



# Basisbuch Organische Chemie

2., aktualisierte und erweiterte Auflage

Carsten Schmuck

# Basisbuch Organische Chemie

2., aktualisierte und erweiterte Auflage

Carsten Schmuck

# Basisbuch Organische Chemie

## Inhaltsverzeichnis

Basisbuch Organische Chemie

Inhaltsübersicht

Inhaltsverzeichnis

### 1 Chemische Bindung in organischen Verbindungen

1.1 Was ist Organische Chemie?

1.2 Das Besondere am Kohlenstoff

1.3 Grundlagen der chemischen Bindung in organischen Verbindungen

1.4 Die chemische Bindung im Methan

1.4.1 Beschreibung des Methans mit delokalisierten Molekülorbitalen

1.4.2 Beschreibung des Methans mit lokalisierten Hybridorbitalen

1.4.3 Vergleich der beiden Bindungsmodelle

1.5 Bindungstypen in organischen Verbindungen

1.5.1 Einfachbindungen:  $sp^3$ -Hybridorbitale

1.5.2 Doppelbindungen:  $sp^2$ -Hybridorbitale

1.5.3 Dreifachbindungen:  $sp$ -Hybridorbitale

1.5.4 Kumulierte Doppelbindungen

1.5.5 Zusammenfassung der Hybridisierungstypen

1.5.6 Heteroatome und Hybridisierung

1.6 Rotation um Bindungen

1.7 Konjugierte  $p$ -Systeme: Delokalisierte Elektronen

1.7.1 Konjugierte Diene: 1,3-Butadien

1.7.2 Beschreibung des Butadiens mit Resonanzformeln

1.7.3 MO-Beschreibung des Butadiens

### 2 Funktionelle Gruppen und Stoffklassen

2.1 Kohlenwasserstoffe: Grundbausteine aller organischen Verbindungen

2.2 Die homologe Reihe der linearen Alkane

2.3 Verzweigte Kohlenwasserstoffe

2.3.1 Konstitutionsisomere Alkane: Strukturisomerie

2.3.2 Nomenklatur verzweigter Alkylreste

2.4 Veränderung der Moleküleigenschaften durch polare Substituenten

2.4.1 Polarität von Molekülen

2.4.2 Zwischenmolekulare Kräfte und Aggregatzustände

2.4.3 Löslichkeit und Mischbarkeit von Stoffen

2.4.4 Veränderung der chemischen Eigenschaften durch Substituenten

2.5 Funktionelle Gruppen und Stoffklassen

2.5.1 Funktionelle Gruppen und chemische Reaktivität

2.5.2 Die wichtigsten funktionellen Gruppen

# Inhaltsverzeichnis

2.5.3 Ähnlichkeiten zwischen funktionellen Gruppen

2.6 Systematische Nomenklatur organischer Verbindungen

## 3 Stereochemie: Die drei dimensionale Struktur organischer Verbindungen

3.1 Die Konformationen acyclischer Alkane

3.1.1 Ethan

3.1.2 Propan

3.1.3 Butan

3.1.4 Höhere Alkane

3.2 Struktur von Alkenen: E/Z-Diastereomere

3.3 Spiegelbildisomerie bzw. Enantiomerie

3.3.1 Chirale Moleküle

3.3.2 Eigenschaften chiraler Verbindungen

3.3.3 Optische Aktivität

3.3.4 Mischungen von Enantiomeren, Racemate

3.3.5 Nomenklatur chiraler Verbindungen: Die absolute Konfiguration

3.4 Verbindungen mit zwei oder mehr Stereozentren

3.4.1 Diastereomere

3.4.2 Meso-Formen

3.4.3 Racematspaltung

3.5 Cyclische Verbindungen

3.5.1 Ringspannung

3.5.2 Cyclopropan

3.5.3 Cyclobutan und Cyclopentan

3.5.4 Cyclohexan

3.5.5 Einfach substituierte Cyclohexane

3.5.6 Zweifach substituierte Cyclohexane: Diastereomere

3.6 Konformativ fixierte Verbindungen

3.7 Zusammenfassung: Isomeriearten

## 4 Reaktionen der Alkane

4.1 Vorkommen und Bedeutung der Alkane

4.2 Eigenschaften der Alkane

4.2.1 Physikalische Eigenschaften

4.2.2 Übersicht über die chemischen Eigenschaften

4.3 Allgemeines zum Ablauf chemischer Reaktionen

4.3.1 Kinetik und Thermodynamik einer Reaktion

4.3.2 Das Reaktionsenergiendiagramm

4.3.3 Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion

4.4 Chlorierung von Methan: Eine einfache Reaktion

4.4.1 Energiebilanz der Reaktion

4.4.2 Mechanismus der Reaktion

# Inhaltsverzeichnis

4.4.3 Technische Bedeutung der Methanchlorierung

4.5 Das Methylradikal

4.6 Halogenierung von Methan

4.7 Halogenierung höherer Alkane: Selektivität von Radikalreaktionen

4.7.1 Regioselektivität der Chlorierung

4.7.2 Regioselektivität der Bromierung

4.7.3 Stabilität von Alkylradikalen

4.7.4 Product development control

4.7.5 Hammond-Postulat

4.8 Elektronische Substituenteneffekte

4.8.1 Induktive Effekte

4.8.2 Mesomere Effekte

4.8.3 Hyperkonjugation

4.9 Bromierung in Allylstellung

4.9.1 Das Allylradikal

4.9.2 Chemoselektive Bromierung

4.9.3 Wohl-Ziegler-Bromierung

Weitere synthetisch wichtige radikalische Substitutionsreaktionen

4.10.1 Chlorierung mit Sulfurylchlorid

4.10.2 Sulfochlorierung

## 5 Nucleophile Substitution

5.1 Halogenalkane

5.2 Grundlegendes zu polaren Reaktionen

5.3 Die nucleophile Substitution

5.4 Der Mechanismus der SN<sub>2</sub>-Reaktion

5.4.1 Allgemeine Merkmale

5.4.2 Der Rückseitenangriff bei der SN<sub>2</sub>-Reaktion

5.4.3 Stereochemischer Verlauf der SN<sub>2</sub>-Reaktion: Inversion der Konfiguration

5.5 Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei der SN<sub>2</sub>-Reaktion

5.5.1 Die Qualität von Abgangsgruppen

5.5.2 Die Reaktivität des Nucleophils: Basizität und Polarisierbarkeit

5.5.3 Einfluss des Lösemittels auf die Nucleophilie

5.5.4 Die Substratstruktur

5.6 Der Mechanismus der SN<sub>1</sub>-Reaktion

5.6.1 Allgemeine Merkmale

5.6.2 Struktur und Stabilität von Carbeniumionen

5.6.3 Stereochemischer Verlauf der SN<sub>1</sub>-Reaktion: Racemisierung

5.7 Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei SN<sub>1</sub>-Reaktionen

5.8 Umlagerung von Carbeniumionen bei SN<sub>1</sub>-Reaktionen

5.9 Vergleich zwischen SN<sub>1</sub>- und SN<sub>2</sub>-Reaktion

# Inhaltsverzeichnis

5

## 6 Eliminierung

### 6.1 Eliminierung als Konkurrenz zur Substitution

6

### 6.2 Grundlegendes zum Mechanismus der Eliminierung

### 6.3 Die baseninduzierte E2-Eliminierung

6.3.1 Der Mechanismus der Reaktion

6.3.2 Stereochemischer Verlauf der E2-Eliminierung

6.3.3 Regioselektivität der E2-Reaktion: Die Saytzeff-Regel

6.3.4 Diastereoselektivität der E2-Reaktion

6.3.5 Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei der E2-Reaktion

### 6.4 Die E1-Eliminierung

6.4.1 Der Mechanismus der E1-Reaktion

6.4.2 Relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei der E1-Reaktion

6.4.3 Regioselektivität der E1-Reaktion

6.4.4 Umlagerungen bei E1-Reaktionen

### 6.5 Die E1cb-Reaktion

### 6.6 Vergleich zwischen E1-, E2- und E1cb-Reaktion

### 6.7 Chemoselektivität: Konkurrenz zwischen Eliminierung und Substitution

### 6.8 Thermisch induzierte syn-Eliminierungen

### 6.9 Eliminierung von X,Y

### 6.10 Darstellung von Alkinen

## 7 Addition

### 7.1 Addition als Umkehrung der Eliminierung

### 7.2 Vorkommen und physikalische Eigenschaften der Alkene

### 7.3 Chemische Eigenschaften von Alkenen

### 7.4 Energiebilanz der Additionsreaktion

### 7.5 Elektrophile Addition von Halogenwasserstoffen: Hydrohalogenierung

7.5.1 Der Mechanismus der Reaktion

7.5.2 Relative Geschwindigkeiten der elektrophilen Addition

7.5.3 Regioselektivität: Markovnikov-Addition

7.5.4 Stereochemie der elektrophilen Addition von HX

7.5.5 Umlagerungen bei der elektrophilen Addition

7.5.6 HX-Addition an 1,3-Diene

7.5.7 Zusammenfassung der HX-Addition an Alkene

### 7.6 Addition von Halogen X<sub>2</sub>

7.6.1 Mechanismus der Reaktion

7.6.2 Das Bromoniumion

7.6.3 Stereochemie der X<sub>2</sub>-Addition: anti-Addition

7.6.4 Angriff anderer Nucleophile: Halogenhydrinbildung

# Inhaltsverzeichnis

## 7.7 Wasseraddition an Alkene: Darstellung von Alkoholen

7.7.1 Säurekatalysierte Wasseraddition

7.7.2 Oxymercurierung/Reduktion

7.7.3 Hydroborierung/Oxidation

## 7.8 Katalytische Hydrierung

## 7.9 Addition freier Radikale an Alkene

7.9.1 Radikalische Addition von HBr

7.9.2 Radikalische Polymerisation

## 7.10 Dihydroxylierung von Doppelbindungen: 1,2-Diole

7.10.1 Epoxidierung und Darstellung von trans-1,2-Diolen

7.10.2 Darstellung von syn-1,2-Diolen

## 7.11 Oxidative Spaltung von C=C- Bindungen: Ozonolyse

## 7.12 Additionen an Alkine

# 8 Elektrophile Substitution an aromatischen Verbindungen

## 8.1 Benzen

8.1.1 Bindungsverhältnisse im Benzen

8.1.2 MO-Beschreibung des Benzens

8.1.3 Die besondere aromatische Stabilität von Benzen

## 8.2 Die Bromierung von Benzen: Eine elektrophile aromatische Substitution

## 8.3 Zweitsubstitution am Aromaten

8.3.1 Anisol: Ein elektronenreicher, aktivierter Aromat

8.3.2 Nitrobenzen: Ein elektronenarmer, deaktivierter Aromat

8.3.3 Substituenteneffekte bei der SEAr-Reaktion

## 8.4 Präparativ wichtige elektrophile Substitutionsreaktionen

8.4.1 Halogenierung

8.4.2 Nitrierung

8.4.3 Sulfonierung

8.4.4 Friedel-Crafts-Alkylierung

8.4.5 Friedel-Crafts-Acylierung

## 8.5 SEAr-Reaktion an mehrfach substituierten Aromaten

## 8.6 Diazotierung

8.6.1 Darstellung von Diazoniumsalzen

8.6.2 Darstellung von Phenolen aus Diazoniumsalzen

8.6.3 Ersatz der Diazoniumgruppe durch andere funktionelle Gruppen:  
Sandmeyer-Reaktion

8.6.4 Azokupplung

# 9 Reaktionen von Carbonylverbindungen

## 9.1 Vorkommen und Bedeutung von Carbonylverbindungen

## 9.2 Einteilung von Carbonylverbindungen

9.2.1 Aldehyde und Ketone

# Inhaltsverzeichnis

- 9.2.2 Carbonsäuren und Carbonsäurederivate
- 9.2.3 Kohlensäurederivate
- 9.2.4 Redoxreaktionen an Carbonylverbindungen

## 9.3 Die Carbonylgruppe

- 9.3.1 Struktur und Bindungsverhältnisse
- 9.3.2 Ein vereinfachtes MO-Modell von Methanal

## 9.4 Reaktivität von Carbonylverbindungen

- 9.4.1 Angriff eines Nucleophils
- 9.4.2 Angriff eines Elektrophils
- 9.4.3 Stabilität der tetraedrischen Zwischenstufen: Addition oder Substitution?

## 9.5 Addition von Nucleophilen an die Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen

- 9.5.1 Reaktion mit Wasser: Bildung von Hydraten
- 9.5.2 Reaktion mit Alkoholen: Bildung von Halbacetalen und Acetalen
- 9.5.3 Reaktion mit Aminen: Bildung von Iminen und Enaminen
- 9.5.4 Reaktion mit Hydriden und metallorganischen Verbindungen: Reduktion der Carbonylgruppe

## 9.6 Reaktionen von Nucleophilen mit Carbonsäurederivaten: Die Acylsubstitution

- 9.6.1 Relative Reaktivität der Carbonsäurederivate
- 9.6.2 Carbonsäurechloride
- 9.6.3 Carbonsäureester
- 9.6.4 Carbonsäureamide
- 9.6.5 Reduktion von Carbonsäurederivaten mit Metallhydriden und metallorganischen Verbindungen

## 10 Reaktionen der Enolate und Enole

- 10.1 Erhöhung der -CH-Acidität: Angriff einer Base
- 10.2 Das Keto-Enol-Gleichgewicht
- 10.3 Acidität von Carbonylverbindungen
- 10.4 Reaktionen von Enolaten und Enolen mit Halogenen
- 10.5 Alkylierung von Enolaten und Enolethern

10

## 10.6 Reaktion von Enolaten und Enolen mit Carbonylverbindungen: Kondensationsreaktionen

- 10.6.1 Die Aldolreaktion
- 10.6.2 Die Claisen-Kondensation
- 10.6.3 Die Mannich-Reaktion

## 10.7 Die Michael-Addition

## 11 Pericyclische Reaktionen

- 11.1 Das Besondere pericyclischer Reaktionen



# Inhaltsverzeichnis

## 11.2 Der Mechanismus pericyclischer Reaktionen

11.2.1 Cycloadditionen als Fallbeispiel

11.2.2 Betrachtung der Energiebilanz

11.2.3 Erklärungsmodelle pericyclischer Reaktionen

11.2.4 Anwendung der Grenzorbitaltheorie auf Cycloadditionen

## 11.3 Die Diels-Alder-Reaktion

11.3.1 Anforderungen an das Dien

11.3.2 Der unterschiedliche elektronische Charakter von Dien  
und Dienophil

11.3.3 Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion

11.3.4 Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion

11.3.5 Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktionen

## 11.4 Die [2+2]-Cycloaddition: Photochemische Dimerisierung von Alkenen

## 11.5 Sigmatrope Umlagerungen

11.5.1 Die Claisen-Umlagerung

11.5.2 Die Cope-Umlagerung

11.5.3 Der Mechanismus der [3,3]-sigmatropen Umlagerung

Index

Impressum

# Copyright

Daten, Texte, Design und Grafiken dieses eBooks, sowie die eventuell angebotenen eBook-Zusatzdaten sind urheberrechtlich geschützt. Dieses eBook stellen wir lediglich als **persönliche Einzelplatz-Lizenz** zur Verfügung!

Jede andere Verwendung dieses eBooks oder zugehöriger Materialien und Informationen, einschließlich

- der Reproduktion,
- der Weitergabe,
- des Weitervertriebs,
- der Platzierung im Internet, in Intranets, in Extranets,
- der Veränderung,
- des Weiterverkaufs und
- der Veröffentlichung

bedarf der **schriftlichen Genehmigung** des Verlags. Insbesondere ist die Entfernung oder Änderung des vom Verlag vergebenen Passwort- und DRM-Schutzes ausdrücklich untersagt!

Bei Fragen zu diesem Thema wenden Sie sich bitte an: **info@pearson.de**

## Zusatzdaten

Möglicherweise liegt dem gedruckten Buch eine CD-ROM mit Zusatzdaten oder ein Zugangscode zu einer eLearning Plattform bei. Die Zurverfügungstellung dieser Daten auf unseren Websites ist eine freiwillige Leistung des Verlags. **Der Rechtsweg ist ausgeschlossen.** Zugangscodes können Sie darüberhinaus auf unserer Website käuflich erwerben.

## Hinweis

Dieses und viele weitere eBooks können Sie rund um die Uhr und legal auf unserer Website herunterladen:

**<https://www.pearson-studium.de>**