

# Tabellenanhang

zu den Vorlesungen

## Organische Chemie I und II

für Studierende der Studiengänge

*Biologie*

*Pharmazeutische Wissenschaften*

*Gesundheitswissenschaften und Technologie*

1. und 2. Semester

ETH Zürich

Prof. Dr. Carlo Thilgen

## Bindungslehre

**Tabelle 1. Mittlere Bindungenthalpien (mBE) in kJ/mol**

1 kJ/mol = 0.24 kcal/mol

**Einfachbindungen R–X** (fett: homonukleare Einfachbindungen)

| X<br>R | H          | C          | N          | O          | F          | Si         | P          | S          | Cl         | Br         | I          |
|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| H      | <b>434</b> | 414        | 389        | 464        | 564        | 317        | 318        | 347        | 431        | 363        | 297        |
| C      | 414        | <b>347</b> | 305        | 359        | 485        | 301        | 263        | 272        | 339        | 284        | 217        |
| N      | 389        | 305        | <b>163</b> | 222        | 272        | 418        | 209        |            | 192        | 242        |            |
| O      | 464        | 359        | 222        | <b>146</b> | 188        | 451        | 372        |            | 209        | 200        | 234        |
| F      | 564        | 485        | 272        | 188        | <b>155</b> | 564        | 502        | 326        | 251        | 247        | 242        |
| Si     | 317        | 301        | 418        | 451        | 564        | <b>222</b> | 213        |            | 380        | 310        | 234        |
| P      | 318        | 263        | 209        | 372        | 502        | 213        | <b>171</b> | 230        | 322        | 263        | 184        |
| S      | 347        | 272        |            |            | 326        |            | 230        | <b>251</b> | 255        | 217        |            |
| Cl     | 431        | 339        | 192        | 209        | 251        | 380        | 322        | 255        | <b>243</b> | 217        | 213        |
| Br     | 363        | 284        | 242        | 200        | 247        | 310        | 263        | 217        | 217        | <b>192</b> | 180        |
| I      | 297        | 217        |            | 234        | 242        | 234        | 184        |            | 213        | 180        | <b>151</b> |
| Se     | 276        | 242        |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| Te     | 242        |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |

**Mittlere Bindungsenthalpien mBE [kJ/mol]** (Fortsetzung von Tabelle 2)

| Doppelbindungen: | Dreifachbindungen: |
|------------------|--------------------|
| N = N : 418      | N ≡ N : 946        |
| O = O : 498      | C ≡ O : 1075       |
| C = C : 610      | C ≡ N : 890        |
| N = O : 606      | C ≡ C : 836        |
| C = O : 736      |                    |
| C = N : 614      |                    |
| C = S : 477      |                    |

**Mittlere Bindungsenthalpien (mBE) in kcal/mol**

1 kcal/mol = 4.18 kJ/mol

**Einfachbindungen R–X** (fett: homonukleare Einfachbindungen)

| $\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{R} \end{array}$ | H          | C         | N         | O         | F         | Si        | P         | S         | Cl        | Br        | I         |
|---|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| H   | <b>104</b> | 99        | 93        | 111       | 135       | 76        | 76        | 83        | 103       | 87        | 71        |
| C   | 99         | <b>83</b> | 73        | 86        | 116       | 72        | 63        | 65        | 81        | 68        | 52        |
| N   | 93         | 73        | <b>39</b> | 53        | 65        | 100       | 50        |           | 46        | 58        |           |
| O   | 111        | 86        | 53        | <b>35</b> | 45        | 108       | 89        |           | 50        | 48        | 56        |
| F   | 135        | 116       | 65        | 45        | <b>37</b> | 135       | 120       | 78        | 60        | 59        | 58        |
| Si  | 76         | 72        | 100       | 108       | 135       | <b>53</b> | 51        |           | 91        | 74        | 56        |
| P   | 76         | 63        | 50        | 89        | 120       | 51        | <b>41</b> | 55        | 77        | 63        | 44        |
| S   | 83         | 65        |           |           | 78        |           | 55        | <b>60</b> | 61        | 52        |           |
| Cl  | 103        | 81        | 46        | 50        | 60        | 91        | 77        | 61        | <b>58</b> | 52        | 51        |
| Br  | 87         | 68        | 58        | 48        | 59        | 74        | 63        | 52        | 52        | <b>46</b> | 43        |
| I   | 71         | 52        |           | 56        | 58        | 56        | 44        |           | 51        | 43        | <b>36</b> |
| Se  | 66         | 58        |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| Te  | 58         |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |

**Mittlere Bindungsenthalpien mBE [kcal/mol]** (Fortsetzung von Tabelle 2)

| Doppelbindungen: | Dreifachbindungen: |
|------------------|--------------------|
| N = N : 100      | N $\equiv$ N : 226 |
| O = O : 119      | C $\equiv$ O : 257 |
| C = C : 146      | C $\equiv$ N : 212 |
| N = O : 145      | C $\equiv$ C : 200 |
| C = O : 176      |                    |
| C = N : 147      |                    |
| C = S : 114      |                    |

**Tabelle 2. Strukturabhängigkeit der Bindungsdissoziationsenthalpien BDE**Angaben in kJ/mol. Nach: K. W. Egger, A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 1516.

1 kJ/mol = 0.24 kcal/mol

 $\Delta H^\circ$  für die Reaktion  $R-X \longrightarrow R\cdot + X\cdot$ 

| $\begin{array}{c} X \\ \diagdown \\ R \end{array}$ | H   | Me  | Et  | i-Propyl | tButyl | F   | Cl  | Br  | I   | OH  | NH <sub>2</sub> |
|--|-----|-----|-----|----------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| H  | 436 | 435 | 410 | 397      | 385    | 568 | 431 | 365 | 298 | 497 | 460             |
| Me   | 435 | 367 | 355 | 352      | 342    | 455 | 349 | 292 | 234 | 381 | 362             |
| Et   | 410 | 355 | 342 | 336      | 325    | 448 | 338 | 283 | 222 | 380 | 352             |
| i-Propyl   | 397 | 352 | 336 | 327      | 310    | 443 | 339 | 284 | 222 | 385 | 352             |
| tert-Butyl   | 385 | 342 | 325 | 310      | 288    | 453 | 338 | 276 | 211 | 381 | 352             |
| Cyclopropyl  | 421 | 375 | 360 | 357      | 346    | 464 | 357 | 308 | 245 | 410 | 381             |
| Cyclopentyl  | 396 | 349 | 336 | 333      | 322    | 440 | 336 | 284 | 222 | 381 | 353             |
| Cyclohexyl   | 399 | 355 | 337 | 336      | 325    | 443 | 343 | 287 | 216 | 381 | 360             |
| Vinyl  | 451 | 408 | 394 | 388      | 378    | 496 | 371 | 319 | 263 | 420 | --              |
| Allyl  | 370 | 316 | 303 | 299      | 285    | 408 | 298 | 239 | 184 | 334 | 314             |
| Propargyl  | 393 | 339 | 324 | 319      | 307    | 431 | 321 | 267 | 206 | 363 | 337             |
| Benzyl   | 355 | 300 | 287 | 283      | 272    | 403 | 290 | 229 | 167 | 319 | 301             |
| Acetyl   | 366 | 335 | 321 | 313      | 297    | 500 | 341 | 278 | 208 | 445 | 415             |

Angaben in kcal/mol. 1 kcal/mol = 4.18 kJ/mol

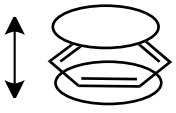
| $\begin{array}{c} X \\ \diagdown \\ R \end{array}$ | H   | Me  | Et | i-Propyl | tButyl | F   | Cl  | Br | I  | OH  | NH <sub>2</sub> |
|--|-----|-----|----|----------|--------|-----|-----|----|----|-----|-----------------|
| H  | 104 | 104 | 98 | 95       | 92     | 136 | 103 | 87 | 71 | 119 | 110             |
| Me   | 104 | 88  | 85 | 84       | 82     | 109 | 83  | 70 | 56 | 91  | 86              |
| Et   | 98  | 85  | 82 | 80       | 78     | 107 | 81  | 68 | 53 | 91  | 84              |
| i-Propyl   | 95  | 84  | 80 | 78       | 74     | 106 | 81  | 68 | 53 | 92  | 84              |
| tert-Butyl   | 92  | 82  | 78 | 74       | 69     | 108 | 81  | 66 | 50 | 91  | 84              |
| Cyclopropyl  | 100 | 89  | 86 | 85       | 83     | 111 | 85  | 74 | 58 | 98  | 91              |
| Cyclopentyl  | 95  | 83  | 80 | 79       | 77     | 105 | 80  | 68 | 53 | 91  | 84              |
| Cyclohexyl   | 95  | 85  | 80 | 80       | 78     | 106 | 82  | 68 | 52 | 91  | 86              |
| Vinyl  | 108 | 97  | 94 | 93       | 90     | 118 | 89  | 76 | 63 | 100 | --              |
| Allyl  | 88  | 75  | 72 | 71       | 68     | 97  | 71  | 57 | 44 | 80  | 75              |
| Propargyl  | 94  | 81  | 77 | 76       | 73     | 103 | 77  | 64 | 49 | 87  | 80              |
| Benzyl   | 85  | 72  | 68 | 68       | 65     | 96  | 69  | 55 | 40 | 76  | 72              |
| Acetyl   | 87  | 80  | 77 | 75       | 71     | 119 | 81  | 66 | 50 | 106 | 99              |

**Tabelle 3. Mittlere Bindungslängen**Angaben in pm ( $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$ )

|      |     |                     |     |
|------|-----|---------------------|-----|
| C–H  | 109 | C=C                 | 134 |
| N–H  | 104 | (C=C) <sub>Ar</sub> | 139 |
| O–H  | 97  | C=N                 | 128 |
| C–C  | 154 | C=O                 | 123 |
| C–N  | 148 | C=S                 | 171 |
| C–O  | 143 |                     |     |
| C–S  | 181 |                     |     |
| C–F  | 140 |                     |     |
| C–Cl | 177 | C≡C                 | 120 |
| C–Br | 193 | C≡N                 | 116 |
| C–I  | 214 |                     |     |

**Tabelle 4. *van-der-Waals*-Radien**

Angaben in pm

|  |     |     |     |     |     |     |     |     |                    |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------|
| H  | F   | O   | N   | C   | Cl  | S   | Br  | I   | –CH <sub>2</sub> – |
| 120  | 140 | 140 | 150 | 170 | 180 | 190 | 200 | 220 | 200                |
| <p>Schichtdicke eines Aromaten <math>\approx 340 \text{ pm}</math></p>  <p><math>\approx 170 \text{ pm}</math></p> |     |     |     |     |     |     |     |     |                    |

*Bemerkung:* Zur Beurteilung von sterischer Hinderung sind die *Interferenzradien* besser geeignet. Diese betragen 60-70% der *van-der-Waals*-Radien. Falls der Abstand von zwei Gruppen die Summe der beiden Interferenzradien unterschreitet, steigt die Repulsion (abstossende WW) sehr steil an.

**Tabelle 5. Elektronegativitäten nach Pauling**

1

2

3

4

K

Mg

Zn

Si

H

Se

I

Br

Cl

O

F

Li

Sn

P

S

N

Te

C

I

II

III

IV

V

VI

VII

VIII

1

2

3

4

5

6

7

H

2.2

Li

0.98

Be

1.57

Na

0.93

Mg

1,31

K

0.82

Ca

1

Sc

1.36

Ti

1.54

V

1.63

Cr

1.66

Mn

1.55

Fe

1.83

Co

1.88

Ni

1.91

Cu

1.9

Zn

1.65

Ga

1.81

Ge

2.01

As

2.18

Se

2.55

Br

2.96

Kr

Rb

0.82

Sr

0.95

Y

1.22

Zr

1.33

Nb

1.6

Mo

2.16

Tc

1.9

Ru

2.2

Rh

2.28

Pd

2.2

Ag

1.93

Cd

1.69

In

1.78

Sn

1.96

Sb

2.05

Te

2.1

I

2.66

Xe

Cs

0.79

Ba

0.89

La

1.1

Hf

1.3

Ta

1.5

W

2.36

Re

1.9

Os

2.2

Ir

2.2

Pt

2.2

Au

2.4

Hg

1.9

Tl

1.8

Pb

1.8

Bi

1.9

Po

2

At

2.2

Rn

Fr

0.7

Ra

0.9

Ac

1.1

Rf

Db

Sg

Bh

Hs

Mt

Ds

Rg

Cn

Zahlenwerte:

D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics:

A ready-reference book of chemical and physical data,

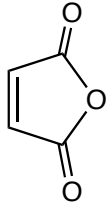
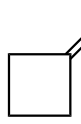
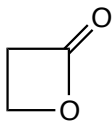
90. Aufl., CRC Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2009.

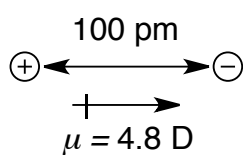
Gruppen-Elektronegativitäten:

|                 |                    |                   |                  |                 |
|-----------------|--------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> Cl | CHCl <sub>2</sub> | CCl <sub>3</sub> | CF <sub>3</sub> |
| 2.3             | 2.5                | 2.6               | 2.8              | 3.3             |

**Tabelle 6. Dipolmomente einiger Verbindungen in der Gasphase**Angaben in Debye (D). Aus *Handbook of Chemistry and Physics*.

1 D (Debye) =  $10^{-18}$  esu·cm =  $3.34 \cdot 10^{-30}$  C·m (C = Coulomb). Elementarladung:  $1.602 \cdot 10^{-19}$  C =  $4.80 \cdot 10^{-10}$  esu (elektrostat. Einheiten).

|   |   |   |
|---|---|---|
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$ 2.33               | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ 1.41    | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}=\text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 1.90 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2.69            | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 3.73          | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}-\text{C}=\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$ 1.53 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 2.52 | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$ 1.77 | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 3.92  |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 3.12  | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ 1.74        | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ 3.87                    |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2.88                | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ 2.72                |  4.55          |
|  2.99                    | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O}-\text{Et} \end{array}$ 1.78       |  4.18          |
|   | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 3.76              |   |



- Zwei Elementarladungen im Abstand von 100 pm erzeugen ein Dipolmoment von 4.8 D.
- Elementarladung  $e$  = Ladung eines Elektrons ( $-e$ ) oder eines Protons ( $+e$ ) =  $1.602 \cdot 10^{-19}$  C

**Moleküldipolmomente (Gasphase)**

**p = 0 D** (aus Symmetriegründen): BF<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, NC–CN,  
(*E*)-But-2-en, Benzol, *p*-Dichlorbenzol, ..

|    |                                  |      |                               |      |                     |      |          |      |      |      |     |       |
|----|----------------------------------|------|-------------------------------|------|---------------------|------|----------|------|------|------|-----|-------|
| AC | NH <sub>3</sub>                  | 1.47 | H <sub>2</sub> O              | 1.85 | SO <sub>2</sub>     | 1.63 | LiF      | 6.33 | NaF  | 8.16 | KF  | 8.60  |
|    | PH <sub>3</sub>                  | 0.58 | H <sub>2</sub> S              | 0.97 | SiH <sub>3</sub> Cl | 0.86 | LiCl     | 7.13 | NaCl | 9.00 | KCl | 10.27 |
|    | AsH <sub>3</sub>                 | 0.30 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 2.2  |                     |      | LiBr     | 7.27 |      |      | KBr | 10.41 |
|    | SbH <sub>3</sub>                 | 0.12 | O <sub>3</sub>                | 0.53 |                     |      | LiI      | 7.43 |      |      |     |       |
|    |                                  |      | CO                            | 0.11 |                     |      |          |      |      |      |     |       |
| OC | CH <sub>3</sub> F                | 1.85 | HCOOH                         | 1.41 | Ph–Cl               | 1.69 | DMF      | 3.82 |      |      |     |       |
|    | CH <sub>3</sub> Cl               | 1.87 | CH <sub>3</sub> COCl          | 2.72 | Ph–NO <sub>2</sub>  | 4.22 | Aceton   | 2.88 |      |      |     |       |
|    | CH <sub>3</sub> Br               | 1.81 | CH <sub>3</sub> COOH          | 1.74 | Ph–OH               | 1.45 | DMSO     | 3.96 |      |      |     |       |
|    | CH <sub>3</sub> I                | 1.62 | CH <sub>2</sub> O             | 2.33 | Ph–NH <sub>2</sub>  | 1.53 |          |      |      |      |     |       |
|    | CH <sub>3</sub> OH               | 1.70 | EtOH                          | 1.69 | Ph–COMe             | 3.02 |          |      |      |      |     |       |
|    | CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> | 1.30 | Butan-1-ol                    | 1.66 | Ph–CH <sub>3</sub>  | 0.36 | Pyridin  | 2.19 |      |      |     |       |
|    | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>  | 1.31 | Et <sub>3</sub> N             | 0.66 | Ph–CN               | 4.18 | Pyrrol   | 1.84 |      |      |     |       |
|    | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>  | 3.46 |                               |      |                     |      | Furan    | 0.66 |      |      |     |       |
|    | CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub>   | 2.17 |                               |      |                     |      | Thiophen | 0.55 |      |      |     |       |
|    | CH <sub>3</sub> CN               | 3.92 |                               |      |                     |      |          |      |      |      |     |       |
|    | CH <sub>3</sub> CCH              | 0.78 |                               |      |                     |      |          |      |      |      |     |       |

**Tabelle 7. Bindungsdipolmomente**Angaben in Debye (D).

| Bdg.<br><b>H – X</b> | <b>[ D ]</b> | Teil-Ldg. auf X<br>[ – e ] | Bdg.-Länge<br>[ Å ] | Bdg.<br><b>C – X</b> | <b>[ D ]</b> | Teil-Ldg. auf X<br>[ – e ] | Bdg.-Länge<br>[ Å ] |
|----------------------|--------------|----------------------------|---------------------|----------------------|--------------|----------------------------|---------------------|
|                      |              |                            |                     |                      |              |                            |                     |
| H – C                | <b>0.4</b>   | 0.08                       | 1.07                | C – C                | <b>0.0</b>   | 0.00                       | 1.54                |
| H – N                | <b>1.3</b>   | 0.27                       | 1.008               | C – N                | <b>0.2</b>   | 0.03                       | 1.47                |
| H – O                | <b>1.5</b>   | 0.30                       | 1.029               | C – O                | <b>0.7</b>   | 0.10                       | 1.43                |
| H – F                | <b>1.82</b>  | 0.39                       | 0.917               | C – F                | <b>1.6</b>   | 0.24                       | 1.38                |
| H – Cl               | <b>1.08</b>  | 0.18                       | 1.275               | C – Cl               | <b>1.5</b>   | 0.18                       | 1.77                |
| H – Br               | <b>0.82</b>  | 0.12                       | 1.415               | C – Br               | <b>1.4</b>   | 0.15                       | 1.94                |
| H – I                | <b>0.44</b>  | 0.05                       | 1.609               | C – I                | <b>1.2</b>   | 0.12                       | 2.14                |



**Tabelle 8. Ionisationspotentiale einiger funktioneller Gruppen [eV]**

Angaben in eV (Elektronenvolt). Aus *Handbook of Chemistry and Physics*, Tab. E 72.

Die **Ionisierungsenergie** (Ionisationsenergie, Ionisierungspotential) ist die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem Atom oder Molekül zu entfernen.

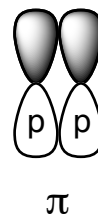
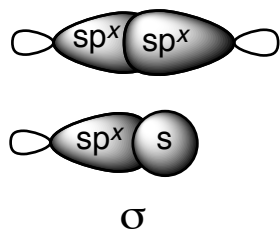
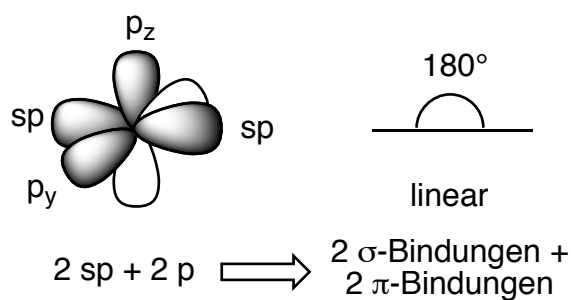
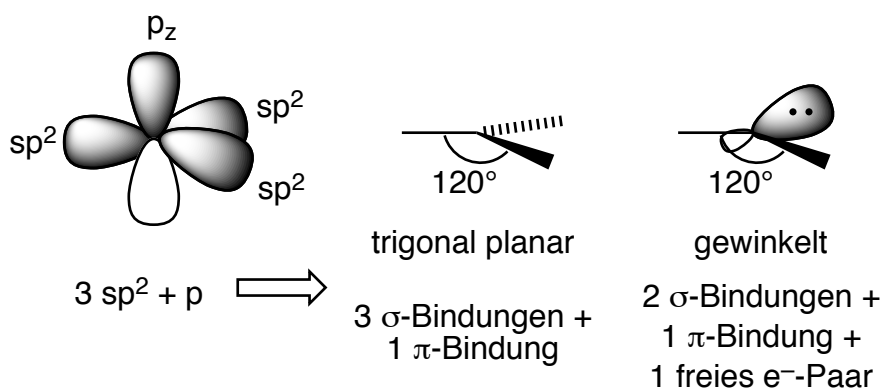
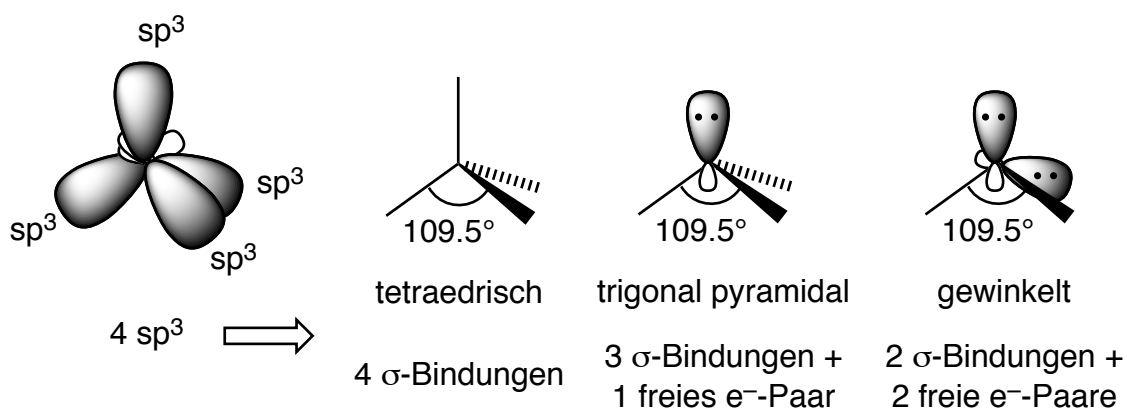
Ein **Elektronenvolt** ist der Gewinn eines Elektrons an kinetischer Energie, wenn es eine Beschleunigungsspannung von 1 Volt durchläuft ( $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ).

Bezogen auf 1 Mol Teilchen ergibt sich daraus die Gesamtenergie:  $1 \text{ eV} \times N_A = 1.602 \cdot 10^{-19} \times 6.022 \cdot 10^{23} \text{ J/mol} = 96.485 \text{ kJ/mol}$  oder  $23.045 \text{ kcal/mol}$ .

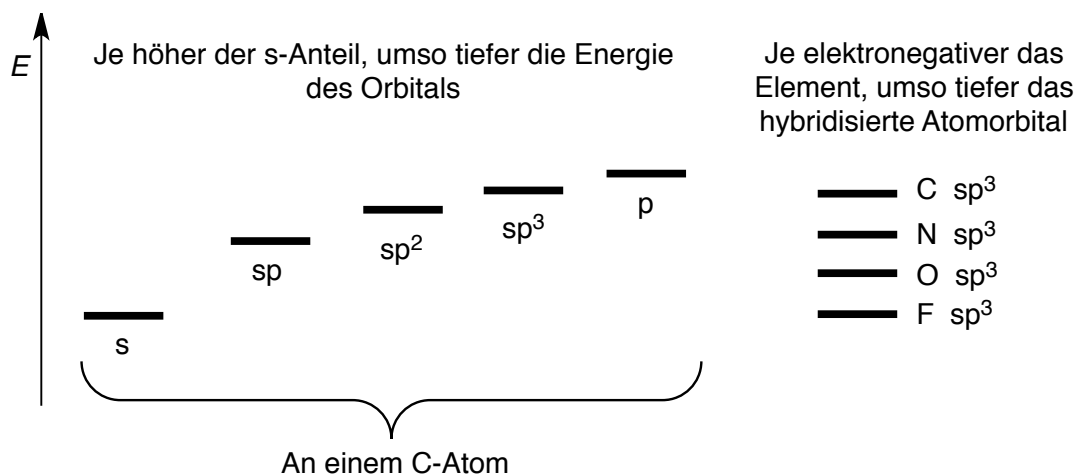
|  |      |                                   |      |  |      |                               |      |
|--|------|-----------------------------------|------|--|------|-------------------------------|------|
| Freie Elektronenpaare an einfach gebundenen Heteroatomen |      |                                   |      | Freie Elektronenpaare an doppelt gebundenen Heteroatomen |      |                               |      |
| CH <sub>3</sub> F  | 12.9 | Zum Vergleich:                    |      | H <sub>2</sub> C=O                                       | 10.9 | Zum Vergleich:                |      |
| CH <sub>3</sub> Cl                                       | 11.3 | CH <sub>4</sub>                   | 12.6 | CH <sub>3</sub> CHO                                      | 10.2 | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 10.5 |
| CH <sub>3</sub> Br                                       | 10.5 | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>     | 11.5 | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                        | 9.7  | Allen                         | 10.2 |
| CH <sub>3</sub> I  | 9.5  |                                   |      | HCOOH  | 11.1 | Benzol                        | 9.2  |
| CH <sub>3</sub> OH                                       | 10.8 | CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>  | 10.0 | CH <sub>3</sub> COOH                                     | 10.7 | Naphthalin                    | 8.1  |
| CH <sub>3</sub> SH                                       | 9.4  | CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>  | 8.3  | HCOOCH <sub>3</sub>                                      | 10.8 |                               |      |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>                          | 9.0  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N | 7.8  | CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>                       | 10.3 |                               |      |
| CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>                          | 9.7  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P | 8.6  | CH <sub>3</sub> COCl                                     | 11.0 |                               |      |
|  |      |                                   |      | CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>                        | 9.8  |                               |      |
|  |      |                                   |      | CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>       | 8.8  |                               |      |
|  |      |                                   |      | CH <sub>3</sub> NCS                                      | 9.3  |                               |      |
|  |      |                                   |      | CH <sub>3</sub> SCN                                      | 10.1 |                               |      |

|   |      |                               |      |
|---|------|-------------------------------|------|
| Freie Elektronenpaare an dreifach gebundenen Heteroatomen |      |                               |      |
| HCN   | 13.8 | Zum Vergleich:                |      |
| CH <sub>3</sub> CN  | 12.2 | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 11.4 |
|   |      | CH <sub>3</sub> CCH           | 10.4 |

|   |      |                  |      |                                 |      |                 |      |
|---|------|------------------|------|---------------------------------|------|-----------------|------|
| Zum Vergleich: Werte anorganischer Verbindungen |      |                  |      |                                 |      |                 |      |
| H <sub>2</sub>                                  | 15.4 |                  |      |                                 |      |                 |      |
| O <sub>2</sub>                                  | 12.1 | H <sub>2</sub> O | 12.6 | HOOH                            | 11.0 | CO <sub>2</sub> | 13.8 |
| N <sub>2</sub>                                  | 15.6 | NH <sub>3</sub>  | 10.2 | H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> | 8.7  | COS             | 11.2 |
| F <sub>2</sub>                                  | 15.7 | HF               | 15.8 |                                 |      | CS <sub>2</sub> | 10.1 |
| Cl <sub>2</sub>                                 | 11.5 | HCl              | 12.7 |                                 |      | NO <sub>2</sub> | 9.8  |
| Br <sub>2</sub>                                 | 10.5 | HBr              | 11.6 |                                 |      | SO <sub>2</sub> | 12.3 |
| I <sub>2</sub>                                  | 9.3  | HI               | 10.4 |                                 |      | O <sub>3</sub>  | 12.3 |

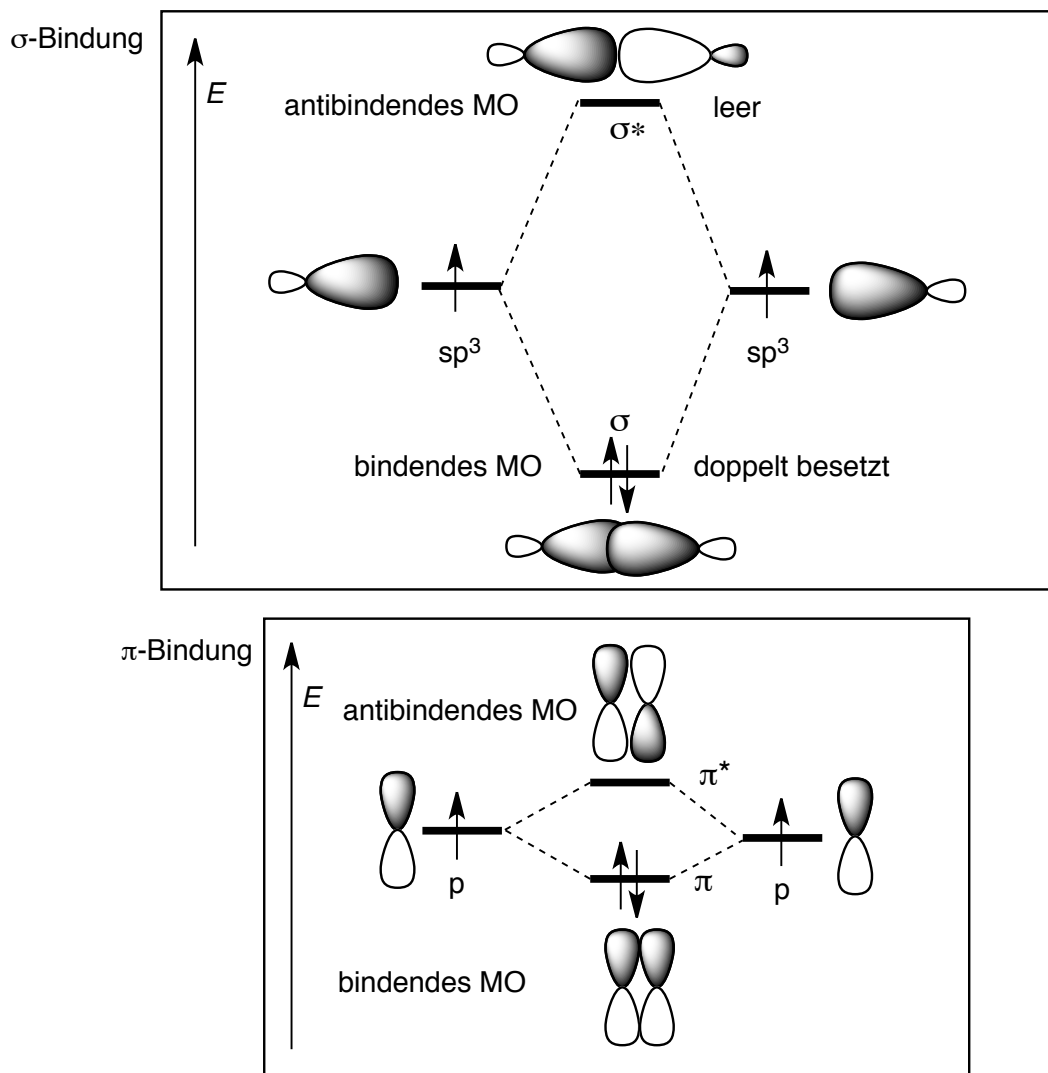
**Bindungsgeometrien und deren Beschreibung mit hybridisierten Atomorbitalen** **$\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen****Verschieden hybridisierte Zentren und zugehörige Bindungsgeometrien**

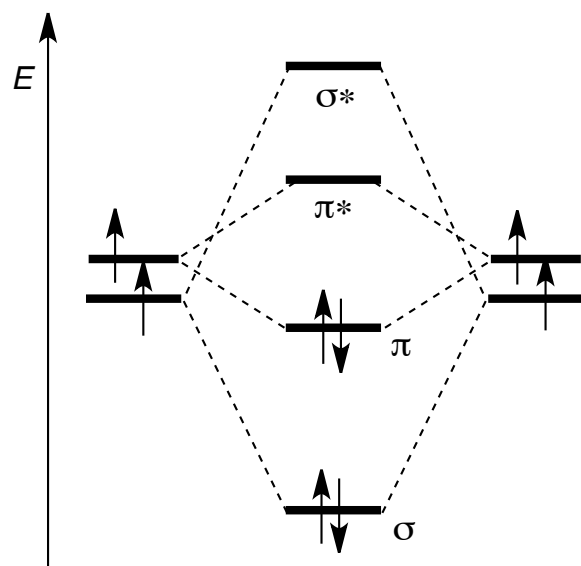
### Hybridisierte Atomorbitale



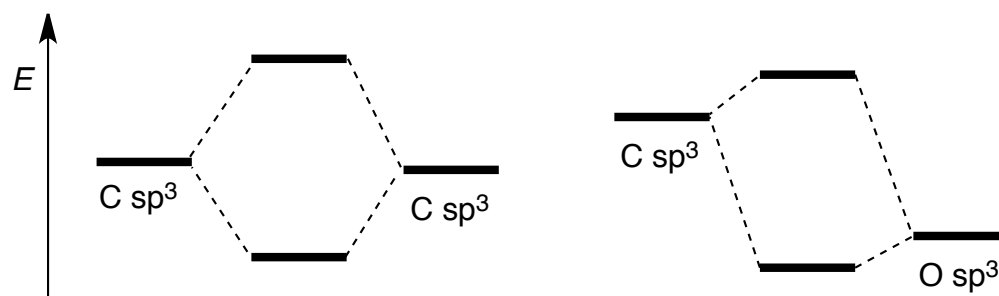
Deshalb "verschwenden" Moleküle keinen s-Charakter an leere Orbitale

### Kombination von Atomorbitalen (AOs) zu lokalisierten Molekülorbitalen (MOs)





je besser die Überlappung, umso  
grösser der Energiegewinn:  
 $\sigma$  **energieärmer als**  $\pi$



Je näher die Energien der kombinierenden Orbitale beieinander liegen, umso grösser die energetische Aufspaltung

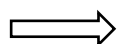
**Für die Bindungsenergie im Molekül zählt nur die Absenkung/Anhebung der mit Elektronen besetzten Orbitale (MO) gegenüber dem ungebundenen Zustand (AO).**

Elektronen in **bindenden** Orbitalen **stärken** die Bindung.

Elektronen in **antibindenden** Orbitalen **schwächen** die Bindung.

Elektronen in **nichtbindenden** Orbitalen haben in erster Näherung **keinen Einfluss**.

Die Anhebung des antibindenden Orbitals ist stets grösser als die Absenkung des bindenden:



die Wechselwirkung zwischen zwei doppelt besetzten Orbitalen ist ungünstig !

## Bindungsverhältnisse an typischen Zentren organischer Moleküle

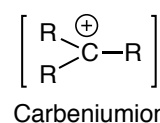
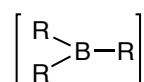
### Isoelektronische Zentren haben gleichviele Valenzelektronen

Als Valenzelektronen sind hier diejenigen Elektronen des zentralen Atoms gemeint, die in der Berechnung der formalen Ladung berücksichtigt werden: Formalladung = {Anzahl Valenz- $e^-$  des neutralen Atoms} – {Anzahl  $e^-$  in einsamen Elektronenpaaren} – {Hälfte der  $e^-$  in Bindungselektronenpaaren}.

Teilchen in eckigen Klammern sind sehr energiereich und kommen i. d. R. nur als kurzlebige Zwischenstufen vor. Die Verhältnisse bei P sind ähnlich wie bei N, bei S ähnlich wie bei O; zusätzlich gibt es aber bei den Elementen der 3. Periode oktetterweiterte Formen.

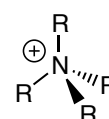
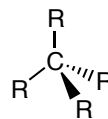
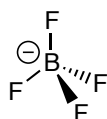
#### 3 Valenzelektronen:

$3 sp^2 + 1 p$  (leer) → trigonal planar  
→ Elektronensextett

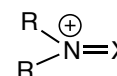
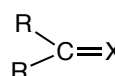


#### 4 Valenzelektronen:

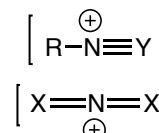
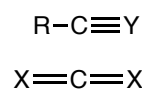
$4 sp^3$  → 4  $\sigma$ -Bindungen  
→ tetraedisch



$3 sp^2 + 1 p$  → 3  $\sigma$ -Bindungen + 1  $\pi$ -Bindung  
→ trigonal planar

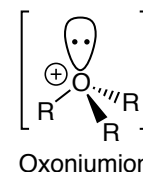
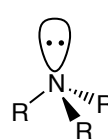
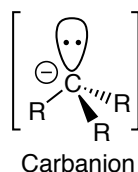


$2 sp + 2 p$  → 2  $\sigma$ -Bindungen + 2  $\pi$ -Bindungen  
→ linear

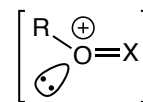
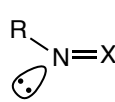
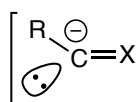


#### 5 Valenzelektronen:

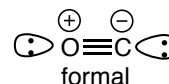
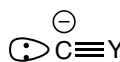
$4 sp^3$  → 3  $\sigma$ -Bindungen +  
1 nichtbindendes  $e^-$ -Paar  
→ trigonal pyramidal



$3 sp^2 + 1 p$  → 2  $\sigma$ -Bindungen + 1  $\pi$ -Bindung +  
1 nichtbindendes  $e^-$ -Paar  
→ gewinkelt

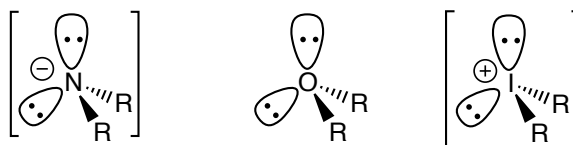


$2 sp + 2 p$  → 1  $\sigma$ -Bindung + 2  $\pi$ -Bindungen +  
1 nichtbindendes  $e^-$ -Paar  
→ endständig

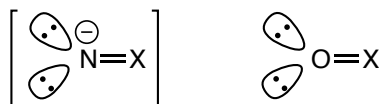


**6 Valenzelektronen:**

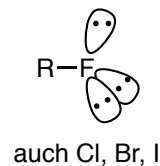
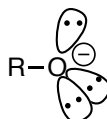
4  $sp^3$  → 2  $\sigma$ -Bindungen +  
2 nichtbindende  $e^-$ -Paare  
→ gewinkelt



3  $sp^2$  + 1 p → 1  $\sigma$ -Bindung + 1  $\pi$ -Bindung +  
2 nichtbindende  $e^-$ -Paare  
→ endständig

**7 Valenzelektronen:**

4  $sp^3$  → 1  $\sigma$ -Bindung +  
3 nichtbindende  $e^-$ -Paare  
→ endständig



X: eine mindestens zweiwertige Gruppe

Y: eine mindestens dreiwertige Gruppe

R: eine mindestens einwertige Gruppe (hauptsächlich C oder H)

## Thermodynamik

**Tabelle 9. Chemisches Gleichgewicht – Zusammenhang zwischen Gleichgewichtslage und Gibbs-Reaktionsenergie**

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

Bei 25°C gilt näherungsweise:  $\Delta G^0$  [kcal/mol] =  $-1.363 \log K$   
 $\Delta G^0$  [kJ/mol] =  $-5.7 \log K$

| % der stabileren Komponente | K       | $\Delta G^0_{25^\circ\text{C}}$ |            | $\Delta G^0_{80^\circ\text{C}}$ |            |
|-----------------------------|---------|---------------------------------|------------|---------------------------------|------------|
|                             |         | [kJ/mol]                        | [kcal/mol] | [kJ/mol]                        | [kcal/mol] |
| 50                          | 1.00    | 0                               | 0          | 0                               | 0          |
| 60                          | 1.50    | 1.00                            | 0.240      | 1.19                            | 0.285      |
| 75                          | 3.00    | 2.72                            | 0.651      | 3.22                            | 0.771      |
| 90                          | 9.00    | 5.44                            | 1.302      | 6.45                            | 1.542      |
| 95                          | 19.00   | 7.29                            | 1.745      | 8.64                            | 2.066      |
| 99                          | 99.00   | 11.38                           | 2.723      | 13.48                           | 3.225      |
| 99.9                        | 999.00  | 17.10                           | 4.092      | 20.37                           | 4.847      |
| 99.99                       | 9999.00 | 22.81                           | 5.457      | 27.02                           | 6.464      |

**Tabelle 10. Typische Spannungsenergien von Ringen**

|             | $\Delta H$ [kcal/mol] | $\Delta H$ [kJ/mol] |
|-------------|-----------------------|---------------------|
| Cyclopropan | 28                    | 117                 |
| Cyclobutan  | 26                    | 109                 |
| Cyclopentan | 6                     | 25                  |

**Tabelle 11. Konjugative Stabilisierung ("Resonanzenergien")**

|               | $\Delta H$ [kcal/mol] (approx. Werte) | $\Delta H$ [kJ/mol] (approx. Werte) |
|---------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Benzol        | -37                                   | -155                                |
| Pyridin       | -28                                   | -117                                |
| Naphthalin    | -25                                   | -105                                |
| Allyl-Kation  | -15                                   | -63                                 |
| Allyl-Radikal | -13                                   | -54                                 |
| Amid          | -14                                   | -58                                 |

**Tabelle 12. Thermodynamische Stabilität isomerer Alkene**Angaben in kcal/mol

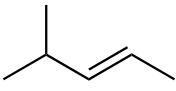

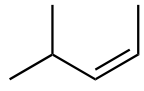

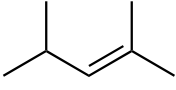
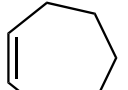
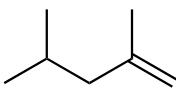
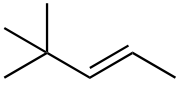
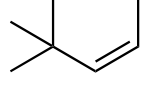
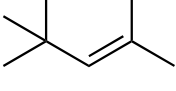
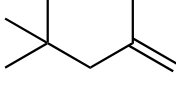
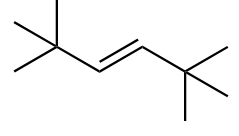
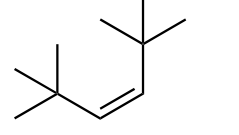
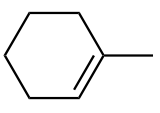
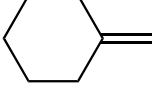
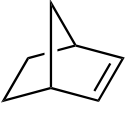
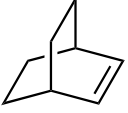
| Formel                         | Isomer                          | $\Delta G_f^\circ$ | $\Delta H_f^\circ$ | % im Gleichgewicht | Hydrierwärme<br>$\Delta H^\circ_{\text{Hydrierung}}$ |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>  | 1-Buten                         | 17.1               | −0.0               | 0.4                | −30.1  |
|                                | <i>cis</i> -2-Buten             | 15.8               | −1.7               | 3.7                | −28.6  |
|                                | <i>trans</i> -2-Buten           | 15.1               | −2.7               | 11.7               | −27.6  |
|                                | 2-Methyl-1-propen               | 13.9               | −4.0               | 84.3               | −28.4  |
| C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> | 1-Penten                        | 19.0               | −5.0               | 0.0                | −30.1  |
|                                | <i>cis</i> -2-Penten            | 17.2               | −6.7               | 0.3                |  |
|                                | <i>trans</i> -2-Penten          | 16.7               | −7.6               | 1.4                |  |
|                                | 2-Methyl-1-buten                | 15.7               | −8.7               | 8.2                | −26.7  |
|                                | 2-Methyl-2-buten                | 14.3               | −10.2              | 89.5               | −26.9  |
|                                | 3-Methyl-1-buten                | 17.9               | −6.9               | 0.2                |  |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | 1-Hexen                         | 21.0               | −10.0              | 0.0                | −30.1  |
|                                | <i>cis</i> -2-Hexen             | 18.3               | −12.5              | 0.3                |  |
|                                | <i>trans</i> -2-Hexen           | 18.3               | −12.9              | 0.3                |  |
|                                | <i>cis</i> -3-Hexen             | 19.9               | −11.4              | 0.0                |  |
|                                | <i>trans</i> -3-Hexen           | 18.6               | −13.0              | 0.2                |  |
|                                | 2-Methyl-1-penten               | 16.9               | −14.2              | 3.2                |  |
|                                | 3-Methyl-1-penten               | 19.7               | −11.8              | 0.0                |  |
|                                | 4-Methyl-1-penten               | 19.9               | −12.2              | 0.0                |  |
|                                | 2-Methyl-2-penten               | 15.4               | −16.0              | 41.0               |  |
|                                | <i>cis</i> -3-Methyl-2-penten   | 16.5               | −14.9              | 6.2                |  |
|                                | <i>trans</i> -3-Methyl-2-penten | 16.0               | −15.1              | 13.7               |  |
|                                | <i>cis</i> -4-Methyl-2-penten   | 18.0               | −13.8              | 0.5                | −27.3  |
|                                | <i>trans</i> -4-Methyl-2-penten | 17.4               | −14.7              | 1.4                | −26.4  |
|                                | 3,3-Dimethyl-1-buten            | 19.1               | −14.7              | 0.0                |  |
|                                | 2,3-Dimethyl-1-buten            | 16.4               | −15.9              | 7.1                |  |
|                                | 2,3-Dimethyl-2-buten            | 15.7               | −16.7              | 25.6               | −26.6  |
|                                | 2-Ethyl-1-buten                 | 18.1               | −13.4              | 0.4                |  |



**Tabelle 13. Hydrierwärmen ausgewählter Alkene**Angaben in kcal/mol. Aus: *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1430.

Die katalytische Hydrierung einer olefinischen Doppelbindung ist ein exothermer Prozess, dessen Wärmetönung kalorimetrisch gemessen werden kann ( $\Delta H_{\text{Hydr}}$ ), hier im System  $\text{H}_2/\text{Pt}$  in Essigsäure bei 25° C.

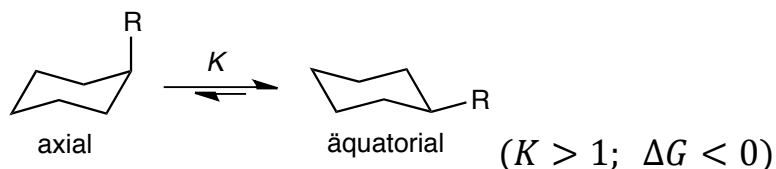
Je gespannter (energiereicher) das Ausgangsalken, umso grösser ist die beobachtete Hydrierwärme. Falls bei isomeren Alkenen das gleiche Hydrierungsprodukt entsteht, kann aus dem  $\Delta\Delta H_{\text{Hydr}}$  direkt auf das  $\Delta\Delta H_f^\circ$  der Reaktanten geschlossen werden

| Alken   | $\Delta H_{\text{Hydr}}$<br>[kcal/mol] | Alken   | $\Delta H_{\text{Hydr}}$<br>[kcal/mol] | Spannung <sup>Alkan *)</sup> |
|---|--|---|--|------------------------------|
|    | 26.4                                   |    | 26.9                                   | 6.5                          |
|    | 27.3                                   |    | 27.1                                   | 0                            |
|  | 25.1                                   |  | 25.8                                   | 6.3                          |
|  | 26.7                                   | <i>cis</i> -Cycloocten  | 23.5                                   | 9.6                          |
|  | 26.5                                   | <i>trans</i> -Cycloocten  | 32.2                                   |                              |
|  | 30.8                                   | <i>cis</i> -Cyclononen  | 23.6                                   | 12.6                         |
|  | 26.8                                   | <i>trans</i> -Cyclononen  | 26.5                                   |                              |
|  | 25.5                                   | <i>cis</i> -Cyclodecen  | <b>20.7</b>                            | 12.0                         |
|  | 26.9                                   | <i>trans</i> -Cyclodecen  | 24.0                                   |                              |
|  | <b>36.2</b>                            |  | 25.7                                   |                              |
|   |  |  | 27.8                                   |                              |
|   |  |  | 33.1                                   |                              |
|   |  |  | 28.5                                   |                              |

\*) Spannung des entstehenden Cycloalkans relativ zu Cyclohexan.

**Tabelle 14. Präferenz eines Substituenten am Cyclohexan für die äquatoriale im Vergleich zur axialen Stellung**

Der A-Wert entspricht der Zunahme der Gibbs-Energie des Systems beim Wechsel eines Substituenten von der äquatorialen in die axiale Position am Cyclohexangerüst. Anders ausgedrückt gilt für das gezeigte Gleichgewicht (links axial, rechts äquatorial):



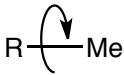
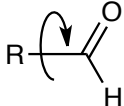
$$A = -\Delta G^\circ = RT \ln K$$

Drückt man  $A$  in kcal/mol aus, so gilt bei  $T = 25^\circ\text{C}$  die Näherung:

$$A = 1.363 \log K$$

| R                                 | A<br>[kcal/mol] | K<br>[25 °C] | % äq.<br>[25 °C] |
|-----------------------------------|-----------------|--------------|------------------|
| H                                 | 0               | 1.0          | 50               |
| CH <sub>3</sub>                   | 1.74            | 18.9         | 95               |
| CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 1.79            | 20.6         | 95               |
| CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 2.21            | 41.8         | 98               |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 4.8             | 3323.9       | 99.97            |
| Ph                                | 2.8             | 113.3        | 99               |
| CO <sub>2</sub> H                 | 1.4             | 10.6         | 92               |
| CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 1.3             | 9.0          | 90               |
| COCH <sub>3</sub>                 | 1.2             | 7.6          | 88               |
| Vinyl                             | 1.5             | 12.6         | 93               |
| Ethynyl                           | 0.5             | 2.3          | 70               |
| CN                                | 0.2             | 1.4          | 58               |
| F                                 | 0.3             | 1.7          | 62               |
| Cl                                | 0.6             | 2.8          | 71               |
| Br                                | 0.6             | 2.8          | 71               |
| I                                 | 0.6             | 2.8          | 71               |
| OH                                | 0.8             | 3.9          | 78               |
| NH <sub>2</sub>                   | 1.4             | 10.6         | 92               |
| NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>      | 1.8             | 20.6         | 95               |
| OAc                               | 0.7             | 3.3          | 77               |

**Tabelle 15. Rotationsbarrieren um Einfachbindungen**

|   | R                                 | Me   | Et   | <i>t</i> Bu | Vinyl           | OH               | NH <sub>2</sub> | SCH <sub>3</sub> |
|---|-----------------------------------|------|------|-------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
|  | $\Delta G^\ddagger$<br>[kcal/mol] | 2.93 | 3.57 | 4.30        | 1.98            | 1.07             | 1.98            | 2.00             |
|   | R                                 | Me   | OH   | OMe         | NH <sub>2</sub> | NMe <sub>2</sub> | Ph              |                  |
|  | $\Delta G^\ddagger$<br>[kcal/mol] | 1.16 | 10.9 | 11.5        | 20.2            | 22.0             | 7.8             |                  |

**Tabelle 16. Rotationsbarrieren um partielle Doppelbindungen**

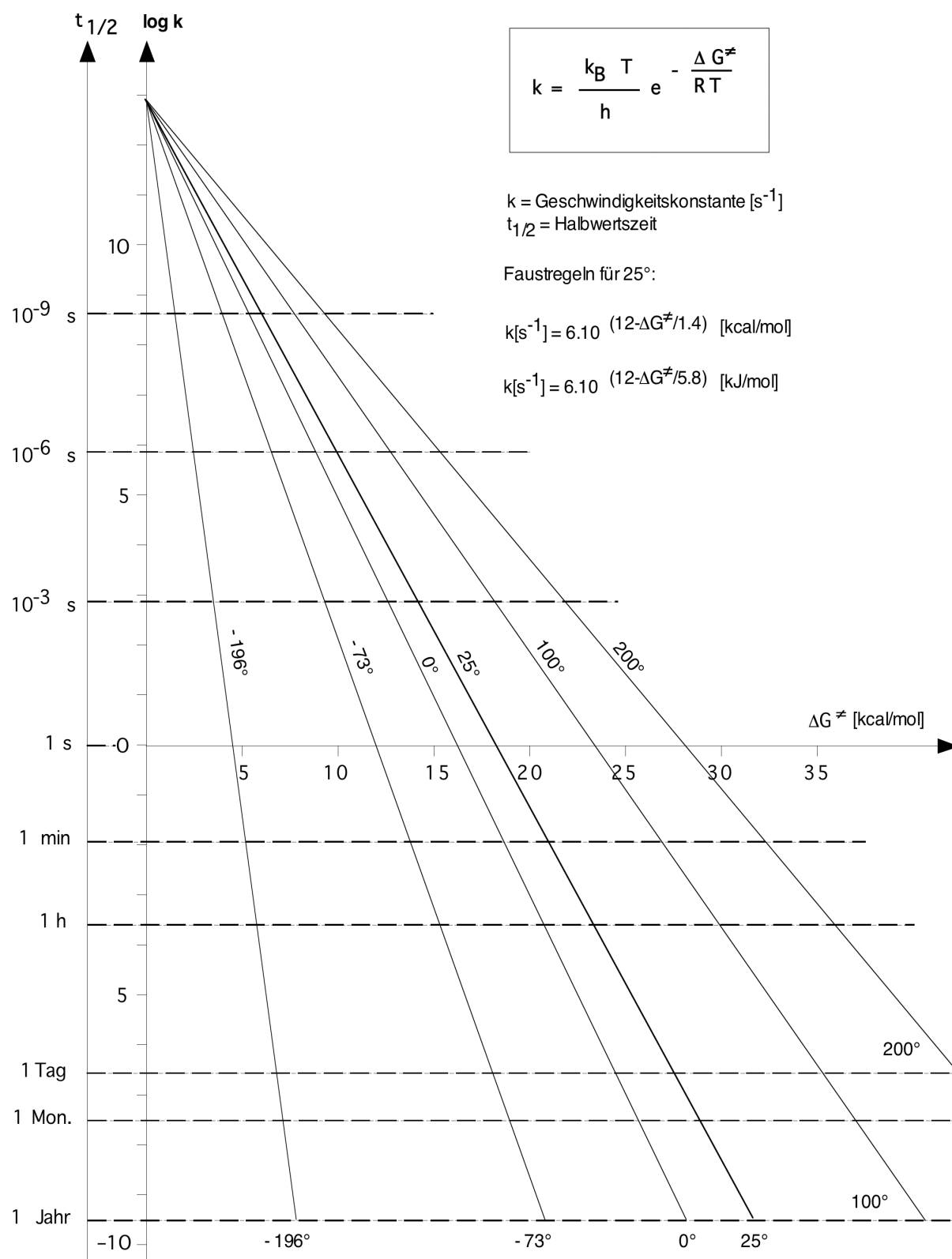
|                       | $\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol] | $\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol] |
|-----------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Amide                 | 18 - 22                        | 75 - 92                      |
| Ester                 | ≈ 12                           | ≈ 50                         |
| Butadien              | 6.8 ± 0.4                      | 28 ± 1.7                     |
| Styrol (Vinylbenzol)  | 3.2                            | 13.5                         |
| Acrolein (2-Propenal) | 5 - 6.5                        | 21 - 27                      |
| 2-Propensäure         | 4                              | 16.7                         |
| Benzaldehyd           | 7.8                            | 32                           |

**Tabelle 17. Inversionsbarrieren für pyramidale Zentren mit einem freien e<sup>-</sup>-Paar**

|                                 | $\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol] | $\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol] |
|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| NH <sub>3</sub>                 | 5.7                            | 24                           |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> | 4.8                            | 20                           |
| Ph-NH <sub>2</sub>              | ≈1.0                           | 5                            |
| N-Methyl-aziridin               | 17                             | 70                           |
| Phosphine                       | 30                             | 125                          |
| Sulfoniumionen                  | >35                            | >150                         |

**Tabelle 18. Ringinversionsbarrieren**

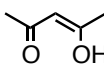
|                              | $\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol] | $\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol] |
|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Cyclobutan                   | 1.5                            | 6                            |
| Cyclopentan (Pseudorotation) | 0.25                           | 1                            |
| Cyclohexan                   | 11                             | 45                           |

**Tabelle 19. Aktivierungsenergie, Halbwertszeit und Geschwindigkeitskonstanten für Kinetik 1. Ordnung**

## Säuren und Basen

**Tabelle 20. Gegenüberstellung organischer und anorganischer Säuren/Basen auf der  $pK_a$ -Skala für den wässrigen Bereich**

Merke: Bei  $pH = pK_a$  liegen Säure und konjugierte Base im Verhältnis 1 : 1 im Gleichgewicht vor. Bei  $pH = pK_a + 1$  ist das Gleichgewichtsverhältnis 1 : 10, bei  $pH = pK_a - 1$  ist es 10 : 1.

| pK <sub>a</sub> | Anorganische Verb.                             |  | Organische Verbindungen   |                                   |
|-----------------|--|--|---|-----------------------------------|
| − 3             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 |  | protonierte Ether und Alkohole  |                                   |
| − 2             | HNO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> |  |   |                                   |
| − 1             |  |  | protonierte Amide   |                                   |
| 0               |  |  |   |                                   |
| 1               | H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                | HIO <sub>3</sub>                               | CF <sub>3</sub> COOH  | protonierte Oxime und Harnstoffe  |
| 2               | HSO <sub>4</sub> <sup>−</sup>                  | Ca <sub>aq.</sub> <sup>2+</sup>                | Oxalsäure   |                                   |
| 3               | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                 | Fe <sub>aq.</sub> <sup>3+</sup>                | Glyoxylsäure  | prot. Aminosäuren                 |
| 4               | HNO <sub>2</sub>                               | HF   | HCOOH   |                                   |
| 5               | HN <sub>3</sub>                                | Al <sub>aq.</sub> <sup>3+</sup>                | CH <sub>3</sub> COOH  | prot. Anilin                      |
| 6               | HONH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                 | Zn <sub>aq.</sub> <sup>2+</sup>                | prot. Pyridin   | Thiophenol (Ph−SH)                |
| 7               | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                 | Fe <sub>aq.</sub> <sup>2+</sup>                | prot. Imidazol  |                                   |
| 8               | H <sub>2</sub> S                               | H <sub>2</sub> N <sup>+</sup> −NH <sub>3</sub> | org. Persäuren  |                                   |
| 9               | HOBr   |  |  |                                   |
| 10              | B(OH) <sub>3</sub>                             | HCN <sup>+</sup> NH <sub>4</sub>               | Hydroxamsäuren (RCONHOH)    Phenol    Glycin    Aminosäuren                         |                                   |
| 11              | HCO <sub>3</sub> <sup>−</sup>                  |  | <sup>+</sup> Et <sub>3</sub> NH        Ph−SO <sub>2</sub> −NH <sub>2</sub>          | Alkyl−SH                          |
| 12              | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                  | HS <sup>−</sup>                                | CH <sub>3</sub> OOH   | CH <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> |
| 13              |  |  | Oxime   | prot. Amidine                     |
| 14              |  |  | prot. Guanidine   |                                   |
| 15              |  |  | Pyrrol  |                                   |
| 16              |  | H <sub>2</sub> O                               | CH <sub>3</sub> OH  | Cyclopentadien                    |


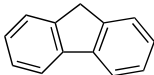





**Tabelle 21.  $pK_a$ -Werte an-/organischer Verbindungsklassen auf der erweiterten Skala**

|                   |             |   |              |
|-------------------|-------------|---|--------------|
| $R-C\equiv N^+-H$ | -12 bis -10 | $H_2O$  | 16           |
|                   | -8 bis -6   |   | 16           |
|                   | -4 bis -2   |   | 17           |
| $PhSO_3H$         | -3          | $ROH$   | 15.5 bis 18  |
|                   | -2 bis 0    | $Ar-NH_2$   | 18 bis 28    |
|                   | 4 bis 5     |   | 19 bis 20    |
| $R-COOH$          | 4 bis 5     |   | 20           |
|                   | 5.2         |   | 25           |
| $H_2CO_3$         | 6.3         | $R-C\equiv C-H$                                     | 25           |
| $H_2S$            | 7.0         | $CH_3-CN$   | $\approx 25$ |
|                   | 7           | $(Ph)_3CH$  | 31           |
| $Ar-SH$           | 6 bis 8     |   | 35           |
|                   | 9           | $NH_3$  | 35           |
| $HCN$             | 9.2         |   | 42 (DMSO)    |
| $NH_4^+$          | 9.2         | <p><math>pK_a &gt; 42</math> (nur Reihenfolge):</p> |              |
| $ArOH$            | 8 bis 11    |   |              |
|                   | 10 bis 12   |   |              |
|                   | 10          |   |              |
| $HCO_3^-$         | 10.3        |   |              |
| $R-SH$            | 10 bis 11   |   |              |
|                   | 11          |   |              |
| $CF_3CH_2OH$      | 12.4        |   |              |
|                   | 12.5        |   |              |
|                   | 13.5        |   |              |

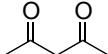
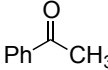

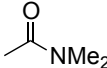
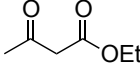
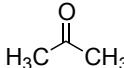
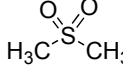
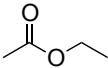
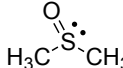
**Tabelle 22.  $pK_A$ -Werte ausgewählter Vertreter verschiedener Verbindungsklassen (erweiterte Skala)**

Die untenstehenden Werte sind diversen Tabellenwerken entnommen und wurden nach verschiedenen Verfahren, z. T. auch bei unterschiedlichen Temperaturen (etwa Raumtemperatur) bestimmt. Sie sind deshalb mit einer mehr oder weniger grossen Unsicherheit behaftet. Dies gilt insbesondere für die weniger gängigen Verbindungen sowie diejenigen mit extremen Dissoziationskonstanten.

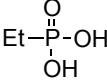
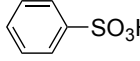
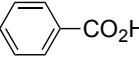
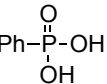
**Kohlenwasserstoffe**

|   |                        |   |                   |   |                   |
|---|------------------------|---|-------------------|---|-------------------|
|  | Cyclopentadien<br>16   | $\text{PhCH}_3$   | Toluol<br>41      | $\text{CH}_4$   | Methan<br>49      |
|  | Fluoren<br>23          |  | Propen<br>43      | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  | Ethan<br>50       |
| $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  | Acetylen<br>25         |  | Benzol<br>43      |  | Cyclohexan<br>51  |
| $\text{Ph}_3\text{CH}$  | Triphenylmethan<br>32  |  | Ethen<br>44       |   |                   |
| $\text{Ph}_2\text{CH}_2$  | Diphenylmethan<br>33.5 |  | Cyclopropan<br>46 | $\text{H}_2$  | Wasserstoff<br>36 |

**Aktivierte CH-acide Verbindungen**

|   |                        |   |                              |   |   |
|---|------------------------|---|------------------------------|---|---|
|  | Acetylaceton<br>9.0    | $\text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$                             | Diethylmalonat<br>12.7       | $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$  | Acetonitril<br>25                       |
| $\text{H}-\text{CN}$  | Blausäure<br>9.2       |  | Acetophenon<br>15.8          | $\text{CHCl}_3$   | Chloroform<br>25                        |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$  | Nitromethan<br>10.2    |  | Acetaldehyd<br>17            |  | <i>N,N</i> -Dimethyl-<br>acetamid<br>30 |
|  | Acetessigester<br>11.0 |  | Aceton<br>20                 |  | Dimethylsulfon<br>~ 31                  |
| $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CN}$   | Malonitril<br>11.2     |  | Essigsäureethylester<br>24.5 |  | Dimethylsulfoxid<br>~ 35                |

**Organische Carbon-, Sulfon-, und Phosphonsäuren**

|   |   |   |                                      |   |                                   |
|---|---|---|--------------------------------------|---|-----------------------------------|
| $\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$  | Trifluormethansulfon-<br>säure<br>~ -13 | $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$   | Trichloressigsäure<br>0.7            |  | Ethylphos-<br>phonsäure<br>2.4, 8 |
|  | Benzolsulfonsäure<br>~ -2.5             | $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CO}_2\text{H}$  | Dichloressigsäure<br>1.29            | $\text{HCO}_2\text{H}$  | Ameisensäure<br>3.7               |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$  | Methansulfonsäure<br>~ -2               | $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$  | Chloressigsäure<br>2.86              |  | Benzoessäure<br>4.2               |
| $\text{F}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$  | Trifluoressigsäure<br>0.2               |  | Phenylphos-<br>phonsäure<br>2.2, 7.2 | $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$  | Essigsäure<br>4.76                |

**OH- und SH-acide Verbindungen**

|  |                                    |
|--|------------------------------------|
|  | Nitroethan·H <sup>+</sup><br>~ -11 |
|  | Aceton·H <sup>+</sup><br>-7.2      |
|  | Essigsäure·H <sup>+</sup><br>~ -6  |
|  | Diethyloxonium<br>-3.6             |
|  | Ethyloxonium<br>-2.4               |
|  | Oxonium<br>-1.74                   |
|  | Thiuronium<br>-1                   |
|  | Acetamid·H <sup>+</sup><br>0       |

|  |                          |
|--|--------------------------|
|  | Phenol<br>10.0           |
|  | Methanthiol<br>10.0      |
|  | Ethanthiol<br>10.6       |
|  | Trifluor-ethanol<br>12.4 |
|  | Wasser<br>15.74          |
|  | Methanol<br>15.5         |
|  | Ethanol<br>16            |
|  | tert-Butanol<br>18       |

**NH-acide Verbindungen**

|  |  |
|--|--|
|  | Acetonitril·H <sup>+</sup><br>~ -10  |
|  | Diphenylammonium<br>0.8  |
|  | Pyrimidinium<br>1.3  |
|  | Naphthyridinium<br>3.4   |
|  | Anilinium, mit X =<br>H: 4.60<br>NO <sub>2</sub> : 1.00<br>CN: 1.74<br>CF <sub>3</sub> : 2.75<br>Cl: 3.98<br>CH <sub>3</sub> : 5.10<br>OCH <sub>3</sub> : 5.34 |
|  | Stickstoffwasserstoffsäure<br>4.7  |
|  | N,N-Dimethylanilinium<br>5.1   |
|  | Pyridinium<br>5.2  |
|  | Imidazolium<br>6.95  |

|  |                                     |
|--|-------------------------------------|
|  | Hydrazinium<br>8.1                  |
|  | Morpholinium<br>8.3                 |
|  | 4-(Dimethylamino)-pyridinium<br>9.2 |
|  | Ammonium-<br>9.2                    |
|  | Phthalimid<br>9.6                   |
|  | Benzolsulfonamid<br>10              |
|  | Ethylammonium<br>10.6               |
|  | Triethylammonium<br>10.7            |
|  | Diethylammonium<br>10.9             |
|  | Piperidinium<br>11.1                |
|  | Hünig-Base·H <sup>+</sup><br>11.4   |

|  |   |
|--|---|
|  | Benzamidinium<br>11.4                       |
|  | DBU·H <sup>+</sup><br>12                    |
|  | Methan-sulfonamid<br>~12                    |
|  | Ethanamidinium<br>12.4                      |
|  | Guanidinium<br>13.4                         |
|  | Imidazol<br>14.5                            |
|  | Acetamid<br>15                              |
|  | Hexamethyldi-silazan (HMDS)<br>30 (in DMSO) |
|  | Anilin<br>30.6 (in DMSO)                    |
|  | Ammoniak<br>35                              |
|  | Diisopropylamin<br>36 (in DMSO)             |



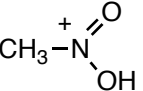
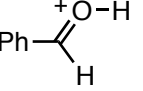
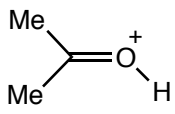
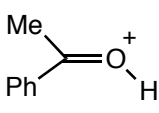
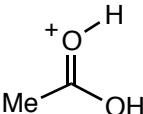
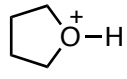
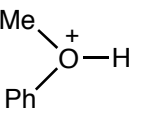
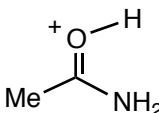
**Tabelle 23. Relativ starke CH-Säuren**Erweiterte Skala für H<sub>2</sub>O, aus diversen Quellen

| Säure   | pK <sub>a</sub> | Säure                                     | pK <sub>a</sub> |
|---|-----------------|---|-----------------|
| CH(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>               | << 0            | CH <sub>2</sub> (COMe) <sub>2</sub>       | 9               |
| CH <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | 3.6             | CH <sub>2</sub> (COOMe) <sub>2</sub>      | 13              |
| CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>                 | 10.2            | CH <sub>2</sub> (COMe)(COOMe)             | 10.7            |
| CH(CN) <sub>3</sub>                             | - 5             | Cyclohexan-1,3-dion                       | 5.2             |
| CH <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>               | 11.2            | CH <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )(COOEt) | 5.8             |

**Tabelle 24. Bordwell-Skala für CH-Säuren in Dimethylsulfoxid**Aus: F. G. Bordwell, *Pure Appl. Chem.* **1977**, 49, 963.

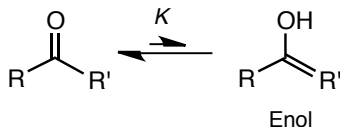

| Säure  | pK <sub>a</sub> | Säure   | pK <sub>a</sub> |
|--|-----------------|---|-----------------|
| Ph-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> | 7.1             | (PhS) <sub>3</sub> CH                           | 22.8            |
| CH <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )(COOEt)            | 9.2             | Ph-CO-CH <sub>3</sub>                           | 24.7            |
| CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> | 11.1            | Cyclohexanon (α - H's)                          | 26.4            |
| (PhSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>    | 12.1            | Aceton  | 26.5            |
| (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>    | 13.4            | Ph-SO-CH <sub>2</sub> Ph                        | 27.2            |
| CH <sub>2</sub> (COOMe) <sub>2</sub>                 | 15.7            | Ph-C≡C-H  | 28.8            |
| CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>                      | 17.2            | Ph-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>             | 29.0            |
| Cyclopentadien                                       | 18.0            | (Ph) <sub>3</sub> CH                            | 30.6            |
| (p - NO <sub>2</sub> - Ph)CH <sub>3</sub>            | 20.5            | (PhS) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>              | 30.8            |
| PhS-CH <sub>2</sub> -CN                              | 21.9            | CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 31.1            |
| Me <sub>2</sub> CH-SO <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>  | 21.9            | CH <sub>3</sub> -CN                             | 31.3            |
| Ph-CH <sub>2</sub> -CN                               | 21.9            | (Ph) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>               | 32.2            |
| Fluoren  | 22.6            | DMSO  | 35.1            |

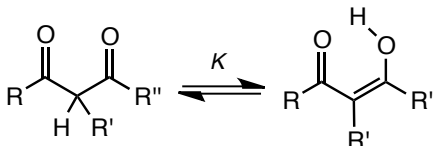
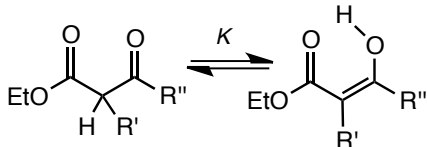
**Tabelle 25. Protonierte funktionelle Gruppen**Aus: E. M. Arnett, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1963**, 1, 324. (Erweiterte Skala für H<sub>2</sub>O))

| Funkt. Gruppe | Verbindung                                      | protonierte Form  | pK <sub>a</sub> | % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> für Halbionisierung |
|---------------|---|---|-----------------|--|
| Nitro         | CH <sub>3</sub> - NO <sub>2</sub>               |    | -11.9           | > 100  |
| Aldehyd       | Ph - CHO  |    | -7.1            | 81   |
| Keton         | CH <sub>3</sub> - CO - CH <sub>3</sub>          |    | -7.2            | 82   |
|               | Ph - CO - CH <sub>3</sub>                       |    | -6.2            | 74   |
| Carbonsäure   | CH <sub>3</sub> - COOH                          |   | -6.1            | 74   |
|               | Ph - COOH                                       |   | -7.2            | 82   |
| Thiol         | CH <sub>3</sub> - SH                            | CH <sub>3</sub> - SH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                      | -6.8            | 78   |
| Phenol        | Ph - OH   | Ph-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | -6.7            | 78   |
| Sulfid        | Me <sub>2</sub> S                               | Me <sub>2</sub> SH <sup>+</sup>   | -5.4            | 68   |
| Ether         | Et <sub>2</sub> O                               | Et <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>   | -3.6            | 52   |
|               | THF   |  | -2.1            | 36   |
|               | (Ph)(Me)O                                       |  | -6.5            | 77   |
| Alkohol       | CH <sub>3</sub> - OH                            | CH <sub>3</sub> - OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                      | -2              | 34   |
| Amid          | CH <sub>3</sub> - CONH <sub>2</sub>             |  | 0               | 6.5  |
| Sulfoxid      | Me <sub>2</sub> S = O                           | Me <sub>2</sub> S=OH <sup>+</sup>   | 0               | 6.5  |
| Phosphinoxid  | Me <sub>3</sub> P = O                           | Me <sub>3</sub> P=OH <sup>+</sup>   | 0               | 6.5  |
| Aminoxid      | <sup>-</sup> Me <sub>3</sub> N <sup>+</sup> - O | Me <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -OH  | 4.7             | < 1  |

**Tabelle 26. Enolisierung von Carbonylverbindungen (Tautomerengleichgewichte)**

Aus: S. Patai (Ed.), The Chemistry of the Carbonyl Group, Vol. II

|  | R                                  | R'                              | Lsgsm.           | % Enol  | K                    | $\Delta G^\circ$ [kcal/mol] |
|--|------------------------------------|---------------------------------|------------------|---------|----------------------|-----------------------------|
| <b>Ketone</b><br>                       | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | neat*            | 0.00025 | 2.5 10 <sup>-6</sup> | 7.6                         |
|  | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | "                | 0.012   | 1.2 10 <sup>-4</sup> | 5.3                         |
|  | CH <sub>3</sub>                    | n-Bu                            | "                | 0.11    | 1.1 10 <sup>-3</sup> | 4.0                         |
|  | Phenyl                             | CH <sub>3</sub>                 | "                | 0.035   | 3.5 10 <sup>-4</sup> | 4.7                         |
|  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - |                                 | "                | 0.0048  | 4.8 10 <sup>-5</sup> | 5.9                         |
|  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - |                                 | "                | 0.02    | 2.0 10 <sup>-4</sup> | 5.0                         |
| <b><math>\alpha</math>-Diketone</b><br> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | neat             | 0.56    | 5.6 10 <sup>-3</sup> | 3.1                         |
|  | PhCH <sub>2</sub>                  | CH <sub>3</sub>                 | "                | 60      | 1.5                  | - 0.24                      |
|  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - |                                 | H <sub>2</sub> O | 100     | > 10 <sup>2</sup>    | < - 2.7                     |
|  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - |                                 | "                | 40      | 0.67                 | 0.24                        |

|  | R                                  | R'                                 | R''             | % Enol in: |                  |       |      |
|--|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|------------|------------------|-------|------|
|  |                                    |                                    |                 | neat       | H <sub>2</sub> O | Hexan | DMSO |
| <b><math>\beta</math>-Diketone</b><br>  | CH <sub>3</sub>                    | H                                  | CH <sub>3</sub> | 80         | 12               | 92    |      |
|  | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 31         | 3                | 59    |      |
|  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - |                                    | H               |            | 41               |       | 98   |
|  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - |                                    | CH <sub>3</sub> |            | 15               |       |      |
|  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - |                                    | H               | 100        | 48               |       | 98   |
|  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - |                                    | CH <sub>3</sub> |            | 29               |       | 100  |
| <b><math>\beta</math>-Ketoester</b><br> |                                    | H                                  | CH <sub>3</sub> | 54         | 8                | 49    |      |
|  |                                    | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 14         | 4                | 12    |      |
|  |                                    | CHMe <sub>2</sub>                  | CH <sub>3</sub> | 6          | 5                | 6     |      |
|  |                                    | Ph                                 | CH <sub>3</sub> | 80         | 31               | 67    |      |
|  |                                    | H                                  | Ph              |            | 18               |       |      |
|  |                                    | H                                  | COOEt           | 94         |                  |       |      |
|  |                                    | CH <sub>3</sub>                    | COOEt           | 69         |                  |       |      |
|  |                                    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - |                 | 5          |                  |       | 0    |
|  |                                    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - |                 | 74         |                  |       | 100  |
|  |                                    | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - |                 | 18         |                  |       |      |

\* Mit *neat* (engl.) bezeichnet man den Zustand der reinen Flüssigkeit ohne Lösungsmittel (= pur, unverdünnt).

**Tabelle 27. HSAB-Prinzip – harte und weiche Säuren und Basen: Einteilung**

| <i>HSAB - Prinzip: Einteilung der wichtigsten <b>Elektrophile</b> (Lewis -Säuren).</i>   |  |   |
|--|--|---|
| Hart   | Grenzgebiet  | Weich   |
| <b>H<sup>+</sup></b><br>Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup><br>Be <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup><br>Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup><br>Ti <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup><br>BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , BBr <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub> , AlR <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub><br>SO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub><br>HCl, HF, HBr<br>R-CO <sup>+</sup> | NO <sup>+</sup><br>Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup><br><br>BR <sub>3</sub><br>SO <sub>2</sub><br><br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> | Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , R-Hg <sup>+</sup><br>Hg <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup><br>Tl <sup>3+</sup><br><br>BH <sub>3</sub> , GaCl <sub>3</sub> , TiR <sub>3</sub><br>I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICN<br>Chinone, Carbene<br>R-S <sup>+</sup> , I <sup>+</sup> , Br <sup>+</sup> , OH <sup>+</sup><br>C-Radikale |
| <i>HSAB - Prinzip: Einteilung der wichtigsten <b>Nucleophile</b> (Lewis - Basen).<sup>0.4</sup></i>  |  |   |
| Hart   | Grenzgebiet  | Weich   |
| <b>OH<sup>-</sup></b><br>F <sup>-</sup> , Ac <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup><br><b>H<sub>2</sub>O</b> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub><br>R - OH, R - NH <sub>2</sub> , R - O - R<br>R - O <sup>-</sup>   | N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br><br>N <sub>2</sub><br>Anilin, Pyridin   | <b>H<sup>-</sup></b><br>I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup><br>S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br><br>R <sub>3</sub> P, (RO) <sub>3</sub> P, CO<br>R-S-R, Olefine, Benzol<br>R-S <sup>-</sup> , R <sup>-</sup>  |

**Solvatation****Tabelle 28. Eigenschaften einiger wichtiger Lösungsmittel**Lit.: Swain et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 502.

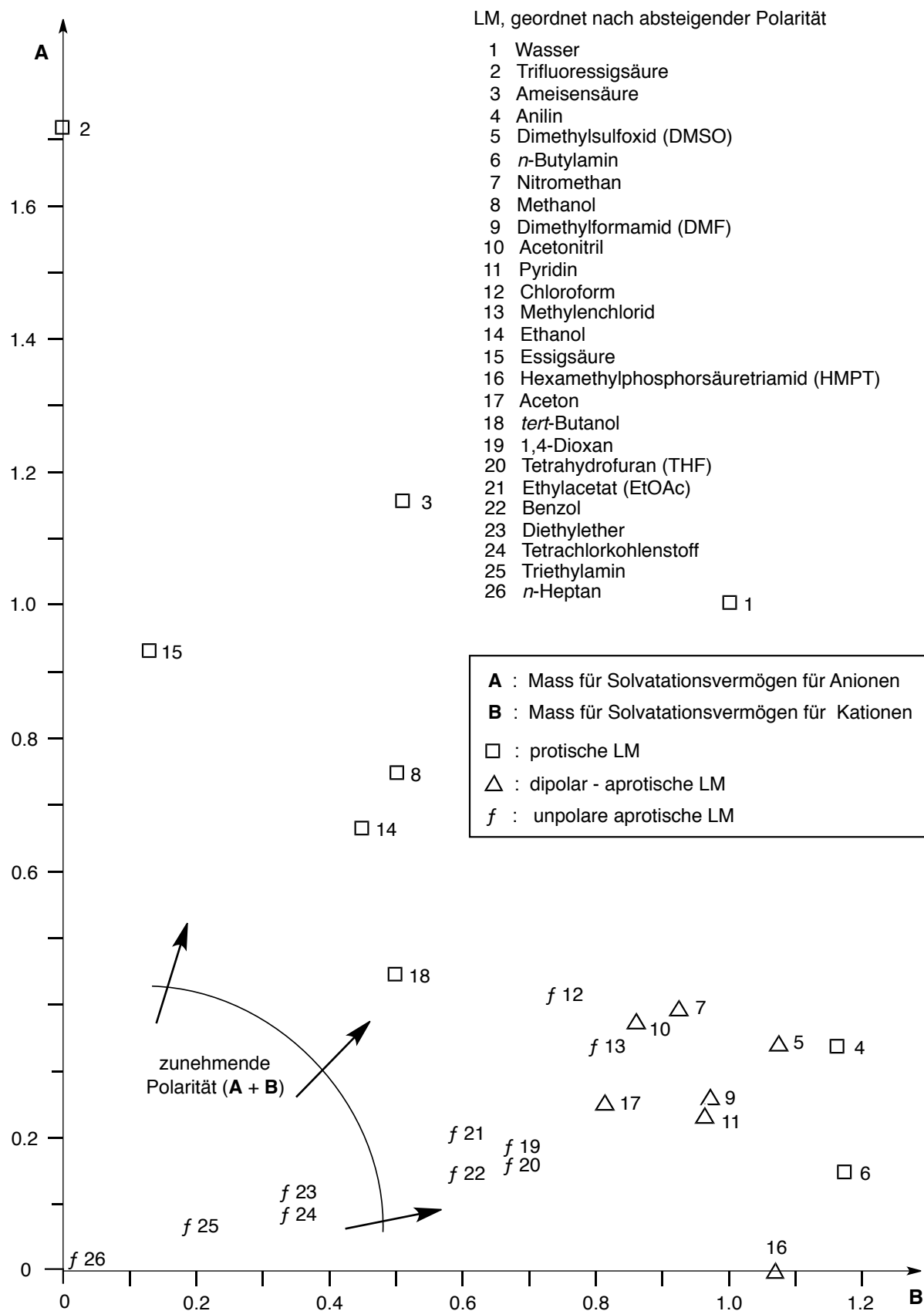
| Name                  | A+B  | A    | B    | $\mu$ | $\epsilon$ | Smp.<br>[° C] | Sdp.<br>[° C] |
|-----------------------|------|------|------|-------|------------|---------------|---------------|
| Wasser                | 2.00 | 1.00 | 1.00 | 1.8   | 78.5       | 0             | 100           |
| Trifluoressigsäure    | 1.72 | 1.72 | 0.00 |       |            | −15           | 72            |
| Ameisensäure          | 1.69 | 1.18 | 0.51 | 1.5   | 58.5       | 8             | 100           |
| Anilin                | 1.56 | 0.36 | 1.19 | 1.6   | 7.0        | −6            | 184           |
| Dimethylsulfoxid      | 1.41 | 0.34 | 1.08 | 3.9   | 48.9       | 18            | 189           |
| <i>n</i> -Butylamin   | 1.32 | 0.15 | 1.17 |       |            | −50           | 78            |
| Nitromethan           | 1.31 | 0.39 | 0.92 | 3.1   | 38.6       | −29           | 101           |
| Methanol              | 1.25 | 0.75 | 0.50 | 1.7   | 32.6       | −98           | 65            |
| Dimethylformamid      | 1.24 | 0.27 | 0.97 | 3.8   | 3.8        | −61           | 153           |
| Acetonitril           | 1.22 | 0.37 | 0.86 | 3.5   | 37.5       | −44           | 82            |
| Pyridin               | 1.20 | 0.24 | 0.95 | 2.2   | 12.3       | −42           | 116           |
| Chloroform            | 1.15 | 0.42 | 0.73 | 1.1   | 4.7        | −64           | 61            |
| Methylenchlorid       | 1.13 | 0.33 | 0.80 | 1.5   | 8.9        | −97           | 40            |
| Ethanol               | 1.11 | 0.66 | 0.45 | 1.7   | 24.3       | −117          | 78            |
| Essigsäure            | 1.06 | 0.93 | 0.13 | 1.2   | 6.2        | 17            | 118           |
| HMPT                  | 1.07 | 0.00 | 1.07 | 5.5   | 29.6       | 7             | 235           |
| Aceton                | 1.06 | 0.25 | 0.81 | 2.7   | 20.7       | −95           | 56            |
| <i>tert</i> -Butanol  | 0.95 | 0.45 | 0.50 | 1.7   | 12.2       | 26            | 82            |
| 1,4-Dioxan            | 0.86 | 0.19 | 0.67 | 0.4   | 2.2        | 12            | 101           |
| Tetrahydrofuran       | 0.84 | 0.17 | 0.67 | 1.7   | 7.4        | −65           | 65            |
| Ethylacetat           | 0.79 | 0.21 | 0.59 | 1.9   | 6.0        | −84           | 77            |
| Benzol                | 0.73 | 0.15 | 0.59 | 0.0   | 2.3        | 5             | 80            |
| Diethylether          | 0.46 | 0.12 | 0.34 | 1.3   | 4.2        | −116          | 35            |
| Tetrachlorkohlenstoff | 0.43 | 0.09 | 0.34 | 0.0   | 2.2        | −23           | 77            |
| Triethylamin          | 0.27 | 0.08 | 0.19 | 0.8   | 2.4        | −115          | 89            |
| <i>n</i> -Heptan      | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.0   | 1.9        | −91           | 98            |

A+B: Mass für Polarität

A: Mass für Solvatationsvermögen von Anionen

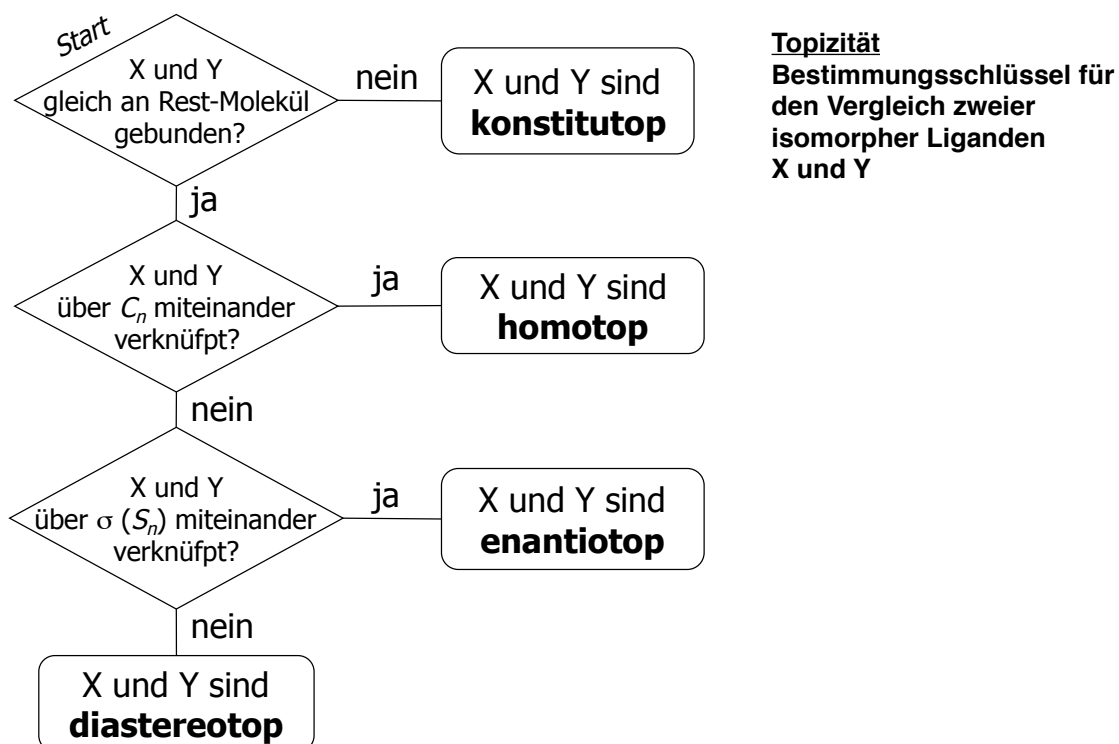
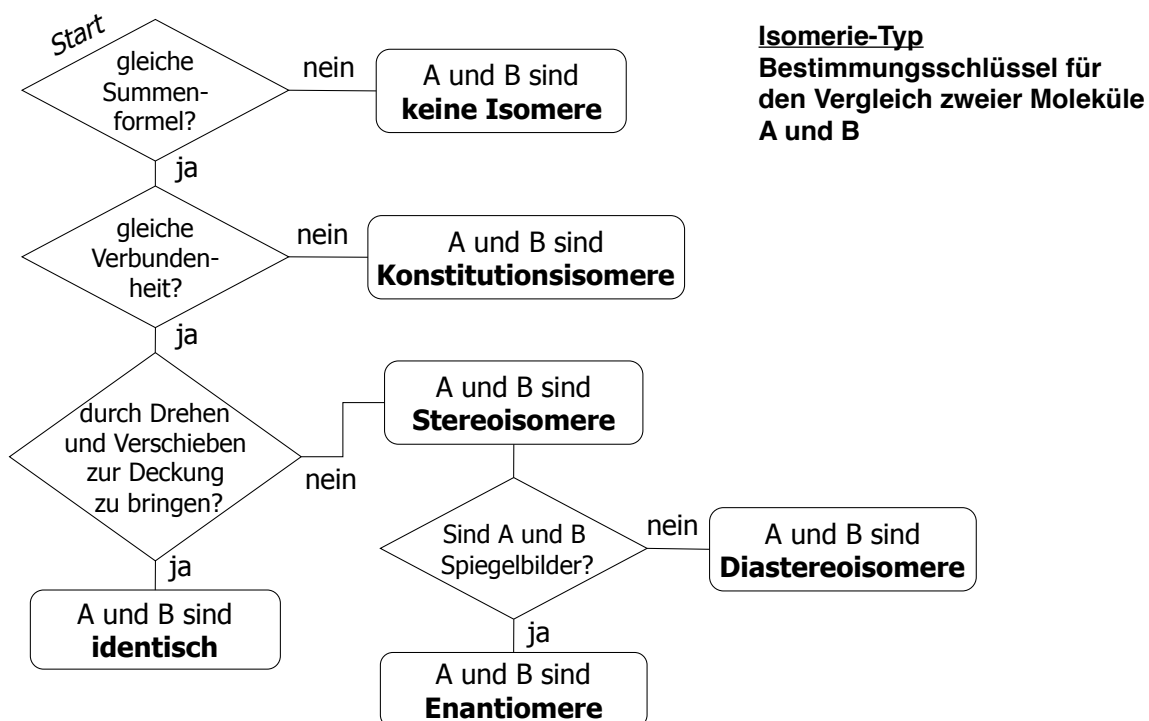
B: Mass für Solvatationsvermögen von Kationen

 $\mu$ : elektrisches Dipolmoment [D] $\epsilon$ : Dielektrizitätskonstante

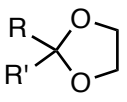
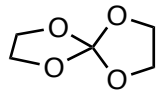
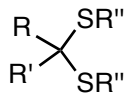
**Tabelle 29. Solvatationseigenschaften von Lösungsmitteln**

## Diverses

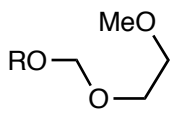
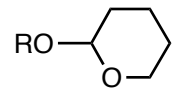

Tabelle 30. Bestimmungsschlüssel zur Stereochemie



**Tabelle 31. Wichtige Schutzgruppen auf Acetalbasis****Für Aldehyde und Ketone:**

| Derivat  | Herstellung   | Spaltung   |
|--|---|--|
| <br>1,3-Dioxolane   | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,<br>Oxalsäure, MeCN, 25° C<br><i>Synth. Commun.</i> <b>1973</b> , 3, 125.  | Aceton, <i>p</i> -TsOH, 12 h 20° C<br><i>Tetrahedron</i> <b>1978</b> , 34, 3269.   |
|  | <br><i>p</i> -TsOH<br>$\text{CHCl}_3$ , 20° C<br><i>Chem. Commun.</i> <b>1975</b> , 432. | 5 % HCl / THF, 20 h 25° C<br><i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>1977</b> , 99, 5773.  |
|  |   | $\text{SiO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25° C<br><i>Synthesis</i> <b>1978</b> , 63.                                 |
| <br>Dithioacetale<br>$\text{R}'' = \text{Me, Et, Bu}$<br>$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ | $\text{R}''\text{SH}$ , $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , $\text{CHCl}_3$ , 20° C<br><i>Synth. Commun.</i> <b>1977</b> , 7, 283.   | $\text{AgNO}_3$ / $\text{Ag}_2\text{O}$ , MeCN / $\text{H}_2\text{O}$ , 2 h 0° C<br><i>Tetrahedron Lett.</i> <b>1977</b> , 785.                |
|  | $\text{R}''\text{S}-\text{SiMe}_3$ , $\text{ZnI}_2$ , $\text{Et}_2\text{O}$ , 0° C<br><i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>1977</b> , 99, 5009.                                    | $\text{HgCl}_2$ / $\text{CdCO}_3$ , Aceton / $\text{H}_2\text{O}$<br><i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>1945</b> , 67, 2039.                          |
|  |   | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2 h 25° C<br><i>Synthesis</i> <b>1976</b> , 678. |

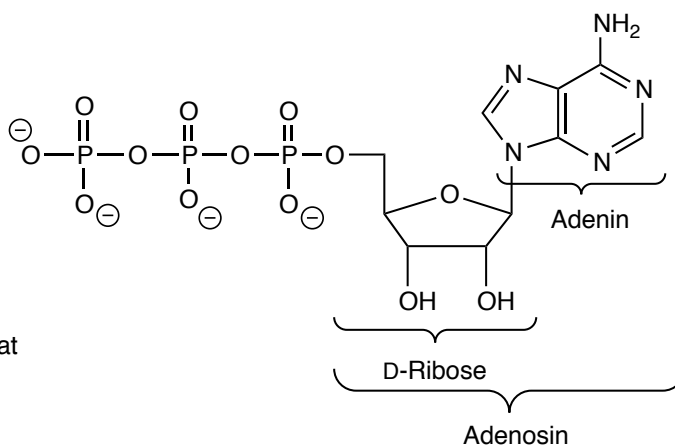
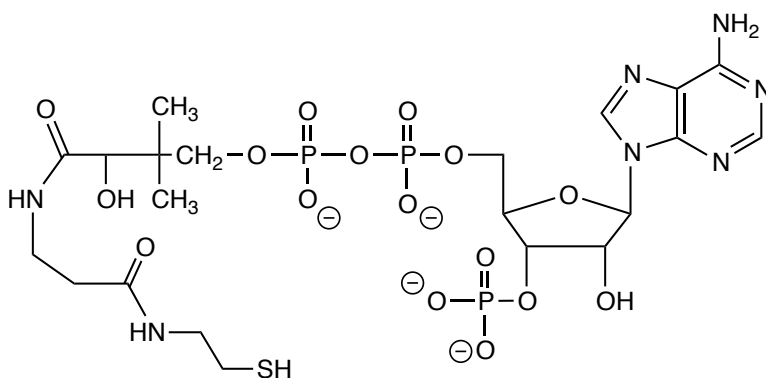
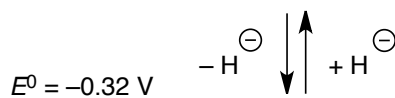
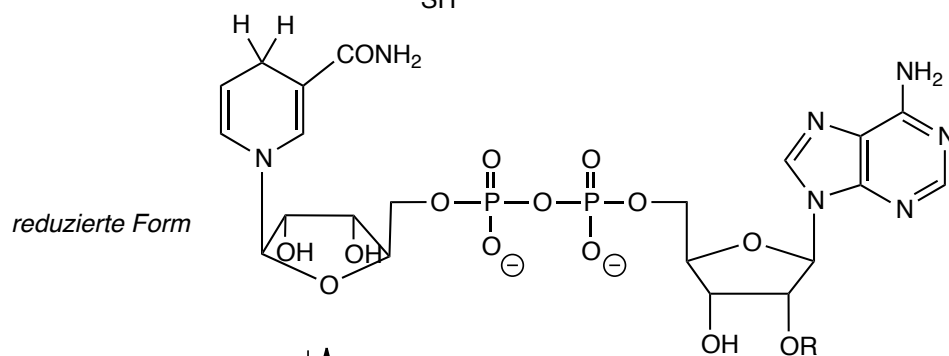
**Für Alkohole:**

| Derivat   | Herstellung  | Spaltung   |
|---|--|--|
| $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$<br>Methoxymethylether<br>"MOM"   | $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{CHCl}_3$<br><i>Synthesis</i> <b>1975</b> , 276.  | $\text{PhSH}$ , $\text{BF}_3$ , $\text{Et}_2\text{O}$<br><i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>1978</b> , 100, 1938. |
| $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{SCH}_3$<br>Methylthiomethylether<br>"MTM"  | 1. NaH, Dimethoxyethan<br>2. $\text{MeSCH}_2\text{Cl}$ / NaI<br><i>Tetrahedron Lett.</i> <b>1975</b> , 3269.   | $\text{HgCl}_2$ , MeCN / $\text{H}_2\text{O}$ , 2 h 25° C<br><i>Tetrahedron Lett.</i> <b>1975</b> , 3269.  |
| <br>2-Methoxyethoxy-<br>methylether<br>"MEM" | $\text{MEM}-\text{Cl}$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$<br>$\text{EtN}(\text{i-Prop})_2$<br><i>Tetrahedron Lett.</i> <b>1976</b> , 809.                      | $\text{ZnBr}_2$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25° C<br><i>Tetrahedron Lett.</i> <b>1976</b> , 809.          |
| <br>Tetrahydropyranylether<br>"THP"          |  ("DHP")<br>Pyridiniumtosylat, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3 h 20° C | Pyridiniumtosylat, EtOH, 3 h 55° C<br><i>J. Org. Chem.</i> <b>1977</b> , 42, 3772.                         |

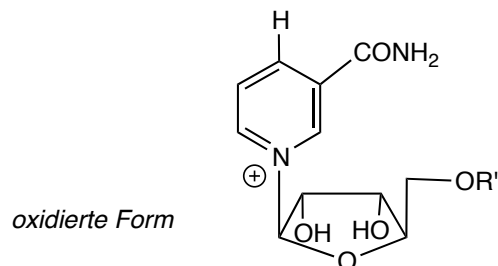


## Strukturformeln biologisch wichtiger Verbindungen

Tabelle 32. Coenzyme

Adenosintriphosphat (**ATP**):**ADP**: entspr. Diphosphat**AMP**: entspr. MonophosphatCoenzym A (**CoA-SH**):**NADH / NADPH**:

R = H: NADH

R =  $\text{PO}_3^{2-}$ : NADPH**NAD<sup>+</sup> / NADP<sup>+</sup>**:

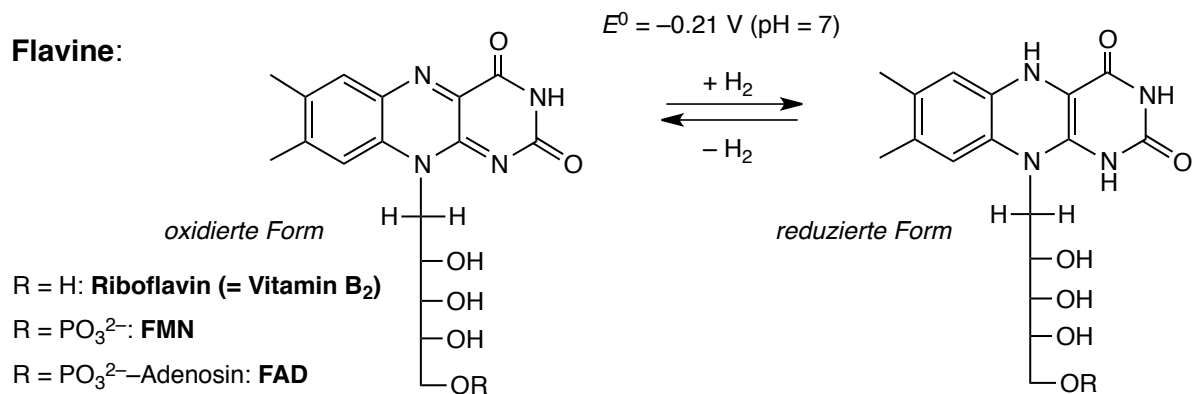
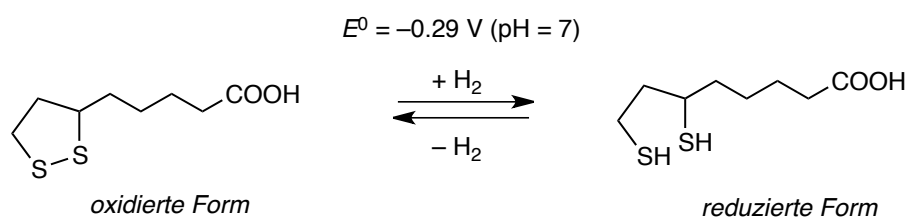
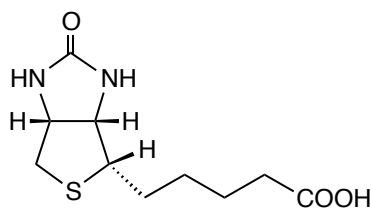
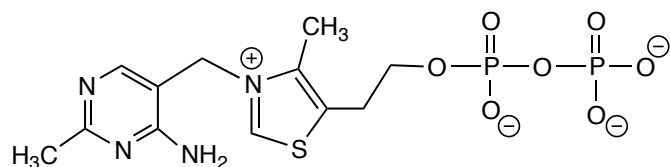
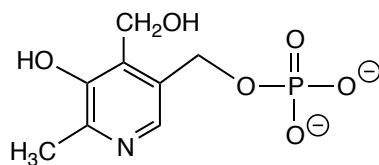
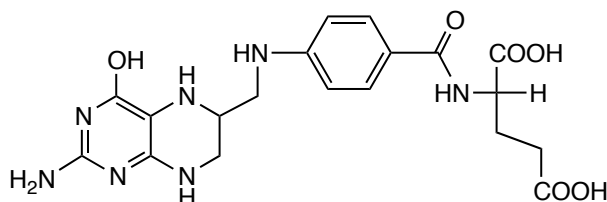
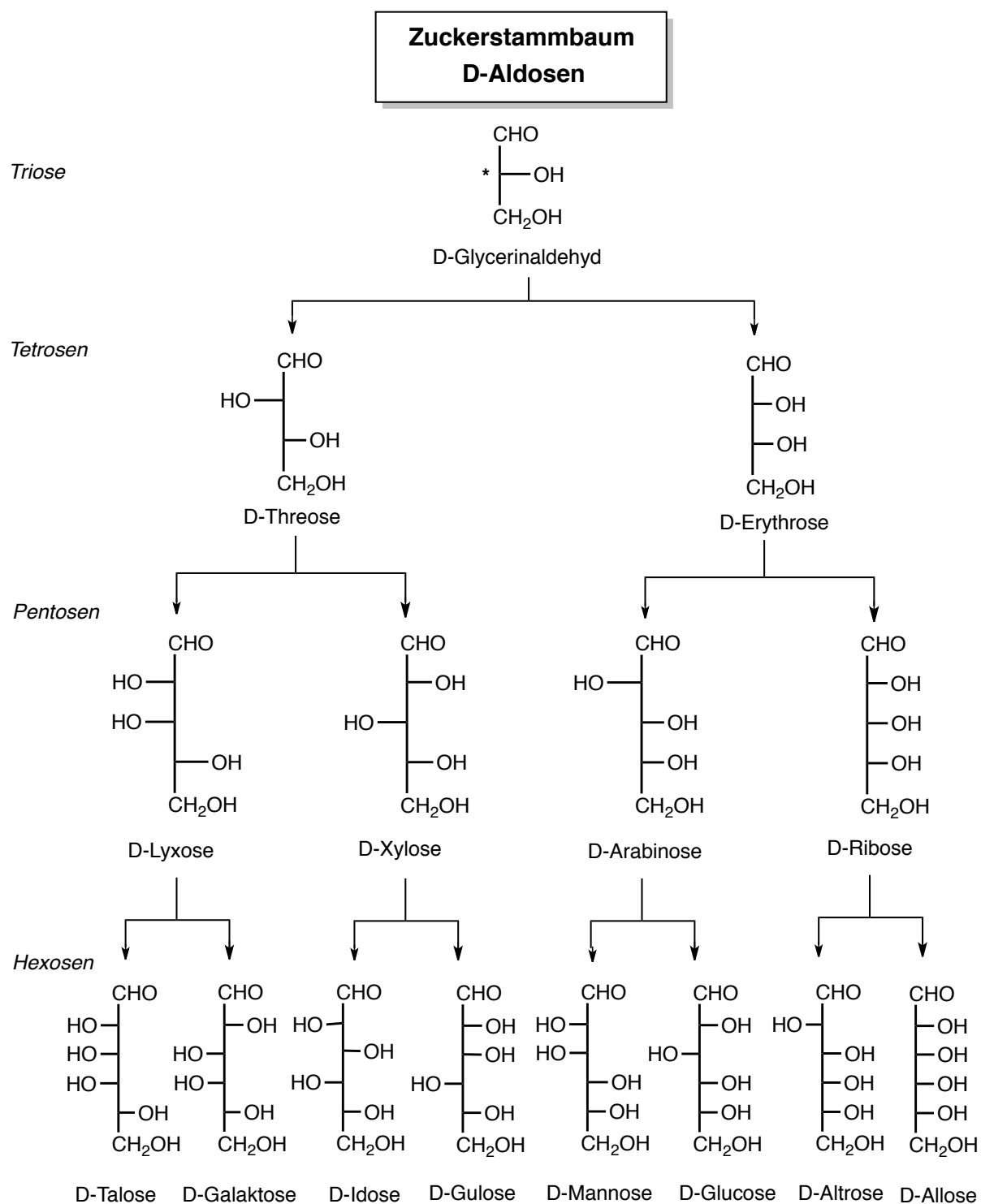
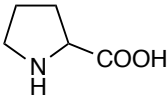
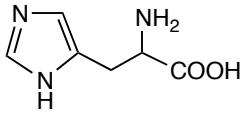
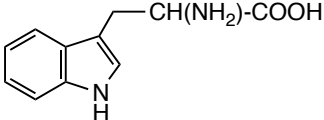
**Coenzyme (Fortsetzung)****Flavine:****Liponsäure:****Biotin:****Thiaminpyrophosphat (TPP):**(ohne Pyrophosphat: **Thiamin = Vitamin B<sub>1</sub>**)**Pyridoxalphosphat (PLP):**(ohne Phosphat: **Vitamin B<sub>6</sub>**)**Tetrahydrofolsäure (FH<sub>4</sub>):**

Tabelle 33. Zuckerstammbaum



**Tabelle 34. Proteinogene Aminosäuren**

| Typ            | Name           | Abk.  | R   | pK <sub>a</sub> <sup>1</sup> | pK <sub>a</sub> <sup>2</sup> | pK <sub>a</sub> <sup>3</sup> | pH <sub>i</sub> |
|----------------|----------------|-------|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|
| neutral        | Glycin         | Gly   | H   | 2.34                         | 9.60                         |                              | 5.97            |
|                | Alanin         | Ala   | CH <sub>3</sub>   | 2.34                         | 9.69                         |                              | 6.01            |
|                | Serin          | Ser   | CH <sub>2</sub> OH  | 2.21                         | 9.15                         |                              | 5.68            |
|                | Cystein        | Cys   | CH <sub>2</sub> SH  | 1.71                         | 8.27                         | 10.78 <sup>a)</sup>          | 5.02            |
|                | Threonin       | Thr * | CH(OH)-CH <sub>3</sub>  | 2.71                         | 9.62                         |                              | 6.16            |
|                | Valin          | Val * | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 2.32                         | 9.62                         |                              | 5.96            |
|                | Leucin         | Leu * | CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                  | 2.36                         | 9.60                         |                              | 5.98            |
|                | Isoleucin      | Ile * | CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                               | 2.36                         | 9.68                         |                              | 6.02            |
|                | Methionin      | Met * | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>3</sub>                                 | 2.28                         | 9.21                         |                              | 5.74            |
|                | Phenylalanin   | Phe * | CH <sub>2</sub> -Ph   | 1.83                         | 9.13                         |                              | 5.48            |
|                | Tyrosin        | Tyr   | CH <sub>2</sub> - <i>p</i> -Ph-OH   | 2.20                         | 9.11                         | 10.07 <sup>b)</sup>          | 5.66            |
|                | Asparagin      | Asn   | CH <sub>2</sub> -C(=O)-NH <sub>2</sub>  | 2.02                         | 8.80                         |                              | 5.41            |
|                | Glutamin       | Gln   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(=O)-NH <sub>2</sub>                             | 2.17                         | 9.04                         |                              | 5.65            |
| basisch        | Arginin        | Arg * | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NH-C(=NH)-NH <sub>2</sub>                          | 2.17                         | 9.12                         | 12.84 <sup>c)</sup>          | 10.76           |
|                | Lysin          | Lys * | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>                                    | 2.18                         | 3.65                         | 10.53 <sup>d)</sup>          | 9.82            |
| sauer          | Asparaginsäure | Asp   | CH <sub>2</sub> -COOH   | 1.88                         | 3.65 <sup>e)</sup>           | 9.60                         | 2.77            |
|                | Glutaminsäure  | Glu   | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH  | 2.16                         | 4.32 <sup>e)</sup>           | 9.96                         | 3.24            |
| heterocyclisch | Prolin         | Pro   |  | 1.99                         | 10.60                        |                              | 6.30            |
|                | Histidin       | His * |  | 1.82                         | 6.00 <sup>f)</sup>           | 9.17                         | 7.59            |
|                | Tryptophan     | Trp * |  | 2.38                         | 9.39                         |                              | 5.89            |

**Legende zu Tabelle 34**

Der isoelektrische Punkt ( $pI$ ) ist der pH-Wert, bei dem die AS weitestgehend als Zwitterion vorliegt.

\* Essentielle AS (werden vom menschlichen Organismus nicht synthetisiert und müssen deshalb mit der Nahrung aufgenommen werden).

- |                                     |                                   |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| a) Dissoziation von $-SH$           | d) Dissoziation von $\omega-NH_2$ |
| b) Dissoziation von $Ph-OH$         | e) Dissoziation von $\omega-COOH$ |
| c) Dissoziation der Guanidin-Gruppe | f) Dissoziation des Imidazolrings |

**Tabelle 35. Nukleoside**