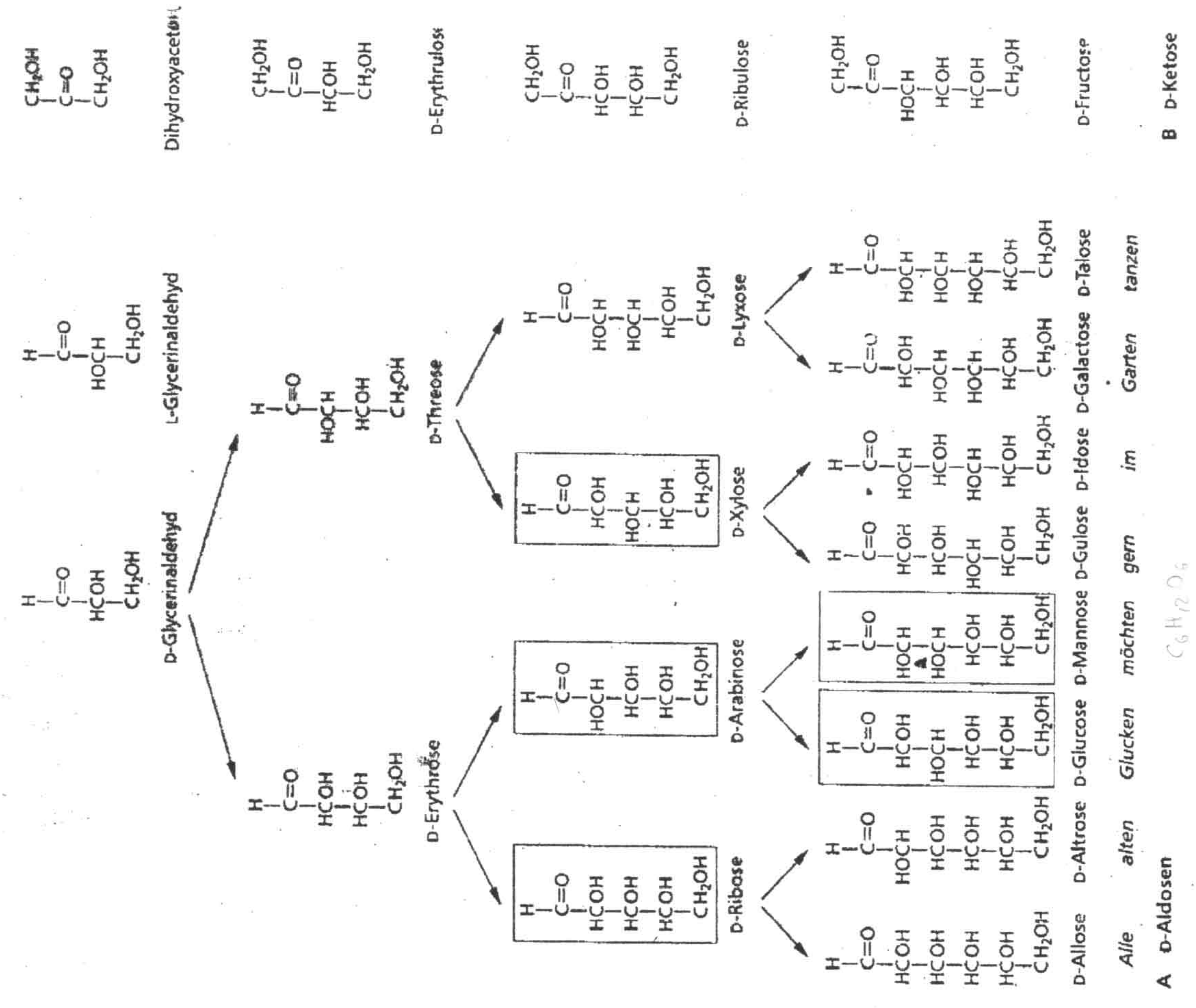


Definition Aromatizität:

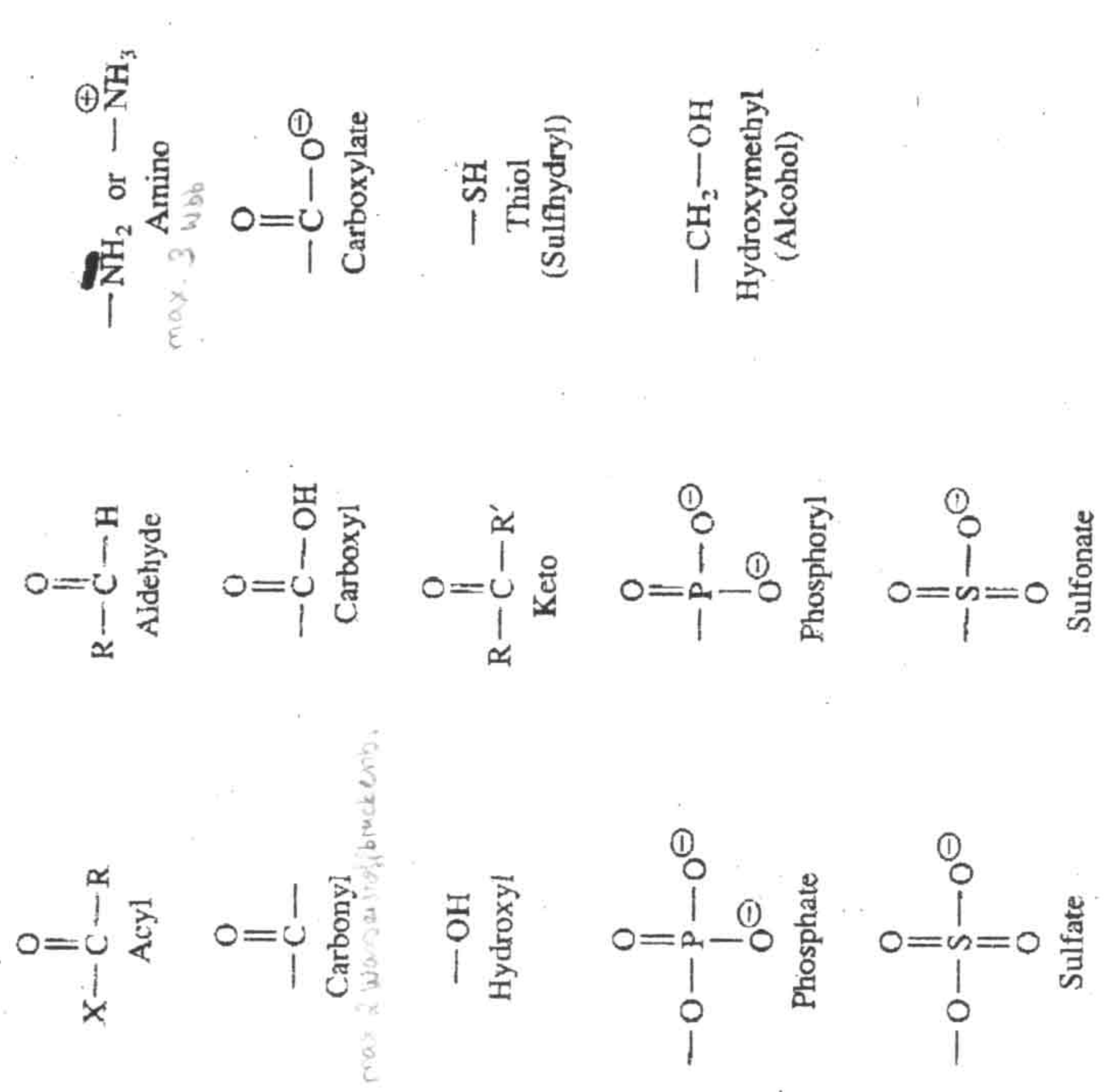
- planar
- cyclisch
- vollständig konjugiert

- Hückel-Regel: $4n + 2$ π -Elektronen, z.B. Benzol = Aromaten

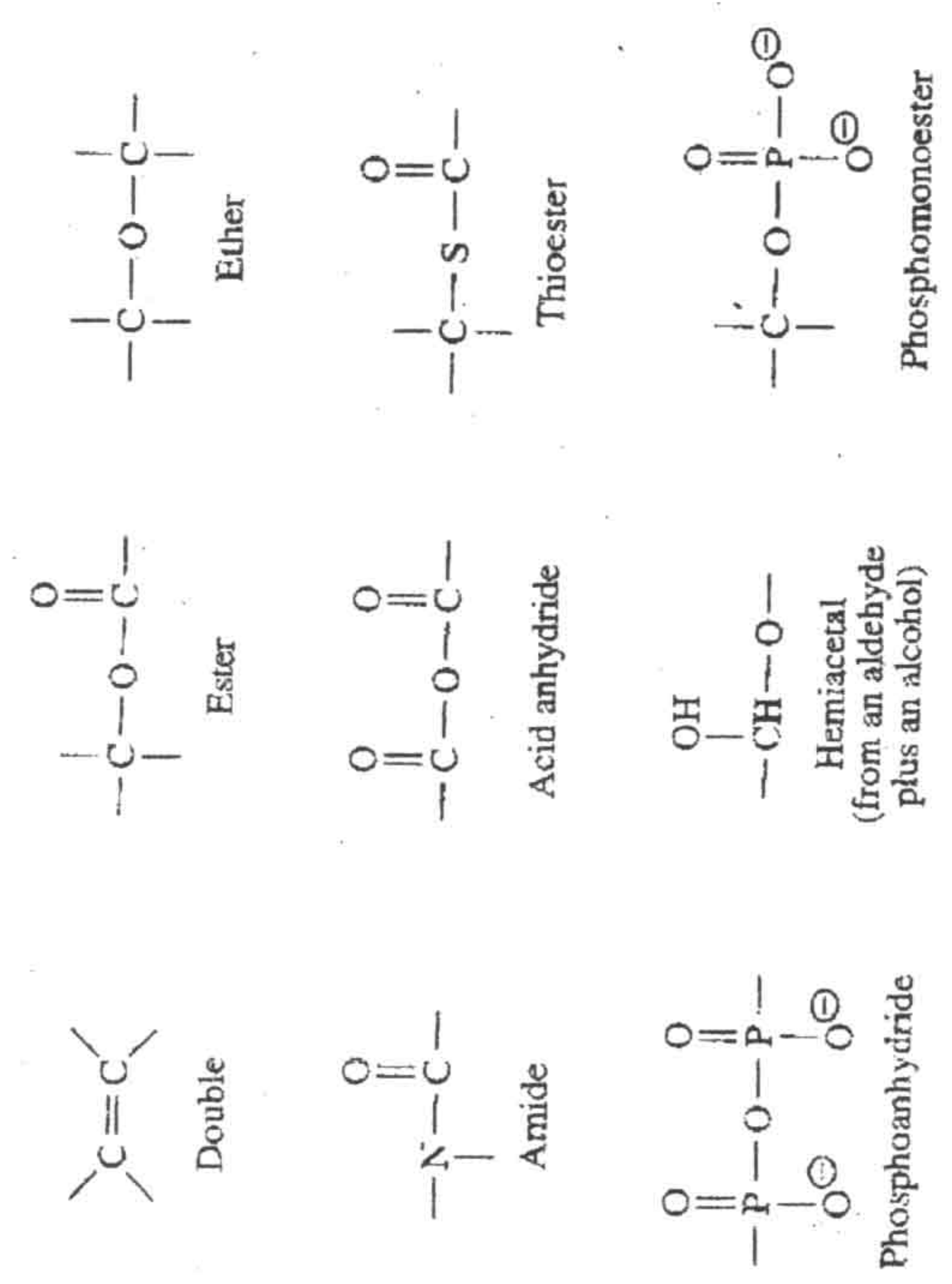
$4n$ π -Elektronen, z.B. Cyclobutadien = Antiaromaten



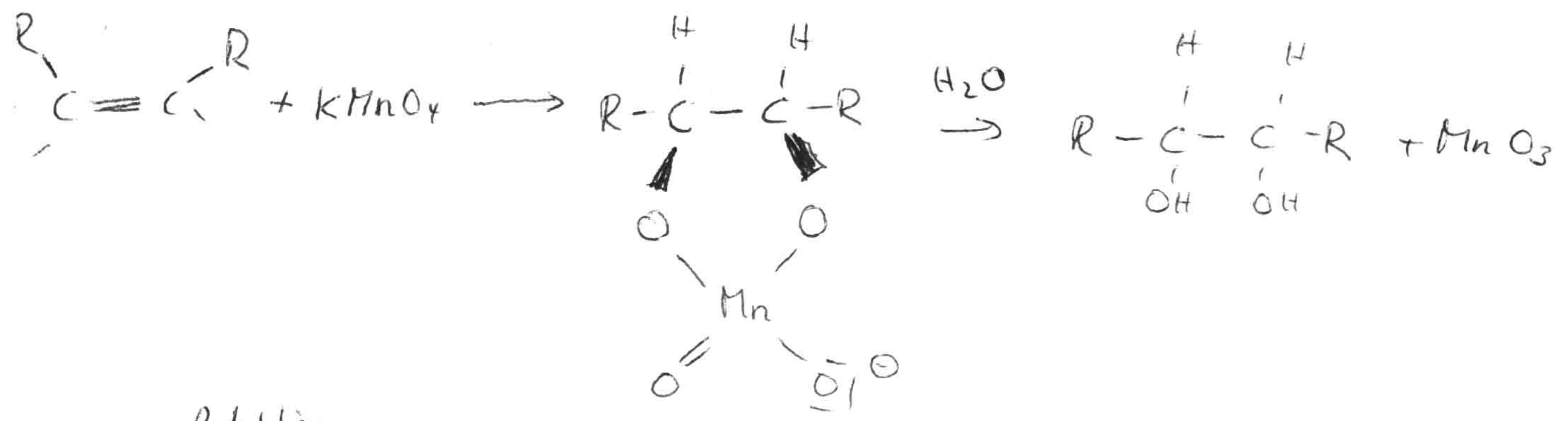
(a) Functional groups



(b) Bonds and linkages



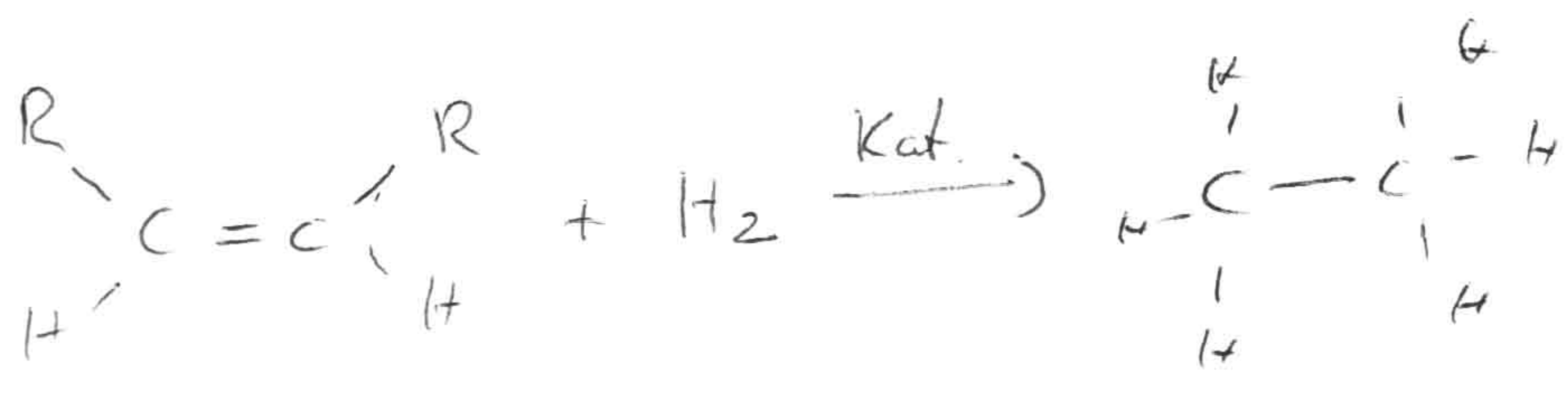
Oxidation



Alken $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ Alkan

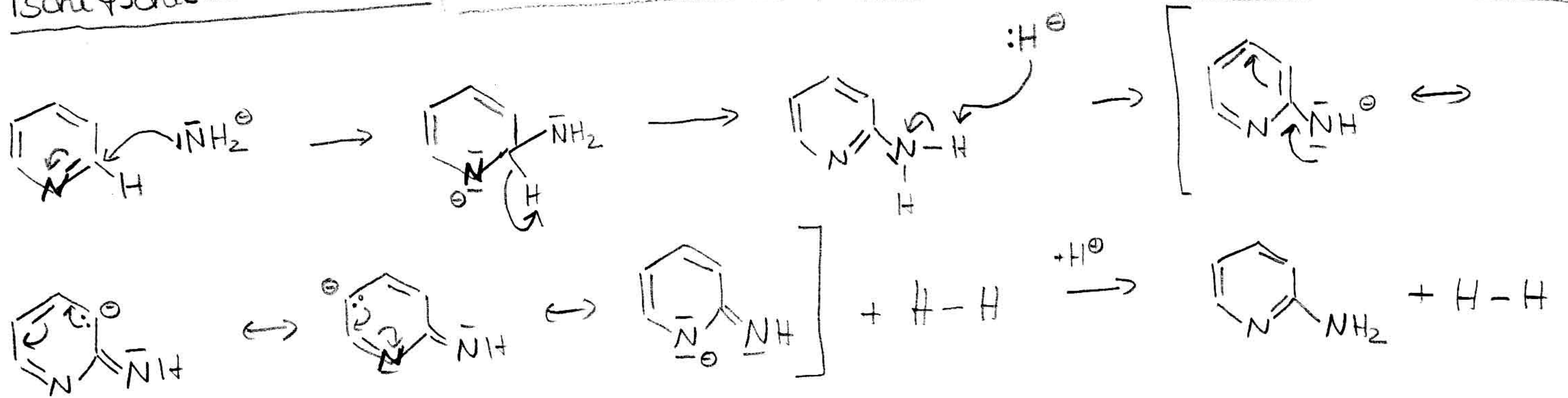
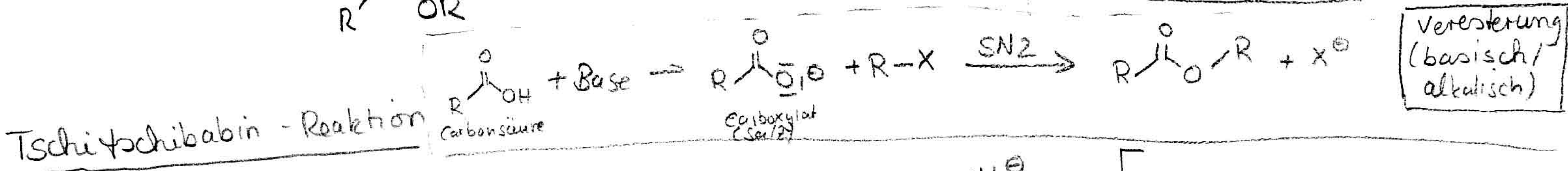
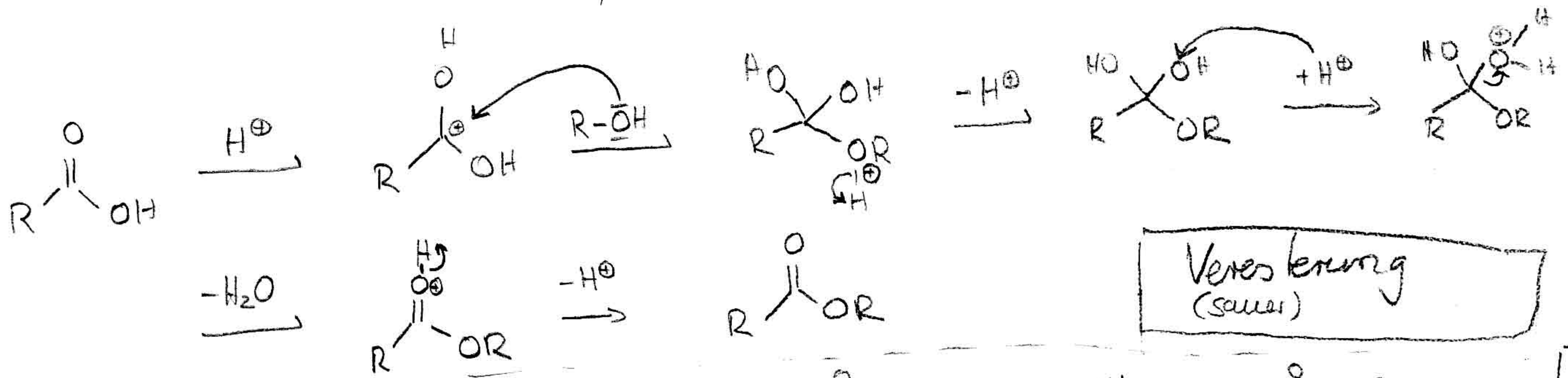
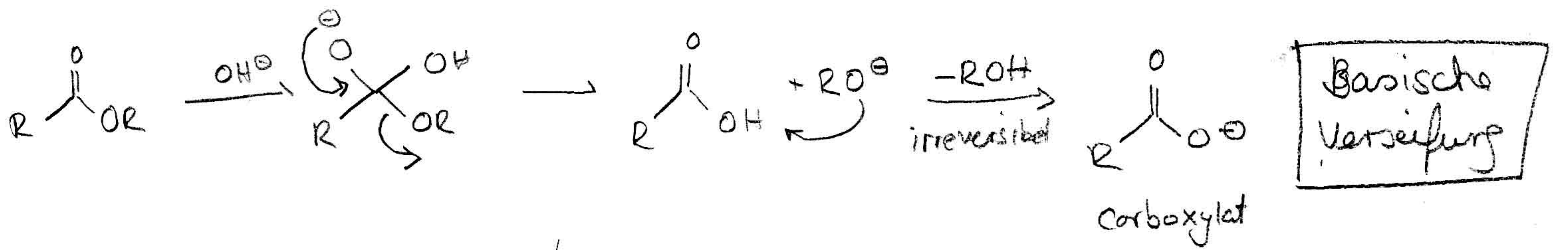
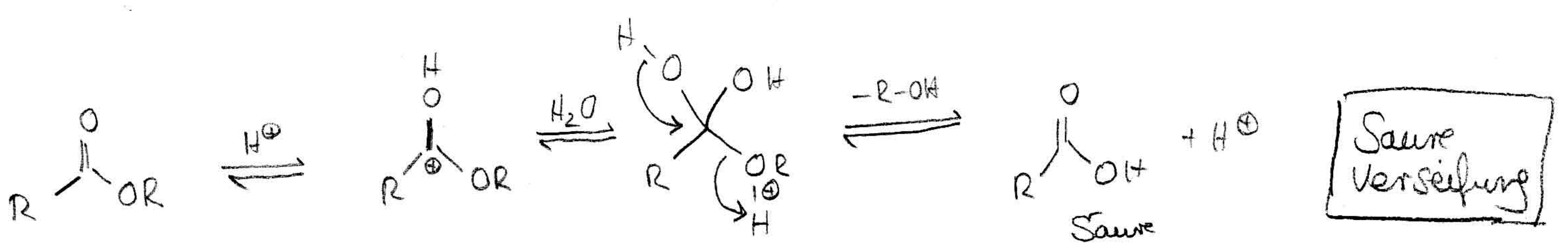
Alken $\xrightarrow{\text{Oxidation}}$ Diol

Reduktion



Entfernung von H, Zusatz von O = Oxidation

Zusatz von H, Entfernung von O = Reduktion



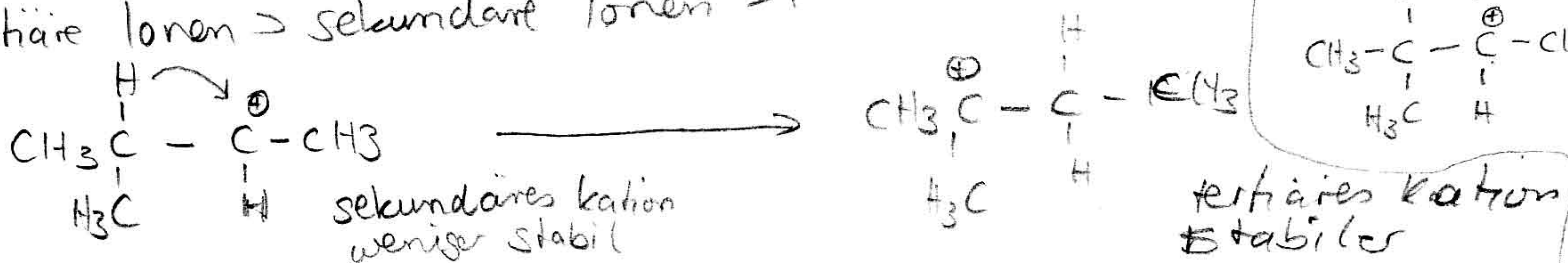
Bevorzugung Substitution / Eliminierung

Typ des Halogenalkans	Schwaches Nucleophil (H ₂ O)	Schwach basisches, starkes Nucleophil (I ⁻)	stark basisches, ungehindertes Nucleophil (CH ₃ O ⁻)	stark basisches, gehindertes Nucleophil ((CH ₃) ₃ CO ⁻)
Methyl	—	SN2	SN2	SN2
primär ungehindert	—	SN2	SN2	E2
primär verzweigt	—	SN2	E2	E2
sekundär	langsame SN1, E1	SN2	E2	E2
tertiär	SN1, E1	SN1, E1	E2	E2

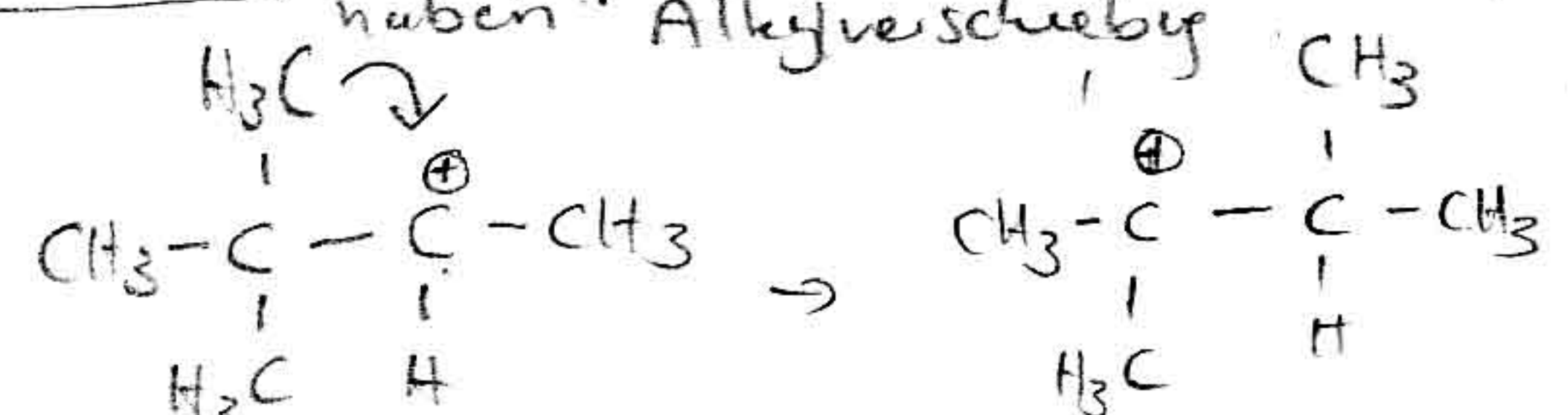
Umlagerung (Wagner-Meerwein-Umlagerung)

Umlagerungen finden statt, falls ein anderes Ion bevorzugt wird.

tertiäre Ionen > sekundäre Ionen > primäre Ionen

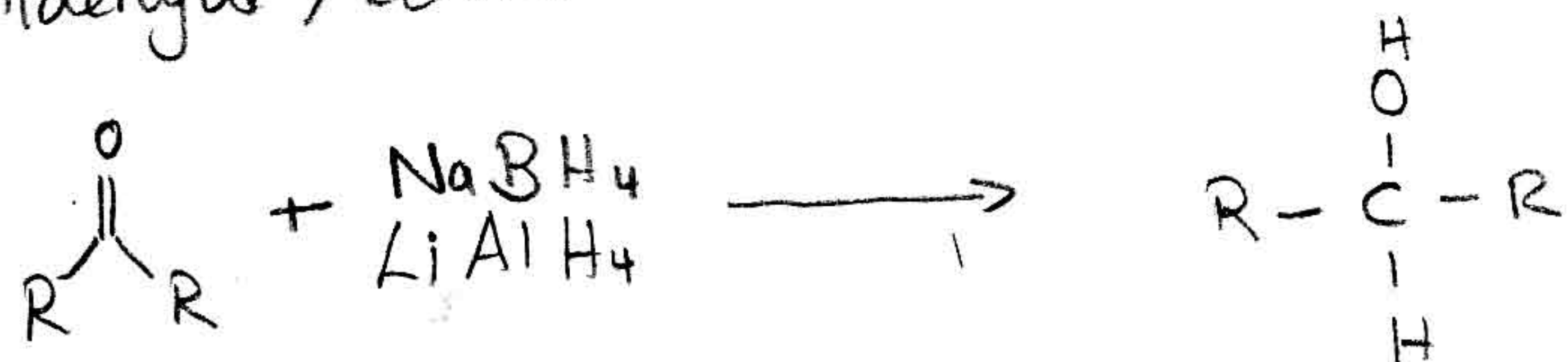


Umlagerung durch Alkylverschiebung: nur möglich, wenn Carbeniumion kein sekundäres od. tertiäres Wasserstoffatom in der Nachbarschaft haben. Alkylverschiebung

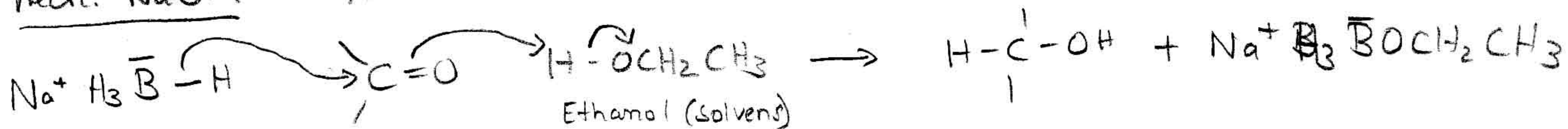


Oxidation / Reduktion

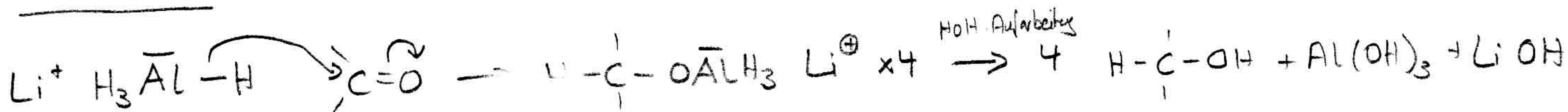
Aldehyde / Ketone $\xrightarrow{\text{Hydrid-Reduktion}}$ Alkohol



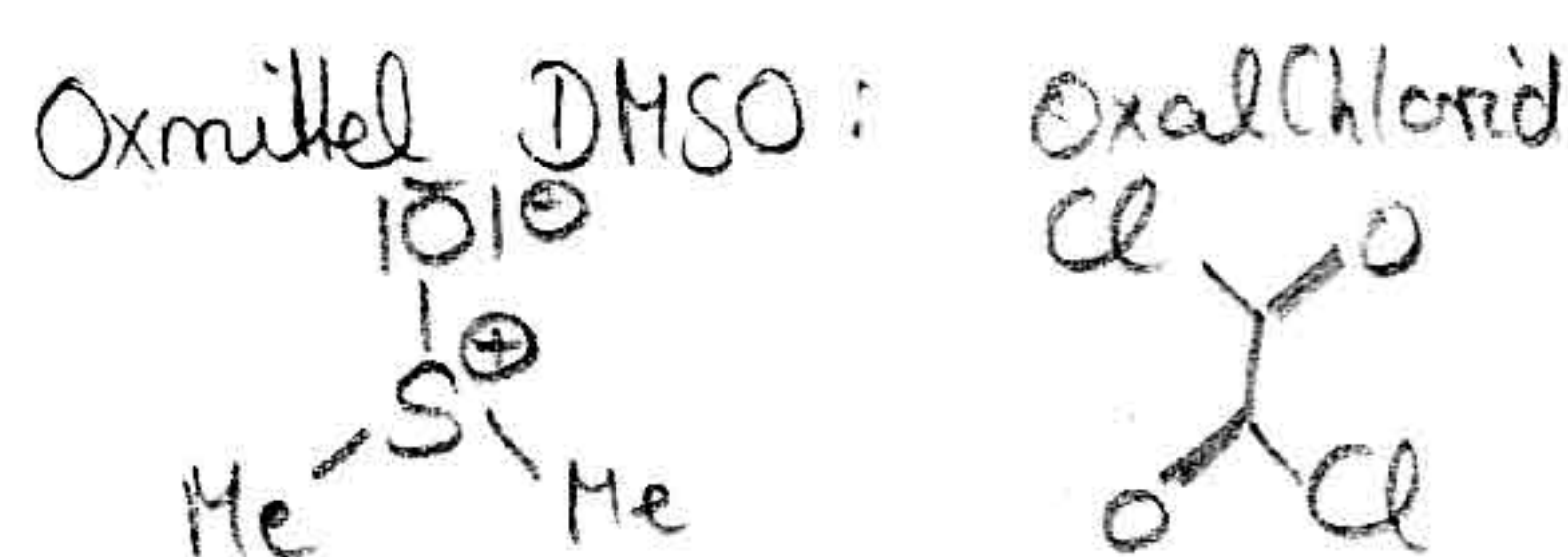
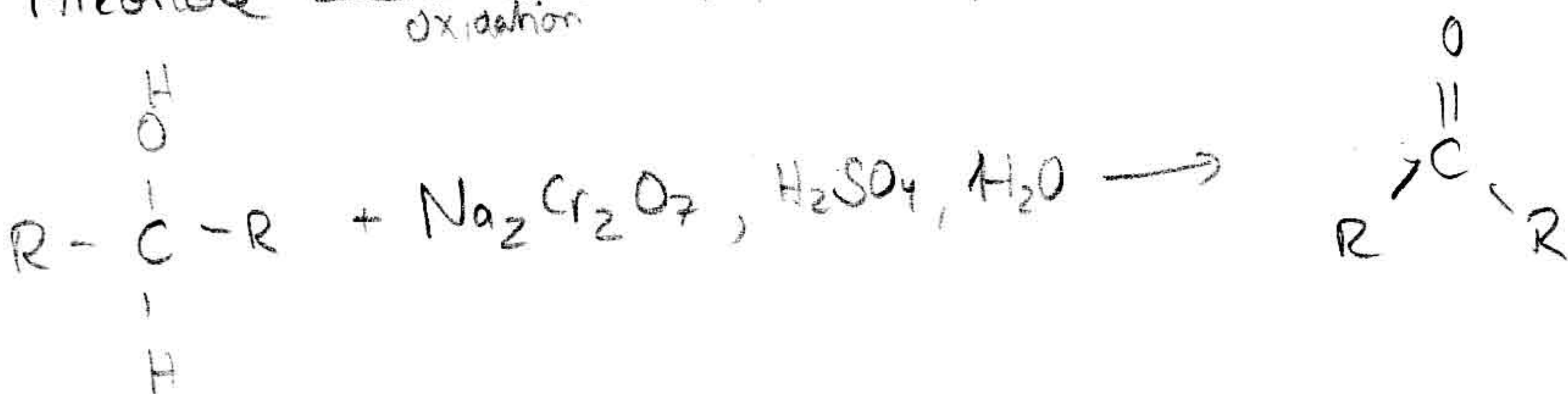
Mech. NaBH₄:



Mech. LiAlH₄:

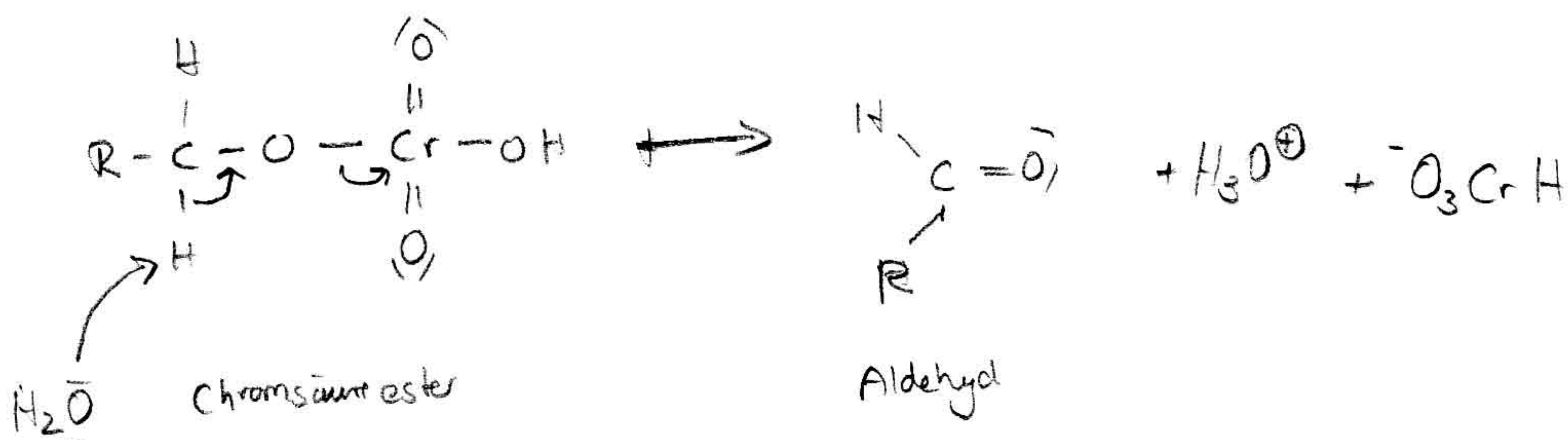
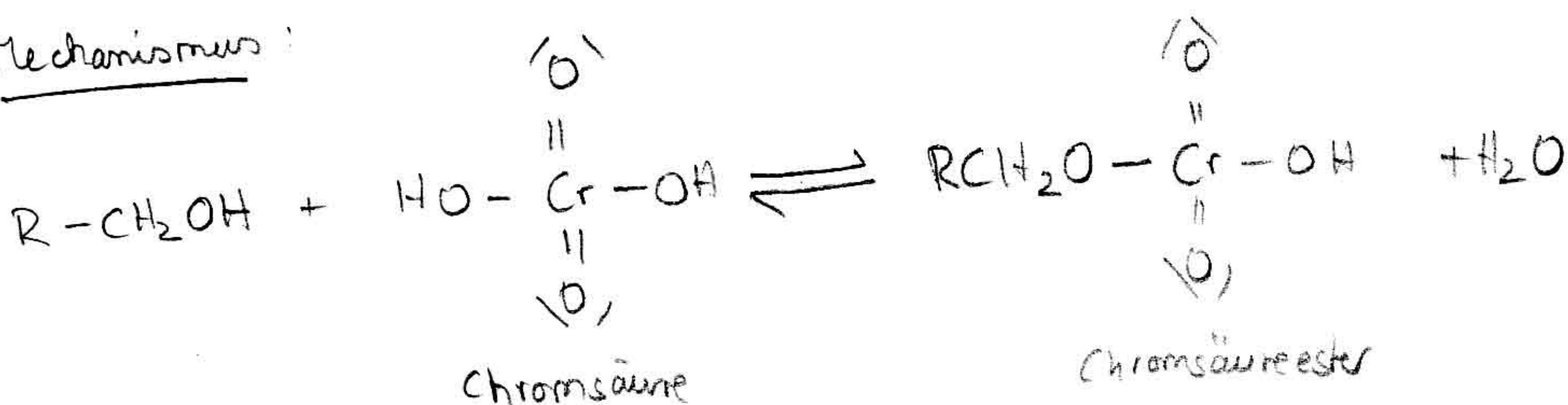


Alkohole $\xrightarrow{\text{Chrom-Regenerium Oxidation}}$ Carbonsäuren / Ketone

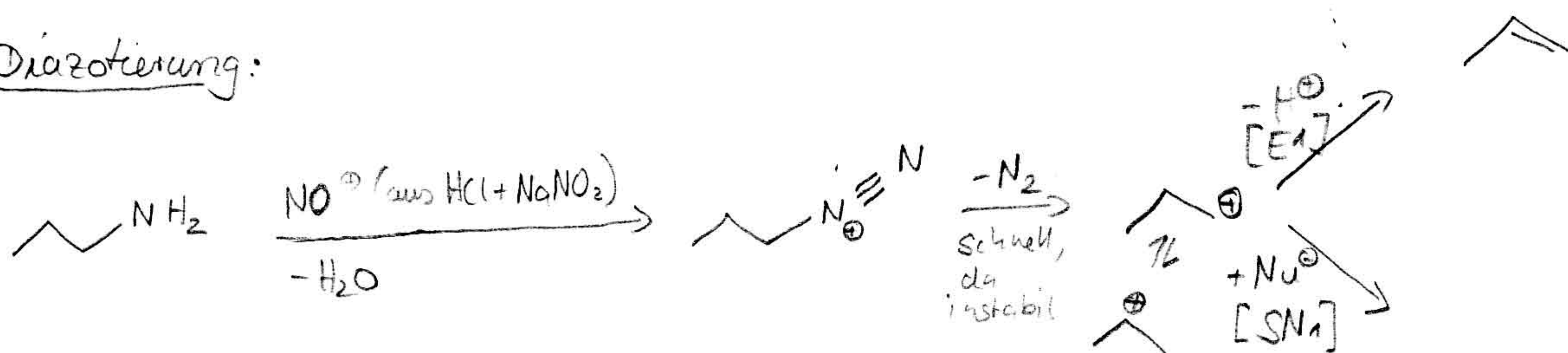


Alkohole $\xrightarrow{\text{DMSO + Oxalchlorid}}$ Aldehyde / Ketone

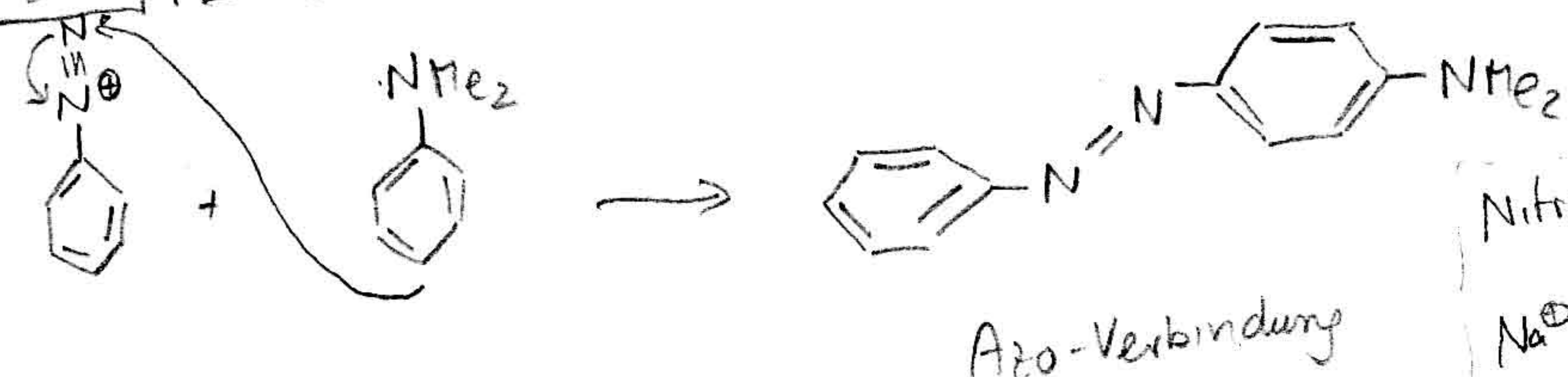
Mechanismus:



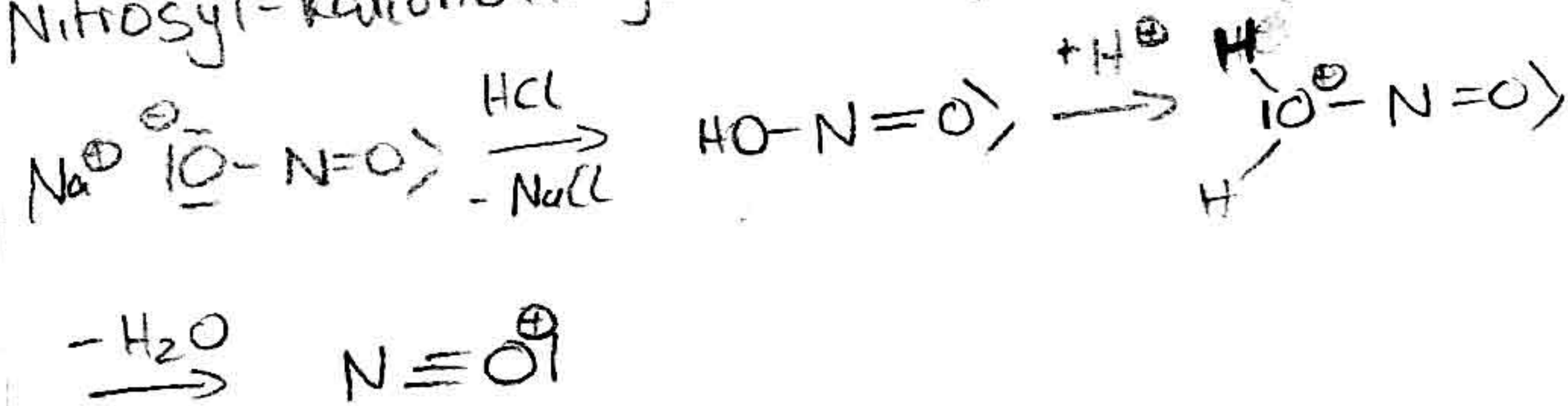
Diazotierung:



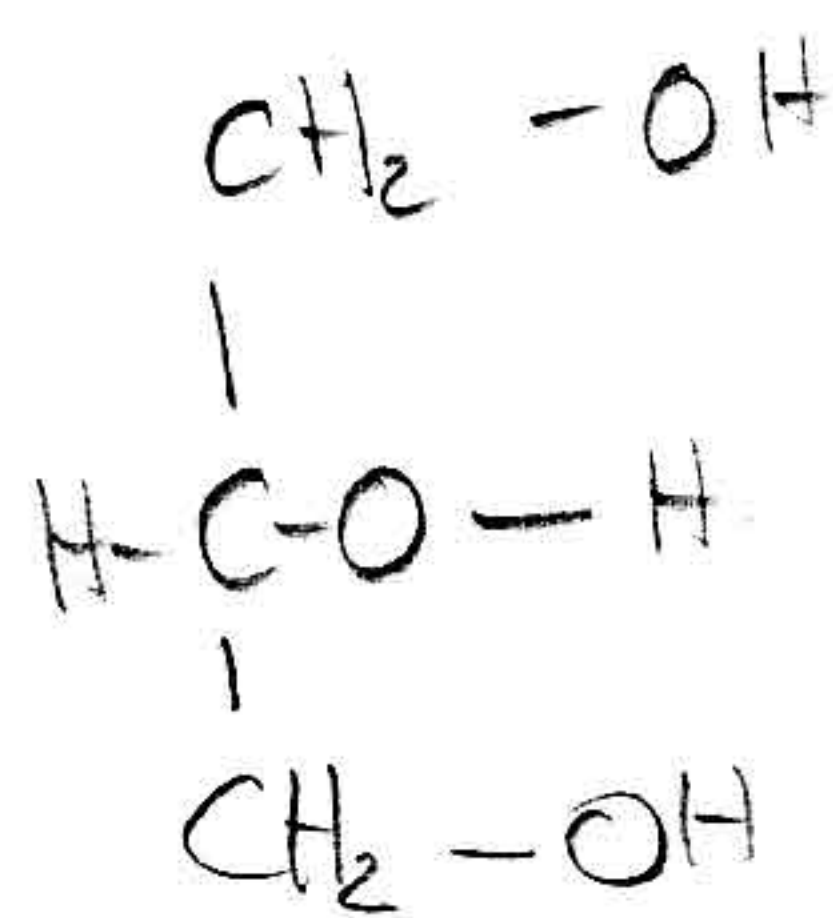
Azokuppung:



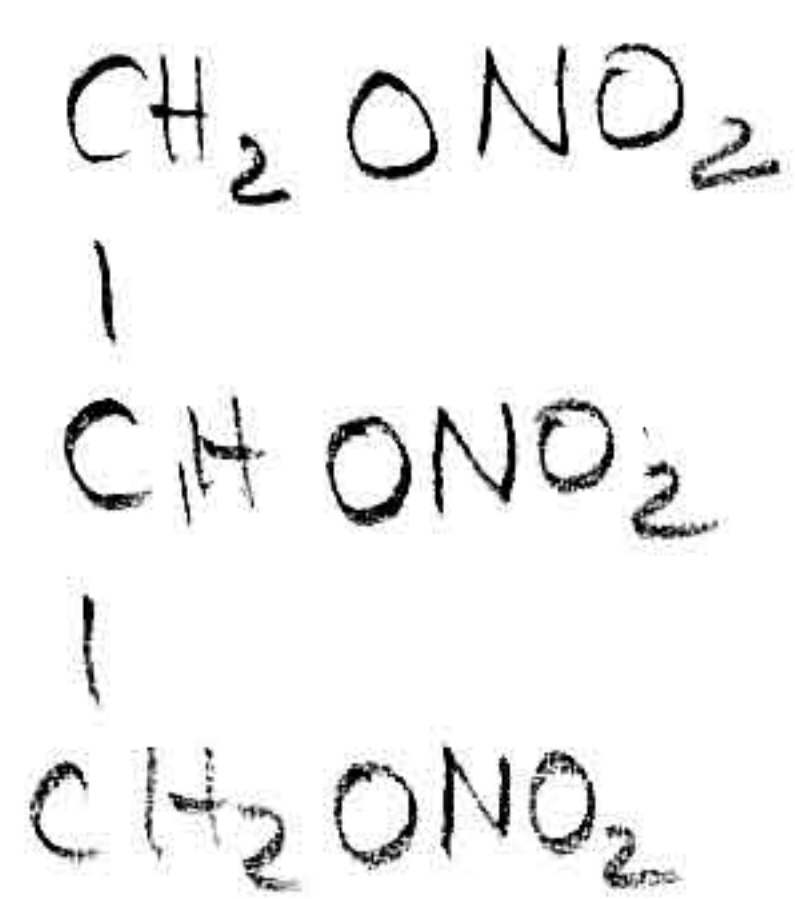
Nitrosyl-Kationbildung aus Salpetersäure



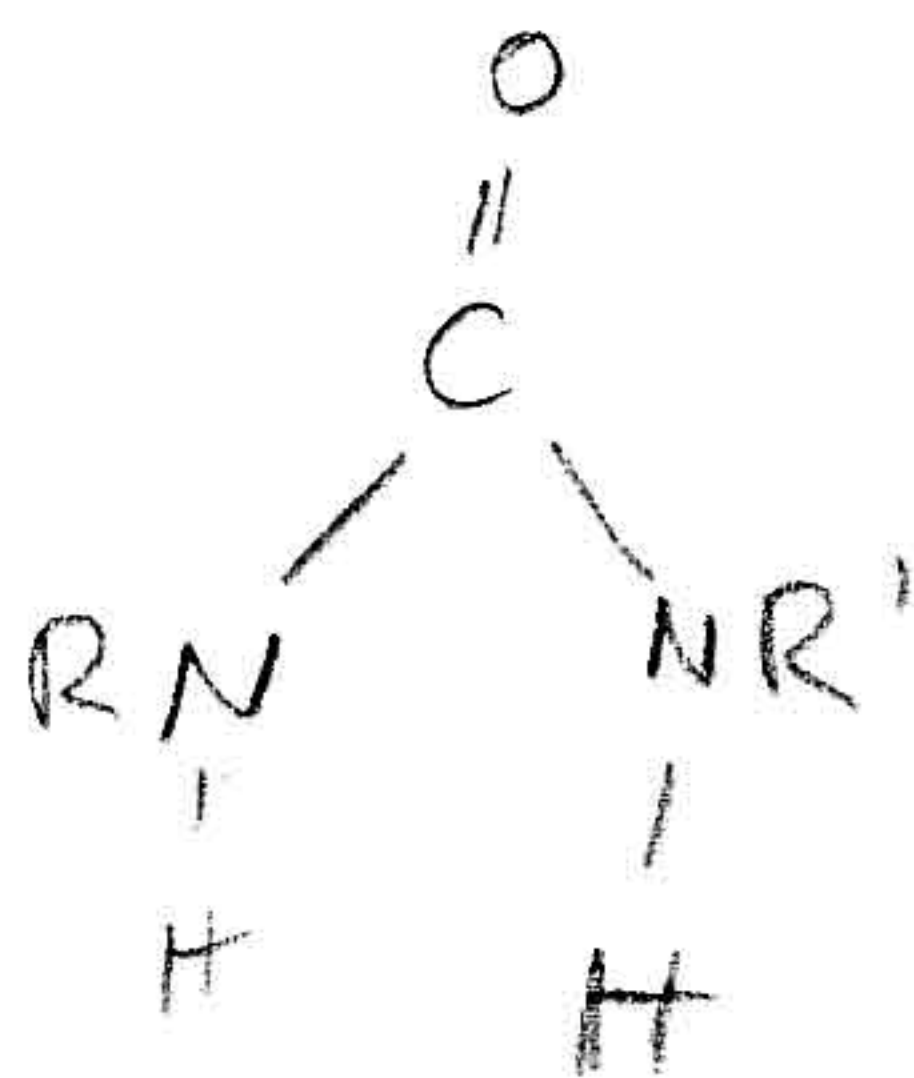
Glycerin:



Nitroglycerin:



ein Harnstoff:



Lactame = cyclische Amide:

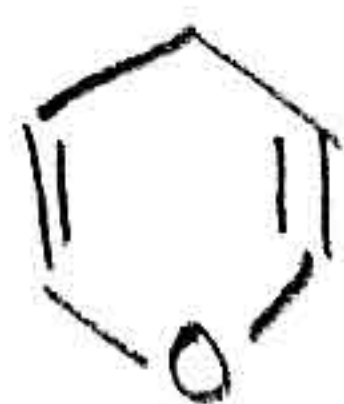


γ -Butyrolactam

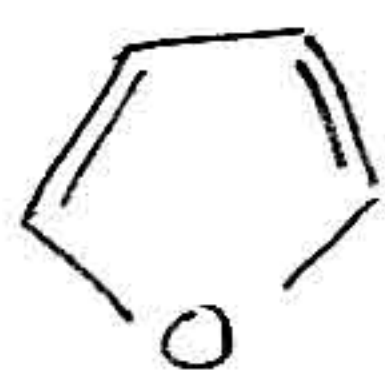
Butanal:



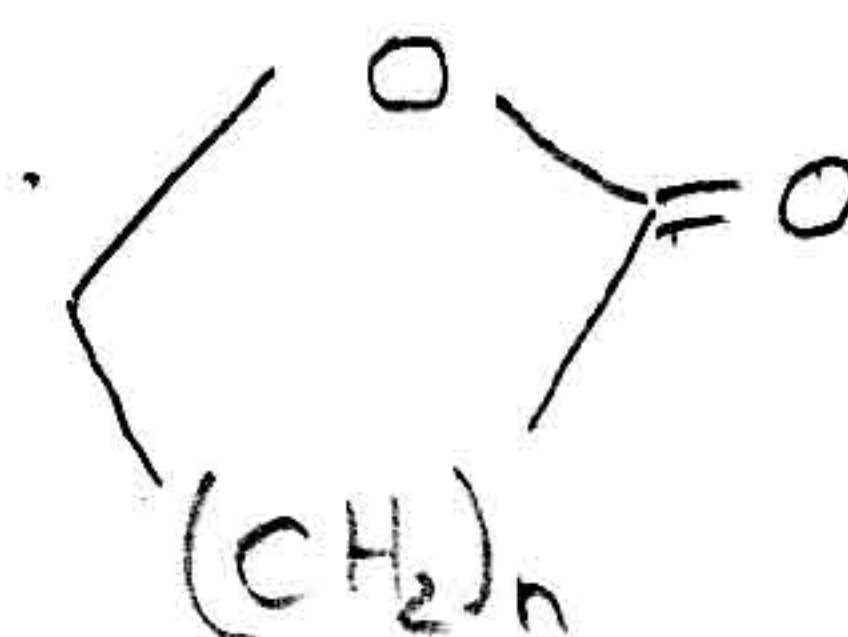
Pyran:



Furan:

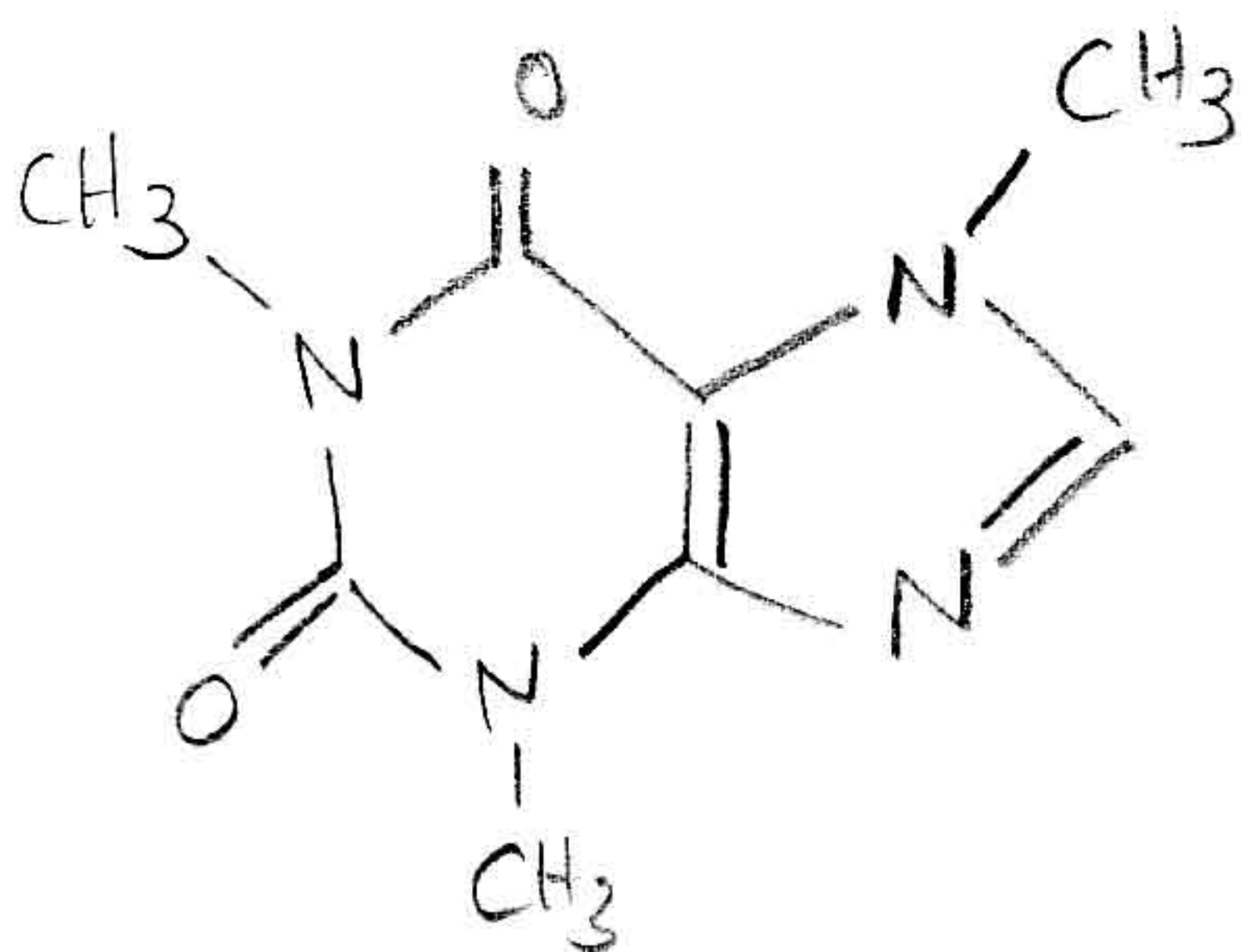


Lactone = cyclische Ester

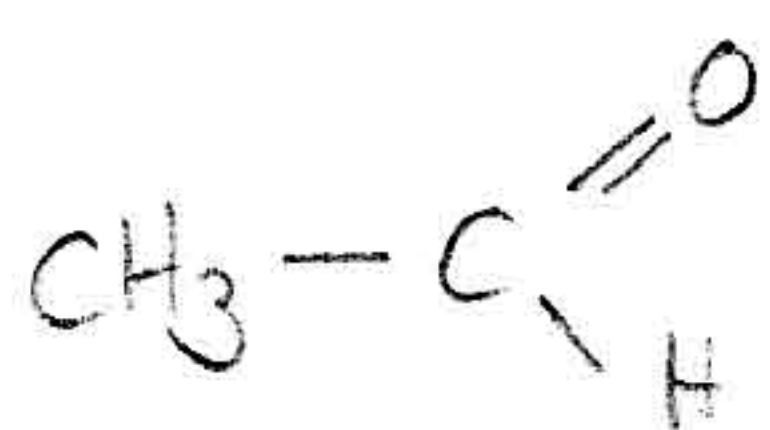


Lacton

Coffein:



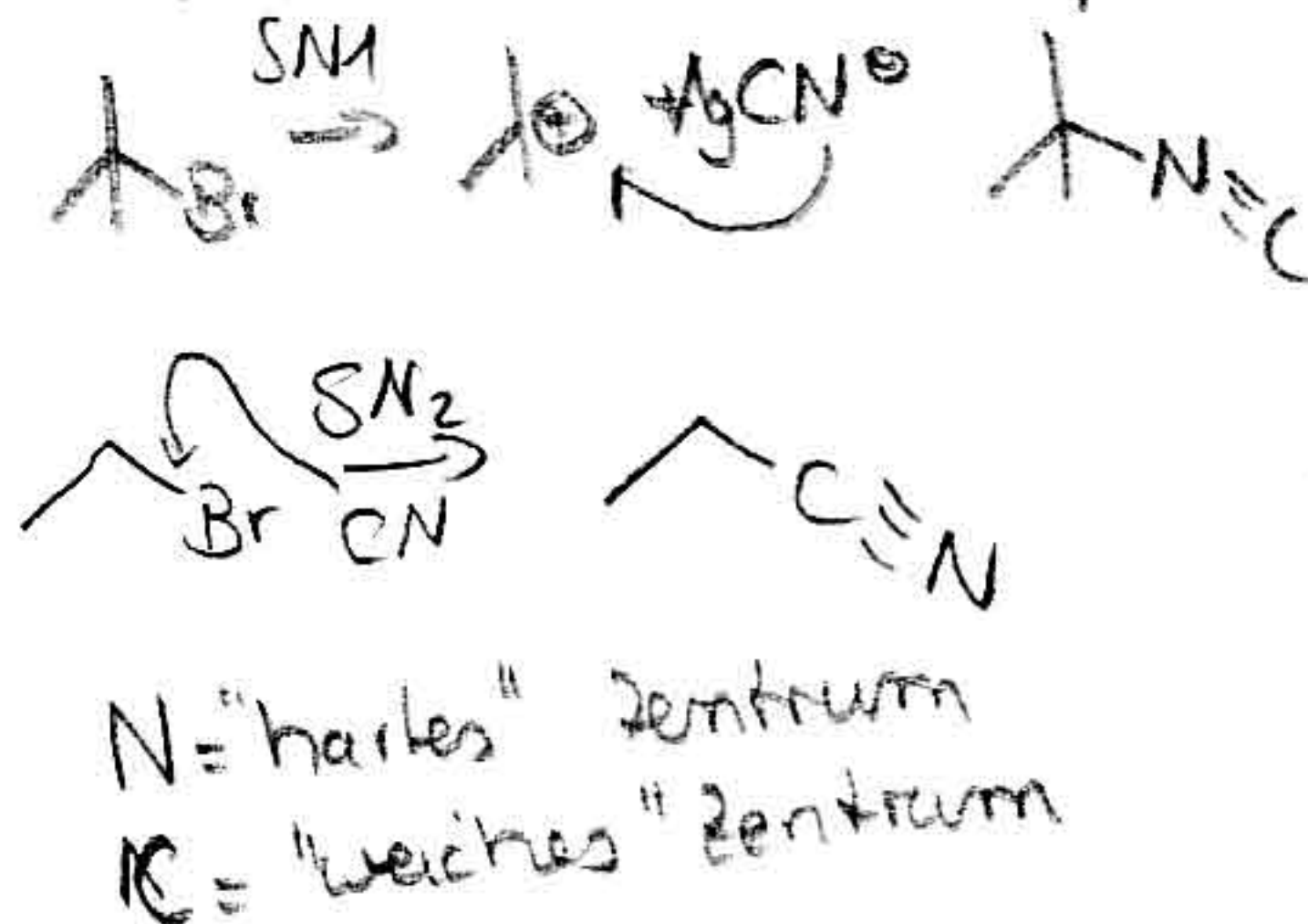
Acetaldehyd = Ethanal



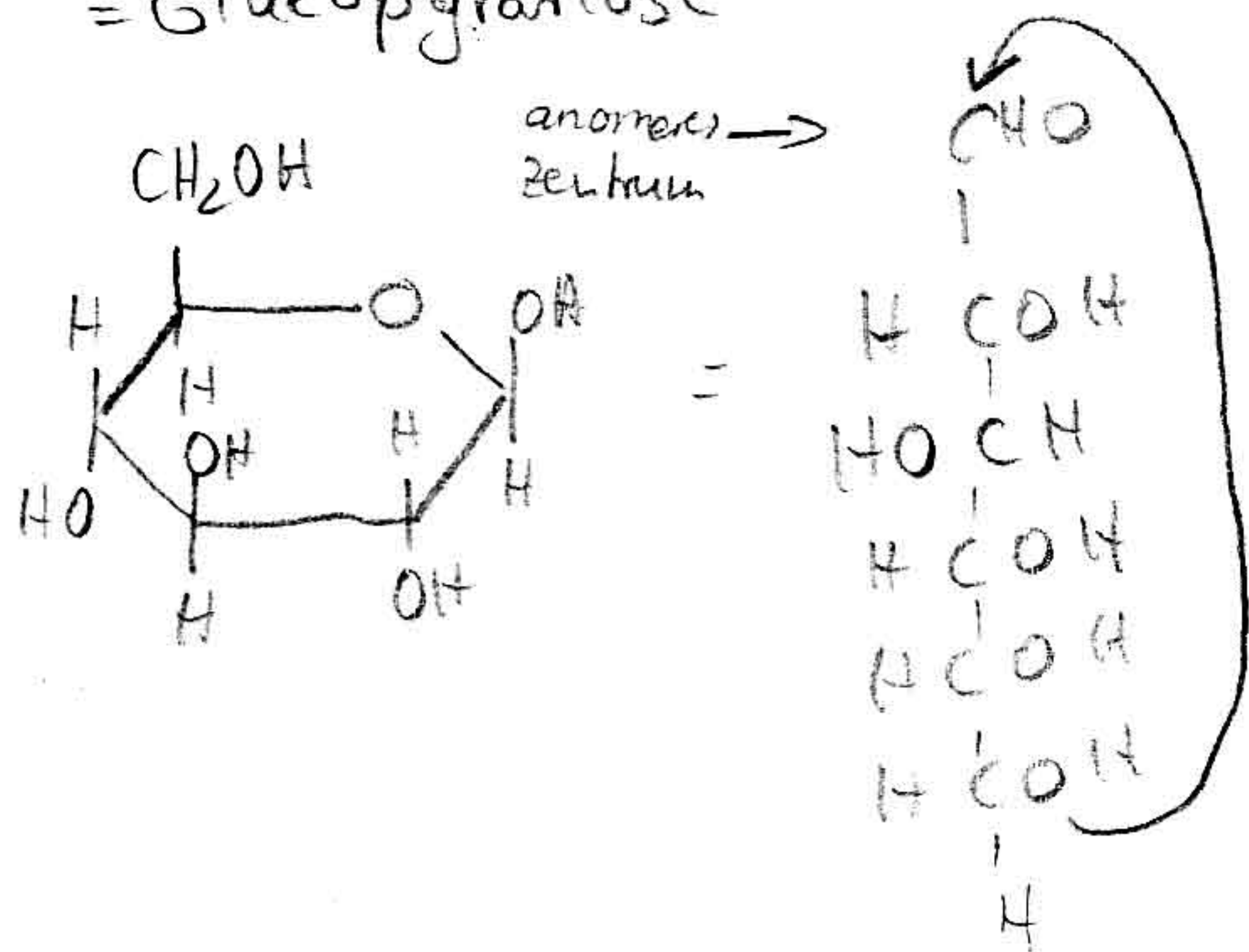
ambidente Nucleophile:

können auf mehrere Arten als Nucleophil reagieren.

Bsp: Cyanide
Nitrite
Enolate

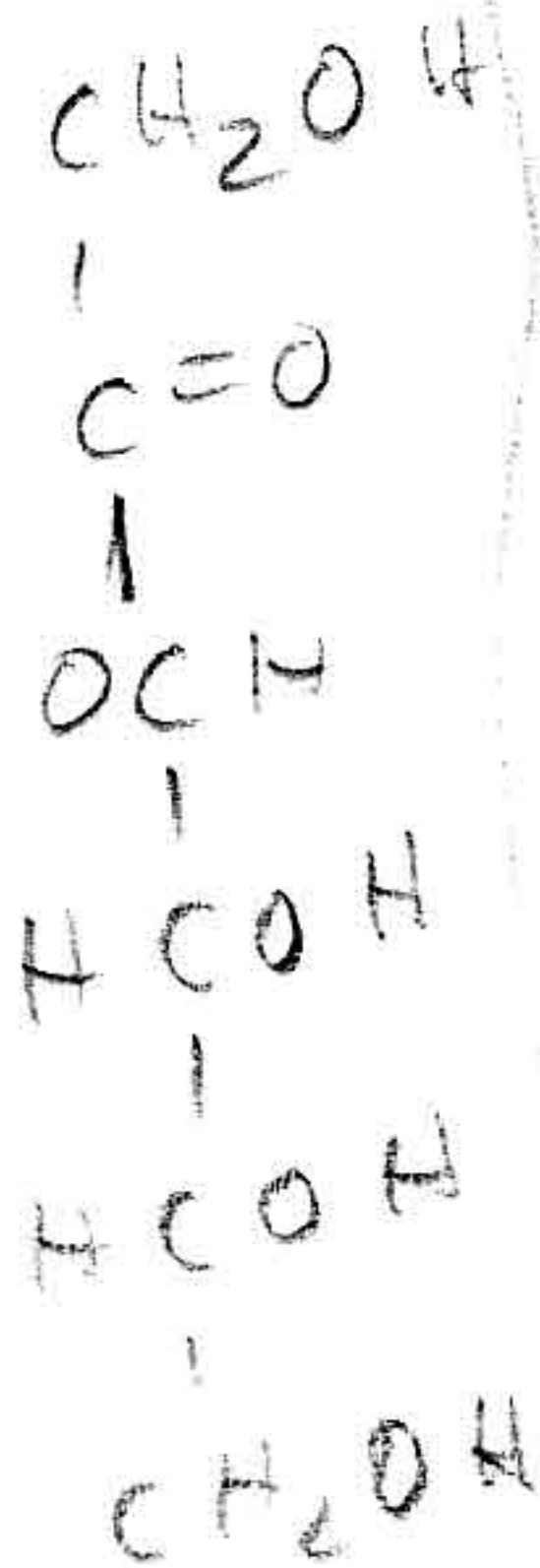
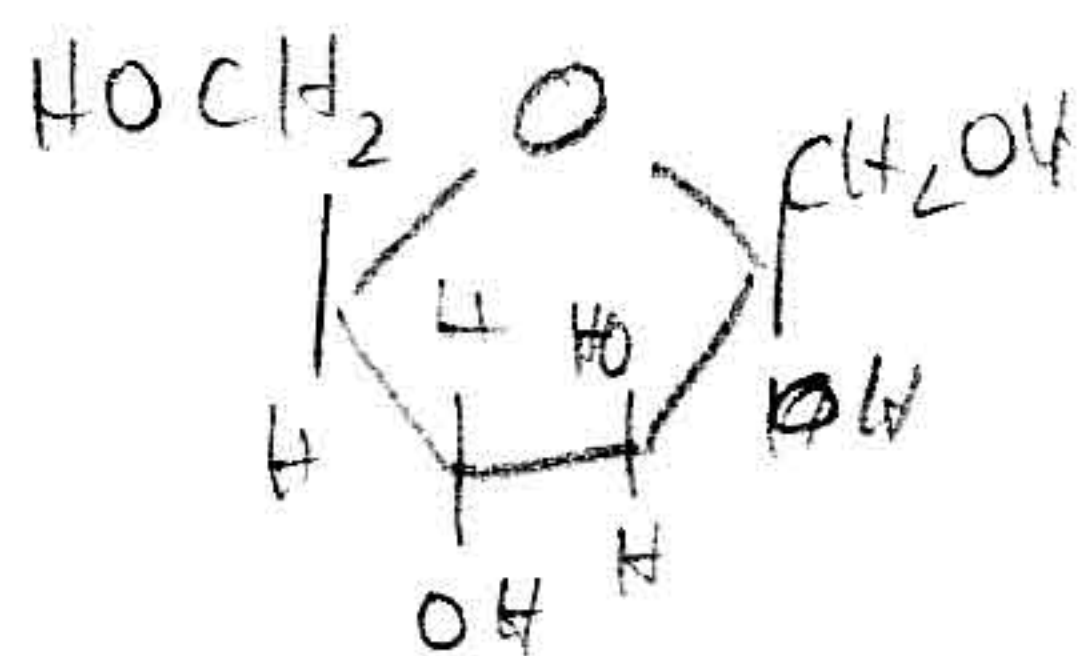


Glucose = Aldohexose
= Glucopyranose



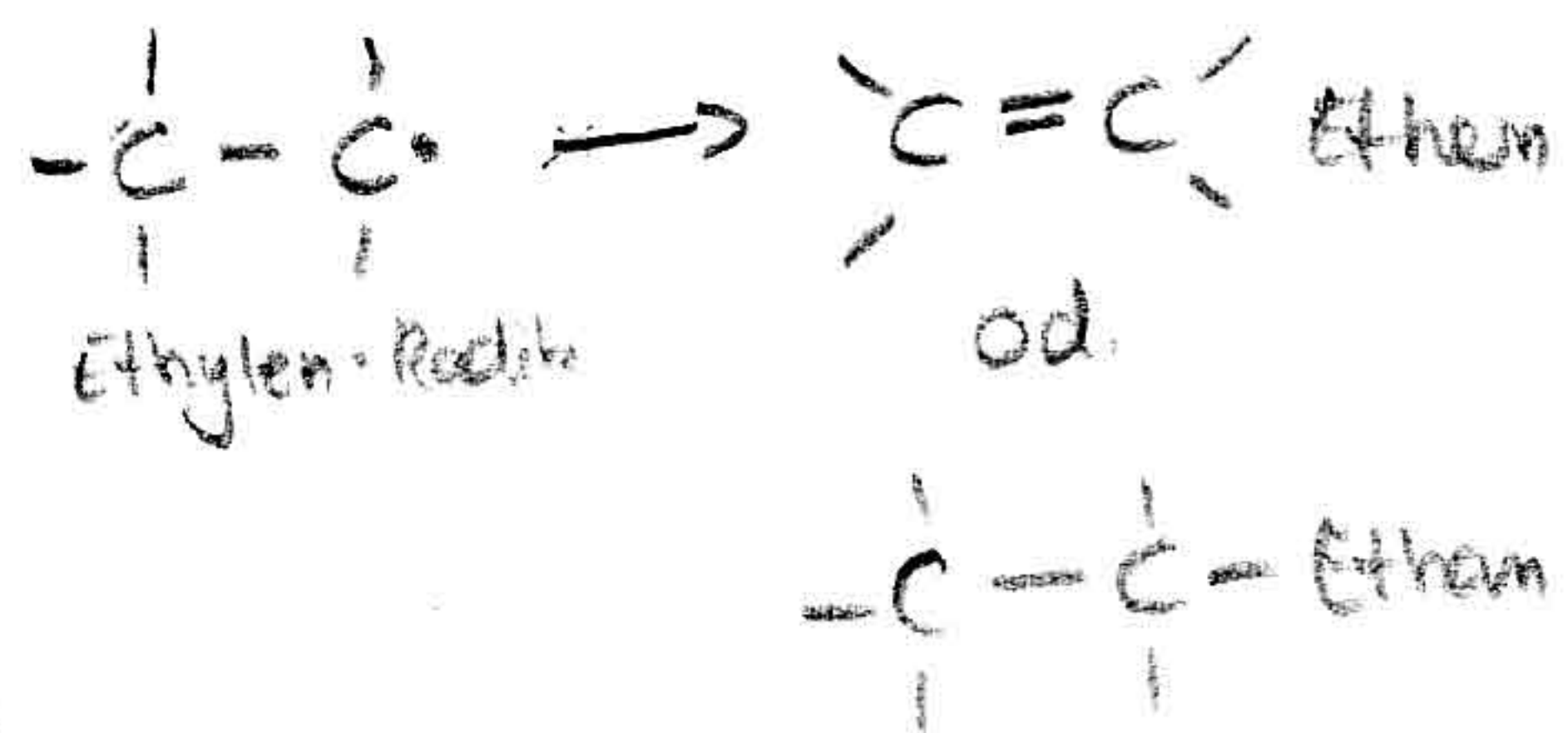
rechts auf Fischer
= unten auf Haworth

Fructose = Ketohexose
= Fructofuranose

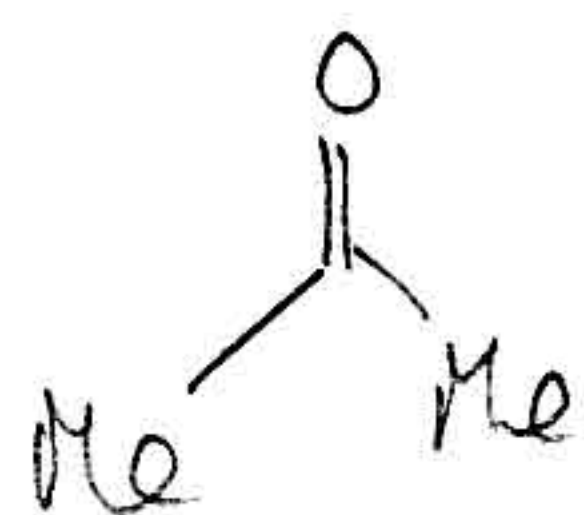


Disproportionierung:

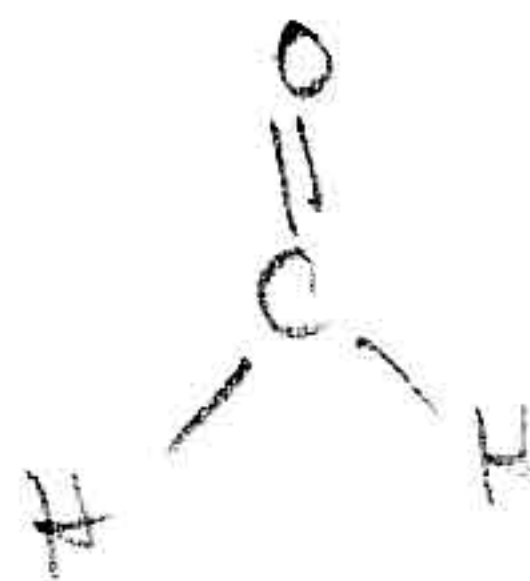
Eine Reaktion, bei der aus gleichen Reaktionspartnern durch Zerfall od. Umlagerung verschiedene Produkte entstehen.
Häufig bei Kohlenwasserstoff-Radikalen:



Aceton = Propanon:



Formaldehyd



Toluol = Methylbenzol



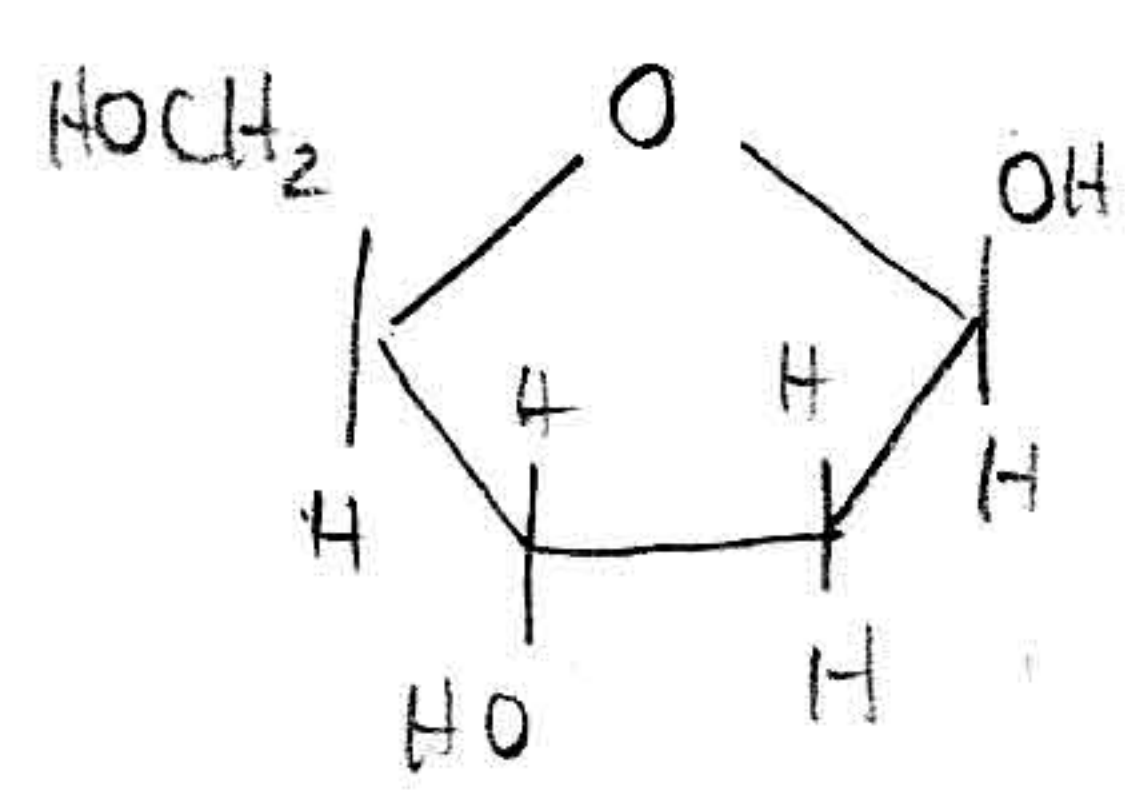
Terpene (bestehen aus Isoprenen)



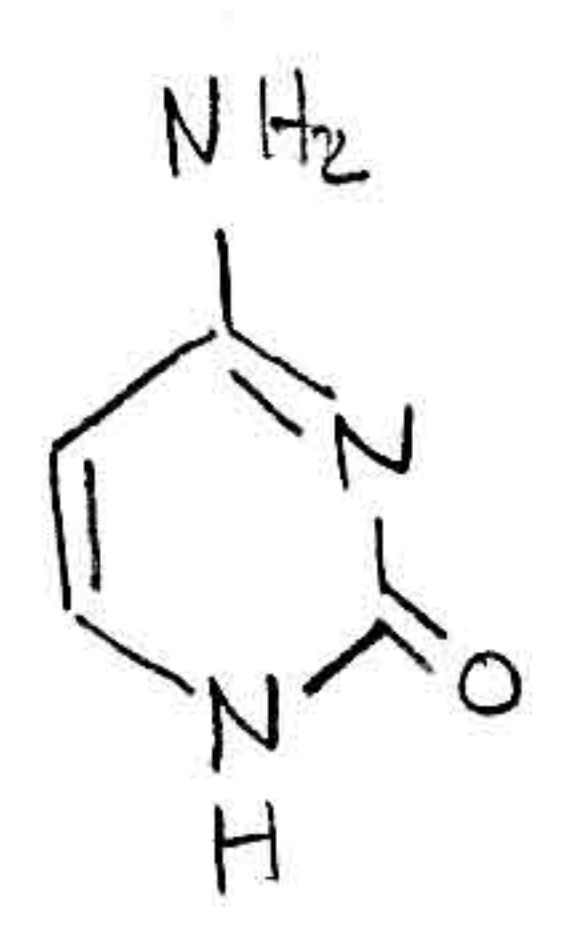
Nitril:
R-CN

Natriumamid:
NaNH₂

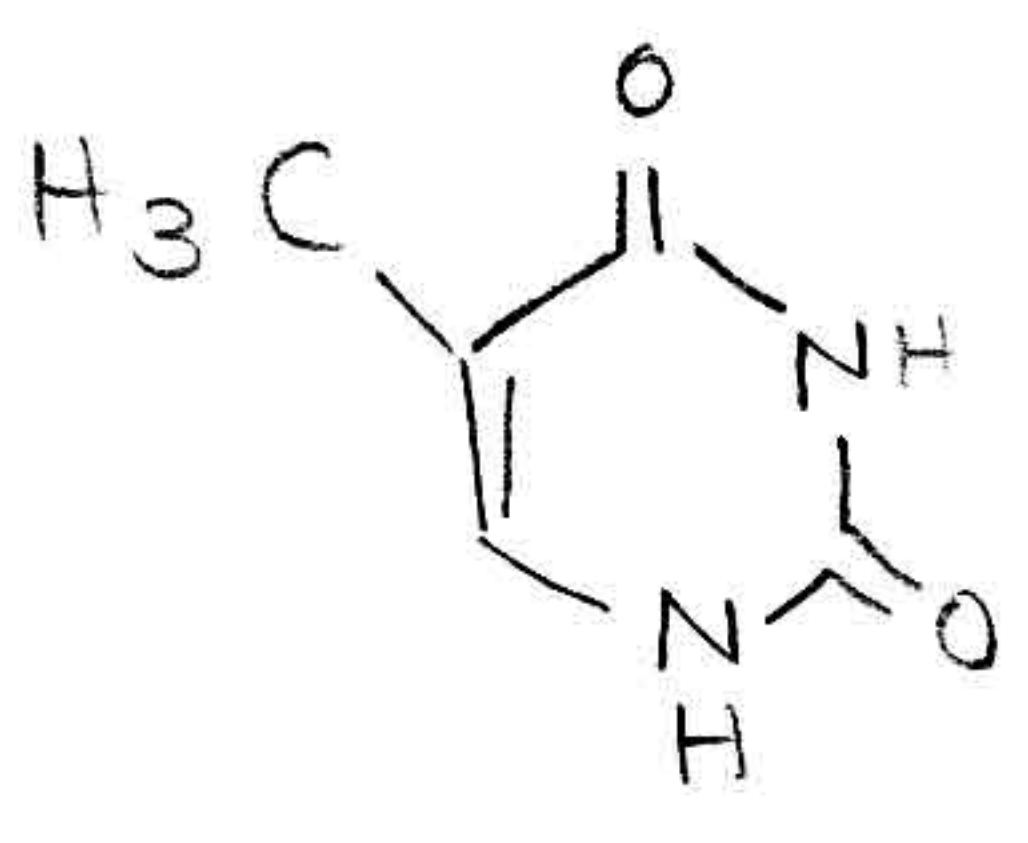
Nukleinsäuren + Anhang



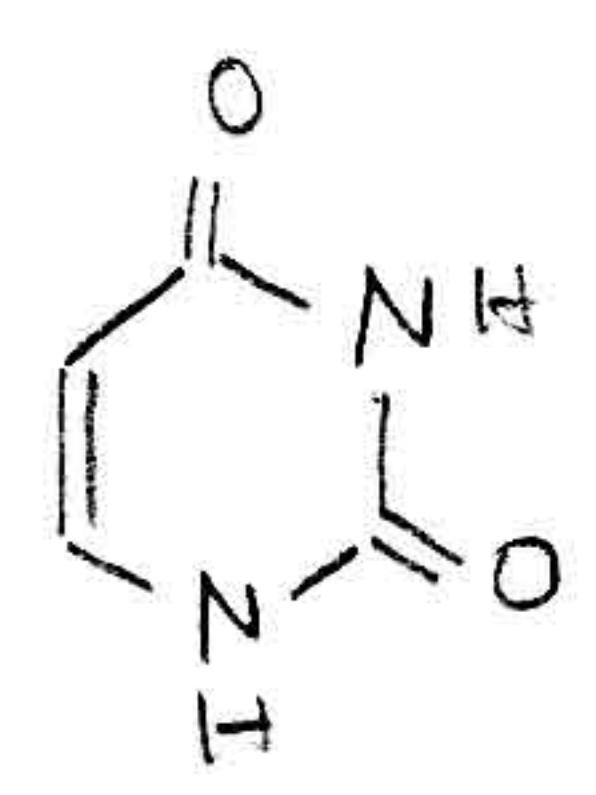
2-Desoxyribose



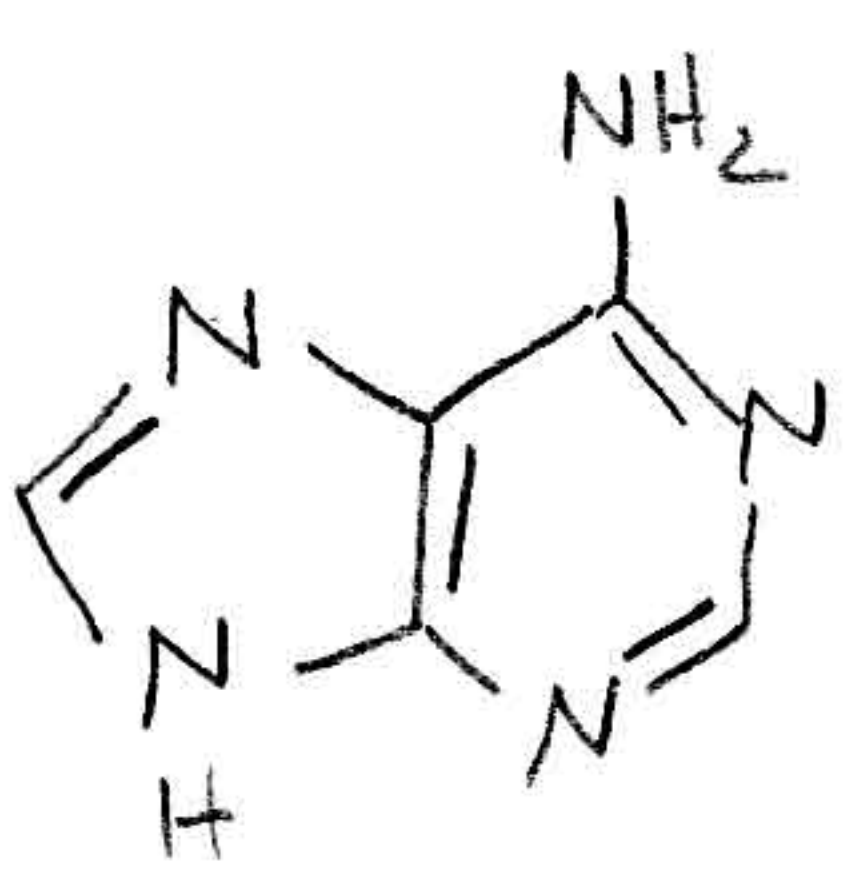
Cytosin



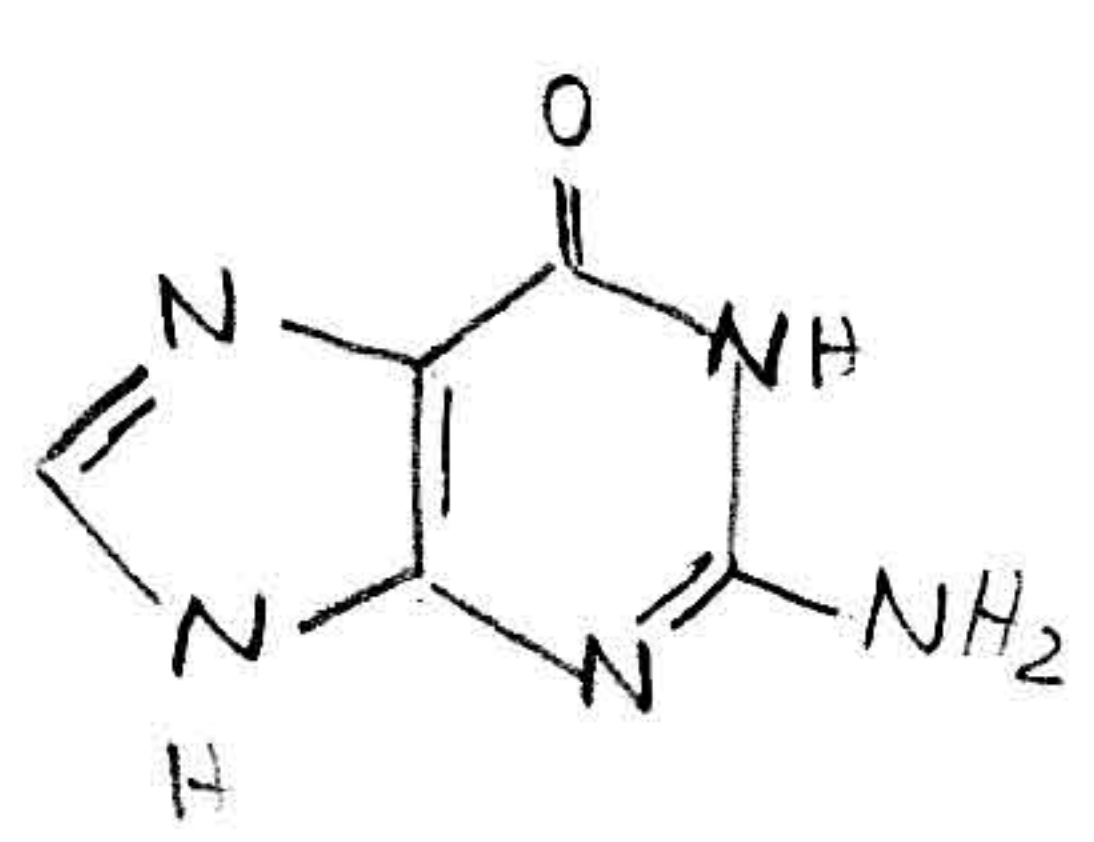
Thymin



Uracil



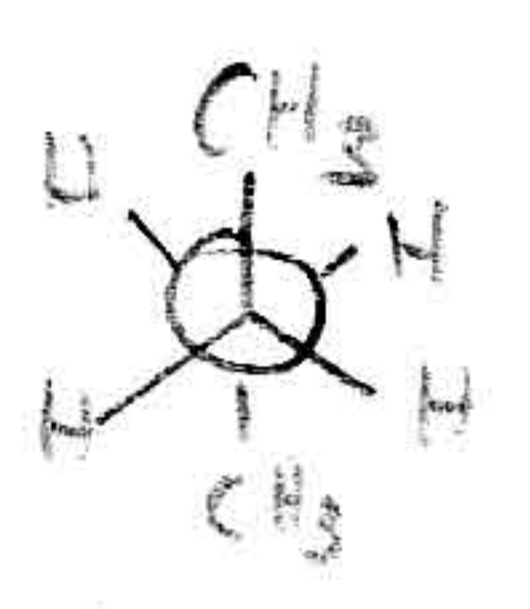
Adenin



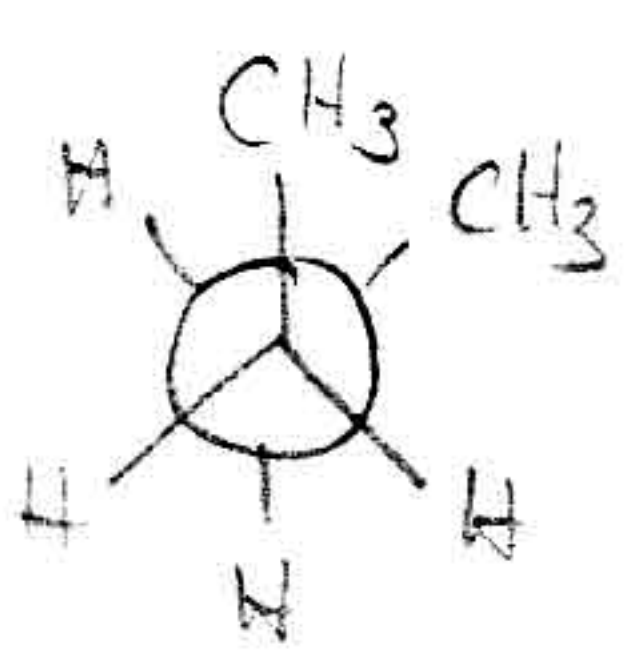
Guanin

Newman-Projektionen:

Butan



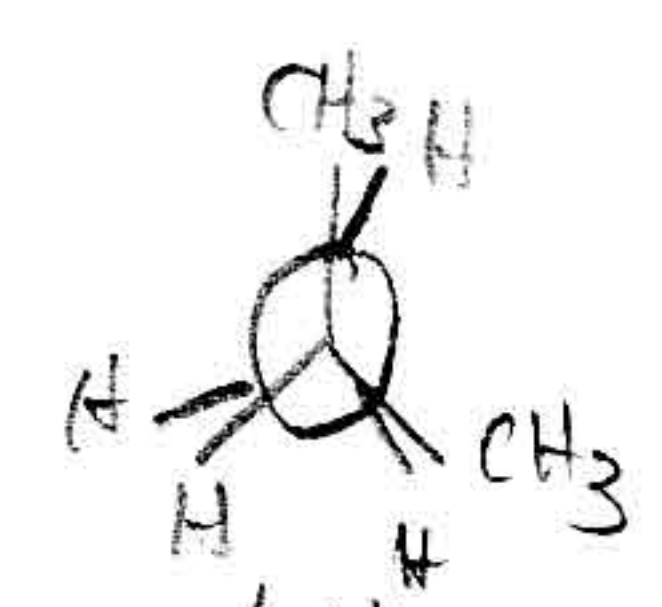
antiperiplanar



synclinal



synperiplanar

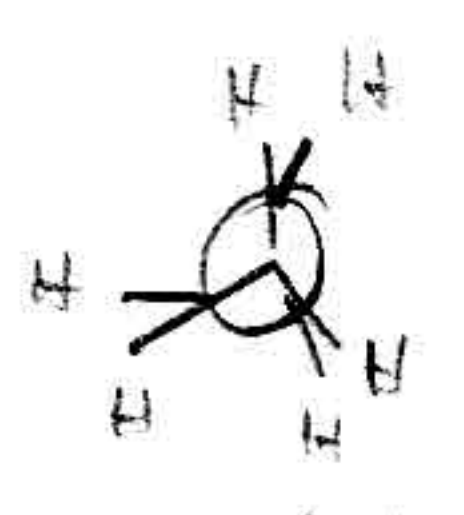


partiell eklipisch

Ethan



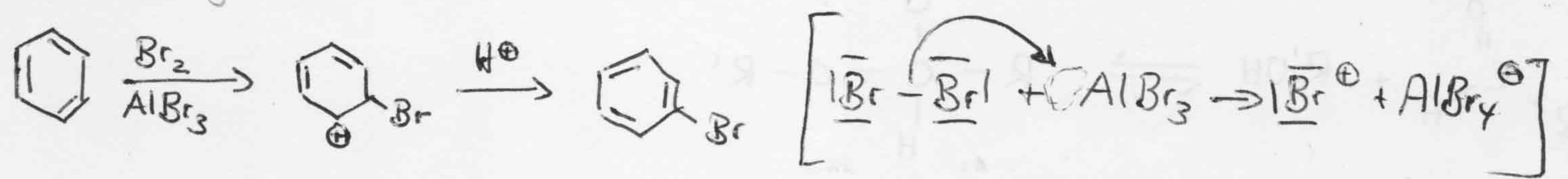
gestaffelt



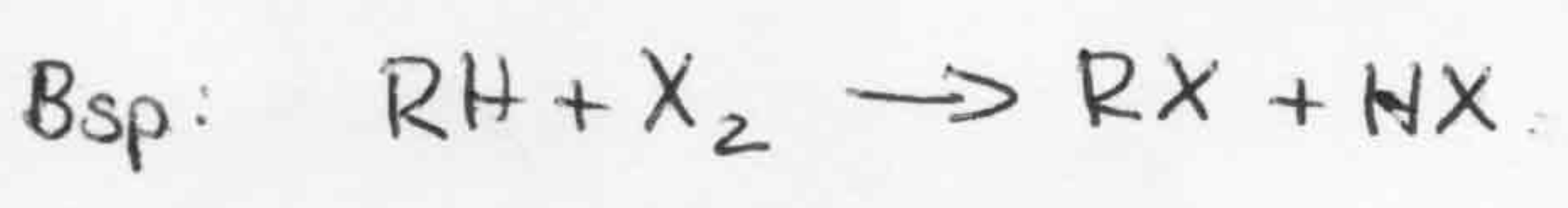
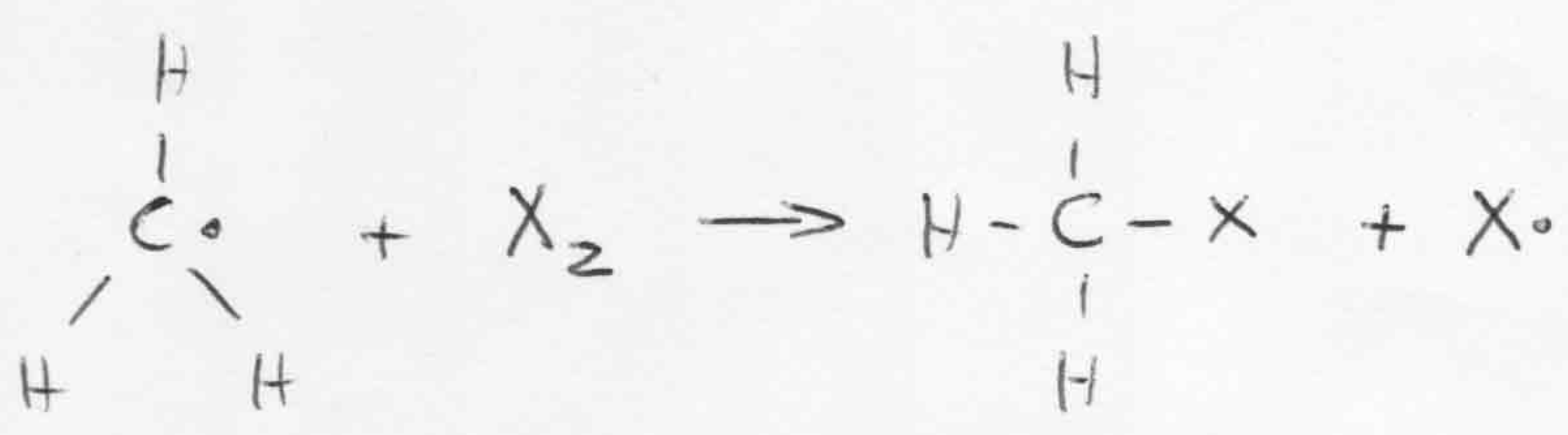
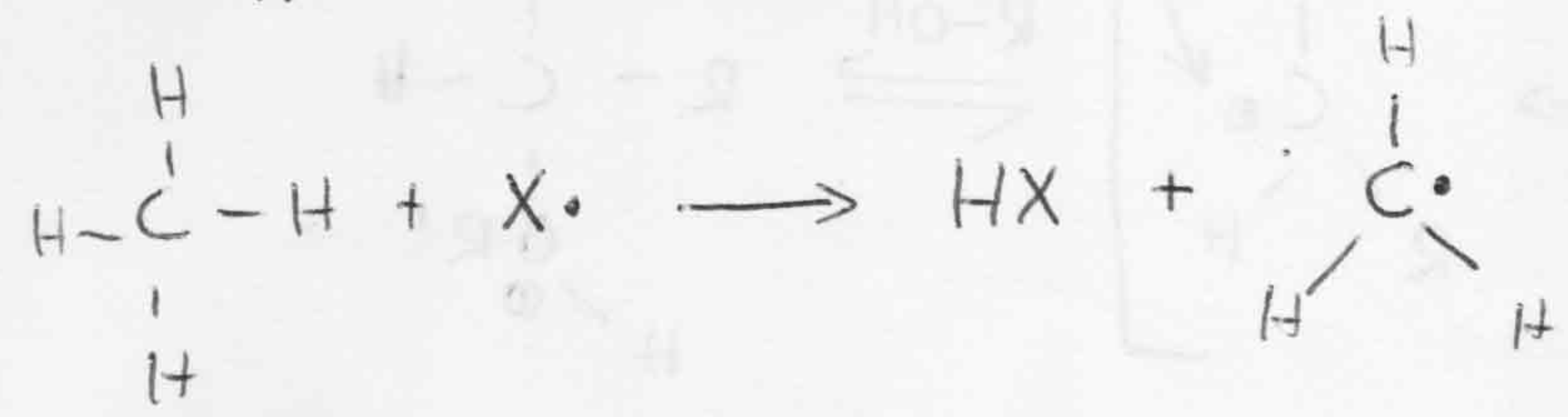
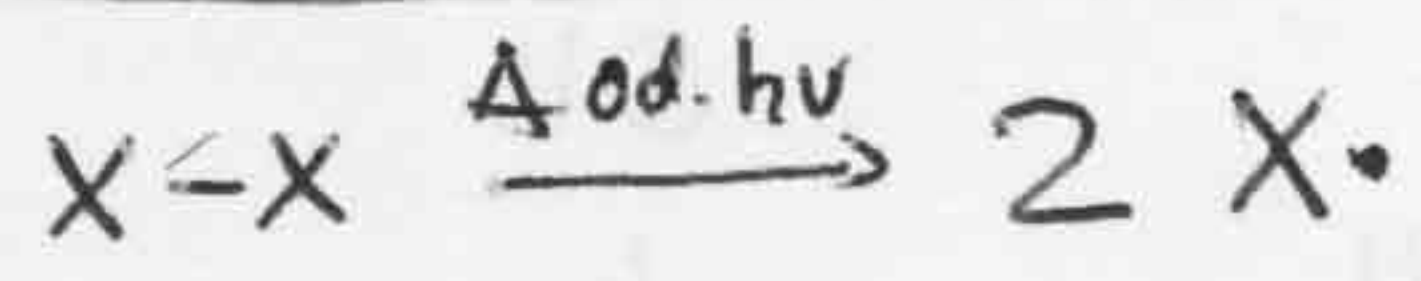
ekliphisch

radikalische Halogenierung (nicht Addition)

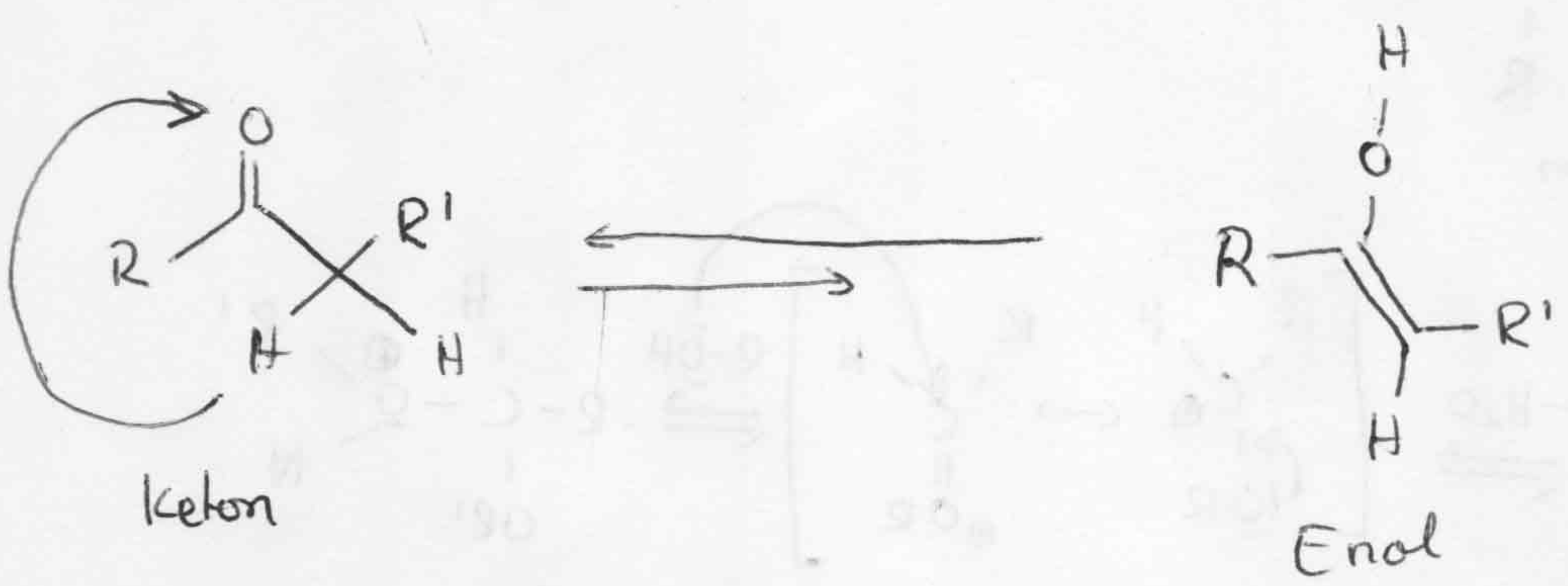
KKK-Regel



Radikalische Substitution:

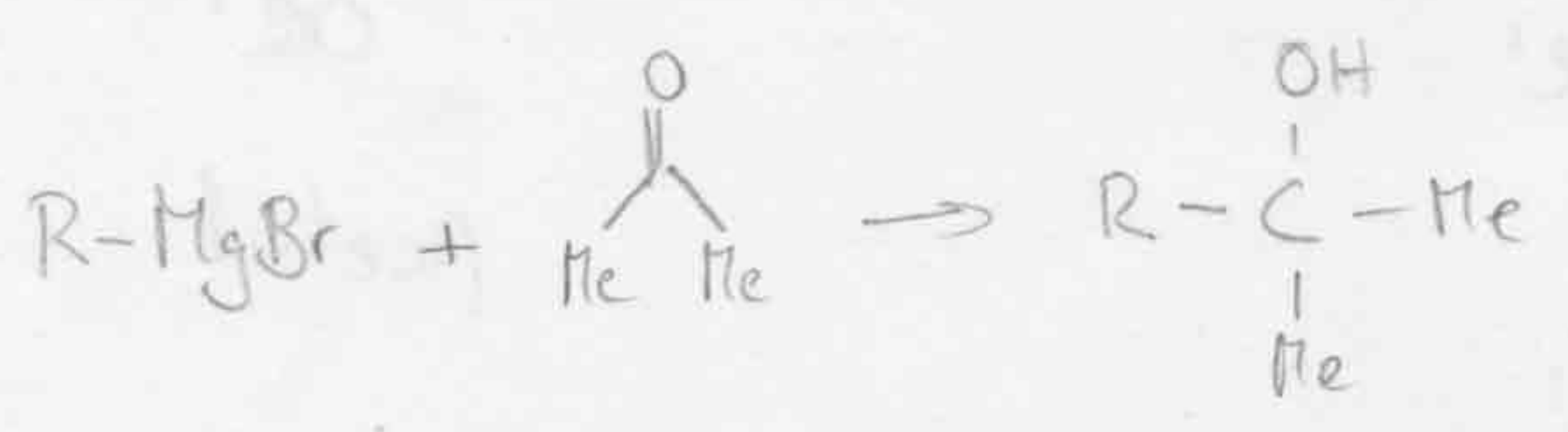
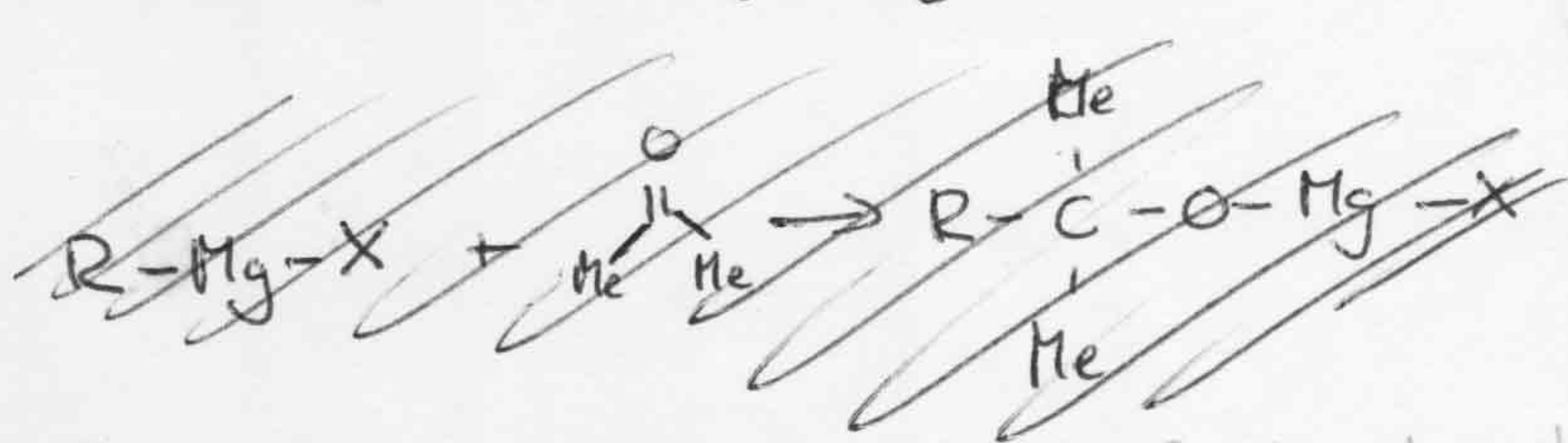


Keto-Enol-Tautomerie:



Grignard-Reagenzien / Reaktionen (Addition)

Grignard-Reagenzien: $\text{R}-\text{Mg}-\text{X}$. Ein neg. geladenes C-Atom befindet sich immer im Rest.
 Bei Reaktionen mit Carbonylverbindungen findet eine Additionsreaktion mit Knüpfung einer C-C-Bindung statt: Grig-Reagenzien sind stark nukleophil

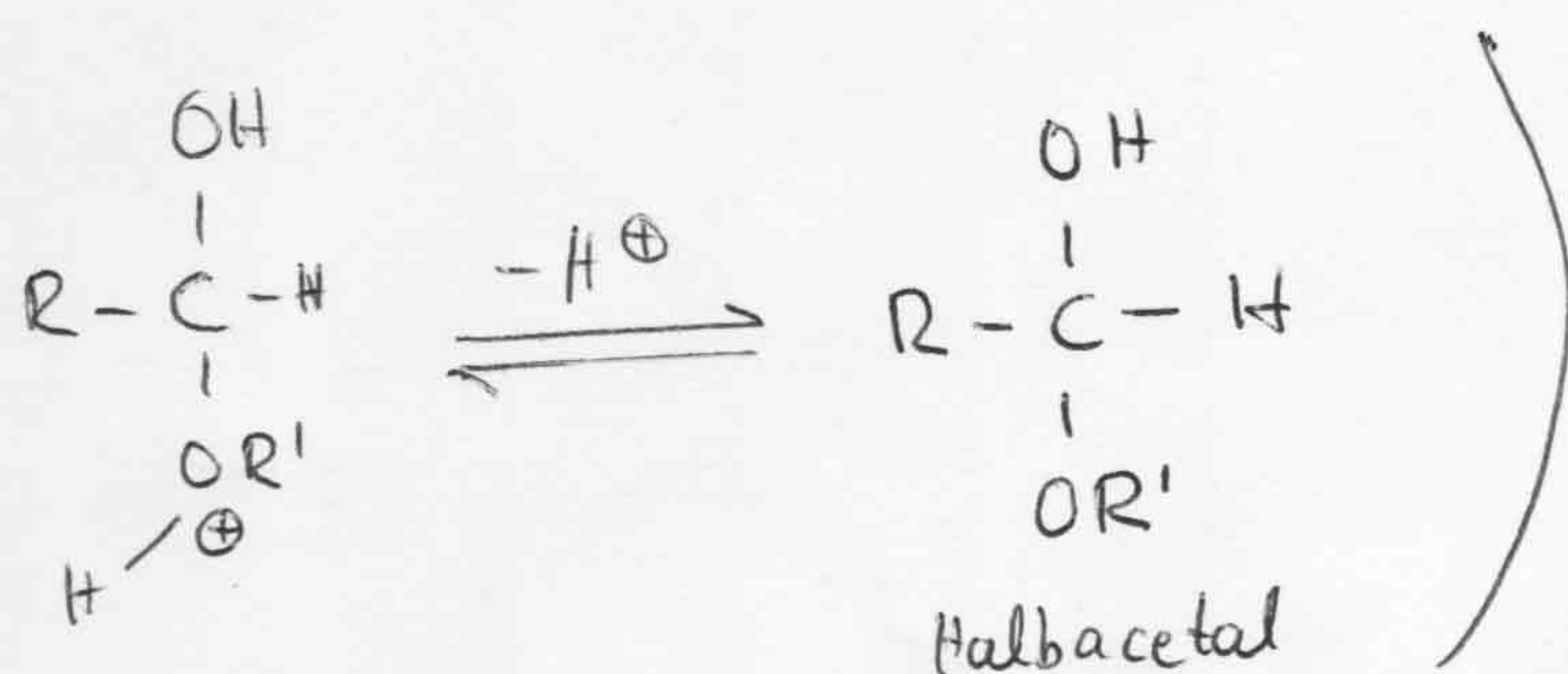
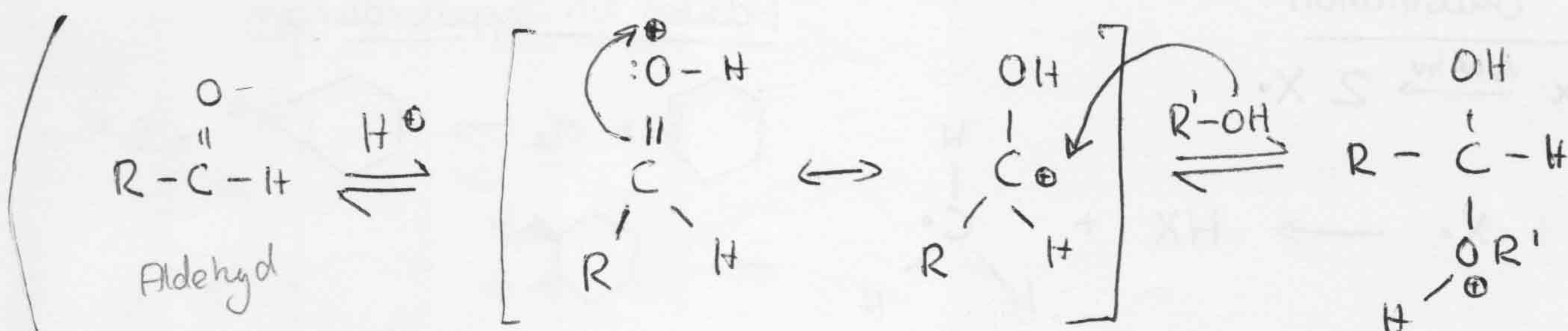
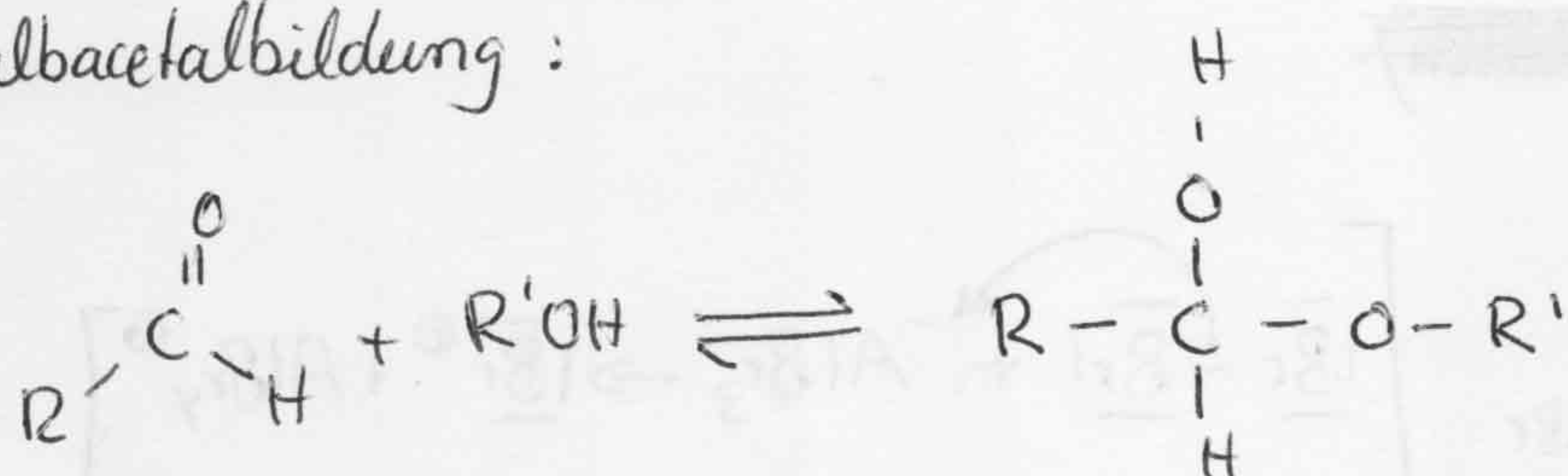


Grig-Reagenzien können nur an ein C mit doppelt gebundenem O gebunden werden, dabei wird das $=\text{O}$ zu einem $-\text{OH}$.

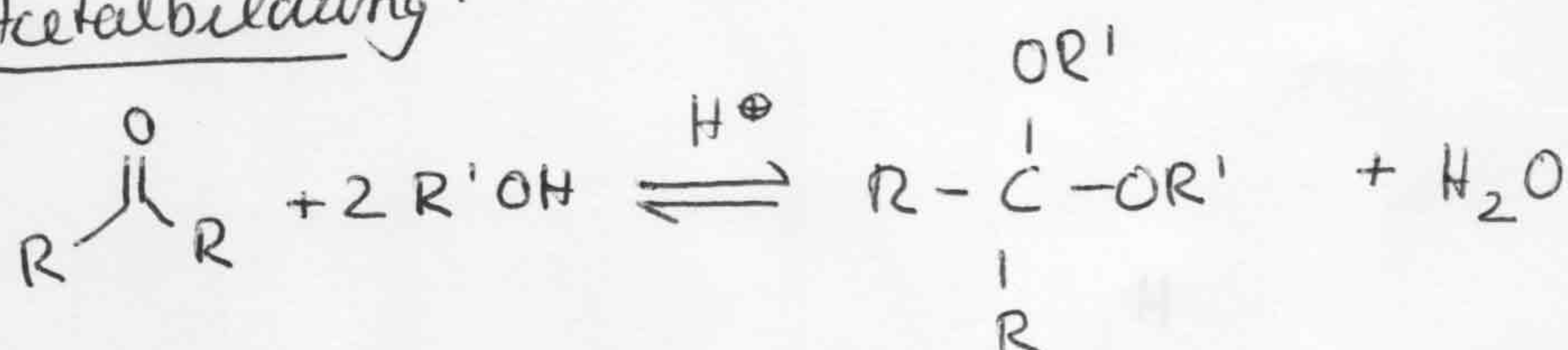
Bei der Grignard-Reaktion wird aus einem elektrophilen Zentrum ein nukleophiles $\rightarrow$ Umpolung



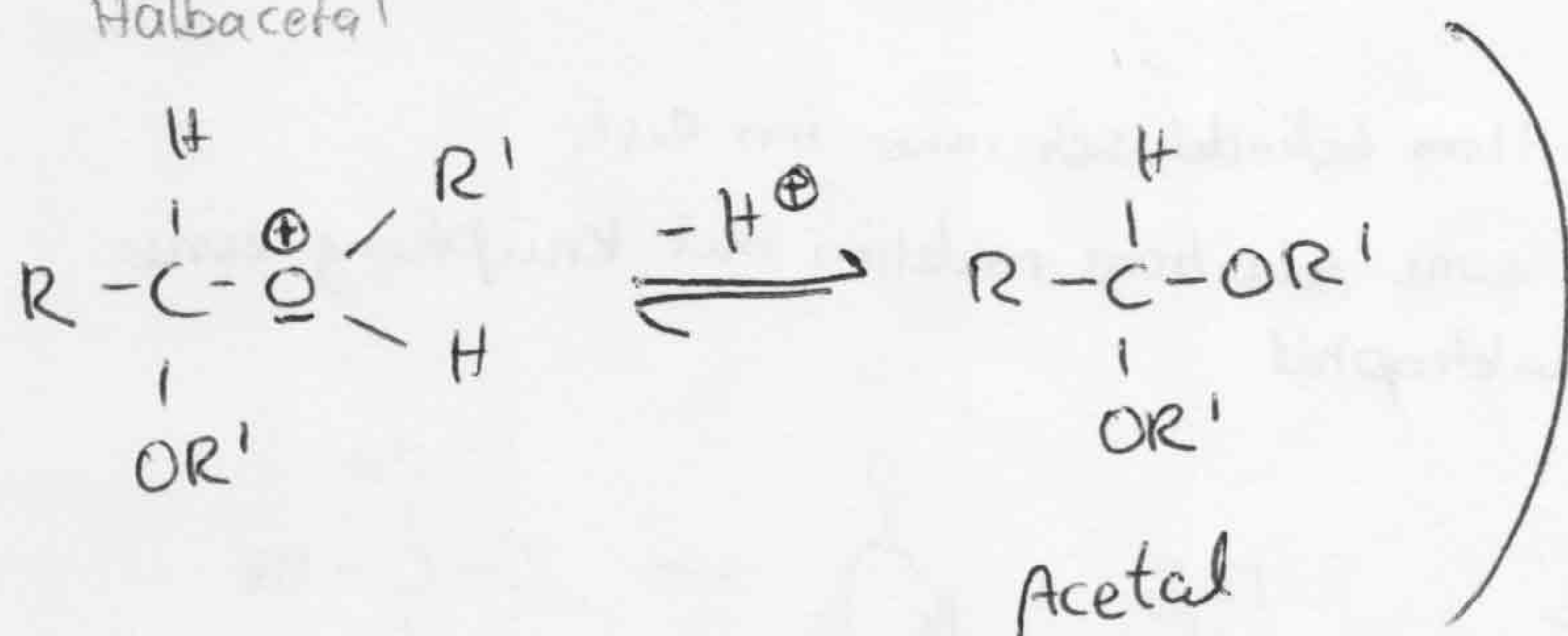
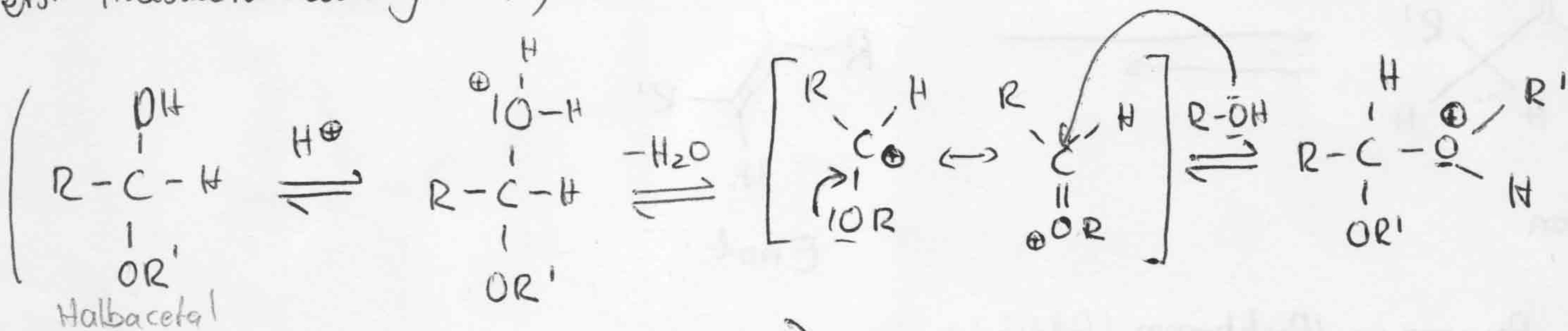
Halbacetalbildung:



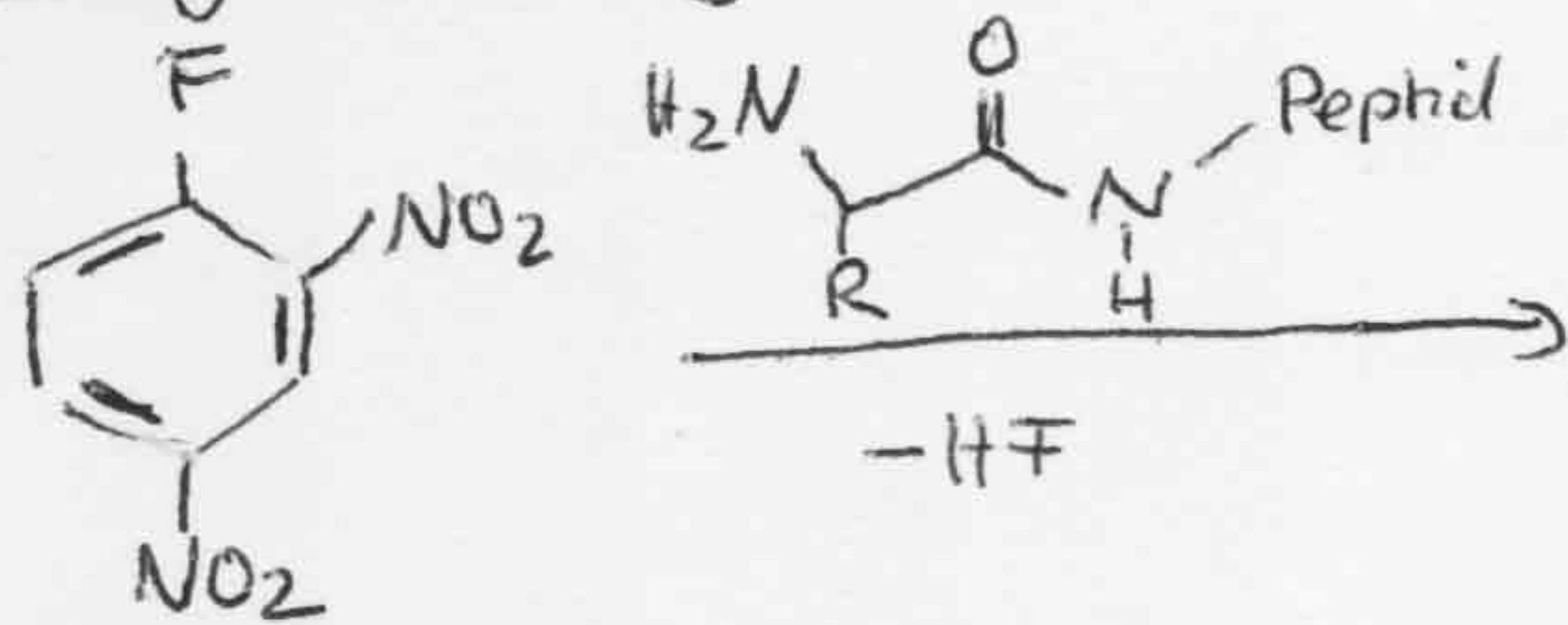
Acetalbildung:



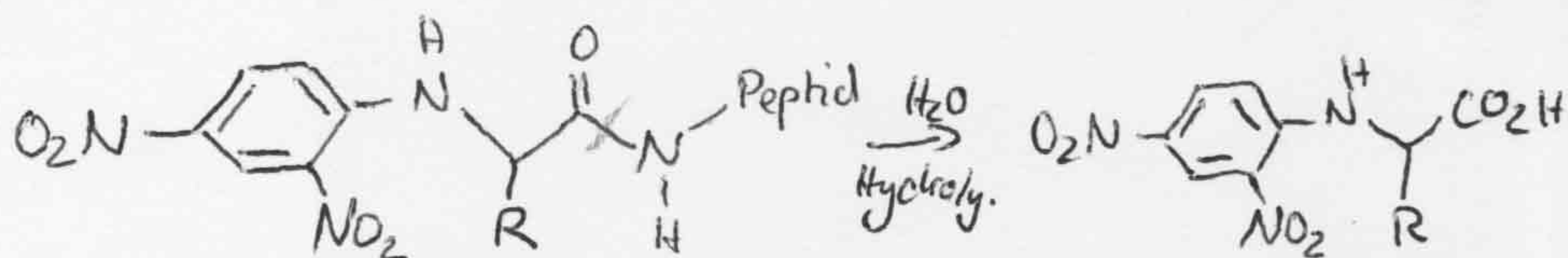
erst Halbacetalbildung (s.o.), dann:



Sanger's Reagent:

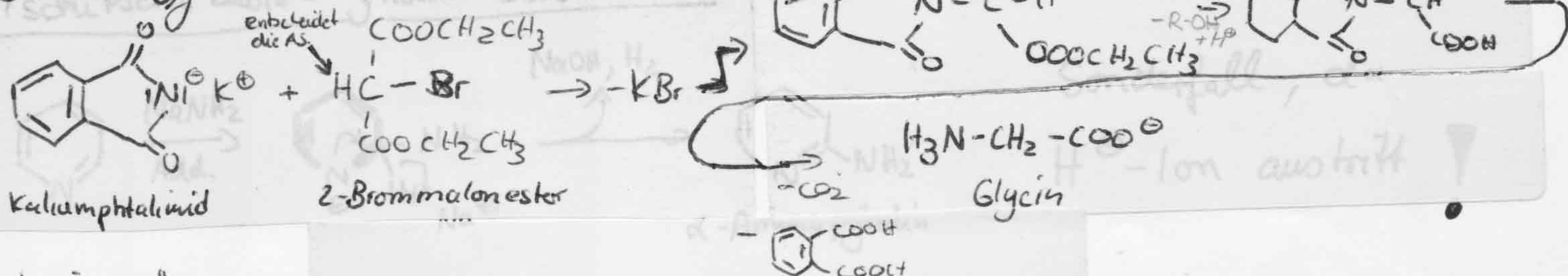


Sanger's Reagent



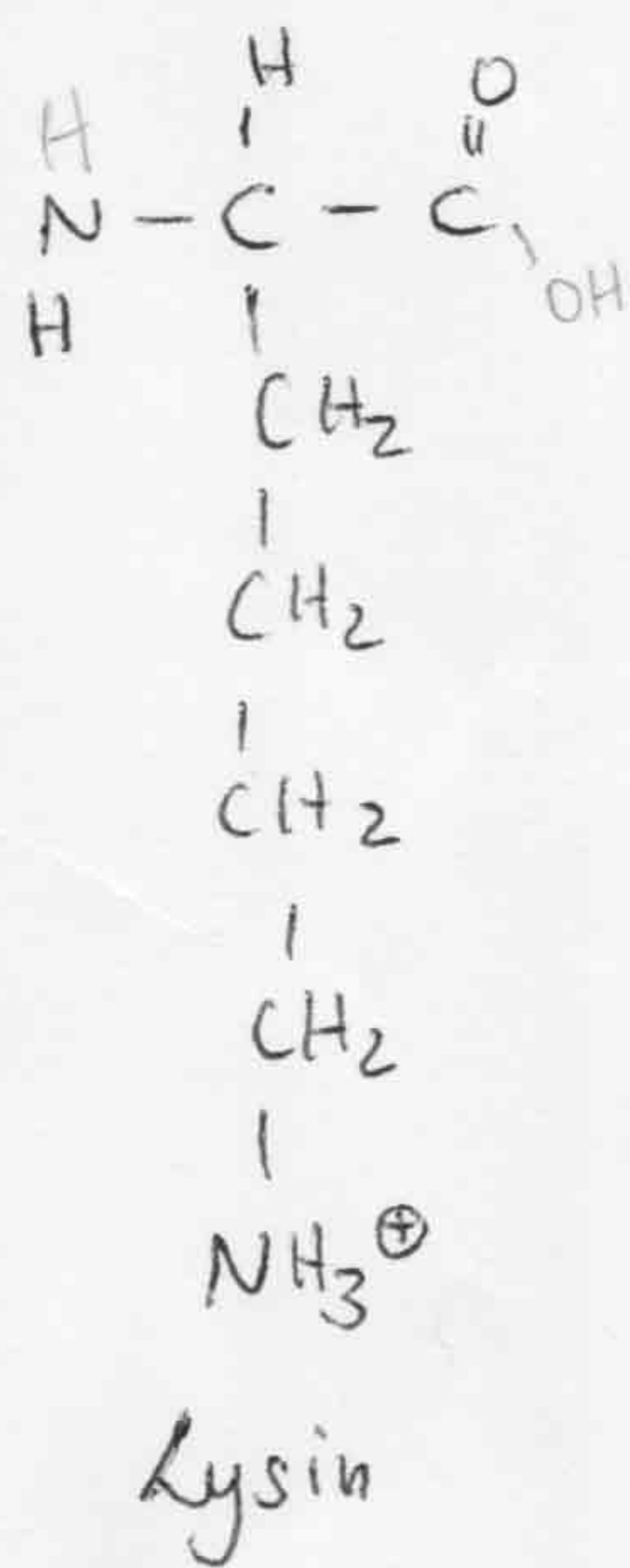
markierte NH_2 -terminale AS

Gabriel-Synthese von Aminosäuren:

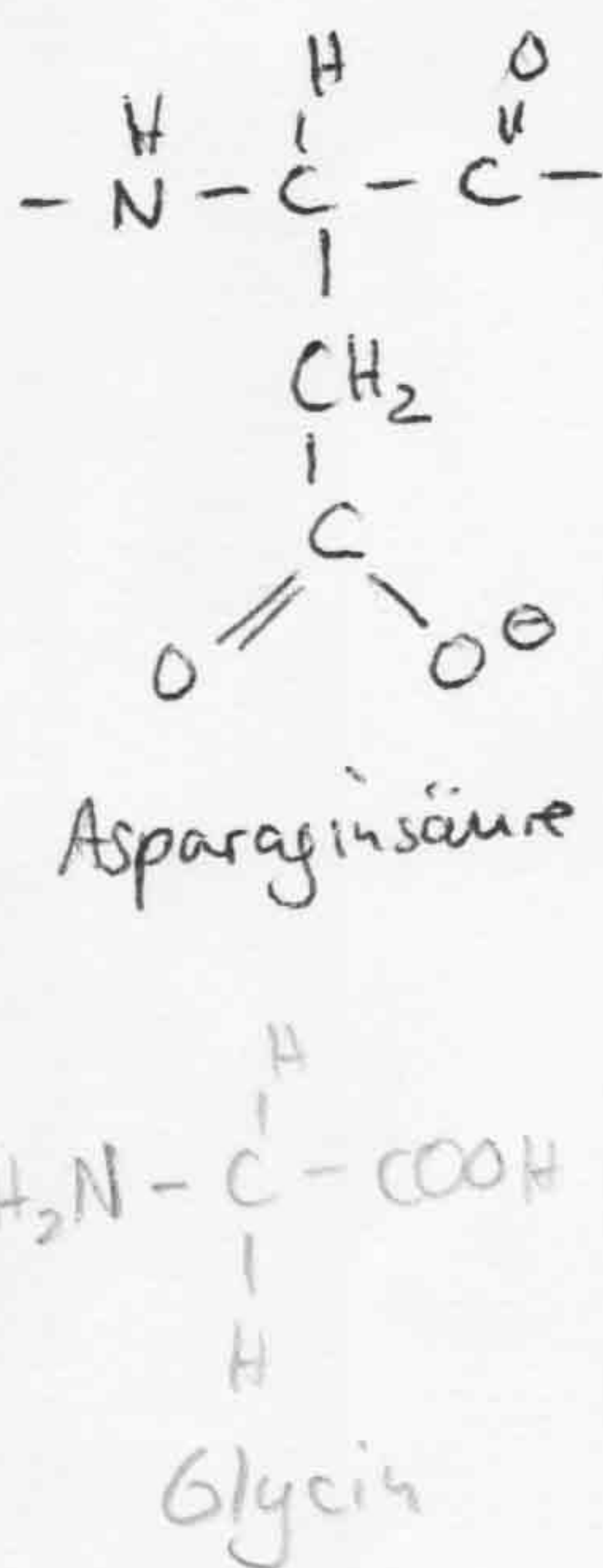


Aminosäuren:

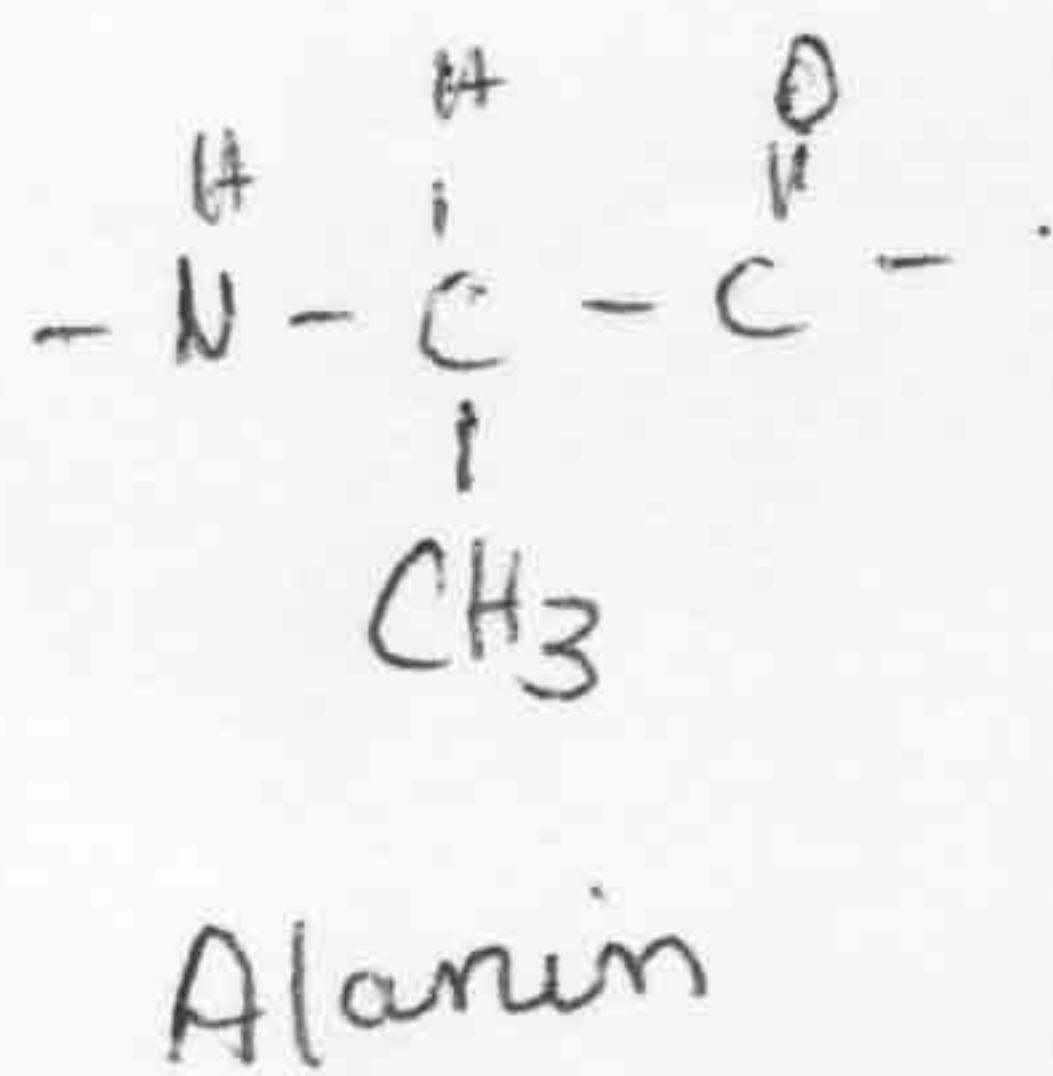
Basische AS:



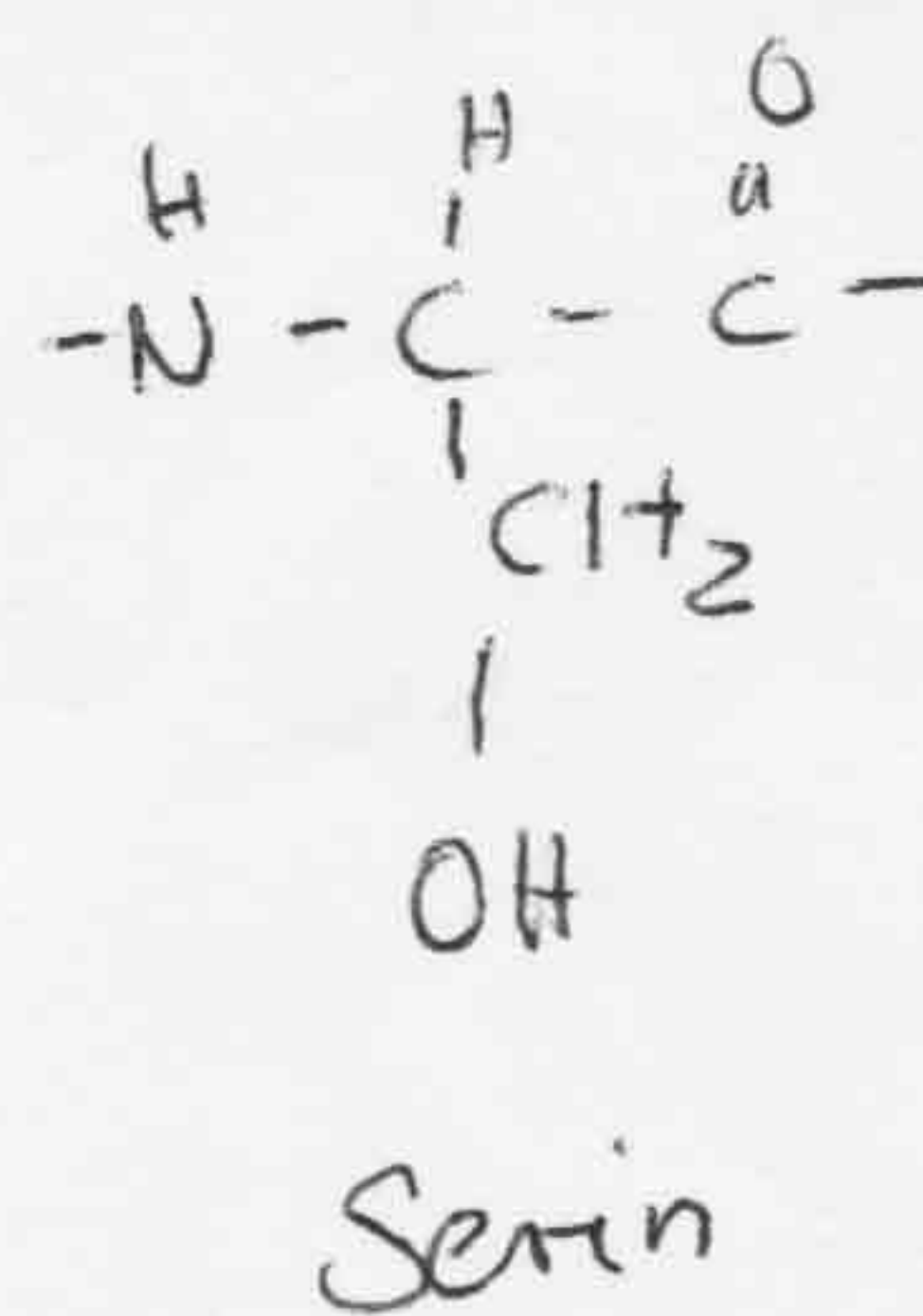
Saure AS:



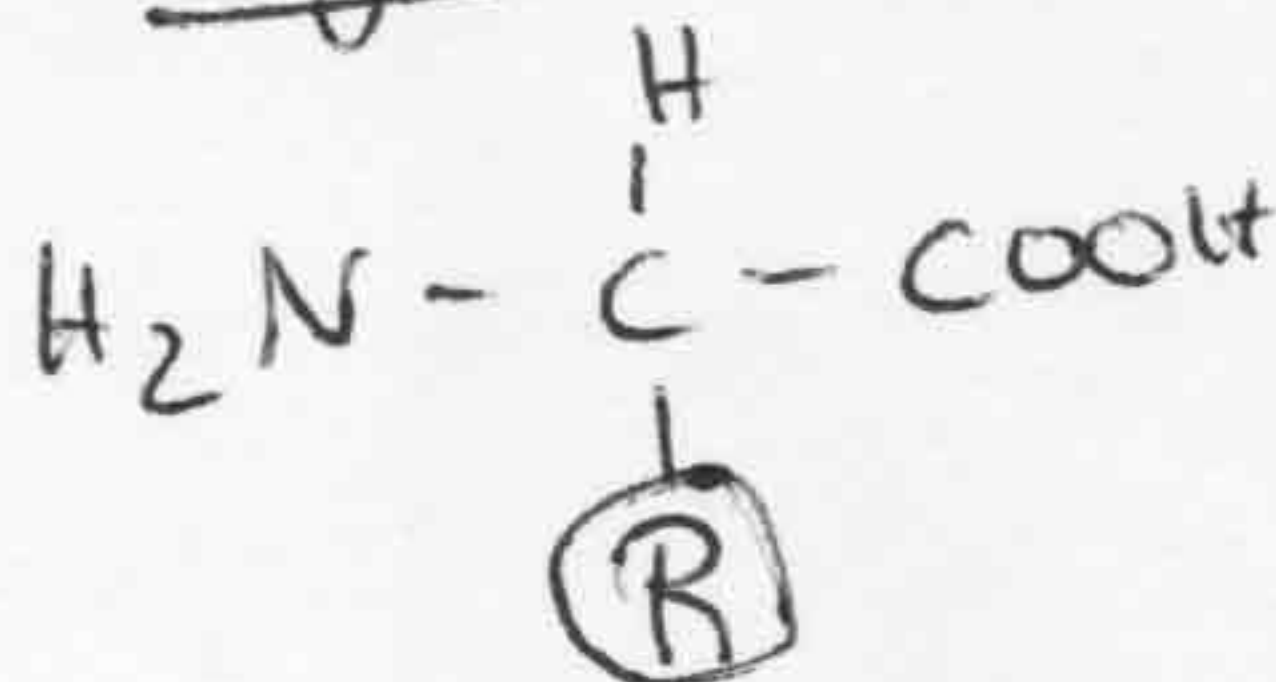
Unpolare AS:



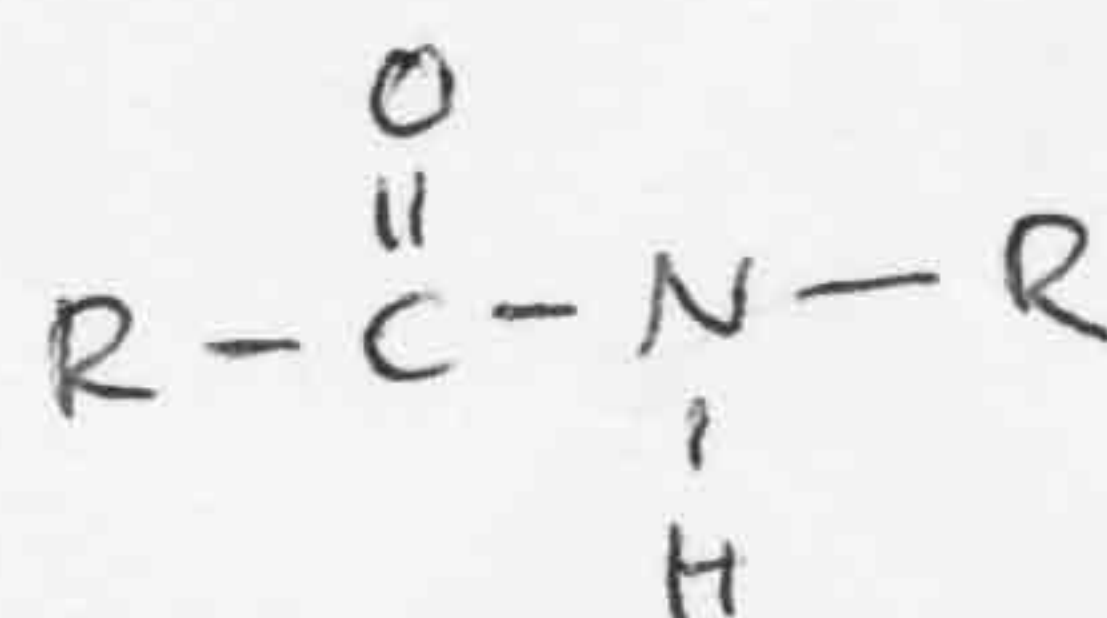
Ungeladene polare AS:



Allgemeine AS:



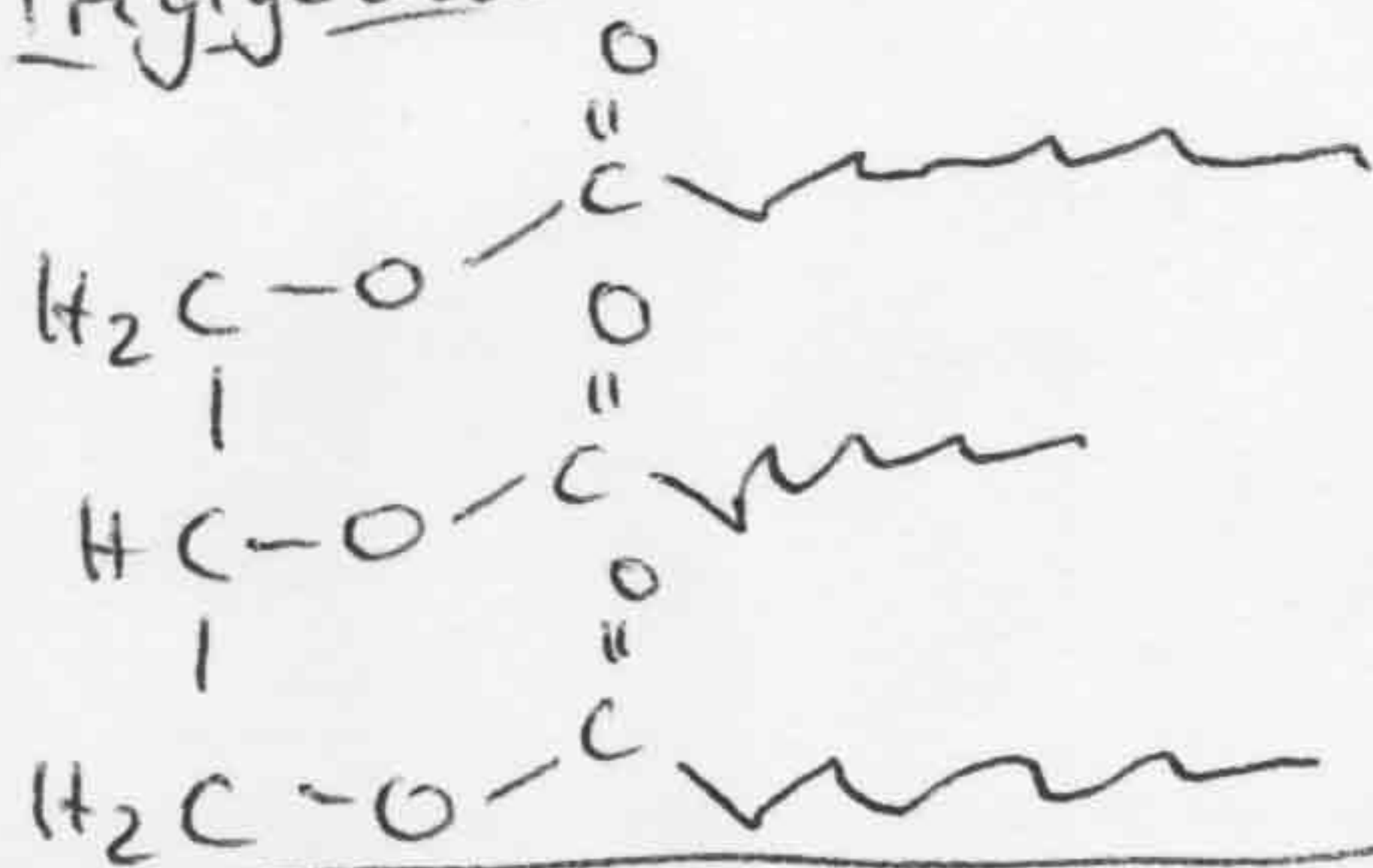
Peptidbindung:



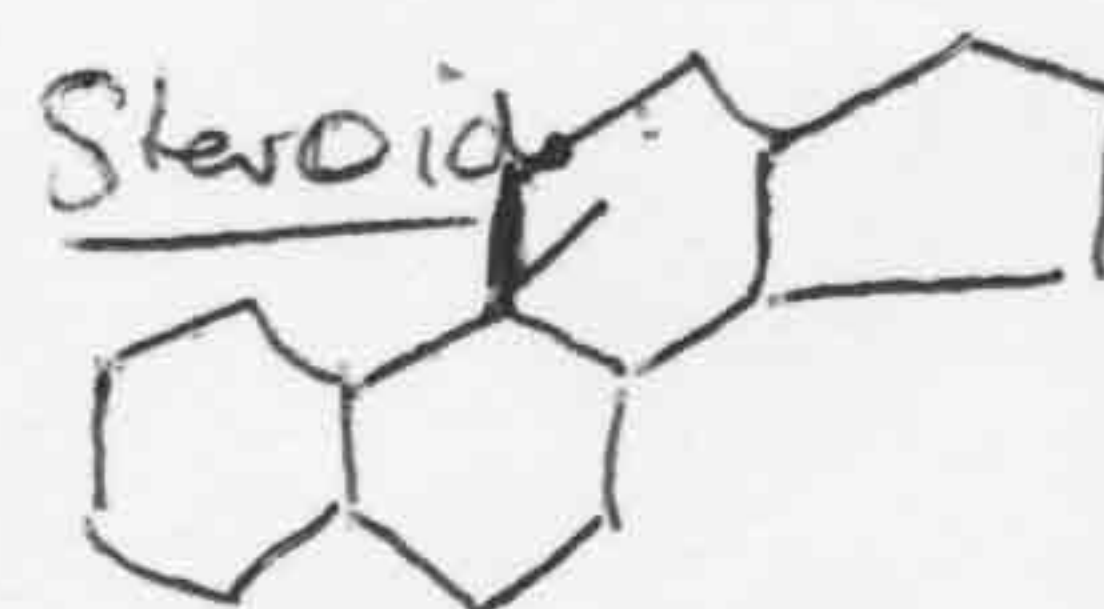
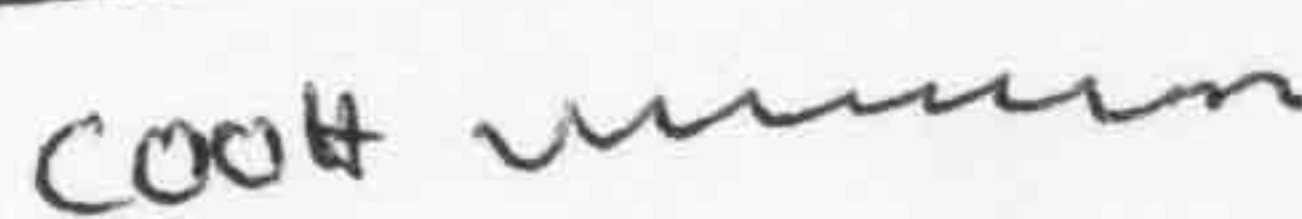
planar, starr.
keine Rotation

Fette:

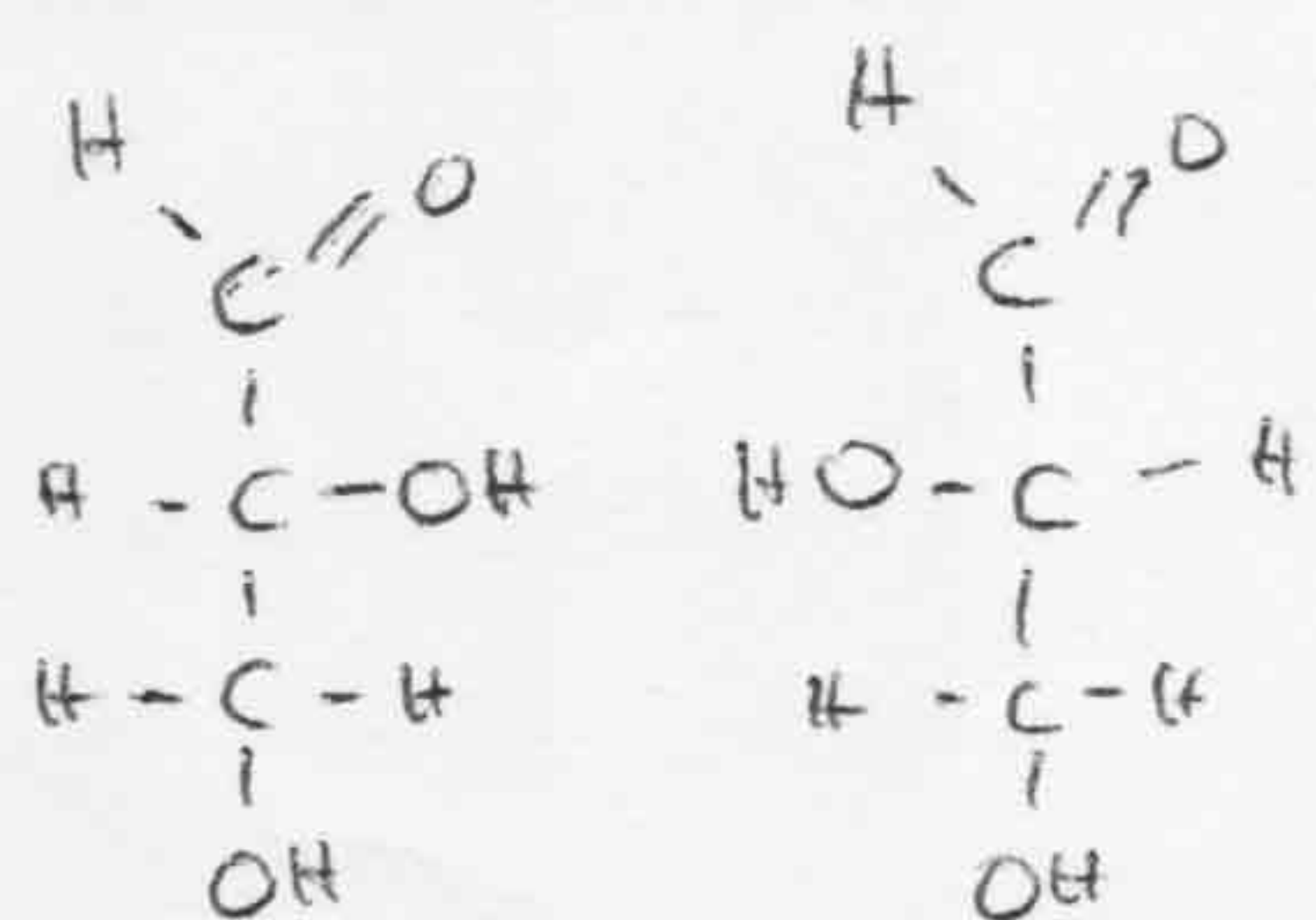
Triglyceride:



Fettsäure:

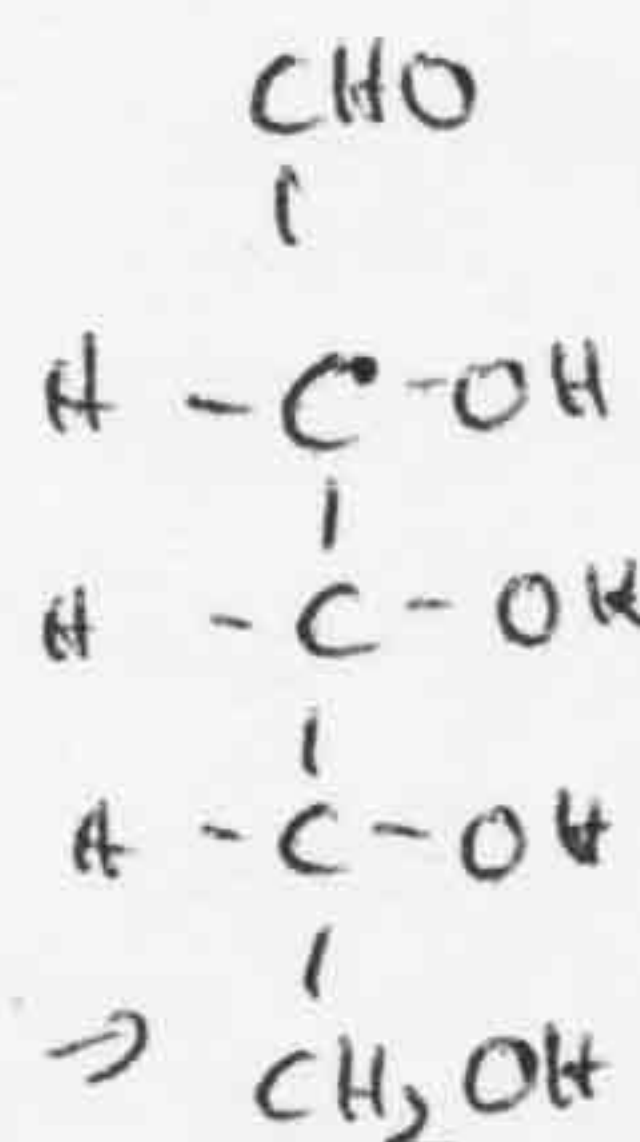


Zucker:

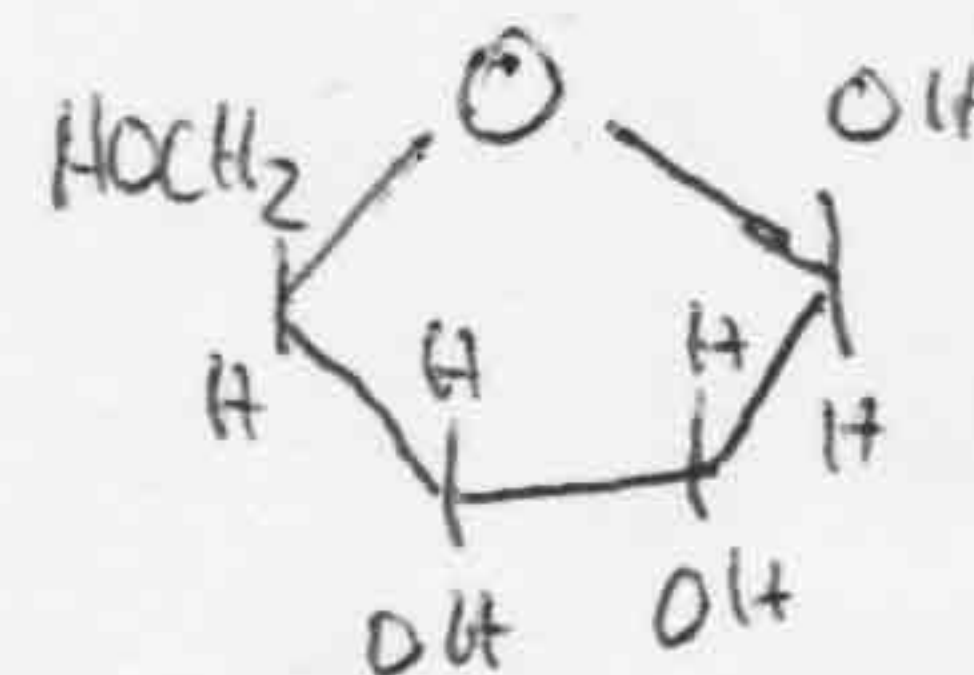


D-Zucker L-Zucker
(Glycerinaldehyd)

Ribose:



← Fischer proj →



Haworth-Projektion