

ÜS 7 - Organische Chemie I

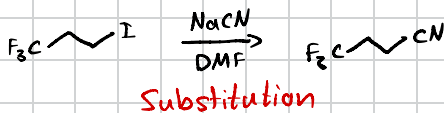
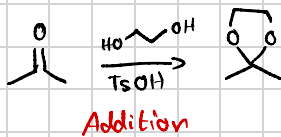
Organische Reaktionstypen

Addition	$A=B + X-Y \longrightarrow$	
Substitution	$A-B + C \longrightarrow$	$A-C + B$
Eliminierung		$\longrightarrow A=B + X-Y$
Umlagerung		$\longrightarrow A-B-X$

Das sind allgemeine Reaktionstypen in der OC, welche anhand des angreifenden Teilchens spezifiziert werden:

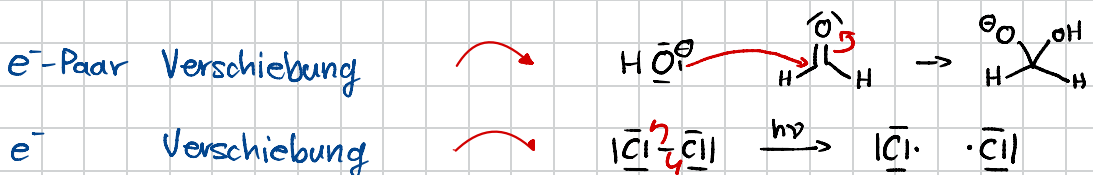
Elektrophile Addition	A_E
Nucleophile Addition	A_N (Carbonylchemie)
Elektrophile Substitution am Aromaten	$Ar-S_E$
Nucleophile Substitution	S_N1 / S_N2
β -Eliminierung	$E1 / E2 / E1_{CB}$
radikalische Substitution	S_R
Oxidationen und Reduktionen	

Aufg.:

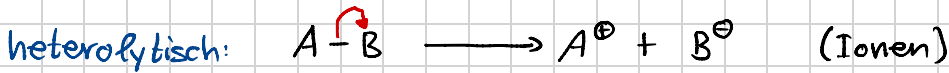
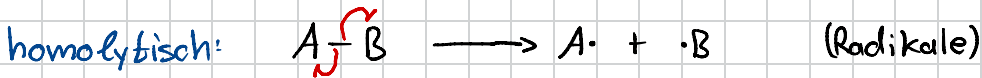


Elektronenverschiebungspfeile

In OC-Mechanismen kennzeichnet man Elektronenfluss mit Pfeilen:



Bindungsspaltung



Theoretisch benötigen Homolysen (in der Gasphase) weniger Energie jedoch, werden Ionen in Lösungsmitteln viel besser stabilisiert (solvatisiert) als Radikale.

Stereochemie

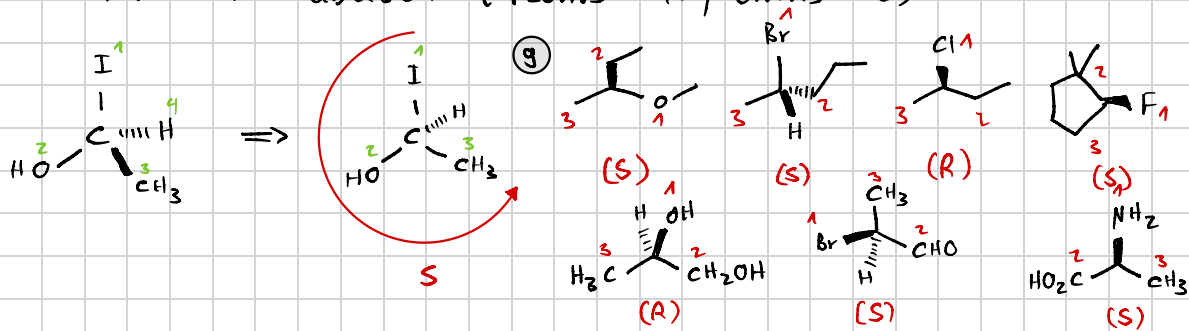
Chiralität (R/S)

Wenn an einem C-Atom alle vier Substituenten unterschiedlich sind, so ist es ein Chiralitätszentrum.

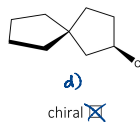
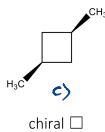
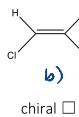
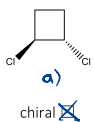
↳ Wenn ein Molekül mehrere Chiralitätszentren, so ist es aber nicht automatisch chiral.

So ein Chiralitätszentrum kann man mit den Stereodiskriptoren R/S spezifizieren:

- 1.) Jedem Substituenten Priorität nach CIP zuordnen
↳ Priorität nach Ordnungszahl bzw. Massezahl
- 2.) Substituent mit kleinster Priorität nach hinten anordnen
- 3.) Drehsinn ablesen (rechts $\hat{=}$ R, links $\hat{=}$ S)



8. Welche der folgenden Verbindungen sind chiral?



Vereinfachte Regel:

Ein Molekül ist chiral, wenn es keine interne Spiegelebene hat.

a) keine Spiegelebene

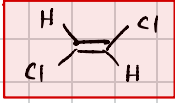


c)



Spiegelebene

b)



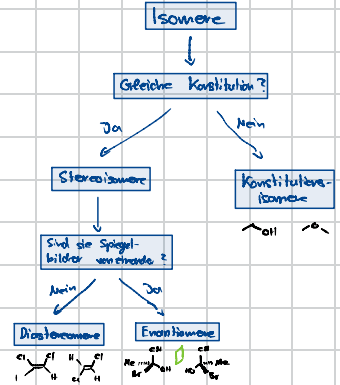
Spiegelebene

d) keine Spiegelebene

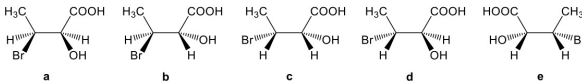


Isomerie

Isomere sind Verbindungen mit derselben Summenformel, aber unterschiedlicher Struktur. Wenn eine Verbindung chiral ist, dann hat sie immer ein Enantiomer.



12 In welchem stereochemischen Verhältnis stehen die gezeichneten Moleküle a-e untereinander (identisch, enantiomer, diastereomer)? Kreuzen Sie die jeweilige richtige Lösung in der Tabelle an.



Verbindungen	identisch	enantiomer	diastereomer
a : b	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
a : c	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
a : d	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
a : e	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b : c	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
b : d	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b : e	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
c : d	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
c : e	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
d : e	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Diastereomer:

Inversion eines Stereozentrums

Enantiomer:

Inversion aller Stereozentren

Identisch!

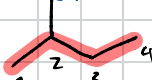
Überführung durch Rotation

3 Zeichnen Sie die Skeletformeln aller Konstitutionsisomere der Summenformel C_5H_{12} und benennen Sie die Strukturen.

Da C_5H_{12} die Form C_nH_{2n+2} hat kann es sich nur um Alkane handeln (keine Doppelbindungen oder Ringe)



Pentan



2 Methylbutan



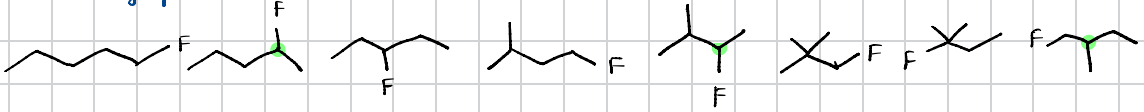
2,2-Dimethylpropan



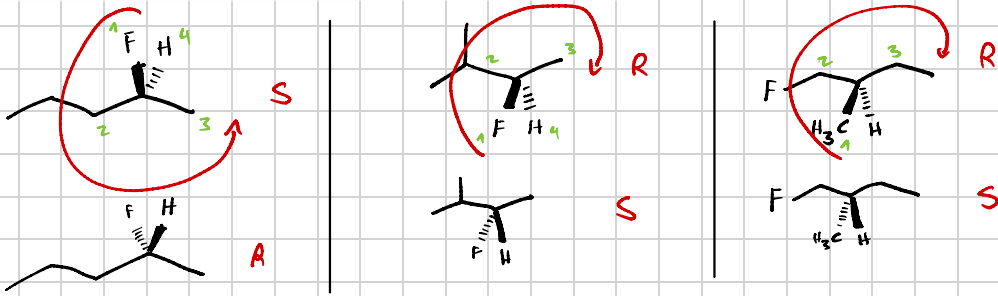
Hauptkette

7. Zeichnen Sie die Skelettformeln aller Konstitutionsisomere der Summenformel $C_5H_{11}F$. Markieren Sie alle stereogenen Kohlenstoff-Atome mit einem Stern *.

Dieselbe Form wie oben, nur ein H ist mit einem F ausgetauscht. Ein C-Atom ist stereogen, wenn alle vier Bindungspartner unterschiedlich sind.

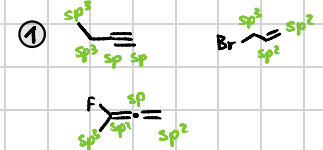
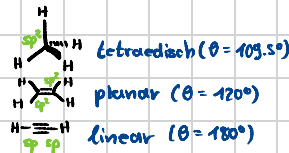


10. Zeichnen Sie die (S)-Enantiomere der chiralen Moleküle aus der Aufgabe 2.



In der OC sind neben Einzelbindungen auch Doppelbindungen (Alkene) und Dreifachbindungen (Alkine) möglich. Nach Hybridisierung sind Doppelbindungen planar mit 120° Bindungswinkel und Dreifachbindungen linear. Die Hybridisierung folgt immer der Geometrie eines Moleküls, jedoch kann für die OC folgendes angenommen werden.

Zentrum mit 4 Bindungspartnern $\Rightarrow sp^3$
 Zentrum mit 3 Bindungspartnern $\Rightarrow sp^2$
 Zentrum mit 2 Bindungspartnern $\Rightarrow sp$



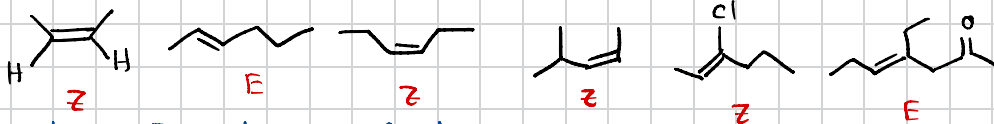
② links können 120° wunderbar eingehalten werden, aber rechts ist die Verbindung für 180° zu gespannt

Doppelbindungen können anders als Einfachbindungen bei rt nicht frei rotieren, sodass folgende Verbindungen Isomere sind:



Auch hier können wir die Doppelbindung stereochemisch spezifizieren mit den Deskriptoren E/Z.

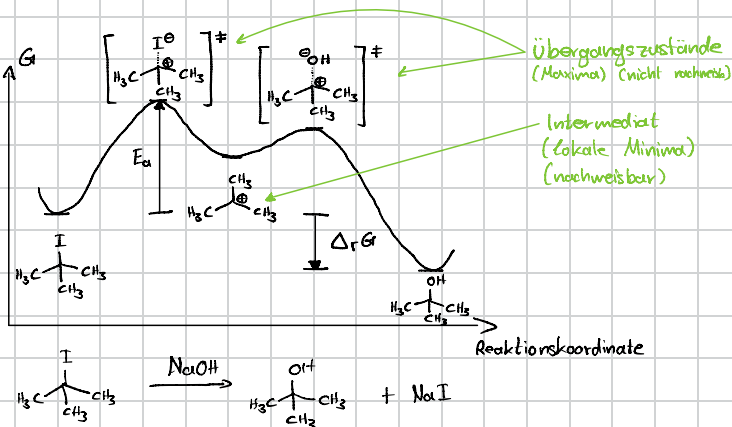
$\hookrightarrow E \hat{=}$ Entgegen Subst. höchst. Prio. nicht auf gleicher Seite
 $\hookrightarrow Z \hat{=}$ Zusammen Subst. höchst. Prio. auf der gleichen Seite

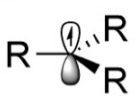

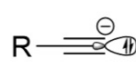


Reaktive Zwischenprodukte

Auf dem Reaktionsweg einer organischen Reaktion kommen mechanistisch Übergangszustände und Intermediate (reaktive Zwischenprodukte) vor:

- Radikale
- Carbokationen
- Carbanionen



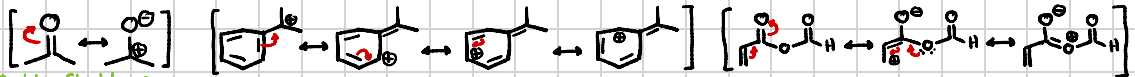
	Radikale	Carbokationen	Carbanionen
Art	C mit ungepaartem Elektron (Elektronenmangel)	C mit positiver Ladung (Elektronenmangel)	C mit negativer Ladung (Elektronenüberschuss)
Synthese	Thermolyse (AIBN oder NBS) oder Photolyse	Protonierung einer Doppelbindung, Heterolyse einer C-X-Bindung (Solvolyse von X) oder Oxidation	Deprotonierung einer C-H-aciden Verbindung
Struktur	planar (sp^2) aber auch sp^3 	zwingend planar (sp^2) 	bevorzugt sp , aber alles möglich 
Brückenkopf?	möglich	nicht möglich	möglich
Stabilisierung	σ , π -Donoren $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ Resonanz	σ , π -Donoren $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ Resonanz	σ , π -Akzeptoren $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ Resonanz (dann p_z bevorzugt, also sp^2)
Reaktionen	rad. Substitution und rad. Addition an Doppelbindungen	Addition eines Nucleophils und β -Eliminierung eines Wasserstoffs	

Mesomerie / Resonanz

Mesomerie/Resonanz: Falls mehrere sinnvolle Lewis-Strukturen eines Moleküls gezeichnet werden können, hat das Molekül mehrere mesomere Grenzstrukturen.

Regeln für Resonanzstrukturen:

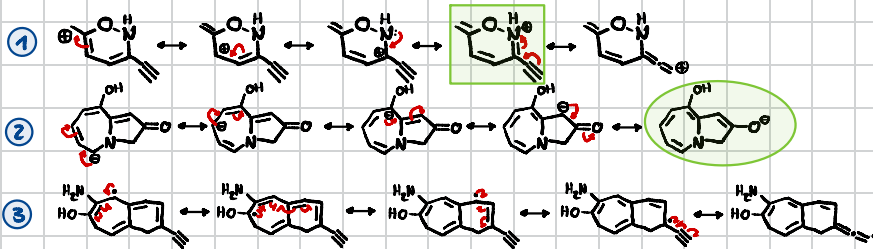
- Die Atomkoordinaten (also die Lage der Atomkerne) muss gleich bleiben.
- Die Realstruktur des Moleküls entspricht der gewichteten Überlagerung aller Grenzstrukturen (Grenzstrukturen bilden die Grenzen der Realität ab)
- Das Molekül ist stabiler als jede Grenzstruktur.
- Je stabiler eine Grenzstruktur, umso stärker trägt sie zur Realstruktur bei:
 - Eine Grenzstruktur ist stabiler wenn sie die Oktettregel erfüllt (für Atome der ersten und zweiten Periode darf die Oktettregel nur unterschritten werden).
 - Eine Grenzstruktur ist stabiler, wenn sie nicht ladungstrennend ist und falls doch, wenn die Ladung entsprechend der Elektronegativität verteilt ist.
 - Eine Grenzstruktur ist stabiler, wenn sie aromatisch ist.
 - Positive Ladungen sind bevorzugt auf Zentren mit geringem s-Anteil ('Kernnahe Orbitale sollen mit e^- besetzt sein')
 - Negative Ladungen sind bevorzugt auf Zentren mit hohem s-Anteil (' e^- sind dann näher am Kern')



Rechte Struktur zwar Ladungstrennung, aber \ominus auf elektronegativerem Element

Linke Resonanzstruktur hat das meiste Gewicht, da sie aromatisch ist

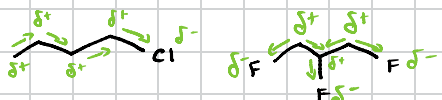
Aufg: Zeichne so viele Resonanzstrukturen wie möglich für die folgenden Moleküle und identifiziere diejenige Grenzstruktur mit dem grössten Gewicht



Elektronische Substitutionseffekte

Induktiver Effekt (σ)

- Unterschiedliche EN von Bindungspartnern verschieben die Elektronendichte

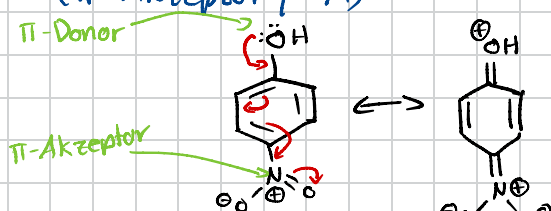


- σ -Donoren (+I): +I-Substituenten schieben Elektronen in die Kette hinein
- σ -Akzeptoren (-I): -I-Substituenten schieben Elektronen aus der Kette heraus
- σ -Effekte kumulieren sich und nehmen mit zunehmender Distanz rasch ab

Mesomeren Effekt (π)

- π -Substituenten tragen zum π -System bei, indem:

- ↳ er ein Elektronenpaar in das System bringt (π -Donor, +M)
- ↳ er ein Elektronenpaar auf sich aufnimmt (π -Akzeptor, -M)



- Generell stärker als σ -Effekte

σ -Donoren	σ -Akzeptoren	π -Donoren	π -Akzeptoren
Alkyl	-I < -Br < -Cl < -F	-O ⁻	C=O
-O ⁻	-NR ₂ < -OR < -F < -R ₃ N ⁺	-OR	C=N-R
-SiR ₃	-C=C < -Ph < -C≡C	-NR ₂	C≡N
-GeR ₃	SO ₂ R	-SR	-NO ₂
-SnR ₃	NH ₃ ⁺ , NR ₃ ⁺	Halogene	-SO ₂ R
CO ₂ ⁻		-C=C	-S(=O)R
		-Ph	

Da elektronische Substituenten die Elektronendichte verschieben können sie gewisse Strukturen stabilisieren

