

3.1 Chemische Bindung

(siehe auch Ehlers, **Chemie I**, ►Kap. 1.4)

3.1.1 Orbitale, deren Hybridisierung und Überlappung

3.1.1.1 Atomorbitale

Als Folge der *Heisenbergschen Unschärferelation* lassen sich Ort und Impuls eines Elektrons *nicht gleichzeitig exakt* ermitteln. Man ist lediglich in der Lage, einen räumlichen Bereich in der Umgebung des Atomkerns anzugeben, in dem sich ein Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aufhält.

Die räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung des Elektrons kann quasi als eine über das Atom verteilte negative „*Ladungswolke*“ angesehen werden, wobei die Wolke an den Stellen größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit ihre größte Dichte besitzt.

Die *mathematische Darstellung* dieser „*Aufenthaltswahrscheinlichkeit*“ hat die gleiche Form wie die einer Welle. Deshalb kann eine Wellenbewegung als Modell benutzt werden, um Elektronendichteverteilungen in einem Atom zu veranschaulichen.

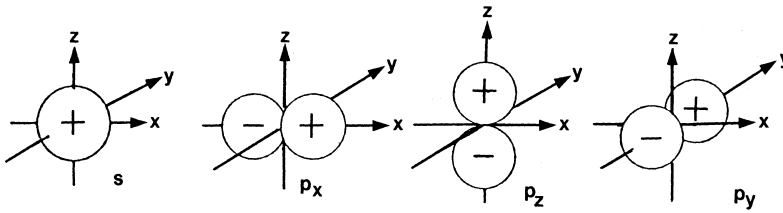
Grundlage dieses *wellenmechanischen Atommodells*, d. h. der Beschreibung der Elektronenbewegung als Welle, ist die *Schrödinger-Gleichung*. Mit ihr werden die **Wellenfunktionen** ψ für Elektronen berechnet.

Zu jeder Wellenfunktion gehört ein Energiebetrag und eine Aussage über den *Aufenthaltsbereich* (Ladungsdichteverteilung) des betreffenden Elektrons im Raum um den Atomkern.

Wellenfunktionen, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, heißen **Eigenfunktionen** oder **Atomorbitale** (AO). Ein Atomorbital entspricht einem *stationären Zustand* im Bohrschen Atommodell.

Die Wellenfunktion Ψ selbst besitzt keine anschauliche Bedeutung, jedoch ist das Betragsquadrat $|\Psi|^2$ ein Maß für die Wahrscheinlichkeit (*Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte*), das Elektron in einem bestimmten Raumabschnitt um den Atomkern vorzufinden.

Eine anschauliche Vorstellung von Atomorbitalen vermittelt folgendes Gedankenexperiment: Wäre man in der Lage, den momentanen Aufenthaltsort eines Elektrons über einen längeren Zeitraum zu beobachten – dies ist aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation grundsätzlich nicht möglich – und könnte man dies graphisch festhalten, so würde sich für jedes Atomorbital eine negative „*Ladungswolke*“ (*Elektro-*



o **Abb. 3.1 Atomorbitale der L-Schale**

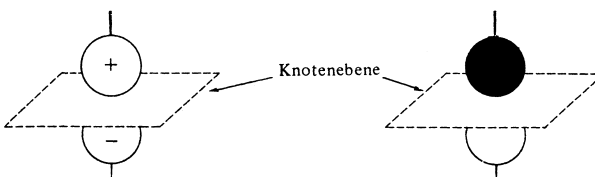
(+ und - sind arithmetische Zeichen, die mit der Wellenfunktion zusammenhängen; sie stellen keine elektrischen Ladungen dar)

endichteverteilung) ergeben, wie sie zum Beispiel in oAbb. 3.1 für die Elektronen der L-Schale (Hauptquantenzahl $n=2$) schematisch dargestellt sind.

Solche Ladungswolken besitzen nach außen hin keine scharfen Grenzen. Man kann jedoch eine Fläche konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die sog. *Bindungssphäre*, einzeichnen, innerhalb derer das Elektron z. B. mit 90–99%iger Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist. Meistens verzichtet man auf eine räumliche Darstellung der Orbitale und zeichnet nur wie in oAbb. 3.1 die Bindungssphäre im Schnitt.

Wellenfunktionen Ψ , die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, heißen Orbitale, wobei die Größe Ψ^2 proportional zur Ladungsdichte des Elektrons ist. Stark vereinfacht kann ein Atomorbital als „Aufenthaltsraum für Elektronen“ aufgefasst und durch Konturen festgelegt werden, innerhalb derer das Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Man sagt, ein Elektron besetzt ein Orbital, und meint damit, dass es durch eine Wellenfunktion beschrieben werden kann. Ein Orbital ist durch die Quantenzahlen n , l und m charakterisiert und kann maximal zwei Elektronen aufnehmen, sofern sie antiparallelen Spin haben. Zu jedem Orbital gehört ein definierter Energiezustand.

Ein **s-Orbital** besitzt eine sphärische, kugelsymmetrische Ladungsdichteverteilung; **p-Orbitale** sind hantelförmige Gebilde, deren beide Hälften durch eine *Knotenfläche* voneinander getrennt sind, wie dies oAbb. 3.2 veranschaulicht. Die Wahrscheinlichkeit ein Elektron innerhalb dieser Knotenfläche anzutreffen ist gleich Null. Das positive und negative Zeichen bzw. die unterschiedliche Schattierung der beiden Orbitalappen soll die entgegengesetzten Phasen der Wellenfunktion symbolisieren. Die arithmetischen Zeichen bestimmen, wie sich zwei oder mehr Wellenfunktionen miteinander kombinieren lassen und wie sie bei der Bindungsbildung miteinander in Wechselwirkung treten.



o **Abb. 3.2 Schematische Darstellung eines p-Orbitals**

Für jede Hauptquantenzahl existiert nur *ein* s-Orbital. Demgegenüber gibt es – beginnend mit $n = 2$ – für jede Hauptquantenzahl jeweils *drei* p-Orbitale, die längs den Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems orientiert sind und deshalb als p_x -, p_y - bzw. p_z -Orbital bezeichnet werden.

Bei den Elementen höherer Perioden wie z. B. Phosphor oder Schwefel können auch **d-Orbitale** an den Bindungen beteiligt sein (bzgl. der *Bindungsverhältnisse des Schwefels* siehe ►Kap. 3.11.1.2).

3.1.1.2 Molekülorbitale

In einem Molekül werden die einzelnen Atome durch **Kovalenzbindungen** (*Atombindungen*) zusammengehalten, wobei ein *Elektronenpaar*, das zwei Atomen *gemeinsam* angehört, eine *kovalente Einfachbindung* zwischen diesen Atomen herbeiführt. Zwei oder drei gemeinsam genutzte Elektronenpaare ergeben *Doppel-* bzw. *Dreifachbindungen*.

Molekülstrukturen werden dabei als **Valenzstrichformeln** (*Lewis-Formeln*) gezeichnet, wobei jeder *Bindungsstrich* zwischen zwei Atomen ein gemeinsames Elektronenpaar symbolisiert. Auch freie Elektronenpaare an einem Atom werden in den Lewis-Formeln durch einen Strich kenntlich gemacht [vgl. **MC-Frage Nr. 22**].

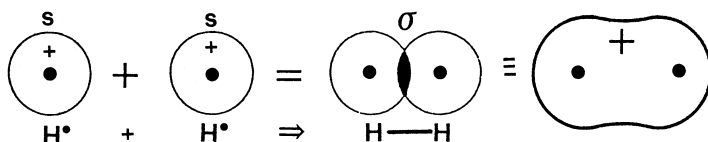
Nach dem Konzept der Behandlung von **Atomorbitalen (AO)** als Wellenfunktionen kommt eine solche *Kovalenzbindung* nun dadurch zustande, dass sich zwei AO zu einem **Molekülorbital (MO)** durchdringen. Es entsteht durch *Überlappung* zweier einfach besetzter AO eine neue „Elektronenwolke“, die beide Atomkerne umhüllt und die das bindende Elektronenpaar enthält. •Abb. 3.3 zeigt diesen Vorgang für die Bildung des Wasserstoffmoleküls (H_2) aus zwei isolierten Wasserstoffatomen.

Die aus der Orbitalüberlappung resultierende Bindung ist umso stärker, je weitgehender sich die beiden AO durchdringen und je stärker das bindende Elektronenpaar auf den Raum zwischen beiden Kernen konzentriert ist (siehe auch ►Kap. 3.1.1.4).

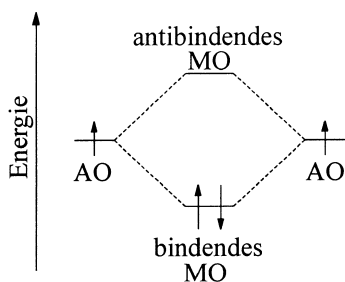
Für Molekülorbitale gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten (Pauli-Prinzip, Hundesche Regel) wie für Atomorbitale. Auch ein Molekülorbital kann nur mit maximal zwei Elektronen besetzt werden, sofern diese beiden Elektronen antiparallelen Spin besitzen.

Nach einer Modellvorstellung lassen sich Molekülorbitale näherungsweise durch *lineare Kombination* (Addition oder Subtraktion) atomarer Ein-Elektronen-AO konstruieren (**LCAO-Näherung**).

Die lineare Kombination zweier AO mit gleichem Vorzeichen (*Addition der Eigenfunktionen*) liefert ein MO mit einer erhöhten Elektronendichte zwischen den Atomrümpfen. Ein solches MO wird aufgrund seiner höheren Stabilität (geringeren Energie)



• Abb. 3.3 Bildung des Wasserstoffmoleküls durch Überlappung der 1s-Orbitale zweier Wasserstoffatome



• **Abb. 3.4 Bildung von Molekülorbitalen durch lineare Kombination zweier Atomorbitale (die Pfeile symbolisieren Elektronen)**

zwischen den betreffenden Atomen. Antibindende Orbitale werden häufig mit einem Stern * gekennzeichnet.

Aufgrund der *Regel der Orbitalerhaltung* resultiert aus der linearen Kombination von Atomorbitalen stets die gleiche Anzahl von Molekülorbitalen. Mit anderen Worten, bei der Überlagerung von Atomorbitalen bleibt die Gesamtzahl der Orbitale unverändert.

Während die *kugelsymmetrischen s-Orbitale* kovalente Bindungen durch Orbitalüberlagerung nach allen Richtungen hin erlauben, ist dies bei den *rotationssymmetrischen p-Orbitalen* nicht mehr der Fall. Solche axialsymmetrischen Orbitale überlappen sich am stärksten, wenn sie entlang der Kern-Kern-Bindungsachse miteinander in Wechselwirkung treten, wie dies schematisch in •Abb. 3.5 für die Überlagerung eines s- mit einem p-Orbital dargestellt ist.

Eine Kovalenzbildung kann als eine lineare Kombination von AO zu MO betrachtet werden. Aus n Atomorbitalen werden n Molekülorbitale gebildet (Regel der Orbitalerhaltung), wobei die Hälfte ($n/2$) der MO bindend und die andere Hälfte antibindend wirkt.

Ein bindendes MO entsteht durch additive (verstärkende) Überlagerung zweier AO (AO mit gleichen Vorzeichen), während aus der subtraktiven (schwächenden) Überlagerung zweier AO (AO mit ungleichen Vorzeichen) ein antibindendes MO resultiert.

Die bindende Kombination entspricht einer Energieabnahme (größere Stabilität), die antibindende einer Energiezunahme (geringere Stabilität).

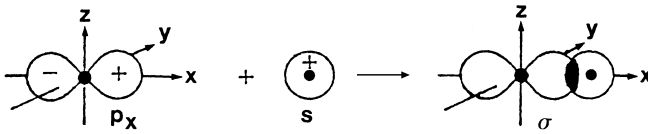
Die Energiedifferenz zwischen bindendem und antibindendem MO hängt vom Überlappungsgrad der Orbitale ab. Ein geringes Durchdringen beider AO führt zu zwei MO, die sich kaum in ihrer Energie unterscheiden. Aus einem hohen Überlappungsgrad resultiert ein großer Energieunterschied zwischen bindendem und antibindendem MO.

als **bindendes Molekülorbital** bezeichnet. Wie •Abb. 3.4 zeigt, sind Elektronen in einem bindenden MO energieärmer als Elektronen in den AO, aus denen sie durch additive Wechselwirkung entstanden sind.

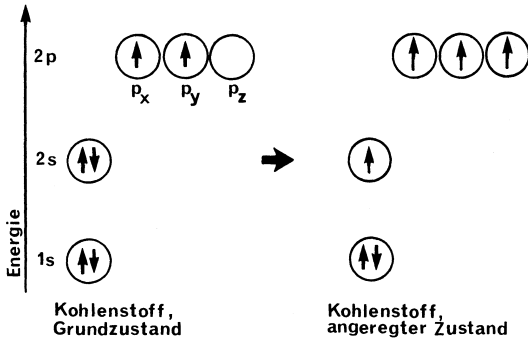
Treten zwei AO mit entgegengesetztem Vorzeichen miteinander in Wechselwirkung (*Subtraktion der Eigenfunktionen*), so resultiert daraus ein MO mit einer Knotenfläche zwischen beiden Kernen. Das MO besitzt eine geringere Elektronendichte im Bereich zwischen den Atomrümpfen und wird **antibindendes Molekülorbital** genannt. Elektronen in antibindenden MO sind energiereicher als Elektronen in AO, aus denen sie durch subtraktive Kombination entstanden sind. Die Besetzung eines antibindenden MO mit Elektronen schwächt die Bindung

3.1.1.3 Hybridisierung (Hybridorbitale des Kohlenstoffs)

Kohlenstoff besitzt die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$, enthält also im Grundzustand zwei einfach besetzte $2p$ -AO.



• Abb. 3.5 Überlappung eines s-Orbitals mit einem p_x -Orbital



• Abb. 3.6 Orbitalbesetzung des Kohlenstoffs im Grundzustand und im angeregten Zustand (Valenzzustand) (jeder Kreis symbolisiert ein Orbital, jeder Pfeil symbolisiert ein Elektron)

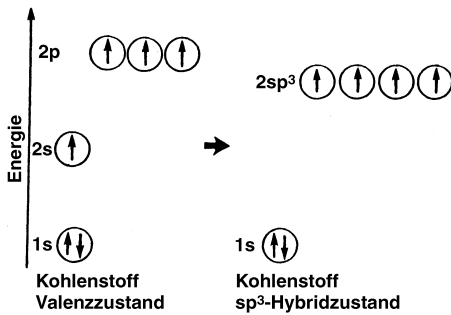
Daraus wäre abzuleiten, dass Kohlenstoff nur zweibindig auftreten kann und Verbindungen vom Typ CR_2 bildet. Die beobachtete Vierbindigkeit des Kohlenstoffs würde sich erst mit der Annahme erklären lassen, dass eines der beiden $2s$ -Elektronen in das energetisch höher liegende leere $2p_z$ -Orbital überwechelt. In diesem „angeregten Zustand“ mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ vermag ein C-Atom nun vier unpaarige Elektronen für die Ausbildung von kovalenten Bindungen zur Verfügung zu stellen.

Ein solch hypothetischer Valenzzustand, wie er schematisch in •Abb. 3.6 dargestellt ist, kann aber die tatsächlichen Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs nicht befriedigend erklären, denn danach müsste man zum Beispiel für das **Methanmolekül** (CH_4) zwei unterschiedliche Typen von C-H-Bindungen erwarten: Eine kürzere C-H-Bindung, die aus der Überlappung des C- $2s$ -Orbitals mit dem $1s$ -Orbital des Wasserstoffatoms resultiert, sowie drei längere Bindungen, die durch Kombination von H- $1s$ -AO mit den drei $2p$ -Orbitalen des Kohlenstoffs gebildet werden. Die drei letztgenannten Bindungen wären gleichwertig und senkrecht zueinander angeordnet, während die vierte Bindung eine beliebige Richtung zu den drei übrigen einnehmen kann.

Demgegenüber zeigen physikalische Messungen, dass die vier Kovalenzbindungen des CH_4 -Moleküls absolut gleichwertig, gleich lang und nach den Ecken eines *Tetraeders* gerichtet sind.

• sp^3 -Hybridisierung

Dieser Widerspruch kann mit der Annahme von „Hybridbindungen“ überwunden werden. Das Konzept der räumlichen Neuordnung von AO besagt, dass durch die



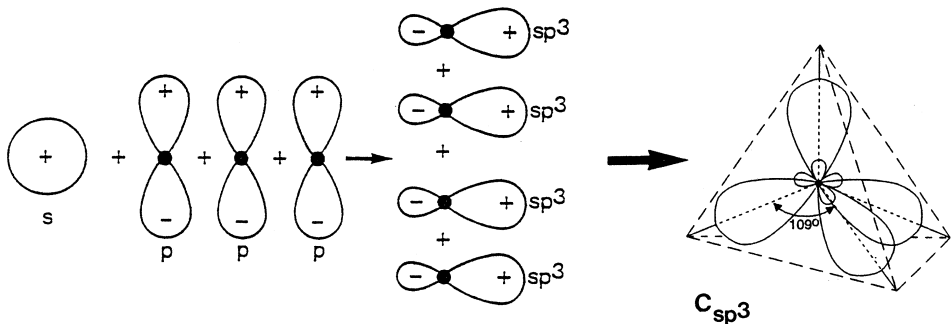
• **Abb. 3.7** Orbitalbesetzung des Kohlenstoffs im Valenzzustand und im sp^3 -Hybridzustand

Hybridisierung eines s-Orbitals und dreier p-Orbitale *vier* äquivalente **sp^3 -Hybridorbitale** entstehen, die auf die Ecken eines Tetraeders gerichtet sind und einen *Winkel von $109,47^\circ$* einschließen (•Abb. 3.7). [Es muss ausdrücklich betont werden, dass der in den folgenden Abbildungen symbolisierte Vorgang der Hybridisierung ein mathematisches, für Berechnungen entwickeltes Modell ist und keinerlei physikalische Realität besitzt. Die Hybridisierung ist lediglich ein Hilfsmittel zur Beschreibung der Elektronenstruktur eines Moleküls.]

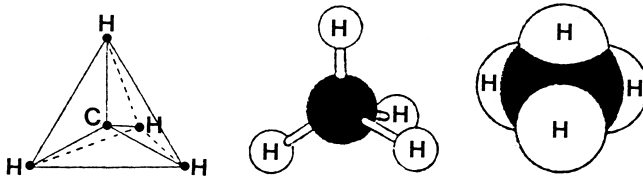
•Abb. 3.8 zeigt nochmals in stark vereinfachter Form die Bildung von vier äquivalenten, tetraedrisch gerichteten sp^3 -Hybridorbitalen aus den entsprechenden s- und p-Orbitalen.

Die lineare Kombination von vier sp^3 -Hybrid-AO mit je einem $1s$ -Orbital eines H-Atoms zu vier $C_{sp^3}-H_s$ -MO führt nun zu einer viel besseren Beschreibung der realen Bindungsverhältnisse im **Methan**.

Allerdings ist anzumerken, dass es *energetische Gründe* sind, und nicht die für ein isoliertes Atom postulierte Ladungsdichteverteilung, die eine bestimmte **Struktur** ergeben. Beispielsweise führt die tetraedrische Anordnung der vier H-Atome um das C-Atom beim **Methan** zur energieärmsten Struktur, weil durch die tetraedrische Anordnung der H-Atome die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den bindenden Elektronenpaaren am geringsten sind. •Abb. 3.9 zeigt einige graphische Darstellungsmöglichkeiten (Tetraeder-, Kugel-Stab-, Kalottenmodell) der Raumstruktur des Methanmoleküls. Im Kugel-Stab-Modell sind die Atome durch Kugeln und die Bin-



• **Abb. 3.8** Bildung tetraedrisch gerichteter sp^3 -Hybrid-AO



• Abb. 3.9 Raummodelle des Methans

dungen durch Stäbe gekennzeichnet. Das Kalottenmodell bringt anschaulich das Prinzip der Orbitaldurchdringung bei der Bindungsbildung zum Ausdruck.

• sp^2 - und sp -Hybridisierung

An der Hybridisierung atomarer Wellenfunktion müssen aber nicht alle Orbitale der Valenzschale beteiligt sein.

Zum Beispiel ergibt, wie in •Abb. 3.10 gezeigt, die lineare Kombination eines s -Orbitals mit zwei p -Orbitalen *drei trigonal* gerichtete sp^2 -Hybrid-AO, die miteinander einen Winkel von 120° bilden. Darüber hinaus besitzt das C-Atom im sp^2 -Hybridzustand noch ein einfach besetztes $2p$ -Orbital.

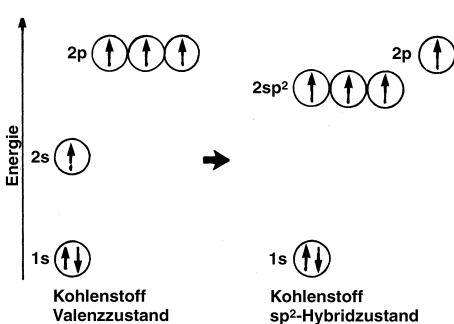
Die lineare Kombination eines s -Orbitals mit einem p -Orbital führt zu *zwei digonalen*, in entgegengesetzte Richtung weisende sp -Hybrid-AO (Winkel 180°). Wie •Abb. 3.11 illustriert, besitzt ein C-Atom im sp -Hybridzustand zusätzlich noch zwei einfach besetzte und senkrecht zueinander angeordnete $2p$ -Orbitale.

Hybridisierung ist ein mathematisches Verfahren, bei dem atomare Wellenfunktionen so miteinander kombiniert werden, dass ein neuer Satz von gleichwertigen Orbitalen entsteht. Kovalente Bindungen, die unter Beteiligung von Hybridorbitalen bzw. von p -Orbitalen zustandekommen, sind gerichtet. Einzig bei den kugelsymmetrischen s -Orbitalen ist die Richtung, in der sie Bindungen bilden, unbestimmt.

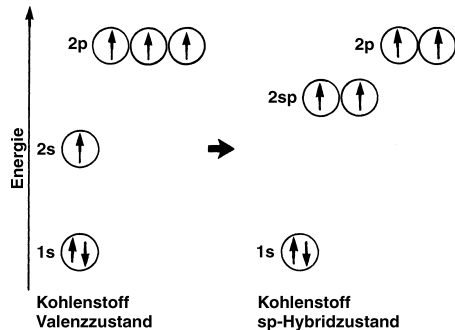
sp^3 -Hybridatomorbitale – tetraedrische Raumstruktur – Bindungswinkel $109,47^\circ$

sp^2 -Hybridatomorbitale – trigonal-planare Raumstruktur – Bindungswinkel 120°

sp -Hybridatomorbitale – lineare Raumstruktur – Bindungswinkel 180°



• Abb. 3.10 Orbitalbesetzung des Kohlenstoffs im Valenzzustand und im sp^2 -Hybridzustand



• Abb. 3.11 Orbitalbesetzung des Kohlenstoffs im Valenzzustand und im sp -Hybridzustand

• s- und p-Charakter von Bindungen

Den aus s- und p-AO gebildeten Hybridorbitalen kann man einen gewissen Anteil an s- und p-Charakter zuschreiben:

Hybrid-AO	sp^3	sp^2	sp
s-Anteil	25 %	33 1/3 %	50 %
p-Anteil	75 %	66 2/3 %	50 %

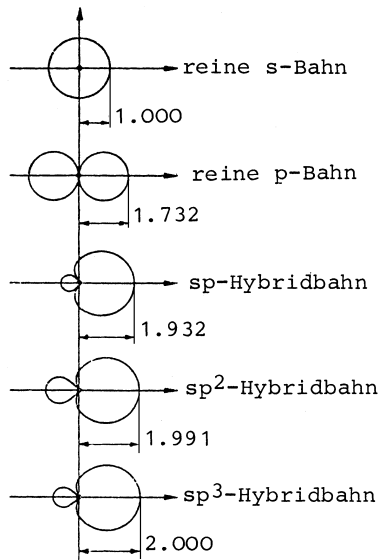
Elektronen in s-Orbitalen befinden sich relativ nahe am Kern. Sie haben eine niedrigere Energie als Elektronen in p-Orbitalen. Daher werden sich in Hybrid-AO die Elektronen dann bevorzugt in der Nähe des Atomkerns aufhalten und stärker angezogen werden, je höher der s-Anteil des betreffenden Hybridorbitals ist.

Demzufolge nimmt die *Elektronegativität hybridisierter C-Atome* in der Reihenfolge $sp^3 < sp^2 < sp$ zu. Darüber hinaus sind kovalente Bindungen mit zunehmendem s-Charakter der an der Bindung beteiligten Orbitale kürzer und stärker [vgl. **MC-Fragen Nr. 9, 10, 14**].

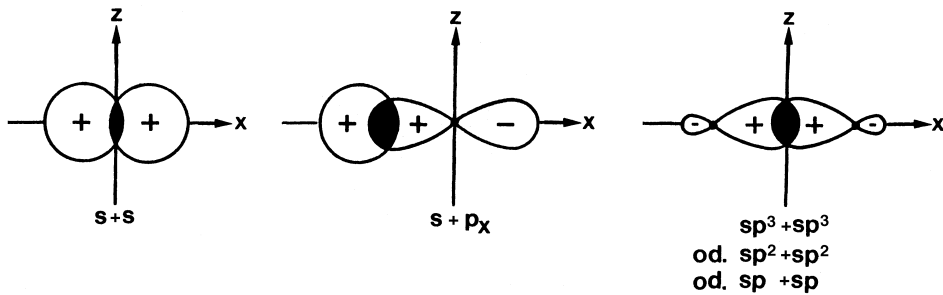
3.1.1.4 Bindungsstärke und Überlappungsfähigkeit

Die Stärke einer Bindung hängt vom Typ der an ihrer Bildung beteiligten AO bzw. Hybrid-AO ab. Je größer die Ausdehnung eines Orbitals entlang der Bindungsachse ist, umso wirksamer kann es mit dem Orbital eines Bindungspartners überlappen. Aufgrund von Berechnungen kann man die *Überlappungsfähigkeit von Orbitalen* in einer Reihe ordnen, wobei, wie **Abb. 3.12** dokumentiert, die Überlappungsfähigkeit des 2s-Orbitals willkürlich gleich 1 gesetzt wurde.

Aus den in **Abb. 3.12** aufgelisteten Werten geht hervor, dass die Überlappungsfähigkeit in der Reihe



• **Abb. 3.12** Räumliche Ausdehnung der s-, p- und Hybrid-AO des Kohlenstoffs



o Abb. 3.13 Zustandekommen von σ -Bindungen durch Orbitalüberlappung

s-Orbital < p-Orbital < Hybrid-AO

zunimmt und somit Bindungen, an denen sich Hybridorbitale beteiligen, stärker sind als solche, die durch Überlappung reiner s- und p-Orbitale entstehen.

3.1.1.5 σ -Bindungen und π -Bindungen

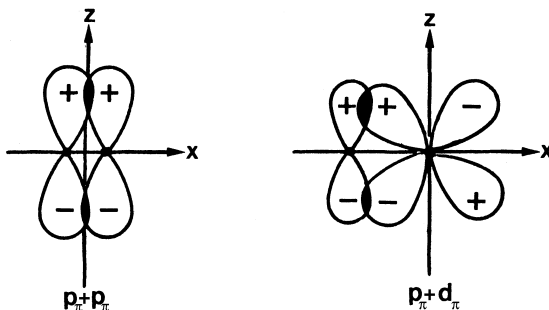
Bei einer Kovalenzbindung durchdringen sich die AO der bindenden Partner unter Bildung von MO, wobei jedes MO maximal zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen kann.

In den oAbb. 3.13 und oAbb. 3.14 sind einige mögliche lineare Kombinationen von Atomorbitalen und Hybrid-AO zu Molekülorbitalen schematisch dargestellt.

Die linearen Kombinationen von zwei s-Orbitalen, einem s- und einem p-Orbital oder von zwei sp^3 -Hybrid-AO sind *rotationssymmetrisch* bezüglich der Kern-Kern-Bindungsachse und werden **σ -Molekülorbitale (σ -MO) [σ -Bindungen]** genannt. Auch die Überlappung zweier sp^2 - oder zweier sp-Hybrid-AO sowie die Durchdringung von sp^3 - mit sp^2 -, mit sp- und von sp^2 - mit sp-Hybridatomorbitalen führen zu einer σ -Bindung [vgl. MC-Frage Nr. 18].

Aus je zwei p_y - oder zwei p_z -Orbitalen gebildete MO besitzen eine *Knotenfläche* und es existieren zwei Bindungsbereiche ober- und unterhalb dieser Knotenfläche. Man nennt solche MO **π -Molekülorbitale (π -MO) [π -Bindungen]** [vgl. MC-Frage Nr. 18].

In der 2. Periode werden sie durch p-Orbitale [**p_π - p_π -Bindungen**] vermittelt. „Doppelbindungen“ von Atomen der Elemente der 3. Periode resultieren aus der Überla-



o Abb. 3.14 Zustandekommen von π -Bindungen durch Orbitalüberlappung (Knotenfläche in der Ebene der x-Achse)

gerung von einem p- mit einem d-Orbital [**p_π-d_π-Bindungen**] oder aus der Überlappung zweier d-Atomorbitale [**d_π-d_π-Bindungen**].

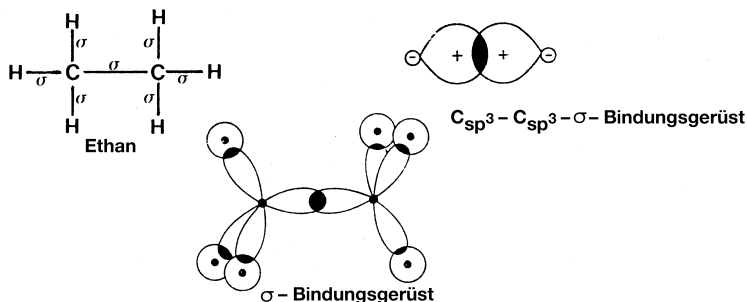
3.1.2 Einfachbindungen

Die Bindungsverhältnisse in **Alkanen** können mit der Annahme einer **sp³-Hybridisierung** des Kohlenstoffs erklärt werden. Wie **Abb. 3.15** am Beispiel des **Ethans** [H₃C-CH₃] zeigt, überlappen jeweils drei sp³-Hybrid-AO des Kohlenstoffs mit den 1s-Orbitalen von sechs H-Atomen unter Bildung der C-H-σ-Bindungen. Die verbleibenden zwei sp³-Orbitale der beiden C-Atome durchdringen sich gegenseitig unter Ausbildung der C-C-σ-Bindung [vgl. **MC-Fragen Nr. 1, 8**].

In analoger Weise kann auch eine C-O- oder C-N-Einfachbindung, wie sie z. B. in **aliphatischen Aminen, Ethern** oder **Alkoholen** auftritt, durch die lineare Kombination eines C-sp³-Hybrid-AO mit einem sp³-AO eines N- oder O-Atoms beschrieben werden (siehe ►Kap. 3.1.6).

Eine charakteristische Eigenschaft solcher Einfachbindungen ist die *freie Drehbarkeit* um die Kern-Kern-Bindungsachse, da sich der Überlappingsgrad und damit die Bindungsstärke nicht ändert, wenn man z. B. die beiden Molekülhälften des Ethans um die C-C-Achse gegeneinander verdreht. Molekülstrukturen, die sich nur durch Rotation um eine oder mehrere Einfachbindungen voneinander unterscheiden, werden **Konformationen** genannt. Sie werden für Alkane und Cycloalkane noch explizit in den ►Kap. 3.3.5 und ►Kap. 3.3.6 vorgestellt.

Theoretisch sollten – je nach der relativen Stellung der H-Atome des einen Kohlenstoffatoms zu denen des anderen – eine Vielzahl von *rotationsisomeren Formen* des Ethans möglich sein. Die völlige freie Drehbarkeit um die C-C-Achse des **Ethans** wird jedoch durch die gegenseitige Beeinflussung der Wasserstoffatome eingeschränkt und führt zu Konformationen mit unterschiedlichen Energieinhalten. Die Energie der *ekliptischen Struktur* im Ethan, in der sich, wie **Abb. 3.16** ausweist, die H-Atome genau gegenüberstehen, ist um 12,6 kJ mol⁻¹ höher als die Energie der stabileren *gestaffelten Konformation*, in der die Wasserstoffatome auf Lücke angeordnet sind. Bei einer Drehung um 60° geht die gestaffelte in die ekliptische Form über. Die Energiebarriere dieser Rotation ist jedoch so gering, dass sich beide Konformationen bei Raumtemperatur rasch ineinander umwandeln können und beide Formen *nicht* als stoffliche Individuen isolierbar sind [vgl. **MC-Frage Nr. 1325**].



• **Abb. 3.15** Orbitalmodell des Ethanmoleküls

3.2 Chemische Reaktionstypen

3.2.1 Syntheseplanung organischer Stoffe

Die Synthese von Substanzen ist eine zentrale Aufgabe der Chemie. Sie erfordert vom Experimentator profunde Kenntnisse über die zur Verfügung stehenden Reaktionen, deren mechanistischen Ablauf und deren stereochemischen Verlauf. Jede Synthese bedarf der Planung. Ziel der Planung sollte sein, das zu synthetisierende Molekül in möglichst ökologischer und ökonomischer Weise herzustellen. Wichtige Aspekte bei der Auswahl eines Verfahrens sind auch die Verfügbarkeit entsprechender Startmaterialien sowie der zu erzielende Reinheitsgrad bzw. die zur Verfügung stehenden Reinigungsmethoden.

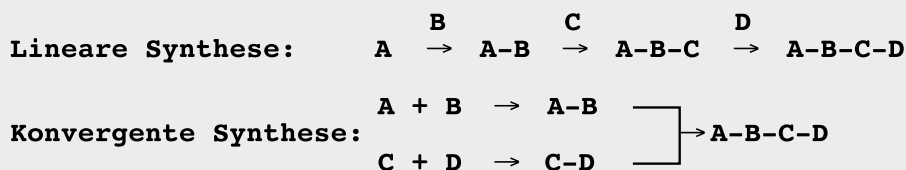
Im Allgemeinen verlaufen Synthesen organischer Stoffe *mehrstufig*, wobei sich die einzelnen Schritte einer Reaktionsfolge grob klassifizieren lassen in:

- Reaktionen, die zum **Aufbau des Molekülskeletts** dienen, meistens dem Knüpfen von C,C-Bindungen, und
- Reaktionen, mit denen **funktionelle Gruppen** in das Molekülgerüst eingeführt oder umgewandelt werden. Gegebenenfalls müssen parallel dazu andere funktionelle Gruppen durch Einführung von **Schutzgruppen reversibel** blockiert werden.

Die *prozentuale Gesamtausbeute* mehrstufiger Reaktionen ist gleich dem Produkt der Stufenausbeuten multipliziert mit 100. Verlaufen zum Beispiel die beiden ersten Schritte und der letzte Schritt einer vierstufigen Synthese jeweils mit 80% Ausbeute und der dritte aber nur mit 10%, so beträgt die Gesamtausbeute 5,1% ($0,8 \cdot 0,8 \cdot 0,1 \cdot 0,8 \cdot 100$) [vgl. **MC-Frage Nr. 70**].

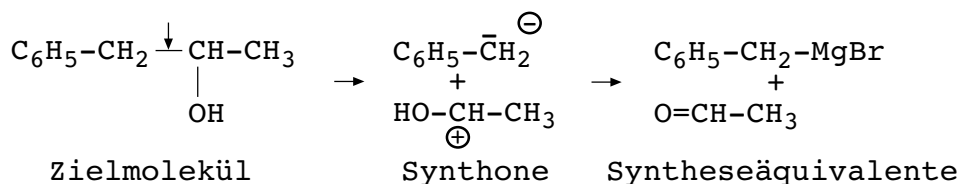
Die Gesamtausbeute einer mehrstufigen Reaktionsfolge kann aber deutlich gesteigert werden, wenn anstelle einer „*linearen Synthese*“, bei der die einzelnen Reaktionsschritte aufeinanderfolgen, eine „*konvergente Synthese*“ zur Herstellung des Zielmoleküls angewendet wird.

Bei einer linearen Synthesestrategie erfolgt ein schrittweiser Aufbau eines komplexen Moleküls, bei einer konvergenten Synthese werden zunächst einzelne Fragmente des Moleküls hergestellt, die anschließend zum Zielmolekül zusammengesetzt werden.



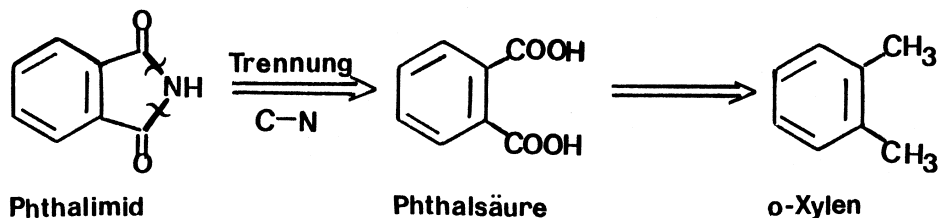
Zur rationellen Syntheseplanung eines komplizierteren Zielmoleküls benutzt man oft das Konzept der sog. **Retrosynthese**. Dazu wird das zu synthetisierende Molekül durch geeignete *Bindungszерlegung* schrittweise und *rückwärts* in Zwischenprodukte gespalten, die ihrerseits aus einfachen und gegebenenfalls käuflichen Ausgangsverbindungen bequem darstellbar sind. Die einzelnen Schritte der Retrosynthese werden durch *offene Pfeile* (Doppelpfeil) $[\rightarrow]$ gekennzeichnet, die zu *trennenden Bindungen* („strategische Bindungen“) sind „fett“ markiert [vgl. **MC-Frage Nr. 69**].

Der erste Schritt der Retrosynthese ist also die zuletzt durchzuführende Reaktion; am Ende des letzten Schrittes steht das Startmaterial. Durch rückwärts gerichtetes, gedankliches Entknüpfen der Bindungen, das in der Regel *heterolytisch* erfolgt, zerlegt man das Zielmolekül in sog. **Synthone** („reaktive Fragmente“). Die Reagenzien, die dann im Sinne von Synthonen miteinander reagieren, werden als **Syntheseäquivalente** bezeichnet. Das Konzept der Retrosynthese soll am Beispiel der einstufigen Synthese von **1-Phenyl-propan-2-ol** näher erläutert werden.



Der sekundäre Alkohol ist somit durch eine Grignard-Reaktion von Acetaldehyd mit Benzylmagnesiumbromid leicht zugänglich.

Als Beispiel einer zweistufigen Synthese sei die Darstellung von **Phthalimid** aus *o*-Xylen genannt, bei der neben dem Entknüpfen der C-N-Bindungen die Umwandlung einer funktionellen Gruppe, hier der Oxidation der Methylgruppe zur Carboxylfunktion, eine wichtige Rolle spielt.



Eine rationelle Synthesepaltung organischer Moleküle umfasst im Allgemeinen

- Syntheseschritte zum Aufbau und zur Veränderung des *Kohlenstoffgerüsts*,
- Syntheseschritte zur Einführung und Umwandlung *funktioneller Gruppen*.

Bei der *Retrosynthese* geht man vom Zielmolekül aus und baut dieses gedanklich aus einer Folge reversibler Reaktionsschritte in umgekehrter Syntheserichtung auf; am Ende des letzten Schrittes steht dann erst das Startmaterial.

Bei der *Synthese chiraler Moleküle* (siehe ►Kap. 3.3.2) kommt den sog. **Chirons** („chirale Synthone“) besondere Bedeutung zu. Solche Chirons sind in der Regel abgeleitet von Verbindungen des „*chiral pool*“, zu denen einfache Hydroxycarbonsäuren [S-Milchsäure, S-Äpfelsäure, R,R-Weinsäure], native α -Aminosäuren und viele Monosaccharide [D-Ribose, D-Glucose, D-Mannose] zählen.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass bei der Retrosynthese in zunehmendem Maße Computer-gestützte Programme zur Anwendung kommen.

3.2.2 Methoden zur Untersuchung von Reaktionsabläufen

Chemische Reaktionen sind Vorgänge, bei denen Stoffe auf einem geeigneten Reaktionsweg mit einer definierten Geschwindigkeit in neue Substanzen umgewandelt werden. Diese *Stoffumwandlungen* sind in der Regel mit *Energieänderungen (Enthalpieänderungen)* verbunden und erreichen mit der Einstellung des chemischen Gleichgewichts ihren Endzustand.

Zum tieferen Verständnis des Ablaufs chemischer Vorgänge sind deshalb Kenntnisse über

- die thermodynamischen Voraussetzungen stofflicher Umwandlungsprozesse,
- das chemische Gleichgewicht und seine Beeinflussung sowie über die
- Kinetik chemischer Reaktionen

unerlässlich. Diese Themenbereiche werden in Ehlers, **Chemie I**, ►Kap. 1.9, ►Kap. 1.10, ►Kap. 1.13, ausführlich vorgestellt.

Neben thermodynamischen Messungen kommen für die Untersuchung des *Ablaufs chemischer Reaktionen* vor allem spektroskopische Methoden in Betracht, wie z. B. die Kernresonanz oder Elektronenspinresonanz bzw. die Lichtabsorption organischer Moleküle im UV-VIS-IR-Bereich. Diese Methoden sind Gegenstand des ►Kap. 11 in Ehlers, **Analytik II**. Im vorliegenden Abschnitt sollen deshalb nur die mechanistischen Aspekte organisch-chemischer Reaktionen detaillierter behandelt werden [vgl. **MC-Frage Nr. 68**].

Unter einem **Reaktionsmechanismus** versteht man die Gesamtheit aller Elementarprozesse, die während der Umwandlung der Reaktanden in die Produkte stattfinden.

Ziel mechanistischer Untersuchungen ist, die *Zwischenzustände* zu beschreiben, die beim Übergang der Edukte in Produkte durchlaufen werden. Hierbei muss man sich darauf beschränken, nicht alle *Zwischenzustände* eines reagierenden Systems, sondern lediglich einige ausgezeichnete Punkte des Reaktionsablaufs (*Übergangszu-*

stände, Zwischenprodukte) charakterisieren zu können. Untersuchungen zum Mechanismus chemischer Reaktionen laufen dann darauf hinaus, die elektronischen und räumlichen Strukturen der Reaktionspartner in diesen Zuständen zu bestimmen oder zu beschreiben.

Der Reaktionsmechanismus ist eine aufeinanderfolgende Darstellung der Übergangszustände und Zwischenprodukte einer chemischen Reaktion.

Als *Zwischenprodukte* bezeichnet man alle Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen, Radikale), die während der Reaktion aus den Reaktanden in nachweisbaren Mengen entstehen, und die sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen in die Produkte umwandeln. Die meisten organisch-chemischen Reaktionen verlaufen über mehrere Zwischenstufen. Solche **Mehrstufrreaktionen** bestehen deshalb aus einer Folge von Elementarreaktionen. Die Zahl der an einem *Elementarprozess* beteiligten Reaktionspartner bezeichnet man als seine **Molekularität**.

Einige Reaktionen (S_N2 -Reaktionen, gewisse Additionen und Umlagerungen) laufen ohne Bildung von Zwischenprodukten ab und bestehen somit nur aus einem einzigen Elementarschritt.

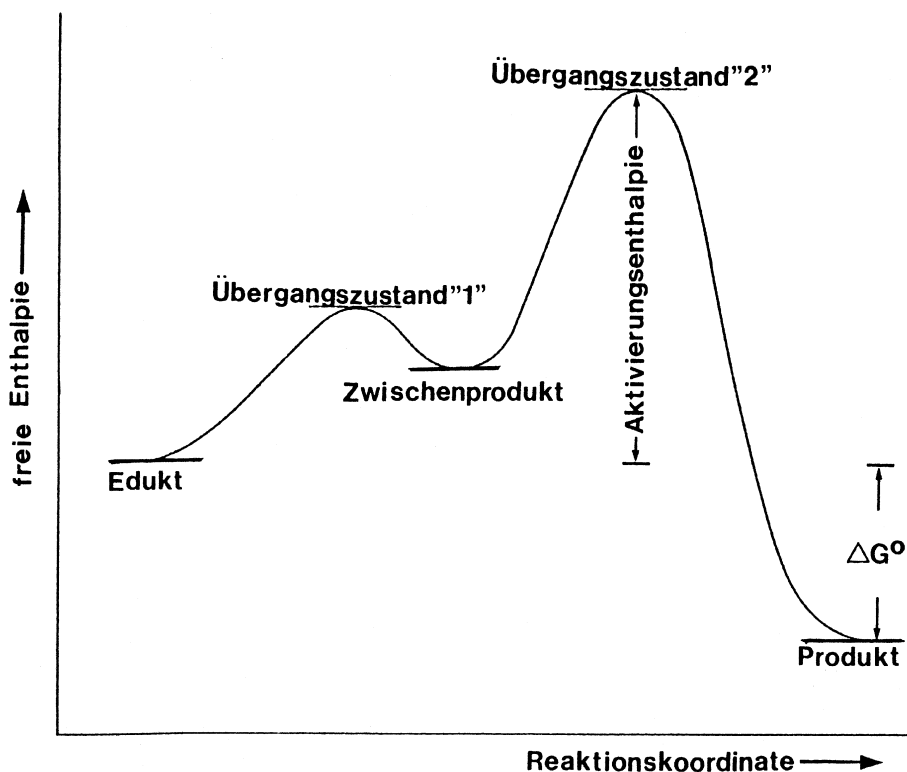
Chemische Reaktionen besitzen im Allgemeinen eine *Energiebarriere*, die auf dem Weg der Reaktanden zu den Produkten überwunden werden muss. Alle während des Umwandlungsprozesses durchlaufenen Atomanordnungen haben eine bestimmte Energie. Die Energiedifferenz zwischen den Reaktanden und der Anordnung mit dem maximalen Energieinhalt ist die *Aktivierungsenergie (-enthalpie)* der betreffenden Reaktion. Die zu dieser maximalen Energie gehörende Struktur wird *Übergangszustand* genannt.

Das Fortschreiten einer Reaktion kann anschaulich in Form sog. **Reaktionsdiagramme** dargestellt werden, wie dies in Abb. 3.39 für eine zweistufige, exergonische Reaktion zeigt. In diesen Diagrammen ist die *Energie (Enthalpie)* der jeweils durchlaufenen Strukturen gegen die *Reaktionskoordinate* aufgetragen. Im Allgemeinen verzichtet man auf eine Spezifizierung dieser Koordinate, da gewöhnlich die qualitative Betrachtung ausreicht.

Aus den Reaktionsdiagrammen lassen sich zwei wichtige Parameter entnehmen. Zum einen die Größe der *freien Standardenthalpie* (ΔG°), die ein Maß für die *Triebkraft* einer Reaktion ist, und die die *Lage des Gleichgewichts* bestimmt. Zum anderen die *Aktivierungsenthalpie* (ΔH^\ddagger) bzw. *Aktivierungsenergie* (E_a), welche die *Geschwindigkeit* bestimmt, mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Der Schritt, der den Übergangszustand mit der höchsten Aktivierungsenergie umfasst, wird als **geschwindigkeitsbestimmender Schritt** bezeichnet.

Zur *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, d. h. für die Untersuchung der Übergangszustände und Zwischenprodukte chemischer Reaktionen sind folgende Methoden und Verfahren geeignet [vgl. **MC-Frage Nr. 67**]:

- Identifizierung und quantitative Bestimmung der Produkte,
- Isolierung, Abfangen und Nachweis von Zwischenprodukten mithilfe chemischer und physikalischer Methoden,



o Abb.3.39 Energieprofil einer zweistufigen, exergonischen Reaktion

- Isotopenmarkierungen,
- kinetische Messungen,
- Analyse der Produktstereochemie sowie
- Kreuzexperimente.

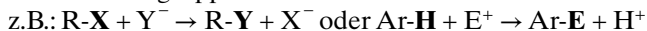
3.2.3 Klassifizierung organisch chemischer Reaktionen

Reaktionen der organischen Chemie lassen sich nach verschiedenen Kriterien unterteilen:

3.2.3.1 Klassifizierung nach dem Reaktionsweg

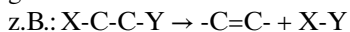
1. Substitutionen (Symbol: S),

bei denen ein Atom oder eine Atomgruppe durch ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe ersetzt wird.



2. Eliminierungen (Symbol: E),

bei denen unter Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen Mehrfachbindungen gebildet werden.



3. Additionen (Symbol: A),

bei denen Atome oder Atomgruppen an Mehrfachbindungen angelagert werden.

z.B.: $\text{-C=C-} + \text{X-Y} \rightarrow \text{X-C-C-Y}$ oder $\text{C=O} + \text{X-Y} \rightarrow \text{X-C-O-Y}$

Auf allen drei genannten Reaktionswegen können **Umlagerungen** erfolgen. Einen weiteren Reaktionstyp bilden heterolytische **Fragmentierungen**.

3.2.3.2 Klassifizierung nach Art der Bindungsbildung

1. Radikalische Reaktionen (Symbol: R)

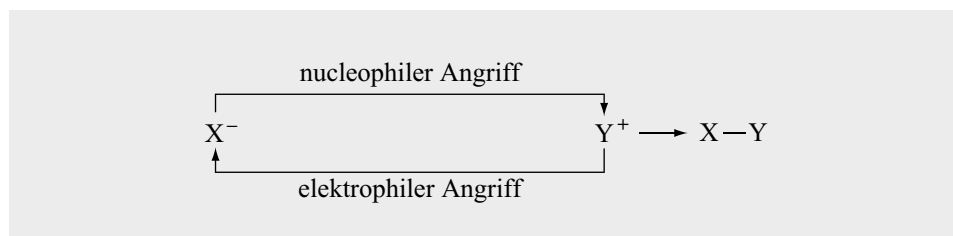
Im Verlauf solcher Reaktionen werden Bindungen *homolytisch* gespalten. Es treten Radikale als Zwischenprodukte auf.

2. Ionische Reaktionen

Hierbei werden Bindungen *heterolytisch* gespalten. Man unterteilt die ionischen Reaktionen in:

- nucleophile (kernsuchende) Reaktionen (Symbol: N)
- elektrophile (elektronensuchende) Reaktionen (Symbol: E).

Die Feststellung, eine Reaktion sei nucleophil oder elektrophil, bezieht sich vereinbarungsgemäß auf das Reagenz. Als *Reagenz* bezeichnet man im Allgemeinen den weniger kompliziert gebauten Reaktionspartner, als *Substrat* den strukturell komplizierteren Reaktanden. Man sollte sich aber stets bewusst sein, dass nucleophile und elektrophile Reaktionen – ähnlich wie Oxidationen und Reduktionen – stets miteinander verknüpft sind.



Zu den *nucleophilen Reagenzien* zählen:

- Anionen,
- Verbindungen mit freiem Elektronenpaar,
- Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen,
- Aromaten.

Nucleophile Stoffe sind stets auch *Lewis-Basen*. Da sie einem Substrat Elektronen zuführen, stellen sie gleichzeitig auch *Reduktionsmittel* dar.

Zu den *elektrophilen Reagenzien* zählen:

- Kationen,
- Substanzen mit unvollständigen Elektronenschalen wie z. B. Carbene,
- Alkine,
- Halogene,
- Carbonylverbindungen.

Elektrophile Reagenzien sind somit *Lewis-Säuren*. Sie können auch als *Oxidationsmittel* aufgefasst werden, da sie einem Substrat Elektronen entziehen.

Die Abkürzungen R, N oder E werden den Reaktionssymbolen (S, E, A) als Indices hinzugefügt. Darüber hinaus kann man anzeigen, an welchem Substrat die Reaktion durchgeführt wird. So steht S_EAr für eine elektrophile Substitutionsreaktion an einem aromatischen Ringsystem.

3.2.3.3 Klassifizierung nach der Reaktionsmolekularität

Je nach der Zahl der Reaktanden, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion beteiligt sind, unterscheidet man zwischen:

- **monomolekularen (Symbol 1),**
- **bimolekularen (Symbol 2) und**
- **höhermolekularen Reaktionen.**

Die genannten Charakterisierungsmöglichkeiten chemischer Reaktionen werden oft miteinander verknüpft. Man spricht z. B. von einer bimolekularen nucleophilen Substitution und kennzeichnet diese Reaktion mit dem Symbol S_N2 .

Substitutionen

3.2.4 Radikalische Substitution

3.2.4.1 Bildung und Nachweis von Radikalen

Die für die *Homolyse* einer Bindung unter Bildung von Radikalen erforderliche *Dissoziationsenergie* kann einem Molekül auf unterschiedliche Weise zugeführt werden. Es gilt die Regel, dass die zur Trennung einer Bindung notwendige Dissoziationsenergie umso niedriger ist, je stabiler die entstehenden Radikale sind. Neben elektrisch neutralen Radikalen kennt man auch *Radikalanionen* und *Radikalkationen*. Als wichtigste Methoden zur homolytischen Bindungsspaltung sind zu nennen [vgl. **MC-Fragen Nr. 52, 54, 71, 77**]:

- *Spaltung durch thermische Energie (Thermolyse)*
Im Allgemeinen liegen die Dissoziationsenergien von **Peroxiden** (R-O-O-R) und aliphatischen **Azoverbindungen** (R-N=N-R) unter 195 kJ mol^{-1} , sodass in inerten Lösungsmitteln oder in der Gasphase Temperaturen zwischen $70\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ ausreichen, aus diesen Verbindungen Radikale zu erzeugen. Diese Substanzen sind deshalb als *Initiatoren* für radikalisch verlaufende Prozesse geeignet (siehe ►Kap. 3.1.7.3). Oberhalb $600 \text{ }^\circ\text{C}$ laufen die meisten organisch-chemischen Reaktionen (*Pyrolysen, Crackprozesse*) radikalisch ab [vgl. **MC-Frage Nr. 1726**].
- *Spaltung durch Belichtung (Photolyse)*
Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens ist, dass das betreffende Molekül elektromagnetische Strahlung des UV-VIS-Bereichs absorbiert und die eingestrahlte Lichtenergie mindestens so groß ist wie die Dissoziationsenergie der zu spaltenden Bindung.
- Homolyse einer Kovalenzbindung durch energiereiche Strahlen (*Radiolyse*) bzw. durch Zufuhr mechanischer Energie sowie die Bindungsspaltung als Folge von *Redoxprozessen* sind weitere Methoden zur Erzeugung von Radikalen.

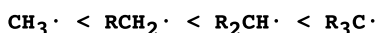
Die derzeit beste Methode zum *Nachweis von Radikalen* ist die *Elektronenspinresonanz-Spektroskopie*. Sie beruht darauf, dass vom *Spin* des ungepaarten Elektrons ein magnetisches Moment erzeugt wird, das sich parallel oder antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld ausrichten kann. Beide Spinrichtungen besitzen eine unterschiedliche Energie, und Übergänge von der einen Spinrichtung in die andere haben eine charakteristische Absorption im Mikrowellenlängenbereich zur Folge.

Darüber hinaus sind Radikale durch Umsetzung mit „Radikalfängern“ nachweisbar, wenn dies kolorimetrisch verfolgt werden kann.

3.2.4.2 Stabilität von Radikalen

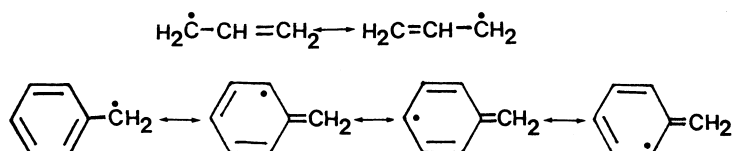
Die Beständigkeit von Radikalen hängt vor allem davon ab, inwieweit das ungepaarte Elektron durch die Struktur des Moleküls stabilisiert werden kann.

Daher wächst die Stabilität und somit die Bildungstendenz von **Alkylradikalen** in der Reihe primär < sekundär < tertiär,

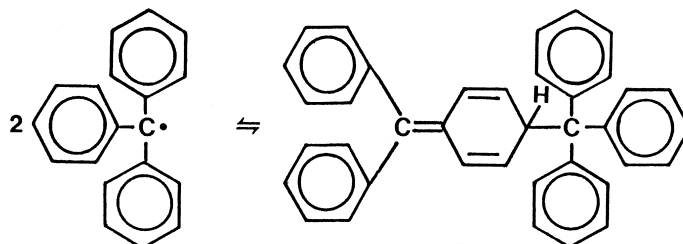


weil das ungepaarte Elektron durch *Hyperkonjugation* umso stärker stabilisiert wird, je höher der Substitutionsgrad des Radikal-C-Atoms ist [siehe ►Kap. 3.1.10.8 und **MC-Fragen Nr. 57, 77**].

Die *Delokalisierung* des ungepaarten Elektrons ist auch Ursache für die im Vergleich zu Alkylradikalen leichte Bildung und erhöhte Stabilität von **Allyl-** und **Benzylradikalen** [vgl. **MC-Frage Nr. 78**].



Für das **Triphenylmethyl-Radikal (Trityl-Radikal)** lassen sich sogar 10 verschiedene mesomere Grenzstrukturen formulieren. Das Molekül ist daher – trotz der nicht planaren Anordnung der Phenylreste – durch die Delokalisierung des einzelnen Elektrons so sehr stabilisiert, dass es in Lösung – im Gleichgewicht mit der dimeren Form – beständig ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 53, 55, 56, 65**].



Trityl-Radikal

3.2.4.3 Reaktionen von Radikalen

Die Reaktionen von Radikalen wurden in Grundzügen bereits im ►Kap. 3.1.11.2 vorgestellt. Sie lassen sich einteilen in:

* *Reaktionen unter Verlust der Radikaleigenschaft*

- Rekombination
- Disproportionierung

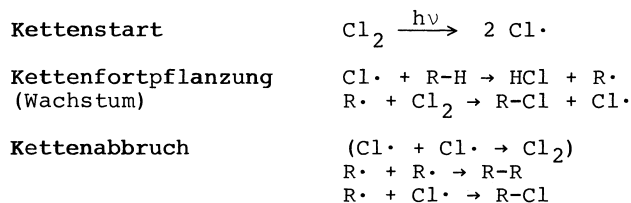
* *Reaktionen unter Übertragung der Radikaleigenschaft*

- Umlagerungen (Isomerisierungen)
- Additionen an Mehrfachbindungen (siehe ►Kap. 3.2.13)
- Substitutionen, insbesondere solche, bei denen C-H-Bindungen gespalten werden.

● Radikal-Kettenreaktionen

Die Übertragung der Radikaleigenschaft auf andere Moleküle kann sich in bestimmten Zyklen wiederholen, sodass die Gesamtreaktion kettenartig bis zu einem Kettenabbruch verläuft. Die Zahl der Reaktionszyklen pro Startradikal bezeichnet man als *Kettenlänge*. Bei photochemischer Initiierung entspricht die Zahl der durch ein Lichtquant ausgelösten Zyklen der *Quantenausbeute*.

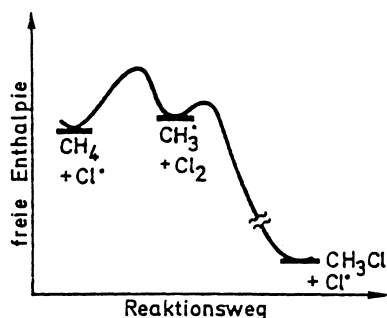
Die prinzipiellen Teilschritte einer Kettenreaktion werden am Beispiel der *radikalischen Chlorierung von Alkanen* [RH] diskutiert [vgl. **MC-Fragen Nr. 72, 73, 75, 77**]:



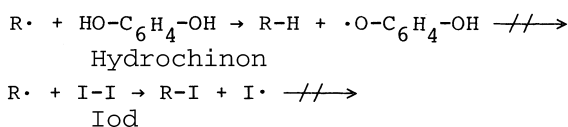
In der *Startreaktion* werden die reaktionsfähigen Kettenträger gebildet. Im Prinzip braucht nur ein Chlormolekül homolysiert zu werden. Im Allgemeinen startet man eine Kettenreaktion jedoch durch Zusatz eines Radikalbildners (*Initiator*). Ist eine Kettenreaktion stark exotherm, so vermag die freiwerdende Energie u.U. weitere Radikale zu bilden, sodass die Gesamtreaktion rasch, z.T. *explosionsartig* verläuft.

Ein *Kettenabbruch* durch Rekombination erfolgt immer dann, wenn zufällig zwei Radikale zusammenstoßen und die dabei übertragene Schwingungsenergie niedriger ist als die Bindungsenergie der neu geknüpften Bindung. Aus diesem Grund führt der Zusammenstoß zweier Chloratome nicht zum Kettenabbruch. Der Kettenabbruch kann auch durch Reaktion mit Lösungsmittelmolekülen oder Radikalfängern (*Inhibitoren*) erfolgen. Radikalrekombinationen verlaufen oft ohne Aktivierungsenergie [vgl. **MC-Frage Nr. 74**].

Inhibitoren sind entweder selbst Radikale (NO, O₂), die mit Kettenträgern rekombinieren, oder Substanzen (**Iod, Hydrochinon, Chinone**), die die Radikaleigenschaft übernehmen und dabei Radikale bilden, die zu energiearm sind, um Ketten fortzupflanzen [vgl. **MC-Fragen Nr. 272, 1726**].



○ Abb.3.40 Reaktionsprofil der Methanchlorierung



Inhibitoren werden häufig als *Stabilisatoren* von ungesättigten Verbindungen eingesetzt, die zur Polymerisation neigen.

○ Abb. 3.40 zeigt am Beispiel der *Chlorierung von Methan* das Reaktionsdiagramm einer Radikal-Kettenreaktion. Die Chlorierung höherer Alkane verläuft analog [vgl. **MC-Frage Nr. 76**].

● Reaktivität und Selektivität von Radikalen

Ein Radikal ist zu einer Substitutionsreaktion nur dann befähigt, wenn die Umsetzung unter Energiefreisetzung (*exotherm*) verläuft. Bei einer Kettenreaktion können jedoch einzelne Schritte des Zyklus durchaus endotherm sein, sofern nur die Summe aller *Reaktionswärmen* (ΔH) *negativ* (exotherm) ist.

Die *Reaktionsenthalpien* in **Tab. 3.7** belegen, dass Fluorierungen leicht und stark exotherm verlaufen; Bromierungen im Allgemeinen langsamer sind als Chlorierungen, während sich direkte radikalische Iodierungen *nicht* durchführen lassen, weil der erste Schritt der Kette zu stark endotherm ist. Iod fungiert deshalb als Inhibitor, da es zwar die Radikaleigenschaft übernimmt, diese jedoch nicht auf ein Substrat übertragen kann [vgl. **MC-Fragen Nr. 697, 698**].

□ **Tab.3.7 Reaktionsenthalpien radikalischer Halogenierungen (in kJ mol^{-1})**

	F	Cl	Br	I
Start: $\text{X}_2 \rightarrow 2 \text{X}\cdot$	+159,0	+239,4	+190,0	+148,6
Kette: $\text{X}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{HX} + \text{R}\cdot$	-138,1	-4,2	+62,8	+129,8
$\text{R}\cdot + \text{X}_2 \rightarrow \text{RX} + \text{X}\cdot$	-251,0	-96,2	-87,9	-71,1
Reaktionsenthalpie (ΔH)	-389,1	-100,4	-25,1	+58,7

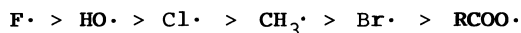
Die Reaktionsfähigkeit eines Radikals gegenüber einem Substrat ist umso größer, je höher der Energiegewinn bei der Bildung der neu zu knüpfenden Bindung (hier der Halogenwasserstoffsäure) ist.

Betrachtet man andererseits die Reaktionen eines gegebenen Radikals mit verschiedenen *C-H-Bindungen*, so zeigt sich, dass die Leichtigkeit, mit der solche Bindungen angegriffen werden, von der *Dissoziationsenergie* der betreffenden Bindung abhängt. Die Reaktion verläuft umso exothermer, je niedriger die Dissoziationsenergie einer C-H-Bindung ist.

Tertiäre C-H-Bindungen reagieren leichter als sekundäre und diese wiederum leichter als primäre. Besonders leicht werden Allyl- und Benzyl-C-H-Bindungen angegriffen.

Bei der *Chlorierung von Propan* [$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$] bildet sich bei ca. 300 °C ein Gemisch aus 48 % **1-Chlorpropan** ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$) und 52 % **2-Chlorpropan** [$\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$], obwohl im Propan 6 Methyl-H-Atome (CH_3 -) und nur 2 Methylen-H-Atome ($-\text{CH}_2-$) vorhanden sind. Dies ist eine Folge der höheren Stabilität von sekundären Alkyldradikalen im Vergleich zu primären Alkyldradikalen. Bei höheren Temperaturen von etwa 600 °C ist diese Selektivität deutlich verringert und es entsteht ein Produktgemisch von 1-Chlorpropan zu 2-Chlorpropan im statistischen Verhältnis von 3:1 (6:2).

Neben der Struktur des Substrats spielt auch die *Reaktivität* des Radikals eine wichtige Rolle. Als *relative Reaktivität* definiert man die Geschwindigkeit, mit der eine bestimmte Bindung einer Standardsubstanz angegriffen wird. Im Allgemeinen findet man folgende Reihe abnehmender Reaktivität:



Je reaktiver das betreffende Radikal ist, desto weniger selektiv geschieht der Angriff an einem Substrat. Die Selektivität nimmt in der Regel mit steigender Temperatur ab. Im Allgemeinen verlaufen jedoch alle radikalischen Reaktionen wenig selektiv und führen zu Produktgemischen.

● Radikalische Halogenierung

Der Ersatz des Wasserstoffs in C-H-Bindungen durch Halogen ist die wichtigste radikalische Substitutionsreaktion.

Die direkte *Fluorierung* von Alkanen ist schwer durchführbar. Sie erfolgt häufig so stark exotherm, dass neben der Substitution auch eine Fragmentierung des Moleküls (*Crackung*) beobachtet wird. Zur Herstellung definierter *Fluoralkane* ist man daher auf andere Methoden angewiesen (siehe hierzu ► Kap. 3.7.2.1).

3.3 Stereochemie

3.3.1 Ausgewählte Begriffe der Stereochemie

Für das Verständnis der molekularen Struktur organischer Stoffe sind neben der *Summenformel* (elementare Zusammensetzung) vor allem folgende Begriffe von grundlegender Bedeutung [vgl. **MC-Frage Nr. 343**]:

Konstitution: Die Konstitution gibt die Art und Reihenfolge der Bindungen (*Bindungssequenz*) und die gegenseitige Verknüpfung der Atome in einem Molekül an. Das Molekül kann im Allgemeinen durch eine *Lewis-Formel* (*Valenzstrichformel*) dargestellt werden, wobei jeder Bindungsstrich ein Elektronenpaar symbolisiert [vgl. **MC-Frage Nr. 344**].

Konfiguration: Die Konfiguration gibt die *räumliche, dreidimensionale Anordnung der Atome* wieder, *ohne* Berücksichtigung der verschiedenen Strukturen, die man durch Rotation um Einfachbindungen (σ -Bindungen) erhält. Man unterscheidet zwischen der *absoluten* und der *relativen Konfiguration* eines Moleküls.

Konformation: Die Konformation beinhaltet die genaue *räumliche Struktur eines Moleküls*. Als Konformationen bezeichnet man Atomanordnungen, die ausschließlich durch *Drehung* (*Rotation*) um Einfachbindungen ineinander übergehen können. Ein Molekül von definierter Konfiguration kann in vielen Konformationen auftreten [vgl. **MC-Frage Nr. 350**].

Für die molekulare Beschreibung organischer Stoffe nimmt der Informationsgehalt in folgender Reihe zu: Summenformel < Konstitution < Konfiguration < Konformation.

Isomerie: Substanzen, die trotz gleicher Molekularformel (Summenformel) unterschiedliche Eigenschaften besitzen, nennt man *isomer*. Man unterteilt isomere Substanzen in:

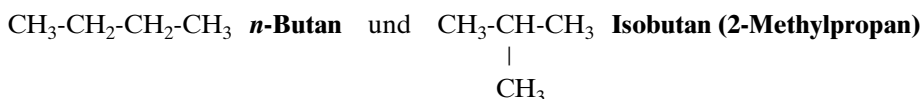
- *Strukturisomere*,
- *Stereoisomere*.

Verbindungen mit gleicher Strukturformel, die jedoch verschiedene Isotope enthalten, bezeichnet man als *Isotopomere* [vgl. **MC-Frage Nr. 352**].

3.3.1.1 Strukturisomerie (Konstitutionsisomerie)

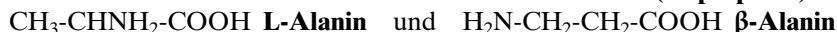
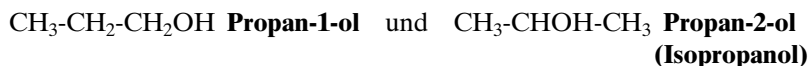
Beruhet die Isomerie auf der unterschiedlichen Verknüpfung der Atome im Molekül, so spricht man von *Strukturisomerie*. Bei diesem einfachen Isomerietyp lassen sich weitere Unterteilungen vornehmen.

- **Gerüstisomerie:** Hier unterscheiden sich die einzelnen Isomere im Aufbau des Kohlenstoff-Gerüsts. Zum Beispiel kann ein Alkan der Summenformel C₄H₁₀ folgende Konstitution besitzen:



Auch offenkettige und cyclische Verbindungen können als Konstitutionsisomere auftreten. So haben *Allen* [H₂C=C=CH₂], *Propin* [H₃C-C≡CH] und *Cyclopropan* mit C₃H₄ die gleiche Summenformel [vgl. **MC-Frage Nr. 345**].

- **Stellungsisomerie**, bei der funktionelle Gruppen unterschiedliche Positionen einnehmen [vgl. **MC-Fragen Nr. 346, 348, 496, 786**].

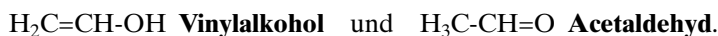


Hierzu zählen auch die verschiedenen Substitutionsmuster (*ortho*, *meta*, *para*) *aromatischer Verbindungen* wie z. B. *o*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenol oder Dihydroxybenzen-Derivate wie Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon. Auch *stellungsisomere, disubstituierte Cycloalkane* wie 1,2- und 1,3-Dichlorcyclohexan können hier beispielhaft genannt werden [siehe auch ►Kap. 3.3.12 und **MC-Fragen Nr. 440, 812**].

- **Funktionelle Isomerie:** Bei Substanzen, die außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch andere Elemente enthalten, können Strukturisomere auch dadurch formuliert werden, dass sie verschiedene *funktionelle Gruppen* besitzen und somit unterschiedlichen Stoffklassen angehören.



Konstitutionsisomere, die miteinander in einem dynamischen Gleichgewicht stehen, bezeichnet man als *Tautomere*. Ein Beispiel für diese Konstitutionsisomerie ist das Substanzpaar *Acetaldehyd* und *Vinylalkohol* [siehe auch ►Kap. 3.2.15.5 und **MC-Fragen Nr. 34, 218, 349**].



3.3.1.2 Stereoisomerie

Stereoisomere Moleküle besitzen die gleiche Konstitution, d. h. die gleiche Sequenz kovalenter Bindungen. Sie unterscheiden sich aber in der räumlichen Lage ihrer Atome. Man unterteilt sie in:

- *Konformationsisomere (Konformere)*,
- *Konfigurationsisomere*.

Generell muss zur *gegenseitigen Umwandlung von Stereoisomeren* eine bestimmte *Energiebarriere* überwunden werden. Ist diese Energie gering, so ist die gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit von Stereoisomeren groß. Die verschiedenen Isomeren lassen sich dann *nicht* als Reinsubstanzen (stoffliche Individuen) isolieren. Man erhält Isomerengemische.

Konformationsisomerie: Sind Isomere durch *Rotation um eine Einfachbindung* ineinander umwandelbar, so ist die *Energiebarriere* zwischen den isomeren Strukturen meistens *gering*. Die gegenseitige Umwandlung erfolgt leicht und spontan. Eine Ausnahme bilden die sog. **Atropisomere** (siehe ►Kap. 3.3.8.3).

Konformationen, die einem Energieminimum entsprechen, werden **Konformere** genannt. Hierzu zählen u. a. die gestaffelten *Konformationen* des *Ethans* und *n-Butans*, die *gauche-Konformationen* des *n-Butans* sowie die *Sessel-* und *Twist-Formen* des *Cyclohexans* (siehe ►Kap. 3.3.5.1 und ►Kap. 3.3.6.3).

Konfigurationsisomerie: Unterscheiden sich die stereoisomeren Moleküle in ihrer Konfiguration, so sind die räumlichen Atomanordnungen so stark voneinander verschieden, dass sie nicht durch Rotation um Einfachbindungen ineinander überführbar sind.

Die zwischen Konfigurationsisomeren vorhandene *Energiebarriere* ist relativ *groß*, weil zu ihrer gegenseitigen Umwandlung Bindungen getrennt und neu geknüpft werden müssen. Als Beispiel von Konfigurationsisomerie sei die *cis-trans-Isomerie von Alkenen oder disubstituierten Cyclohexan-Derivaten* genannt (siehe ►Kap. 3.3.11.1 und ►Kap. 3.3.12).

3.3.1.3 Spiegelbildisomerie (Enantiomerie)

Stereoisomere Moleküle – sowohl Konformere wie Konfigurationsisomere – können auch aufgrund ihrer *Symmetrieeigenschaften* klassifiziert werden. Diese Unterteilung beruht auf einem sehr einfachen Kriterium:

Entweder besteht zwischen den Isomeren die Beziehung von Bild zu Spiegelbild, wobei Bild und Spiegelbild auf keine Art und Weise miteinander zur Deckung zu bringen sind, oder diese Beziehung besteht nicht.

Verhalten sich zwei Stereoisomere wie Bild zu Spiegelbild, so bezeichnet man sie als **Enantiomere**. Ist diese Beziehung nicht gegeben, so nennt man sie **Diastereomere**.

Zwei Stereoisomere sind entweder enantiomer oder diastereomer, je nachdem ob sie sich wie Bild zu Spiegelbild verhalten oder nicht. Zwei Stereoisomere können nicht gleichzeitig enantiomer oder diastereomer zueinander sein. Ein Molekül kann stets nur ein Enantiomer haben, aber – sofern die strukturellen Voraussetzungen gegeben sind – kann es zu einem Molekül viele Diastereomere geben.

Enantiomere reagieren gleich schnell mit achiralen Partnern und besitzen identische physikalische Eigenschaften (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Brechungsindex, Dichte,

Löslichkeit in den gängigen Solventien u. a.). *Enantiomere unterscheiden sich aber in ihrer Wechselwirkung gegenüber polarisiertem Licht*. D.h., Enantiomere sind in der Lage polarisiertes Licht in unterschiedlichem Maße zu absorbieren und zu brechen. Diese Fähigkeit von Substanzen wird als *optische Aktivität* bezeichnet [vgl. **MC-Fragen Nr. 354, 362**].

Weil nun das eine Enantiomer die Schwingungsebene von polarisiertem Licht nach links, das andere – gleiche Bedingungen vorausgesetzt – die Polarisationsebene um den gleichen Betrag nach rechts dreht, bezeichnet man Enantiomere auch als **optische Antipoden**. Um als Enantiomere existieren zu können, muss ein Molekül *chiral* sein [siehe auch Ehlers, **Analytik II**, ►Kap. 11.3.1.1 „Polarimetrie“ und **MC-Fragen Nr. 355, 360**].

Enantiomere stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften überein, außer in ihrer Wechselwirkung mit polarisiertem Licht.

Enantiomere stimmen in ihren chemischen Eigenschaften überein; sie besitzen die gleiche Reaktivität gegenüber achiralen Reagenzien, sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Reaktivität gegenüber chiralen Reagenzien.

Diastereomere sind Stereoisomere, die keine Enantiomere sind. Sie haben verschiedene Energieinhalte und unterscheiden sich in all ihren physikalischen Eigenschaften sowie in ihrem chromatographischen Verhalten. Darüber hinaus zeigen Diastereomere auch unterschiedliche biologische (pharmakologische) Aktivitäten [vgl. **MC-Fragen Nr. 370–372**].

Diastereomere haben ähnliche chemische Eigenschaften, da sie zur gleichen Stoffklasse gehören. Die chemischen Eigenschaften sind aber nicht identisch.

Diastereomere können chirale Strukturelemente enthalten. Mit anderen Worten, mehrere (*mindestens zwei*) im Molekül vorhandene asymmetrisch substituierte C-Atome können *Diastereomerie* verursachen [siehe ►Kap. 3.3.7.3 und **MC-Fragen Nr. 356, 357**].

Chiralität (Disymmetrie): Ein Molekül, das mit seinem Spiegelbild *nicht* zur Deckung gebracht werden kann, nennt man *chiral*. Ein solches Molekül existiert in enantiomeren Formen.

Chiralität ist somit die notwendige und ausreichende Voraussetzung für das Auftreten von Enantiomerie.

Chiralität wird beobachtet, wenn das betreffende *Molekül weder eine Symmetrieebene, noch ein Symmetriezentrum, noch eine Drehspiegelachse besitzt* [vgl. **MC-Fragen Nr. 356, 357**].

Moleküle, die sich nicht mit ihrem Spiegelbild decken, bezeichnet man als *chiral*. Chirale Verbindungen kommen in Enantiomeren vor. Substanzen, die achiral sind, besitzen keine Enantiomeren.

Enthält eine chemische Verbindung als Strukturelement nur *ein* asymmetrisches Kohlenstoffatom (Chiralitätszentrum – C-Atom mit vier unterschiedlichen Substituenten) wie das Methanderivat **CHFCIBr**, so ist das Molekül *immer chiral* (*zentrale Chiralität*) und tritt in enantiomeren Formen auf [siehe auch ►Kap. 3.3.7 und **MC-Frage Nr. 358**].

Ein chiraler (disymmetrischer) Gegenstand muss nicht zwangsläufig asymmetrisch sein, er kann durchaus eine Reihe von Drehachsen als Symmetrieelement besitzen, wie z. B. eine zweizählige Drehachse (C_2). Der Gegenstand wird somit bei einer Drehung um 180° mit sich selbst zur Deckung gebracht. Eine Substanz kann aber auch chiral sein, ohne ein asymmetrisch substituiertes Atom als Strukturelement zu enthalten. Beispiele von *axialer* und *planarer Chiralität* werden im ►Kap. 3.3.8 vorgestellt [vgl. **MC-Frage Nr. 359**].

Symmetrieelemente: Ganz allgemein wird ein Gegenstand als spiegelsymmetrisch bezeichnet, wenn er sich mit seinem Spiegelbild zur Deckung bringen lässt. Die zur Beurteilung von spiegelbildisomeren Gegenständen wichtigen Symmetrieelemente sind: *Symmetrieebene* – *Symmetriezentrum* – *Drehspiegelachse*.

Eine *Symmetrieebene* (Symbol: σ) ist eine Spiegelebene, die eine geometrische Figur so in zwei Hälften teilt, dass die eine Hälfte der Figur auf der einen Seite dieser Ebene das genaue Spiegelbild der zweiten Hälfte auf der anderen Seite der Ebene darstellt.

Eine *Drehachse* (n -zählige Symmetrieachse) (Symbol: C_n) ist eine gedachte Linie, die ein Molekül so durchläuft, dass man bei der Drehung des Moleküls um einen Winkel von $360^\circ/n$ um diese Achse eine dreidimensionale Anordnung erhält, die von der ursprünglichen Struktur nicht zu unterscheiden ist.

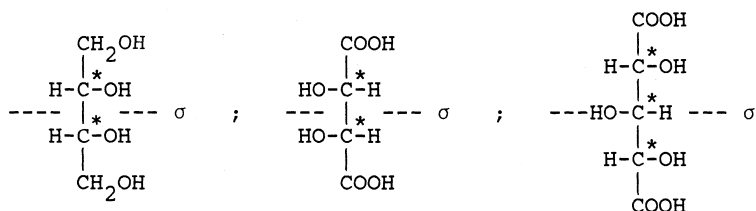
Da jedes Molekül (achirale wie chirale) nach einer Drehung um 360° um eine beliebige Achse mit sich selbst zur Deckung gebracht werden kann, ist das Symmetrieelement C_1 (einzählige Drehachse) zwar universell aber wenig aussagekräftig [vgl. **MC-Fragen Nr. 385, 1738**].

Ein Molekül, das eine *Drehspiegelachse* (Symbol: S_n) besitzt, geht durch Spiegelung an einer zu dieser Achse senkrechten Ebene und durch anschließende Drehung um einen Winkel von $360^\circ/n$ um diese Achse in sich selbst über. Ein *Symmetriezentrum* kann als einzählige Drehspiegelachse aufgefasst werden.

3.3.1.4 Meso-Formen

Die meso-Form einer Substanz ist ein Molekül, das mit seinem Spiegelbild deckungsgleich ist. Meso-Formen können daran erkannt werden, dass sie – innerhalb eines Moleküls mit mindestens *zwei* asymmetrischen Atomen – eine Symmetrieebene oder ein Symmetriezentrum besitzen. *Meso-Formen sind optisch inaktiv*.

Die nachfolgenden Beispiele von **Erythrit** (*meso*-1,2,3,4-Butantetrol), der **2,3-Dihydroxybutandisäure** (*meso*-Weinsäure) und die **2,3,4-Trihydroxypentandisäure** sollen das Präfix „*meso*“ nochmals verdeutlichen. Die Symmetrieebenen in diesen Molekülen sind mit σ gekennzeichnet [siehe auch ►Kap. 3.3.7.4 und **MC-Fragen Nr. 356, 357, 361, 376–378, 405–407, 1734**].

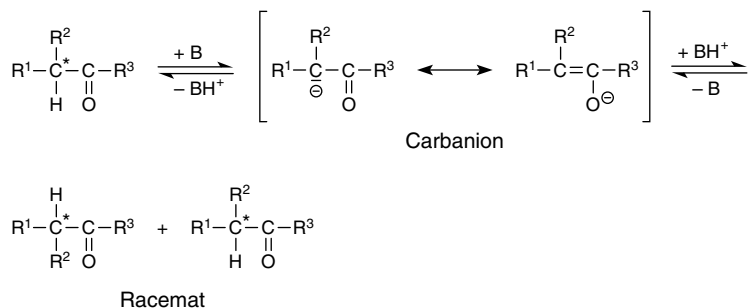


3.3.1.5 Racemate

Als *Racemat* (veraltet: *racemisches Gemisch*) bezeichnet man das äquimolare (1:1) Gemisch zweier Enantiomere. Racemate zeigen in verdünnter Lösung mit Ausnahme ihres optischen Verhaltens die gleichen physikalischen Eigenschaften wie die reinen Enantiomere. Racemate entstehen durch [vgl. **MC-Frage Nr. 373**]:

- Mischen äquimolarer Anteile des (+)- und (-)-Enantiomere,
- Synthese chiraler Verbindungen in Abwesenheit chiraler Einflüsse,
- Racemisierung.

Als **Racemisierung** bezeichnet man einen Prozess, bei dem ein Enantiomer irreversibel in ein Racemat umgewandelt wird. Racemisierungen machen sich durch den Verlust der optischen Aktivität bemerkbar. Häufig verlaufen Racemisierungen über Carbanionen oder Carbeniumionen als Zwischenstufen.



Zum Beispiel racemisieren Substanzen, die am Chiralitätszentrum neben einem H-Atom noch eine Carbonylgruppe tragen, leicht unter dem Einfluss von Basen. Ursache hierfür ist das intermediär durch Deprotonierung gebildete, mesomeriestabilisierte Carbanion. Dieses ist *achiral*, sodass die Wiederanlagerung eines Protons von beiden Seiten aus an das *planare Carbanion* erfolgen kann. Dies führt zwangsläufig zu einem Gemisch beider Enantiomere und somit zur Racemisierung.

Racemate sind optisch inaktiv. Im gasförmigen, flüssigen oder gelösten Zustand bilden sie ein ideales Gemisch. Im festen (kristallinen) Zustand ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Anziehungskräfte zwischen (+)- und (-)-Molekülen meistens nicht exakt gleich sind mit jenen Kräften, die zwischen (+)- und (+)- bzw. zwischen (-)- und (-)-Molekülen auftreten. [(+) steht dabei für rechtsdrehend, (-) für linksdrehend.]

Sind die Kräfte zwischen gleichsinnig drehenden Molekülen (also den jeweiligen Enantiomeren unter sich) größer als zwischen (+)- und (-)-Molekülen, kristallisiert aus der Schmelze oder Lösung ein Gemisch von Kristallen beider Enantiomere aus, das man als **Konglomerat** (*eutektisches Gemisch*) bezeichnet [vgl. **MC-Frage Nr. 374**].

Der *Schmelzpunkt* eines Konglomerats ist stets scharf und *niedriger* als der Schmelzpunkt des reinen Enantiomers. Die Löslichkeit des Konglomerats ist dagegen größer als die der reinen Enantiomere. In bestimmten Fällen lässt sich ein Konglomerat durch Auslesen der Kristalle in die Enantiomere trennen.

In der Regel sind aber die Anziehungskräfte zwischen den (+)- und (-)-Molekülen größer als zwischen den Molekülen eines Enantiomers untereinander. Sie vereinigen sich im Kristallgitter *paarweise* und bilden im *festen Zustand eine echte Molekülverbindung* im Verhältnis (1:1), die als **Racemat** bezeichnet wird. Racemate besitzen andere physikalische Eigenschaften als die Enantiomere. Racemate können z. B. höher, niedriger oder bei der gleichen Temperatur schmelzen wie das reine Enantiomer.

Die Unterscheidung zwischen Konglomerat und Racemat bezieht sich nur auf den festen Aggregatzustand. In verdünnten Lösungen verschwinden die Unterschiede.

Stereoisomere sind Substanzen mit gleicher Bindungssequenz, die sich in der räumlichen Lage ihrer Atome unterscheiden. Entweder teilt man sie ein in:

- Enantiomere, die sich wie Bild zu Spiegelbild verhalten,
 - Diastereomere, die sich *nicht* wie Bild zu Spiegelbild verhalten,
- oder man klassifiziert sie danach, wie sie ineinander umgewandelt werden können, in:
- Konfigurationsisomere, die durch Bindungsspaltung und Inversion ineinander übergehen,
 - geometrische Isomere, die sich formal durch die „Rotation“ um eine Doppelbindung ineinander umwandeln,
 - Konformationsisomere, die durch Rotationen um Einfachbindungen ineinander übergehen.

3.3.2 Chemische Reaktionen und Stereoisomerie

Von achiralen Reaktanden ausgehend führt – in Abwesenheit chiraler Hilfsstoffe und Katalysatoren – jede *Synthese eines chiralen Moleküls* zu einem *Racemat*, weil die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des einen oder anderen Enantiomers gleich groß ist. Dies ist nur ein Aspekt einer viel allgemeineren Regel: *Optisch inaktive Edukte bilden optisch inaktive Produkte*.

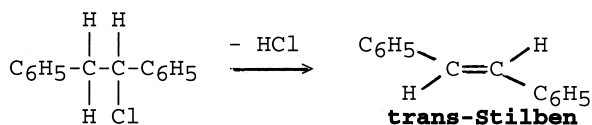
Ein weiteres Axiom der Stereochemie ist, dass die Reaktion eines chiralen Substrats unter Beibehaltung der Konfiguration (*Retention*) abläuft, wenn keine Bindung zum Chiralitätszentrum gelöst wird. Die Beziehung zwischen den Konfigurationen zweier chiraler Moleküle kann daher ermittelt werden, wenn man eine der Substanzen durch eine Reaktionsfolge in die andere umwandelt, bei der keine Bindung zum Asymmetriezentrum gespalten wird.

Für Reaktionen, bei denen eine Bindung zu einem Chiralitätszentrum geöffnet wird, gibt es keine allgemeine Regel hinsichtlich ihres sterischen Ablaufs, außer dass sich die Konfiguration ändern kann (**Inversion**, Symbol: **I**) und dies im Allgemeinen wahrscheinlicher ist als ein Erhalt der Konfiguration (**Retention**, Symbol: **R**).

Hinsichtlich des stereochemischen Verlaufs kann man Reaktionen einteilen in:

- *stereoselektive Reaktionen*,
- *stereospezifische Reaktionen*,
- *stereounspezifische Reaktionen*.

Stereoselektivität: Eine Reaktionsweise bezeichnet man als *stereoselektiv*, wenn von zwei oder mehreren möglichen stereoisomeren Produkten überwiegend nur ein Stereoisomer gebildet wird oder reagiert. Beispielsweise ist die HCl-Abspaltung aus **1,2-Diphenylchloroethan** stereoselektiv, da sie bevorzugt zu *trans*-Stilben neben wenig *cis*-Stilben führt.



Das *Ausmaß der Stereoselektivität* chemischer Reaktionen kann stark variieren. Bei bestimmten Reaktionen lässt sich aber die Stereoselektivität mithilfe der *Cram'schen Regel* vorhersagen (siehe ►Kap. 3.2.15.9).

Stereospezifität: Eine Reaktion wird *stereospezifisch* genannt, wenn aus stereochemisch unterschiedlichen Ausgangsstoffen wiederum stereochemisch unterschiedliche Produkte entstehen. Zum Beispiel liefert die stereospezifische Trans-Addition von Brom an (*E*)-**But-2-en meso-2,3-Dibrombutan**, während aus (*Z*)-**But-2-en racemisches 2,3-Di-brombutan** gebildet wird [siehe auch ►Kap. 3.2.11.3 und **MC-Fragen Nr. 170, 1770**].

Alle stereospezifischen Reaktionen verlaufen auch stereoselektiv. Die umgekehrte Schlussfolgerung trifft *nicht* immer zu.

Asymmetrische Synthesen: Hierunter fasst man Reaktionen zusammen, bei denen aus einer prochiralen eine chirale Gruppe so erzeugt wird, dass die Stereoisomeren (Enantiomere/Diastereomere) in ungleichen Mengen entstehen. Ziel der asymmetrischen Synthese ist die Herstellung möglichst enantiomerenreiner Verbindungen. D.h., ein neues Stereozentrum wird so aufgebaut, dass von den beiden möglichen Konfigurationen möglichst nur eine entsteht.

Bei diesen Synthesen ist der *Enantiomerenüberschuss* (*enantiomeric excess*, **ee**, in Prozent) wie folgt definiert:

$$\text{ee} (\%) = \%(\mathbf{R}) - \%(\mathbf{S}) = \frac{(\mathbf{R}) - (\mathbf{S})}{(\mathbf{R}) + (\mathbf{S})} \times \text{mit } (\mathbf{R}) > (\mathbf{S})$$

(R) und (S) kennzeichnen die beiden Enantiomeren nach dem CIP-System (siehe ►Kap. 3.3.4.2). Nach dieser Gleichung liegen bei ee = 80 % die beiden Enantiomere im Verhältnis 90 % : 10 % vor. Entsteht ein Racemat, so ist ee = 0 % [vgl. **MC-Fragen Nr. 368, 369**].

Unter *optischer Reinheit* eines Reaktionsproduktes versteht man den Quotienten aus der gemessenen spezifischen Drehung eines Enantiomergemischs und der spezifischen Drehung des reinen Enantiomers [siehe Ehlers, **Analytik II**, ►Kap. 11.3.1.2 und **MC-Frage Nr. 367**].

Ein wichtiges Werkzeug zur Darstellung von Isomeren mit hoher optischer Reinheit sind *asymmetrisch induzierte Reaktionen*.

Als **asymmetrische Induktion** bezeichnet man ganz allgemein das Phänomen, dass bei der *Umwandlung chiraler Substrate mit chiralen Reagenzien* bzw. in einem *chiralen Solvens* oder in Gegenwart *chiraler Katalysatoren*, wie z. B. Enzymen, ein *Konfigurationsisomer bevorzugt gebildet wird*.

Reagieren nämlich zwei Enantiomere eines chiralen Substrats mit einer anderen chiralen Substanz oder in einer chiralen Umgebung, so sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Enantiomeren im Allgemeinen nicht gleich, weil die beiden *Übergangszustände zueinander diastereomer* und nicht enantiomer sind. „Diastereomere Übergangszustände“ besitzen aber unterschiedliche Energien und eines der Enantiomere wird mit dem chiralen Reagenz schneller reagieren als das andere. *Gegenüber achiralen Reagenzien besitzen beide Enantiomere jedoch die gleiche Reaktivität.*

3.3.3 Graphische Darstellung von Stereoisomeren

3.3.3.1 Darstellung von Konformationsisomeren

Zur Veranschaulichung von Konformationen verwendet man häufig die in **Abb. 3.58** gezeigten graphischen Darstellungen.

Die Darstellungen (I) in **Abb. 3.58** sind identisch und werden als *gestaffelte (staggered) Konformation* bezeichnet. Die Graphiken (II) sind ebenfalls identisch und werden als *ekliptische (eclipsed) Konformation* bezeichnet (siehe auch **Kap. 3.3.5.1**).

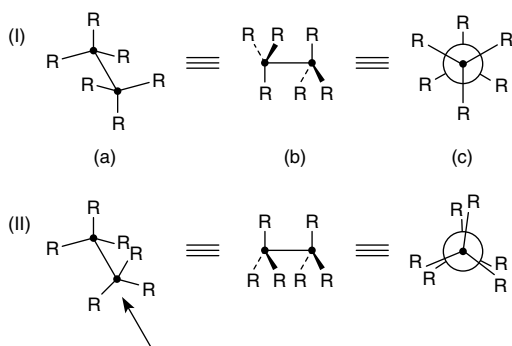
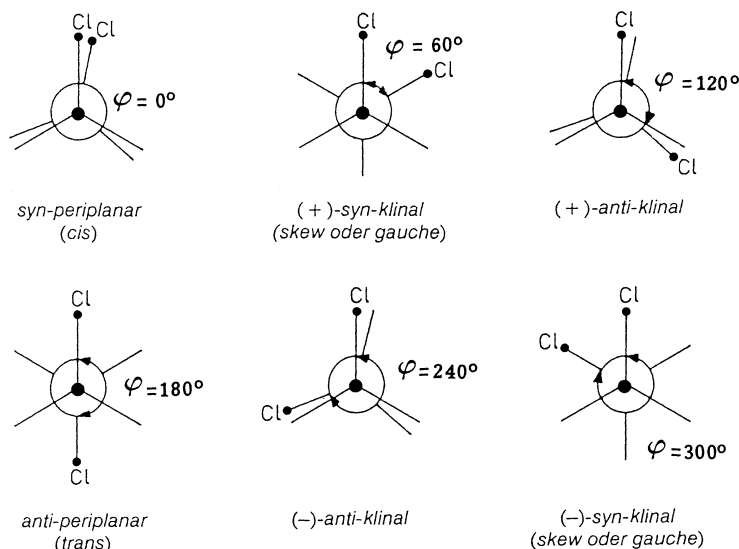


Abb. 3.58 Graphische Darstellung von Konformationsisomeren

(a) **Sägebock-Projektion** (perspektivische Darstellung)

(b) **Keil-Strich-Projektion**, bei der das Molekül von der Seite her betrachtet wird. In dieser Darstellung ragt eine punktierte (gestrichelte) Bindung vom Beobachter weg (nach hinten), eine dicke keilförmige Bindung weist (nach vorn) auf ihn zu. Die durchgezogenen Bindungslinien liegen in der Papierebene.

(c) **Newman-Projektion**, bei der man ein Molekül von vorne entlang der C-C-Bindungsachse betrachtet. Die am vorderen C-Atom sitzenden Substituenten sind dadurch gekennzeichnet, dass ihre Bindungen bis zum Zentrum eines Hilfskreises eingezeichnet sind. Die bis zum Kreis reichenden Bindungen kennzeichnen die Substituenten am hinteren Kohlenstoffatom. (Man hat sich ein C-Atom als feststehend zu denken und kann dann das andere um einen beliebigen Winkel drehen.)



• **Abb. 3.59 Bezeichnung von Konformationen nach Klyne-Prelog (Newman-Projektion)**

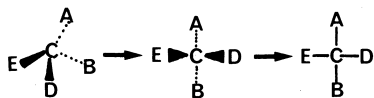
Die Newman-Projektionen (c) zeigen, dass bei einer Drehung um 60° die ekliptische in die gestaffelte Konformation übergeht und umgekehrt [vgl. **MC-Frage Nr. 412**].

Über weitere Konformationen und ihre Bezeichnungsweise nach dem **Klyne-Prelog-System** informiert •Abb. 3.59 am Beispiel des **1,2-Dichlorethans** [vgl. **MC-Frage Nr. 414**].

3.3.3.2 **Graphische Darstellung von Konfigurationsisomeren**

Die graphische Darstellung optisch aktiver Verbindungen durch perspektivische Strukturformeln ist unpraktisch. Um die *relative Konfiguration* eines Moleküls mit chiralen C-Atom wiederzugeben, benutzt man häufig die von *Emil Fischer* vorgeschlagenen *Projektionsformeln*.

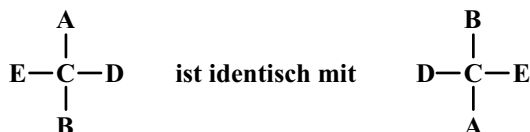
Bei der **Fischer-Projektion** denkt man sich das Chiralitätszentrum in der Papierenebene liegend. Die beiden Bindungen, die nach vorne aus der Papierenebene herausragen, werden durch horizontale Linien, die beiden nach hinten gerichteten Bindungen durch vertikale Striche dargestellt [vgl. **MC-Fragen Nr. 407, 418**].



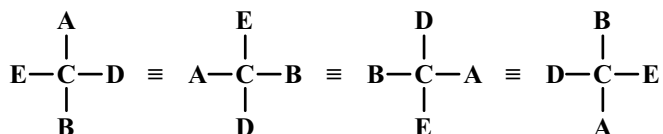
Bei der Erstellung solcher Projektionsformeln sind folgende **Regeln** zu beachten:

- Das Asymmetriezentrum einer zentral chiralen Verbindung liegt in der Papierenebene.
- Die durch *senkrechte* Striche mit dem Asymmetriezentrum verbundenen Substituenten liegen *in* oder *hinten* der Papierenebene. Die so angeordneten Atome werden auch als *Hauptkette* bezeichnet.

- Diese Kette wird so orientiert, dass am oberen Kettenende das Kohlenstoffatom mit der höheren Oxidationsstufe liegt.
- Die durch waagrechte Striche mit dem Asymmetriezentrum verbundenen Substituenten liegen *vor* der Papierebene. Die so angeordneten Atome werden auch als *Seitenkette* bezeichnet.
- Die Fischer-Projektion lässt *Konformationsunterschiede* ausser acht.
- In der Papierebene darf die Formel um 180° *gedreht* werden, ohne dass dadurch eine andere Konfiguration dargestellt wird.



- Eine *Drehung* der Formel um 90° in der Projektionsebene (oder einem ungeradzahligem Vielfachen davon) *ist nicht erlaubt*; sie ergäbe die Konfiguration des anderen Enantiomers.
- Der *Austausch von 2 mal 2 Substituenten* ergibt das identische Molekül.



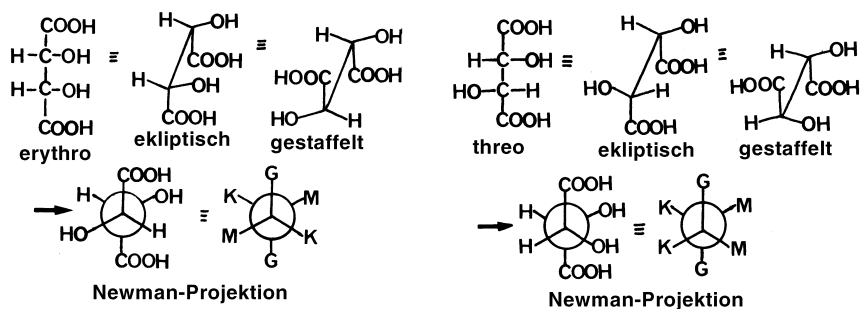
- Der *Austausch von 1 mal 2 Substituenten* ergibt die Konfiguration des anderen Enantiomers.
- Mit der Fischer-Projektion können auch Moleküle mit mehreren Chiralitätszentren graphisch dargestellt werden.

Ein *Nachteil* der Fischer-Projektion ist, dass sie Konformationen nicht berücksichtigt und Moleküle in der ekliptischen Konformation wiedergibt. Bei der Mehrzahl aller Moleküle überwiegt jedoch die gestaffelte Konformation.

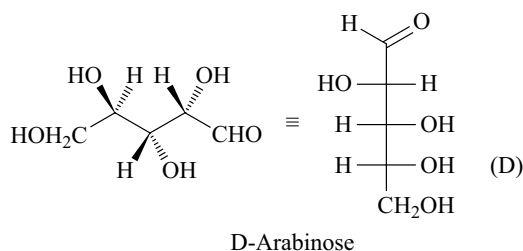
●Abb. 3.60 veranschaulicht nun am Beispiel der *threo*- und *erythro*-Form der *Weinsäure*, wie sich eine Fischer-Projektionsformel in die **Newman-Projektion** überführen lässt, die für die Darstellung von Molekülkonformationen besser geeignet ist.

Hierzu zeichnet man – ausgehend von der Fischer-Projektionsformel – zunächst die perspektivische Formel der ekliptischen Konformation. Daraus erhält man die perspektivische Formel der gestaffelten Konformation durch Drehung des einen C-Atoms samt seiner Substituenten um die zentrale C-C-Bindungsachse. Aus dieser perspektivischen Darstellung ergibt sich die Newman-Projektion in der in ●Abb. 3.60 gezeigten Weise.

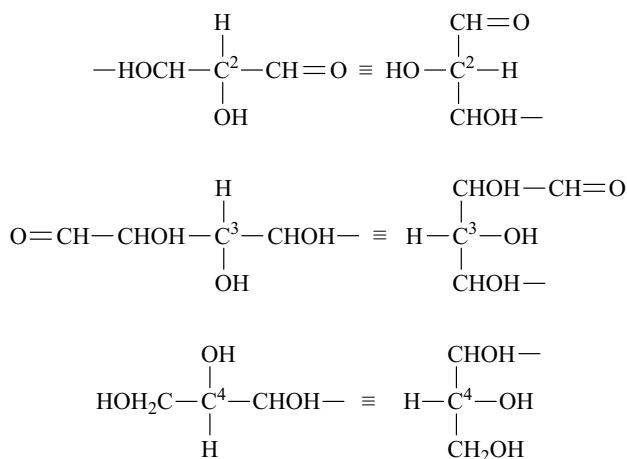
Auch **Keil-Strich-Formeln** lassen sich auf einfache Weise in eine Fischer Projektion umwandeln, wie dies ●Abb. 3.61 für das Molekül **D-Arabinose** belegt. Bei der Keil-Strich-Projektion ist zu berücksichtigen, dass ein Molekül von der Seite her betrachtet wird, durchgezogene Bindungslinien in der Projektionsebene liegen, eine punktierte



o Abb.3.60 Umwandlung der Fischer-Projektion in eine Newman-Projektion am Beispiel der Weinsäure [Die einzelnen Substituenten sind entsprechend ihrer Größe gekennzeichnet mit: G (groß), M (mittel) und K (klein)]



D-Arabinose



o Abb.3.61 Umwandlung der Keil-Strich-Projektion in eine Fischer-Projektion

3.12 Aldehyde und Ketone

3.12.1 Nomenklatur von Carbonylverbindungen

3.12.1.1 Nomenklatur von Aldehyden

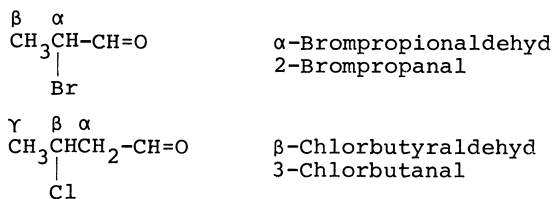
Aldehyde sind Verbindungen der allgemeinen Formel [**R-CH=O**]. Für ihre systematische Bezeichnung sehen die IUPAC-Richtlinien vor, an den Namen des entsprechenden Alkans die Silbe „**al**“ anzuhängen.

Daneben ist es üblich, den Namen eines Aldehyds aus dem lateinischen Namen der Carbonsäure abzuleiten, zu der er oxidiert werden kann. Hierbei wird die Endung „at“ im Namen des entsprechenden Carbonsäuresalzes durch das Wort „*aldehyd*“ ersetzt.

Für die ersten Glieder der *homologen Reihe der Alkanale*, die der Summenformel [**C_nH_{2n}O**] gehorchen, ergeben sich folgende Bezeichnungen:

H-CH=O	Formaldehyd	(Methanal)
CH ₃ -CH=O	Acetaldehyd	(Ethanal)
CH ₃ CH ₂ -CH=O	Propionaldehyd	(Propanal)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -CH=O	<i>n</i>-Butyraldehyd	(Butanal)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CH=O	<i>n</i>-Valeraldehyd	(Pentanal)

Seitenketten oder Substituenten werden durch Vorsilben charakterisiert. Ihre Stellung wird im IUPAC-System durch eine Ziffer angegeben, wobei das Carbonyl-C-Atom die Ziffer 1 erhält. In der älteren Aldehyd-Nomenklatur wird die Position durch einen griechischen Buchstaben markiert.



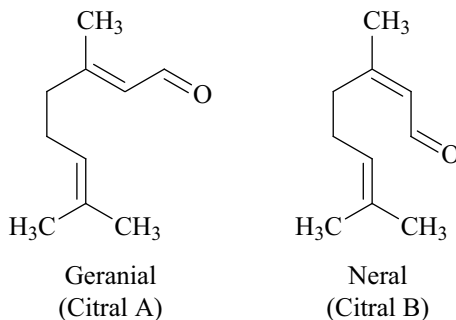
Bei cyclischen Verbindungen oder Aldehyden komplizierterer Struktur wird das Wort „*carbaldehyd*“ an den Namen des C-Gerüsts angehängt, wie z. B. **Cyclobutancarb-**

aldehyd. Muss eine Substanz nach einer anderen funktionellen Gruppe benannt werden, dann kann man den $\text{CH}=\text{O}$ -Rest auch als *Formylgruppe* bezeichnen. Viele Aldehyde tragen zudem *Trivialnamen* wie **Acrolein** (Acrylaldehyd, Prop-2-enal) oder **Zimtaldehyd** (Cinnamaldehyd, (*E*)-3-Phenylprop-2-en-1-al) [vgl. MC-Frage Nr. 979].

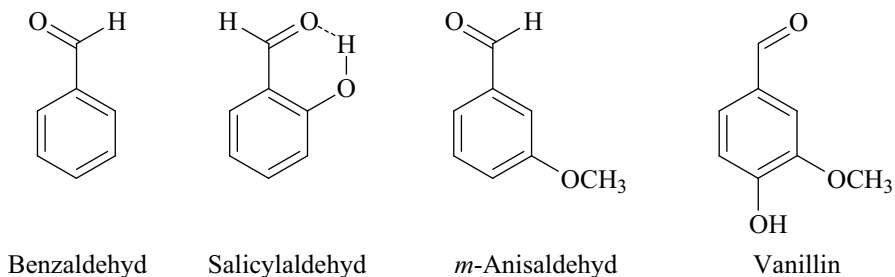
Die folgenden Beispiele sollen die unterschiedlichen Bezeichnungsweisen für aliphatische Aldehyde nochmals verdeutlichen:

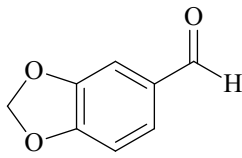
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$	Chloral	(Trichloroacetaldehyd)
$\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{O}$	Glycolaldehyd	(2-Hydroxyethanal)
$\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{O}$	Glycerinaldehyd	(2,3-Dihydroxypropanal)
$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	Acetaldol	(β-Hydroxybutyraldehyd)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	Acrolein	(Prop-2-enal)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	Crotonaldehyd	(But-2-enal)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{O}$	Propargylaldehyd	(Prop-2-inal)
$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	Glyoxal	(Oxaldialdehyd)
$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	Malon(di)aldehyd	
$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{O}$	Succin(di)aldehyd	
$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{O}$	Glutar(di)aldehyd	

An pharmazeutisch wichtigen ungesättigten Aldehyden sind **Geranial** und **Neral** zu nennen. Geranial ist die *trans*-Form und Neral die *cis*-Form des Monoterpenaldehyds *Citral* (3,7-Dimethylocta-2,6-dien-1-al), der als Aromastoff in Limonengräsern vorkommt.

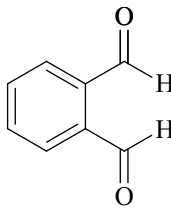


Beispiele für *aromatische Aldehyde* [$\text{Ar}-\text{CH}=\text{O}$], in denen die *Formylgruppe* direkt an ein aromatisches Ringsystem gebunden ist, bzw. für Aldehyde mit einem aromatischen Rest sind:

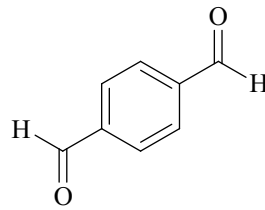




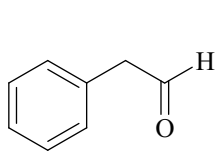
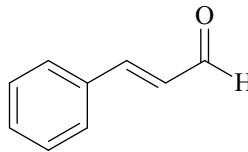
Piperonal



Phthalaldehyd



Terephthalaldehyd

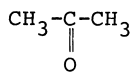
Phenylethanal
(Phenylacetaldehyd)Zimtaldehyd
(Cinnamaldehyd)

Einige der Aldehyde können auch als Substitutionsprodukte des jeweiligen Grundkörpers gekennzeichnet werden, wie z. B. ***o*-Hydroxybenzaldehyd** anstelle des Trivialnamens Salicylaldehyd.

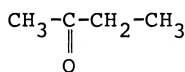
3.12.1.2 Nomenklatur von Ketonen

Ketone sind Verbindungen der allgemeinen Formel $[R_2C=O]$. Auch für sie existieren unterschiedliche Nomenklatorsysteme. Entweder wird an die Namen der beiden Reste – geordnet in alphabetischer Reihenfolge – das Wort „keton“ angehängt, oder man legt nach der IUPAC-Nomenklatur den Namen des betreffenden Alkans zugrunde und ergänzt die Silbe „on“.

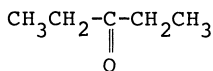
Bei *substituierten Ketonen* wird die längste Kohlenstoffkette des *Alkanons*, die die C=O-Funktion enthält, so durchnummeriert, dass der Carbonylkohlenstoff die niedrigste Ziffer erhält. Bei komplizierteren Ketonen kann die Vorsilbe „oxo“ benutzt und durch eine Ziffer gekennzeichnet werden [vgl. **MC-Frage Nr. 1790**].



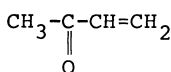
Aceton (Propanon ist nicht gebräuchlich)



Ethylmethylketon (Butan-2-on)



Diethylketon (Pentan-3-on/3-Oxopentan)



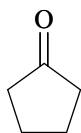
Methylvinylketon (But-3-en-2-on)

Für einige Ketone existieren wiederum *Trivialnamen*.

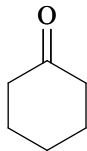
$(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-CH}_3$	Pinakolon	(<i>tert</i> -Butylmethylketon)
$\text{CH}_3\text{CH(OH)-CO-CH}_3$	Acetoin	(3-Hydroxybutan-2-on)
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CO-CH}_3$	Mesityloxid	(4-Methylpent-3-en-2-on)
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CO-CH=C(CH}_3)_2$	Phoron	(2,6-Dimethyl-2,5-heptadien-4-on)
$\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3$	Diacetyl	(Butan-2,3-dion)
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$	Acetylaceton	(Pentan-2,4-dion)
$\text{CH}_3\text{-CO-(CH}_2)_2\text{-CO-CH}_3$	Acetonylaceton	(Hexan-2,5-dion)

Nachfolgend sind einige cycloaliphatische Ketone abgebildet. Zu den cyclischen Ketonen gehört auch (*R*)-Carvon [2-Methyl-5-(1-methylethenyl)cyclohex-2-en-1-on], das in vielen ätherischen Ölen vorkommt und nach Minze riecht. Das *S*-Enantiomer hat einen Geruch nach Kümmel [vgl. **MC-Frage Nr. 981**].

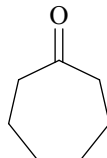
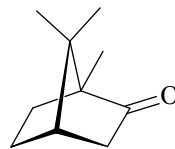
Cycloaliphatische Ketone:



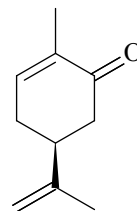
Cyclopentanon



Cyclohexanon

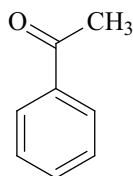
Cycloheptanon
(Suberon)

Campher

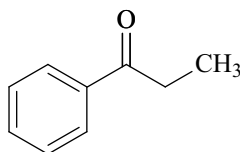
(*R*)-Carvon

Arylketone, in denen die C=O-Funktion direkt an einen Benzenring gebunden ist, werden auch als *Phenon-Derivate* bezeichnet. Viele dieser Stoffe tragen wiederum Trivialnamen. An Beispielen für aromatische Ketone und Diketone seien genannt [vgl. **MC-Fragen Nr. 980, 1744**]:

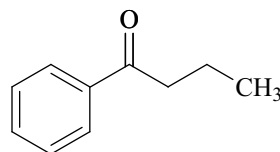
Aromatische Ketone und Diketone:



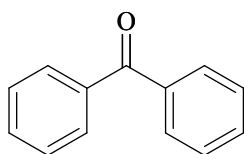
Acetophenon



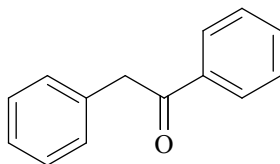
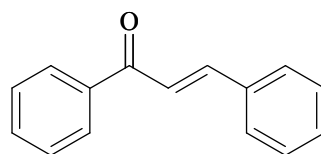
Propiophenon



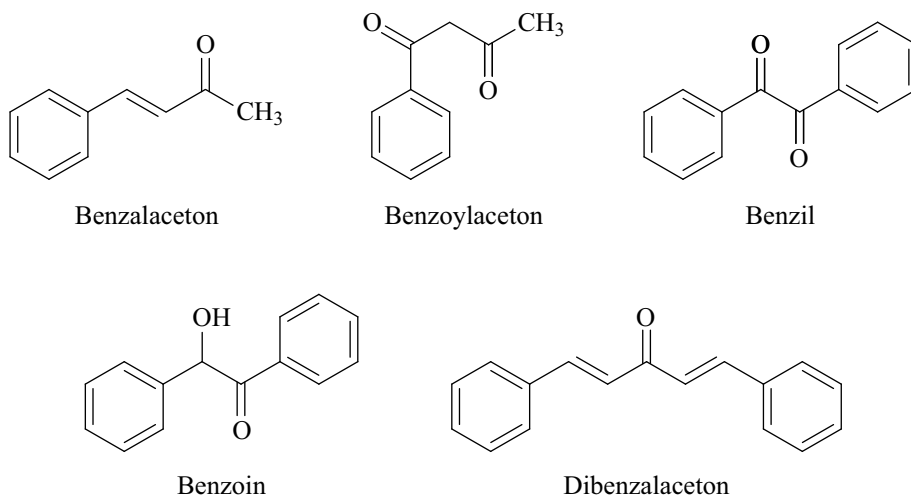
Butyrophenon



Benzophenon

Benzylphenylketon
(Desoxybenzoin)

Benzalacetophenon



Diketone: Je nach der Stellung der beiden Carbonylgruppen zueinander unterscheidet man:



Beispiele hierfür sind die α -Diketone **Benzil**, **Diacetyl** sowie das β -Diketon **Acetylacetone** [vgl. MC-Frage Nr. 1041].

Acyloine: Als Acyloine bezeichnet man α -Hydroxyketone, die beiderseits der Gruppierung [-CHOH-CO-] den gleichen Rest tragen, wie z. B. **Acetoin** [CH₃-CHOH-CO-CH₃].

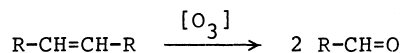
3.12.2 Darstellung von Aldehyden und Ketonen

Reaktionen zur Herstellung von Carbonylverbindungen wurden in den voranstehenden Kapiteln mehrfach erwähnt. Daher werden diese Reaktionen in den folgenden Abschnitten nur in zusammengefasster Form beschrieben. Synthesemethoden, die bisher noch nicht diskutiert wurden, werden dagegen ausführlich behandelt.

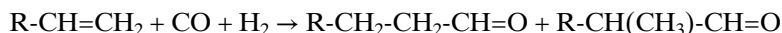
3.12.2.1 Darstellung von Alkanalen

Aliphatische Aldehyde [R-CH=O] können hergestellt werden aus:

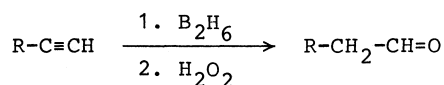
- (1) *Alkenen* durch *Ozonolyse* und anschließende reduktive Aufarbeitung des gebildeten Ozonids (siehe ►Kap. 3.2.18.3)



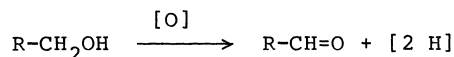
bzw. aus Alkenen durch *Hydroformylierung* (*Oxosynthese*) (siehe ►Kap. 3.5.4).



- (2) *monosubstituierten Alkinen* durch *Hydroborierung* und nachfolgende Behandlung mit alkalischer H₂O₂-Lösung (siehe ►Kap. 3.5.7.2).



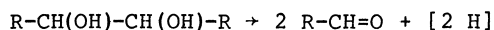
(3) *primären Alkoholen* durch *Oxidation* mit Chromsäure bzw. durch *Dehydrierung* an Cu-Cr-Oxid-Kontakten (siehe ►Kap. 3.2.18.5).



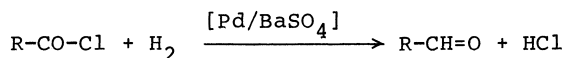
Infolge der leichten Weiteroxidation eines Aldehyds zur Carbonsäure ist das Verfahren in wässriger Lösung auf Verbindungen mit niederer Molmasse beschränkt, die sofort nach ihrer Bildung aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden.

In Lösungsmitteln [CHCl_3 , CH_2Cl_2], die keine Hydroxylgruppen enthalten, gelingt eine selektive Oxidation des Alkanols mit Bispyridiniumchrom(VI)-oxid [$\text{CrO}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$].

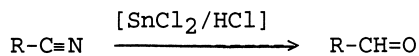
(4) *1,2-Diolen* durch *Glycolspaltung* mit Natriummetaperiodat oder Bleitetraacetat (siehe ►Kap. 3.2.18.5).



(5) *Carbonsäurechloriden* durch *Rosenmund-Reduktion* mit elementarem Wasserstoff in Gegenwart von Pd/BaSO_4 . Die Weiterreduktion zum Alkohol wird durch selektives Vergiften des Katalysators mit schwefelhaltigen Substanzen (Thioharnstoff, Phenylsenföl) verhindert. Unter speziellen Bedingungen können auch *komplexe Hydride* als Reduktionsmittel verwendet werden (siehe ►Kap. 3.2.19.1).

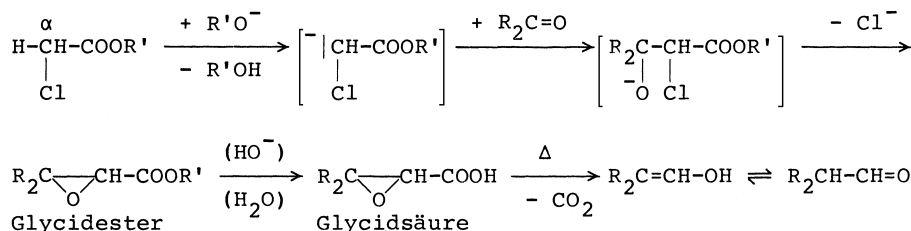


(6) *Nitrilen* durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in salzsaurem Milieu (*Stephen-Reduktion*).



(7) α -*Halogen-carbonsäureester* durch die *Darzens-Glycidester-Synthese*. Dabei werden in einem indifferenten Lösungsmittel ein α -*Chloressigsäureester* [$\text{ClCH}_2\text{-COOR}$] und ein *Aldehyd* [R-CH=O] oder ein *Keton* [$\text{R}_2\text{C=O}$] in Gegenwart basischer Kondensationsmittel (Alkanolaten, Natriumamid) *aldolartig* miteinander verknüpft [siehe auch ►Kap. 3.12.6.1 und **MC-Fragen Nr. 843, 984**].

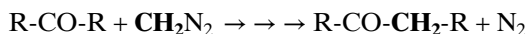
Zunächst reagiert der Halogenester mit der Base unter Bildung eines Carbanions, das sich an die C=O-Gruppe der Carbonylverbindung nucleophil addiert. Die vorsichtige Hydrolyse des nach einem intramolekularen S_N -Mechanismus gebildeten *Glycidesters* (Epoxycarbonsäureester) liefert die freie Glycidsäure, die beim Erhitzen unter Ringöffnung spontan zum Aldehyd decarboxyliert.



Der präparative Nutzen der Darzens-Kondensation besteht darin, dass man mit dieser Reaktion aus einem Aldehyd den *nächsthöheren homologen Aldehyd* synthetisieren kann.



Eine weitere Möglichkeit zur *Homologisierung von Carbonylverbindungen* ist die Anlagerung von Diazomethan als Carbenlieferant an die C=O-Doppelbindung von Aldehyden und Ketonen. Durch Hydrid- oder 1,2-Alkylverschiebung entstehen aus den intermediär gebildeten *Oxiranen* die um eine CH₂-Gruppe verlängerten nächsthöheren Carbonylverbindungen [siehe auch ▶Kap. 3.10.5.1 und **MC-Frage Nr. 983**].



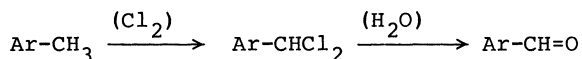
(8) Acetaldehyd [CH₃CH=O], der technisch wichtigste Aldehyd, kann im Labor- und Produktionsmaßstab hergestellt werden durch [vgl. **MC-Frage Nr. 982**]:

- Oxidation bzw. Dehydrierung von *Ethanol* [CH₃CH₂OH],
- Addition von Wasser an *Acetylen* [HC≡CH] (siehe ▶Kap. 3.5.7.2),
- Luftoxidation von *Ethen* [CH₂=CH₂] in Gegenwart von Pd(II)-Salzen (*Wacker-Hoechst-Verfahren*),
- Reduktion von *Acetylchlorid* [CH₃COCl] nach Rosenmund bzw. durch Reduktion mit komplexen Hydriden,
- Reduktion von *Acetonitril* [CH₃C≡N] mit speziellen komplexen Hydriden,
- Decarboxylierung von *Brenztraubensäure* [CH₃COCOOH],
- protonenkatalysierte Depolymerisation von *Paraldehyd*.

3.12.2.2 Darstellung aromatischer Aldehyde

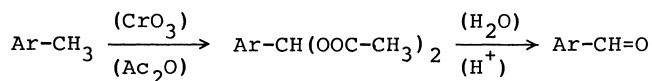
Über die *Formylierung* von Aromaten nach *Gattermann*, *Vilsmeier-Haack* oder *Reimer-Tiemann* informiert ausführlich ▶Kap. 3.6.4.2. Als weitere Methoden zur Darstellung aromatischer Aldehyde [**Ar-CH=O**] sind zu nennen [vgl. **MC-Fragen Nr. 985–987**]:

(1) Seitenkettenhalogenierung von Methylarenen und Hydrolyse der gebildeten geminalen Dihalogenide (Benzalhalogenide) (siehe ▶Kap. 3.2.4.3 und ▶Kap. 3.6.4.2).

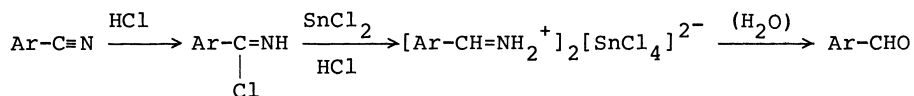


(2) Oxidation von Methylarenen mit Chromsäure in Acetanhydrid und Behandeln des gebildeten geminalen Diacetats mit einer wässrigen Säurelösung. Bei der *Etard-*

Reaktion verwendet man zur Oxidation von Methylarenen [Ar-CH₃] Chromylchlorid (CrO₂Cl₂) als Oxidationsmittel.

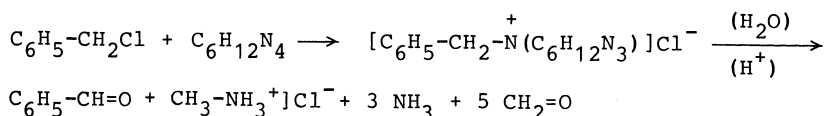


(3) *Stephen-Reduktion von aromatischen Nitrilen* mit SnCl₂/HCl. Die Reduktion gelingt auch mit komplexen Hydriden [vgl. MC-Frage Nr. 998].

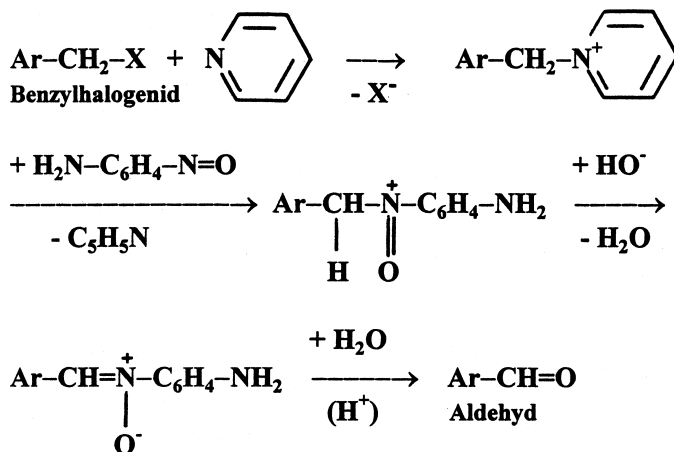


(4) *Reduktion von aromatischen Säurechloriden* nach Rosenmund in Gegenwart eines Lindlar-Katalysators (siehe ► Kap. 3.2.19.1).

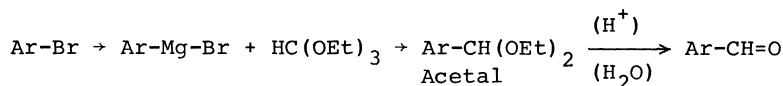
(5) *Sommelet-Reaktion von Benzylhalogeniden*. Dabei entsteht in einer S_N-Reaktion beim Erhitzen von **Benzylchlorid** mit *Hexamethylenetetramin* (Urotropin) zunächst ein quartäres Benzylammoniumsalz, das anschließend mit verdünnter Säure zu **Benzaldehyd** und *Methylamin* gespalten wird [vgl. MC-Frage Nr. 1076].



(6) *Oxidation von Benzylhalogeniden* mit *p*-Nitrosodimethylanilin in Gegenwart von Pyridin (*Kröhnke-Reaktion*). Da die Reaktion unter milden Bedingungen abläuft, wird sie häufig zur Synthese *oxidationsempfindlicher Aldehyde* eingesetzt.



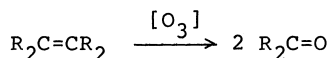
(7) Umsetzung aromatischer *Grignard-Verbindungen* mit **Ethylorthoformiat** und saure Hydrolyse der gebildeten *Acetale*. Die Methode ist auch zur Darstellung aliphatischer Aldehyde geeignet.



3.12.2.3 Darstellung von Alkanonen

Aliphatische Ketone lassen sich herstellen aus [vgl. **MC-Fragen Nr. 1003, 1004**]:

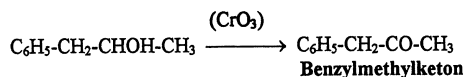
(1) *Alkenen* durch *Ozonolyse* und nachfolgende reduktive Aufarbeitung des gebildeten Ozonids (siehe ►Kap. 3.2.18.3).



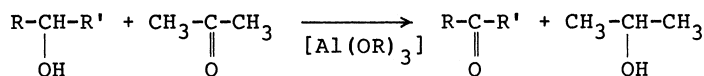
(2) *Alkinen* durch saure *Hydratisierung* in Gegenwart von Hg(II)-Salzen (siehe ►Kap. 3.5.7.2).



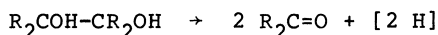
(3) *sekundären Alkoholen* durch *Oxidation* mit KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder CrO_3 bzw. durch *Dehydrierung* an Cu-Kontakten [siehe ►Kap. 3.2.18.5 und **MC-Frage Nr. 1003**]



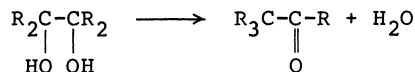
sowie durch Umsetzung mit Ketonen in Gegenwart von Al-*tert*-butanolat (siehe ►Kap. 3.2.18.5 „*Oppenauer-Oxidation*“).



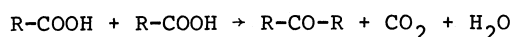
(4) *1,2-Diolen* durch *Glycolspaltung* mit Pb(OAc)_4 oder NaIO_4 (siehe ►Kap. 3.2.18.5)



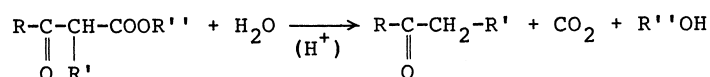
bzw. mithilfe der *Pinakol-Umlagerung* durch Behandeln von Glycolen mit Säuren (siehe ►Kap. 3.2.16.2).



(5) *Carbonsäuren* durch *Pyrolyse (Destillation)* ihrer Calcium- bzw. Bariumsalze an CdO_2 - oder ThO_2 -Kontakten.



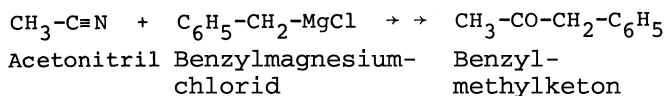
(6) *β -Ketocarbonsäureestern* durch *Ketonspaltung* und *Decarboxylierung* der intermediär auftretenden *β -Ketocarbonsäuren* (siehe ►Kap. 3.14.6.1).



(7) *Carbonsäurechloriden* durch Reaktion mit *Organocadmiumverbindungen* (siehe ►Kap. 3.8.3.1).



(8) *Nitrilen* durch Umsetzung mit *Grignard-Reagenzien* und nachfolgende Hydrolyse [siehe ►Kap. 3.8.3.1 und **MC-Frage Nr. 1005**].



(9) **Aceton**, ein technisch wichtiges Keton, kann hergestellt werden durch [vgl. **MC-Fragen Nr. 275, 279, 1004, 1007, 1255, 1256**]:

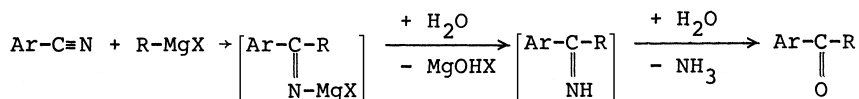
- Oxidation oder Dehydrierung von Propan-2-ol [$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$],
- Luftoxidation von Propen [$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$] in Gegenwart wässriger $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ -Lösung (*Wacker-Höchst-Verfahren*),
- als Nebenprodukt der *Hockschen Phenolsynthese*, wobei Benzen, Propen und Luftsauerstoff als Reaktanden eingesetzt werden (siehe ►Kap. 3.2.16.4).
- Ketonspaltung von Acetessigester unter Decarboxylierung der intermediär gebildeten *Acetessigsäure* (3-Oxobutansäure) [$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$] (siehe ►Kap. 3.14.6.1).

3.12.2.4 Darstellung aromatischer Ketone

Arylalkyl- oder Diarylketone können hergestellt werden durch:

- *Friedel-Crafts-Acylierung* (siehe ►Kap. 3.6.4.2),
- *Houben-Hoesch-Reaktion* (siehe ►Kap. 3.6.4.2),
- *Fries-Reaktion* (siehe ►Kap. 3.2.17.1).

Eine weitere Methode zur Synthese von Arylalkylketonen ist die Grignard-Reaktion eines *Benzonitril-Derivates* mit einem Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenid [vgl. **MC-Fragen Nr. 742, 743, 1003, 1005**].



3.12.3 Eigenschaften von Carbonylverbindungen

3.12.3.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Aldehyde und Ketone bilden untereinander *keine* Wasserstoffbrücken, sodass sie tiefer siedeln als Alkanole oder Carbonsäuren vergleichbarer relativer Molekülmasse.

Aufgrund ihrer polaren Carbonylgruppe und den daraus resultierenden intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen siedeten sie jedoch höher als unpolare Verbindungen wie z. B. Alkane gleicher C-Zahl. Wie bei anderen homologen Reihen steigen die *Siedepunkte* mit zunehmender Molmasse stetig an. In \blacksquare Tab. 3.50 sind die Siedepunkte der ersten Glieder der Alkanale und der Alkanone im Vergleich zu den Siedepunkten anderer Stoffe gleicher C-Zahl aufgelistet. Die Zahlenwerte belegen den Einfluss von H-Brückenbindungen auf die Höhe des Siedepunktes [vgl. **MC-Fragen Nr. 788, 1002**].

Als Folge intermolekularer H-Brücken mit Wassermolekülen sowie der Bildung von Hydraten sind *niedere Aldehyde* und *Ketone* (bis C-5) *wasserlöslich*.

3.12.3.2 Ausgewählte Carbonylverbindungen

(a) Formaldehyd (*Methanal*) [$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$], das technisch durch Oxidation von Methanol gewonnen wird, ist in reinem, wasserfreiem Zustand ein stechend riechendes Gas, das nur wenig schwerer ist als Luft. Die Dämpfe sind brennbar. In wässriger Lösung liegt Formaldehyd überwiegend als *Hydrat* [$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OH}$] vor. Die 40%ige wässrige Lösung heißt *Formalin* [vgl. **MC-Fragen Nr. 990, 992**].

Formaldehyd geht die üblichen Aldehydreaktionen ein; ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (*Tollens-Reagenz*) und alkalische Cu(II)-tartrat-Lösung (*Fehling-Reagenz*) werden reduziert [siehe auch Ehlers, **Analytik I**, \blacktriangleright Kap. 3.5.3.11 und **MC-Frage Nr. 989**].

In verdünnter Kalilauge disproportioniert Formaldehyd zu **Methanol** und **Ameisensäure** (siehe \blacktriangleright Kap. 3.12.7.1 „*Cannizzaro-Reaktion*“). Die Verwendung von Formaldehyd als Edukt der *Mannich-Reaktion* wird im \blacktriangleright Kap. 3.12.6.6 beschrieben. Die Bildung von Formaldehydpolymeren wird im nachfolgenden Abschnitt behandelt [siehe \blacktriangleright Kap. 3.12.3.3 und **MC-Fragen Nr. 988, 990, 992**].

Formaldehyd und **Methenamin**, sein Kondensationsprodukt mit Ammoniak, werden als Desinfektionsmittel verwendet. Formaldehyd besitzt ein Krebs erzeugendes Potential [siehe auch \blacktriangleright Kap. 3.12.5.3 und **MC-Fragen Nr. 991, 992**].

(b) Acetaldehyd (*Ethanal*) [$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$] ist eine stechend riechende, brennbare Flüssigkeit, die bei 20,2 °C siedet. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Ether. Bei starkem Erhitzen (Pyrolyse) zerfällt Acetaldehyd in Methan und CO_2 . Acetaldehyd ist ein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung und tritt in geringen Mengen in allen alkoholischen Getränken auf [vgl. **MC-Frage Nr. 788**].

\blacksquare **Tab.3.50 Siedepunkte einiger Alkanale und Alkanone (in °C)**

Methanal	-19	Methanol	64,7	Methan	-164	Ameisen-	101
Ethanal	20,2	Ethanol	78,3	Ethan	-88,5	säure	
Propanal	49	Propan-1-ol	97,0	Propan	-44,5	Essigsäure	118
Butanal	75	Propan-2-ol	82,6	<i>n</i> -Butan	-0,5	Propi-	141
Aceton	56,2	Butan-1-ol	117,7	Isobutan	-10,5	onsäure	
Butan-2-on	79,6	Butan-2-ol	99,0	-		Buttersäure	163
						Isobutter-	155
						säure	

3.19 Säuren und Basen der organischen Chemie

Säure-Base-Systeme wurden bereits im Band Ehlers, **Chemie I**, ►Kap. 1.11 vorgestellt, wobei besonders auf die Abschnitte „Säure-Base-Begriffe“ und „Stärke von Säuren und Basen“ hingewiesen wird. Die dort gemachten Ausführungen sind weitgehend auf die organische Chemie übertragbar. Schwerpunkt des folgenden Kapitels ist deshalb der Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur und der Acidität bzw. Basizität einer organischen Verbindung.

Generell können die Stärke einer Säure (Acidität) und die Stärke einer Base (Basizität) durch die Gleichgewichtskonstanten (K_s -Wert bzw. K_b -Wert) ihrer Reaktion mit Wasser charakterisiert werden. Anstelle der Gleichgewichtskonstanten gibt man häufig deren negativen dekadischen Logarithmus (pK_s -Wert bzw. pK_b -Wert) an. Es gilt:

Je kleiner der pK_s -Wert einer Säure ist, desto stärker ist die betreffende Säure und desto schwächer basisch ist ihre korrespondierende Base. Je kleiner der pK_b -Wert einer Base ist, desto höher ist ihre Basenstärke und umso geringer ist die Acidität der dazu korrespondierenden Säure. In Wasser addieren sich pK_s -Wert (Säureexponent) und pK_b -Wert (Basenexponent) eines korrespondierenden Säure-Base-Paares bei 22 °C zum Wert 14.

3.19.1 Klassifizierung saurer und basischer Stoffe

Je nachdem, mit welchem Atom das dissoziierbare Proton verbunden ist, lassen sich **organische Säuren** unterteilen in:

- *OH-acide Verbindungen* (Carbonsäuren, Enole, Phenole, Alkohole, Sulfonsäuren),
- *SH-acide Verbindungen* (Mercaptane, Thiophenole),
- *NH-acide Verbindungen* (Imide, Sulfimide, Sulfonamide, gewisse heterocyclische Ringsysteme mit einer NH-Gruppierung),
- *CH-acide Verbindungen* (bestimmte Kohlenwasserstoffe sowie Carbonylverbindungen, Dicarbonylverbindungen, heteroanaloge Carbonylverbindungen und Carbonsäure-Derivate mit jeweils einer α -ständigen C-H-Bindung).

An **organischen Basen** sind zu nennen:

- *stickstoffhaltige Basen* (Amine, Amidine, N-Heterocyclen),
- *sauerstoffhaltige Basen* (Pyrone, Flavone, Ether).

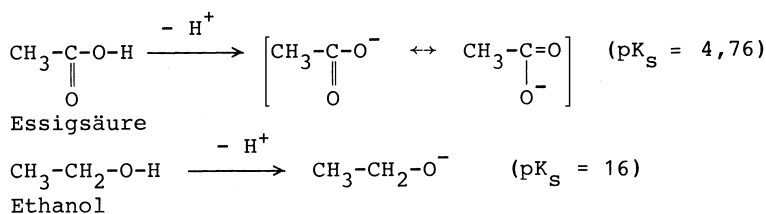
Einige Substanzklassen wie *Alkohole* und *Amine* zeigen ein *amphoterer Verhalten*.

3.19.2 Acidität von Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Ketocarbonsäuren und Sulfonsäuren

3.19.2.1 Acidität von Carbonsäuren

Das Hydroxylproton der *Carboxylgruppe* [R-COOH] kann leicht an Basen abgegeben werden, weil die negative Ladung des resultierenden *Carboxylat-Ions* [R-COO⁻] über drei Atome delokalisiert ist, was zur Stabilisierung der *konjugierten Base* [R-COO⁻] führt und somit deren Bildung erleichtert.

Den entscheidenden Beitrag der Delokalisierung zur Stabilität der konjugierten Base erkennt man daran, dass Alkohole im Vergleich zu Carbonsäuren sehr viel schwächere Säuren sind [ca. 12 Zehnerpotenzen]. Eine Mesomeriestabilisierung ist im Alkoholat-Ion [RO⁻] nicht möglich [vgl. **MC-Fragen Nr. 32–35**].



Trotz der Mesomerie des Carboxylat-Anions ist die *Dissoziation* einer Carbonsäure ein *endergonischer Vorgang* [ΔG° ist positiv], weil – infolge der ordnenden Wirkung der *Hydratation* – mit der Ionisierung eine *Entropieabnahme* verbunden ist.

3.19.2.2 Gesättigte aliphatische und araliphatische Carbonsäuren

Aliphatische Carbonsäuren sind relativ schwache Säuren. Beispielsweise ist eine 0,1 M-wässrige Essigsäure-Lösung nur zu 1,3% dissoziiert. Die in **Tab. 3.88** aufgelisteten pK_s -Werte belegen, dass die *Acidität von Carbonsäuren erhöht* wird, wenn die COOH-Gruppe mit *Substituenten* verknüpft ist, die einen **-I-Effekt** (Halogen, Hydroxyl, Alkoxy) besitzen [vgl. **MC-Fragen Nr. 1104, 1597–1604, 1606, 1608, 1617, 1618, 1664, 1666, 1669, 1791**].

Daher sind *2-Hydroxyalkanäuren* und *2-Halogenalkansäuren* stärkere Säuren (kleinerer pK_s -Wert) als die Alkansäuren gleicher C-Zahl. Auch die im Vergleich zu **Essigsäure** ($\text{pK}_s = 4,76$) [**H-CH₂-COOH**] höhere Acidität der **Phenylelessigsäure** ($\text{pK}_s = 4,28$) [**C₆H₅-CH₂-COOH**] ist auf den **-I-Effekt** des Phenylrestes zurückzuführen.

Die aciditätssteigernde Wirkung des **-I-Effektes** beruht auf einer Destabilisierung der COOH-Funktion, während das Carboxylat-Ion als konjugierte Base infolge der stärkeren Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiert wird. Der **-I-Effekt** nimmt mit wachsender Entfernung von der Carboxylgruppe rasch ab, wie die pK_s -Werte der *Chlorbuttersäuren* in **Tab. 3.88** belegen. Umgekehrt nimmt die Säurestärke

▣ **Tab.3.88 pK_s-Werte gesättigter und monosubstituierter Carbonsäuren**

Säure	Formel	pK _s
Ameisensäure	H-COOH	3,77
Essigsäure	CH ₃ -COOH	4,76
Propionsäure	CH ₃ CH ₂ -COOH	4,87
Buttersäure	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -COOH	4,82
Pivalinsäure	(CH ₃) ₃ C-COOH	5,02
Cyclopentancarbonsäure	C ₅ H ₉ -COOH	3,96
Cyclohexancarbonsäure	C ₆ H ₁₁ -COOH	4,86
Palmitinsäure	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	5,70
Fluoressigsäure	FCH ₂ -COOH	2,66
Chloressigsäure	ClCH ₂ -COOH	2,81
Bromessigsäure	BrCH ₂ -COOH	2,87
Iodessigsäure	ICH ₂ -COOH	3,13
Dichloressigsäure	Cl ₂ CH-COOH	1,29
Trichloressigsäure	Cl ₃ C-COOH	0,65
Difluoressigsäure	F ₂ CH-COOH	1,24
Trifluoressigsäure	F ₃ C-COOH	0,23
3-Chlorpropionsäure	ClCH ₂ -CH ₂ -COOH	4,10
2-Chlorbuttersäure	CH ₃ -CH ₂ -CHCl-COOH	2,86
3-Chlorbuttersäure	CH ₃ -CHCl-CH ₂ -COOH	4,05
4-Chlorbuttersäure	ClCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,52
Glycolsäure	HOCH ₂ -COOH	3,83
Milchsäure	CH ₃ -CHOH-COOH	3,87
Methoxyessigsäure	CH ₃ O-CH ₂ -COOH	3,48
Phenoxyessigsäure	C ₆ H ₅ -O-CH ₂ -COOH	3,17
Mandelsäure	C ₆ H ₅ -CHOH-COOH	3,37
Phenylessigsäure	C ₆ H ₅ -CH ₂ -COOH	4,28
Indol-3-essigsäure	C ₈ H ₆ N-CH ₂ -COOH	4,75
Cyanessigsäure	NC-CH ₂ -COOH	2,44
Nitroessigsäure	O ₂ N-CH ₂ -COOH	1,68

substituierter Alkansäuren mit steigender Anzahl der elektronegativen Substituenten zu. **Trifluoressigsäure** (pK_s = 0,23) [F₃C-COOH] und **Trichloressigsäure** (pK_s = 0,65) [Cl₃C-COOH] sind starke Säuren.

Substituenten mit einem +I-Effekt verringern hingegen die Stärke einer Carbonsäure, wie dies in ▣Tab. 3.88 die pK_s-Werte der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Trimethylessigsäure (Pivalinsäure) belegen. Je stärker hierbei der +I-Effekt des jeweiligen Substituenten ist, umso schwächer ist die betreffende Säure [vgl. **MC-Frage Nr. 1110**].

-I R-COOH	>	HCOOH	>	+I R-COOH
Acidität erhöht pK_s wird kleiner		Ameisensäure $pK_s = 3,77$		Acidität erniedrigt pK_s wird größer

▣ **Tab.3.89 pK_s -Werte ungesättigter, aromatischer und heteroaromatischer Monocarbonsäuren**

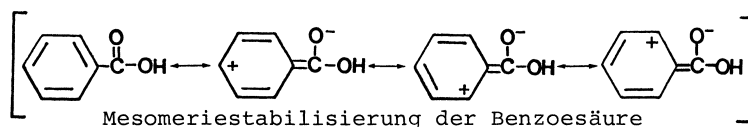
Säure	Formel	pK_s
Acrylsäure	$H_2C=CH-COOH$	4,26
Vinyllessigsäure	$H_2C=CH-CH_2-COOH$	4,31
Crotonsäure	$CH_2=CH=CH-COOH$	4,69
Zimtsäure (<i>trans</i>)	$C_6H_5-CH=CH-COOH$	4,44
Allozimtsäure (<i>cis</i>)	$C_6H_5-CH=CH-COOH$	3,96
Propiolsäure	$HC\equiv C-COOH$	1,94
Benzoessäure	C_6H_5-COOH	4,22
1-Naphthoesäure	$C_{10}H_7-COOH$	3,68
2-Naphthoesäure	$C_{10}H_7-COOH$	4,17
Furan-2-carbonsäure	$C_4H_3O-COOH$	3,16
Furan-3-carbonsäure	$C_4H_3O-COOH$	4,00
Pyridin-2-carbonsäure	$C_5H_4N-COOH$	5,52
Pyridin-3-carbonsäure	$C_5H_4N-COOH$	4,85
Pyridin-4-carbonsäure	$C_5H_4N-COOH$	4,96

3.19.2.3 Ungesättigte und aromatische Carbonsäuren

In ▣ Tab. 3.89 sind die pK_s -Werte einiger ungesättigter, aromatischer und heteroaromatischer Carbonsäuren aufgelistet.

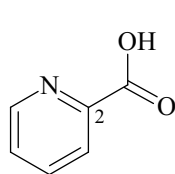
Diese Substanzen besitzen aufgrund des induktiven Effektes (-I-Effekt) des ungesättigten Strukturelements eine etwas *höhere Acidität* als die Alkansäuren gleicher C-Zahl. C=C-Doppelbindungen und C≡C-Dreifachbindungen wirken elektronenanziehend auf Nachbargruppen, weil sp^2 - und sp -hybridisierte C-Atome im Vergleich zum sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff aufgrund ihres höheren s-Anteils eine *größere Elektronegativität* besitzen. Auch mesomere Effekte beeinflussen die Säurestärke dieser Verbindungen.

Obwohl in der **Benzoessäure** ($pK_s = 4,22$) [C_6H_5-COOH] die Carboxylgruppe direkt an ein aromatisches Ringsystem gebunden ist und der -I-Effekt stärker ausgeprägt sein sollte, besitzt diese Säure nur eine geringfügig höhere Acidität verglichen mit **Phenyllessigsäure** ($pK_s = 4,28$) [$C_6H_5-CH_2-COOH$]. Dies ist eine Folge der Stabilisierung der COOH-Funktion durch den +M-Effekt des Phenylrestes. Das *Benzoat-Ion* [$C_6H_5-COO^-$] wird dagegen durch den +M-Effekt des Benzenrings destabilisiert, weil dadurch die negative Ladungsdichte der Carboxylat-Gruppe erhöht wird [vgl. **MC-Fragen Nr. 30, 1603, 1604, 1607**].

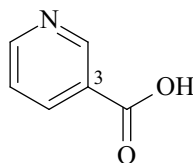


Ähnliche Überlegungen lassen sich auch für **Acrylsäure** ($pK_s = 4,26$) [$H_2C=CH-COOH$] und **Vinylsäure** ($pK_s = 4,34$) [$H_2C=CH-CH_2-COOH$] anstellen, die beide aufgrund des ungesättigten Strukturelements acider sind und in Wasser stärker dissoziieren als die gesättigte **Propionsäure** ($pK_s = 4,87$) [CH_3-CH_2-COOH]. Die höhere Acidität ist auch hier auf die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs zurückzuführen. Dieser elektronenanziehende Effekt ist bei $C\equiv C$ -Dreifachbindungen noch stärker ausgeprägt, sodass **Propiolsäure** ($pK_s = 1,94$) [$HC\equiv C-COOH$] eine noch höhere Säurestärke besitzt. Zusätzlich wird bei diesen ungesättigten Säuren das nach der Deprotonierung vorliegende Carboxylat-Ion durch die C,C-Mehrfachbindung stabilisiert [vgl. **MC-Fragen Nr. 1602, 1791**].

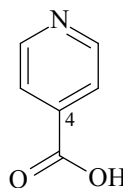
Die in Tab. 3.89 aufgelisteten pK_s -Werte einiger *Furan*- und *Pyridincarbonsäuren* belegen den Einfluss der höheren Elektronegativität des O-Atoms im Vergleich zu einem N-Atom. Die geringere Säurestärke der **Pyridin-2-carbonsäure** (Picolinsäure) ($pK_s = 5,52$) wird mit der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Stickstoffatom und dem Carboxylwasserstoffatom erklärt, was die Ablösung eines Protons erschwert.



Picolinsäure
 $pK_s = 5,52$



Nicotinsäure
 $pK_s = 4,85$



Isonicotinsäure
 $pK_s = 4,96$

Substituierte Benzoesäuren [*o,m,p*-X-C₆H₄-COOH]: Tab. 3.90 informiert über die pK_s -Werte einiger Benzoesäure-Derivate [vgl. **MC-Frage Nr. 1609**].

Als Regel kann gelten, dass alle Faktoren, welche die Carboxyl-Funktion [R-COOH] destabilisieren und die Stabilität der Carboxylat-Gruppe [R-COO⁻] erhöhen, zu einer Steigerung der Säurestärke führen, da sie die Deprotonierung der betreffenden Verbindung erleichtern.

Tab. 3.90 pK_s -Werte substituierter Benzoesäuren [X-C₆H₄-COOH]

X	H	CH ₃	OH	OCH ₃	NH ₂	Cl	Br	NO ₂	COOH*
<i>ortho</i>	4,22	3,89	2,75	4,08	4,97	2,89	2,82	2,22	2,95
<i>meta</i>	4,22	4,28	4,12	4,09	4,82	3,82	3,85	3,44	3,46
<i>para</i>	4,22	4,35	4,54	4,49	4,93	4,03	4,18	3,42	3,40

* pK_{s1} -Wert

So erhöhen alle Substituenten ($-I/-M$), welche die Elektronendichte des Ringsystems erniedrigen, die Acidität der Säure. Dagegen verringern im Allgemeinen Substituenten ($+I/+M$), welche die Elektronendichte des Ringsystems erhöhen, die Stärke der betreffenden Säure. Dabei ist zu beachten, dass der *mesomere Effekt* eines Substituenten die Säurestärke nur dann beeinflusst, wenn sich der Substituent in *ortho*- oder *para*-Position zur Carboxylgruppe befindet. Substituenten in *meta*-Position wirken ausschließlich durch ihren induktiven Effekt.

$-M$ -Substituenten stabilisieren durch ihren Konjugationseffekt das Carboxylat-Ion, was die Deprotonierung begünstigt. So sind **2-Nitrobenzoesäure** ($pK_s = 2,22$) und **4-Nitrobenzoesäure** ($pK_s = 3,42$) acider als *Benzoesäure* ($pK_s = 4,22$).

Bei den *halogenierten Benzoesäuren* dominiert der $-I$ -Effekt, dessen Einfluss mit zunehmender Entfernung des Halogenatoms von der Carboxylgruppe geringer wird. Folglich nimmt die Säurestärke halogenerter *Brom*- oder *Chlorbenzoesäuren* in der Reihe *ortho* > *meta* > *para* ab [vgl. **MC-Fragen Nr. 1611**].

$+M$ -Substituenten können sogar einen $-I$ -Effekt überkompensieren, was zu einer Minderung der Säurestärke führt. Dies belegt die Zunahme der pK_s -Werte in der Reihe **4-Chlorbenzoesäure** ($pK_s = 4,03$) < *Benzoesäure* ($pK_s = 4,22$) < **4-Hydroxybenzoesäure** ($pK_s = 4,54$) < **4-Aminobenzoesäure** ($pK_s = 4,93$).

▣ Tab. 3.90 belegt auch, dass *ortho*-Substituenten in vielen (nicht allen!) Fällen die Säurestärke der *Benzoesäure* um 1-2 Zehnerpotenzen erhöhen. Dies gilt auch für Alkylgruppen, die aufgrund ihres $+I$ -Effektes die Säurestärke mindern sollten. Daher ist ***o*-Toluylsäure (2-Methylbenzoesäure)** ($pK_s = 3,91$) acider als *Benzoesäure* ($pK_s = 4,22$).

Auffallend ist die relativ hohe Acidität der **Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure)** ($pK_s = 2,75$). Die **2,6-Dihydroxybenzoesäure** ($pK_s = 1,29$) ist sogar 830-mal acider als *Benzoesäure*, während **3,5-Dihydroxybenzoesäure** ($pK_s = 4,04$) eine im Vergleich zur *Benzoesäure* nur geringfügig höhere Säurestärke besitzt. Auch **Acetylsalicylsäure (2-Acetoxybenzoesäure)** ($pK_s = 3,49$) ist stärker sauer als *Benzoesäure*.

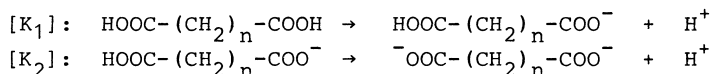
Dieses Verhalten kann wie folgt erklärt werden: Bei der *ortho*-Substitution stehen sich Carboxylgruppe und Substituent räumlich so nahe, dass sie sich gegenseitig sterisch behindern und die COOH-Gruppe keine vollständig koplanare Lage mit dem Benzenring mehr einnehmen kann. Die Carboxylgruppe ist daher nicht optimal mit dem Phenylrest konjugiert, was die Stabilität der Carbonsäure mindert. Der aciditäts-erhöhende Einfluss vieler *ortho*-Substituenten wird als ***ortho*-Effekt** bezeichnet.



Bei der **Salicylsäure** wird das Säureanion zusätzlich noch durch eine *intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung* stabilisiert. Die Ausbildung einer solchen H-Brücke hat auch zur Folge, dass Salicylsäure im Vergleich zur 4-Hydroxybenzoesäure wasserdampflich ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 1603, 1610, 1612**].

3.19.2.4 Acidität von Dicarbonsäuren

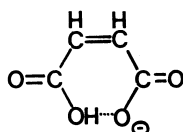
Man fand, dass bei Dicarbonsäuren die erste Dissoziationskonstante $[K_1]$ größer und die zweite $[K_2]$ kleiner ist als die Dissoziationskonstante entsprechender aliphatischer Monocarbonsäuren.



Daraus kann man ableiten, dass die zweite Carboxylgruppe die Acidität der ersten erhöht, im Monoanion jedoch die COO^- -Gruppe die Dissoziation des zweiten Protons erschwert. In unmittelbarer Nachbarschaft (**Oxalsäure**) beeinflussen sich zwei Carboxylgruppen in hohem Maße. Diese Wechselwirkung nimmt erwartungsgemäß ab (**Malonsäure** → **Adipinsäure**), je weiter die beiden COOH -Funktionen voneinander entfernt sind.

Dies zeigen die in □Tab. 3.91 aufgelisteten pK_s -Werte einiger mehrwertiger Carbonsäuren [vgl. MC-Fragen Nr. 1125, 1127, 1602, 1603].

Ungesättigte und aromatische Dicarbonsäuren: In der ersten Dissoziationsstufe ist die *cis*-konfigurierte **Maleinsäure** ($\text{pK}_{s1} = 1,03$) eine viele stärkere Säure als die *trans*-isomere **Fumarsäure** ($\text{pK}_{s1} = 3,02$).



Hydrogenmaleat

□ Tab.3.91 pK_s -Werte von Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren

Säure	Formel	pK_{s1}	pK_{s2}	pK_{s3}
Oxalsäure	HOOC-COOH	1,23	4,19	-
Malonsäure	$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$	2,83	5,69	-
Bernsteinsäure	$\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$	4,16	5,61	-
Glutarsäure	$\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$	4,32	5,42	-
Adipinsäure	$\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$	4,43	5,52	-
Äpfelsäure	$\text{HOOC-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$	3,46	5,10	-
Weinsäure	$\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$	2,98	4,34	-
Citronensäure	$\text{HOOC-COH}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$	3,13	4,76	6,34
Fumarsäure	<i>E</i> - HOOC-CH=CH-COOH	3,02	4,38	-
Maleinsäure	<i>Z</i> - HOOC-CH=CH-COOH	1,03	6,27	-
Phthalsäure	<i>o</i> - $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	2,95	5,41	-
Isophthalsäure	<i>m</i> - $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	3,62	4,60	-
Terephthalsäure	<i>p</i> - $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	3,54	4,46	-
Chinolinsäure	2,3- $\text{HOOC-C}_5\text{H}_3\text{N-COOH}$	2,41	5,05	-
Dipicolinsäure	2,6- $\text{HOOC-C}_5\text{H}_3\text{N-COOH}$	2,17	4,97	-

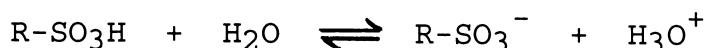
Ursache hierfür ist, dass das **Hydrogenmaleat-Ion** durch eine *intramolekulare Wasserstoffbrücke* stabilisiert wird, die aufgrund der ebenen *cis*-Anordnung und der Bildung eines spannungsfreien, sechsgliedrigen Ringes besonders günstige Verhältnisse vorfindet; dies erleichtert die Deprotonierung der Maleinsäure [vgl. **MC-Frage Nr. 1127**].

In der zweiten Dissoziationsstufe ist die Fumarsäure ($\text{pK}_{\text{s}2} = 4,38$) hingegen acider als Maleinsäure ($\text{pK}_{\text{s}2} = 6,27$), weil ein Proton aus dem Fumarat-Anion leichter abgetrennt werden kann als aus dem cyclischen Hydrogenmaleat-Ion.

Bei den drei stellungsisomeren *Benzendicarbonsäuren* besitzt die *ortho*-disubstituierte **Phthalsäure** ($\text{pK}_{\text{s}1} = 2,95$) aufgrund des *ortho*-Effektes die höchste Acidität, jedoch ist das **Phthalat-Ion** ($\text{pK}_{\text{s}2} = 5,54$) aus den oben angeführten Gründen von den drei stellungsisomeren Monoanionen der Benzendicarbonsäuren die schwächste Säure.

3.19.2.5 Acidität von Sulfonsäuren

Sulfonsäuren [**R-SO₃H**] sind als Derivate der Schwefelsäure starke Säuren und in Wasser vollständig dissoziiert. Ihre Anionen sind kaum basisch und ihre Alkalisalze reagieren in Wasser neutral [vgl. **MC-Fragen Nr. 1637, 1706**].

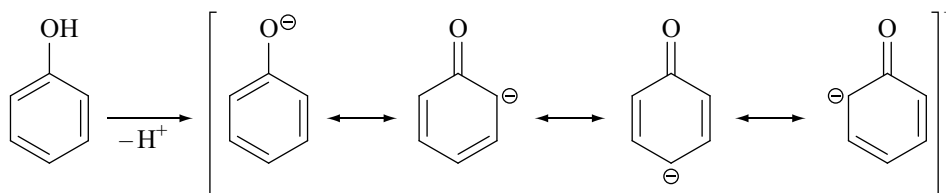


Die Acidität aliphatischer [**Methansulfonsäure** ($\text{pK}_{\text{s}} = -0,6$)] und aromatischer Sulfonsäuren [**Benzensulfonsäure** ($\text{pK}_{\text{s}} = 0,7$); *p*-**Toluensulfonsäure** ($\text{pK}_{\text{s}} = -0,7$)] entspricht in etwa der von Schwefelsäure. Bei Anwesenheit positiverer Substituenten in *ortho*- und *para*-Stellung steigt die Acidität. Zum Beispiel ist die **2,4-Dinitrobenzonsulfonsäure** stärker sauer als H_2SO_4 .

3.19.3 Säure-Base-Verhalten von Alkoholen, Phenolen, Enolen und Ethern

3.19.3.1 Säurestärke von Phenolen

Die im Vergleich zu Alkoholen [Alkyl-OH] deutlich höhere Acidität der Phenole [Aryl-OH] ist darauf zurückzuführen, dass die bei der Deprotonierung entstehende korrespondierende Base, das **Phenolat-Ion** [**Ar-O⁻**], infolge Mesomerie stabilisiert wird. Zwar ist auch das Phenol mesomeriestabilisiert, die Elektronendelokalisierung ist jedoch im Phenolat-Ion sehr viel stärker ausgeprägt [vgl. **MC-Fragen Nr. 30, 32, 34, 487, 1658, 1666, 1705**].



Mesomerie im Phenolat-Ion

▣ Tab. 3.92 informiert über die pK_s -Werte ausgewählter Phenole der allgemeinen Formel $[X-C_6H_4-OH]$. Im Prinzip wirken sich Substituenten am aromatischen Ringsystem auf die Säurestärke eines Phenols in ähnlicher Weise aus wie dies bei den Benzoesäure-Derivaten beschrieben wurde. Allerdings besteht ein gravierender Unterschied: Die Hydroxylgruppe besitzt im Gegensatz Carboxylgruppe einen **+M-Effekt** [vgl. **MC-Fragen Nr. 1610, 1614, 1616, 1617**].

Die Acidität eines Phenols wird erhöht, wenn der Benzenkern zusätzlich elektronenziehende Gruppen enthält. Hierbei nimmt der **-I-Effekt** – wie die pK_s -Werte der *Chlorphenole* belegen – in der Reihe *ortho* > *meta* > *para* mit zunehmender Entfernung des Substituenten von der Hydroxylgruppe ab.

Ein konjugativer **-M-Effekt** wird nur wirksam, wenn sich der Zweitsubstituent in *ortho*- bzw. *para*-Stellung zur HO-Gruppe befindet. Gruppen in der *meta*-Position wirken wiederum nur über ihren induktiven Effekt. Aus den genannten Gründen sind Substanzen wie ***m*-Chlorphenol** ($pK_s = 9,08$) oder **Salicylaldehyd (2-Hydroxybenzaldehyd)** ($pK_s = 8,80$) acider als Phenol ($pK_s = 9,99$) [vgl. **MC-Fragen Nr. 1614, 1636**].

Besonders ausgeprägt ist die Erhöhung der Säurestärke eines Phenols bei gleichgerichtetem **-I/-M-Effekt**. So sind alle *Nitrophenole* stärkere Säuren als Phenol. Darüber hinaus sind **2-Nitrophenol** ($pK_s = 7,21$) und **4-Nitrophenol** ($pK_s = 7,16$) stärker sauer als **3-Nitrophenol** ($pK_s = 8,38$), bei dem nur der **-I-Effekt** wirksam wird. Zudem ist das 2- und 4-Nitrophenolat-Ion stärker mesomeriestabilisiert als 3-Nitrophenolat [vgl. **MC-Fragen Nr. 616, 818–820, 1613, 1664**].

Die Säurestärke eines Phenols steigt noch weiter an, wenn sich mehrere elektronenziehende Substituenten am Benzenring befinden, wie dies die pK_s -Werte von **2,4-Dinitrophenol** ($pK_s = 4,09$) und **2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure)** ($pK_s = 0,29$) belegen [vgl. **MC-Fragen Nr. 1610, 1613**].

Die Säurestärke eines Phenols wird erniedrigt, wenn das aromatische Ringsystem mit elektronenliefernden Substituenten (**+I/+M**) verknüpft ist. So sind **4-Methylphenol** ($pK_s = 10,26$) und **3,4-Dimethylphenol** ($pK_s = 10,30$) schwächere Protonsäuren als Phenol, weil der **+I-Effekt** der Methylgruppe die Elektronendichte am Atom C-1 erhöht, das die phenolische Hydroxylgruppe trägt [vgl. **MC-Frage Nr. 1615**].

Die pK_s -Werte der *Dihydroxybenzen-Derivate* dokumentieren den Einfluss des induktiven und mesomeren Gesamteffektes eines Zweitsubstituenten. So sind **Brenzcatechin** ($pK_s = 9,48$) [**-I** > **+M**] und **Resorcin** ($pK_s = 9,44$) [**-I**] acider als *Phenol* ($pK_s = 9,99$), während **Hydrochinon** ($pK_s = 10,85$) [**-I** < **+M**] eine schwächere Säure als Phenol darstellt.

Weitere Unterschiede zwischen der Phenol- und Benzoesäure-Reihe bestehen hinsichtlich des „**ortho-Effektes**“. Eine der Ursachen für die Aciditätserhöhung *ortho*-

▣ **Tab.3.92 pK_s -Werte von Phenol-Derivaten $[X-C_6H_4-OH]$**

X	H	OH**	CH ₃	Cl	NO ₂	CHO	COOH*
<i>ortho</i>	9,99	9,48	10,28	8,48	7,21	8,80	12,28
<i>meta</i>	9,99	9,44	10,09	9,08	8,38	8,00	9,78
<i>para</i>	9,99	10,85	10,26	9,38	7,16	8,66	9,31

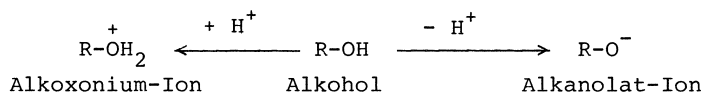
** pK_{s1} * pK_{s2}

substituierter Benzoessäuren, die sterische Hinderung der Konjugation zwischen der COOH-Gruppe und dem aromatischen Ringgerüst, entfällt bei den Phenolen. Daher zeigt eine *ortho-ständige Methylgruppe* das erwartete Verhalten, indem sie die Acidität des Phenols aufgrund ihres +I-Effektes mindert.

Phenole sind acider als Alkohole, jedoch um einige Größenordnungen weniger sauer als Carbonsäuren. Die im Vergleich zu den Carbonsäuren deutlich geringere Acidität der Phenole zeigt sich u. a. darin, dass sich wasserunlösliche Phenole im Gegensatz zu Carbonsäuren nicht mehr in wässriger Bicarbonat-Lösung auflösen.

3.19.3.2 Säure-Base-Verhalten von Alkoholen

Alkohole zählen wie Wasser zu den *amphiprotischen Lösungsmitteln*. Die Hydroxylgruppe kann als *sehr schwache Säure* und Base wirken. Die Acidität und Basizität der Alkohole sind geringer als die von Wasser.



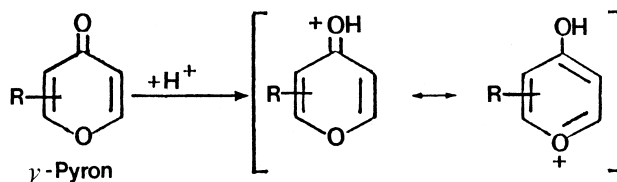
Die *Acidität* nimmt infolge des +I-Effektes der Alkylgruppen in der Reihe *primärer > sekundärer > tertiärer* Alkohol ab. Dies dokumentiert sich auch in den pK_s -Werten niederer, einwertiger Alkanole [**Methanol** ($\text{pK}_s = 16$), **Ethanol** ($\text{pK}_s = 16$) und **Propan-2-ol** ($\text{pK}_s = 18$)] [vgl. **MC-Fragen Nr. 1617, 1618, 1641, 1666, 1706, 1747**].

Die korrespondierenden Säuren und Basen der Alkohole, die *Alkoxonium-Ionen* bzw. *Alkanolat-Ionen* (Alkoholat-Ionen), sind demzufolge *sehr starke* Säuren und Basen. Alkoholate entstehen durch direkte Reaktion von unedlen Metallen mit einem Alkohol. Sie werden auch durch Umsetzung von Alkanolen mit sehr starken Basen erhalten [vgl. **MC-Fragen Nr. 790, 791, 1667**].

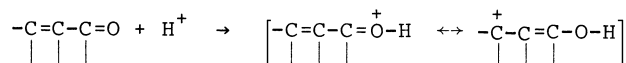
Aluminiumalkoholate $[\text{Al}(\text{OR})_3]$ sind im Gegensatz zu *Natriumalkanolaten* in organischen Lösungsmitteln löslich und unzersetzt destillierbar. Sie können als homöopolare Verbindungen angesehen werden. Alkoxygruppen stehen daher *nicht* als freie Anionen für Reaktionen zur Verfügung, sodass die Basizität von Aluminiumalkanolaten gering ist. Sie können z. B. nicht mehr oder nur in untergeordnetem Maße Aldolreaktionen katalysieren und finden deshalb Verwendung bei der *Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion* (siehe ▶ Kap. 3.2.19.5) und der *Claisen-Tischtschenko-Reaktion* (siehe ▶ Kap. 3.12.7.1).

3.19.3.3 Basizität von sauerstoffhaltigen Verbindungen

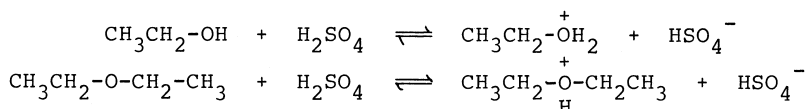
Bei sauerstoffhaltigen Substanzen wie z. B. *Ethern*, die von Natur aus viel schwächer basisch sind als Stickstoff-Verbindungen vergleichbarer Struktur, findet man eine nennenswerte Basizität *nur* dann, wenn bei der Protonierung ein mesomeriestabilisiertes Oxoniumion entstehen kann, wie dies bei γ -Pyronen der Fall ist.



Analoges trifft auch auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen zu.



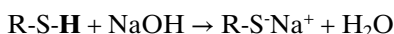
Bei sauerstoffhaltigen Verbindungen, die keine mesomeriestabilisierten Oxoniumionen bilden (z. B. Alkanole, Dialkylether), kann die Anlagerung eines Protons nur in sehr starken Säuren (z. B. konz. H_2SO_4) stattfinden. Beim Verdünnen mit Wasser werden die Alkohole und Ether wieder zurückgebildet [vgl. **MC-Frage Nr. 836**].



3.19.4 SH-acide, NH-acide und CH-acide Verbindungen

3.19.4.1 SH-Acidität

Alkanthiole (*Mercaptane*) [**R-SH**] sind im Gegensatz zu Alkoholen *Säuren*, die mit wässriger Alkalihydroxid-Lösung Salze (*Mercaptide*) bilden. Dies verläuft parallel mit der Zunahme der Säurestärke von Wasser ($\text{pK}_s = 15,74$) zu Schwefelwasserstoff ($\text{pK}_s = 6,92$).



Wie die pK_s -Werte belegen, sind Mercaptane [**Methylmercaptan** ($\text{pK}_s = 10,3$); **Ethylmercaptan** ($\text{pK}_s = 12,0$); **n-Butylmercaptan** ($\text{pK}_s = 12,4$); **Benzylmercaptan** (11,8)] jedoch schwächer sauer als Schwefelwasserstoff (1. Protolysestufe) [vgl. **MC-Fragen Nr. 1640, 1706, 1747**].

In Analogie zu Phenolen sind *Thiophenole* [**Ar-SH**] noch acider als Alkanthiole. So besitzt **Thiophenol** ($\text{pK}_s = 6,62$) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH}$] eine dem Schwefelwasserstoff vergleichbare Acidität [vgl. **MC-Fragen Nr. 1618, 1638, 1657, 1747**].

3.19.4.2 NH-Acidität

N-H-Bindungen haben normalerweise infolge der geringeren Elektronegativität des Stickstoffs eine niedrigere Acidität als O-H-Bindungen. Die Acidität solcher Bindungen kann beträchtlich gesteigert werden, wenn Gruppen mit einem $-I$ -Effekt wie z. B. *Acyl-* (RCO-) oder *Sulfonylgruppen* ($\text{RSO}_2\text{-}$) auf die N-H-Bindung wirken, wobei die Sulfonylgruppierung auf eine benachbarte N-H-Bindung stärker acidifizierend wirkt als die Acylgruppe. Daher besitzen *primäre* (RCO-NH_2) und *sekundäre Carbonsäure-*