

ORGANISCHE CHEMIE

Chemie der Kohlenwasserstoffverbindungen

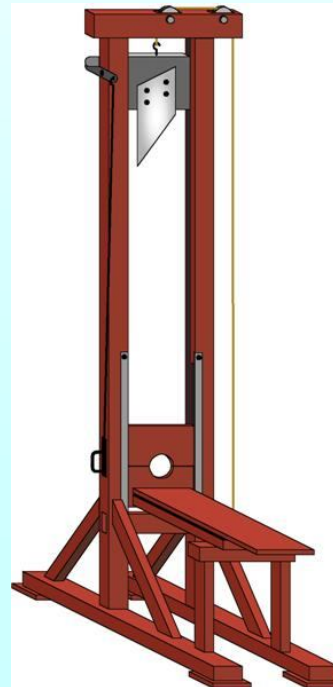
Lavoisier: Zusammensetzung der Naturstoffe aus den lebenden Organismen:

Kohlenstoff, Wasserstoff Sauerstoff, Stickstoff: organogene Elemente



Antoine Lavoisier
1743-1794

Es dauert nur Sekunden, um einen Kopf abzuhacken, aber hunderte Jahre dürften keinen ähnlichen hervorbringen können wie diesen Lavoisier. (Lagrange)



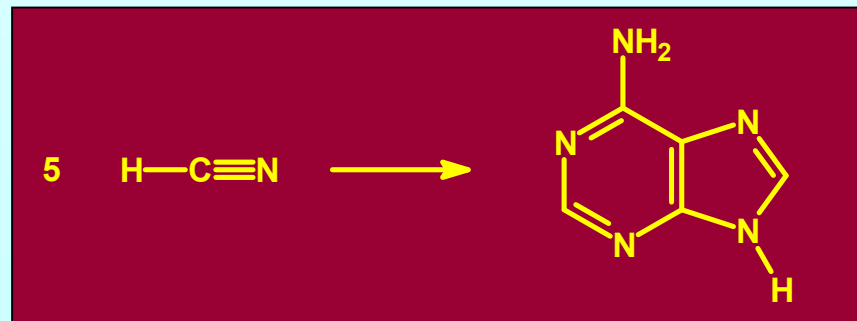
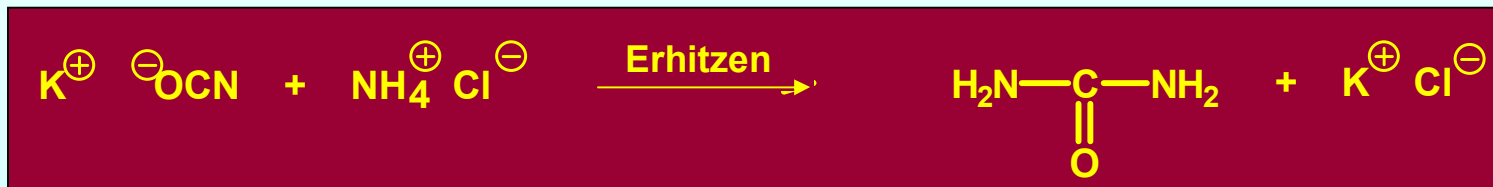
Berzelius (XVIII-XIX sz.): organische und anorganische Chemie

Jöns Jakob Berzelius
(1779-1848)



Vis vitalis Prinzip: Naturstoffe aus den lebenden Organismen können nicht künstlich hergestellt werden

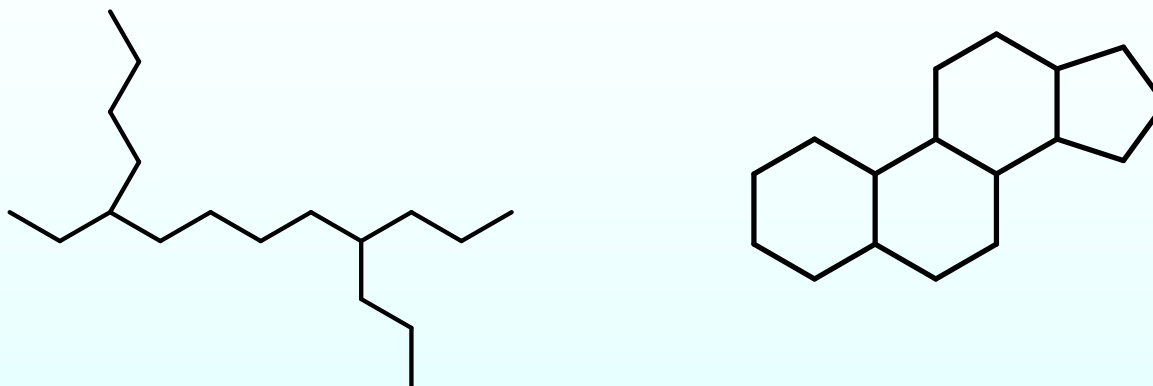
Wöhler (1828)



adenin

Sonderstellung der Verbindungen des Kohlenstoffs:

Die Vielzahl der Kohlenstoffverbindungen



Isomerie:

isomere Verbindungen weisen bei gleicher Summenformel verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften.

Konstitutionsisomerie:

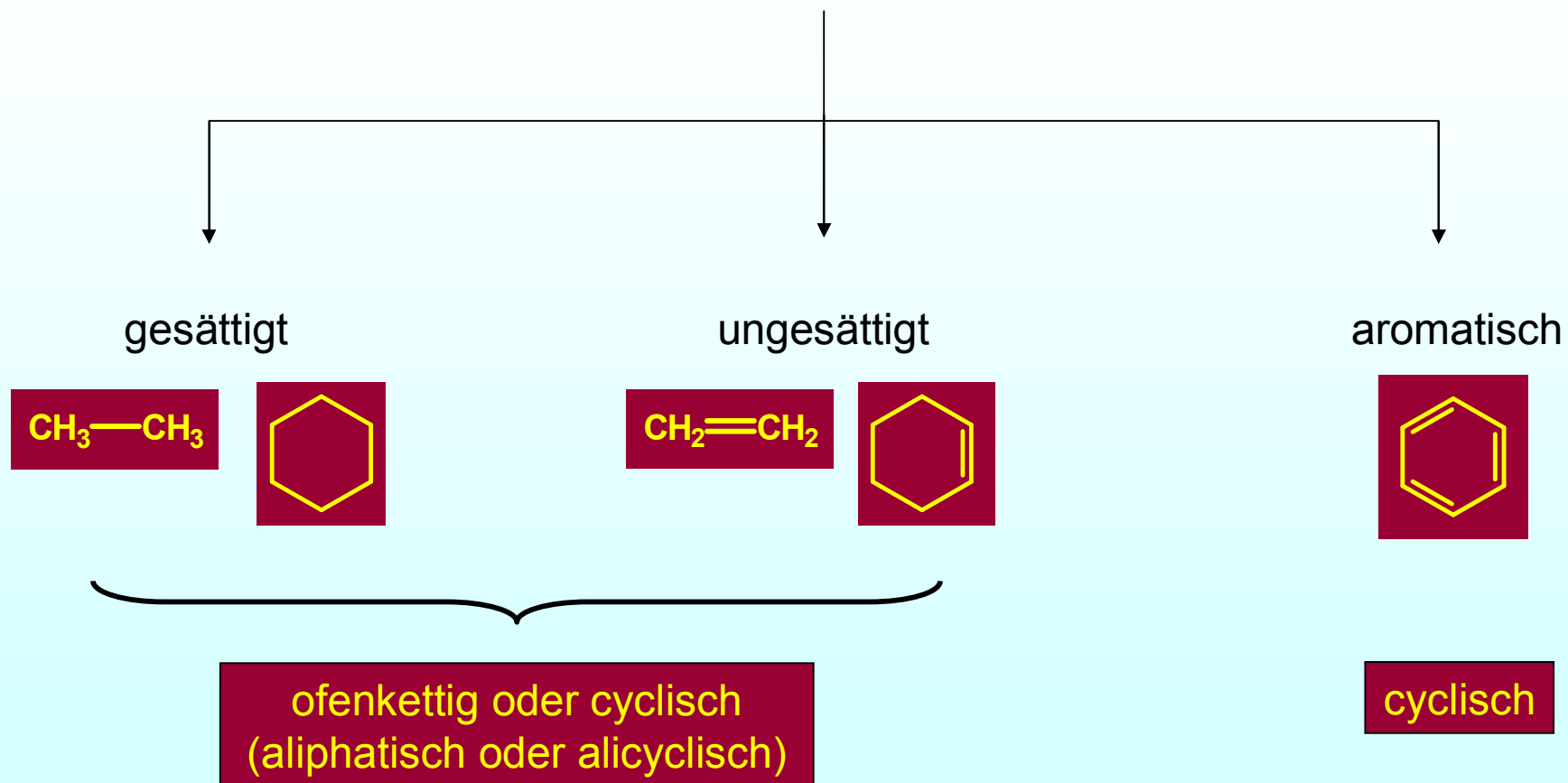
die Isomerie beruht auf der unterschiedlichen Atomordnung (d.h. unterschiedlichen Reihenfolge der Atome innerhalb des Moleküls).

Konstitutionsisomerie

Die Anzahl der Konstitutionsisomere nimmt mit steigender Anzahl der C-Atome sehr stark zu.

Summenformel	Nummer der Konstitutionsisomere
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4.347
$C_{20}H_{42}$	366.319
$C_{30}H_{62}$	4.111.846.763

KOHLENWASERSTOFFE



KOHLENWASSERSTOFFE

Gruppen der Kohlenwasserstoffe:

Gruppe	charact. Bindung	allg. Formel
•Alkane	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
•Cycloalkane	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	C_nH_{2n}
•Alkene	$-\text{CH}=\text{CH}-$	C_nH_{2n}
•Alkyne	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
•Aromatische Kohlenwasserstoffe	Benzol und polycyclische Aromaten	C_6H_6 , C_{10}H_8 , etc..

ALKANE C_nH_{2n+2}

Homologe Reihe der Alkane:

zwei aufeinanderfolgende Kohlenwasserstoffe differieren stets um eine $-CH_2$ Gruppe.

Methan	CH_4	CH_4
Ethan	CH_3-CH_3	C_2H_6
Propan	$CH_3-CH_2-CH_3$	C_3H_8
Butan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	C_4H_{10}
Pentan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_5H_{12}
Hexan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_{14}
Heptan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_7H_{16}
Octan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_8H_{18}
Nonan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_9H_{20}
Decan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{10}H_{22}$

Grundlagen der Nomenklatur in der organischen Chemie

Namen der organischen Verbindungen:

- *systematische Namen* (oder IUPAC-Namen)
IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry
- *Trivialnamen* (z.B. Oxalsäure anstelle Ethandisäure).
(Anwendung der Trivialnamen ist von IUPAC-Nomenklatur also genehmigt.)

Anwendung der IUPAC-Nomenklatur („Substitutions-Nomenklatur“)

Benennung der Alkane:

lateinische oder griechische **Vorsilbe** + **-an** Endsilbe (Suffix)

Pent + an

Pentan

(Die Vorsilbe gibt die Anzahl der beteiligten C-Atome an.)

verzweigte Alkane = *substituierte Derivate* der unverzweigten
(geradkettigen) Alkane

Substitution = Ersetzen von H-Atomen eines Alkans durch Alkylgruppen

Alkylgruppen

Als **Alkylgruppen** bezeichnet man die Reste, die nach Entfernen eines H-Atoms aus den Alkanen zurückbleiben.

Die unverzweigte Alkylgruppen werden in der systematischen Nomenklatur durch die Änderung der Endung **-an** → **-yl** genannt.

Alkan → **Alkyl**

Nomenklatur

Beispiele:

Alkan

Alkylgruppe

Formel

Name

CH₄ (Methan)

CH₃-

Methyl-

C₂H₆ (Ethan)

CH₃CH₂-

Ethyl-

C₃H₈ (Propan)

CH₃CH₂CH₂-

Propyl-

Benennung der verzweigten Alkane nach den IUPAC Regeln

1./ Die **längste C-Kette** (Hauptkette ohne Verzweigung) wird **durchnumeriert** und nach der Anzahl ihrer C-Atome als eine **geradkettige Verbindung** genannt.

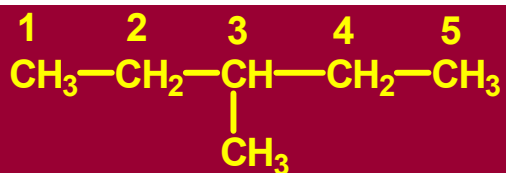
2./ Jede **Verzweigung** wird gesondert **gekennzeichnet**, und zwar so, daß man die Zählung an dem Kettenende beginnt, das der Verzweigungsstelle am nächsten steht.

3./ Die **Alkylgruppen**, die an die Hauptkette gebunden sind, werden identifiziert. Die Position der Alkylgruppen wird durch Nummern angegeben. Für jeweilige Substituenten muss gesonderte Nummer verwendet werden. Wenn eine Gruppe mehrmals auftritt, wird die Vorsilbe (Prefix) *di-*, *tri-*, *tetra-*, usw. vorangelegt.

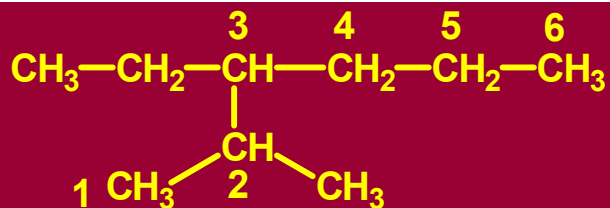
4./ Schreiben des **Namens der Verbindung!**

Nummer(n) + Alkylgruppe(n) (ABC Reihenfolge!) + Hauptkette

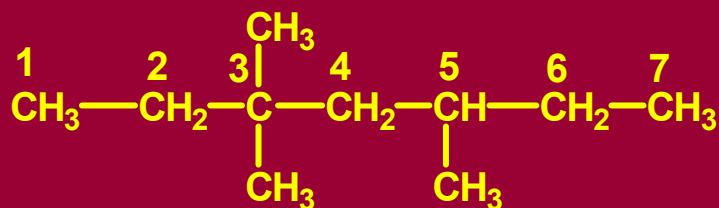
Nomenklatur der Alkane



3-metil-pentán



3-etil-2-metil-hexán



Vorsilbe

Name der Hauptkette

3,3,5-Trimethyl-heptan

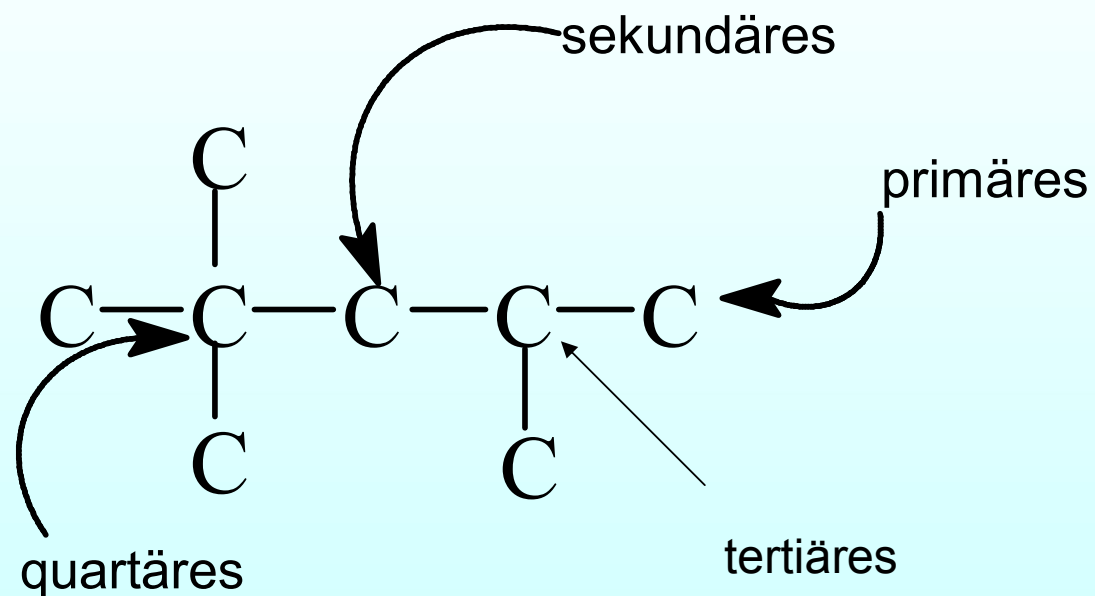
Positions-
nummer

Endsilbe

Name des Substituenten

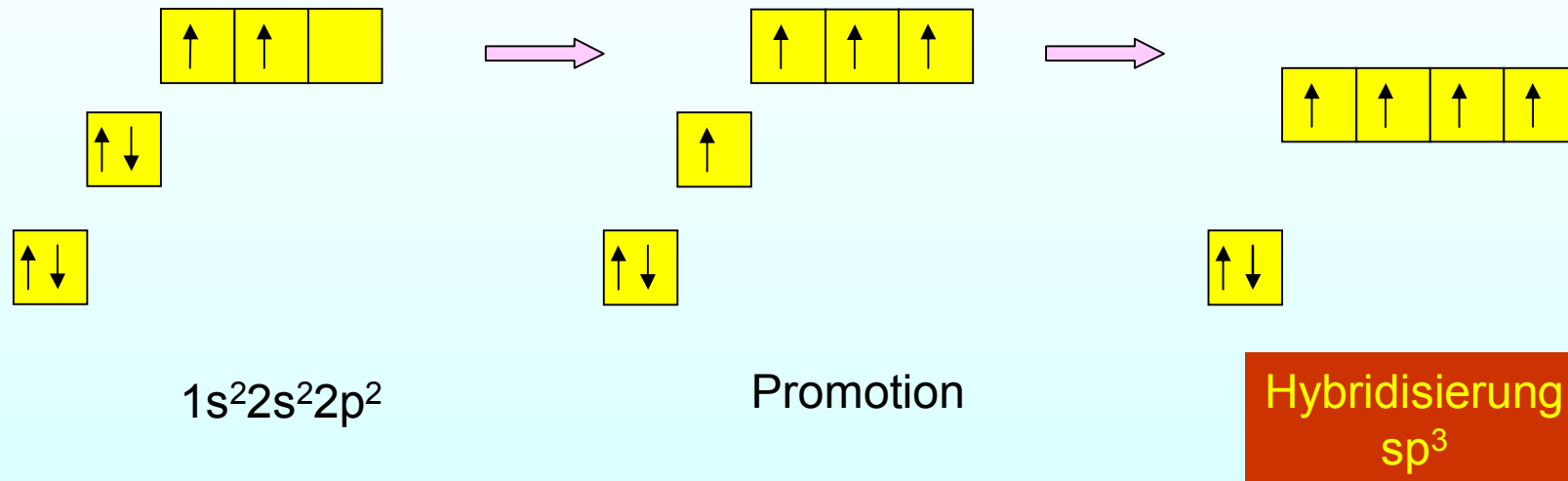
Unterschiedliche C-Atome in verzweigten Alkanen

(primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre C-Atome)



Bindungsstruktur der Alkane

Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms



Das sp^3 hybridisierte Kohlenstoffatom bildet 4 äquivalente kovalente Bindungen
pl.: CH_4 , CH_3-CH_3

Struktur der Alkane

Methan

Überlappung von den 4 sp^3 Hybridorbitalen des Kohlenstoffatoms mit den 4 s Atomorbitalen der Wasserstoffatome

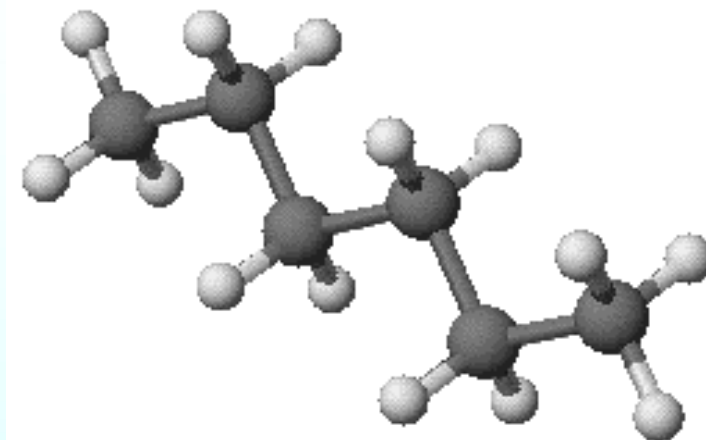
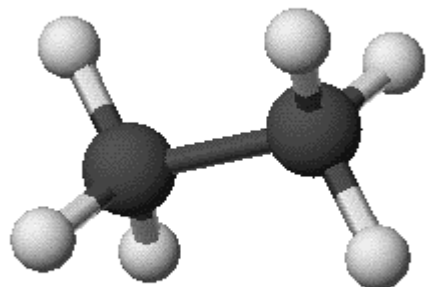


4 äquivalente σ Bindungen (C-H)

Gleiche Bindungslängen (C-H 109 pm), und Bindungswinkel (109.5°)



Konformation der Alkane

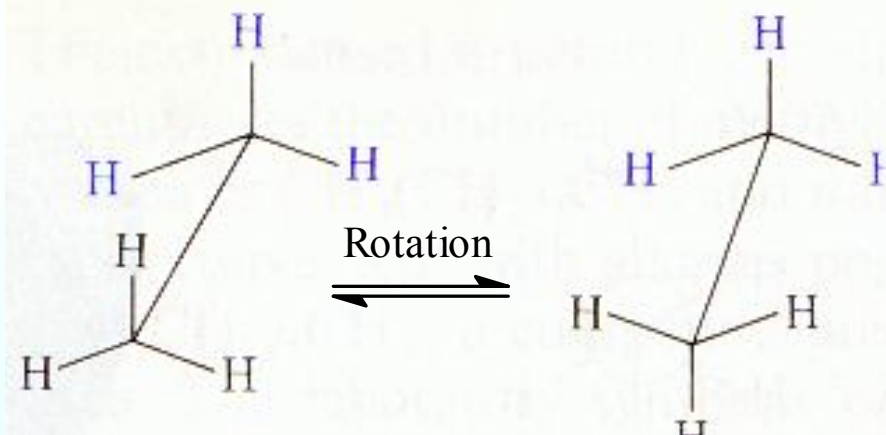


Als **Konformation** eines Moleküls bezeichnet man die räumlichen Strukturen, die sich nur **durch Drehung um eine Einfachbindung** unterscheiden und nicht miteinander zur Deckung zu bringen sind.

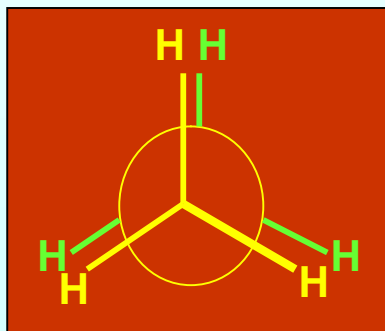
Konformere (Konformationsisomere) sind im allgemeinen nicht isolierbar.

Konformationen des Ethans

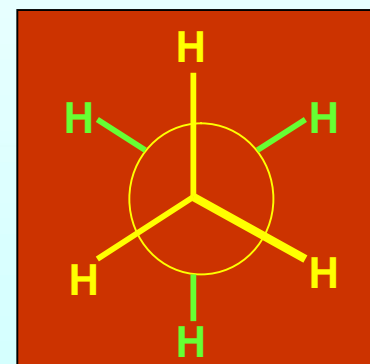
perspektivische
Darstellung:
(„sawhorse”
representation)



Newman-
Projektion:



verdeckte (ekliptische)
oder Atom-Atom-Konf.



anti-periplanare oder
Atom-Lücke-Konf.

H-C-C-H Dieder-Winkel:

0°

180°

CYCLOALKANE C_nH_{2n}

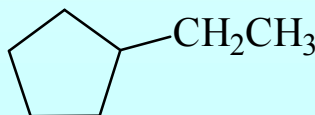
Cycloalkane: gesättigte Kohlenwasserstoffe (*d.h.* nur C-C Einfachbindungen), mit einer cyclischen Struktur der C-Atome

- allgemeine Formel C_nH_{2n} , homologe Reihe

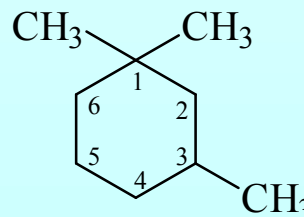
- *IUPAC-Nomenklatur:*

Vorsilbe (Präfix) „Cyclo“ + Name des entsprechenden Alkans
(z. B. Pentan → Cyclopentan).

Ethylcyclopentan



1,1,3-Trimethylcyclohexan

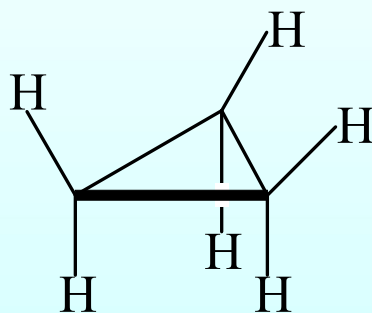


Molekülstruktur (Konformation) der Cycloalkane

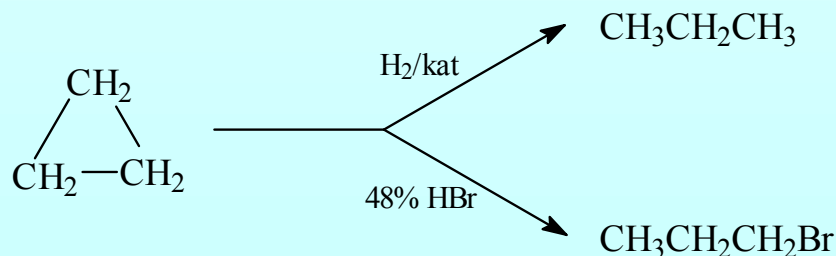
Raumstruktur (dreidimensionale Struktur) *i.e.* **Konformation** der Cycloalkane wird durch die Anzahl der C-Atome im Ring bestimmt.

Cyclopropan

- Molekül mit ebener, symmetrischer Struktur
- H-C-C-H Diederwinkel: $0^\circ \longrightarrow$ *Torsionsspannung* (Pitzer-Spannung)
- C-C-C Bindungswinkel: $60^\circ \longrightarrow$ *Winkelspannung* (Baeyer-Spannung)



- Cyclopropan ist existenzfähig und stabil, trotzdem kann seiner Ring relativ leicht aufgespalten werden.

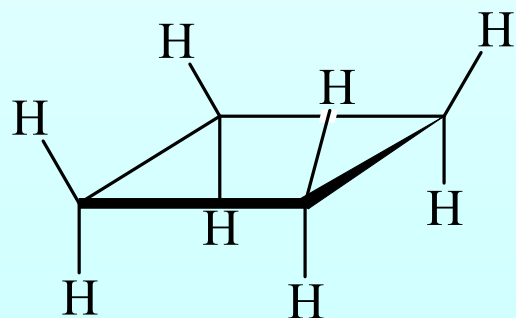


Gasförmig, Anästhetikum

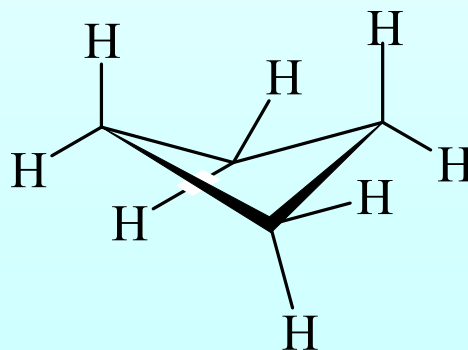
Molekülstruktur (Konformation) der Cycloalkane

Cyclobutan

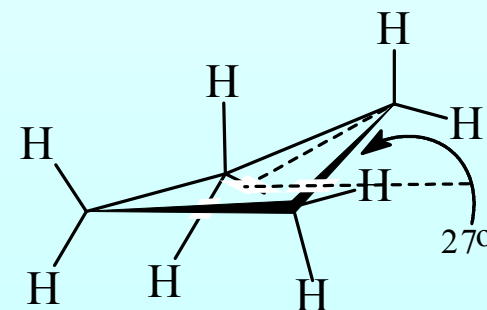
- C-C-C Bindungswinkel 90° ,
- in einer hypothetischen planaren Konformation:
alle C-H Bindungen sind in ekliptischen (verdeckten)
Stellung $\xrightarrow{\text{Torsionsspannung,}}$
- in einer multiplanaren Konformation:
H-C-C-H Diederwinkel sind größer als zero
energetisch günstigere Anordnung



planare Konformation



nicht-planare („Hausdach“) Konformation



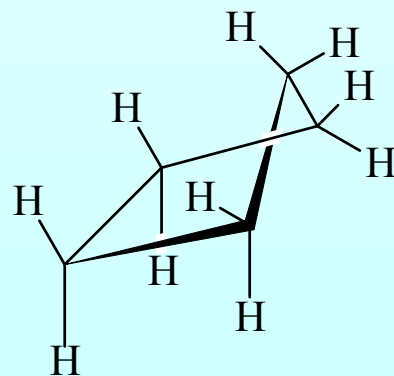
Molekülstruktur (Konformation) der Cycloalkane

Cyclopentan

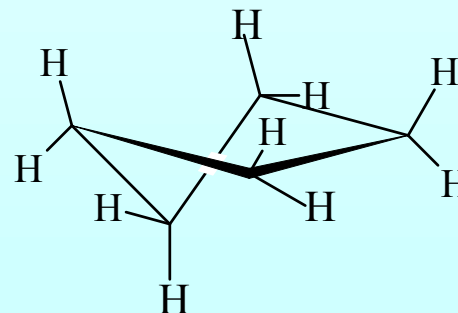
gleichseitiger Fünfeck: 108° , sehr nahe dem Tetraederwinkel
praktisch *keine Baeyer-Spannung*

5 ekliptische C-H Bindungen an beiden Seiten des Ringes!
beträchtliche *Torsionsspannung* (Pitzer-Spannung)

wesentlich günstigere Anordnungen: *Briefumschlag* und *Twist Konformation*
gegenseitige Umwandlung: Pseudorotation)



Twist-Konformation



Briefumschlag-Konformation

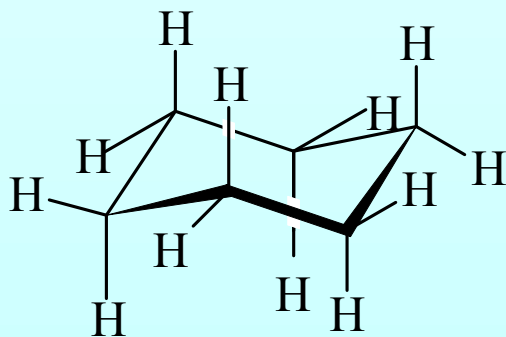
Molekülstruktur (Konformation) der Cycloalkane

Cyclohexane

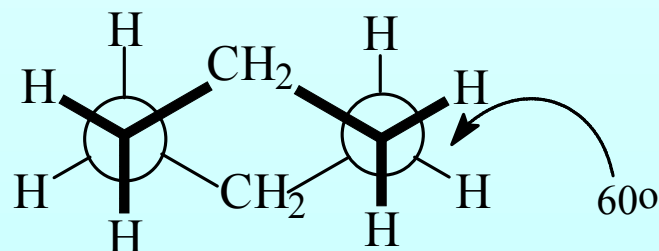
- gleichseitiger Sechseck (planar!): C-C-C Bindungswinkel 120° Winkel-Spannung (Baeyer-Spannung)

- non-planare Form:
C-C-C Bindungswinkel $109,5^\circ$, d.h. Tetraederwinkel
keine Winkel-Spannung

H-C-C-H Diederwinkel: 60° , *keine Torsionsspannung*
sehr stabile, spannungsfreie Struktur: **Sessel-Konformation**



Sesselform



günstige Anordnung der Bindungen
in Sesselform

Molekülstruktur (Konformation) der Cycloalkane

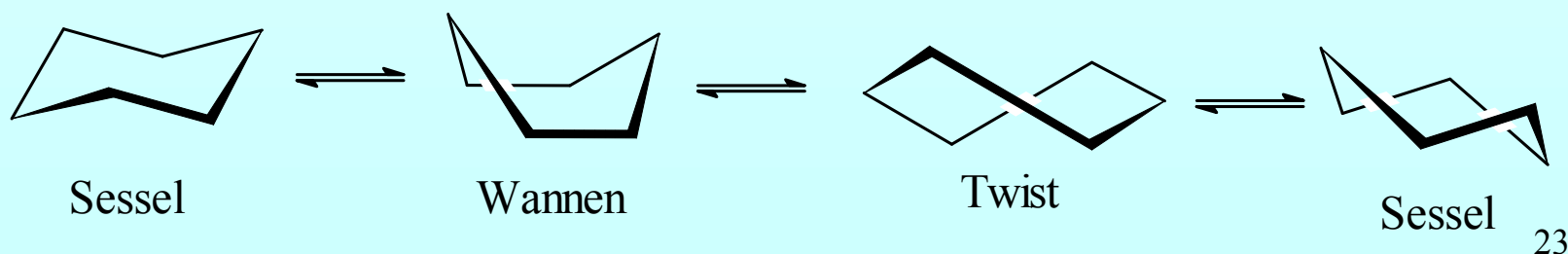
Sessel-Sessel-Ringumwandlung (Ringumklappen, -inversion)

(konformationelle Beweglichkeit des Cyclohexans)

- Die Sesselform ist beweglich (mobil)

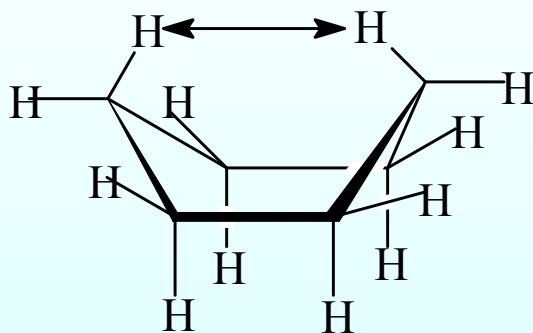


- Vorgang des Umklappens,
vorübergehend auftretende Anordnungen:
Wannen- und *Twist*-Konformation

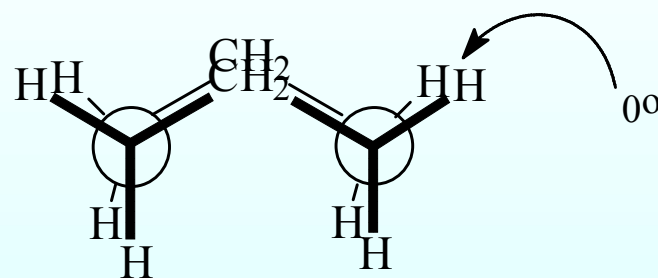


Molekülstruktur (Konformation) der Cycloalkane

Wannenform



Wannenform



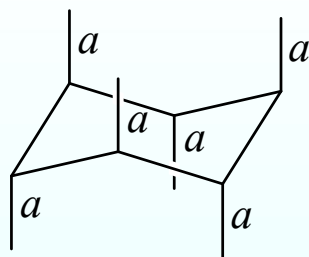
ekliptische Bindungen
in Wannenform

energetisch ungünstige intramolekulare Wechselwirkungen
(z.B. ekliptische Bindungen, Abstoßung zw. 1-H und 4-H Atomen)

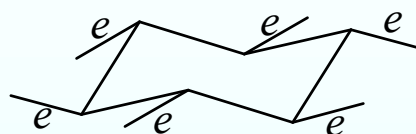
$$E_{\text{Wannen}} - E_{\text{Sessel}} \approx 25 \text{ kJ/mol}$$

Molekülstruktur (Konformation) der Cycloalkane

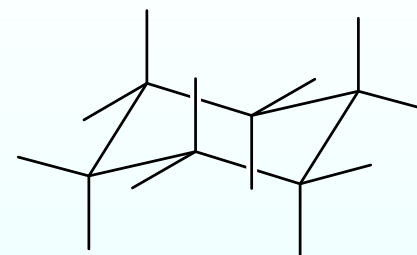
Axiale und äquatoriale Bindungen



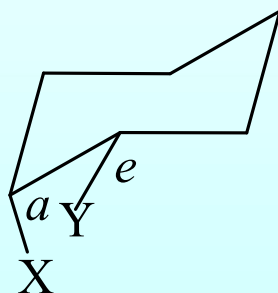
axiale C-H-Bindungen



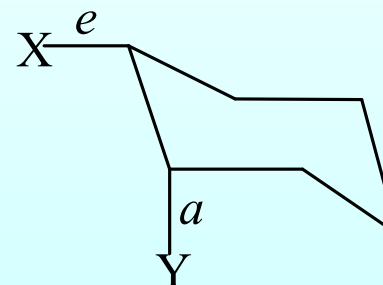
equatoriale C-H-Bindungen



axiale und equatoriale
C-H-Bindungen



sehr
schnelle
Ringinversion

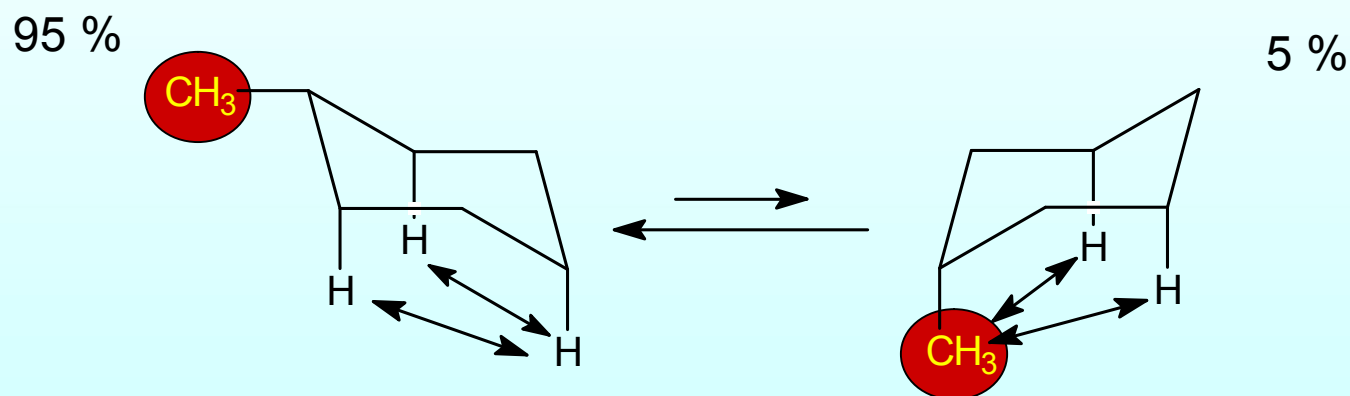


Derjenige Substituent bzw. die H-Atome, die in der einen Konformation **axial** angeordnet sind, befinden sich nach dem Umklappen in **äquatorialer** Lage und umgekehrt. ($a \rightarrow e$, und $e \rightarrow a$).

Molekülstruktur (Konformation) der Cycloalkane

Umklappungsisomere der Cyclohexanderivate

Methylcyclohexan



energetisch günstigere
Konformation

Physikalische Eigenschaften der Alkane

- unpolare Moleküle, schwache intermolekulare Wechselwirkungen (schwache Dispersionskräfte)
- Schmelzpunkt und Siedepunkt :
 - C_1 - C_4 niedrig
 - C_5 - C_{16} gasförmig
 - $>C_{16}$ flüssig
 - halbfest oder fest
-
- Löslichkeit:
 - wasserunlösliche Stoffe,
 - gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln
- benzinähnlicher Geruch

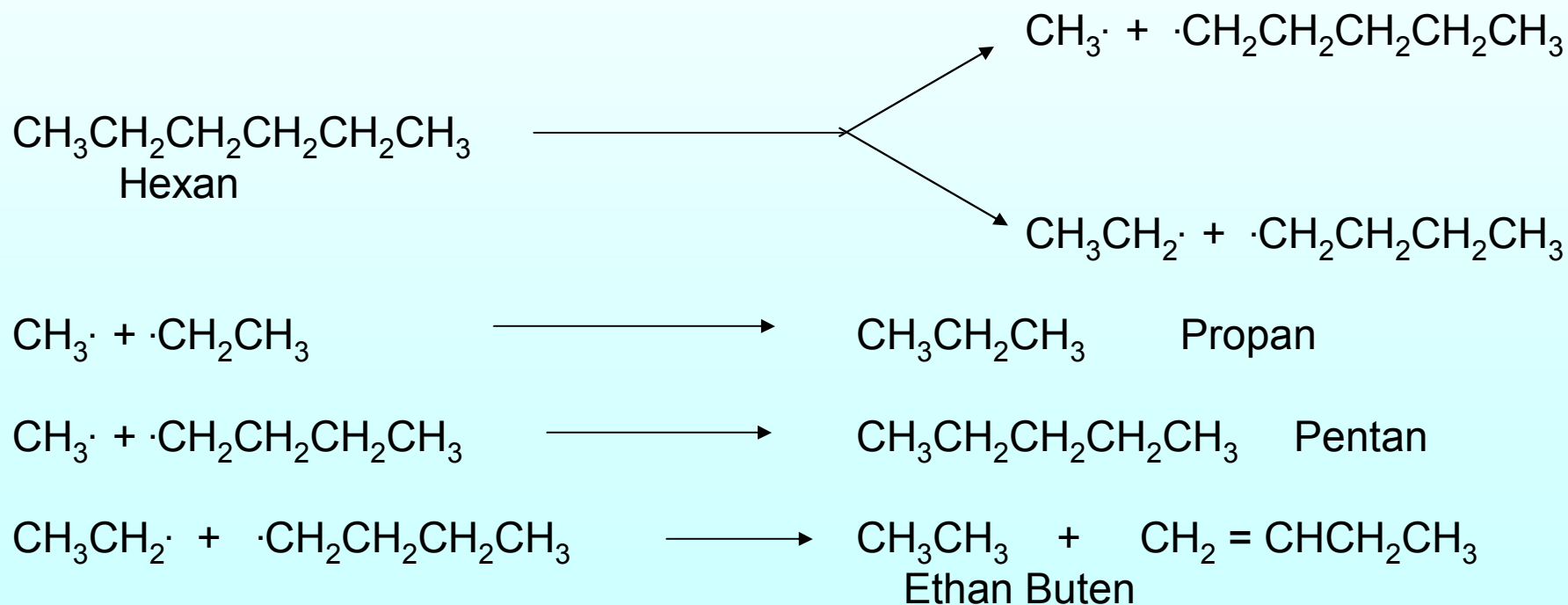
Schmelzpunkte und Siedepunkte der geradkettigen Alkane

<u>Verbindung</u>	Formel	Schmelzpunkt (C°)	Siedepunkt (C°)
Methan	CH ₄	-183	-161
Ethan	C ₂ H ₆	-183	-89
Propan	C ₃ H ₈	-188	-42
Butan	C ₄ H ₁₀	-139	-1
Pentan	C ₅ H ₁₂	-130	36
Hexan	C ₆ H ₁₄	-95	69
Heptan	C ₇ H ₁₆	-91	98
Octan	C ₈ H ₁₈	-57	126
Nonan	C ₉ H ₂₀	-54	151
Decan	C ₁₀ H ₂₂	-30	174
Heptadecan	C ₁₇ H ₃₆	23	303
Oktadecan	C ₁₈ H ₃₈	28	317
Ikosan	C ₂₀ H ₄₂	37	205 ^{15 Hgmm}
Triacontan	C ₃₀ H ₆₂	66	258 ^{3 Hgmm}

Chemische Reaktionen der Alkane

- *Thermische Crackung* (600 °C)

Überführung von Mitteldestillaten und Destillationsrückständen in ein Gemisch niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe

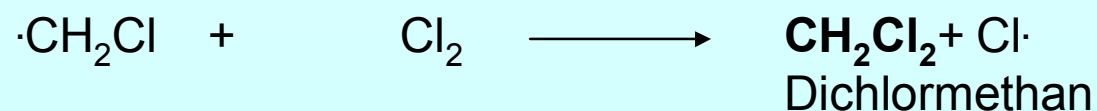
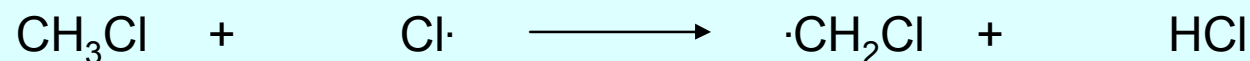
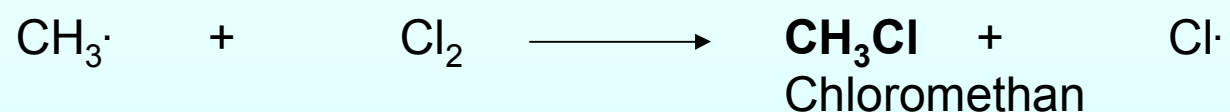
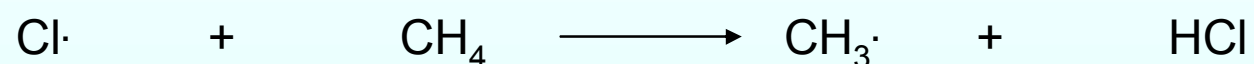


Chemische Reaktionen der Alkane

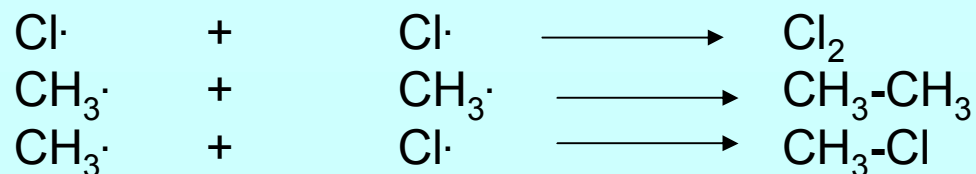
- Halogenierung (Chlorierung, Bromierung)

- **Radikalische Substitution S_R**

(Photohalogenierung nach radikalischem Mechanismus)



Kettenreaktion



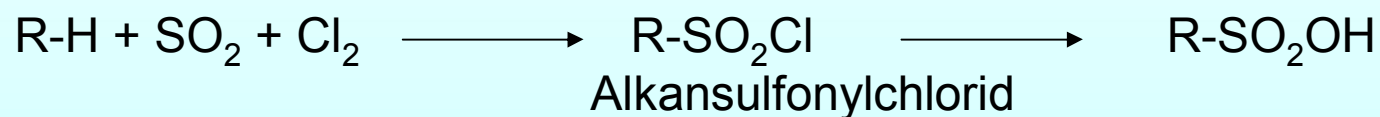
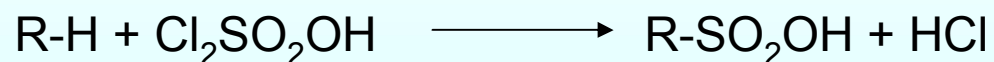
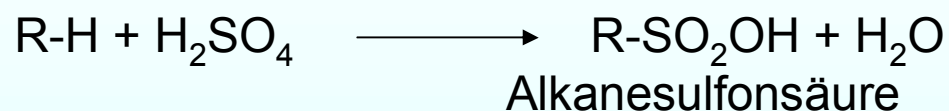
Kettenabbruch

30

Reaktionen der Alkane

Substitutionen

- Sulfonierung



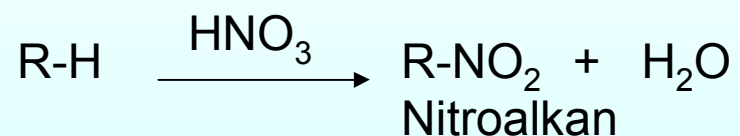
Natrium-Salze der höheren Alkansulfonsäuren:

Detergentien, synthetische Waschmittel, Tenside
(wichtige praktische Anwendung)

Reaktionen der Alkane

- Nitrierung

unter Einwirkung von Salpetersäure bei hoher Temperatur
in Gasphase



- Verbrennung der Alkane (Oxidation)

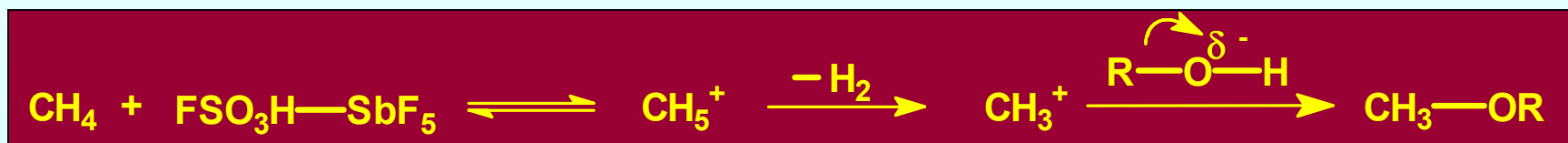
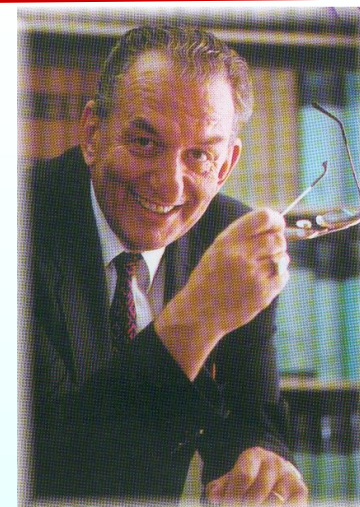
stark exotherme Reaktionen (wichtige Energiequellen, Treibstoffe)



Reaktionen der Alkane

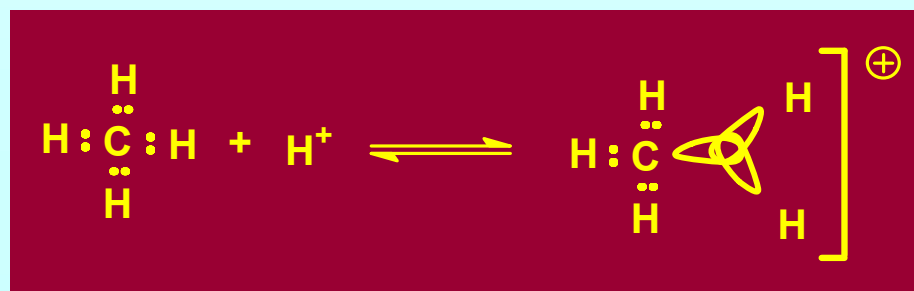
György (George) Oláh (1927)

Nobel Preis (1994)



Magische Säure

Nucleophil



Vorkommen der Alkane

Erdgas: hauptsächlich Methan und Ethan

Erdöl: Gemisch von unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe

Technische Verarbeitung des Rohöls:

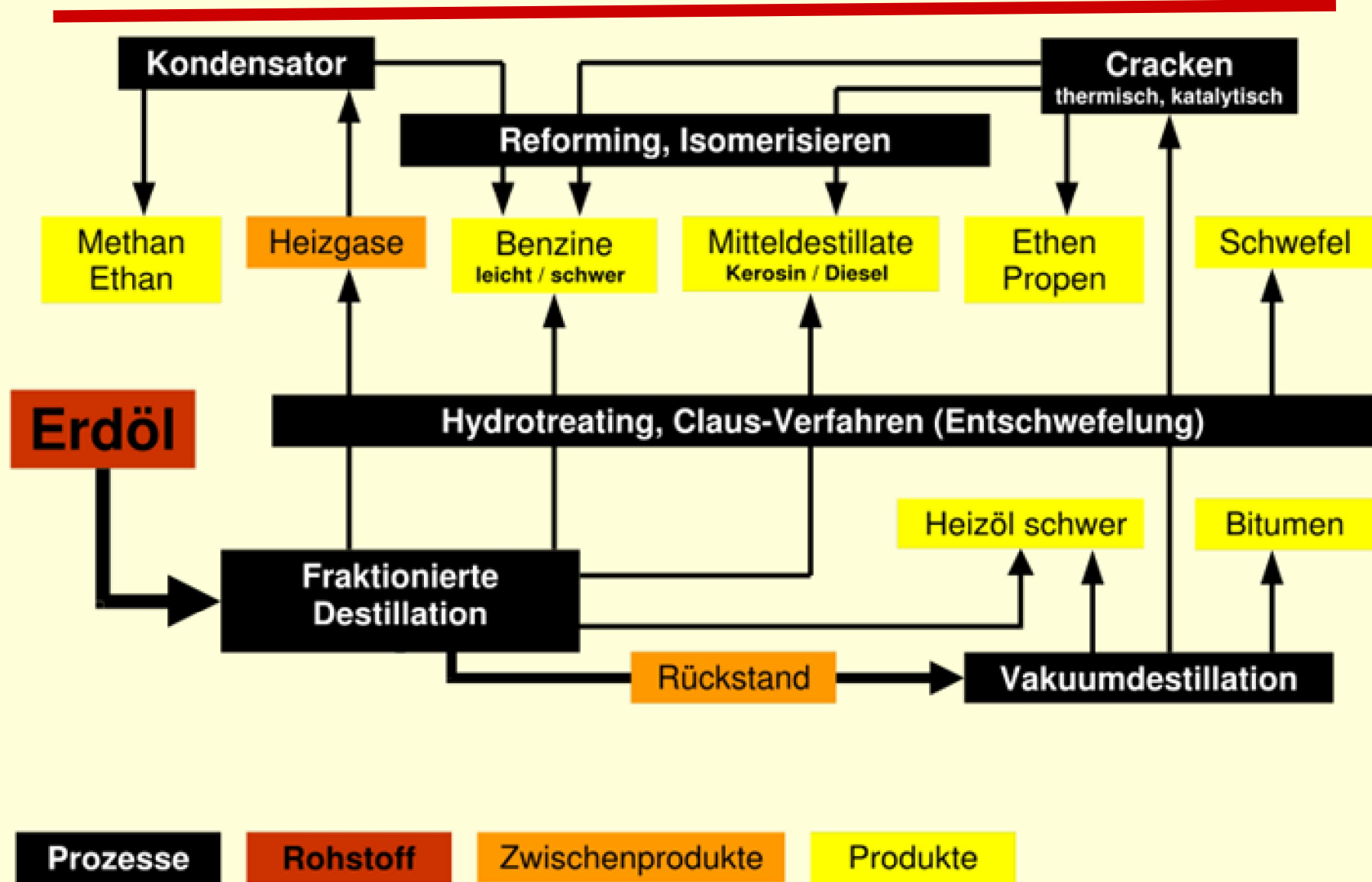
Fraktionierte Destillation – Fraktionen (Produkte)

<u>Sdp. Bereich, °C</u>	<u>Fraktion</u>	<u>Verwendung</u>
•30-200	$C_5 - C_{10}$	Benzin (Gasolin)
•200-325	$C_{10} - C_{15}$	Petroleum (Kerosin)
•325-400	$C_{15} - C_{18}$	Diesel-öl (Gasöl)
•über 400°C	$>C_{18}$	Paraffin, Schmieröl
•Vakuumrückstand		Asphalt

Medizinische Anwendung:

- *Ligroin* (Desinfektion der Körperoberfläche)
- *Paraffinöl* (Verw. in Dermathologie)
- *Vaseline* (Verw. in Fabrikation von Salben)

Produkte aus Erdöl



Alkene (Olefine)

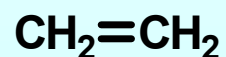
Kohlenwasserstoffe, die eine C = C Doppelbindung enthalten

Summenformel: C_nH_{2n} $R_1-CH=CH-R_2$

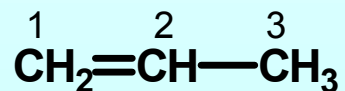
Benennung: -en Endsilbe

Homologe Reihe

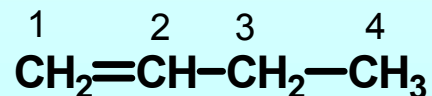
Ethen



Propen



1-Buten



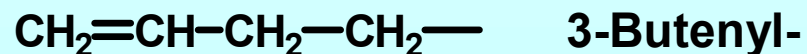
Alkenyl - Gruppe



Ethenyl-, Vinyl-



2-Propenyl-, Allyl-



3-Butenyl-

Konstitutionsisomerie

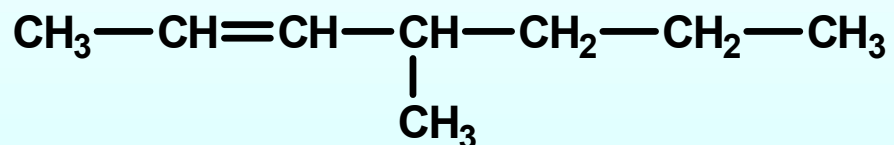


1-Buten

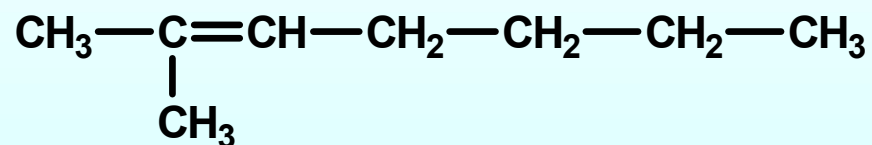


2-Buten

Lage der Doppelbindung

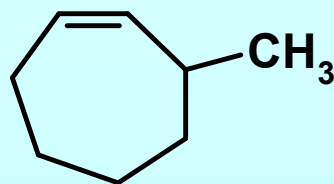


4-Methyl-2-hepten



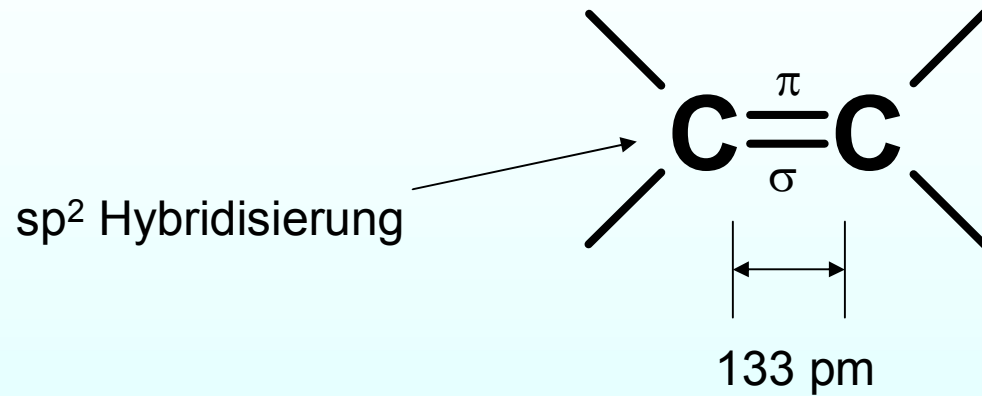
2-Methyl-2-hepten

Kettenverzweigung

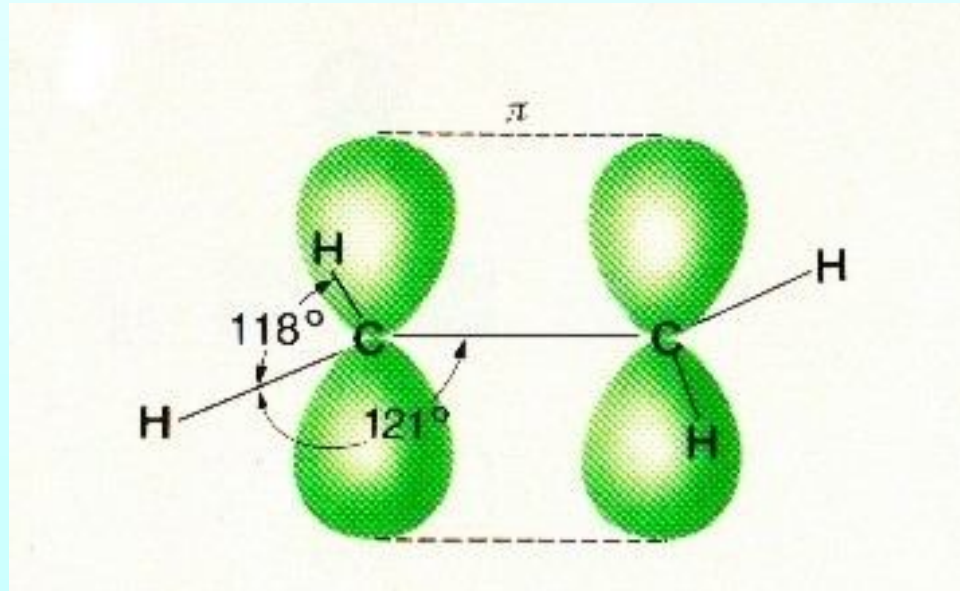


3-Methyl-cyclohepten

Die C=C Doppelbindung

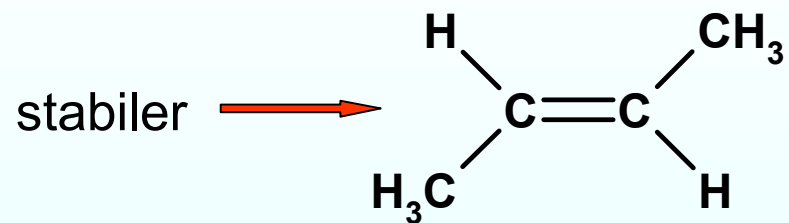


σ: 347 kJ/mol
σ+π: 610 kJ/mol



Ethen

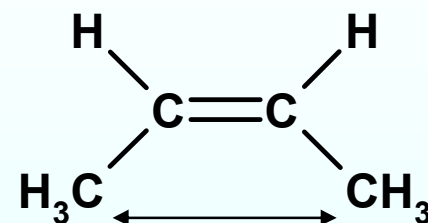
Die *cis-trans*-Isomerie der Alkene



***trans*-2-Buten**

Sdp. 1°C
Schmp. -106

(E)-Form



Abstoßung
***cis*-2-Buten**

Sdp. 4°C
Schmp. -139

(Z)-Form

CIP - (Cahn-Ingold-Prelog) System

Isomerie

Konstitutionsisomerie:

die Isomerie beruht auf der unterschiedlichen Atomordnung (d.h. unterschiedlichen Reihenfolge der Atome innerhalb des Moleküls).

Als **Konformation** eines Moleküls bezeichnet man die räumlichen Strukturen, die sich nur **durch Drehung um eine Einfachbindung** unterscheiden und nicht miteinander zur Deckung zu bringen sind.

cis-trans Isomerie:

Stereoisomerie - Konfigurationsisomerie

Stereoisomere haben grundsätzlich die gleiche Struktur (Konstitution), unterscheiden sich aber durch die *räumliche Anordnung* der Atome.

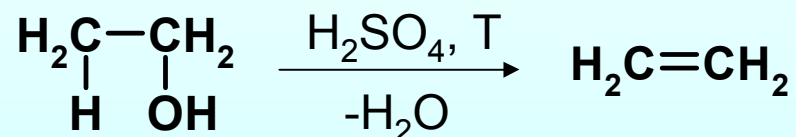
Darstellung der Alkene

- durch thermische Dehydrierung (750 °C)

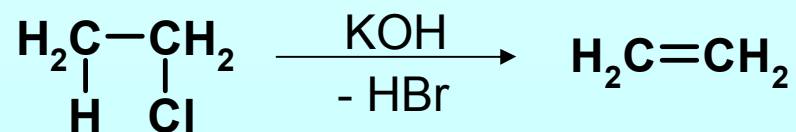


Im Labor

a./ aus Ethanol durch Dehydratisierung



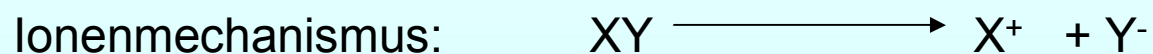
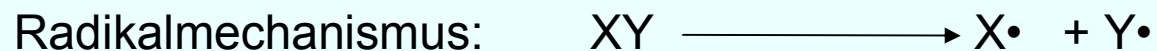
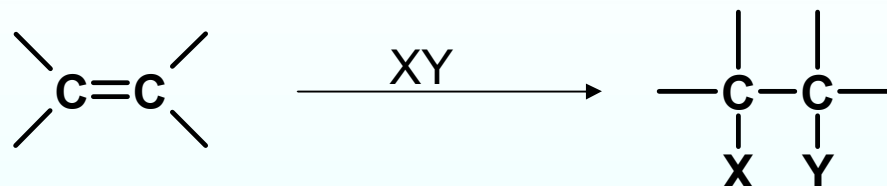
b./ aus Alkylhalogeniden durch Dehydrohalogenierung



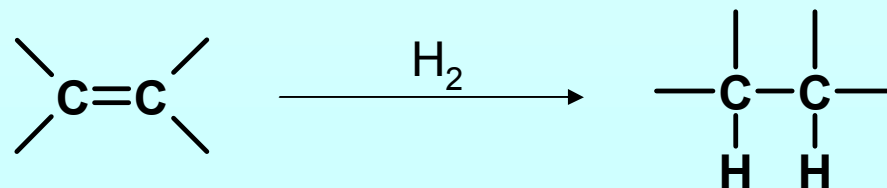
Eliminierungen

Reaktionen der Alkene

Addition:

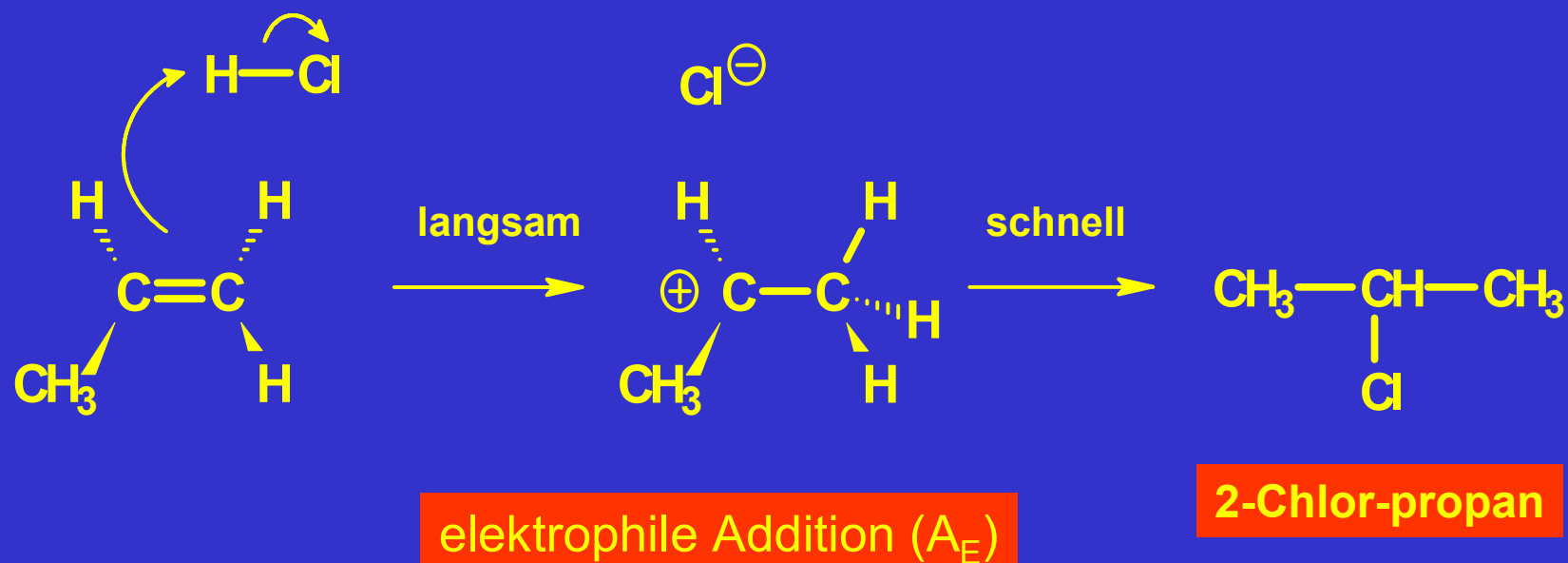


Hydrierung



Katalysatoren: Pt, Pd und Ni

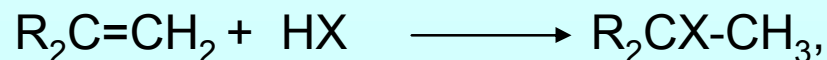
Addition von Halogenwasserstoffsäuren



Addition von Halogenwasserstoffsäuren



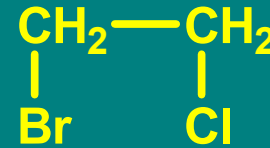
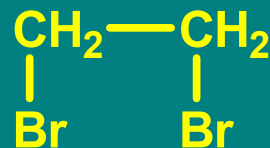
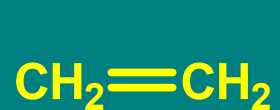
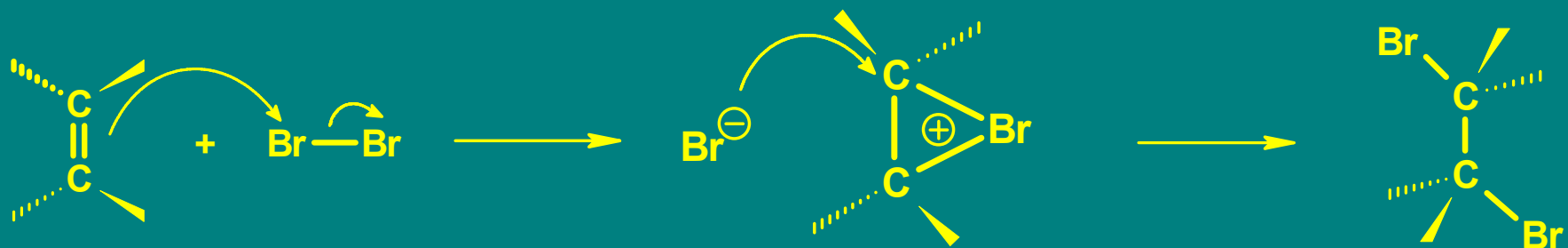
Elektronendonatoren stabilisieren das Carbenium-Ion \longrightarrow **Regioselektivität**



Markownikow-Regel: besitzen die beiden C-Atome der Doppelbindung eine verschiedene Anzahl von H-Atomen, so wandert das Halogen vorzugsweise an das wasserstoffärmere C-Atom .

Halogenaddition

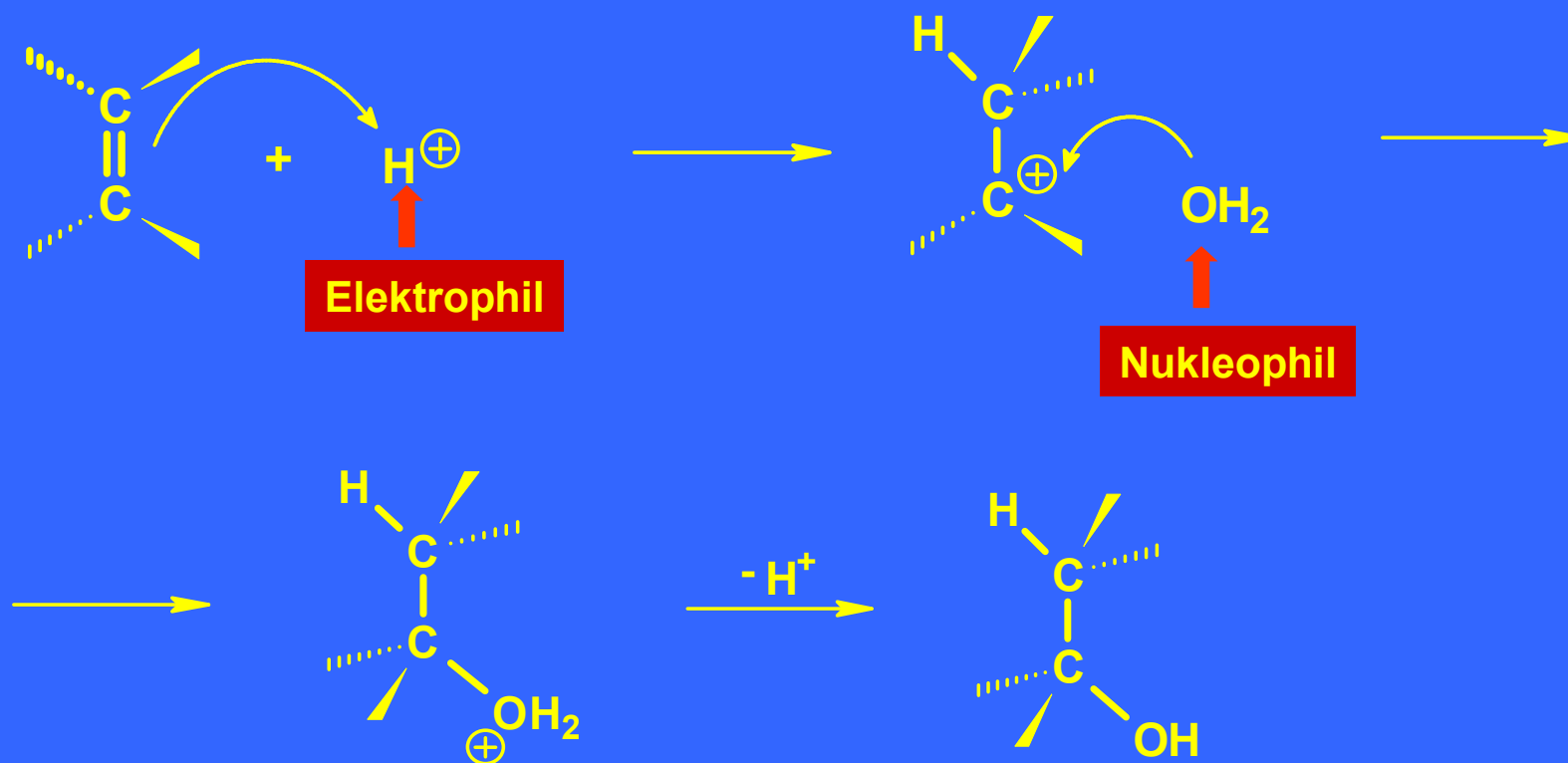
Elektrophile Addition (A_E)



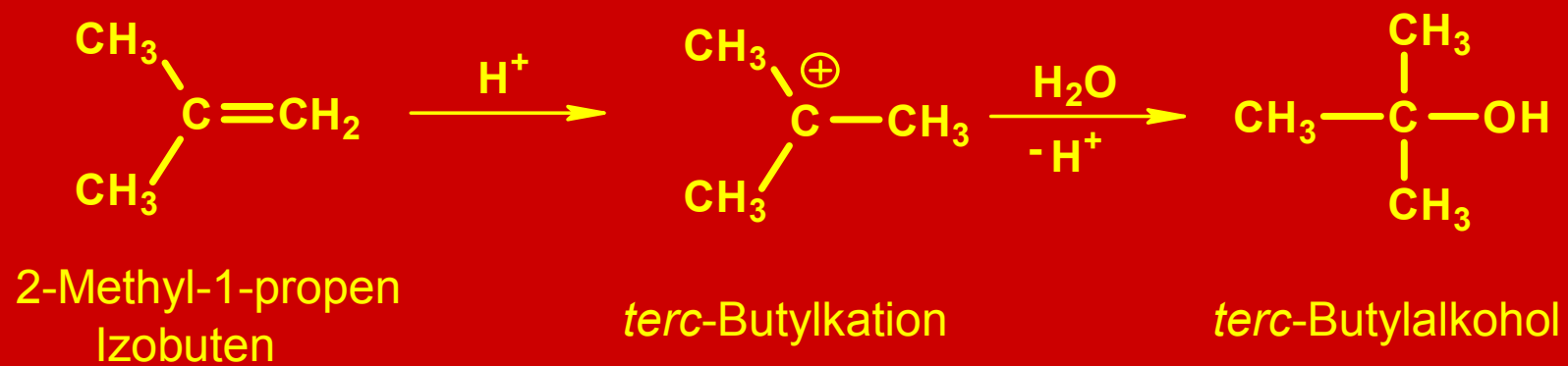
1,2-Dibrom-ethan

Nachweis der Doppelbindungen

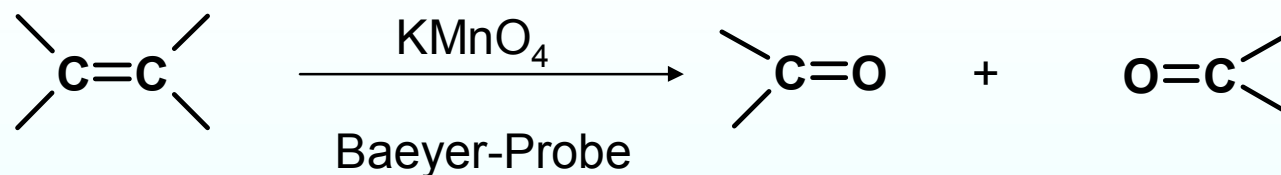
Wasseraddition der Alkene A_E



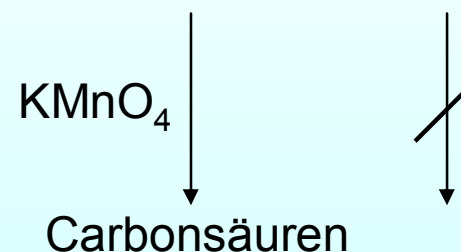
Markownikow-Regel



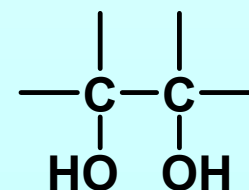
Spaltung von Alkenen



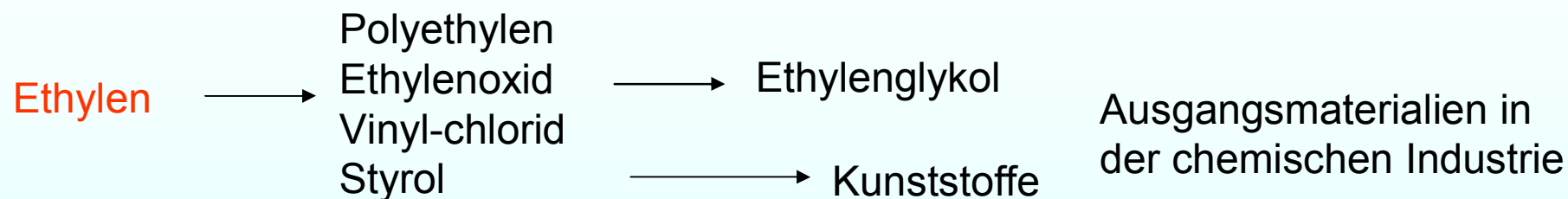
Carbonylverbindungen
(Aldehyde, Ketone)



Bei niedriger Temperatur, in neutralem
oder basischem Milieu:

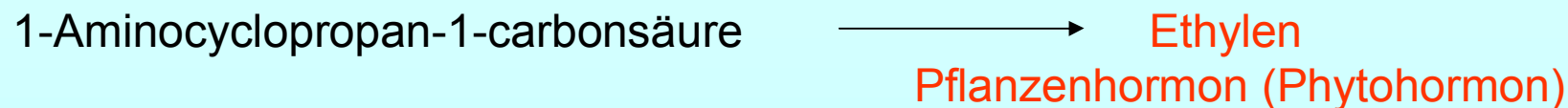


Verwendung der Alkene



Das größte organische Massenprodukt: Weltproduktion über 25 Millionen t pro Jahr

Ethylen kommt auch in der Natur vor.



Ethylene Biosynthesis in Plants

Enzymes

- 1 SAM synthetase
- 2 ACC synthase
- 3 ACC oxidase
- 4 ACC N-malonyl-transferase
- 5 MTA nucleosidase
- 6 MTR kinase
- 7 Transaminase
- S Spontaneous reaction

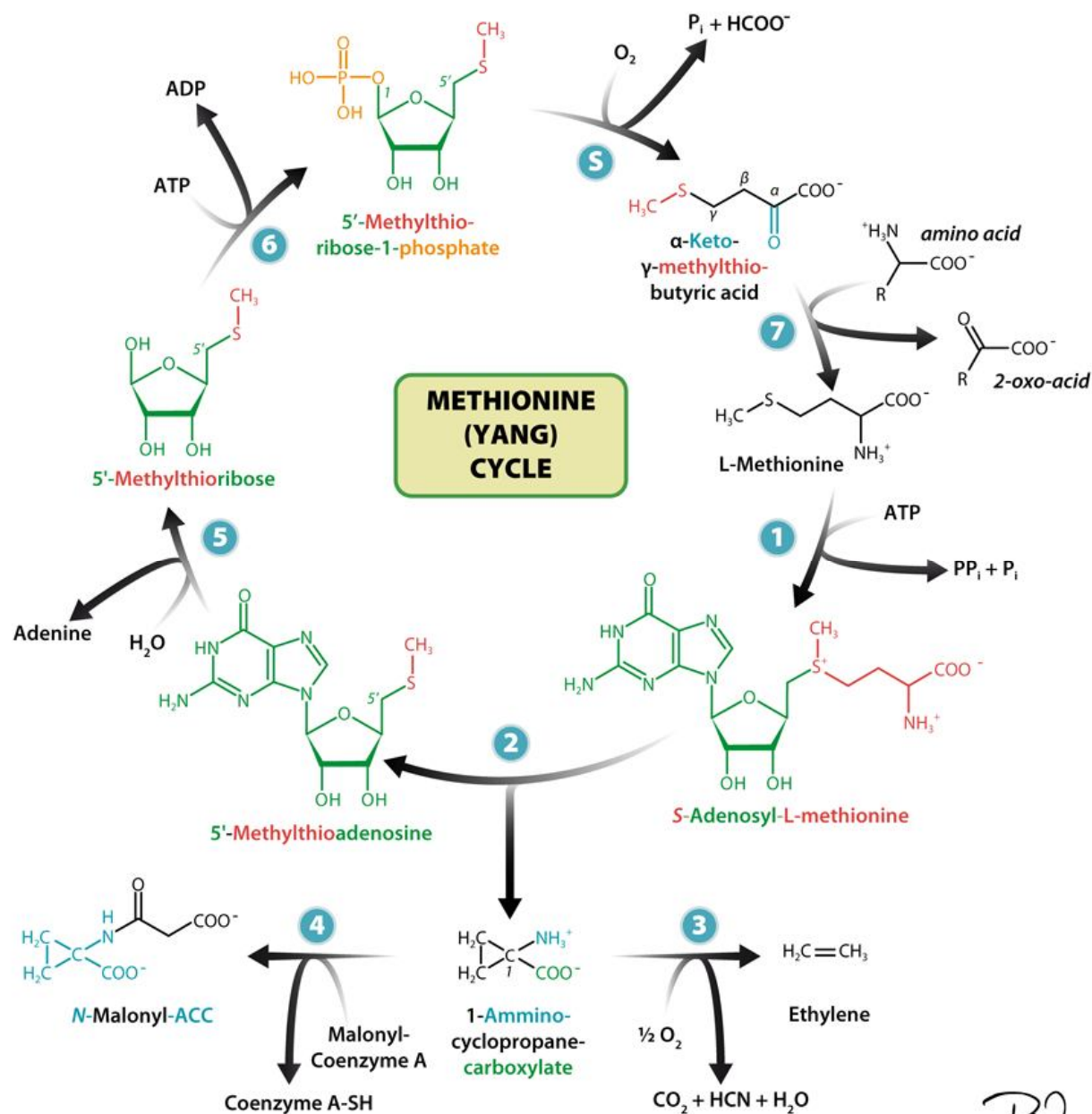
Abbreviations

ATP	Adeninnucleotidtriphosphate
ADP	Adeninnucleotiddiphosphate
ACC	1-Aminocyclopropane-carboxylate
HCN	Hydrocyanide acid
MTA	5'-Methylthioadenosin
MTR	5'-Methylthioribose
PP _i	Diphosphate (Pyrophosphate)
P _i	Phosphate
SAM	S-Adenosyl-L-methionine

Sources

Buchanan BB, Gruissem W, Jones RL (2000). Biochemistry and Molecular Biology of Plants. Am Soc Plant Phys (Rockville).

Wang K C-L, Li H, Ecker JR (2002). Ethylene Biosynthesis and Signalling Networks. Plant Cell (Supplement) S131-S151.

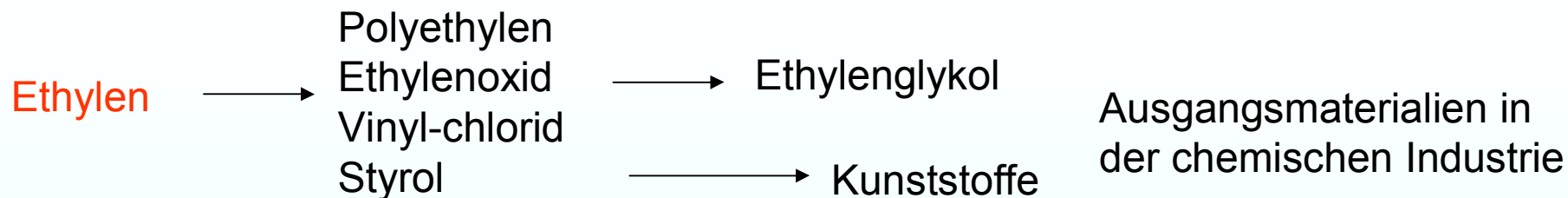


Ph₁₀₈

Pflanzenhormon (Phytohormon)



Verwendung der Alkene

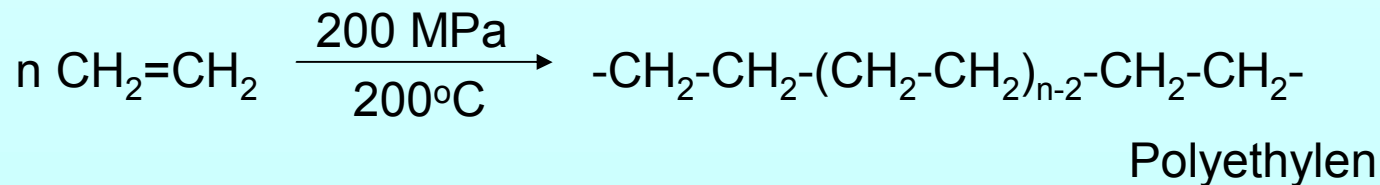


Das größte organische Massenprodukt: Weltproduktion über 25 Millionen t pro Jahr

Ethylen kommt auch in der Natur vor.



Polypropylen: Kunststoffdarstellung (Reifen, Verpackungsmaterialien)



Monomere

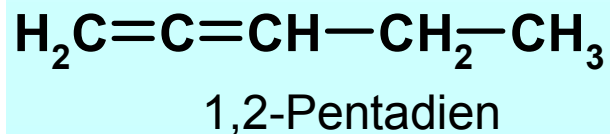
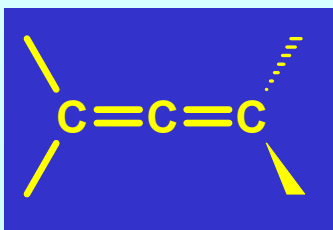
Polymere

Akadiene

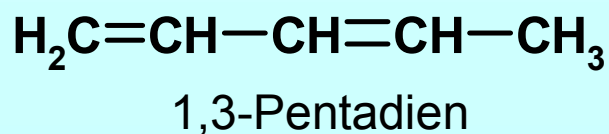
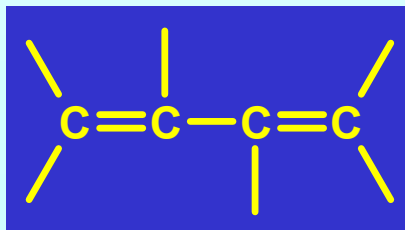
- Kohlenwasserstoffe mit zwei C = C Doppelbindungen
- kurze Benennung: Diene
- allgemeine Formel: C_nH_{2n-2}
- Nomenklatur: Alk**an** \longrightarrow Alk**adien** -adien Endung

KLASSIFIZIERUNG

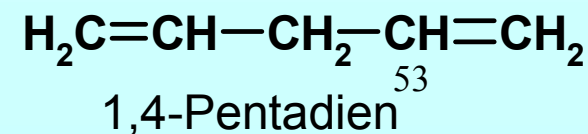
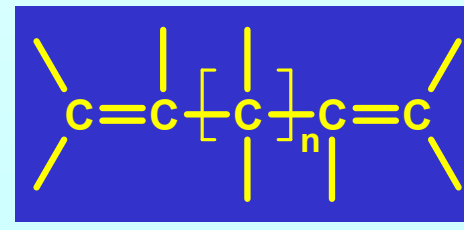
kumulierte



konjugierte



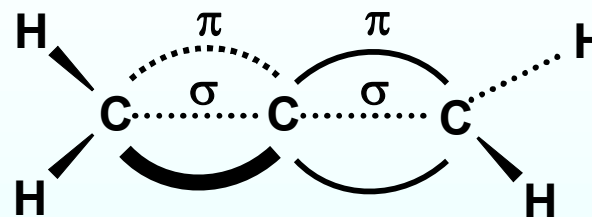
isolierte



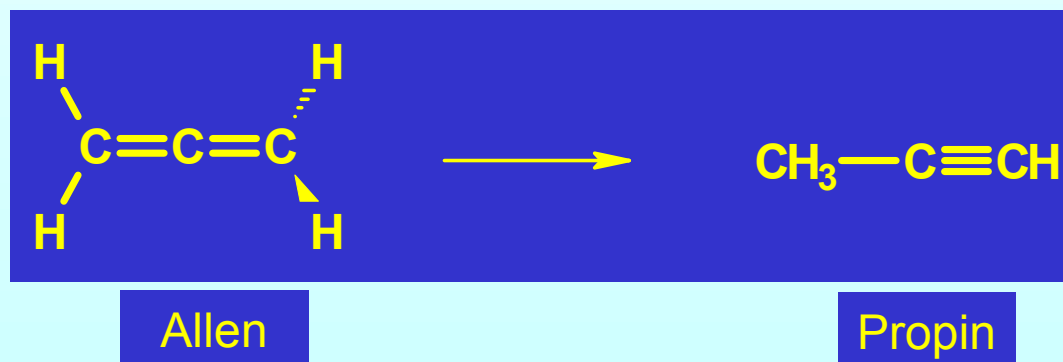
Kumulierte Diene



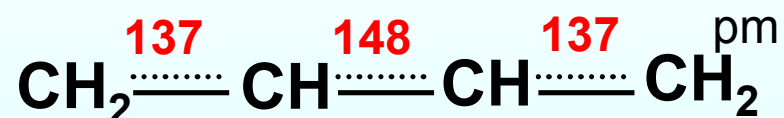
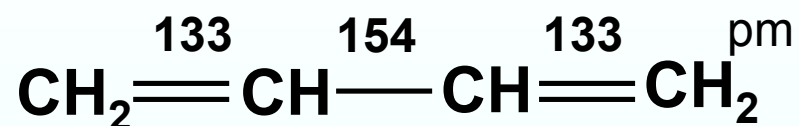
Allen
Sdp. $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$



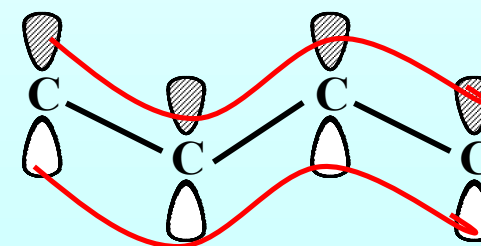
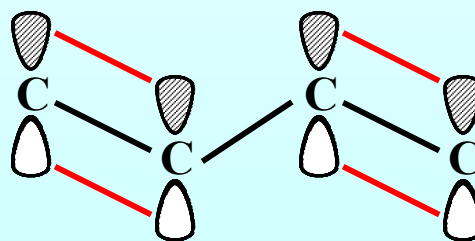
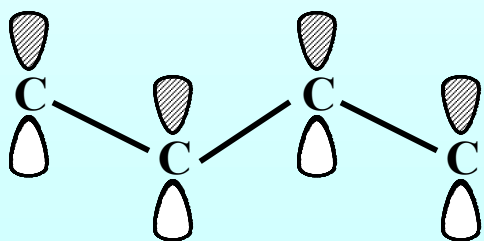
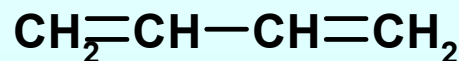
Umlagerung:



Bindungsstruktur der konjugierten Alkadiene



auf Grund der Molekülorbital-Theorie



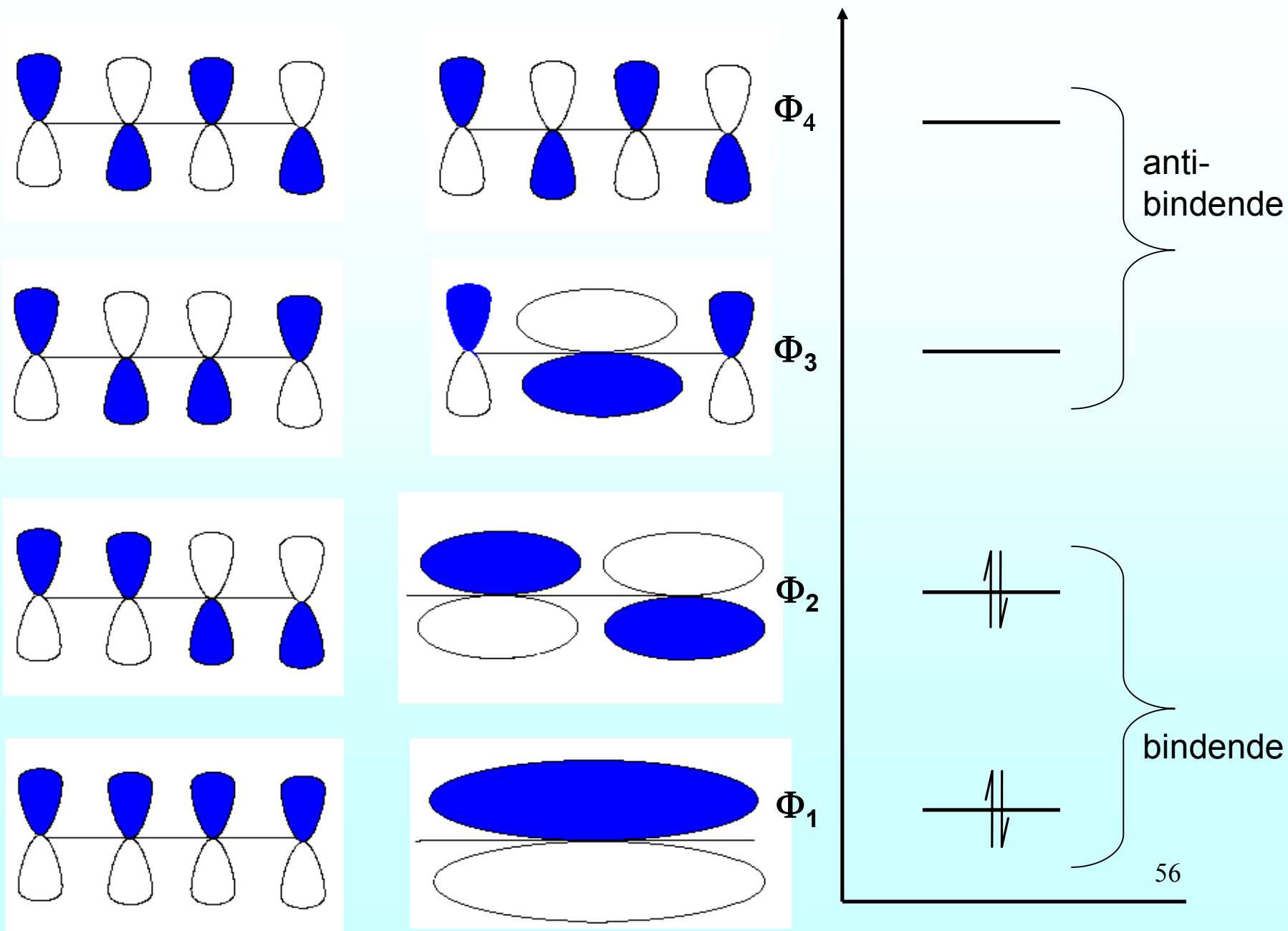
- sp^2 hybridisierte C-Atome

- nicht-hybridisierte p_z Atomorbitale

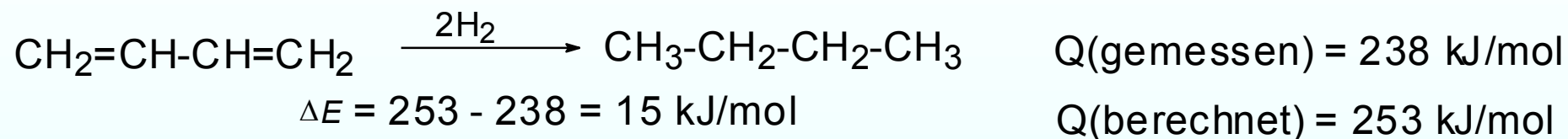
- seitliche Überlappung

- delokalisiertes π -Bindungssystem

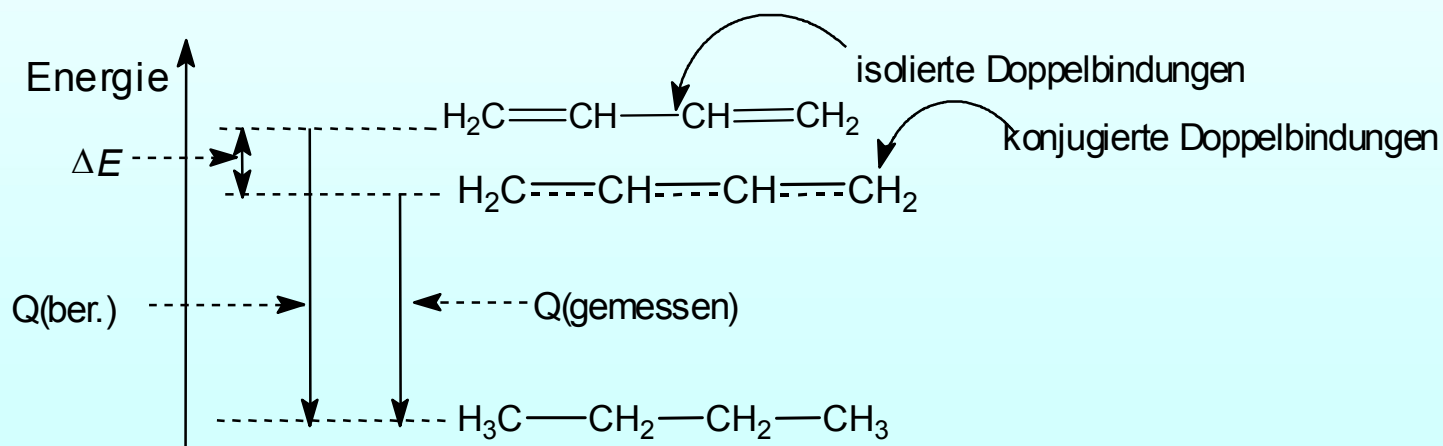
Molekülorbitale von 1,3-Butadien



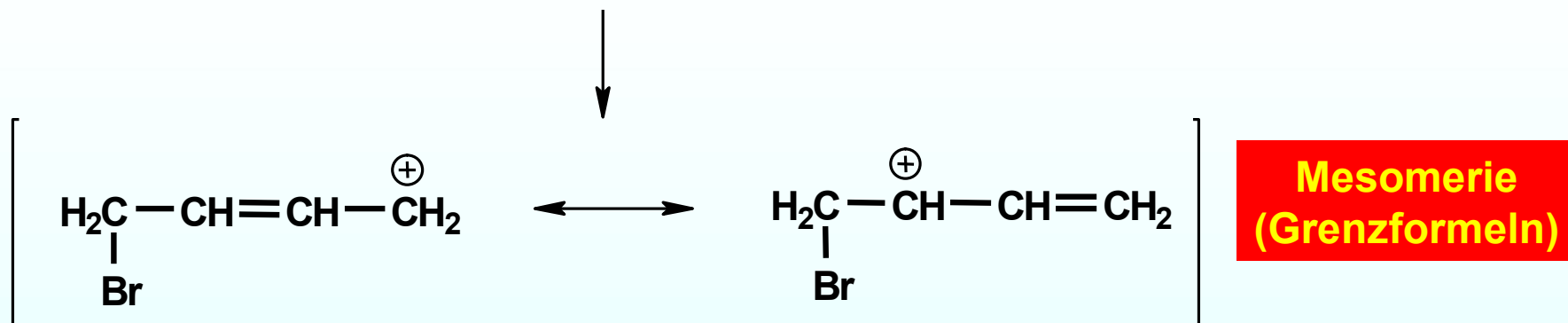
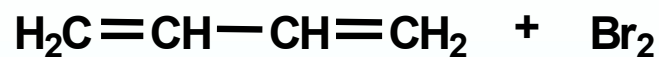
Stabilität der konjugierten Diene



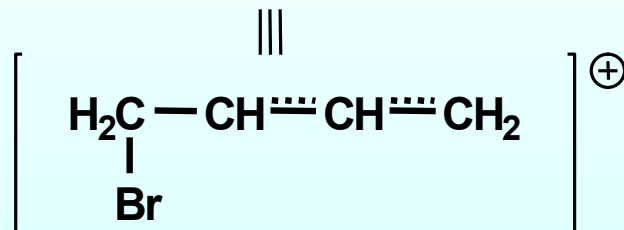
ΔE = Stabilisationsenergie



Bromaddition der konjugierten Diene



**Mesomerie
(Grenzformeln)**

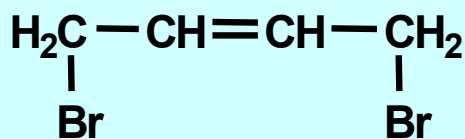


Ambidentes Kation

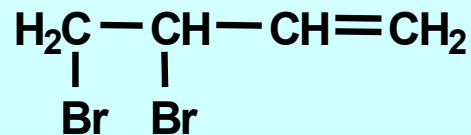
langsamer

schneller

stabiler

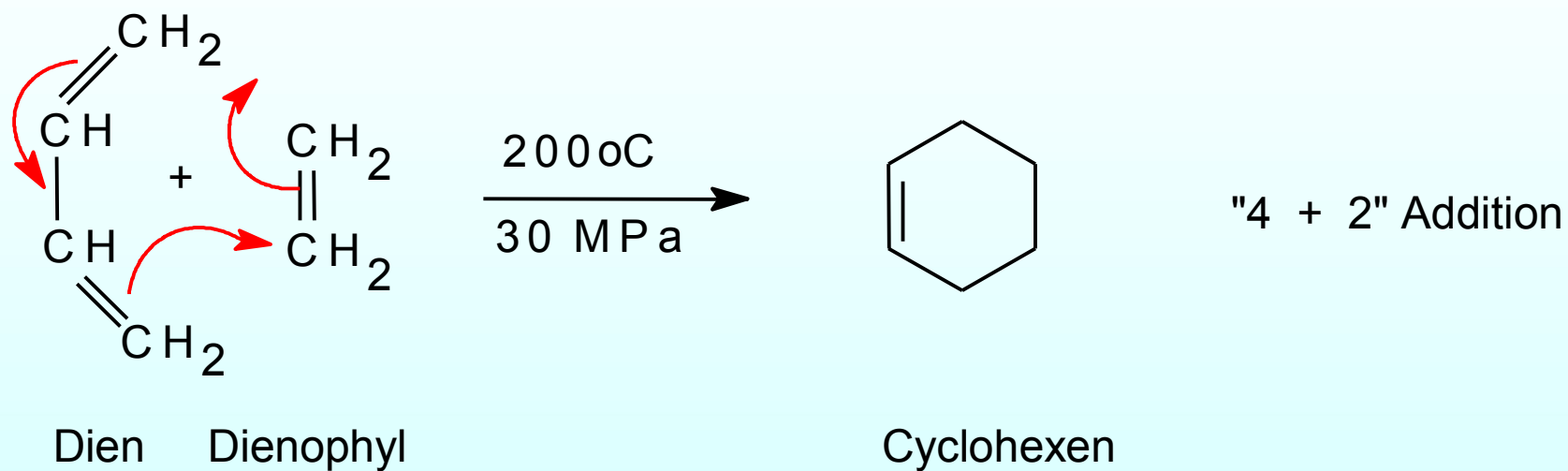


**1,4-Dibrom-2-buten
1,4-Addition**



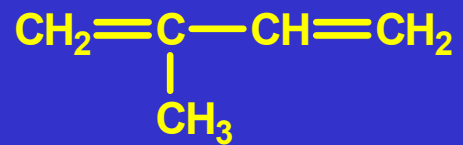
**3,4-Dibrom-1-buten
1,2-Addition**

Diels-Alder Reaktion

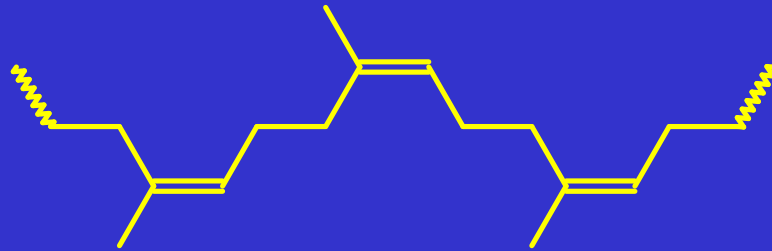


1,4-Cycloaddition
konzertierte Reaktion

Isopren



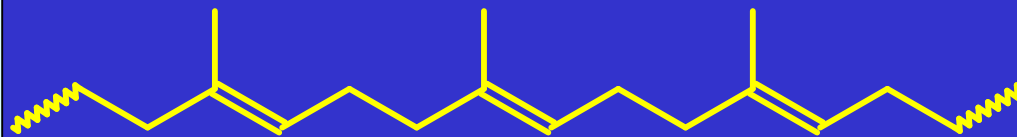
2-Methyl-1,3-butadien



cis

Kautschuk

elastisch



trans

Guttapercha

nicht elastisch

Polyisoprene

Hevea Brasiliensis

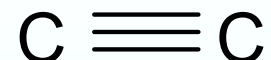


Guttapercha



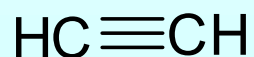
Acetylene (Alkin-Kohlenwasserstoffe)

Charakteristische Bindung:

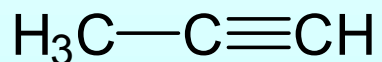


Allgemeine Formel : $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

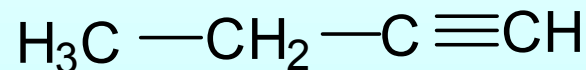
Nomenklatur: Alk**an** \longrightarrow Alk**in** Endsilbe: -in



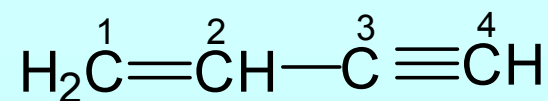
Ethin
Acetylen



Propin



1-Butin



1-Buten-3-in

Bindungsstruktur von Acetylen

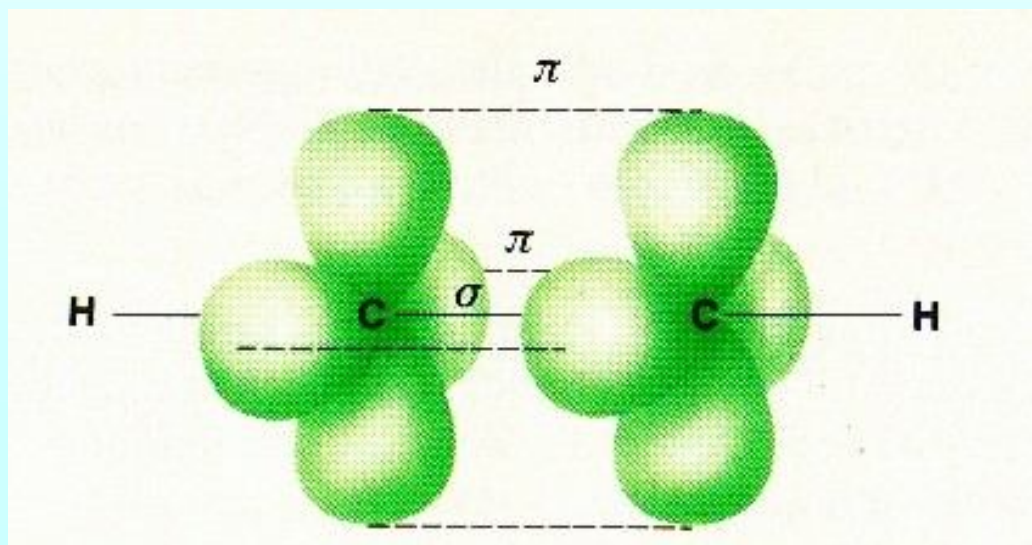
Acetylen
Ethin



sp Hybridzustand

1 σ und 2 π Bindungen

Linear, Bindungswinkel: 180°, Bindungslänge: 120,3 pm



Physikalische Eigenschaften, Verwendung

Farblos, geruchlos, nicht giftig Sdp.: - 84 °C

Beim Inhalieren führt es zu Schwindel und Teilnahmslosigkeit

Beim Komprimieren explodiert

Kieselgur (Kieselerde) – Aceton, Acetylen: **Dissous-Gas**
Schweißung (3200 °C)

Karbidlampe, Monomere in der Kunststoffherstellung,
wichtige Ausgangsstoffe der chemischen Industrie

Acetylen

Darstellung:



Kalciunacetylid
Kalciunkarbid

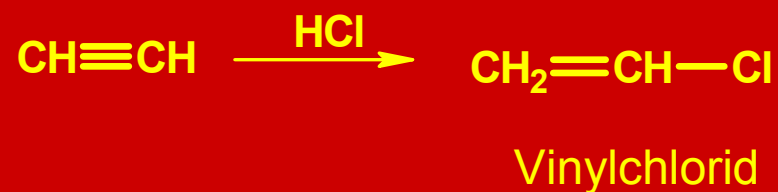


Chemische Eigenschaften

Hydrierung

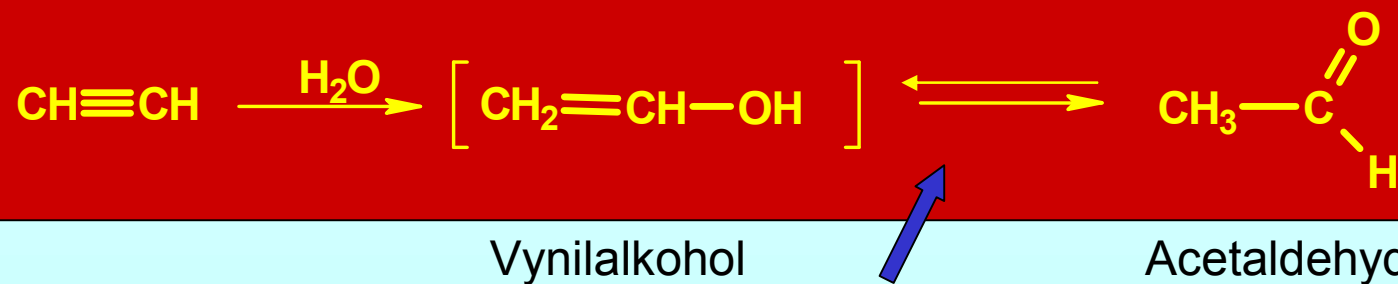


HCl Addition



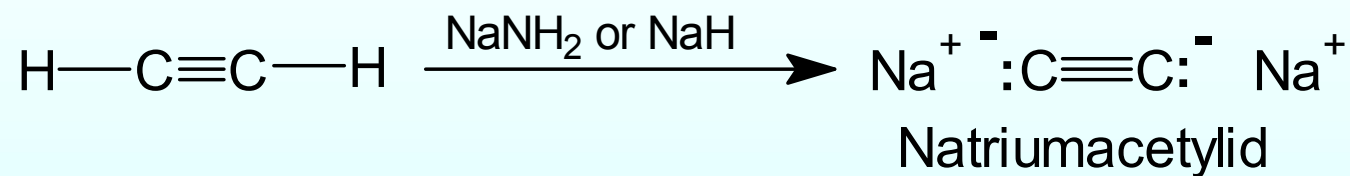
A_E

Wasseraddition

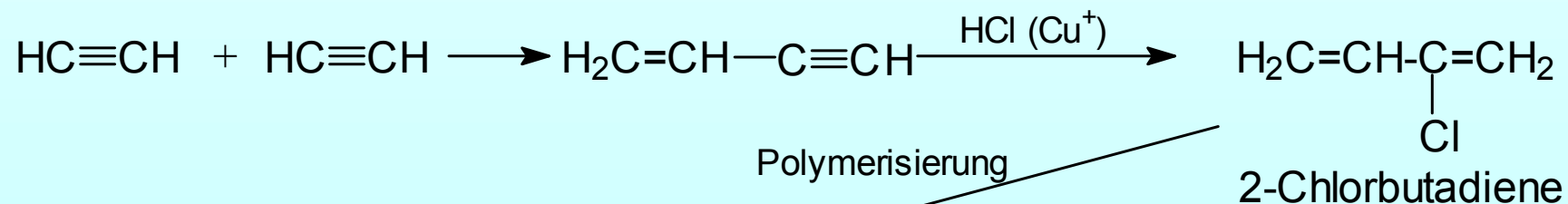


Tautomerie

Acidität von Acetylen, Bildung von Acetyliden



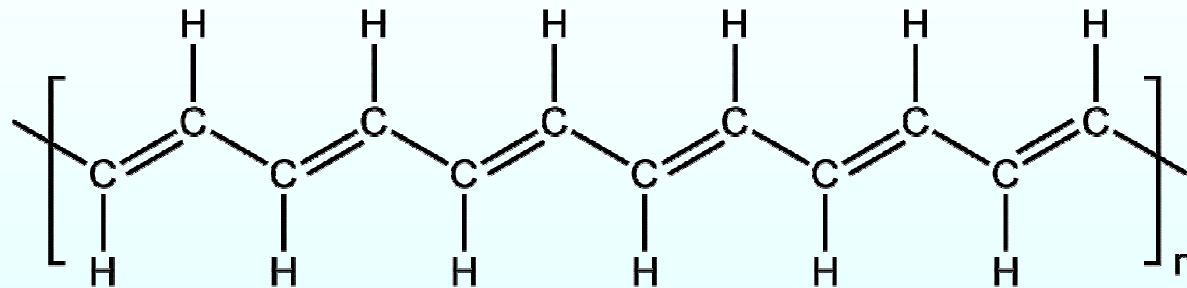
Polymerisierung von Acetylen



synthetische Gummi-
Herstellung

Polyethin

Isolator



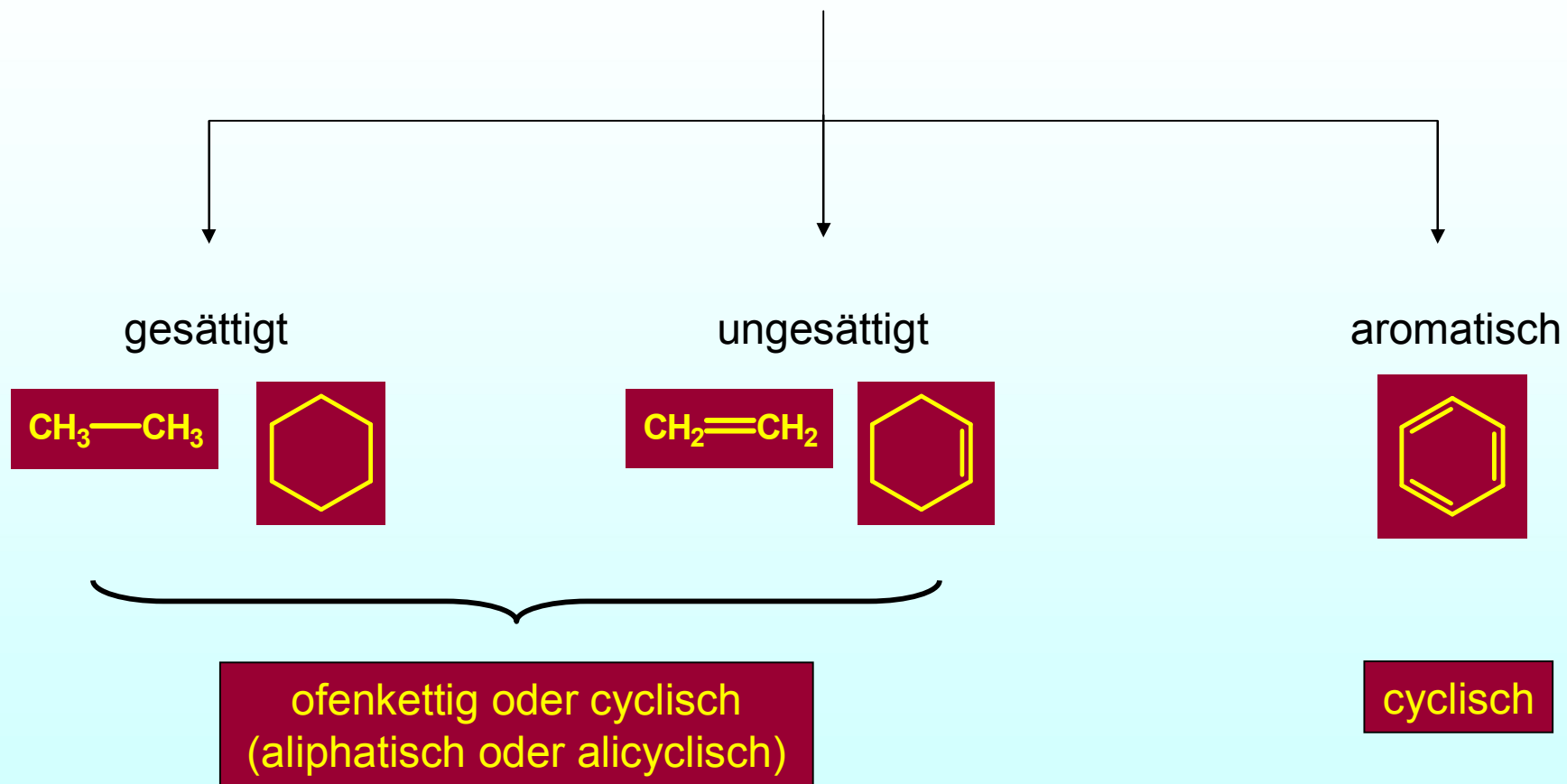
Durch Dotierung mit Oxidationsmitteln



elektrisch leitfähiges Polymer

(1976)

KOHLENWASERSTOFFE



Aromatische Kohlenwasserstoffe

- im 19. Jahrhundert

Verbindungen, die aus Aromapflanzen in reiner kristallinen Form isoliert wurden.

- moderne Interpretation des Begriffes „aromatisch“:

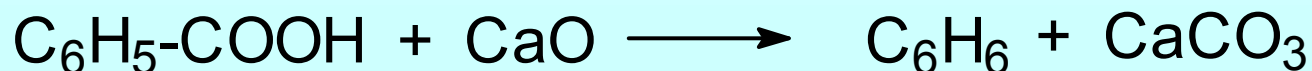
aromatische Verbindungen: Derivate des Benzols bzw. anderer aromatischen Kohlenwasserstoffe, unabhängig von den Aromaeigenschaften

Aromatische Kohlenwasserstoffe = Arene

Stammverbindung: Benzol, C₆H₆

erste Isolierung: aus dem Leuchtgas (*Faraday*, 1825)

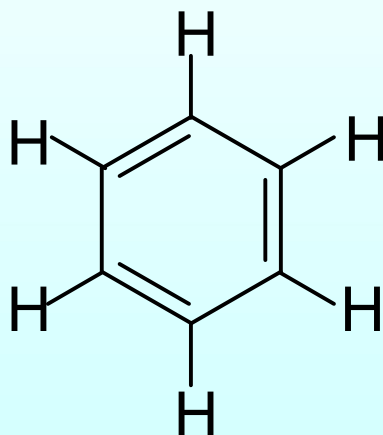
erste Herstellung: aus Benzoesäure (*Mitscherlich*, 1834)



Struktur des Benzols

erste Struktur-Hypothese von *Kekulé* (1866)

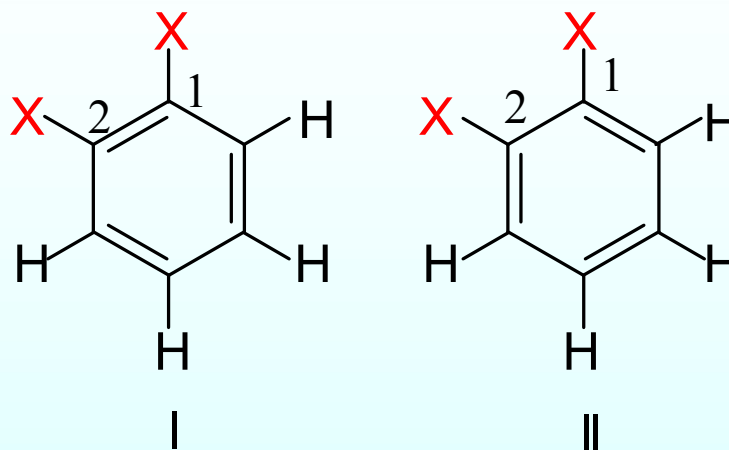
- sechs C-Atome in einem 6-Ring
- ~~die C-H Gruppen abwechselnd durch C-C und C=C Bindungen~~ verknüpft



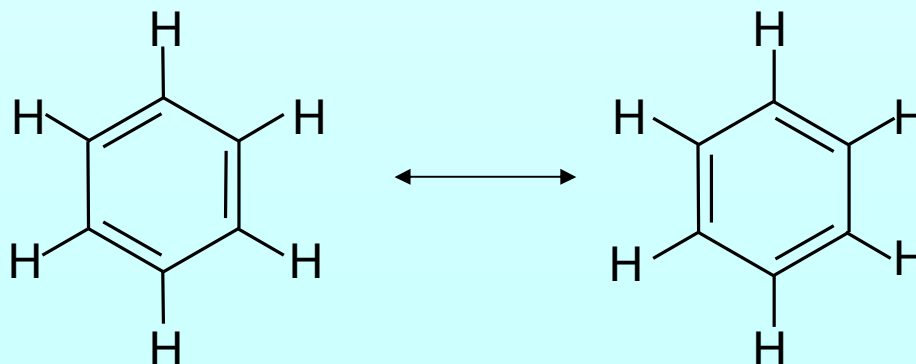
Kekulé-Formel des Benzols

Argumente gegen die Kekulé-Formel

In 1,2-Stellung disubstituierte Isomere (*d.h.* I und II) sind nicht aufgefunden worden



~~Oszillationstheorie: die Bindungen im Benzolkern sind nicht fixiert~~
~~(schneller Platzwechsel)~~



Struktur des Benzols

Weitere Besonderheiten des Verhaltens von Benzol:

- Benzol ist relativ reaktionsträg,

keine Reaction mit Br_2 und HBr ,
mit Kaliumpermanganat (KMnO_4)

Das Benzol-Molekül enthält keine Doppelbindungen von Alken-Typ.

- Das Benzol-Molekül muss sehr stabil sein.

Orbitalhybridisierungs-Modell des Benzols

Ergebnisse der modernen Strukturaufklärung (z.b. Röntgen-strahlbeugung):

- Bindungslänge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen: 140 pm
(C-C 154 pm, C=C 134 pm)
- jedes C-Atom bildet Bindungen mit drei benachbarten Atomen,
die in einer Ebene liegen,
- C-C-C Bindungswinkel: 120°
- **sp^2** hybridisierte C-Atome
- Die Hybridorbitale sind an **drei kovalenten Bindungen von σ Typ**
(zwei C-C und eine C-H) beteiligt.
- **planare Anordnung** der C-Atome in einem ebenen gleichseitigen
Sechseck (σ -Gerüst)

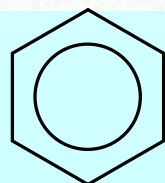
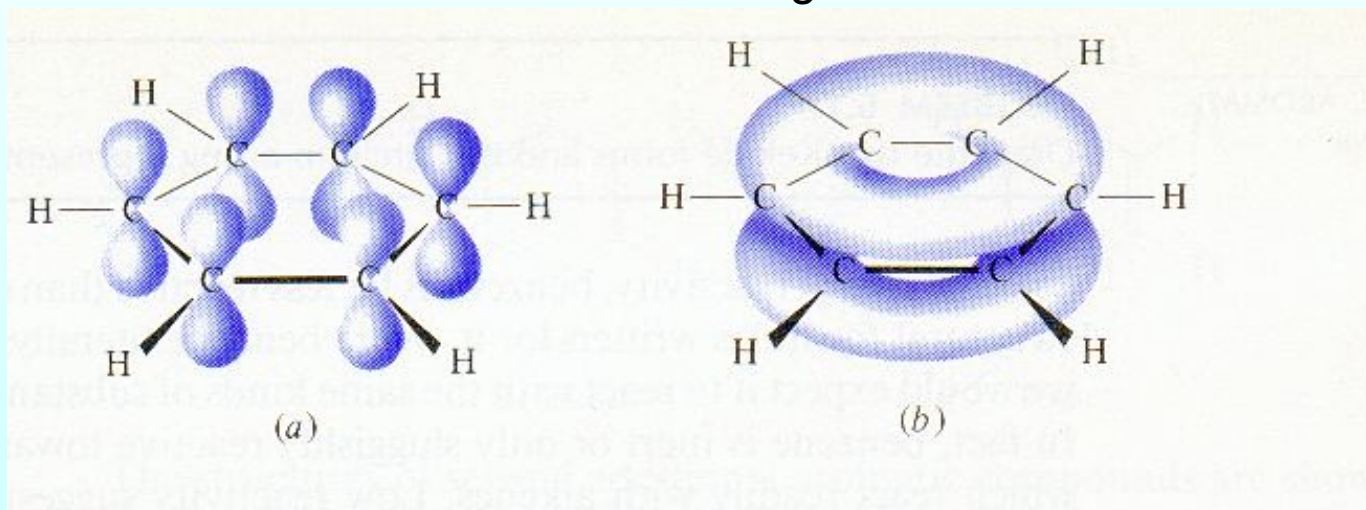
Orbitalhybridisierungs-Modell des Benzols

Nicht-hybridisierte $2p_z$ Orbitale:

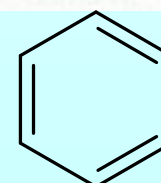
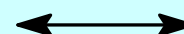
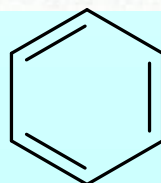
- parallele Anordnung zueinander
- senkrechte Orientierung zur Ringebene

Überlappen der 6 Atomorbitale: 6 Molekülorbitale (3π und $3\pi^*$), die sich über das gesamte System der 6 C-Atome erstrecken

Bereiche von Maxima der π -Elektronendichte:
oberhalb und unterhalb der Ringebene

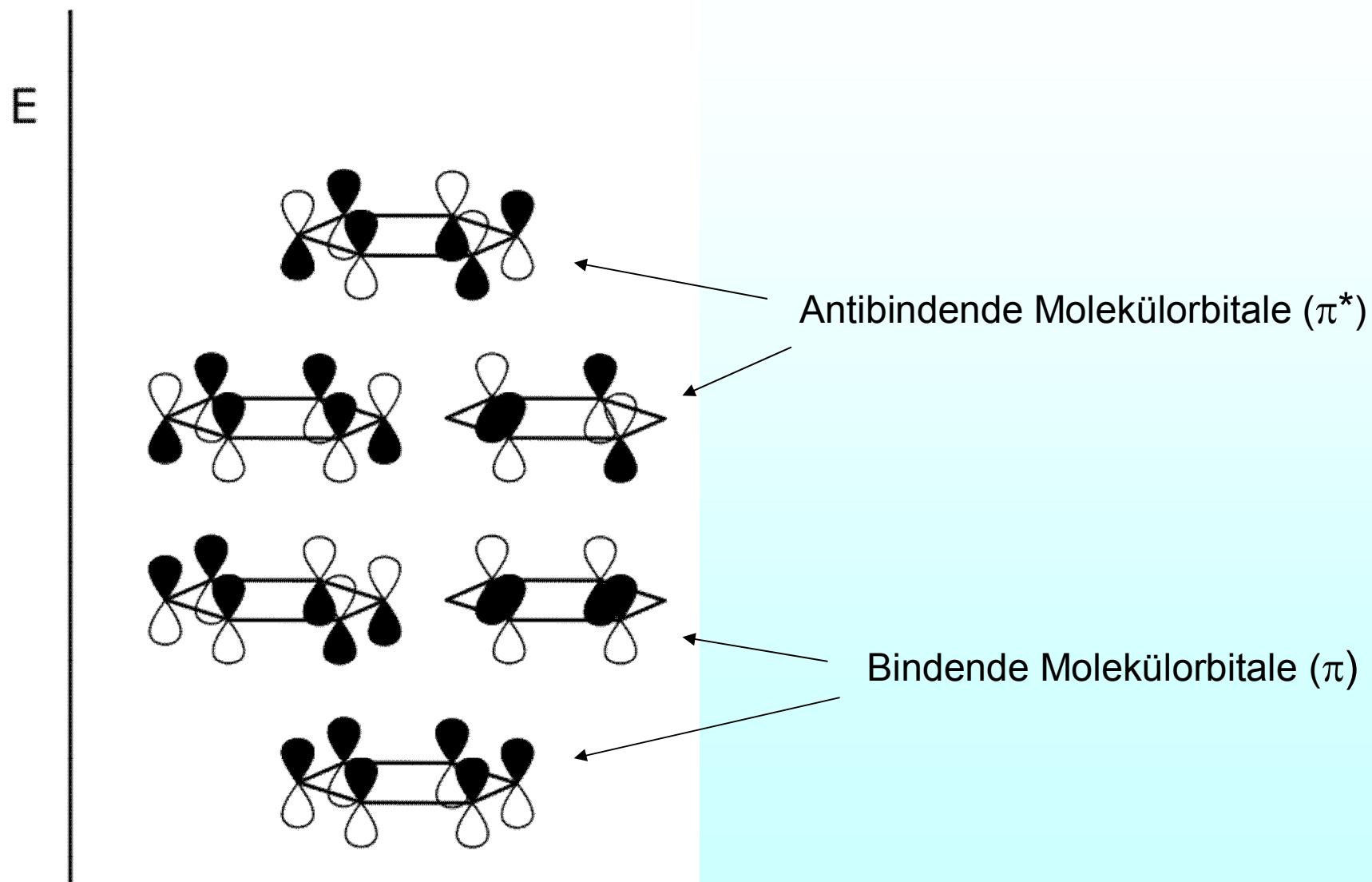


Benzol-Formel
(nach Robinson)



Kekulé-Formel (oder Lewis-Formel)

Orbitalhybridisierungs-Modell des Benzols



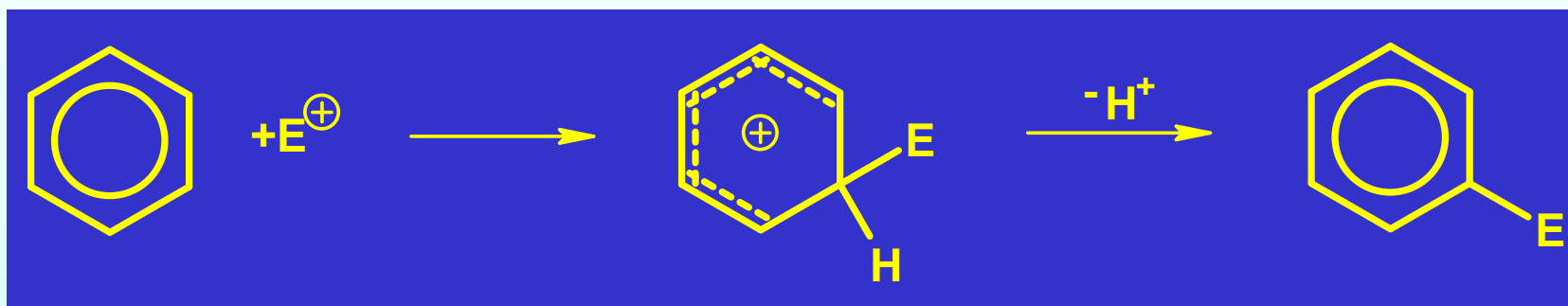
Aromatischer Charakter



- Planare Ringstruktur
- Die Anzahl der delokalisierten Elektronen $4n+2$; $n = 1, 2, 3, \dots$ (Hückel-Regel)
- Alle Ringatome verfügen über ein p_z Atomorbital (kontinuierliche Konjugation)

Reaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe

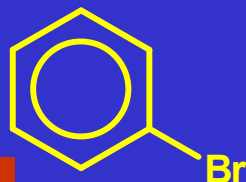
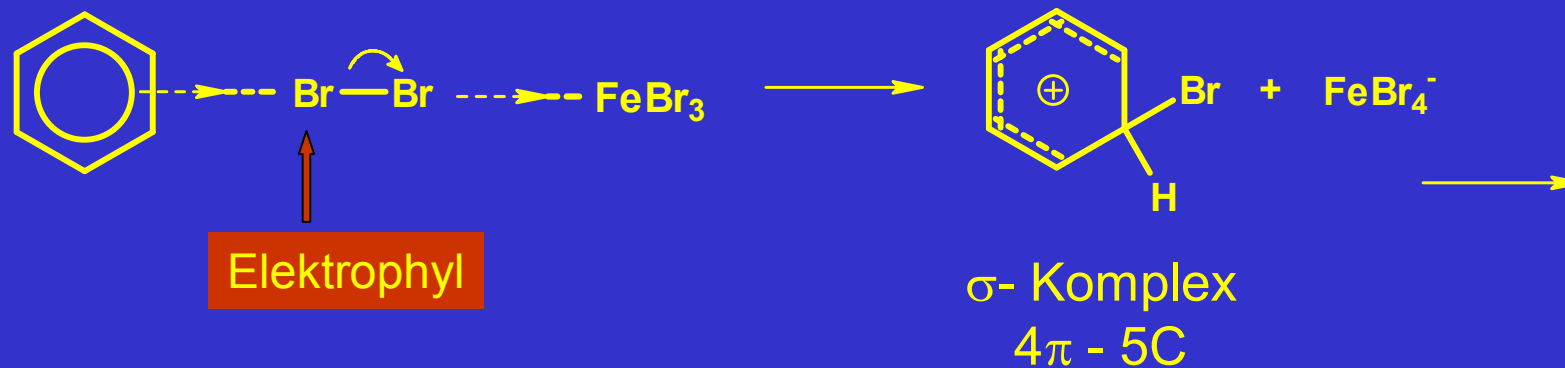
Elektrophile Substitution (S_E)



Reaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Halogenierung

Benzol + Brom + FeBr₃

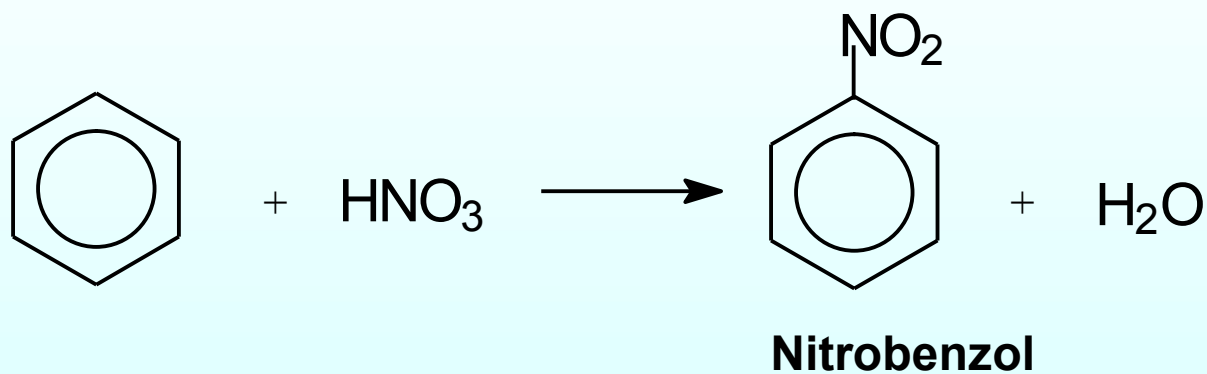


Rearomatisierung

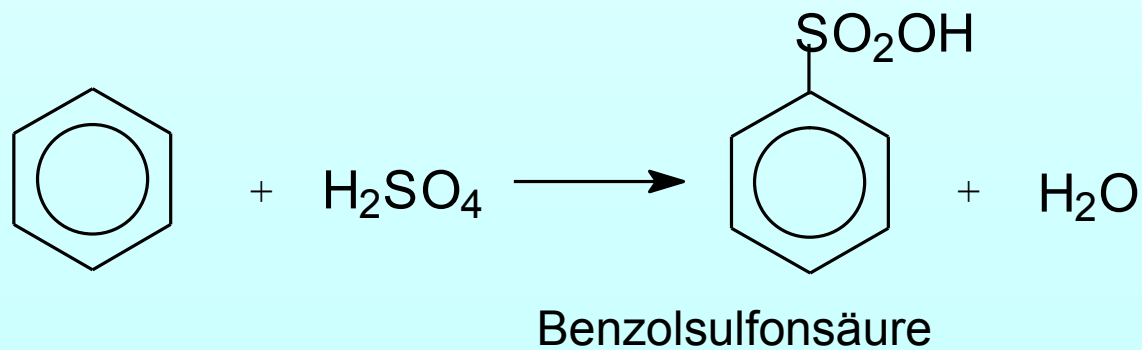
Elektrophile Substitution S_E

Reaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Nitrierung

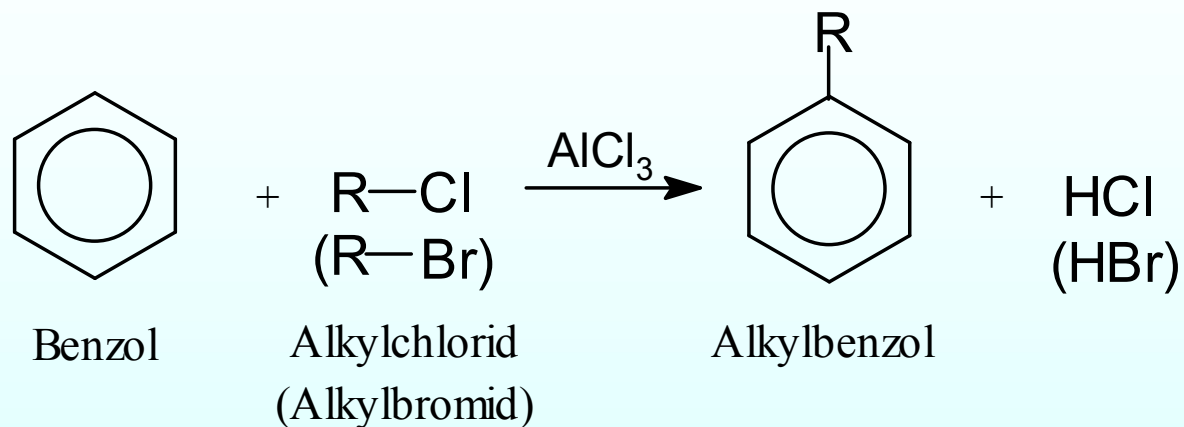


Sulfonierung

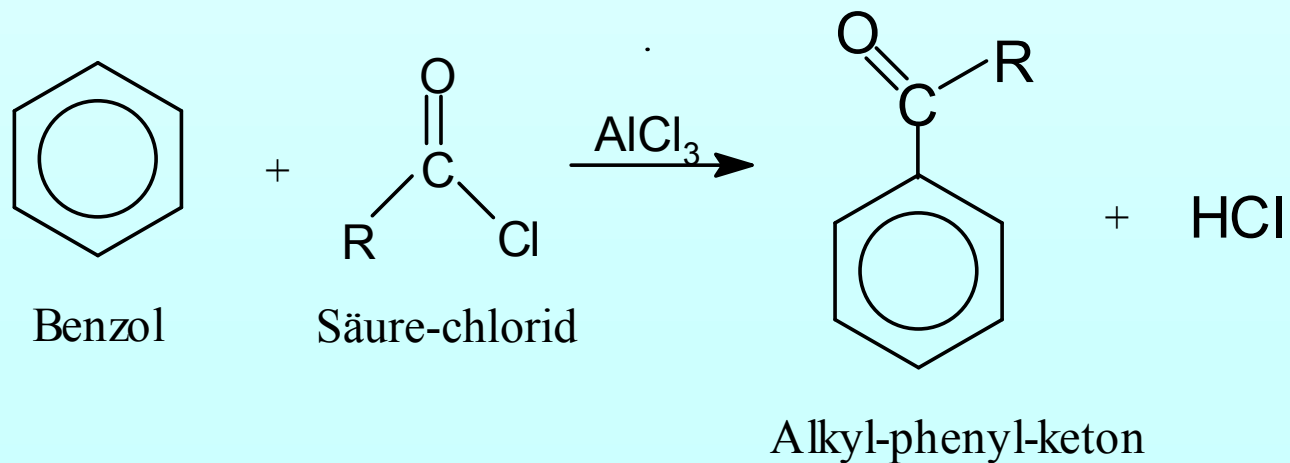


Reaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Alkylierung



Acylierung



Mehrfache elektrophile Substitution am Benzolkern

Eintritt eines **zweiten Substituenten**

Orientierung und **Geschwindigkeit** hängt in erster Linie von der Natur des schon vorhandenen ersten Substituenten ab.

Höhere Elektronendichte an den Ringatomen



schnellere Reaktion (S_E)

Niedrigere Elektronendichte an den Ringatomen



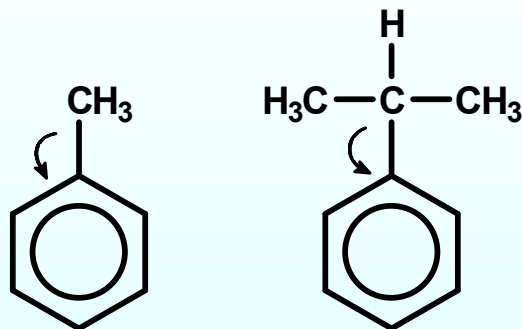
langsamere Reaktion (S_E)

Induktive Effekte

Induktiver Effekt (Verschiebung der σ -Elektronen)

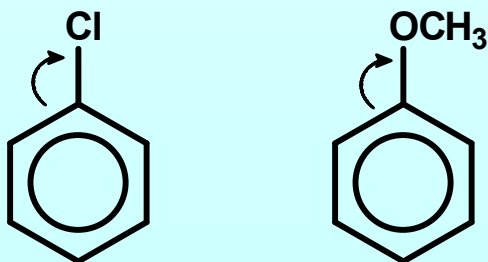
+ I-Effekt

Elektronendichte im Ring:



- I-Effekt

Elektronendichte im Ring:

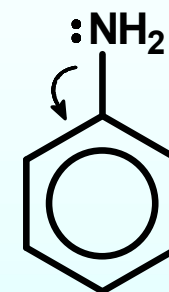
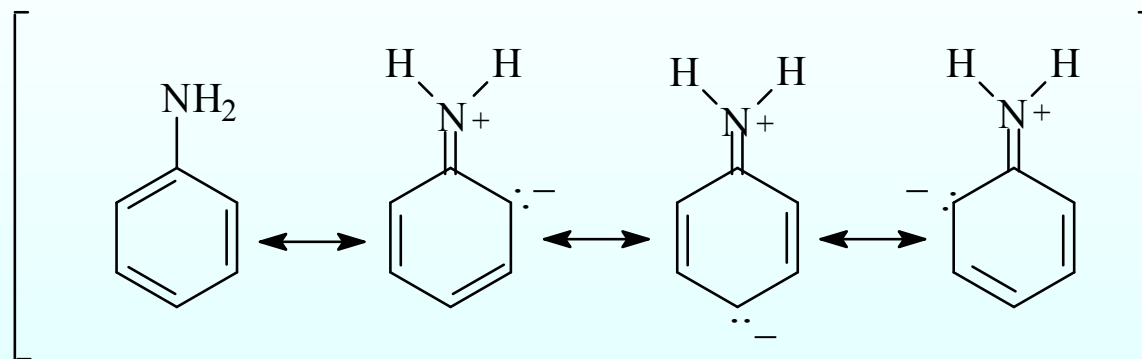


Mesomere Effekte

Mesomerieeffekt (Verschiebung der π -Elektronen)

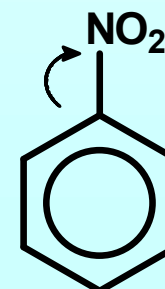
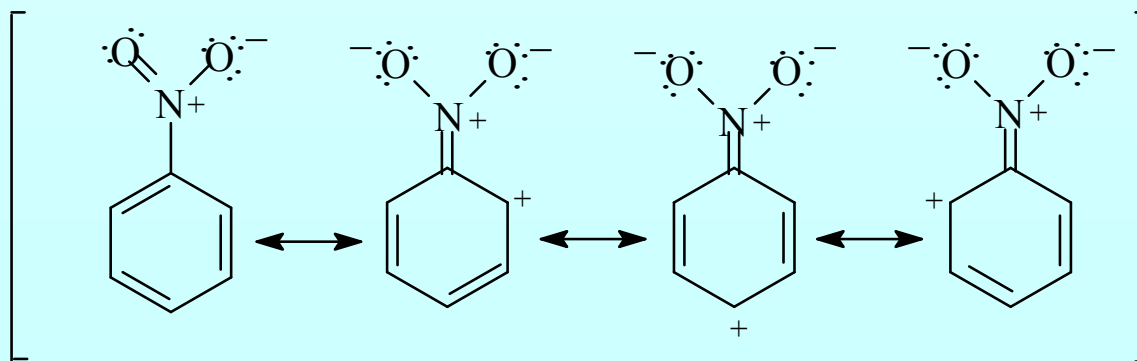
+ M-Effekt:

Elektronendichte im Ring:



- M-Effekt:

Elektronendichte im Ring:

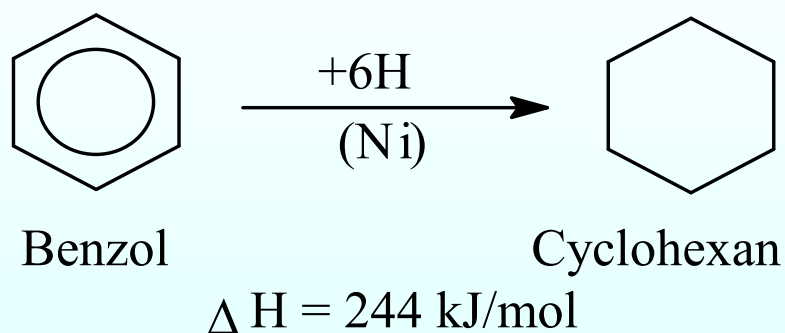


Orientierung der Substituenten

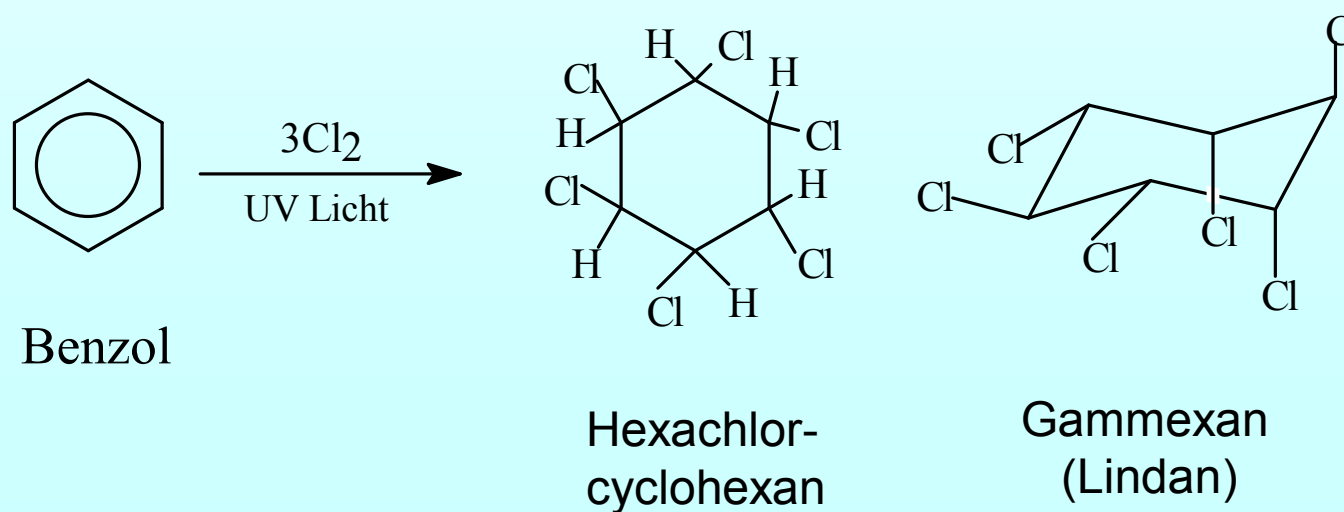
Orto- und para- Orientierung Aktivierung	Orto- und para- Orientierung Desaktivierung	Meta-Orientierung Desaktivierung
$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$	$-\text{F}$	$-\text{CHO}$
$-\text{OH}$, $-\text{OR}$	$-\text{Cl}$	$-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$
Alkyl	$-\text{Br}$	$-\text{COR}$
Phenyl	$-\text{I}$	$-\text{CN}$
		$-\text{NO}_2$
		$-\text{N}^+\text{R}_3$

Reaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Hydrierung von Arenen

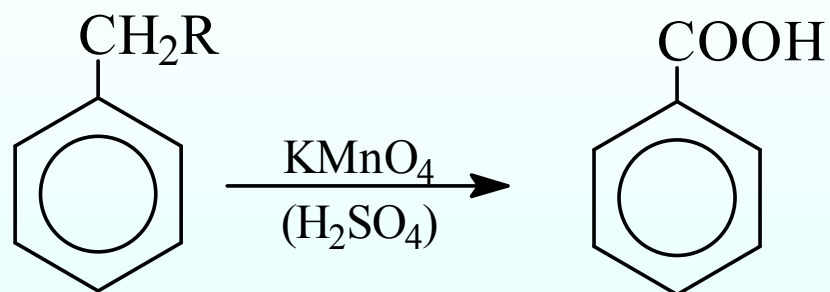


Photohalogenierung



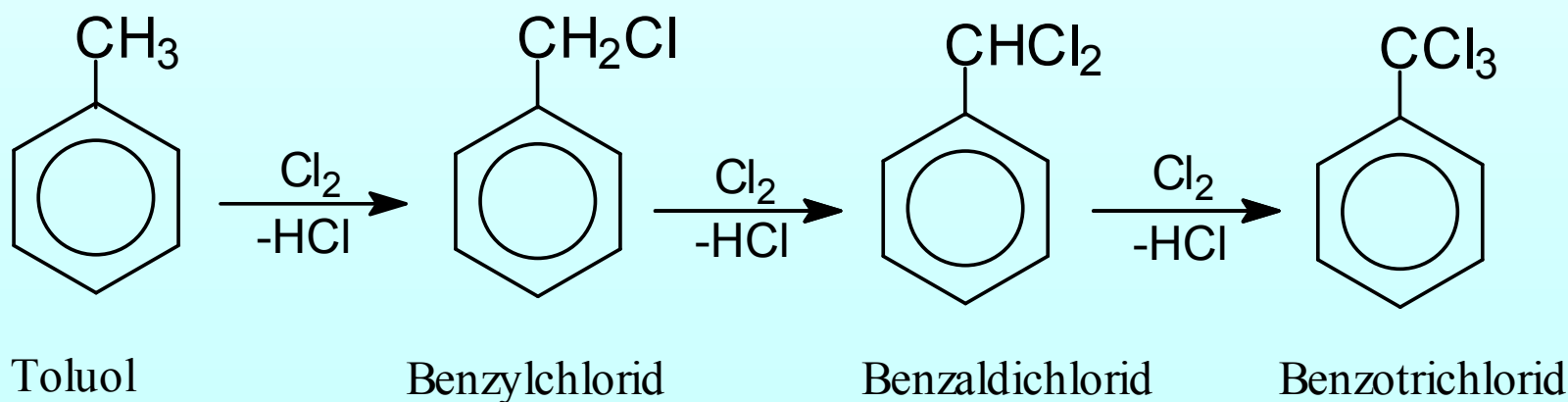
Reaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Oxidation der Alkylbenzol-Derivate mit KMnO_4



Benzoessäure

Photochlorierung



Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Benzol



Sdp. 80 °C
Brennt mit rußiger Flamme
krebserregend

Darstellung: Aromatisierung der C₆ Erdölfraktionen
Acetylen
Desalkylierung von Homologen
Steinkohlenteer

Verwendung: industrieller Rohstoff

Toluol



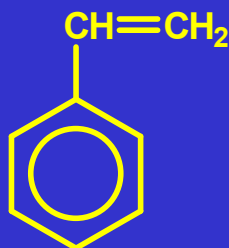
Sdp. 110 °C

Darstellung: Aromatisierung der C₇ Erdölfraktionen

Verwendung: Rohstoff (Farbstoffe, Sprengmittel)

Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Styrol (Vinylbenzol)

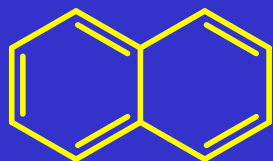


Sdp. 146 °C

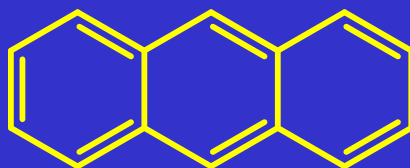
Darstellung: katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol

Verwendung: Polystyrol

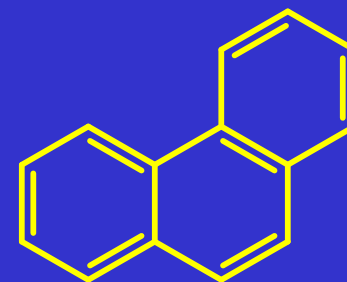
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe



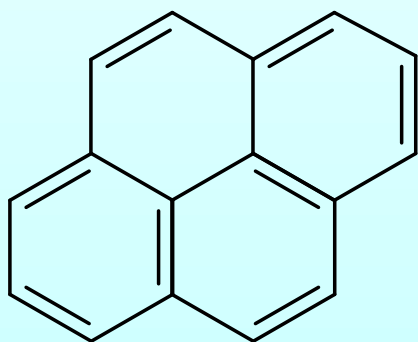
Naphtalin



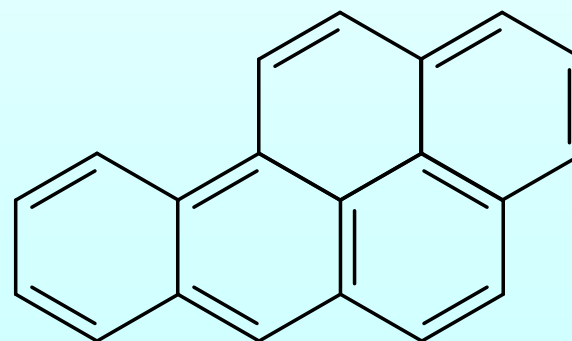
Anthracen



Phenanthren

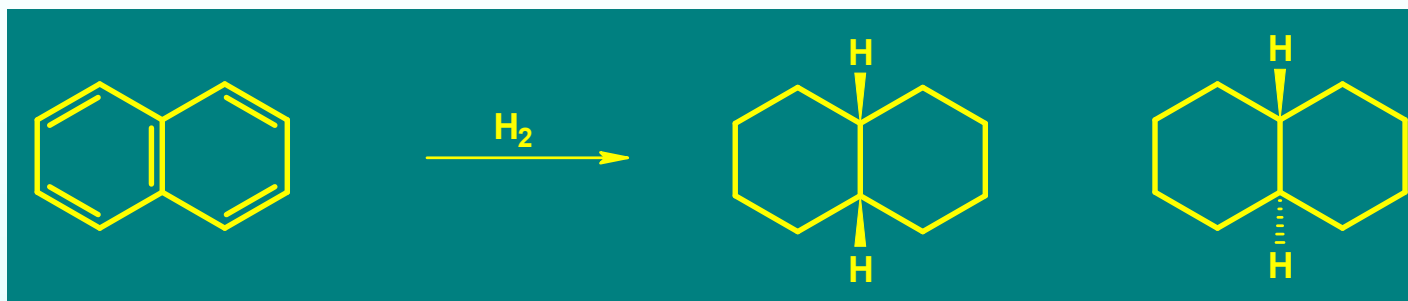


Pyren

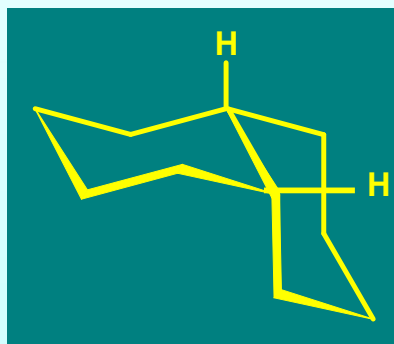


Benzpyrene

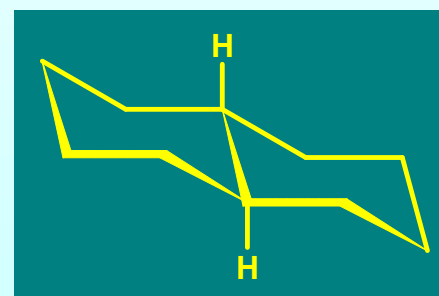
Hydrierung von Naphtalin



Naphtalin



cis-Decalin



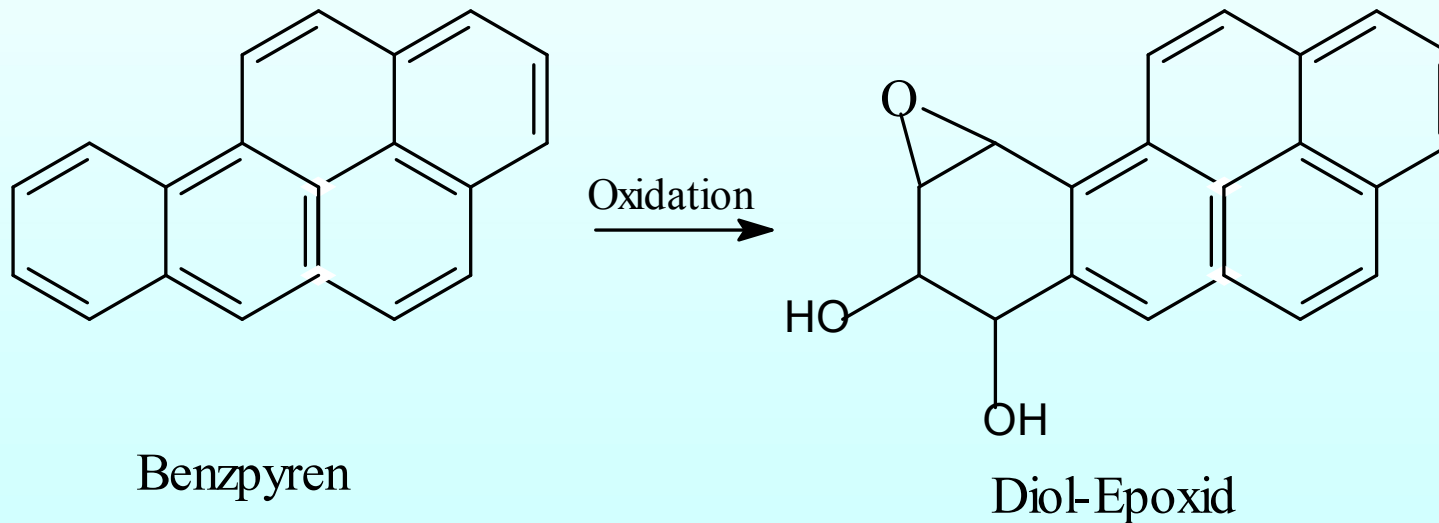
trans-Decalin

Sulphonierung von Naphtalin

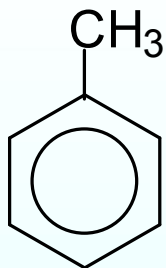


Krebserregende chemische Agenzien

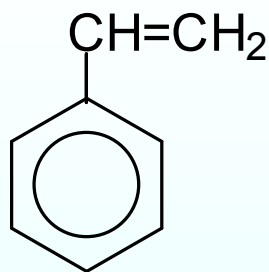
Carcinogene Verbindungen: chemische Stoffe, die Krebsentstehung hervorrufen können, z. B. Benzpyren.



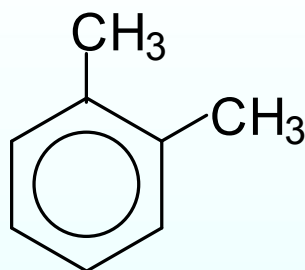
Substituierte Benzolderivate



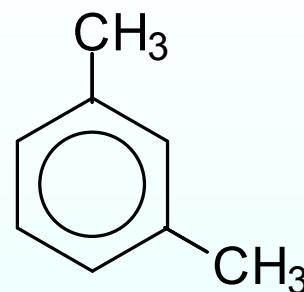
Methylbenzol
Toluol



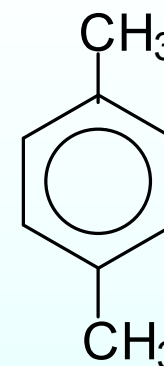
Vinylbenzol
Styrol



1,2-Dimethyl-
benzol
ortho-Xylol

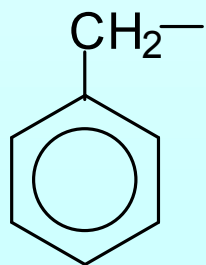


1,3-Dimethyl-
benzol
meta-Xylol

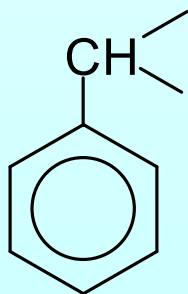


1,4-Dimethyl-
benzol
para-Xylol

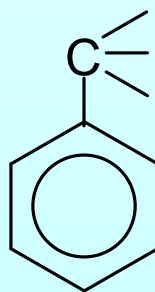
Aromatische Gruppen



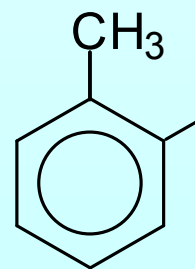
Benzyl-



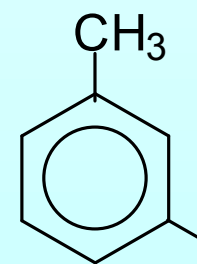
Benzal-



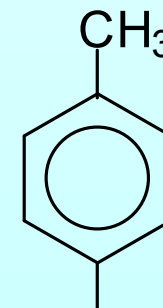
Benzotri-



o-Tolyl



m-Tolyl



p-Tolyl