

Grundlagen der Organischen Chemie

Joachim Buddrus / Bernd Schmidt

ISBN: 978-3-11-030559-3

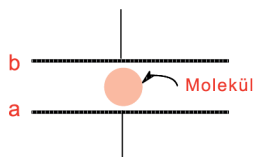
© 2015 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/München/Boston

Abbildungsübersicht / List of Figures

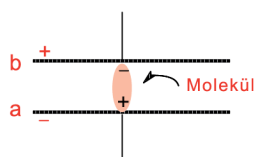
Tabellenübersicht / List of Tables

H 2,2						
Li 0,98	Be 1,6	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,5	Cl 3,0
K 0,82						Br 2,8
Rb 0,82						I 2,5
Cs 0,79						

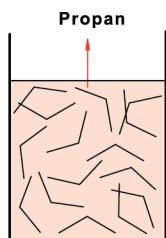
Tabelle. Elektronegativität der Atome nach Pauling (bezogen auf Fluor gleich 4,0)



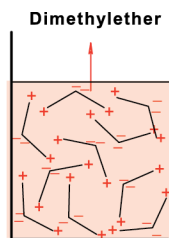
Keine elektrische Spannung zwischen den Kondensatorplatten a und b



Anlegen einer Spannung:
Im Molekül wird μ_i induziert.



Verdampfung bereits bei tief. Temp.
(kaum Anziehungskräfte)



Verdampfung erst bei höh. Temp.
(Dipol-Dipol-Anziehungskräfte)

Substituenten mit -I-Effekt	Substituenten mit +I-Effekt
$\text{—F} > \text{—Cl} > \text{—Br} > \text{—I}$	$\text{—MgX}, \text{—Li}$
$\text{—CH=CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{—}$	$\text{—CH}_3, \text{—C}_2\text{H}_5 \text{ etc.}$
$\text{—OH}, \text{—OR}$	
$\text{—NH}_2, \text{—NR}_2, \text{—NO}_2$	

Tabelle. Induktive Effekte der wichtigsten Substituenten

Substituenten mit +M-Effekt	Substituenten mit –M-Effekt
$-\ddot{\text{F}}: > -\ddot{\text{Cl}}: > -\ddot{\text{Br}}: > -\ddot{\text{I}}:$ $-\ddot{\text{O}}\text{R} \quad -\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ $-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5 \text{ etc.}$	$-\text{BR}_2$ $\text{C}=\text{O}, -\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{N}^+=\ddot{\text{O}}: \quad \ddot{\text{O}}:-$

Tabelle. Mesomere Effekte der wichtigsten Substituenten

Typ	Geometrie	Beispiele
AX ₂	linear	$\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\text{CH}_3$ $\text{Cl}-\text{Zn}-\text{Cl}$ $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$
AX ₃	trigonal	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{B} \\ \\ \text{F} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}^+ \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
AX ₄	tetraedrisch	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
AX ₅	trigonal-bipyramidal	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{P}-\text{F} \\ / \quad \backslash \\ \text{F} \end{array}$
AX ₆	oktaedrisch	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{S}-\text{F} \\ / \quad \backslash \\ \text{F} \end{array}$
AX ₂ E ₂	V-förmig	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
AX ₃ E	trigonal-pyramidal	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$

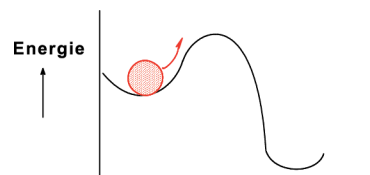
Tabelle. Geometrie der Moleküle vom Typ AX_n und AX_nE_m

Hybridisierung	räumliche Anordnung	Beispiele
sp	linear	BeCl ₂ , H—C≡C—H
sp ²	trigonal	CH ₃ ⁺ , BF ₃ , H ₂ C=CH ₂
sp ³	tetraedrisch	CH ₄ , SnCl ₄ , Ni(CO) ₄
dsp ²	quadratisch	Ni(CN) ₄ ²⁻
sp ³ d	trigonal-bipyramidal	PCl ₅
sp ³ d ²	oktaedrisch	SF ₆

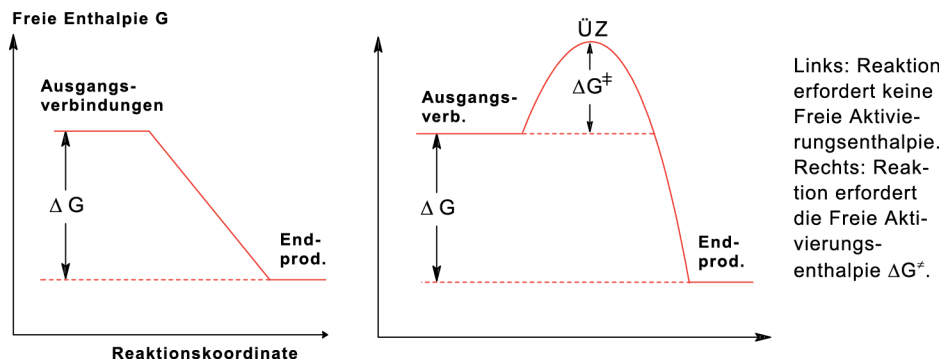
Tabelle. Hybridisierung und räumliche Anordnung

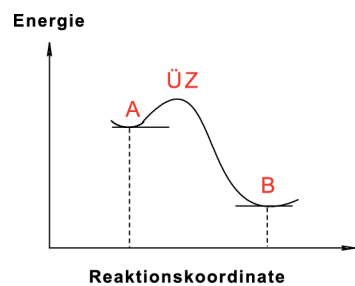
H-H	435	H ₃ C-H	435
H-F	565	H ₅ C ₂ -H	410
H-Cl	431	(H ₃ C) ₂ CH-H	398
H-Br	364	(H ₃ C) ₃ C-H	385
H-I	297	H ₂ C=CH-CH ₂ -H	368
F-F	155	H ₃ C-Cl	352
Cl-Cl	243	H ₅ C ₂ -Cl	339
Br-Br	193	<i>iso</i> -H ₇ C ₃ -Cl	335
I-I	151	<i>tert</i> -H ₉ C ₄ -Cl	331
C-H	405	C-O	360
C-F	452	C=O (in CO ₂)	804
C-Cl	340	C=O (Ketone)	748
C-Br	285	O-H	465
C-I	222	O-Br	201
C-C	348	O=O	498
C=C	611		
C≡C	837		

Tabelle. Bindungsenergien von Molekülen (oben) und von Molekülfragmenten (unten) in kJ/mol bei 25 °C

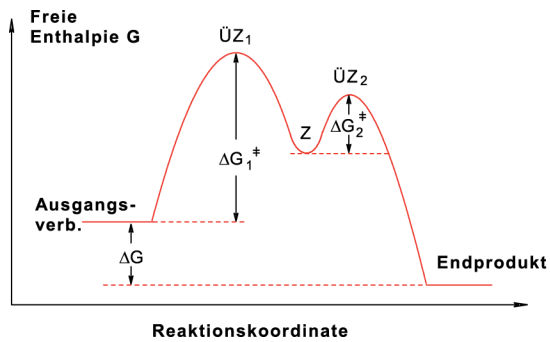


Bewegliche Kugel zur
Veranschaulichung
des Aktivierungsberges

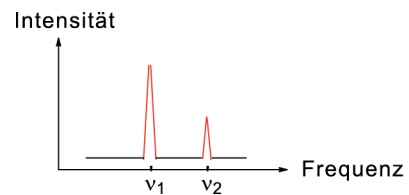




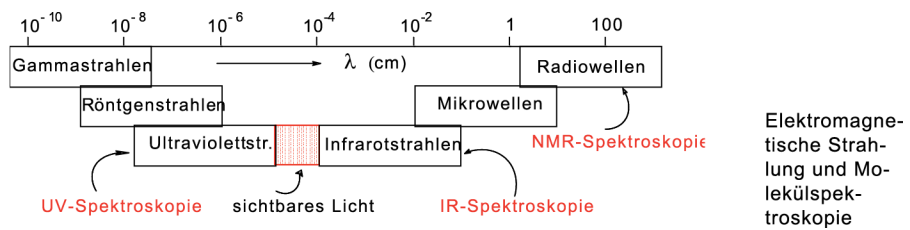
Die Reaktion $A \rightarrow B$ ist eine stark exotherme Reaktion, der Übergangszustand $\ddot{U}Z$ ähnelt der Ausgangsverbindung A.
Die Reaktion $B \rightarrow A$ ist dagegen eine stark endotherme Reaktion, der Übergangszustand ähnelt dem Endprodukt, das nunmehr A darstellt.



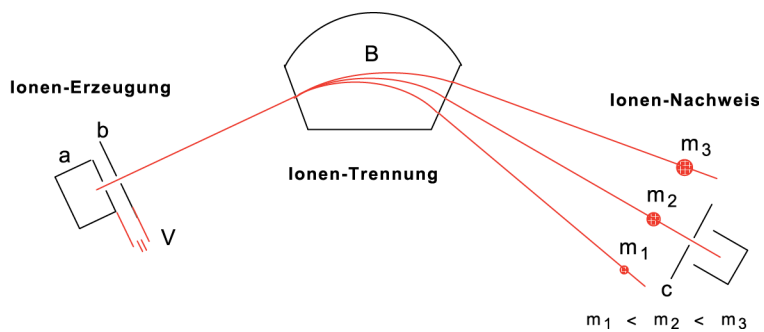
Die Reaktion verläuft
über eine Zwischen-
stufe Z.



Bei den Frequenzen ν_1 und ν_2 tritt Absorption der elektromagnetischen Welle ein, bei den anderen nicht.



Schematischer Aufbau eines einfach fokussierenden Massenspektrometers mit magnetischer Ablenkung. Zur Bedeutung von a,b,c und B siehe Text.



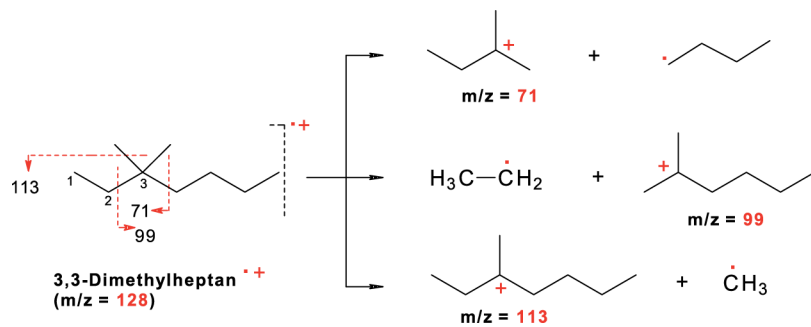
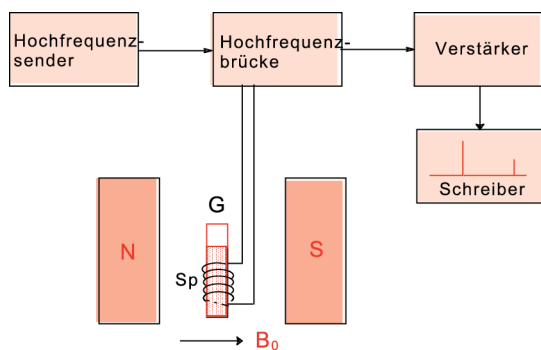
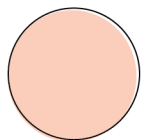


Abb. Ein roter Pfeil weist auf das jeweilige Spaltprodukt, welches die positive Ladung trägt und damit ein Signal im Massenspektrum liefert.

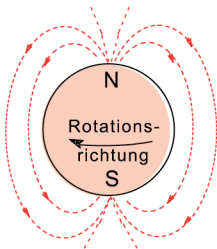


Aufbau eines NMR-Spektrometers

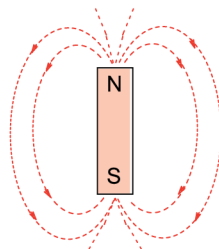
Atomkern ohne Spin:
nicht magnetisch
(^{12}C , ^{16}O)

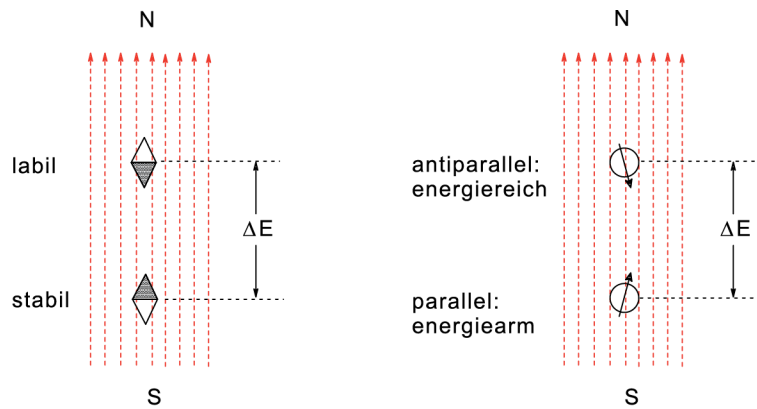


Atomkern mit Spin:
magnetisch
(^1H , ^{13}C)

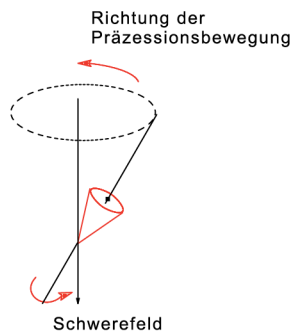


Stabmagnet

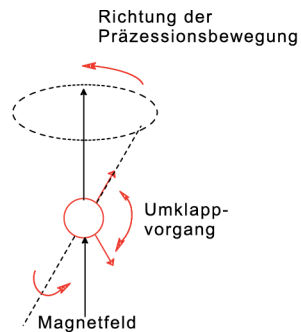




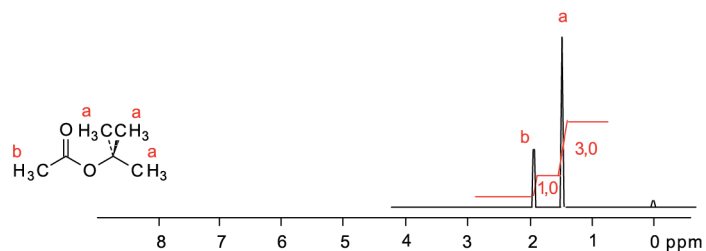
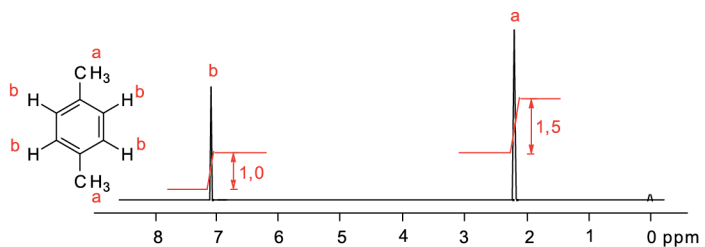
Links: Kompassnadel im Magnetfeld der Erde. Rechts: Proton im Magnetfeld



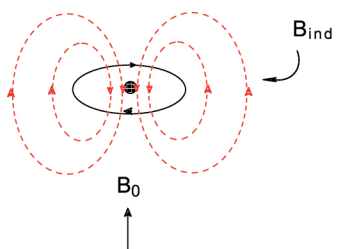
Präzession eines Kreisels um die Richtung des Schwerfeldes



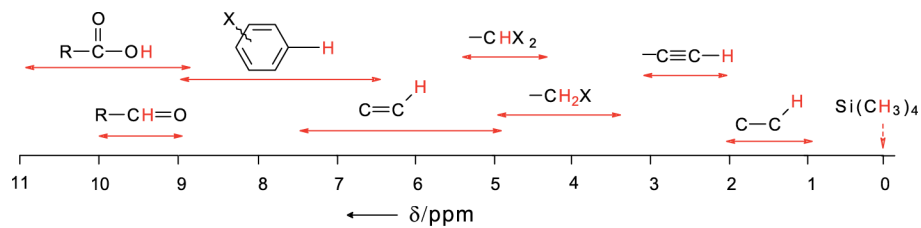
Präzession eines Protons um die Richtung des Magnetfeldes



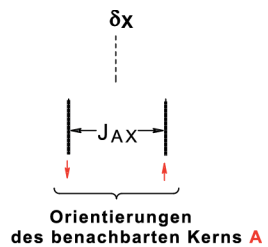
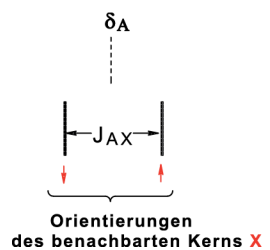
^1H -NMR-Spektrum von 1,4-Dimethylbenzol (oben) und Essigsäure-*tert*-butylester (unten).
Das Signal bei 0 ppm rührt von der Referenzverbindung $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ her.

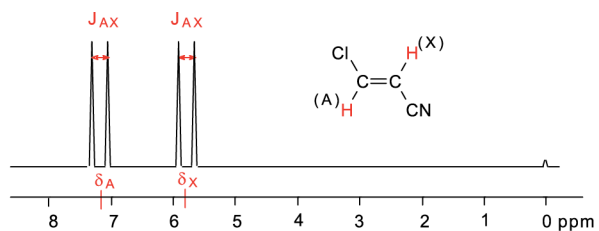


Am Ort des Protons (•) wird B_0 durch B_{ind} geschwächt. (Beachten Sie die an diesem Ort gegenläufigen Feldlinien der beiden Magnetfelder B_0 und B_{ind} .)

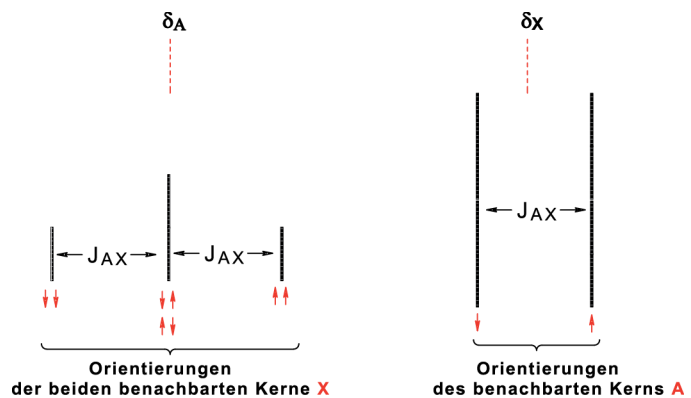


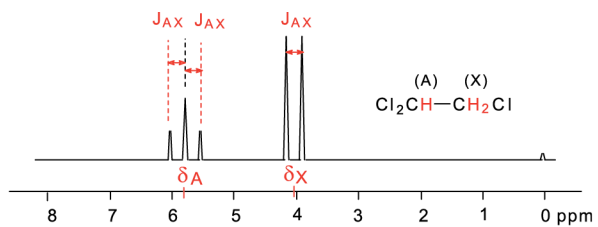
Bereich chemischer Verschiebungen von Protonen (X = Cl, Br, OR, NR₂)





^1H -NMR-Spektrum von *trans*- β -Chloracrylnitril. δ_A und δ_X sind die Mittel der Dublettlinien, J_{AX} ist die Differenz derselben.





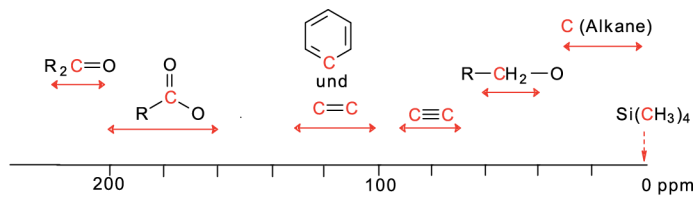
^1H -NMR-Spektrum von 1,1,2-Trichlorethan. δ_A ist identisch mit der Lage des mittleren Signals des Triplets, δ_X ist das Mittel des Dubletts.

Anzahl n (äquivalenter) benachbarter Protonen	Anzahl u. Intensität der Signale	Bezeichnung der Multipletts
0	1	Singulett
1	1:1	Dublett
2	1:2:1	Triplett
3	1:3:3:1	Quadruplett
4	1:4:6:4:1	Quintuplett
5	1:5:10:10:5:1	Sextett

Tabelle. Multiplizitäten der Signale

Isotop	natürliche Häufigkeit (%)	Kernsorte (Proton, Neutron)	Kernspinquantenzahl I
^1H	99,984	u,g	$1/2$
^2H	0,016	u,u	1
^{12}C	98,9	g,g	0
^{13}C	1,1	g,u	$1/2$
^{14}N	99,6	u,u	1
^{15}N	0,4	u,g	$1/2$
^{16}O	99,76	g,g	0
^{17}O	0,04	g,u	$5/2$
^{18}O	0,2	g,g	0
^{19}F	100	u,g	$1/2$

Tabelle. Häufigkeit und Spinverhalten einiger Isotope



Bereich chemischer Verschiebungen von ^{13}C -Kernen

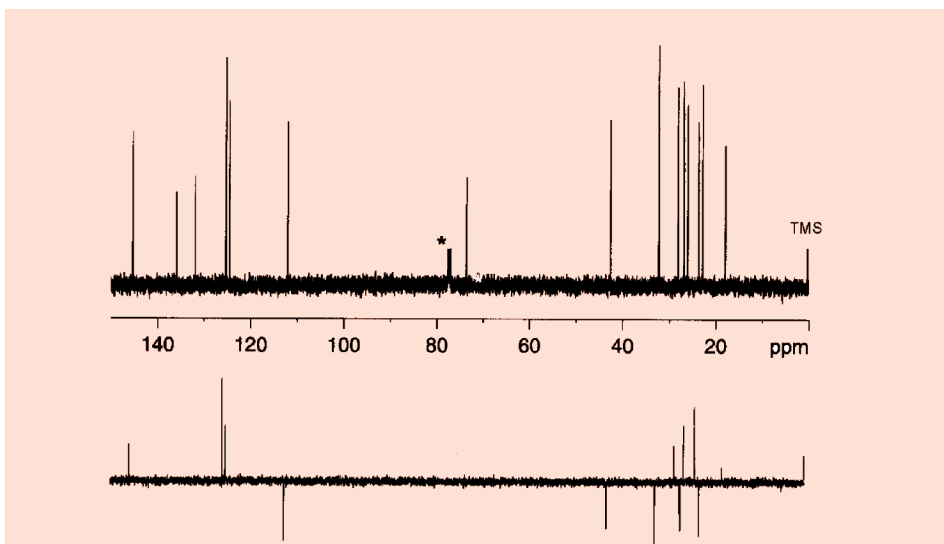
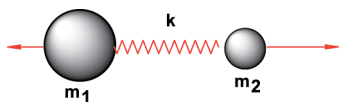


Abb. ^{13}C -NMR-Spektrum eines Naturstoffs $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Oben: ^1H -entkoppeltes Spektrum. Unten: DEPT-Spektrum. * Signal des Lösungsmittels CDCl_3 . TMS = Tetramethylsilan



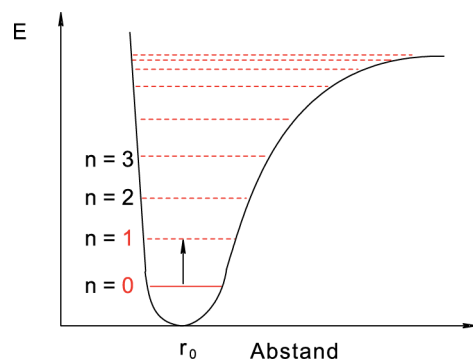
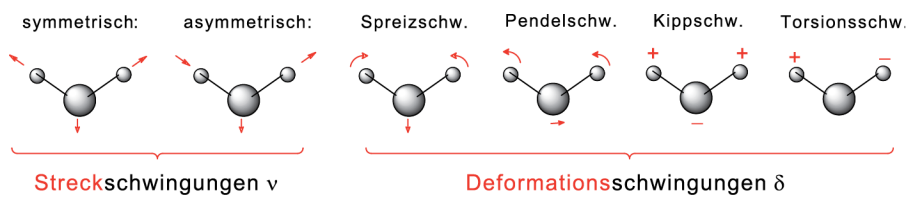


Abbildung. Energiediagramm eines zweiatomigen Moleküls. r_0 = Gleichgewichtsabstand der beiden Atome. Durch Absorption von Strahlungsenergie geht das Molekül vom Grundzustand $n = 0$ in den Anregungszustand $n = 1$ über (s. Pfeil).

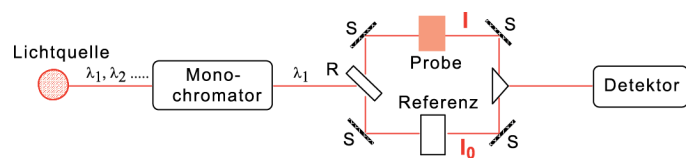
Verbindung	Anzahl der Atome N	Anzahl der Grundschnvingungen
H—Cl	2	1
CH ₄ (Methan)	5	9
C ₂ H ₆ (Ethan)	8	18
C ₆ H ₆ (Benzol)	12	30

Tabelle. Anzahl der Grundschnvingungen in kleinen Molekülen



Molekülfragment	IR-Bande in cm^{-1}
C—H, N—H, O—H	2850 - 3600
C—C, C—N, C—O	800 - 1300
C=C, C=N, C=O	1500 - 1800
C≡C, C≡N	2000 - 2300

Tabelle. Streckschwingungen wichtiger Molekülfragmente



Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers.
 R rotierender Spiegel,
 S Spiegel

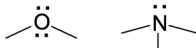
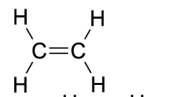
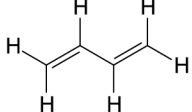
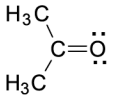
Chromophor	Art des Überganges	Wellenlänge (in nm) der absorbierten Strahlung
C—C oder C—H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	~ 150
	$n \rightarrow \sigma^*$	~ 175 bis 195
	$\pi \rightarrow \pi^*$	163
	$\pi \rightarrow \pi^*$	ca. 220
	$n \rightarrow \pi^*$	~ 300

Tabelle. Chromophor und Wellenlänge der absorbierten Strahlung

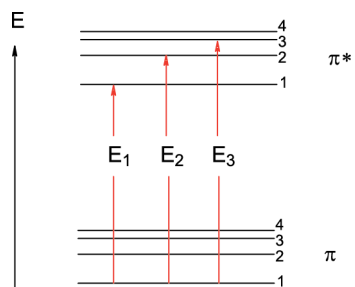


Abbildung. Zur Elektronenanregung $\pi \rightarrow \pi^*$ sind die Energiebeträge E_1 , E_2 , E_3 ... erforderlich, da zu einem Elektronenzustand mehrere Schwingungszustände (1, 2, 3 ...) und Rotationszustände (nicht eingezeichnet) gehören.

n	Struktur	Name	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
1	CH_4	Methan	– 183	– 162
2	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	Ethan	– 172	– 88
3	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Propan	– 187	– 42
4	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Butan	– 138	0
5	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	Pentan	– 130	36
6	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	Hexan	– 95	69
7	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	Heptan	– 90	98
8	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	Octan	– 57	126
9	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	Nonan	– 54	151
10	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	Decan	– 30	174
11	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$	Undecan	– 26	196
12	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	Dodecan	– 10	216
20	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$	Eicosan	36	343
30	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3$	triacontan	66	
40	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{38}-\text{CH}_3$	Tetracontan	81	

Tabelle. Geradkettige Alkane

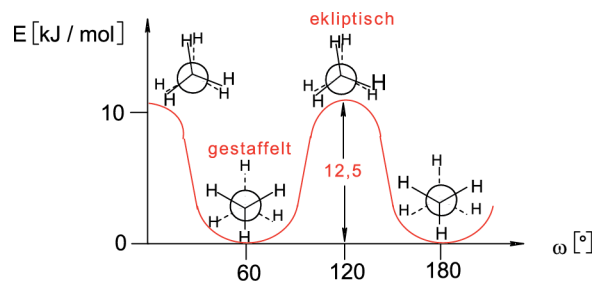


Abbildung. Änderung der potentiellen Energie E des Ethans mit dem Diederwinkel ω .

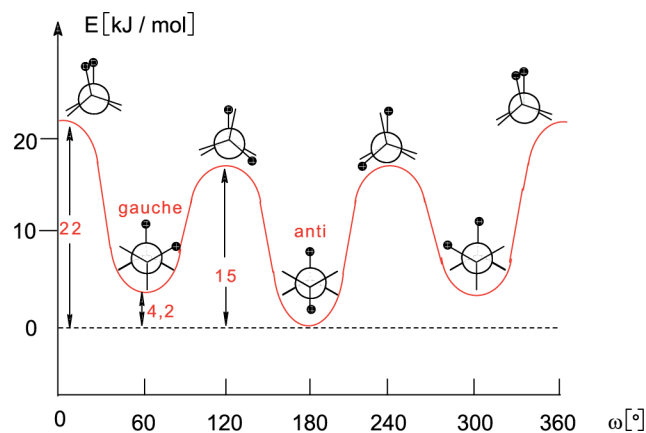
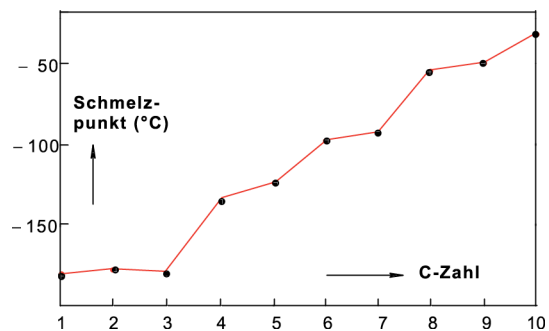


Abbildung. Änderung der potentiellen Energie E des Butans mit dem Diederwinkel ω . Die CH_3 -Gruppen sind durch Punkte wiedergegeben.



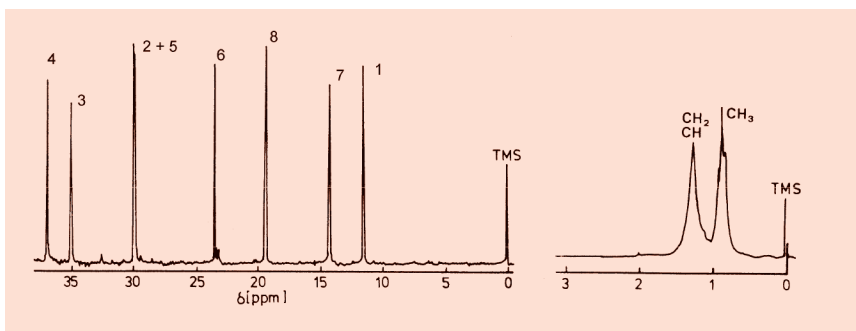


Abb. ^{13}C -NMR-Spektrum (links) und ^1H -NMR-Spektrum (rechts) von 3-Methylheptan. TMS = Tetramethylsilan (Bezugsverbindung)

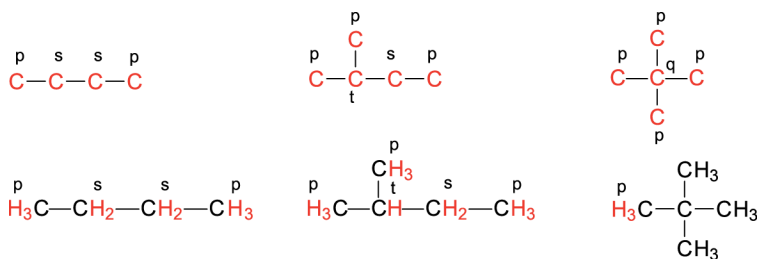


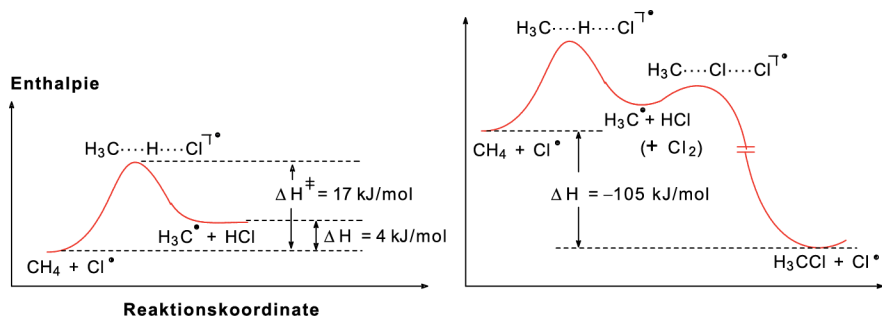
Abbildung. Einteilung von C-Atomen (oben) und H-Atomen (unten) in primär (p), sekundär (s), tertiär (t) und quartär (q).

X [•]	RCH ₂ —H	R ₂ CH—H	R ₃ C—H
F [•]	1	1,2	1,4
Cl [•]	1	3,7	5,0
Br [•]	1	72	890

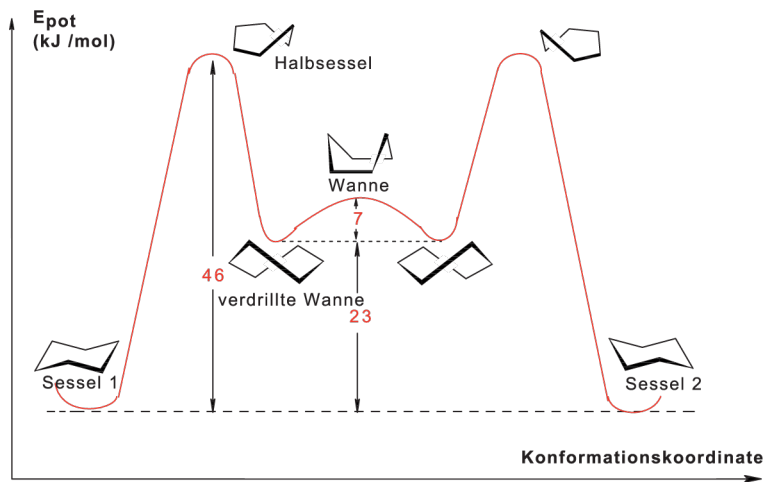
Rel. Reaktivitäten prim., sek. und tert. H-Atome gegenüber Halogenradikalen

				F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
CH ₃ —H + ·X	→	CH ₃ · + H—X		–130	+4	+ 71	+ 138
CH ₃ · + X—X	→	CH ₃ —X + X·		–297	–109	– 92	– 71
<i>Summe:</i>							
CH ₃ —H + X—X	→	CH ₃ —X + H—X		– 427	–105	– 21	+ 67

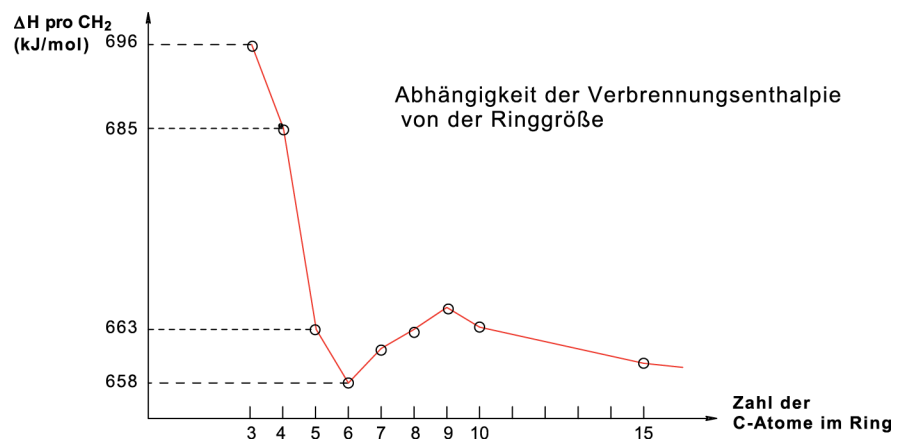
Tabelle. Reaktionsenthalpien ΔH (kJ/mol) der Halogenierung von Methan (berechnet aus den Bindungsenergien)

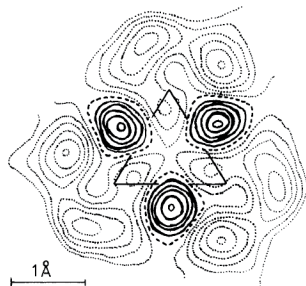
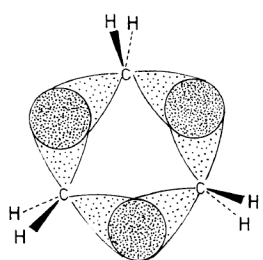


Anzahl der C-Atome	Bezeichnung
3,4	kleine Ringe
5,6,7	normale Ringe
8,9,10,11	mittelgroße Ringe
12,13 usw.	große Ringe

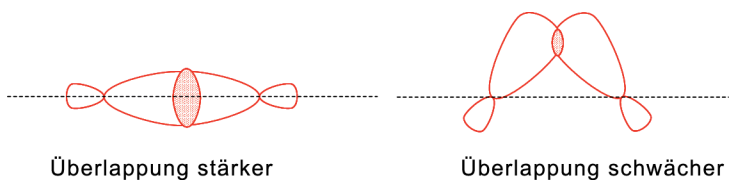


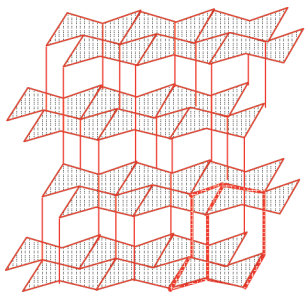
Energieprofil: Umwandlung der Konformeren von Cyclohexan



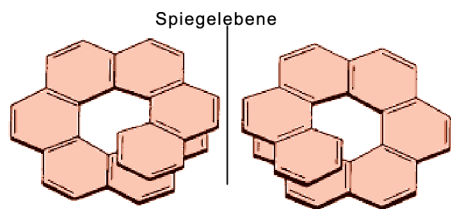


Gebogene Bindungen
im Cyclopropanring.
Links: Modell von Cyclopropan. Rechts: Röntgenkristallstruktur von *cis*-1,2,3-Tricyanocyclopropan.
(Nach A. Hartman et al.,
Acta Crys. 1966, Copyright)

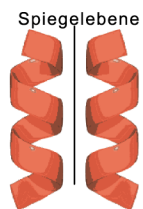




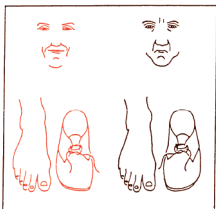
Ausschnitt aus dem Diamantgitter. Das Gitter enthält viele Cyclohexan- und viele Adamantanringe (einer davon **fett** hervorgehoben).



Enantiomere des Octahelicens. Die Chiralitätsachse steht senkrecht zur Papierebene und geht durch die Mitte der Moleküle.



Linksgängige und rechtsgängige Helix als Enantiomerenpaar. Die Chiralitätsachse verläuft durch die Mitte der Windungen.



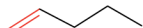
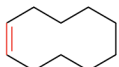
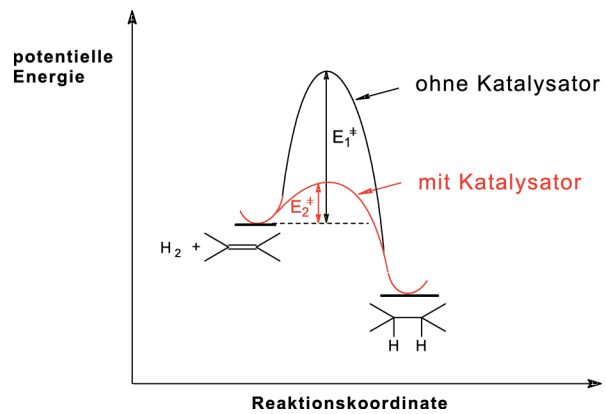
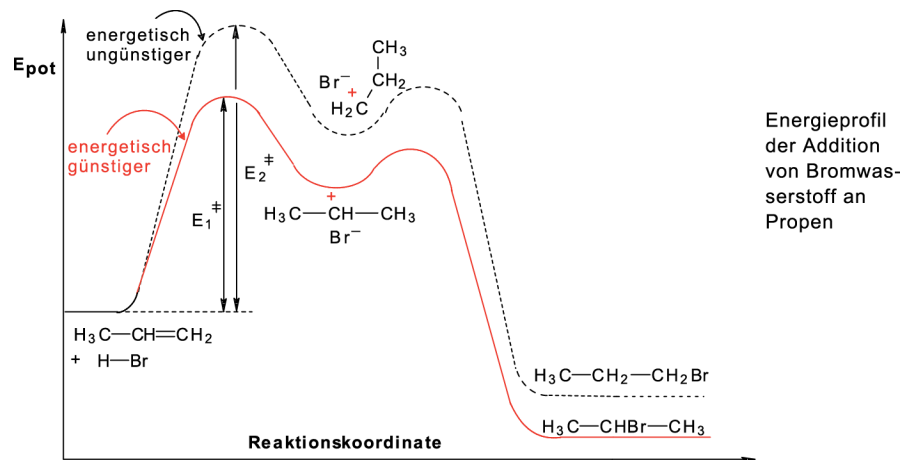
Konstitution	Name (Trivialname)	Siedepunkt (in °C)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Ethen (Ethylen)	– 104
	Propen (Propylen)	– 47
	1-Buten	– 6,5
	(Z)-2-Buten	3,7
	(E)- 2-Buten	1
	2-Methylpropen	– 6,6
	1-Penten	30
	2-Methyl-1-buten	31
	3-Methyl-1-buten	20
	Cyclopropen (unbeständig)	– 36
	Cyclobuten	2
	Cyclopenten	44
	(Z)-Cyclodecen	235

Tabelle. Alkene und Cycloalkene



Herabsetzung der
Aktivierungsenergie
der Hydrierung von
 $E_1^\ddagger$ auf $E_2^\ddagger$ durch
einen Katalysator



Konstitution	Name	Schmp. °C	Sdp. °C
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Ethin (Acetylen)		-85
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Propin	-101	-23
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-Butin	-125	9
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2-Butin	-32	27
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-Pentin	-98	40
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-Pentin	-101	55
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	1-Hexin	-132	71
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3,3-Dimethyl-1-butin	-81	38
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	1-Heptin	-80	100
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	1-Octin	-70	126
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	1-Nonin	-65	151
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	1-Decin	-35	182

Tabelle. Alkine

	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
Hybridisierung des Kohlenstoffatoms	sp^3	sp^2	sp
s-Anteil	25 %	33 %	50 %
Elektronegativität des Kohlenstoffatoms* (Fluor = 4.0)	2.5	2.75	3.1
pK_a -Werte (bezogen auf Wasser)	50	36	25

* hergeleitet aus den Atomradien der C-Atome in Ethan, Ethen oder Ethin

Tabelle. Hybridisierung, Elektronegativität und Aciditätskonstanten von Ethan, Ethylen und Acetylen

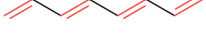
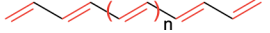
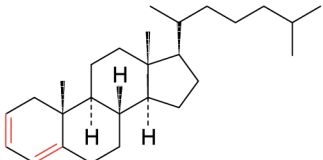
Konstitution	Name	Siedep.(°C)	$\lambda_{\max}$ (nm) (ϵ)
$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$	(Ethen)	(-104)	(163) (16000)
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	Propadien (Allen)	-34	
	1,3-Butadien	-4,5	217 (21000)
	2-Methyl-1,3-butadien (Isopren)	34	222 (10800)
	2-Chlor-1,3-butadien (Chloropren)	59,5	
	(Z)-1,3,5-Hexatrien	78	
	(E)-1,3,5-Hexatrien	78,5	268 (36300)
	(E,E)-1,3,5,7-Octatetraen		304 (33000)
	(E,E,E)-1,3,5,7,9-Decapentaen		
	"Polyacetylen"		
	Cyclopentadien	41	238 (4200)
	1,3-Cyclohexadien	80,5	256 (8000)
	1,4-Cyclohexadien	85,5	<200
	Cholestadien		275

Tabelle. Mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe

absorbiertes Licht in nm	Farbe des absorbierten Lichts	Komplementärfarbe
400–430	violett	gelbgrün
430–480	blau	gelb
480–490	grünblau	orange
490–510	blaugrün	rot
510–530	grün	purpur
530–570	gelbgrün	violett
570–580	gelb	blau
580–600	orange	grünblau
600–680	rot	blaugrün
680–750	purpur	grün

Tabelle. Absorbiertes Licht und Komplementärfarbe

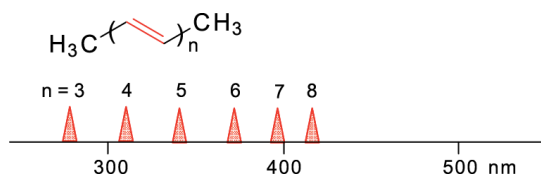


Abb. Längstwellige Absorptionsmaxima λ_{max} von Polyenen

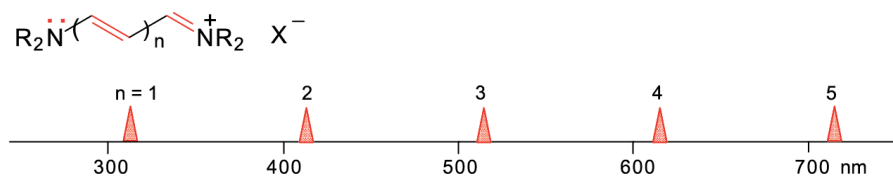
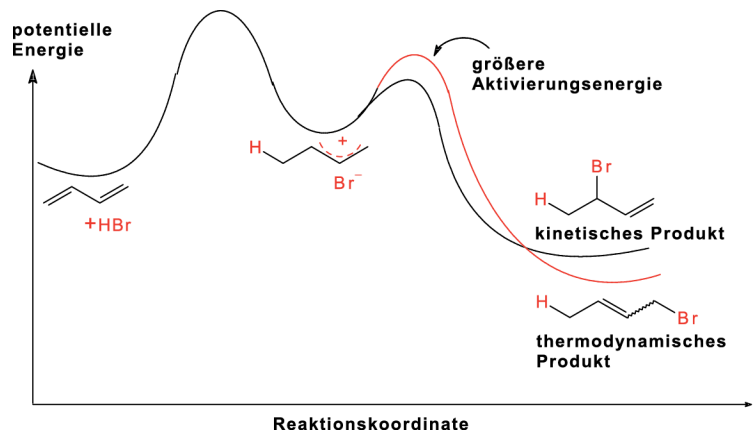


Abb. Längstwellige Absorptionsmaxima λ_{max} von Cyaninen (M. Klessinger, *Chemie i. u. Zeit* 1978)



Energieprofil der
Addition von HBr
an Butadien: Ver-
gleich von 1,2-
und 1,4-Addition

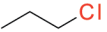
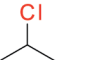
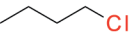
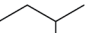
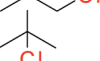
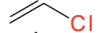
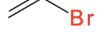
Konstitution	Name	Siedepunkt in °C	Dichte bei 20°C in g/ml
$\text{H}_3\text{C}-\text{F}$	Methylfluorid	-78	
$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$	Methylchlorid	-24	
$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$	Methylbromid	5	
$\text{H}_3\text{C}-\text{I}$	Methyliodid	43	
	Ethylchlorid	12	
	Propylchlorid	47	
	Isopropylchlorid	36.5	
	Butylchlorid	78.5	
	2-Butylchlorid	68	
	Isobutylchlorid	68	
	<i>tert</i> -Butylchlorid	51	0.85
CF_4	Tetrafluormethan	-128	1.61 (-130°C)
CCl_4	Tetrachlormethan	77	1.59
CBr_4	Tetrabrommethan	189	3.42
CI_4	Tetraiodmethan	subl.	4.32
	Vinylchlorid	-14	
	Vinylbromid	16	

Tabelle. Siedepunkte und Dichten einiger Halogenkohlenwasserstoffe

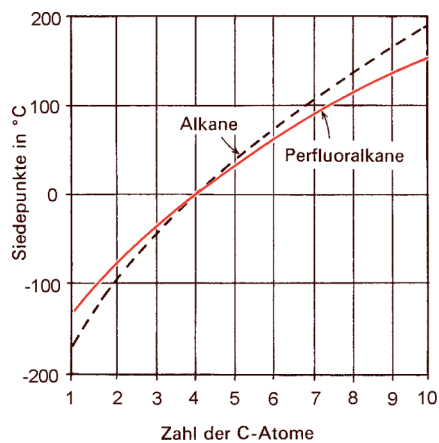
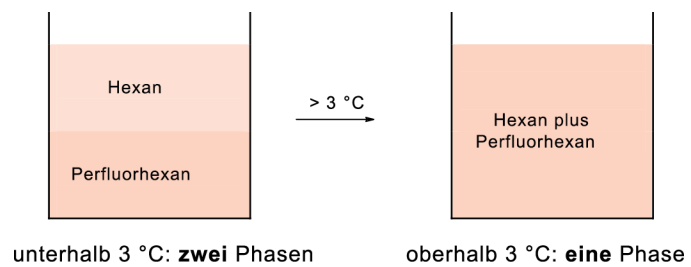
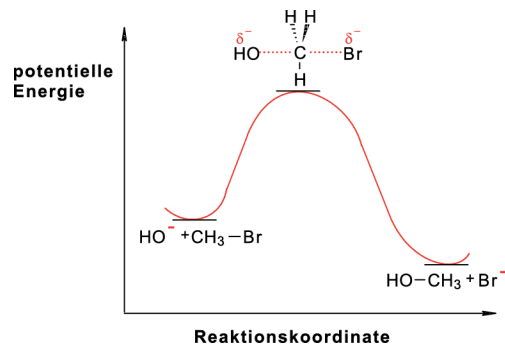


Abb. Siedepunkte von *n*-Alkanen und **Perfluoralkanen**. Ab C₅ siedend die Perfluoralkane tiefer als die Alkane, obwohl ihre Molekulargewichte viel höher liegen als die der Alkane.

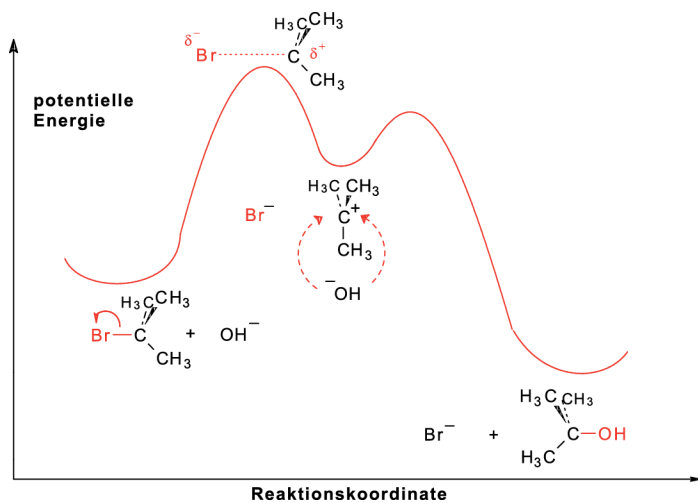


Name	Formel	Siedepunkt (°C)	Verwendung
Chlordifluormethan	CHClF_2	- 41	Kältemittel, Kunststoffverschäumer
Dichlorfluormethan	CHCl_2F	9	
Chloroform	CHCl_3	61	Lösungsmittel
Bromchlordifluormethan	CClBrF_2		früher Feuerlöschmittel
Dichlordifluormethan	CCl_2F_2	- 30	
Trichlorfluormethan	CCl_3F	24	
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	CCl_4	77	als Fleckenwasser bis 1987 erlaubt
Ethylchlorid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	12	Localanästhetikum
Bromchlortrifluorethan (Halothan)	$\text{BrClCH}-\text{CF}_3$	50	Inhalationsnarcoticum
Trichlorethylen	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	87	Trockenreinigungsmittel
Tetrachlorethylen	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	121	Trockenreinigungsmittel
1,2-Dichlorethan	$\text{Cl}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	84	zur Herstellung von Vinylchlorid

Tabelle. Siedepunkte und Verwendung einiger (Poly)halogenkohlenwasserstoffe



Energieprofil
einer S_N2 -
Reaktion. Es tritt
keine Zwischen-
stufe auf.



Energieprofil
einer S_N1 -
Reaktion. Zwi-
schenstufe ist
ein Carbenium-
ion.

Nucleophil	Substrat		Produkt	Name des Produkts
$\text{H}-\ddot{\text{O}}:^-$	$+ \text{R}-\text{Br}$	$\xrightarrow{-\text{Br}^-}$	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$	Alkohol
$\text{R}-\ddot{\text{O}}:^-$	$+ \text{R}-\text{Br}$	$\xrightarrow{-\text{Br}^-}$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$	Ether
$\text{R}-\ddot{\text{S}}:^-$	$+ \text{R}-\text{Br}$	$\xrightarrow{-\text{Br}^-}$	$\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$	Thioether
$\text{R}_3\text{N}:$	$+ \text{R}-\text{Br}$	$\xrightarrow{-\text{Br}^-}$	$\text{R}_3\text{N}^+-\text{R}$	Ammoniumsalz
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}:^-$	$+ \text{R}-\text{Br}$	$\xrightarrow{-\text{Br}^-}$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$	Alkin
$:\text{N}\equiv\text{C}:^-$	$+ \text{R}-\text{Br}$	$\xrightarrow{-\text{Br}^-}$	$:\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$	Nitril

Tab. Reaktion Nucleophil plus Substrat R-Br

Lösungsmittel	Strukturformel	DK
Wasser	H_2O	80
Ameisensäure	$\text{H}-\text{CO}-\text{OH}$	59
Dimethylsulfoxid	$\text{H}_3\text{C}-\text{SO}-\text{CH}_3$	49
Methanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	33
Ethanol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	24
Aceton	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$	21
Tetrachlormethan	CCl_4	2

Tabelle. Dielektrizitätskonstanten (DK) gängiger Lösungsmittel

	S_N2	S_N1
Reaktionsgeschwindigkeit v	$v = k[RX] [Y^\ominus]$ (Reaktion 2. Ordnung)	$v = k[RX]$ (Reaktion 1. Ordnung)
Molekularität der Reaktion	bimolekular	monomolekular
Mechanismus	synchron	über Zwischenstufe
Stereochemie	Inversion	Racematbildung
Geschwindigkeit der Substitution bei:		
$R-CH_2-X$	schnell	sehr langsam
R_2CH-X	langsam	mäßig schnell
R_3C-X	sehr langsam	sehr schnell
$H_2C=CH-CH_2-X$	schnell	schnell
$H_5C_6-CH_2-X$	schnell	schnell
geeignetes Lösungsmittel	(schwach) polar	stark polar

Tabelle. Vergleich von S_N1 - und S_N2 -Reaktionen

Mechanismus	Symbol	k_H / k_D
Synchron-Mechanismus	E2	2 - 8
Carbanion-Mechanismus	E1cB	1 - 2
Carbeniumion-Mechanismus	E1	1

Tabelle. Kinetische Isotopeneffekte k_H/k_D bei β -Eliminierungen

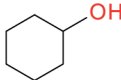
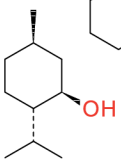
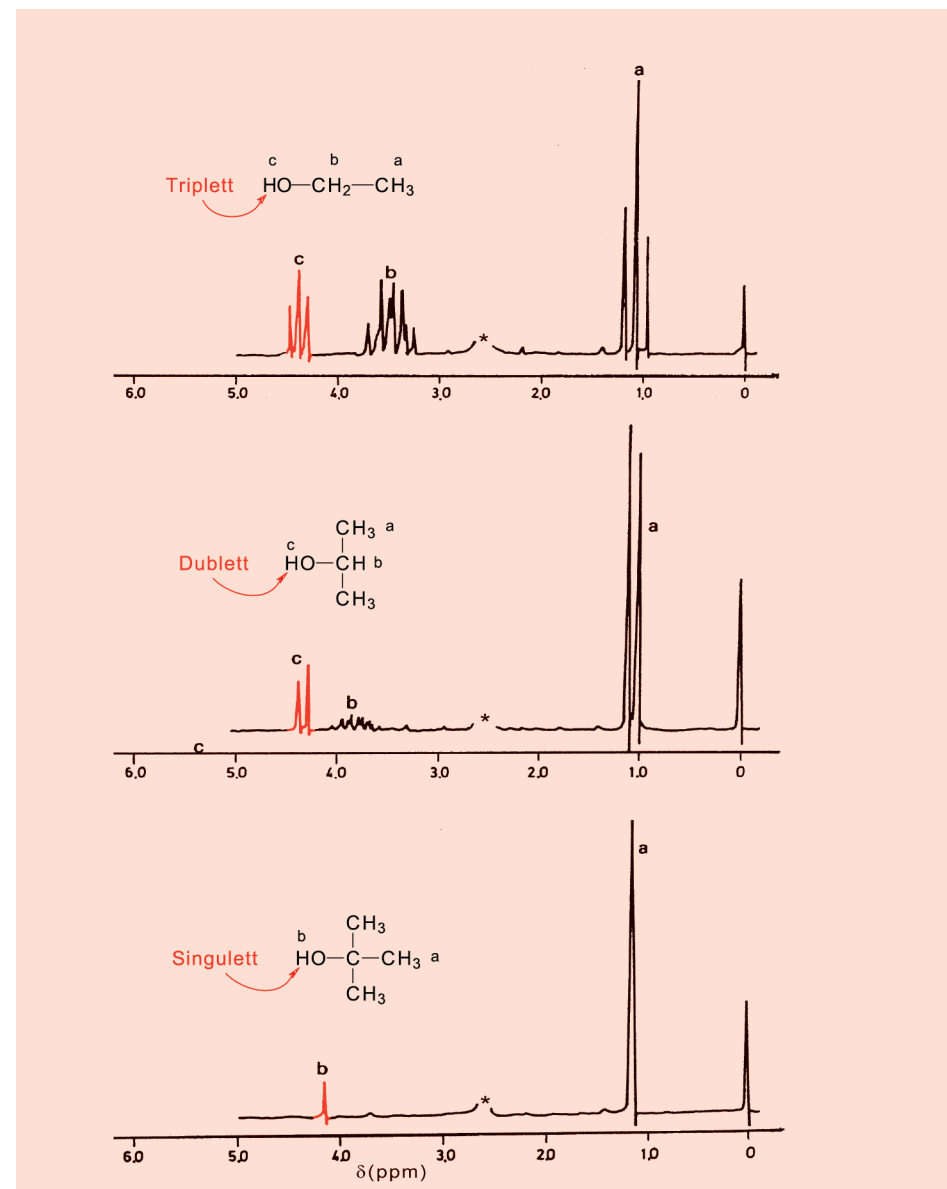
Struktur	Bezeichnung	Siedepunkt °C	Löslichkeit (g/100g Wasser)
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	Methanol	65	mischbar
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Ethanol	78	mischbar
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Propanol	97	mischbar
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Butanol	118	7,8
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Pentanol	138	2,3
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Hexanol	156	0,6
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Decanol	232	wenig lösl.
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Laurylalkohol	259	wenig lösl.
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Stearylalkohol	210/15mm	wenig lösl.
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	2-Butanol	100	12,5
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	2-Methyl-1-propanol	108	10
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	<i>tert</i> -Butylalkohol	83	mischbar
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Allylalkohol	97	mischbar
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Crotylalkohol	118	17
	Cyclohexanol	161	3,6
	Menthol	34 (Schmelzp.)	

Tabelle. Alkohole

Abb. ^1H -NMR-Spektren von Ethanol, 2-Propanol und *tert*-Butylalkohol jeweils in Dimethylsulfoxid gelöst. Signal des Lösungsmittels (*) nicht registriert



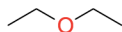
Offenkettige Ether:



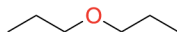
Dimethyl-ether
(– 25 °C)



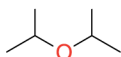
Ethyl-methyl-ether
(– 8 °C)



Diethyl-ether
(34,5 °C)



Dipropyl-ether
(91 °C)



Diisopropyl-ether
(69 °C)



Dibutyl-ether
(142 °C)



tert-Butyl-methyl-ether
(56 °C)

Cyclische Ether:



Oxacylopropan
(Oxiran)
(11 °C)



Oxacylobutan
(Oxetan)
(50 °C)



Oxacylopentan
(Tetrahydrofuran)
(65 °C)

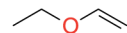


Oxacylohexan
(Tetrahydropyran)
(88 °C)



1,4-Dioxacyclohexan
(1,4-Dioxan)
(101 °C)

Ungesättigte Ether (Enolether):

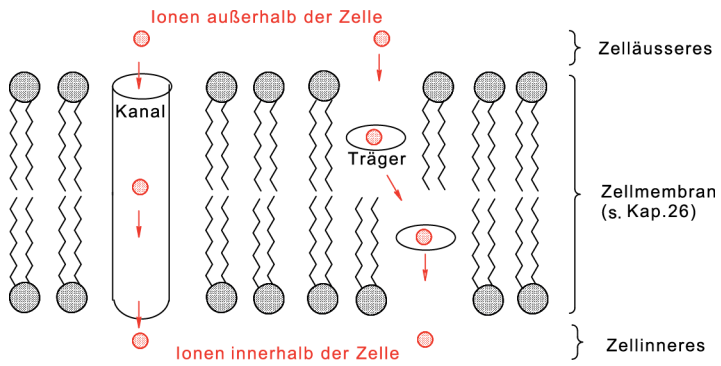


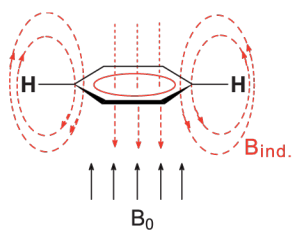
Ethyl-vinyl-ether
(33 °C)



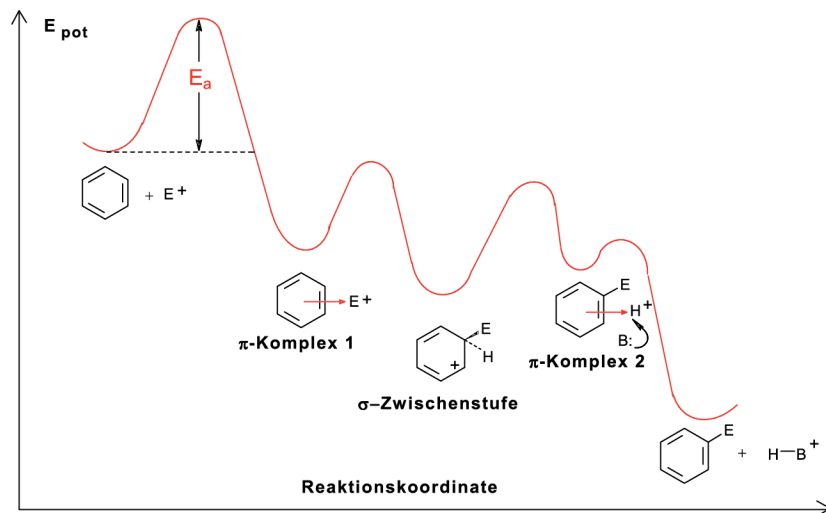
3,4-Dihydro-2H-pyran
(86 °C)

Tabelle. Ether

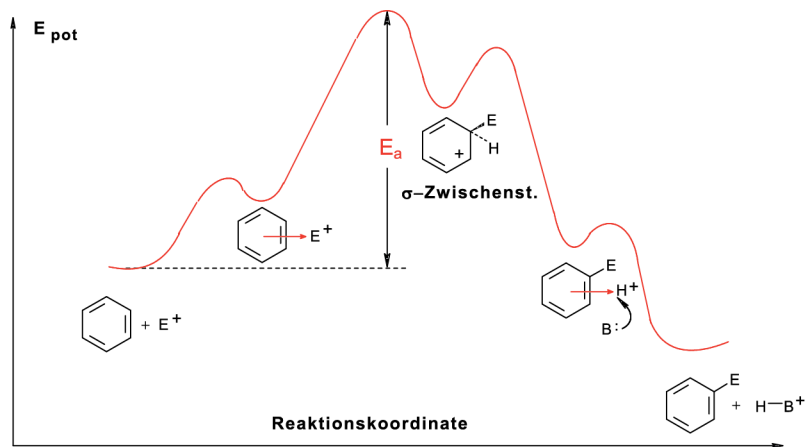




In der Mitte des Ringes wird
das Magnetfeld B_0 durch
 $B_{ind.}$ geschwächt, am Ort
der Protonen verstärkt.



Energieprofil einer aromatischen Substitution, bei der die Bildung des π -Komplexes 1 geschwindigkeitsbestimmend ist. E_a = Aktivierungsenergie. Diesem Profil folgt die Nitrierung von Benzol mit dem hoch reaktiven $\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$ im Lösungsmittel Sulfolan.



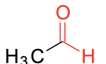
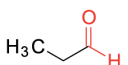
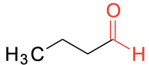
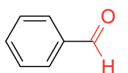
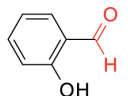
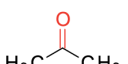
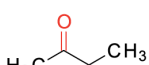
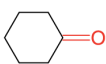
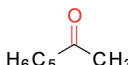
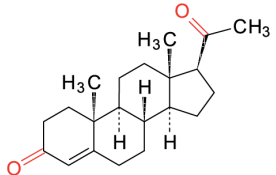
Energieprofil einer aromatischen Substitution, bei der die Bildung der σ -Zwischenstufe geschwindigkeitsbestimmend ist: Bromierung von Benzol in Essigsäure.

Substituent (R gleich Alkyl)	elektronischer Effekt	Geschwindigkeit der Zweitsubstitution	Lenkung	
$-\ddot{\text{O}}^-$	+I, +M	sehr schnell	o,p	Gruppe 1 (o,p- diri- gierend)
$-\ddot{\text{O}}\text{H} \quad -\ddot{\text{O}}\text{R}$	-I, +M		o,p	
$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \quad -\ddot{\text{N}}\text{R}_2$	-I, +M	schnell	o,p	
$-\text{C}_6\text{H}_5$	-I, +M		o,p	
-Alkyl	+I, +M*		o,p	
$-\ddot{\text{F}}:, -\ddot{\text{Cl}}:, -\ddot{\text{Br}}:, -\ddot{\text{I}}:$	-I, +M	langsam	o,p	Gruppe 2 (o,p- diri- gierend)
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	-I, +M		o,p	
	-I, -M		m	Gruppe 3 (m- diri- gierend)
$-\overset{\delta+}{\text{C}}\equiv\overset{\delta-}{\text{N}}$	-I, -M		m	
$-\overset{\delta+}{\text{C}}\text{F}_3$	-I		m	
$-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3 \text{X}^-$	-I		m	
	-I, -M		m	
	-I, -M	sehr langsam	m	

*) Für den +M-Effekt ist die Hyperkonjugation verantwortlich, s. Abschn. 6.7.1.

Tabelle. Substituenteneffekte bei Substitution am Benzolring

Tabelle. Aldehyde und Ketone

Konstitution	Name (Trivialname)	Siedepunkt (°C)	Löslichkeit (g /100 g Wasser)
	Methanal (Formaldehyd)	-21	mischbar
	Ethanal (Acetaldehyd)	20	mischbar
	Propanal (Propionaldehyd)	49	16
	Butanal (Butyraldehyd)	70	7
	Benzaldehyd	178	0,3
	2-Hydroxybenzaldehyd (Salicylaldehyd)	197	1,7
	2-Propanon (Aceton)	56	mischbar
	2-Butanon oder Ethyl-methyl-keton	80	26
	Cyclohexanon	157	wenig löslich
	Methyl-phenyl-keton (Acetophenon)	202	wenig löslich
	Progesteron (ein Diketon)	127 (Schmp.)	wenig löslich

Konstitution	IUPAC-Name (Trivialname)	Sdp. in °C	pK _a ^{25°C} (in Wasser)
H—COOH	Methansäure (Ameisensäure)	100	3,75
H ₃ C—COOH	Ethansäure (Essigsäure)	118	4,76
H ₃ C—H ₂ C—COOH	Propansäure (Propionsäure)	141	4,87
H ₃ C—(CH ₂) ₂ —COOH	Butansäure (Buttersäure)	163	4,81
(H ₃ C) ₂ CH—COOH	2-Methylpropansäure (Isobuttersäure)	154	4,85
H ₃ C—(CH ₂) ₃ —COOH	Pentansäure (Valeriansäure)	187	4,82
H ₃ C—(CH ₂) ₄ —COOH	Hexansäure (Capronsäure)	205	4,84
H ₃ C—(CH ₂) ₆ —COOH	Octansäure (Caprylsäure)	223	
H ₃ C—(CH ₂) ₈ —COOH	Decansäure	31 (Schmp.)	
H ₃ C—(CH ₂) ₁₀ —COOH	Dodecansäure	44 (Schmp.)	
H ₃ C—(CH ₂) ₁₄ —COOH	Hexadecansäure (Palmitinsäure)	63 (Schmp.)	

Tabelle. Gesättigte Carbonsäuren

Konstitution	Name	Sdp. in °C	$\text{pK}_a^{25^\circ\text{C}}$ (in Wasser)
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	(Essigsäure)	(118)	4,76
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{COOH}$	Chloressigsäure	189	2,86
$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COOH}$	Dichloressigsäure	194	1,48
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$	Trichloressigsäure	196	0,70
$\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$	Trifluoressigsäure	72	0,22

Tabelle. Halogenierte Carbonsäuren

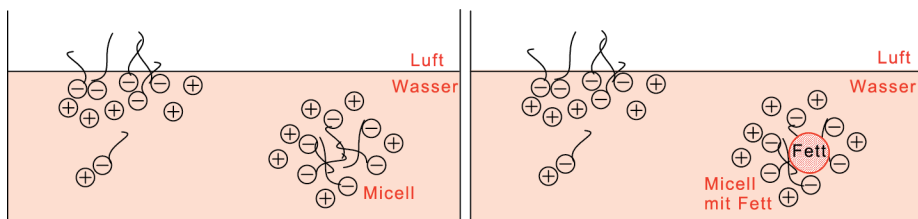


Abbildung. Links: Lösung einer Seife in Wasser. Die Seifenmoleküle halten sich hauptsächlich in der Grenzfläche Wasser/Luft oder in Micellen auf. Rechts: Wirkungsweise einer Seifenlösung. Nach dem Waschvorgang befindet sich das vom Gewebe abgelöste Fetttröpfchen im Inneren eines Micells.

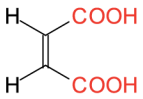
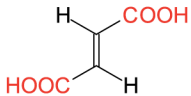
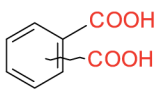
Konstitution	Trivialname (IUPAC-Name)	Schmp. in °C	pK _a ^{25°C} (1.Stufe)	pK _a ^{25°C} (2.Stufe)
(H ₃ C—COOH)	(Essigsäure)		(4,76)	
HOOC—COOH	Oxalsäure (Ethandisäure)	189	1,27	4,2
HOOC—CH ₂ —COOH	Malonsäure (Propandisäure)	136	2,85	5,7
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —COOH	Bernsteinsäure (Butandisäure)	185	4,18	5,6
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	Glutarsäure (Pentandisäure)	98	4,34	5,4
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	Adipinsäure (Hexandisäure)	151	4,43	5,5
<i>Ungesättigte</i> Dicarbonsäuren:				
	Maleinsäure ((Z)-Butendisäure)	130	1,92	6,1
	Fumarsäure ((E)-Butendisäure)	302	3,02	4,4
	ortho: Phthalsäure	231	2,95	5,4
	meta: Isophthalsäure	348	3,62	4,6
	para: Terephthalsäure	300	3,54	4,8

Tabelle. Dicarbonsäuren

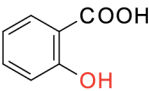
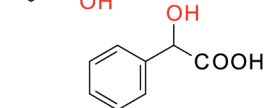
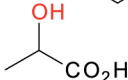
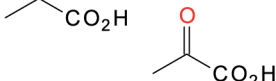
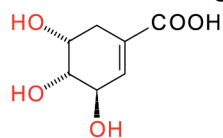
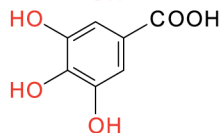
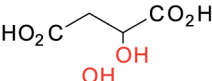
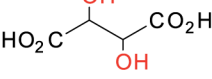
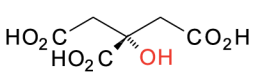
Konstitution	Trivialname	Schmp. (in °C)	pK _a (25°C) (1., 2., 3. Stufe)
	Salicylsäure (als Methylester in ätherischen Ölen)	159	2,99
	Mandelsäure (als Nitril in Mandeln)	119 (<i>rac</i>)	3,89
	Milchsäure (im Sauer- kraut, in sauren Gurken)	17 (<i>rac</i>)	3,83
	Brenztraubensäure (Stoffwechselprodukt)	12	2,48
	Shikimisäure (in vielen Pflanzen)	190	4,15
	Gallussäure (in Eichenrinde)	133	4,33
	Äpfelsäure (in unreifen Äpfeln)	100	3,46 (5,10)
	Weinsäure (in vielen Früchten)	159 (<i>meso</i>) 169 (<i>rac</i>)	3,22 (4,82) 3,04 (4,36)
	Zitronensäure (im Zitronensaft)	153	3,10 (4,76) (6,4)

Tabelle. Carbonsäuren mit zusätzlicher Sauerstoffgruppe

Tabelle. Reaktion zwischen Carbonylverbindung und Grignardverbindung $R'MgX$

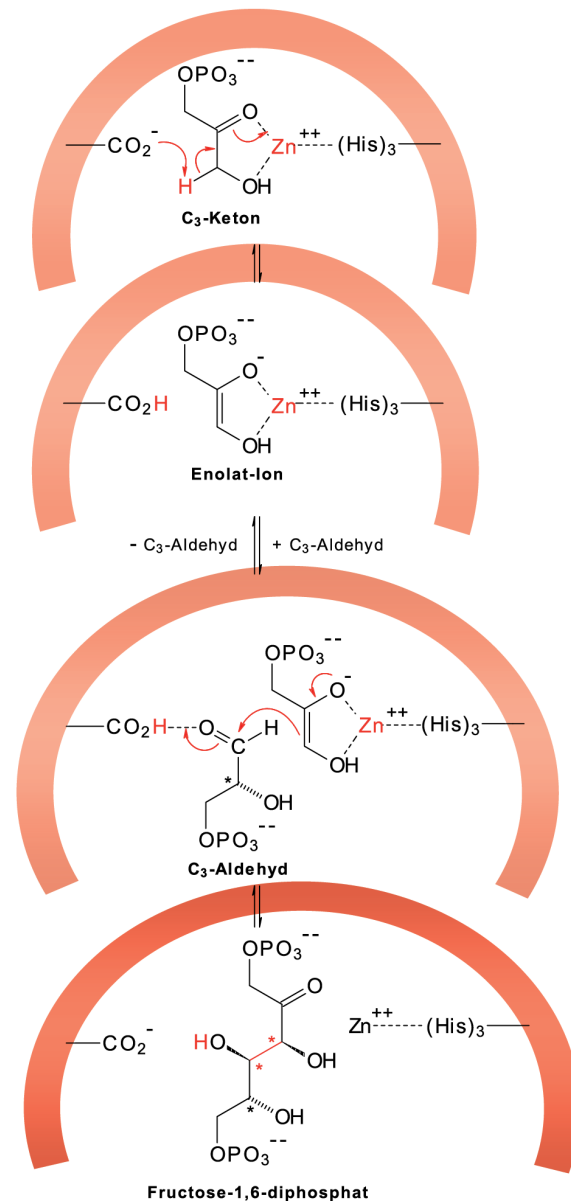
Carbonylverbindung	Produkt	Hydrolyseprodukt
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Formaldehyd	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OMgX} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ prim. Alkohol
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Aldehyd	$\begin{array}{c} \text{OMgX} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{H} \end{array}$ sek. Alkohol
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$ Keton	$\begin{array}{c} \text{OMgX} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{R} \end{array}$ tert. Alkohol
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ Ester	$\begin{array}{c} \text{OMgX} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{R}' \end{array}$ (2 mol $R'MgX$)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{R}' \end{array}$ tert. Alkohol
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ Carbonsäurechlorid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{R}' \end{array}$ (1 mol $R'MgX$, -30°C) Keton	
	$\begin{array}{c} \text{OMgX} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{R}' \end{array}$ (2 mol $R'MgX$, Raumtemp.)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{R}' \end{array}$ tert. Alkohol
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ Carbonsäureamid	$\begin{array}{c} \text{OMgX} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$ Keton
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ Nitril	$\begin{array}{c} \text{NMgX} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$ Keton
$\text{R}-\text{C}(\text{OR})_3$ Orthocarbonsäureester	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{OR} \end{array}$ Ketal	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$ Keton
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ Kohlendioxid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}'-\text{C} \\ \\ \text{OMgX} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ Carbonsäure

Säure	konjugierte Base	pK _a (25°C)
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ Essigsäure	$\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-$	4,8
$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$ Nitromethan	$\text{H}_2\ddot{\text{C}}^--\text{NO}_2$	8,6
$\text{CH}_3\text{C(=O)CH}_2\text{C(=O)CH}_3$ 2,4-Pentandion	$\text{CH}_3\text{C(=O)CH}^-\text{C(=O)CH}_3$	8,9
$\text{CH}_3\text{C(=O)CH}_2\text{C(=O)OR}$ Acetessigsäure-ester	$\text{CH}_3\text{C(=O)CH}^-\text{C(=O)OR}$	11
$\text{RO-C(=O)-CH}_2\text{-C(=O)-OR}$ Malonsäure-diester	$\text{RO-C(=O)-CH}^-\text{C(=O)-OR}$	13
$\text{H}_5\text{C}_2-\text{OH}$ Ethanol	$\text{H}_5\text{C}_2-\text{O}^-$	16
$\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$ Acetaldehyd	$\text{H}_2\ddot{\text{C}}^--\text{CHO}$	17
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ Aceton	$\text{H}_2\ddot{\text{C}}^--\text{C(=O)CH}_3$	20
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{OR}$ Essigsäure-ester	$\text{H}_2\ddot{\text{C}}^--\text{C(=O)OR}$	24
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ Acetonitril	$\text{H}_2\ddot{\text{C}}^--\text{C}\equiv\text{N}$	25

Zunahme der Acidität

Tabelle. pK_a-Werte einiger CH-acider Verbindungen und Vergleichsverbindungen

Abb. Aldolreaktion zwischen dem C₃-Keton Dihydroxyacetonphosphat und dem C₃- Aldehyd D-Glycerinaldehyd-phosphat. Katalysator ist das Enzym Aldolase II (als roter Halbring dargestellt). (His)₃– und –CO₂– rühren von den Aminosäureresten Histidin bzw. Asparaginsäure der Aldolase her.



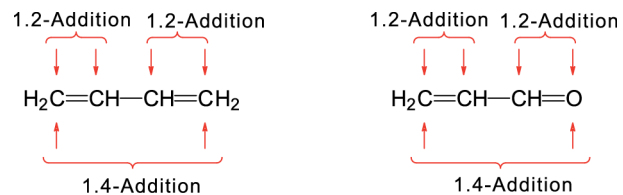


Abbildung. 1.2- und 1.4-Addition an Butadien (links) und Acrolein (rechts). Im Falle von Acrolein sind zwei Arten von 1,2-Addition möglich.

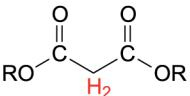
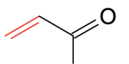
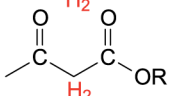
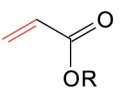
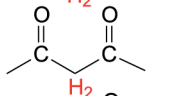
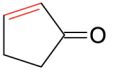
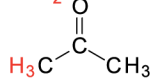
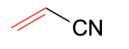
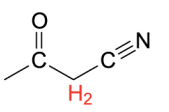
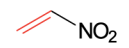
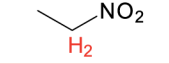
Michael-Donoren	Michael-Akzeptoren
 Malonsäure-diester	 Methyl-vinyl-keton
 Acetessigsäure-ester	 Acrylsäure-ester
 2,4-Pentandion	 2-Cyclopenten-1-on
 Aceton	 Acrylnitril
 3-Ketobutyronitril	 Nitroethen
 Nitroethan	

Tabelle. Einige Michael-Donoren und -Akzeptoren

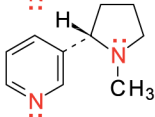
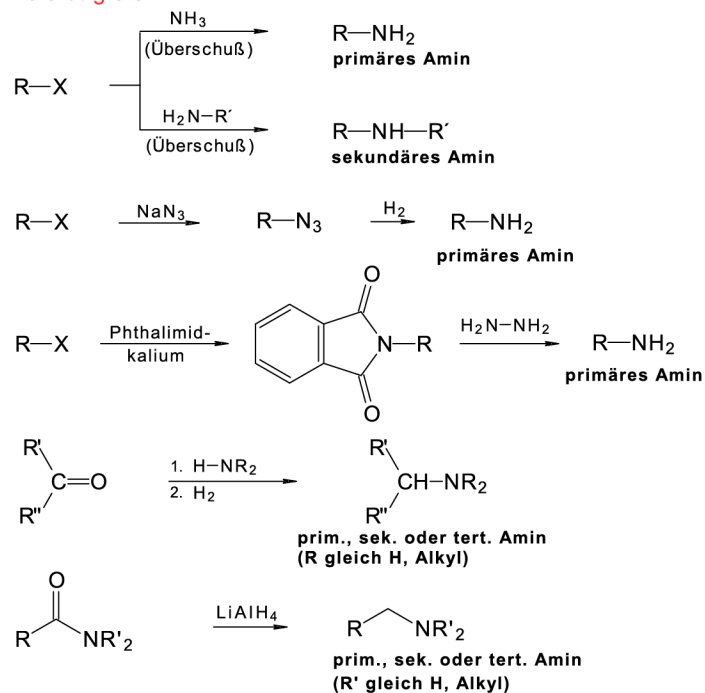
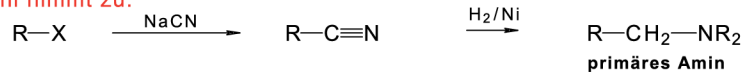
Konstitution	Name	Sdp. in °C	pK _a ^{25 °C} (in Wasser)
(NH ₃)	(Ammoniak)	(– 33)	(9,3)
H ₃ C– $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Methylamin	– 6,5	10,6
(H ₃ C) ₂ $\ddot{\text{N}}\text{H}$	Dimethylamin	7,5	10,7
(H ₃ C) ₃ $\ddot{\text{N}}$	Trimethylamin	3,5	9,8
H ₃ C–CH ₂ – $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Ethylamin	17	10,7
H ₃ C–(CH ₂) ₂ – $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Propylamin	49	10,6
H ₃ C–(CH ₂) ₃ – $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Butylamin	78	10,6
H ₂ $\ddot{\text{N}}$ –CH ₂ –CH ₂ – $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Ethylendiamin	116	10,7
H ₂ $\ddot{\text{N}}$ –(CH ₂) ₆ – $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Hexamethylendiamin	205	10,9
H ₅ C ₆ – $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	Anilin	184	4,6
H ₅ C ₆ – $\ddot{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$	<i>N,N</i> -Dimethylanilin	194	5,0
	Pyridin	115	5,3
	Nicotin	246	

Tabelle. Amine

C-Zahl bleibt gleich:



C-Zahl nimmt zu:



C-Zahl nimmt ab:

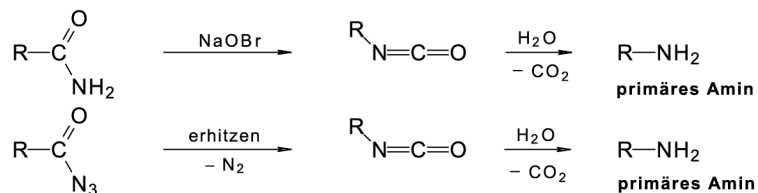
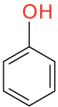
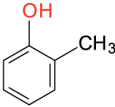
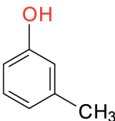
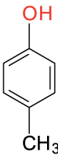
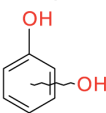
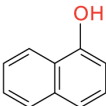
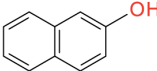


Tabelle. Methoden zur Darstellung von Aminen

Tabelle. Phenole

Strukturformel	Bezeichnung	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Löslichkeit (g/100g Wasser)
	Phenol	43	181	9,3
	2-Methylphenol (o-Kresol)	31	190	etwas löslich
	3-Methylphenol (m-Kresol)	11,5	201	etwas löslich
	4-Methylphenol (p-Kresol)	35	202	etwas löslich
	1,2-Dihydroxybenzol (Brenzcatechin)	104	246	45
	1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin)	110	281	123
	1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon)	173	286	8
	1-Naphthol	96	288	unlöslich
	2-Naphthol	123	295	unlöslich

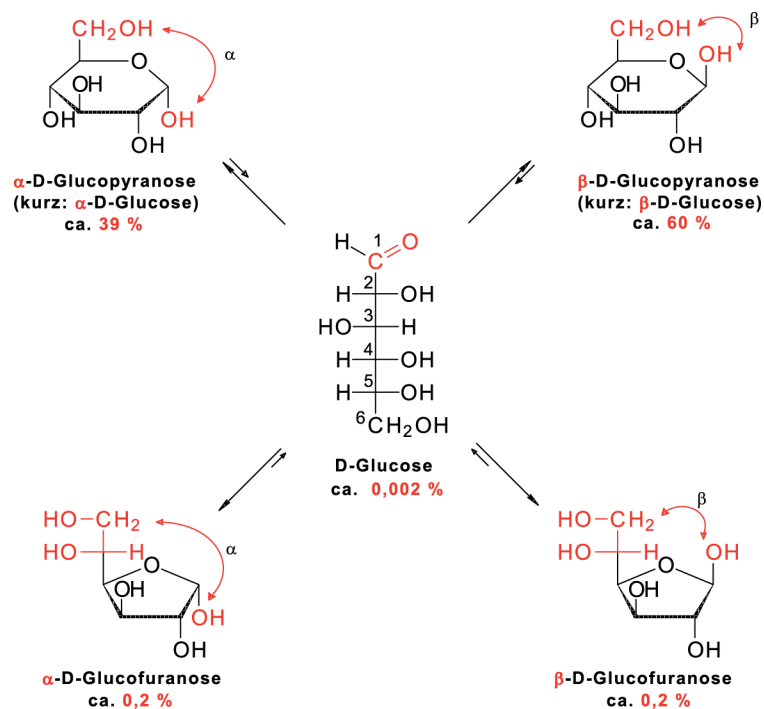


Abbildung. Acyclische D-Glucose im Gleichgewicht mit Pyranosen und Furanosen. Angriff der OH-Gruppe in 5-Stellung auf die Aldehydgruppe führt zu zwei Pyranosen und Angriff der OH-Gruppe in 4-Stellung zu zwei Furanosen.

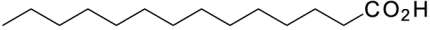
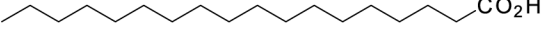
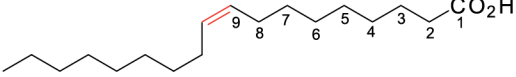
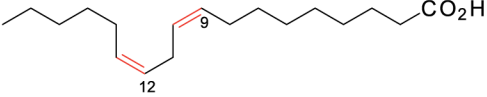
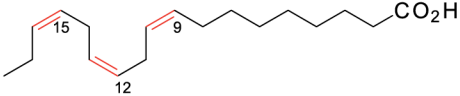
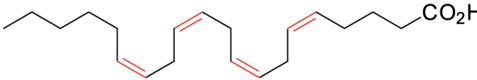
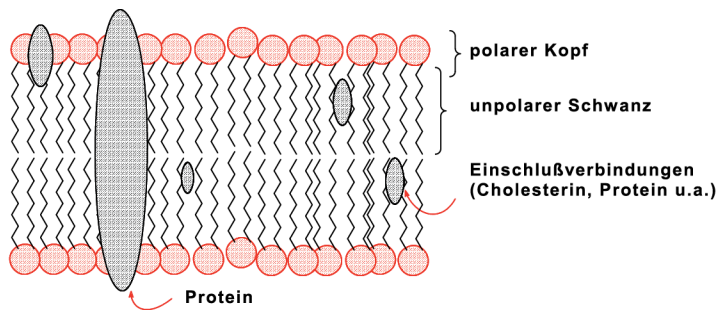
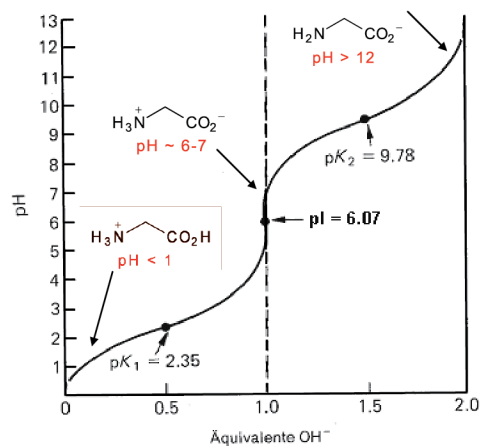
Konstitution	Trivialname und IUPAC-Name	Schmp. (°C)
	Myristinsäure (Tetradecansäure) $C_{14}H_{28}O_2$	58
	Palmitinsäure (Hexadecansäure) $C_{16}H_{32}O_2$	63
	Stearinsäure (Octadecansäure) $C_{18}H_{36}O_2$	70
	Ölsäure (Z-9-Octadecensäure) $C_{18}H_{34}O_2$	13
	Linolsäure (Z,Z-9,12-Octadecadiensäure) $C_{18}H_{32}O_2$	-5
	α -Linolensäure (Z,Z,Z-9,12,15-Octadecatriensäure) $C_{18}H_{30}O_2$	-11
	Arachidonsäure (Z,Z,Z,Z-5,8,11,14-Eicosatetraensäure) $C_{20}H_{32}O_2$	-50

Tabelle. Fettsäuren



Aufbau einer Zellmembran aus zwei Phospholipid-Schichten. Polarer Kopf: Phosphatidylanteil. Unpolarer Schwanz: Fettsäureanteil.



Titrationcurve von Glycinhydrochlorid mit verdünnter NaOH-Lösung. Nach Zugabe von 0.5, 1 und 1.5 Äquiv. OH^- stellen sich pH-Werte ein, die identisch sind mit pK_1 , pI bzw. pK_2 .

Aminosäure	pK _a (α-CO ₂ H)	pK _a (α-NH ₃ ⁺)	pK _a (Seitenkette)	pI (isoelektr. Punkt)
Glycin	2,35	9,78	-	6,06
Alanin	2,35	9,87	-	6,11
Valin	2,28	9,72	-	6,00
Leucin	2,33	9,74	-	6,02
Isoleucin	2,32	9,76	-	6,04
Prolin	1,95	10,64	-	6,29
Serin	2,19	9,44	-	5,81
Threonin	2,59	9,10	-	5,59
Methionin	2,17	9,27	-	5,72
Phenylalanin	2,58	9,24	-	5,91
Tryptophan	2,43	9,44	-	5,93
Asparagin	2,02	8,80	-	5,41
Glutamin	2,17	9,13	-	5,65
Cystein	1,86	8,35	10,34	5,10
Tyrosin	2,20	9,11	10,07	5,05
Asparaginsäure	1,99	10,00	3,90	2,95
Glutaminsäure	2,13	9,95	4,32	3,22
Lysin	2,16	9,20	10,80	10,00
Arginin	1,82	8,99	13,20	11,10
Histidin	1,81	9,15	6,05	7,6

Tabelle. pK_a-Werte und isoelektrische Punkte von Aminosäuren

<i>Protease</i>	<i>Angriffspunkt der Hydrolyse</i>
Trypsin	Carboxyende von Lys, Arg
Chymotrypsin	Carboxyende von Phe, Tyr, Trp
Carboxypeptidase	C-terminale Aminosäure
Pronase (Proteasengemisch)	alle Peptidbindungen

Tabelle. Proteasen und ihre spezifische Wirkung

Ile-Gly-Asp-Leu-Tyr-Ala-Ala-Phe-Asp-Glu-Met-Arg-Gln-Ser-Val
Met-Gly-Gln-Leu-Ala-Glu-Ser-Leu-Arg-His-Met-Gln-Gly-Glu-Leu
Met-Gly-Asp-Leu-Ala-Gln-Ser-Val-Ser-His-Met-Gln-Arg-Ser-Leu

Abb.: Sequenzvergleich einiger Proteine. Identität: rot, Homologie: gestrichelt.

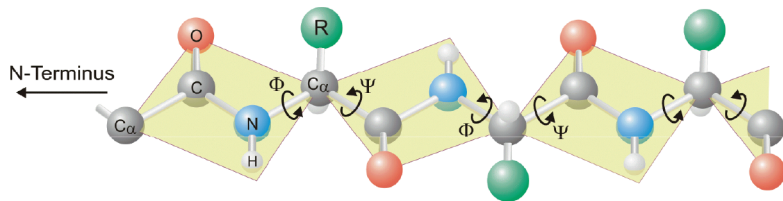


Abb.1. Konfiguration einer Peptidbindung. Die 6 zu einer Peptidbindung gehörenden Atome liegen in einer Ebene (gelb). Bindungen mit freier Drehbarkeit sind durch Pfeile hervorgehoben. Seitenketten (grün) voneinander abgewandt

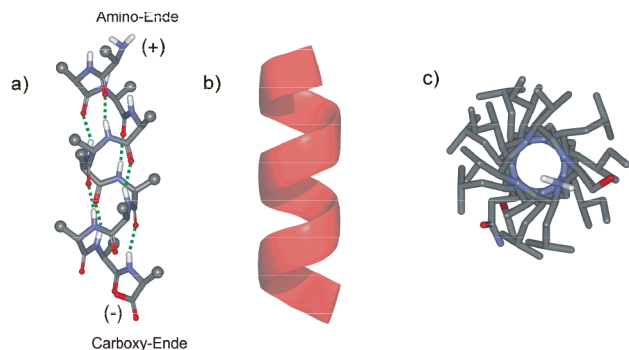


Abb. 2. a) Schema einer α -Helix. Wasserstoffbrücken sind grün gestrichelt. Die Pole des Dipols werden durch (+) und (-) angezeigt. Der N-Terminus entspricht dem (+)-Pol. b) Wendelmodell der α -Helix. c) Aufsicht auf eine α -Helix parallel zur Helixachse

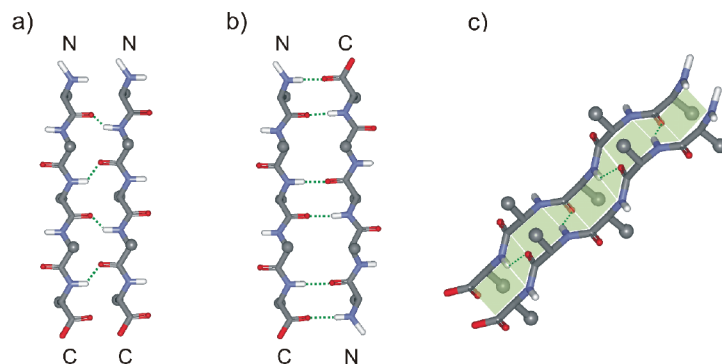


Abb. 3. a) Paralleles β -Faltblatt, Draufsicht. b) Antiparalleles β -Faltblatt, Draufsicht. c) Paralleles β -Faltblatt, Seitenansicht.
 - Die N- und C-terminalen Enden sind jeweils durch N und C markiert. Wasserstoffbrücken sind grün gestrichelt.

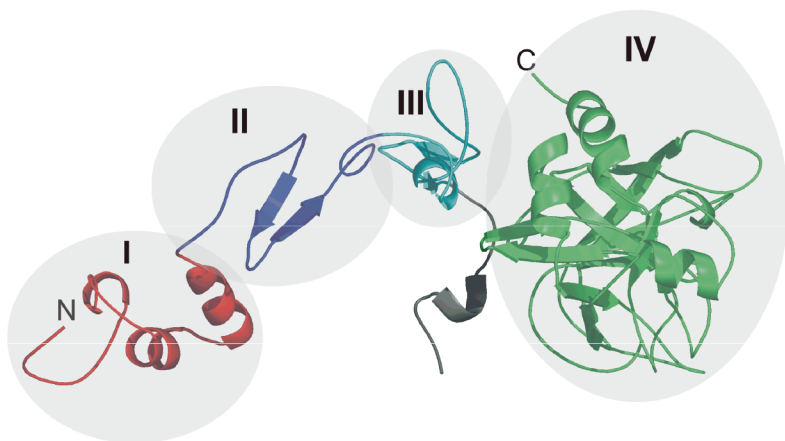


Abb. 4. Tertiärstruktur des Blutgerinnungsfaktors IX. Die vier Domänen I - IV üben unterschiedliche biologische Aktivitäten aus. Domäne II besteht aus einem β -Faltblatt mit antiparalleler Ausrichtung gemäß Abb. 3b.

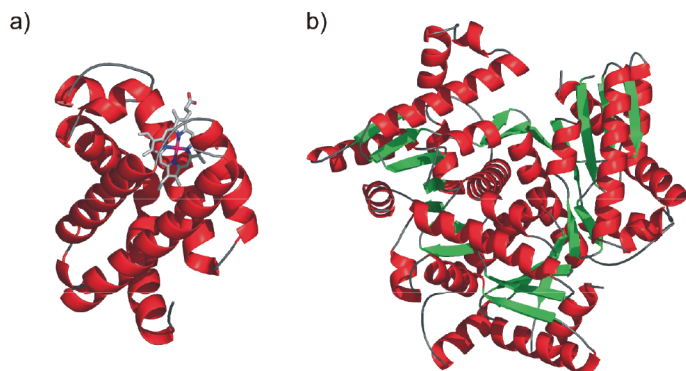


Abb. 5. Tertiärstrukturen von Proteinen. (a) Myoglobin bestehend aus einem Protein mit α -Helix-Struktur (rot) und einer Häm-Gruppe (grau). (b) Adenylatkinase mit α -Helix-Struktur (rot), β -Faltblatt-Struktur (grün) und einigen wenigen Schleifen (das sind Proteinketten ohne Sekundärstruktur).

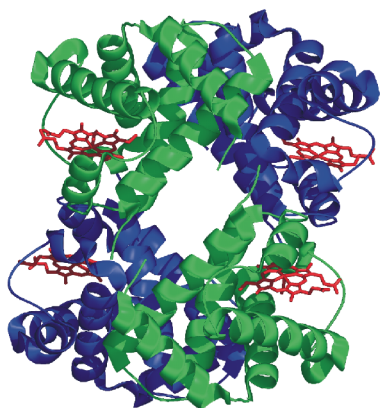
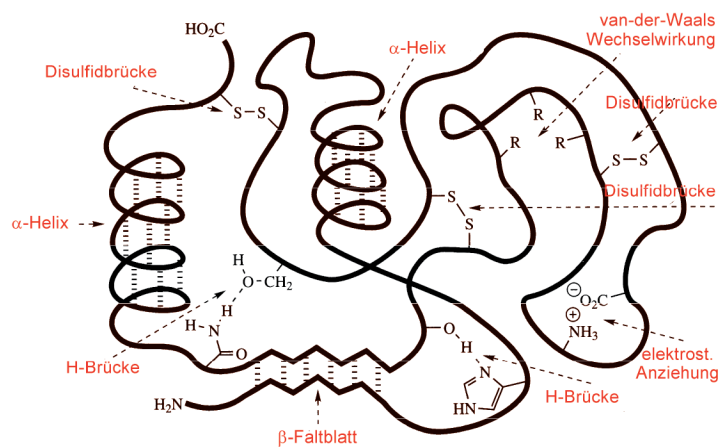


Abb. 6. Quartärstruktur des tetrameren Hämoglobin-Moleküls. Die zwei verschiedenen Untereinheiten (α , β) sind unterschiedlich farbig hervorgehoben (grün, blau). Die prosthetische Gruppe (Häm) ist in der Mitte jeder Untereinheit zu erkennen (rot). Häm ist über nichtkovalente Wechselwirkungen an das Protein gebunden.



Tertiärstruktur
eines Proteins
(nach P.W.
Dewick, *Fundamentals of
Organic Chemistry*, Wiley
2006)

Konjug. Protein	prothetische Gruppe	physiologische Funktion
Lipoprotein	Lipid	Verankerung in der Membran
Glykoprotein	Kohlenhydrat	Stabilisierung, Oberflächenveränd.
Phosphoprotein	Phosphat	Veränderung der Aktivität
Chromoprotein	Farbstoff	Elektronentransport, Lichtumwandl.
Metalloprotein	Metallion	Elektronentransport, Katalyse (Proteolyse)

Bezeichnung des Terpens	Anzahl der Isopren-Bausteine	Anzahl der C-Atome
Monoterpen	2	C ₁₀
Sesquiterpen	3	C ₁₅
Diterpen	4	C ₂₀
Sesterpen	5	C ₂₅
Triterpen	6	C ₃₀
Tetraterpen	8	C ₄₀

Tabelle. Einteilung von Terpenen

Hormon	erzeugendes Organ	Wirkung
Thyroxin	Schilddrüse	stoffwechselregulierend
Adrenalin	Nebennierenmark	blutdrucksteigernd
Noradrenalin	Nebennierenmark	blutdrucksteigernd
Insulin	Bauchspeicheldrüse	Regulierung des Kohlenhydratstoffwechsels (bei Mangel: Zuckerkrankheit)

Tabelle. Einige Hormone nebst Wirkung

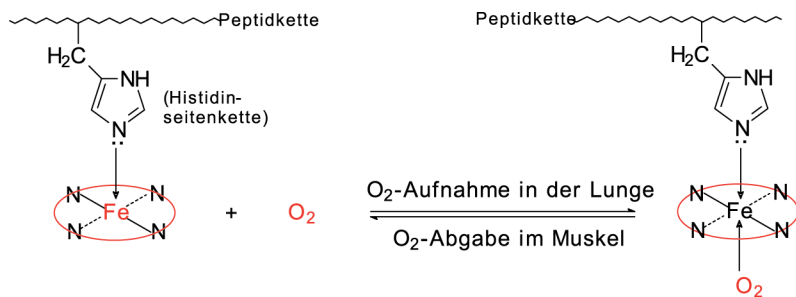


Abbildung. Sauerstofftransport durch Hämoglobin. Die vier mit einer Ellipse verbundenen N-Atome symbolisieren den Hämteil des Hämoglobins.

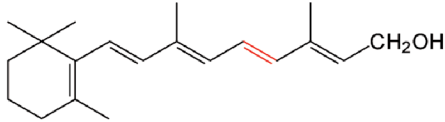
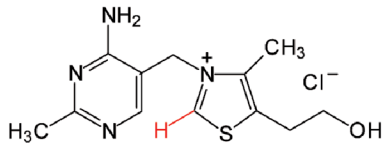
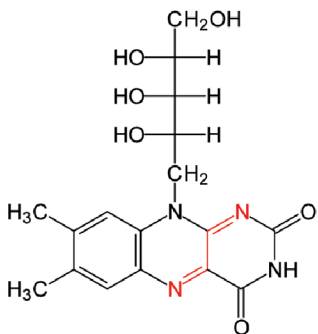
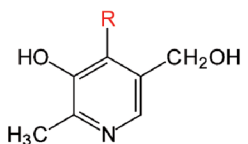
Vitamin	Name	Konstitution	täglicher Bedarf	Mangelkrankheit
A	Retinol		1-2 mg	Nachtblindheit, Erkrankung der Haut
B ₁	Thiamin		1.1-1.5 mg	Beriberi-Krankheit (Müdigkeit, Lethargie)
B ₂	Riboflavin		1.5-1.8 mg	Hauterkrankungen
B ₆	Pyridoxin (R = CH ₂ OH) Pyridoxal (R = CHO) Pyridoxamin (R = CH ₂ -NH ₂)		ca. 2 mg	unspezifisch

Tabelle. Vitamine

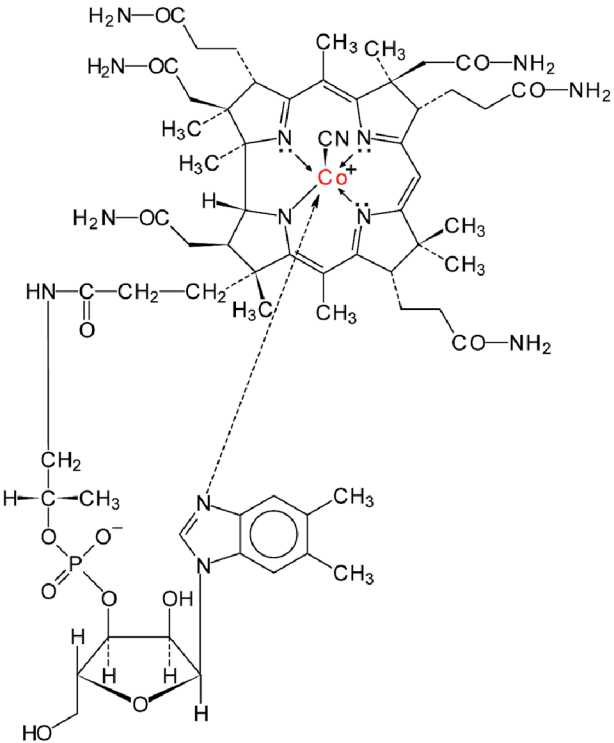
Vitamin	Name	Konstitution	täglicher Bedarf	Mangelkrankheit
B ₁₂	Cyanocobalamin		0.005 mg	perniziöse Anämie

Tabelle (Fortsetzung)

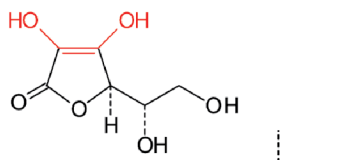
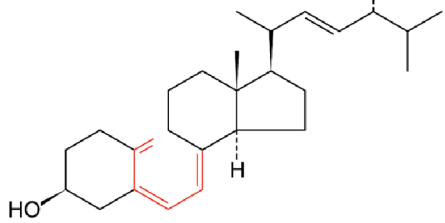
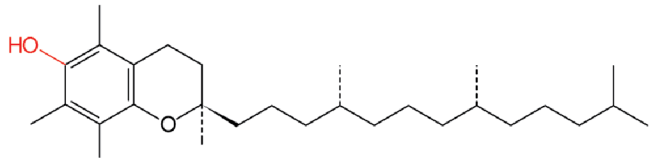
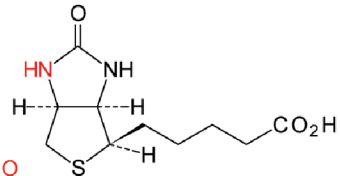
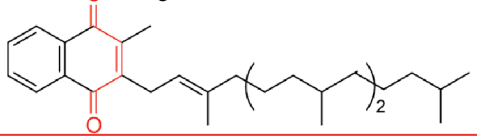
C	Ascorbinsäure		75 mg	Skorbut (Haut- und Zahnfleischblutung)
D ₂	Calciferol		0.005 mg	Rachitis
E	α-Tocopherol		12 mg	unbekannt (bei Ratte: Sterilität)
H	Biotin		ca. 0.25 mg	Hautkrankheit
K ₁	Phyllochinon		ca. 50 µg	Beeinträchtigung der Blutgerinnung

Tabelle (Fortsetzung)

Anzahl beteiligter Elektronen	thermische Anregung	photochemische Anregung
$4n$ ($n = 1, 2, 3\dots$)	konrotatorisch	disrotatorisch
$4n + 2$ ($n = 0, 1, 2\dots$)	disrotatorisch	konrotatorisch

Tabelle. Woodward-Hoffmann-Regeln für electrocyclische Reaktionen

Anzahl beteiligter Elektronen	thermische Anregung	photochemische Anregung
$4n$ ($n = 1, 2, 3 \dots$)	verboten	erlaubt
$4n + 2$ ($n = 1, 2, 3 \dots$)	erlaubt	verboten

Tabelle. Woodward-Hoffmann-Regeln für Cycloadditionen



Abb. Orthogonale Annäherung von Keten an Ethen führt zu einer bindenden Wechselwirkung, gleichgültig welches HOMO/LUMO überlappt.

Anzahl beteiligter Elektronen*	thermische Anregung	photochemische Anregung
$4n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)	antarafacial	suprafacial
$4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)	suprafacial	antarafacial

* Zahl der π -Elektronen plus 2.
Die 2 Elektronen beziehen sich auf die wandernde σ -Bindung.

Tabelle. Woodward-Hoffmann-Regeln für die sigmatrope Wasserstoffwanderung