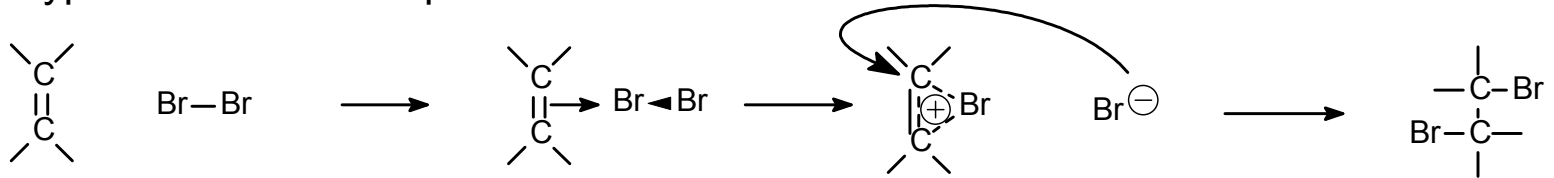


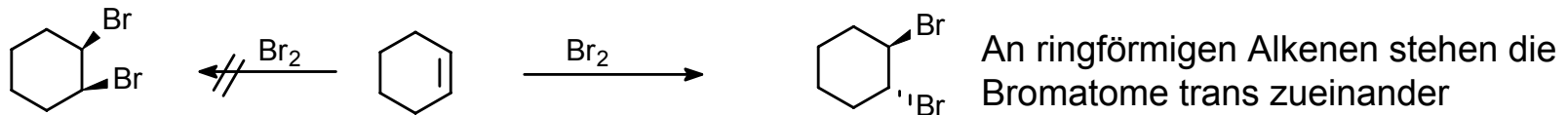
# Additionsreaktionen

## Der typische Fall: Elektrophile Addition

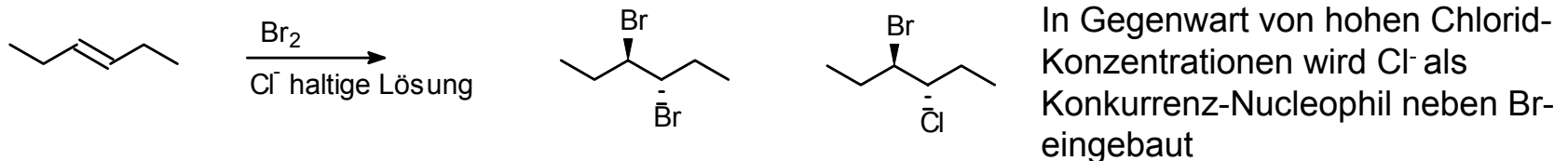


Das elektronegative Brommolekül greift an der  $\pi$ -Elektronenwolke des Olefins („Lewis-Base“) an. Es entsteht ein „ $\pi$ -Komplex“ der unter Abspaltung eines Bromidions zu einem positiv geladenen „Bromonium-Ion“ (exacter „Bromirenium“) führt. Dieses stellt einen Dreiring dar, in dem das „Brom-kation“ mit den zwei  $\pi$ -Elektronen an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist. Diese Zwischenstufe wird vom Bromidion von der Rückseite angegriffen, wobei der Dreiring aufgeht und die „vicinale“ (d.h. an benachbarten C-Atomen stehende) Dibromverbindung erhalten wird.

Beweis der „anti-“ oder „trans-“Addition, d.h. des Rückseitenangriffs:

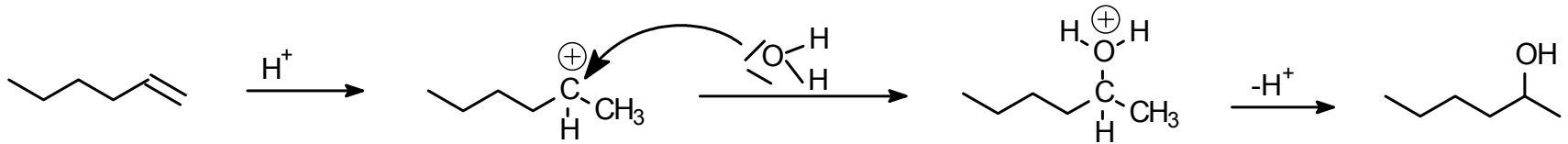


Beweis der Beteiligung von Halogenidionen an der Reaktion



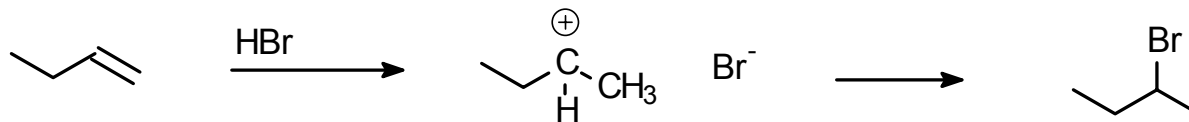
# Additionsreaktionen

## Addition von Wasser an Alkene - saure Hydratisierung



Durch Protonierung des Alkens (mit einer nicht nucleophilen Säure wie Schwefelsäure) entsteht ein Carbeniumion. Es entsteht das stabilere Carbeniumion - hier das sekundäre - bei endständigen Alkenen wird immer das endständige C-Atom protoniert. Das Carbeniumion wird von einem Elektronenpaar eines Wassermoleküls angegriffen - damit resultiert ein am O protonierter Alkohol der nach Abspaltung des Protons zum Alkohol wird. Regel von Markownikoff: „In elektrophilen Additionen wird das H an das H-reichere C-Atom angelagert“ - Grund: Bildung des stabileren Carbeniumions! ( Bei Verwendung nicht-nucleophiler Säuren, d.h. Säuren mit einem nicht nucleophilen Anion wie  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$  u. ä. kann das Wasser als Nucleophil wirken. In Gegenwart nucleophiler Anionen wie  $Br^-$  können diese eingebaut werden.

## Addition von Halogenwasserstoff an Alkene

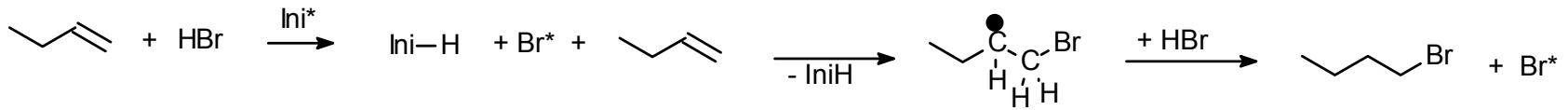


Die Reaktion wird in einem polaren Lösemittel (Dissoziation HBr in  $H^+$  und  $Br^-$  !!) durchgeführt

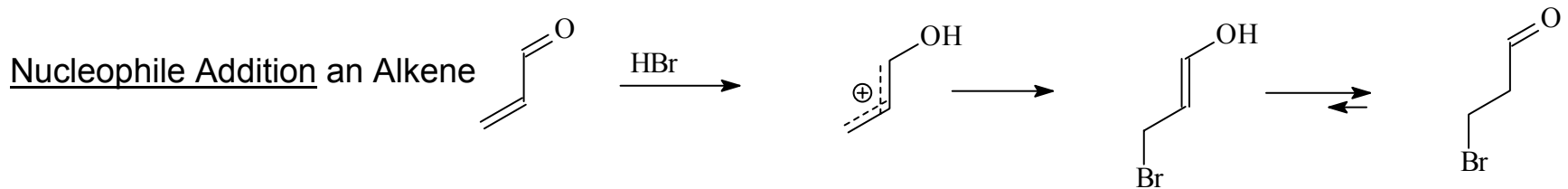
Protonierung des Alkens führt über das sekundäre Carbeniumion und Anlagerung des Bromidions zum 2-Brombutan - „Markownikoff-Produkt“

# Additionsreaktionen

## Radikalische Addition von HBr an Alkene



Die Reaktion wird in unpolaren Lösemitteln oder in der Gasphase (keine Dissoziation von HBr in Ionen) durchgeführt. Ein Initiator für Radikalkettenreaktionen wird in Radikale gespalten, die von HBr ein Wasserstoff abspalten - zurück bleibt ein Bromradikal - dieses greift am Alken an - so, daß das stabilere Radikal gebildet wird (wie bei Carbeniumionen sind die internen Radikale, d.h. sekundären und tertiären gegenüber den primären bevorzugt) Trifft dieses Radikal auf ein Bromwasserstoffmolekül entreißt es ihm ein Wasserstoff, wird damit zum Bromalkan, hier 1-Brombutan, und das übrig bleibende Bromradikal setzt die Kettenreaktion fort. Es resultiert ein Bromalkan mit einer „**anti-Markownikoff-Orientierung**“. Grund: anderer Reaktionsmechanismus, das Brom tritt zuerst ein! Aber wieder ist das stabilere Zwischenprodukt für den Mechanismus entscheidend. Da Peroxide oft als Radikalinitiatoren genutzt werden, heißt dieses auch „Peroxid-Effekt“ oder, nach seinem Entdecker „Addition nach Kharash“



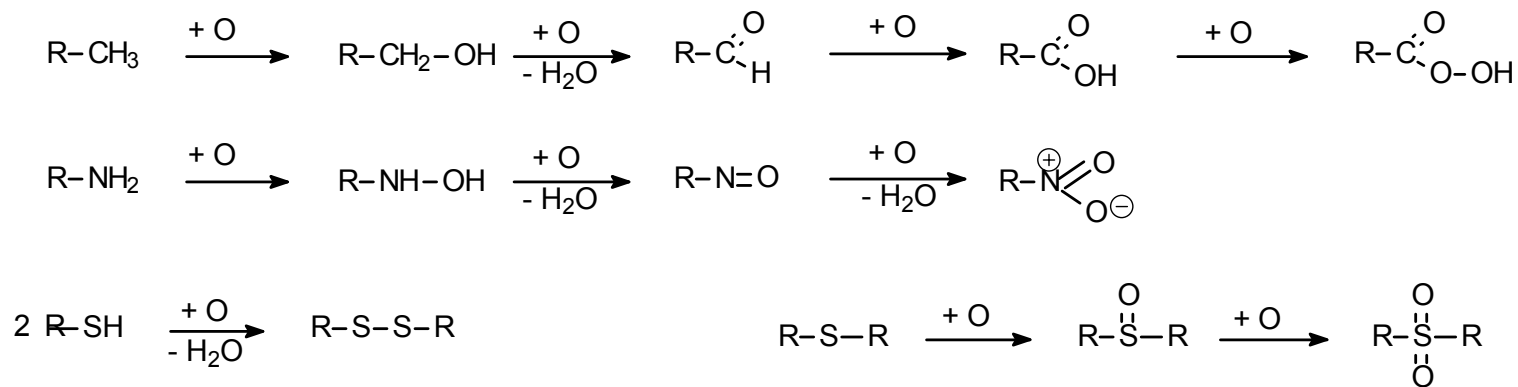
Ist eine Carbonylgruppe direkt mit einem Alken verknüpft - stehen also CC und CO-Doppelbindung in Konjugation kann am Sauerstoff protoniert werden. Die Positive Ladung ist dann am Carbonyl-C, und durch Verschiebung der Doppelbindungselektronen (Mesomerie) am Ende des Systems. Dort greift das Bromidion an - es entsteht eine neutrale Verbindung mit einer neuen C-Br-Bindung und einer Alkenol-Gruppierung. Diese kann durch Umprotonierung (von O zu C) wieder in eine Carbonylgruppe umgewandelt werden (Tautomerie) - So resultiert letztlich eine Addition von HBr an das Alken mit „Anti-Markownikoff-Orientierung“

# Oxidationen und Reduktionen

Oxidation: Abgabe von Elektronen vom Substrat an das Reagenz (Oxidationsmittel)

(Substrat: Abgabe von Wasserstoff oder Aufnahme von Sauerstoff; die Oxidationszahl eines im Substrat vorhandenen C-Atoms (oder S, N, P, O,..-Atoms) steigt)

Reduktion: Aufnahme von Elektronen durch das Substrat vom Reagenz (Reduktionsmittel) (Substrat: Aufnahme von Wasserstoff oder Abgabe von Sauerstoff; die Oxidationszahl eines im Substrat vorhandenen C-Atoms (oder S, N, P, O,..-Atoms) sinkt)



Oxidation

Reduktion

Oxidationsmittel:

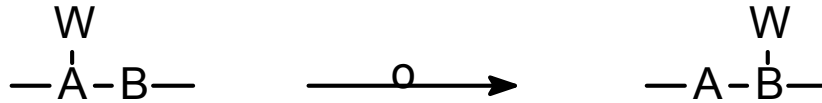
O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, SeO<sub>2</sub>, HJO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, OsO<sub>4</sub>, Percarbonsäuren, uva

Reduktionsmittel:

LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/Kat, Na/Ethanol, Zn/HCl, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, uva

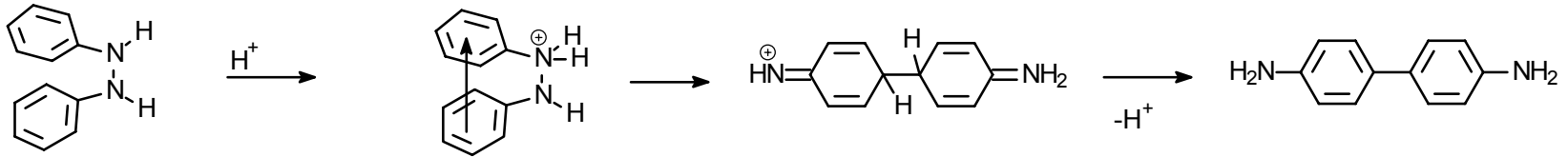
# Umlagerungen

Reaktionen, bei denen sich das Verknüpfungsmuster des Moleküls ändert. Häufig „wandert“ eine Gruppe von einem Atom (C,N,O) zu einem anderen.

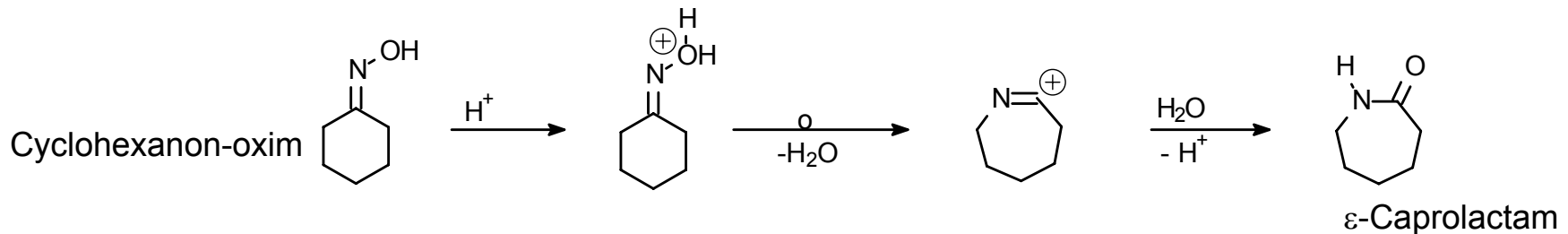


Beispiele:

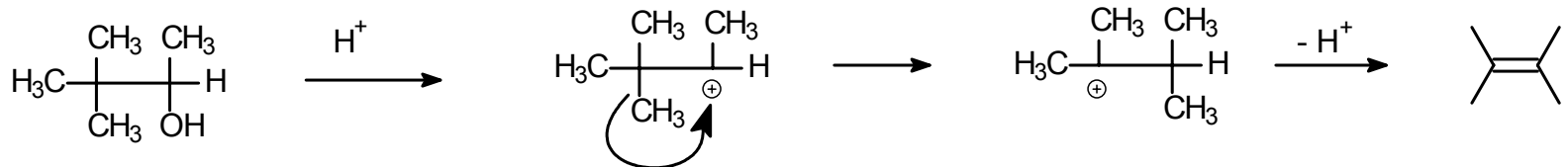
Benzidin-Umlagerung



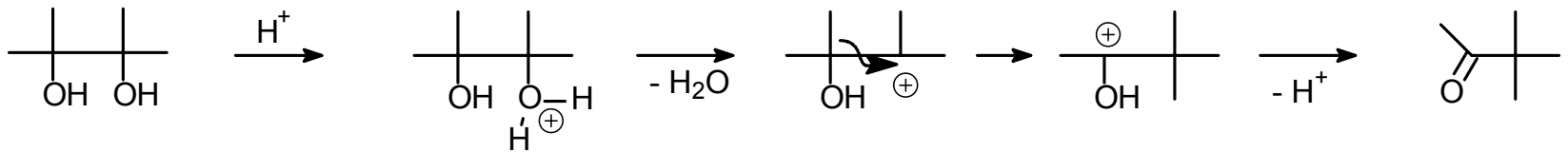
Beckmann-Umlagerung



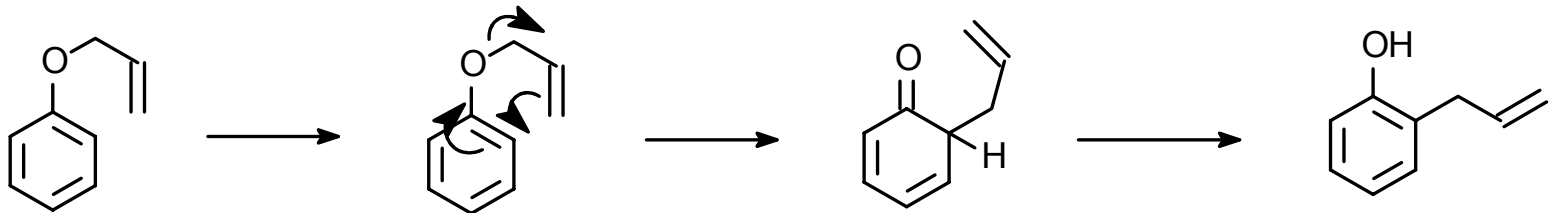
Wagner-Meerwein-Umlagerung



# Umlagerungen



Pinakol-Pinakolon-Umlagerung - eng verwandt mit Wagner-Meerwein. Nach Protonierung und Wasserabspaltung wandert eine Gruppe (hier Methyl) unter Mitnahme des Elektronenpaares! Zum Carbenium-C. Es entsteht das stabilere Carbeniumion, da die freien Elektronenpaare des O den Ladungsmangel am C besser ausgleichen können. Eine Deprotonierung führt zum Keton



Claisen-Umlagerung von Phenyl-allylethern. Beispiel für eine „elektrocyclische“ Umlagerung die ohne Zwischenstufen zum - instabilen - Allylcyclohexadienon führt. Danach erfolgt eine Tautomerie des H vom C zum O

# Spezieller Teil

## Aliphatische und Aromatische Kohlenwasserstoffe

Natürliche Vorkommen, Gewinnung und Darstellung

Erdgas: **Methan**, Ethan, Propan, Butan

Erdöl: Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Zusammensetzung

Trennung durch Destillation:

Gasfraktion: Siedepunkt unter 40°: Methan - C<sub>6</sub>

Destillat bis 150° Siedepunkt: „Rohbenzin“ - wird destillativ zerlegt in:

40-70°: Petroläther (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>), 70 - 90°: Leichtbenzin (C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>), 90 - 120°: Ligroin (C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>), 120 - 150°: Schwerbenzin (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)

Destillat bis 250°: Kerosin, Petroleum (C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>)

bis 350°: Dieselöl, Heizöl (C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>)

über 350°: (z.T. Destillation im Vakuum) Heiz- und Schmieröle, „Wachse“ (Vaseline, Petrolatum - Salben) (C<sub>20</sub>-C<sub>30</sub>),

Destillationsrückstand: Asphalt, Bitumen (Straßenbelag) sowie „Petrolkoks“ (Brennstoff, Elektroden)

Asphalt, Bitumen kommen auch natürlich vor. Definition des Bitumens: aus natürlichen Quellen stammende zähe bis feste klebrige Kohlenwasserstoffmassen ohne chemische Umwandlung gewonnen - Teere, Pech sind bitumenähnlich

# Umwandlung höherer Kohlenwasserstoffe in niedrigere Homologe - Treibstoffherstellung

Die Zusammensetzung eines Erdöls entspricht selten dem Bedarf an Destillatfraktionen

Thermisches Cracken: bei ca 500° und 20 - 50 bar zerfallen langkettige KW in Radikale die schließlich kürzerkettige Alkane und Alkene ergeben

(Hydrierendes Cracken: H<sub>2</sub>-Zusatz erhöht Anteil gesättigter KW, Schwefelhaltige Verbindungen werden zu H<sub>2</sub>S umgewandelt

Katalytisches Crack-Verfahren: Bei ca 430 - 500° / 2 bar werden die KW als Dampf über saure Aluminiumoxid-Silikat-Katalysatormassen geleitet. Bei den Spaltungen treten Carbeniumionen als Zwischenprodukte auf, deren Umlagerungen liefern verzweigte Alkane (Benzine) Alkene und Aromaten

Neben den Kraftstoffen sind die hier entstehenden Alkene wie Ethylen und Propylen zentrale Basisrohstoffe der chemischen Industrie!

Platforming-Verfahren: Verwendet Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Rh/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für Benzine mit Oktanzahl 80 -90 und Ausgangsmaterialien für die Petrolchemie

Oktanzahl: Für die Verbrennung in Ottomotoren sind n-Alkane wenig geeignet - ungünstige Verbrennungseigenschaften bewirken „Klopfen“. Kraftstoffe mit verzweigten Alkanen verbrennen regelmäßiger. Das Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) hat als Normsubstanz die Oktanzahl 100, n-Heptan die Oktanzahl 0. Die Herstellung von Kraftstoffen hoher Octanzahl wird meist durch Zusatz von Isooctan oder Benzol erreicht. Früher Tetraethylblei.



# Kohle als Rohstoff für Kohlenwasserstoffe

Kokerei: Durch Erhitzen von Steinkohle auf ca 1000° werden neben Koks (ca 97% C) gasförmige Produkte (CO, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Methan, Ethan, Ethen) und flüssige Produkte gebildet „Steinkohlenteer“

Die Teerdestillation liefert bei 80 - 170°: „Leichtöl“ meist Benzol, Toluol, Xylole, 170 - 215° „Mittelöl“ meist Naphthalin, Phenole, Pyridinbasen 215 - 270°: „Schweröl“ meist Naphthalin, Kresole, höhere Aromaten und Pyridinbasen, 270 - 340°: „Anthracenöl“ meist Antracen, Phenanthren, Fluoren, Carbazol

Die Basen können durch saure Extraktion, die Phenole durch basische Extraktion entfernt werden, Feindestillation der einzelnen Fraktionen liefert die Einzelsubstanzen bzw. definierte Gemische (Xylol - Gemisch aus den 3 Stellungsisomeren)

Braunkohleschwelung: Erhitzen der Kohle auf 450 - 600° führt zu Schwelbenzin, Mittelölen, Schwelteer und Schwelkoks.

## Kohlehydrierung

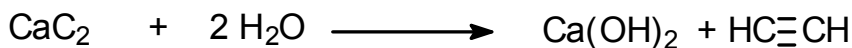
Tieftemperaturhydrierung: Braunkohlenschwelteere werden an WS<sub>2</sub>/NiS-Kontaken bei 350°/300bar zu Benzin+Diesel+Schmieröl+Paraffin hydriert.

Fischer-Tropsch-Verfahren: Aus Synthesegas (CO/H<sub>2</sub>) können an Eisenkatalysatoren bei ca 250°/25bar Dieselöle und andere Produkte gewonnen werden - Erzeugung des Synthesegases durch Kohlevergasung (Wassergas) oder Erdölspaltung

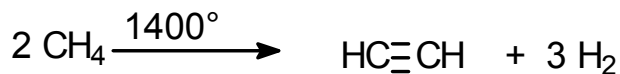
**Acetyलगewinnung:** Karbid-verfahren



Koks als Rohstoff



Lichtbogenverfahren

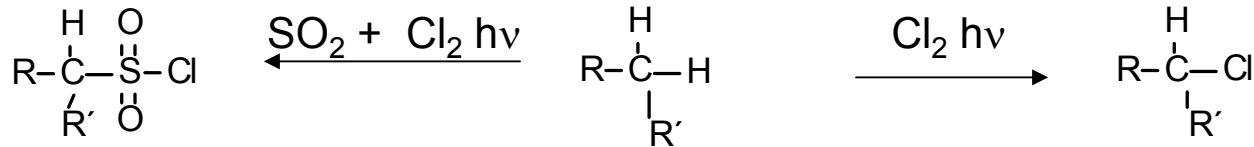


Erdgas, andere KW

# Reaktionen der Alkane

Alkane - Paraffine (parum affinis - wenig angreifbar)

Hauptreaktionsweg: Radikalische Substitution



Sulfochlorierung

(→ Detergentien)

Halogenierung - radikalische Chlorierung

ähnlich: Bromierung

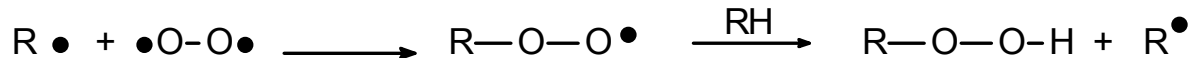
Radikalische Kettenreaktionen - tertiäre Positionen werden leichter angegriffen als sekundäre und diese leichter als primäre.

Autoxidation:



2. „schädlich“ : partielle Oxidation zu R-CHO, CO uvm - Smog-Bildung.

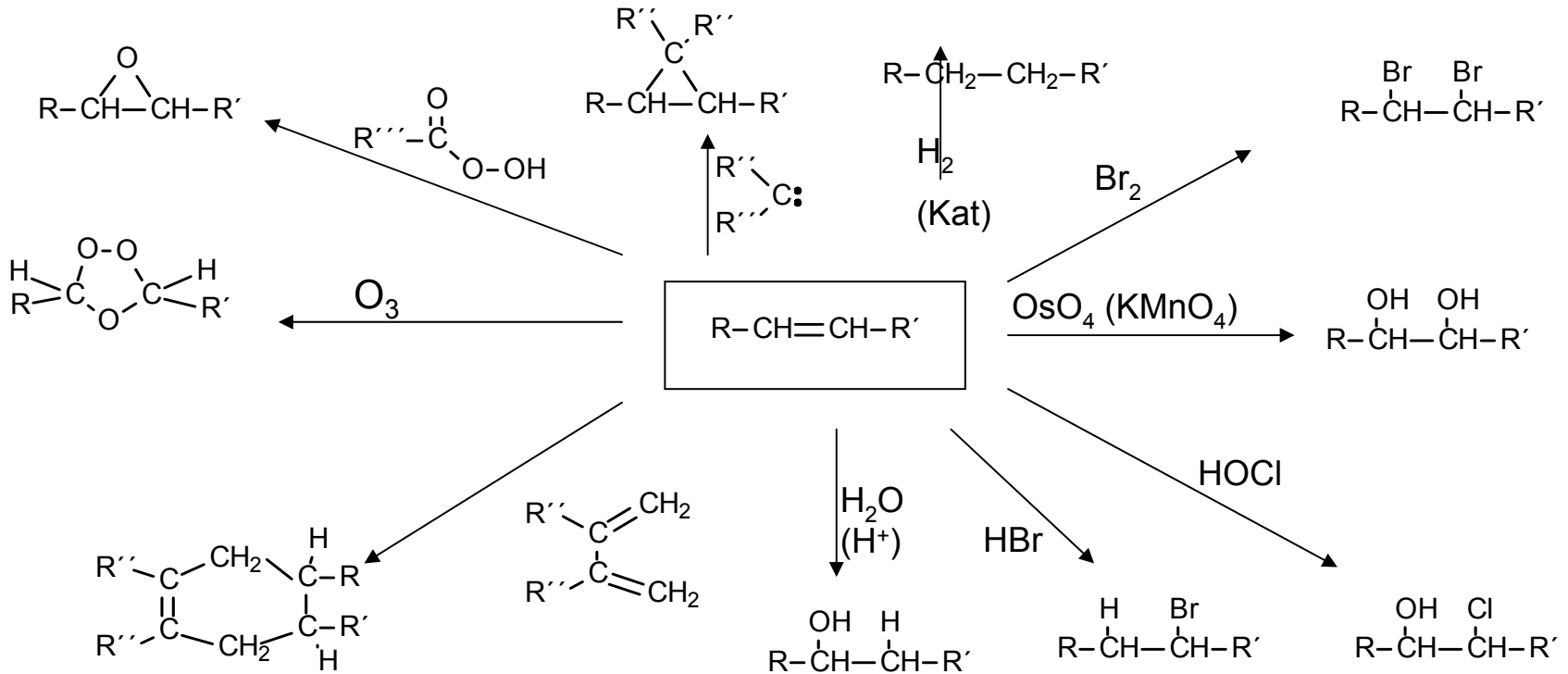
Bildung von Hydroperoxiden mit Sauerstoff (Triplet - 2 ungepaarte Elektronen)



Als präparative Reaktion nur für sehr reaktive Kohlenwasserstoffe, aber große Gefahrenquelle bei Ethern ! Neben den radikalischen Kettenreaktionen sind die in der Erdölchemie angesprochenen thermischen Crackverfahren und katalytische Dehydrierungen wichtige Reaktionspfade der Alkane

# Reaktionen der Alkene

Als ungesättigte Verbindungen sind Additionen an die Doppelbindung der Hauptreaktionspfad



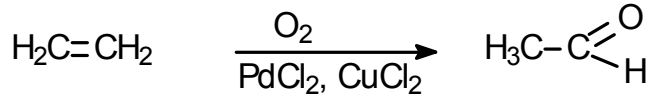
Katalytische Hydrierung  $\rightarrow$  Alkan; Halogenaddition  $\rightarrow$  1,2-Dihalogenalkane; Dihydroxylierung  $\rightarrow$  1,2-Diole; Hypochlorige Säure  $\rightarrow$  2-Chloralkohole - „Chlorhydrine“; Halogenwasserstoff  $\rightarrow$  Halogenalkane; Wasser  $\rightarrow$  Alkohole; konjugierte 1,3-Diene  $\rightarrow$  Cyclohexene - Diels-Alder-Reaktion, Ozon  $\rightarrow$  Ozonide, C-C-Spaltung, Ozonide zu Aldehyden reaktiv spaltbar; Persäuren  $\rightarrow$  Epoxide; Carbene  $\rightarrow$  Cyclopropane

# Ethylen als Grundstoff des Chemischen Industrie

Ca 30% der Produkte der Petrochemie basieren auf Ethen (ohne Treibstoffe, Heizöl etc)

Erzeugung: zusammen mit Propen überwiegend durch thermische Spaltung von Alkanen: C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-reiches Erdgas, „Naphtha“ (Kp 80 - 200°C), auch durch Dehydratisierung von Ethanol (z.B. in Südamerika)

Wacker-Oxidation

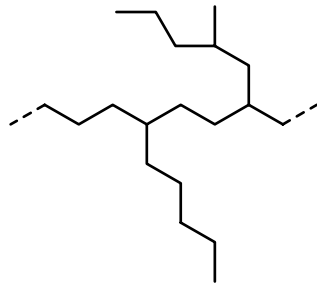


Folgeprodukte: **Essigsäure**, Essigsäureethylester, Pyridine, Essigsäureanhydrid....

Oxidation des Ethens durch Anlagerung Palladium-II-chlorid, Addition von Wasser und Abspaltung von Pd(0), das Pd wird durch CuCl<sub>2</sub> reoxidiert und CuCl durch O<sub>2</sub> wiederum reoxidiert.

Polymerisation von Ethen: Polyethylen (Normaldruck- oder Hochdruckverfahren)

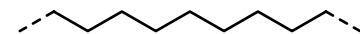
Stark verzweigt, geringe Dichte, elastisch, biegsam



Hochdruck-V.  
ca 1500 bar  
200° C

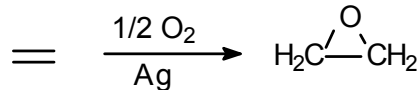
=

"Ziegler-Natta"  
Normaldruck-V  
Ti-Al-Katalysatoren



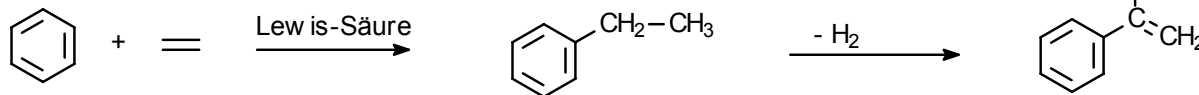
Linear, hohe Dichte, hohe Festigkeit

Ethylenoxid: durch katalytische Oxidation an Silber



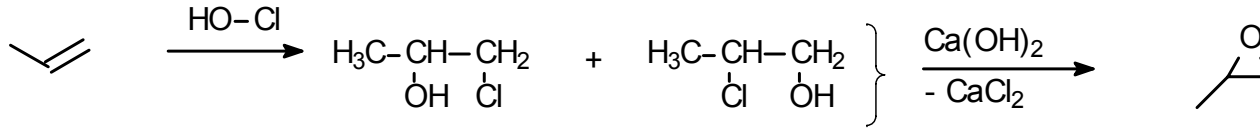
Folgeprodukte sind Ethandiol „Glycol“, Ethanolamine, Polyethylenglycole, nichtionische Detergentien...

Ethylbenzol durch Friedel-Crafts-Alkylierung

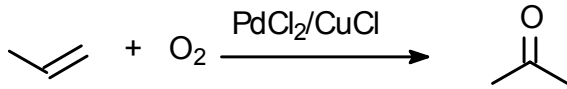


Ethylbenzol: Lösemittel und Ausgangsmaterial für die Styrol-Produktion

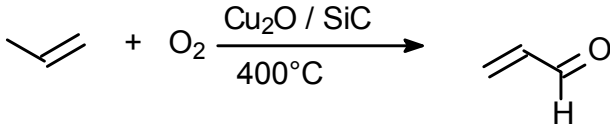
# Propen als Grundstoff des Chemischen Industrie



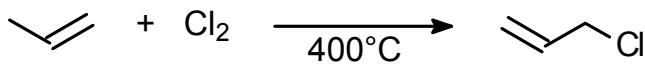
Propylenoxid durch Addition von Hypochloriger Säure an Propen und Abspaltung von Chlorwasserstoff. Verwendung zu Polypropylenoxid, Propylenglykol, Glycerin, Propylenglycolether...



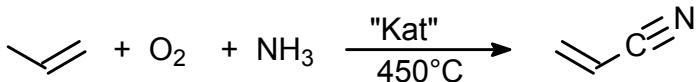
Oxidation zu Aceton - Lösemittel und allgemeiner Grundstoff, z.B. für Vitamin-A oder Methacrylsäure (zu Plexiglas) ....



Acrolein (Propenal) hoch reaktives Edukt für viele Prozesse, von Methionin über Pyridin bis Acrylsäure



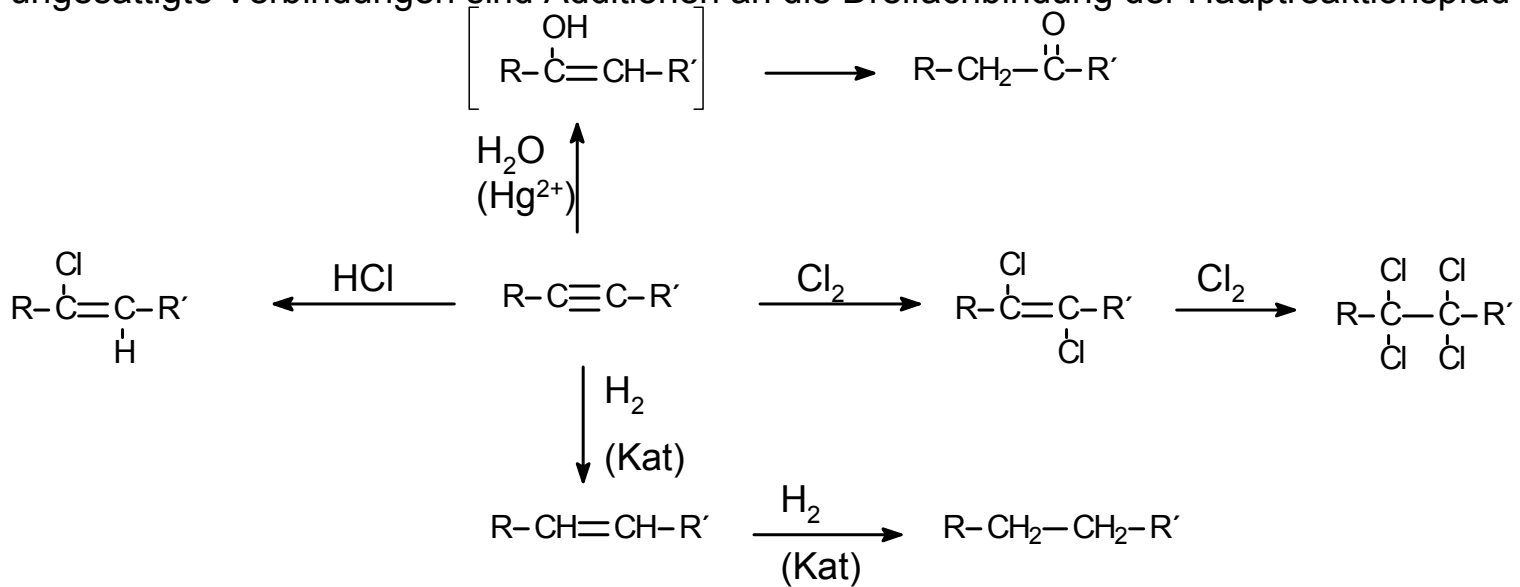
Heißchlorierung von Propen führt nicht zur Addition sondern zur radikalischen Substitution! (Abhängigkeit des Reaktionsmechanismus von den Bedingungen!) Allylchlorid (3-Chlorpropen) wird über Allylalkohol, Glycerin, Epichlorhydrin,.. zu vielen Produkten verwandelt



„Ammonoxidation“ zu Acrylnitril = Propensäurenitril. Acrylnitril ist ein hoch reaktives Ausgangsmaterial für viele Prozesse, insbesondere für Polymere wie Dralon oder SAN

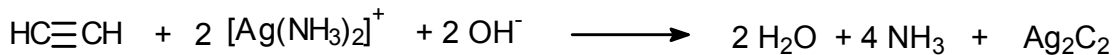
# Reaktionen der Alkine

Als ungesättigte Verbindungen sind Additionen an die Dreifachbindung der Hauptreaktionspfad

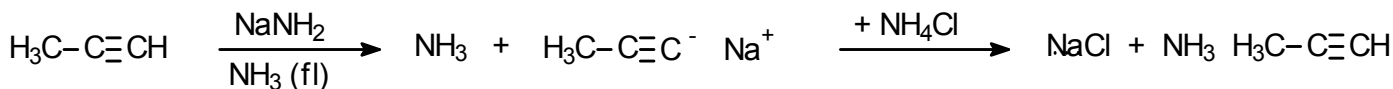


Hydratisierung → Enole (instabil) lagern um zu Ketonen (bzw. Aldehyden), Halogenaddition → 1,2-Dihalogenalkene → 1,1,2,2-Tetrahalogenalkane, katalytische Hydrierung → cis-Alkene → Alkane; Halogenwasserstoff → Halogenalkene

Endständige Alkine verhalten sich gegenüber starken Basen als Säuren, mit Silber- und Kupferionen bilden sie brisante, explosive Acetylide

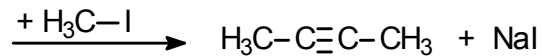


Acetylen darf N I E mit Ag- oder Cu- haltigen Apparaturen in Berührung kommen!



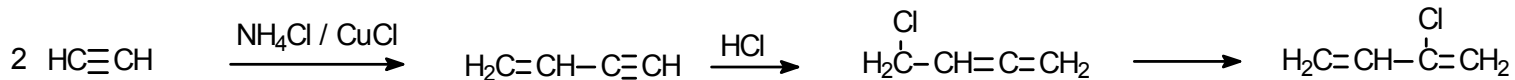
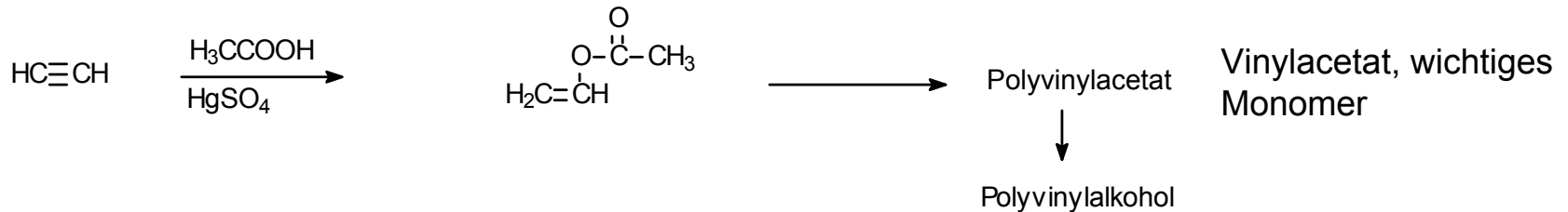
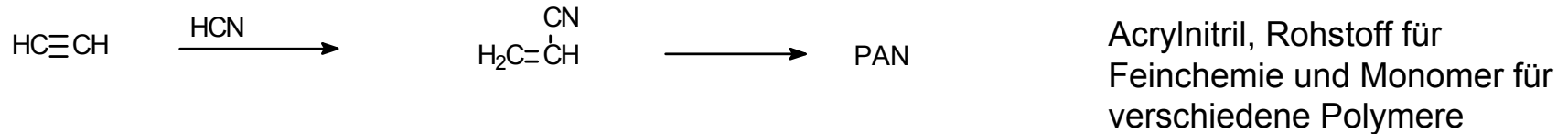
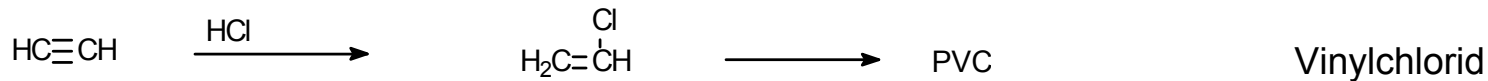
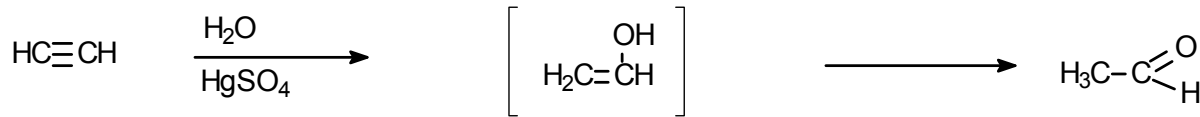
Protonierung des Acetylid-ions mit Ammoniumionen

Deprotonierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak



Nucleophile Substitution

# Acetylen als Grundstoff des Chemischen Industrie



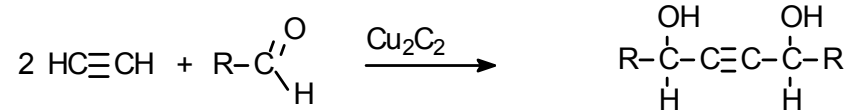
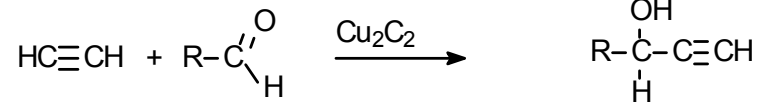
CuCl-katalysierte Dimerisierung von Acetylen zu Vinylacetylen, Addition von HCl führt zum 4-Chlorbutadien-1,2 (ein „Allen“, kumulierte Doppelbindungen) das zum 2-Chlorbutadien-1,3 (ein „konjugiertes Dien“) isomerisiert wird - Chloropren, wichtiges Monomer für Synthesekautschuke (Neopren)

# Reppe-Chemie

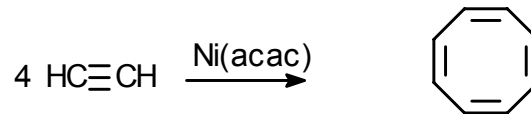
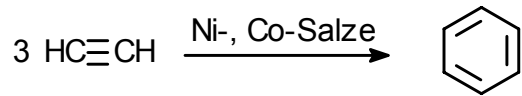
Typisch: Reaktionen von Acetylen unter Druck - nur bei sehr sorgfältiger Durchführung gefahrlos.

Erinnerung: komprimiertes Acetylen ist ab 2 bar explosiv - Acetylen in Stahlflaschen ist in Aceton/Kieselgur unter geringem Druck (ca 15 bar) gelöst! (Dissous-Gas) Kontakt von Acetylen mit Ag und Cu ist unbedingt zu vermeiden!

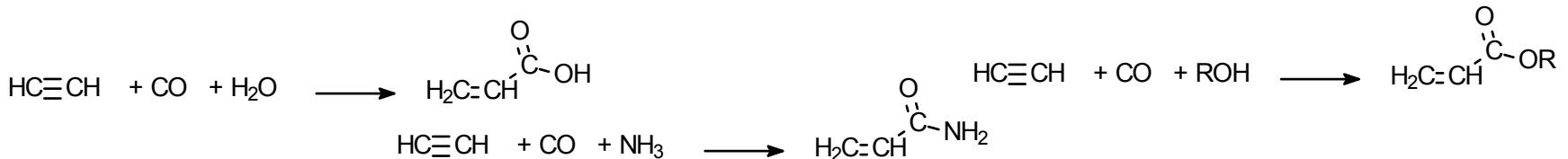
**Ethinylierung:** Addition von Ethin an Aldehyde und Ketone - Synthese von Alkinolen und Alkindiolen



**Cyclisierung** Acetylen kann unter katalytischer Wirkung von Übergangsmetallionen zu Benzol cyclisiert werden, mit Ni-acetylacetonat wird Cyclooctatetraen als Hauptprodukt gebildet. Spezielle Katalysatoren erlauben die Synthese von Styrol (= Vinylbenzol) aus Acetylen



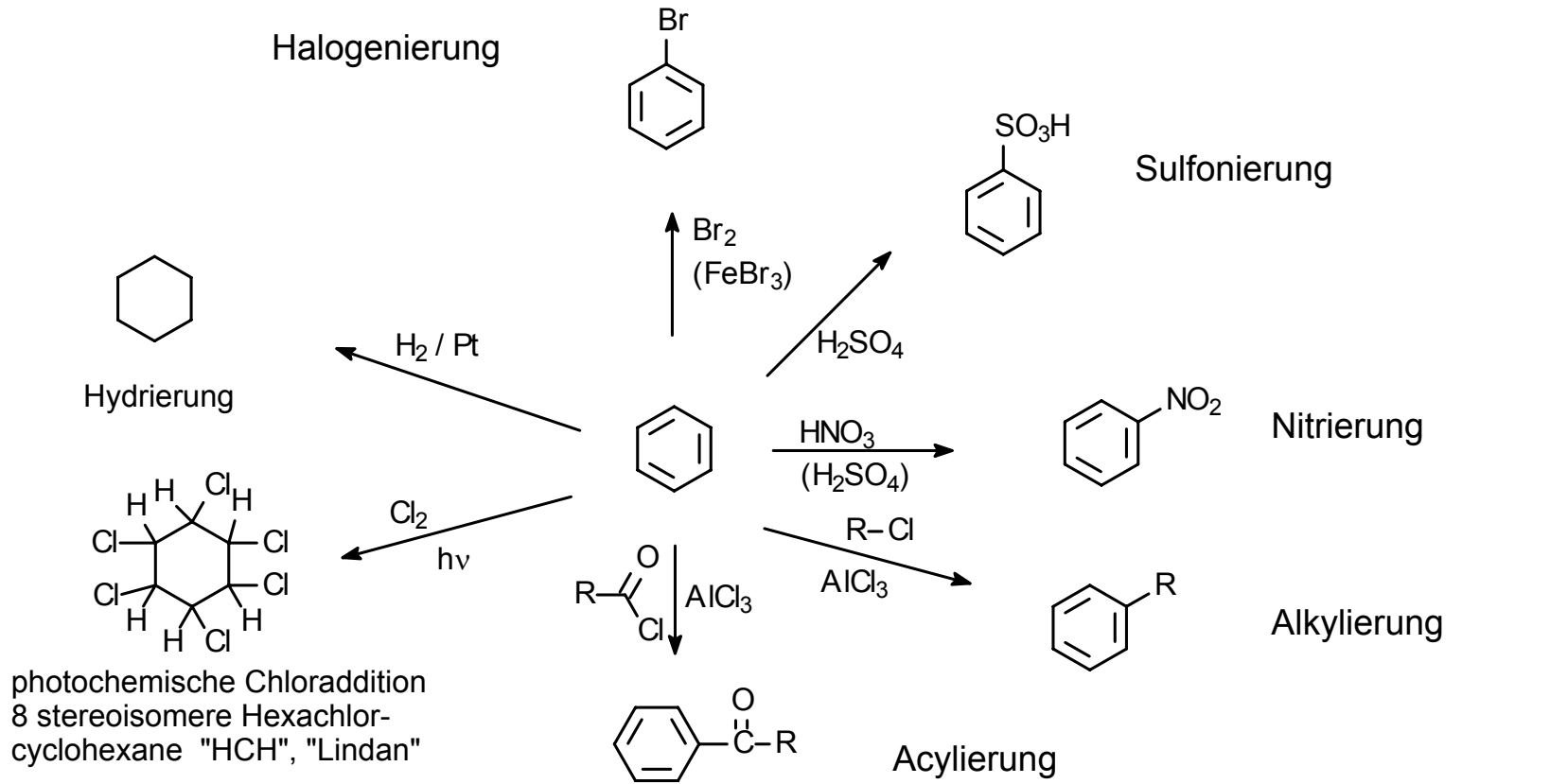
**Carbonylierung** Unter der Katalyse von Metallcarbonylen (Ni, Co, Fe) kann Kohlenmonoxid zusammen mit Wasser / Alkoholen / Aminen an Ethin addiert werden: Acrylsäure / -ester/ -amide - Monomere



Die wirtschaftliche Bedeutung der Acetylen- und Reppe-Chemie ist seit Umstellung der Chemie von Kohle- auf Erdölbasis gering, nur wenige Produkte basieren derzeit auf Ethin. Mittelfristig ist eine Renaissance zu erwarten.



# Reaktionen der Aromaten



Additionen

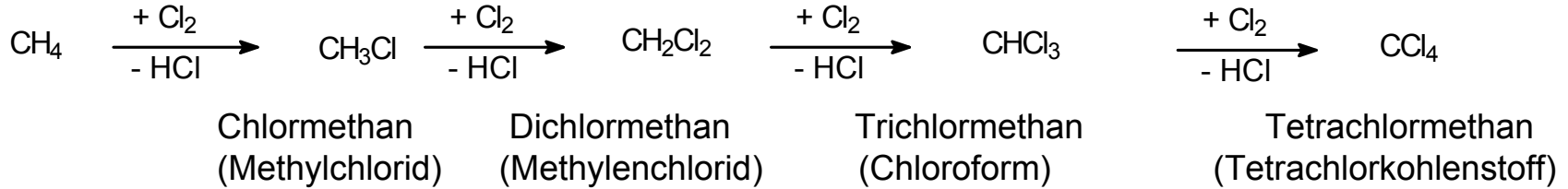
Elektrophile Substitutionen

Die elektrophile Substitution ist der wichtigste Weg, Aromaten zu funktionalisieren. Ein elektrophiles Teilchen ( $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{R}^+$  ...) greift am  $\pi$ -Elektronensystem des Aromaten an und ein Proton wird abgespalten

# Halogenverbindungen

„Tetra“: stark toxisch, Ozon-Abbau!

Aus gesättigten Kohlenwasserstoffen: radikalische Substitution:

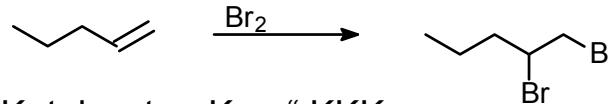


Ethan zu Chlorethan, Dichlorethanen, Trichlorethanen.. ; Butan zu Chlorbutanen, Dichlorbutanen, ... - geringe Selektivität der radikalischen Halogenierung

Chlorierte Methane, Ethane und Ethene sind wichtige Lösemittel

Aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen:

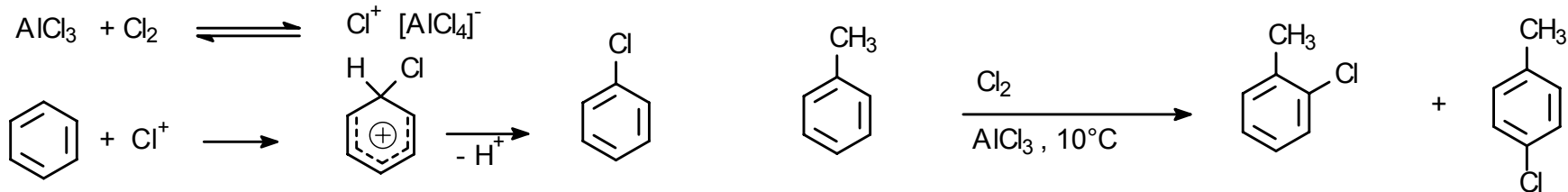
- elektrophile Addition:



Aus Aromaten: elektrophile Substitution: „Kälte, Katalysator, Kern“ KKK

Mechanismus

Beispiel: Kernchlorierung von Toluol

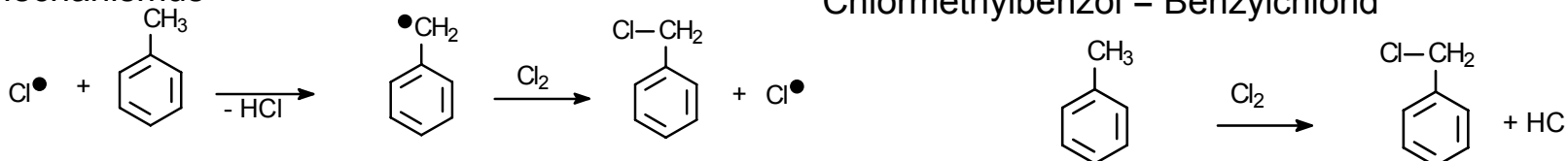


ortho- und para-Chlortoluol

Aus Alkyaromaten: radikalische Substitution: „Sonne Siedehitze, Seitenkette“ SSS

Beispiel: Seitenkettenhalogenierung von Toluol zu Chlormethylbenzol = Benzylchlorid

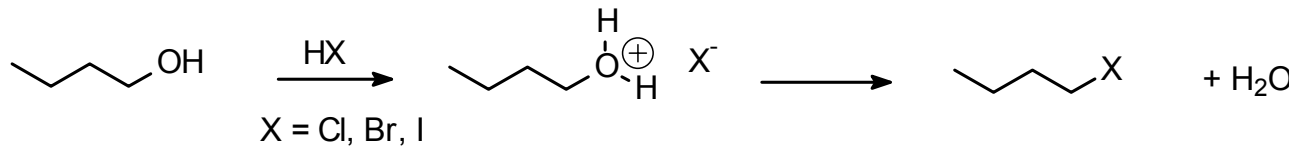
Mechanismus



„Benzylische“ Gruppen sind besonders reaktiv. Benzylisch= am C-Atom, das direkt am Aromaten gebunden ist

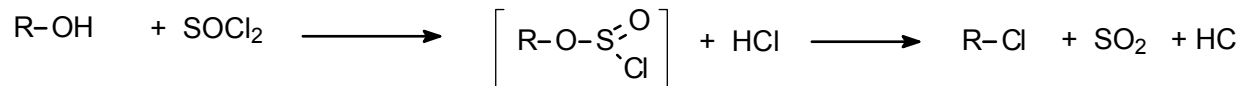
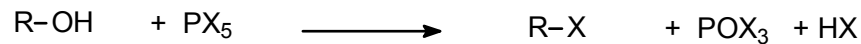
# Halogenverbindungen

Aus Alkoholen: Nucleophile Substitution (Veresterung) mit Halogenwasserstoffsäuren



Beispiel: 1-Halogenbutan aus n-Butanol

Aus Alkoholen: mit „Halogenüberträgern“: Phosphorhalogenide, Thionylchlorid

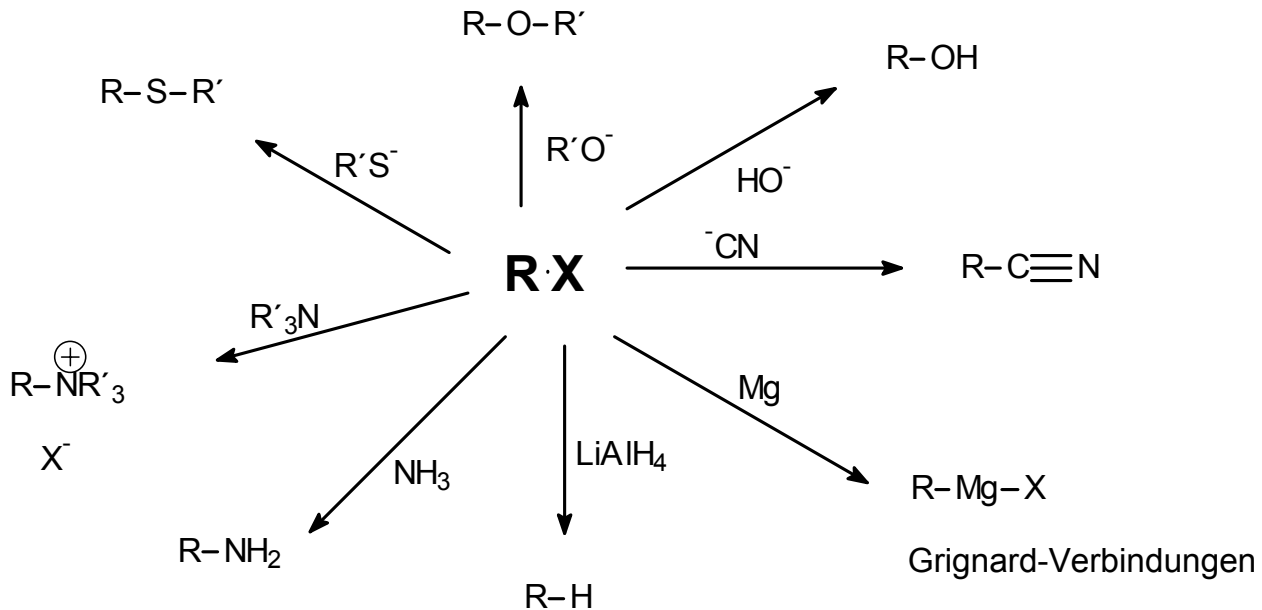


**Reaktionen der Halogenverbindungen:** Halogenalkane und „Benzylhalogenide“ tragen jeweils ein stark elektronegatives Halogenatom an einem weniger elektronegativen A-Atom gebunden - damit ist die C-Halogen-Bindung polarisiert, d.h. die Elektronen im bindenden  $\sigma$ -Orbital sind mehr am Halogen als am Kohlenstoff - der Kohlenstoff ist somit positiviert, das Halogen negativiert - als Folge kann ein Reagenz, das negative Ladung (oder ein freies Elektronenpaar) trägt, damit das C-Atom angreifen und das Halogen geht als Halogenid ab („Abgangsgruppe“, Nucleophile Substitution)

Arylhalogenide (Aromaten mit Halogen direkt am aromatischen Kern wie Brombenzol oder o-Chlortoluol) reagieren nicht oder sehr viel träger als Alkylhalogenide. Diese Verbindungen werden hier nicht betrachtet

# Reaktionen der Halogenalkane

Hauptreaktionsweg der Halogenalkane ist die Nucleophile Substitution -



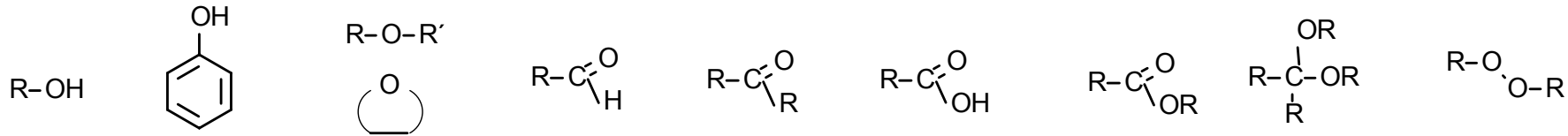
Durch Reaktion mit Anionen (Alkoholat, Hydroxid, Cyanid, Alkylthiolat,..) werden nach Austritt des Halogenids Ether, Alkohole, Carbonsäurenitrile („Cyanide“), Thioether, .. gebildet, mit Neutralverbindungen (Ammoniak, tert. Amin  $R_3N$ ,..) werden zunächst „Oniumsalze“ (Tetraalkylammonium  $R_4N^+$ ..) gebildet, die, falls ein H am N vorhanden, zu Aminen deprotoniert werden können.

Mit dem sehr starken Reduktionsmittel Lithiumaluminiumhydrid kann zum Kohlenwasserstoff reduziert werden. Magnesium kann in die C-X-Bindung eingeschoben werden - das Magnesium wird dabei oxidiert ( $Mg^{2+}$ ) und das Halogen und das Kohlenstoffatom des Alkylrestes tragen formal die negative Ladung! (Beachte: In RX war das C-Atom positiv polarisiert!) Mit Grignard-Verbindungen ist somit eine Chemie mit „negativem C-Atom“ möglich.

# Sauerstoffverbindungen

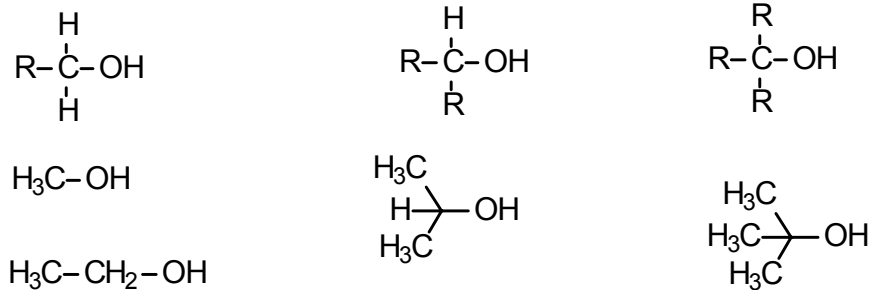
Sauerstoff kann mit Kohlenstoff Einfach- und Doppelbindungen eingehen. Die Elektronegativität des Sauerstoffs ist weit höher als die des C. Einfachbindungen sind  $\sigma$ -Bindungen, bei Doppelbindungen kommt eine  $\pi$ -Bindung hinzu. Diese Bindungen sind polarisiert, d.h. die Elektronen halten sich mehr am O-Atom auf.

Grundlegende Verbindungstypen:



Alkohole Phenole (cyclische) Ether Aldehyde Ketone Carbonsäuren Carbonsäureester Acetale Peroxide

Alkohole : einwertige Alkohole (eine Hydroxylgruppe)

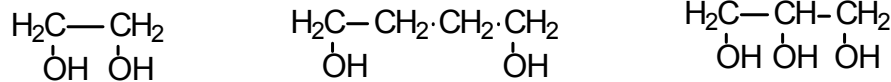


Primäre Alkohole  $-CH_2OH$ -Gruppe : Methanol, Ethanol..

Sekundäre Alkohole:  $-CHOH$ -Gruppe: iso-Propanol..

Tertiäre Alkohole:  $-C-OH$  - Gruppe: t-Butanol = 2-Methyl-2-propanol

mehrwertige Alkohole



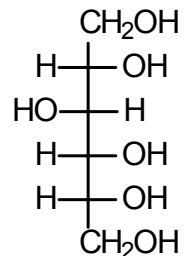
Ethylenglycol, „Glycol“

1,4-Butandiol

Glycerin

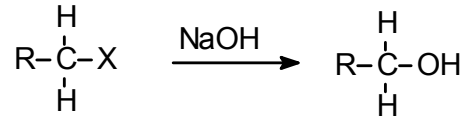
Sorbit

(ein „Zuckeralkohol“)

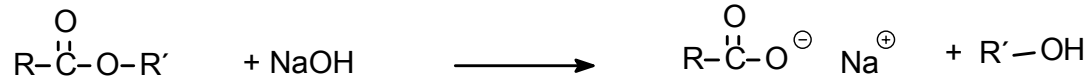


# Synthese von Alkoholen

Hydrolyse von Alkylhalogeniden

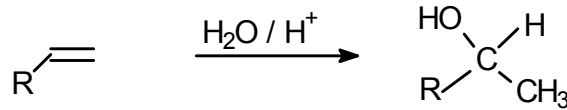


Verseifung von Carbonsäureestern



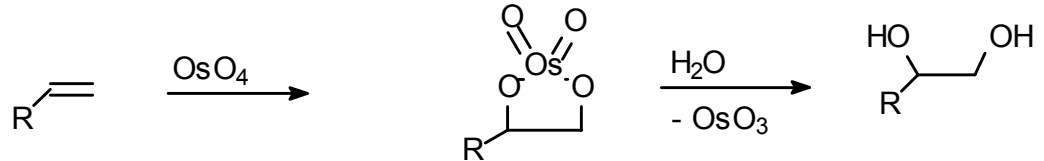
Addition von Wasser an Alkene

(Markownikow, sekundäre oder tertiäre Alkohole)



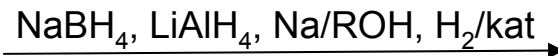
Hydroxylierung:

Addition von 2 OH-Gruppen (durch Oxidation mit OsO<sub>4</sub> oder KMnO<sub>4</sub>) an eine Doppelbindung

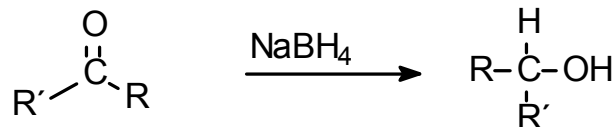


Reduktion von Carbonylverbindungen

Aldehyde, Ketone, Ester

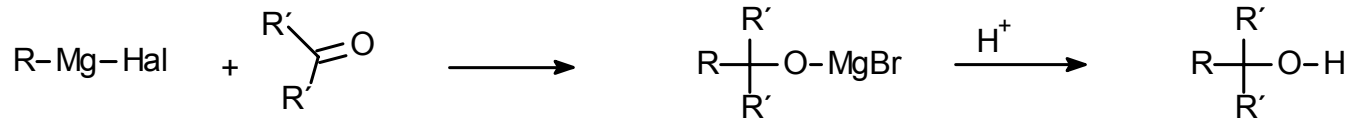


Alkohole

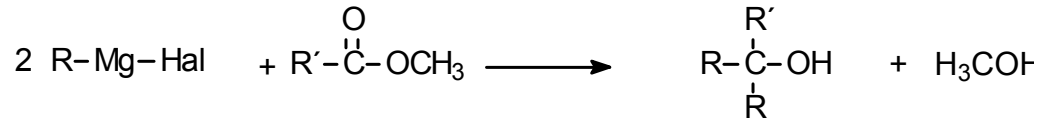


# Synthese von Alkoholen

Reaktion von Carbonylverbindungen mit Grignard-Reagenzien

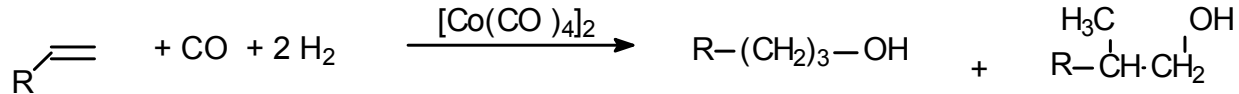


„Aufbauende Hydrierung“ - das C-Gerüst wird verlängert! Formaldehyd zu primären Alkoholen, Aldehyde zu sekundären, Ketone zu tertiären



Ester werden durch Übertragung zweier Alkylreste zu tertiären Alkoholen (Ameisensäureester zu sekundären)

„Oxosynthese“

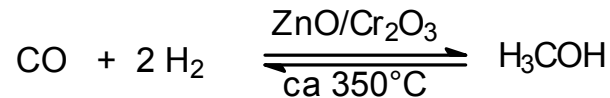


(Großtechnische Synthese von n- und i-Butanol etc.)

Trockene Destillation von Holz: Neben Holzkohle und Essigsäure auch Methanol „Holzgeist“

Biotechnologisch: Mit *Saccharomyces cerevisiae*: Alkoholische Gärung (z. B. Heidelbeersaft) „Weingeist“, Gärungsalkohol aus Hexosen, Nebenprodukte: „Fuselöle“ (meist Pentanole „Amylalkohole“), Methanol

Technisch: Ethanol durch Wasseraddition an Ethen oder durch Fermentation, insbesondere von Abfällen der Cellulose- und Zuckerindustrie; Methanol aus Synthesegas:



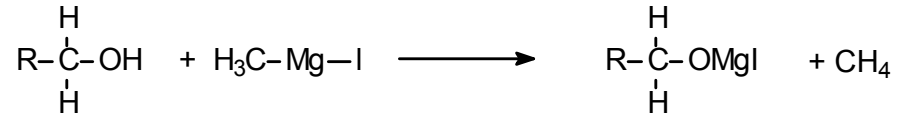
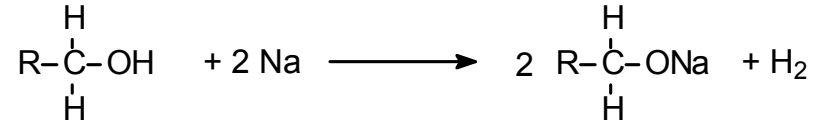
Methanol ist stark giftig, letale Dosis ca 6 g, Geringere Mengen können zur Erblindung führen. Therapie bei Methanolvergiftungen: mit dem ebenfalls toxischen Ethanol.

Ethanol bildet mit Wasser ein Azeotrop (95/5). Trocknung physikalisch durch Azeotropdestillation mit Benzol, Chemisch mit CaO gefolgt von Na/Phthalsäureester - „absolutes Ethanol“

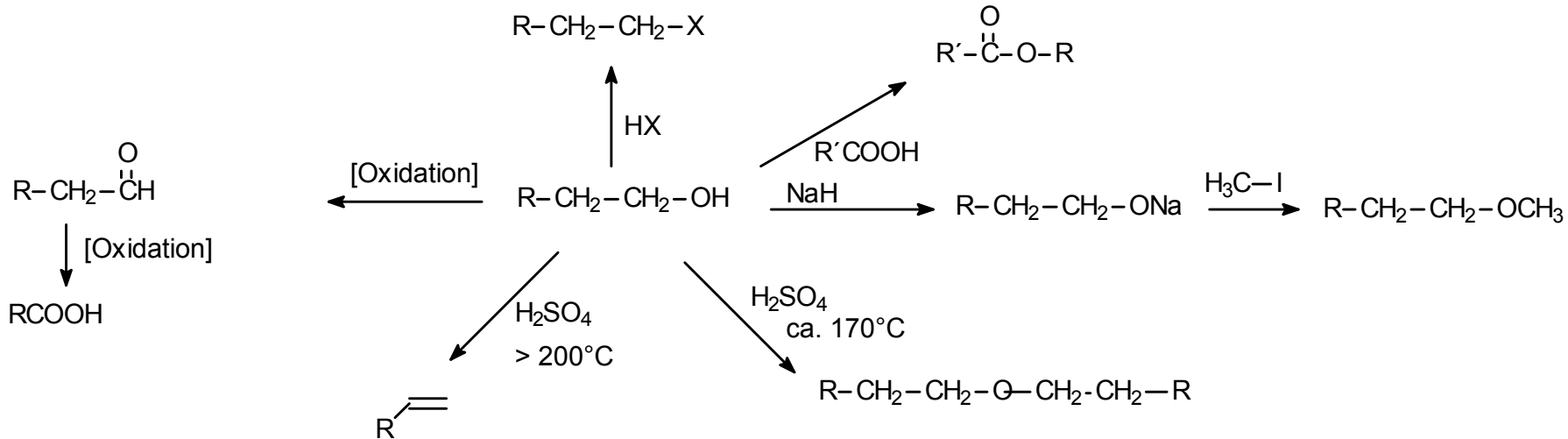
# Reaktionen von Alkoholen

Reaktionen der Alkohole

OH-Bindung: Reaktion als Säure:



Bildung der starken Base Natriumalkoholat, Protonierung der sehr starken Base Grignard-Reagenz zu Methan



Nucleophile Substitution - Spaltung der C-O-Bindung, Veresterung, Deprotonierung und Alkylierung des Alkoholats zu unsymmetrischem Ether, Dehydratisierung zum symmetrischen Ether, Dehydratisierung zum Alken (Eliminierung), Oxidation zum Aldehyd und Weiteroxidation zur Carbonsäure (sek. Alkohole nur bis zum Keton).

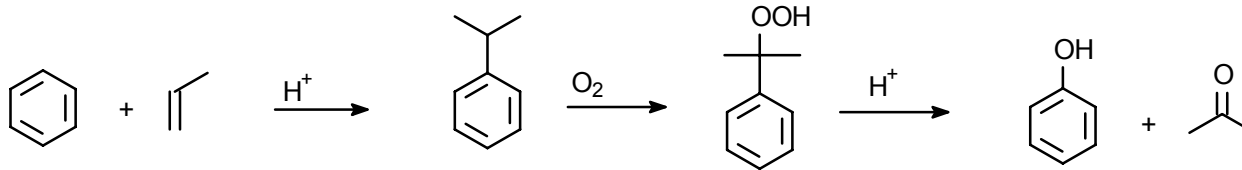


# Phenole: Strukturen und Synthese

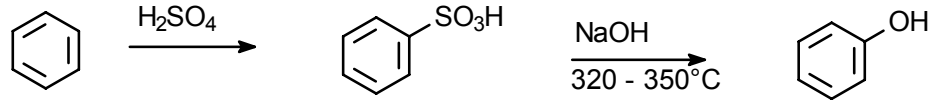
Aromaten mit OH-Gruppe direkt am aromatischen Kern

pKs-Werte: Alkohole: ca 18 Wasser: 15,55 Phenole ca 10 Essigsäure 4,76

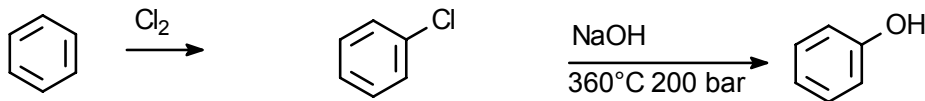
Gewinnung: Aus Steinkohlenteer, hauptsächlich durch Umwandlung von Benzol



Hocksche Phenolsynthese: Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit Propen zu Isopropylbenzol („Cumol“) Oxidation mit Sauerstoff zu Cumol-hydroperoxid (Radikalkettenreaktion), Säurekatalysierte Umlagerung und Spaltung zu Phenol und Aceton

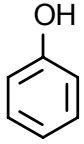


Sulfonierung von Benzol und Alkalischmelze des Natriumbenzolsulfonats zu Natriumsulfat und Natriumphenolat (Nucleophile Substitution am Aromaten!) - Freisetzen des Phenols durch Schwefelsäure - Allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von Phenolen aus Aromaten

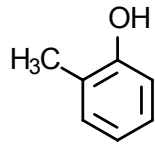


Dow-Prozeß

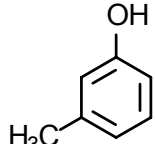
# Wichtige Phenole



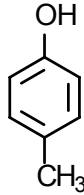
Phenol



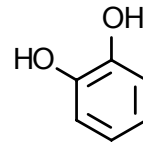
o-Kresol



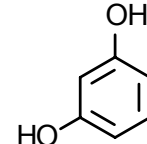
m-Kresol



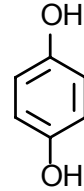
p-Kresol



Brenzkatechin



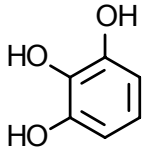
Resorcin



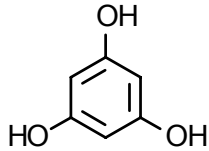
Hydrochinon

Methylphenole

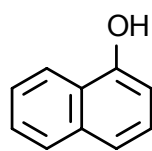
Dihydroxybenzole



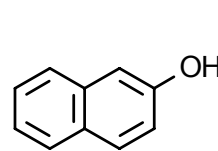
Pyrogallol



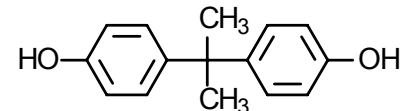
Phloroglucin



$\alpha$ -Naphthol

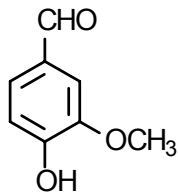


$\beta$ -Naphthol

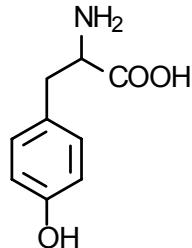


Bisphenol A

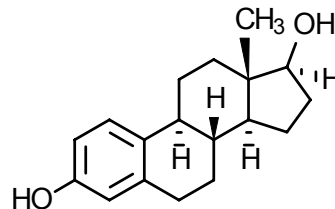
Trihydroxybenzole



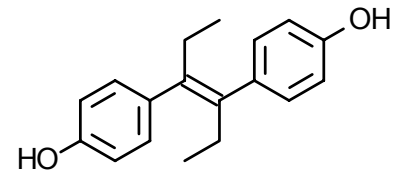
Vanillin



Tyrosin



17 $\alpha$ -Östradiol

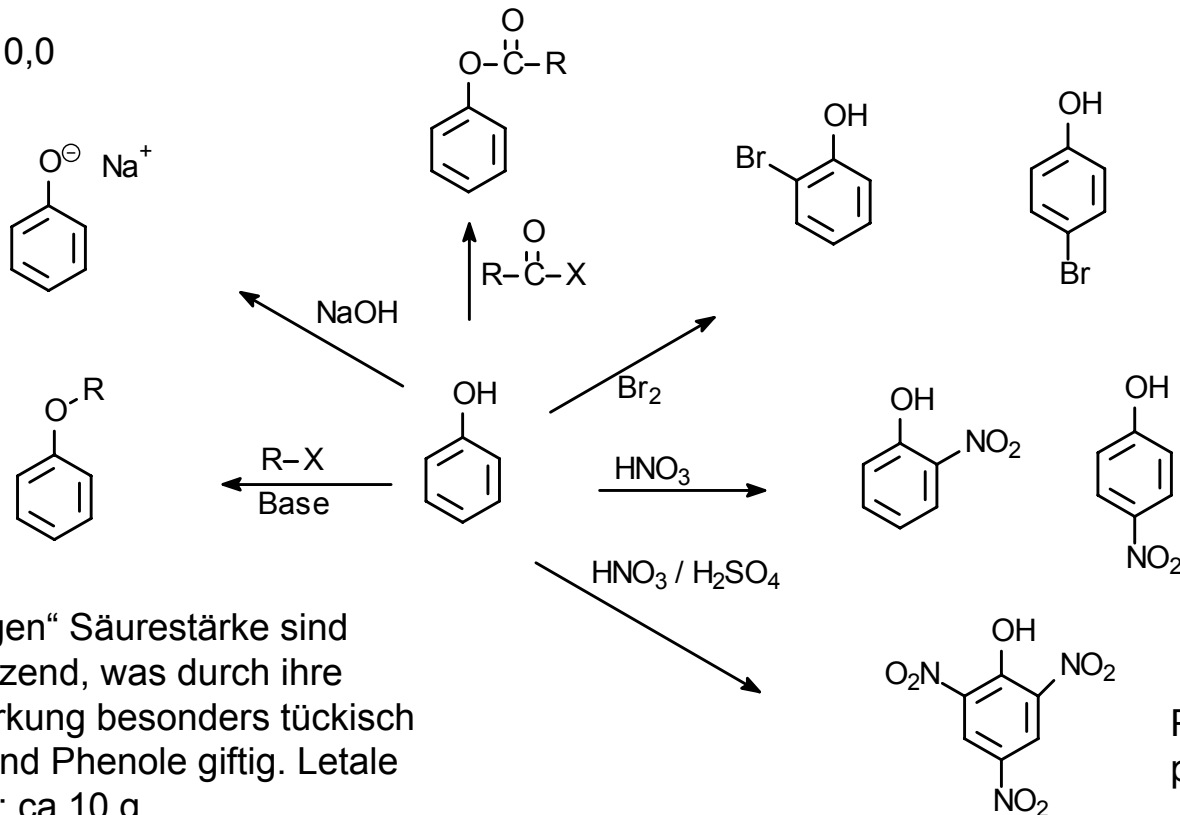


Diethylstilböstrol

# Phenole: Reaktionen

Phenole reagieren an der OH-Gruppe - Veresterungen, Veretherungen ähnlich wie Alkohole, oder am Aromatischen Kern - elektrophile Substitution. Wegen des +M-Effektes des Sauerstoffs laufen diese Reaktionen leichter ab („elektronenreicher Aromat“). Anders als bei Alkoholen tritt die Spaltung der C-O-Bindung nur in wenigen Fällen ein.

Phenol:  $pK_s = 10,0$

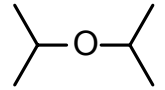
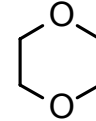
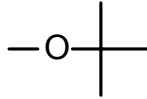
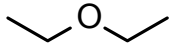
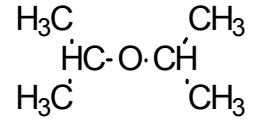
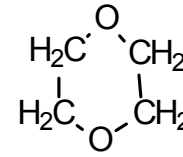
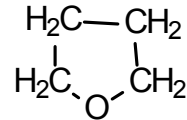
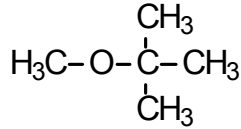
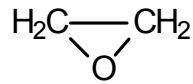
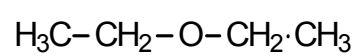


Trotz der „geringen“ Säurestärke sind Phenole stark ätzend, was durch ihre analgetische Wirkung besonders tückisch ist. Außerdem sind Phenole giftig. Letale Dosis Pyrogallol: ca 10 g

Das System Phenol-Wasser weist eine Mischungslücke im Bereich 67% - 10% auf.

In elektrophilen Substitutionen (Nitrierung, Sulfonierung, Halogenierung etc) reagieren Phenole als sehr elektronenreiche Aromaten schnell und mit o/p-Selektivität

# Ether



Diethylether  
„Äther“  
Kp: 36°C

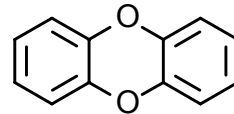
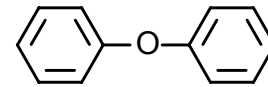
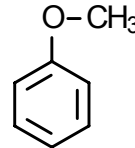
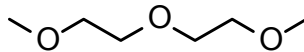
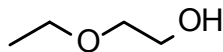
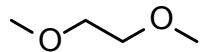
Oxiran  
„Ethylenoxid“  
Kp: 14°C

t-Butylmethylether  
„MTBE“  
Kp: 55°C

Tetrahydrofuran  
„THF“  
Kp: 66°C

1,4-Dioxan  
„Dioxan“  
Smp: 11,8°C  
Kp: 101°C

Diisopropylether  
Kp: 68°



Ethylenglycol-  
dimethylether  
„DME“  
Kp: 83°C

Ethylenglycol-  
monoethylether  
„Ethylglycol“  
Kp: 135°C

Diethylenglycol-  
dimethylether  
„Diglym“  
Kp: 162°C

Methoxybenzol  
„Anisol“  
Kp: 155°C

Diphenylether  
Smp: 25°C  
Kp: 258°C

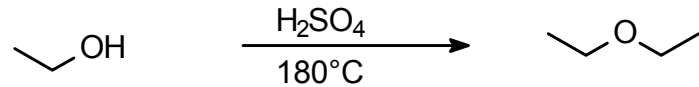
Dibenzodioxin

Verwendung von Ethern hauptsächlich als Lösemittel: Diethylether, MtBE, THF, Dioxan, DME, Diglym, Anisol, Diphenylether, Ether des Ethylenglycols sind technisch wichtige Lösemittel (Carbitole, Cellosolve), Oligoethylenglycole mit aliphatischer Endgruppe (C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub>) sind nicht-ionische Tenside, MtBE als Kraftstoffzusatz

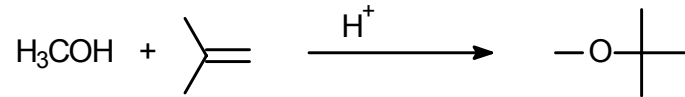
Diethylether als eines der Standard-Lösemittel im Organischen Laboratorium für Reaktionen und Extraktionen

# Synthese und Reaktionen von Ethern

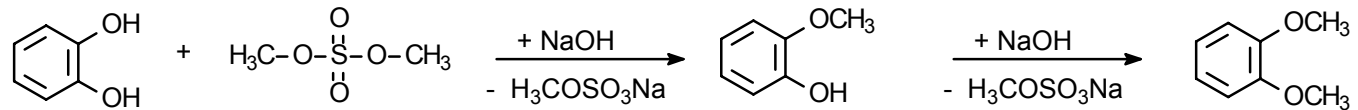
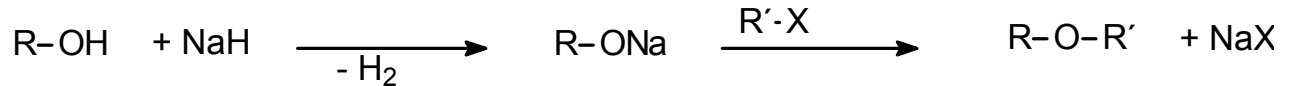
Reaktion von Alkoholen mit starken Säuren



Addition von Alkoholen an Alkene

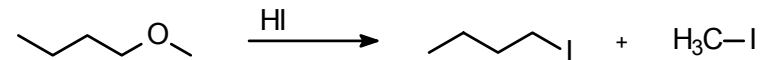


Williamson - Synthese

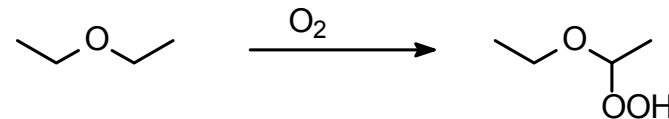


Wichtigste Reaktion zur Synthese unsymmetrischer Ether, Nucleophile Substitution an Alkylhalogeniden (J, Br, Cl) und Sulfaten etc. Alkoholate aus Alkohol und Na oder NaH, bei Phenolen genügt NaOH oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Dimethylsulfat (sehr GIFTIG!) ist ein starkes Methylierungsmittel, hier Brenzkatechin über Guajacol zu Veratrol

Reaktionen von Ethern



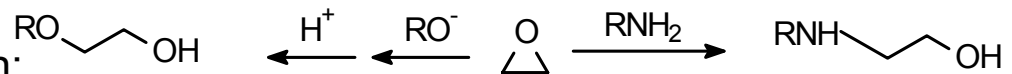
Spaltung durch Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere HI:



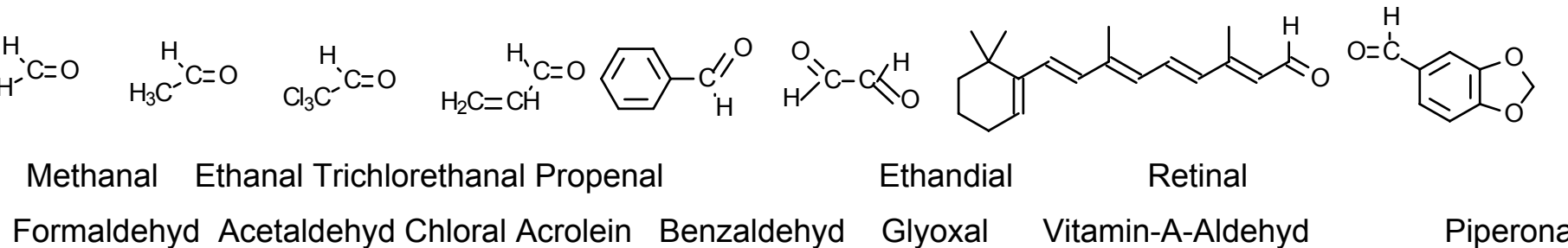
Bildung von Peroxiden

Die Bildung von Hydroperoxiden und Peroxiden ist eine Reaktion, die bei Kontakt mit Luft langsam eintritt. Insbesondere Diisopropylether und THF, auch Diethylether bilden diese **hoch explosiven Peroxide** (Gefahr besonders beim Destillieren!) Test auf Peroxid und Lagern der Ether über KOH.

Reaktion von Epoxiden mit Nucleophilen:

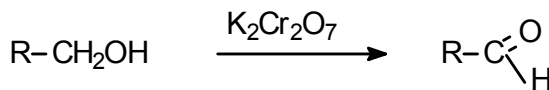


# Carbonylverbindungen: Aldehyde



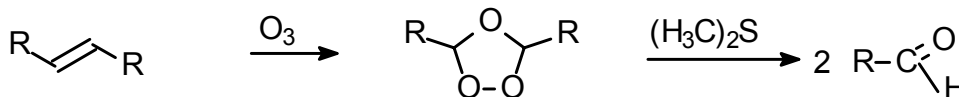
## Darstellung der Aldehyde

### Oxidation primärer Alkohole

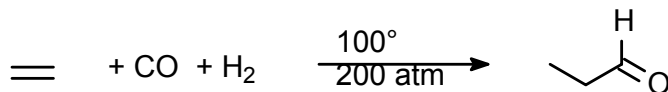


### Ozonolyse von Olefinen

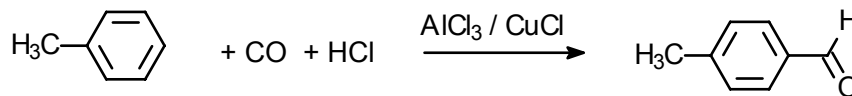
### reduktive Aufarbeitung



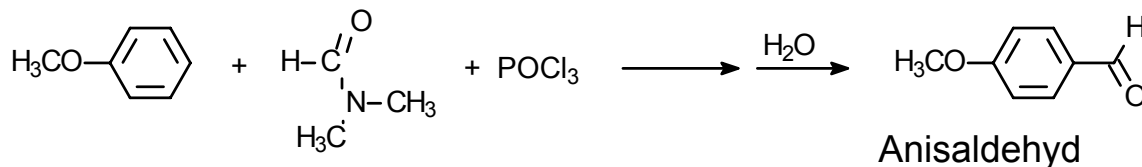
### Oxosynthese



### Gattermann-Koch-Synthese:

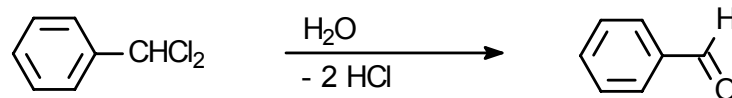


### Vilsmeier-Synthese



### Acetaldehyd: Wacker-Verfahren

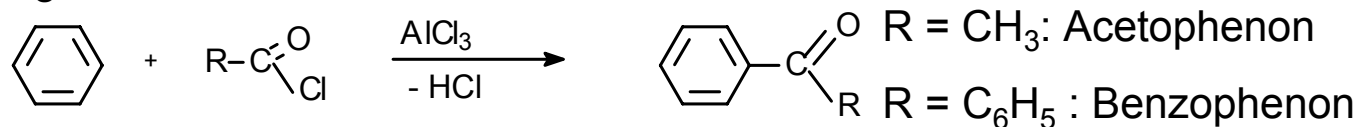
### Hydrolyse von 1,1-Dihalogenverbindungen



# Carbonylverbindungen - Aldehyde und Ketone

Synthese von Ketonen: Oxidation sekundärer Alkohole, Ozonolyse, Hydrolyse geminaler, nicht endständiger Dihalogenide, Hydratisierung interner Alkine

Friedel-Crafts-Acylierung

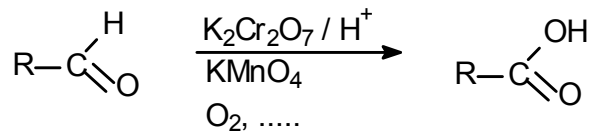


Reaktionen der Aldehyde und Ketone

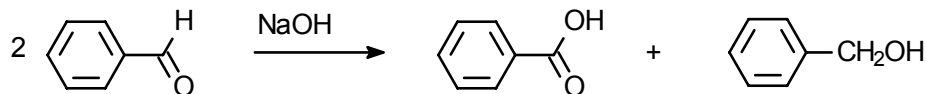
Unterschiede: Aldehyde können leicht zur Carbonsäure oxidiert werden, Ketone nicht.

Gemeinsamkeiten: Additionen an die C=O-Doppelbindung oder Substitution des Carbonyl-O durch N oder C zu Iminen, Alkenen, Reaktion mit Grignard-Reagenzien zu Alkoholen, Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> oder LiAlH<sub>4</sub> zu Alkoholen...

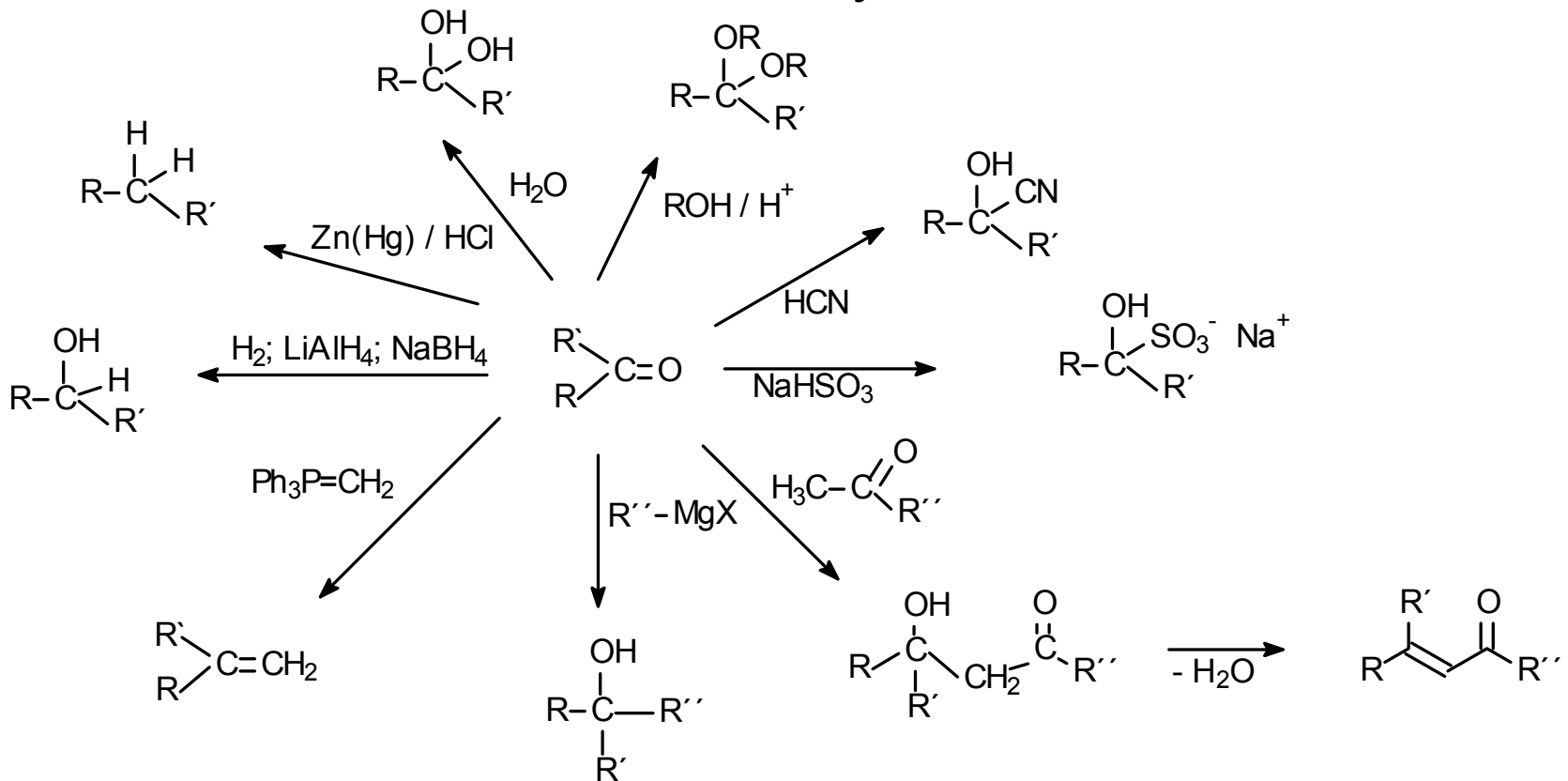
Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren



Cannizzaro-Reaktion



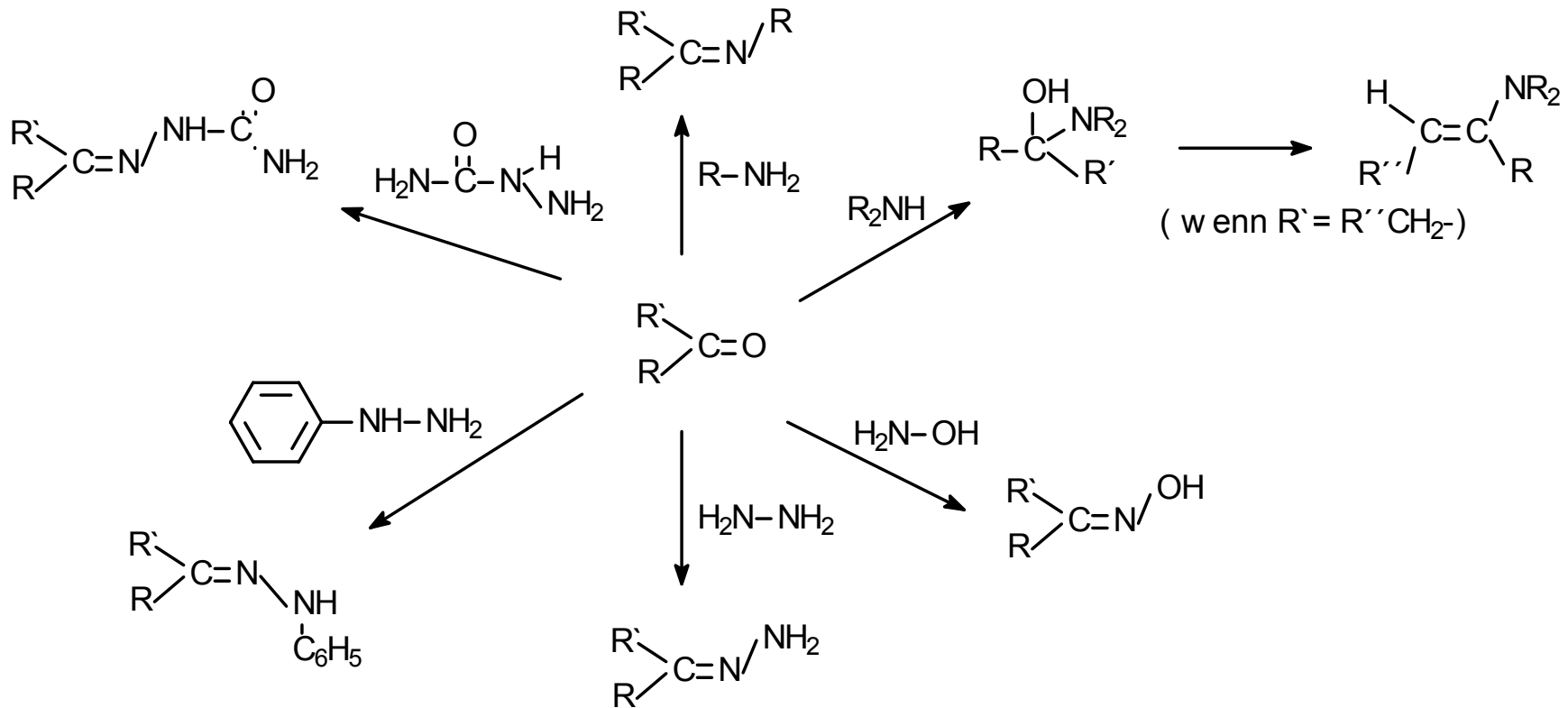
# Reaktionen von Aldehyden und Ketonen



Einige Reaktionen von Aldehyden und Ketonen: Addition von Wasser - Hydratbildung; Reaktion mit Alkoholen - Acetalbildung. Addition von Blausäure zu Cyanhydrinen, Addition von Hydrogensulfit zu  $\alpha$ -Hydroxysulfonsäuren, Aldoladdition: Addition einer in  $\alpha$ -Stellung deprotonierten Carbonylverbindung an eine Carbonylgruppe - Erzeugung einer  $\beta$ -Hydroxycarbonylverbindung, eines „Aldol“ - sehr leichte Dehydratisierung von Aldolen zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen; Addition einer Grignard-Verbindung zu einem sek. Alkohol (aus Aldehyd) oder tert. Alkohol (Keton); Reaktion mit Phosphoryliden zu Alkenen (Wittig-Reaktion), Reduktion zu Prim. oder sek. Alkohol, Reduktion zur Methylengruppe (Clemmensen)



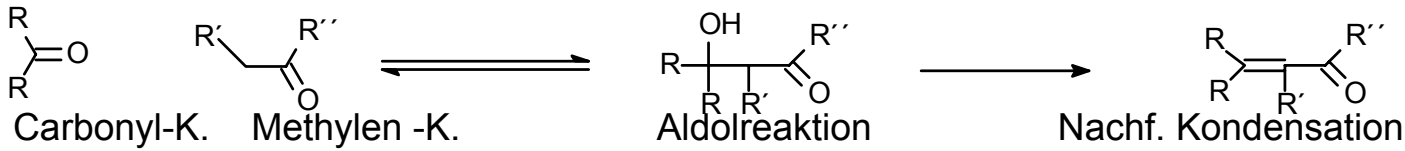
# Reaktionen von Aldehyden und Ketonen



Kondensation mit prim. Aminen zu Iminen = Schiffschen Basen; Addition sek. Amine zu Halbaminalen ( $\alpha$ -Aminoalkoholen), die, wenn am benachbarten C ein H steht, zu Enaminen (Aminoalkenen) dehydratisieren, Kondensation mit Hydroxylamin zu Oximen, mit Hydrazin zu Hydrazonen, mit Phenylhydrazin zu Phenylhydrazonen, mit Semicarbazid zu Semicarbazonen

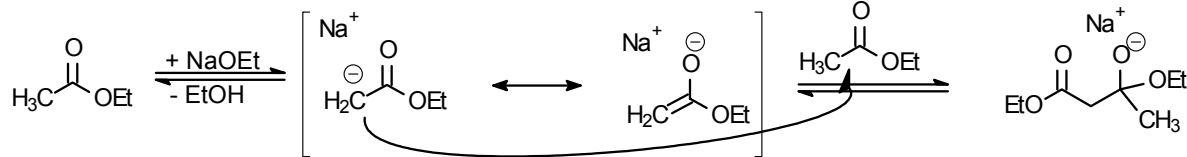
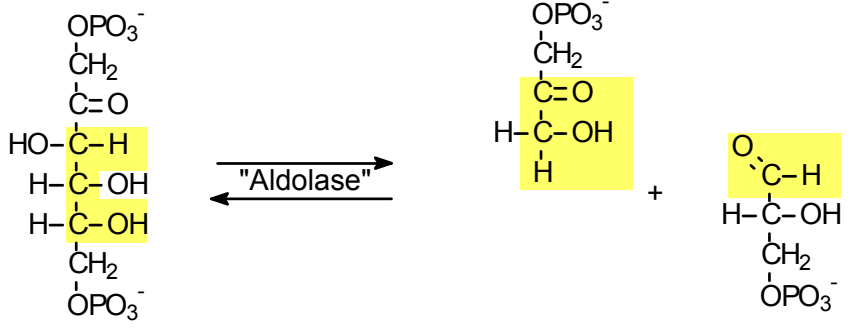
# Wichtige Reaktionen von Carbonylverbindungen, die zu C-C-Knüpfungen führen

## Aldolreaktion (Aldoladdition - Aldolkondensation)

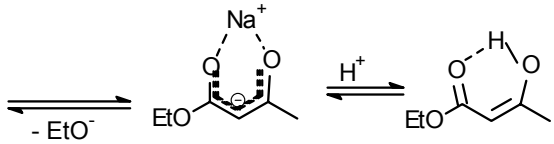


Deprotonierung der  $\alpha$ -Position der Methylengruppe, Angriff des Carbanions an der Carbonylgruppe, Protonierung des Alkoxid-Anions

Aldolase-induzierte Spaltung von Fructose-1,6-Bisphosphat in Dihydroxyacetonphosphat und D-Glyceraldehyd-3-Phosphat - Eine Retro-Aldolreaktion, auf gleichem Wege kann aus diesen C<sub>3</sub>-Phosphat-Bausteinen das Fructose-Bisphosphonat aufgebaut werden

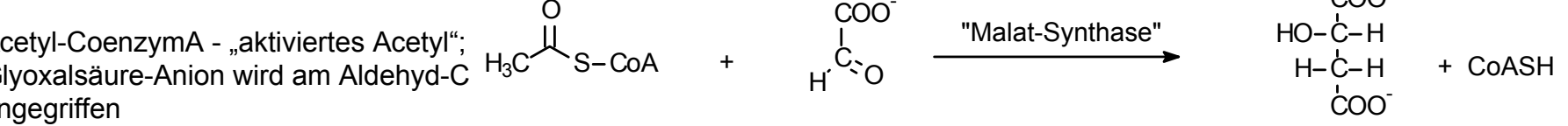


**Claisen-Kondensation:** Deprotonierung der „Methylenverbindung“, Carbanion greift an Carbonyl Gruppe des Esters an, Eliminierung eines Alkoxid-Ions zum  $\beta$ -Keto-Ester.

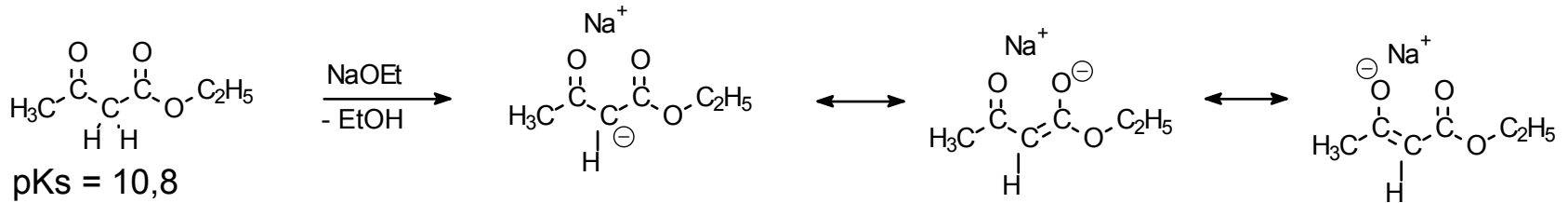


Acetessigester liegt zu ca 7% in der „Enol-Form“ vor

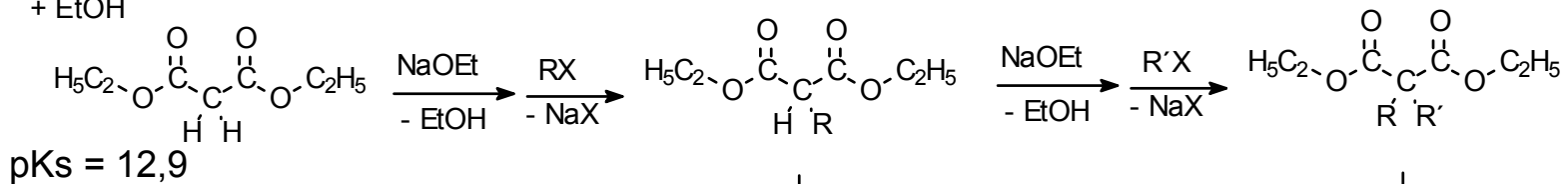
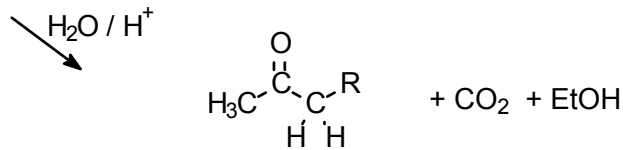
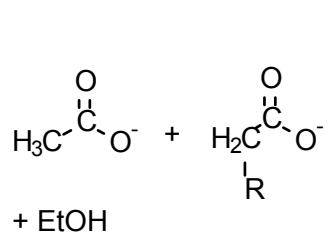
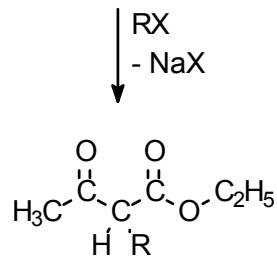
Bildung von Malaten (Salzen der Äpfelsäure) im Glyoxylat-Cyclus - eine durch „Malatsynthese“ induzierte Claisen-Kondensation



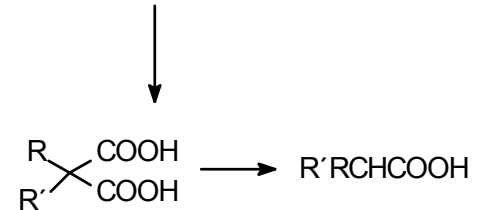
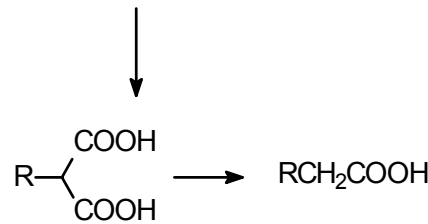
# Synthesen mit Acetessigester und mit Malonester



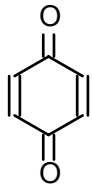
Hohe Acidität des Acetessigesters erlaubt Deprotonierung, mesomer stabilisiertes Anion, Nucleophile Substitution am C möglich. Alkylacetessigester kann in einer Säurespaltung zu Essigsäure und der alkylierten Essigsäure gespalten werden, die Ketonspaltung führt nach saurer Verseifung und Decarboxylierung zum Keton



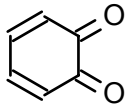
Malon- und Acetessigester sind typische Reagenzien, mit denen über (zweifache) nucleophile Substitutionen Alkylgruppen verknüpft werden. Abspaltungen von Acetyl oder CO<sub>2</sub> führen zu Kettenverlängerungen um 2 oder 3 C-Atome



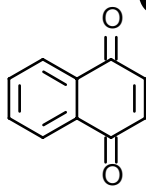
# Chinone



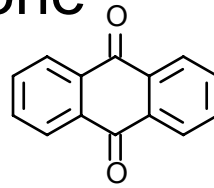
p-Chinon



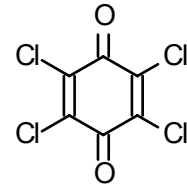
o-Chinon



Naphthochinon

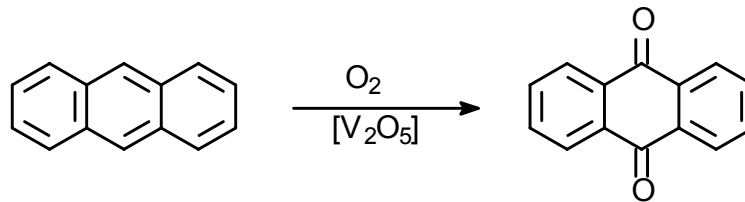
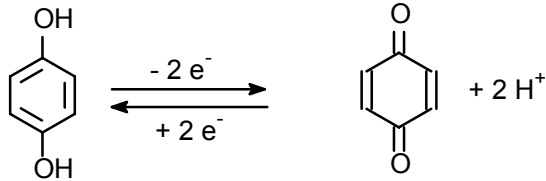


Anthrachinon

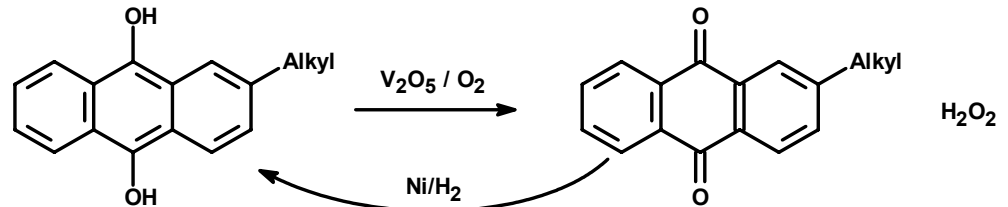
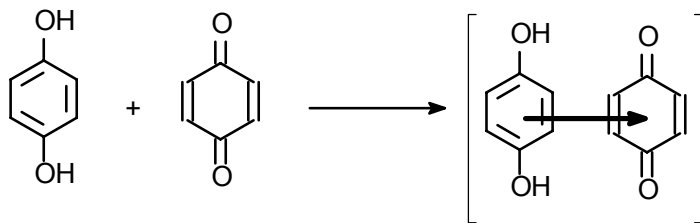


Chloranil

Darstellung von Chinonen durch Oxidation der Phenole oder der Kohlenwasserstoffe

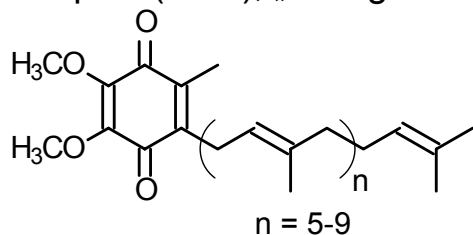


Chinone, insb. elektronenarme, sind Oxidationsmittel, Hydrochinon ist als Entwickler (Reduktionsmittel) in der Photographie genutzt worden. Anthrachinon als Grundkörper für Farbstoffe (Alizarin)



Anthrachinon-Wasserstoffperoxid-Verfahren

**Chinhydron:** Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplex (EDA), „Charge-transfer-Komplex“ (CT)



Ubichinone: Redoxaktiver Bestandteil der Atmungskette

# Carbonsäuren und ihre Derivate

Acidität: Alkohole: pKs ca 18, Phenole: ca 10, Carbonsäuren: 4-5

Ameisensäure	H-COOH	pKs : 3.77	Kp: 100°	
Essigsäure	H <sub>3</sub> C-COOH	4.76	118°	Beginn der homologen Reihe der aliphatischen Monocarbonsäuren
Propionsäure	H <sub>5</sub> H <sub>2</sub> -COOH		4.88	
Buttersäure	H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> -COOH		4.82	
Valeriansäure	H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> -COOH	4.81	187°	
Capronsäure	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> -COOH		4.85	
			205°	Natürlich vorkommende höhere Fettsäuren - gerade C Zahl typisch!
Caprylsäure (H <sub>15</sub> C <sub>7</sub> -COOH), Caprinsäure (H <sub>19</sub> C <sub>9</sub> -COOH), Laurinsäure (H <sub>23</sub> C <sub>11</sub> -COOH), Palmitinsäure (H <sub>31</sub> C <sub>15</sub> -COOH), Stearinsäure (H <sub>35</sub> C <sub>17</sub> -COOH)				

## Dicarbonsäuren

	Oxalsäure	HOOC-COOH	pKs : 1.23	pKs2 : 4.40	Beginn der homologen Reihe der aliphatischen $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren
Smp: 189°	Malonsäure	HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	2.83	5,85	
135°	Bernsteinsäure	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	4.19	5,64	
185°	Glutarsäure	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	4.33	5.57	
	Adipinsäure	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	4.43	5.52	

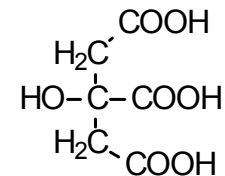
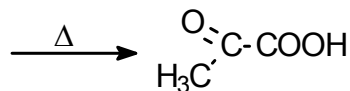
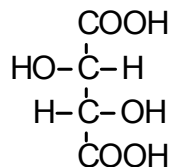
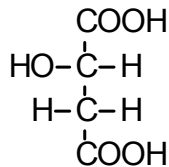
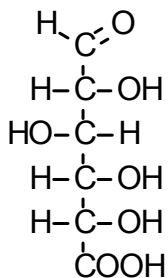
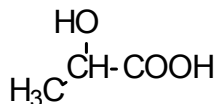
Ungesättigte Carbonsäuren: Acrylsäure  Sorbinsäure 

Ölsäure 

Linolsäure 

Linolensäure 

# Carbonsäuren



Milchsäure

Glucuronsäure

Äpfelsäure

Weinsäure

Brenztraubensäure

Citronensäure

→ Lactate

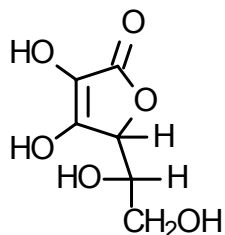
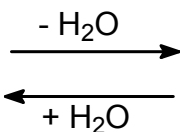
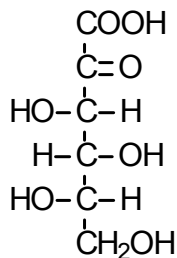
Glc A

→ Malate

→ Tartrate

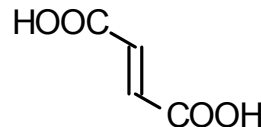
→ Pyruvate

→ Citrate



2-Keto-L-gulonsäure

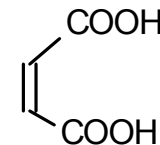
L-Ascorbinsäure



Fumarsäure

Smp: 287°

pK<sub>s</sub>1: 3,0 pK<sub>s</sub>2: 4,5



Maleinsäure

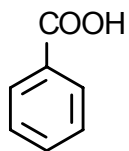
Smp: 130°

pK<sub>s</sub>1: 1,9 pK<sub>s</sub>2: 6,5

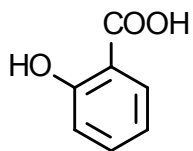
Ascorbinsäure: Lacton („innerer Ester“) der Ketogulonsäure, die Ketogruppe liegt als Enol vor. Techn.

Synthese aus Glucose durch Hydrierung (katalytisch) zu Sorbit, dann Oxidation durch Acetobacter zu Sorbose und katalytische

Oxidation

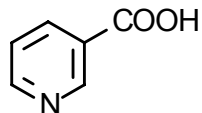


Benzoessäure



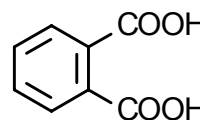
Salicylsäure

2-Hydroxybenzoessäure



Nicotinsäure

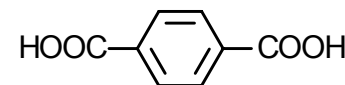
Pyridin-3-carbonsäure



Phthalsäure

Smp: 231°

pK<sub>s</sub>1: 2,96 pK<sub>s</sub>2: 5,4



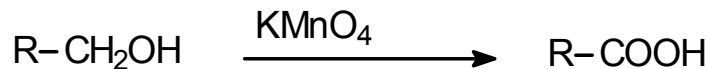
Terephthalsäure

Smp: 300°

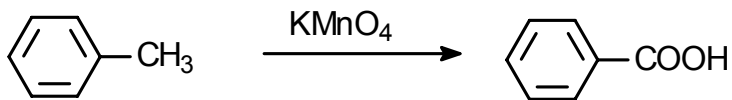
pK<sub>s</sub>1: 3,54 pK<sub>s</sub>2: 4,46

# Synthese von Carbonsäuren

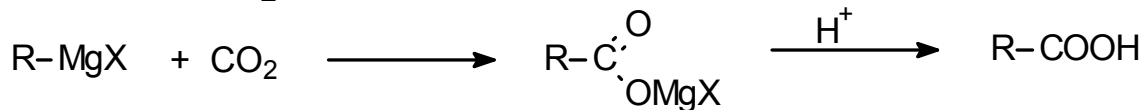
Oxidation primärer Alkohole



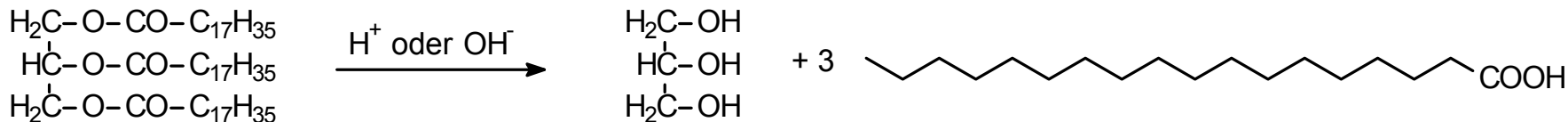
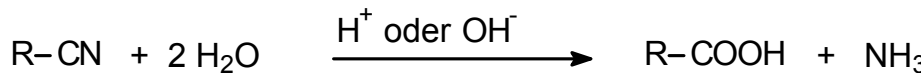
Oxidation von Alkylbenzolen



Additionen von Grignard-Verbindungen an  $\text{CO}_2$



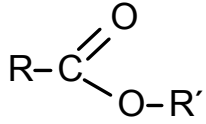
Hydrolyse von Carbonsäurederivaten



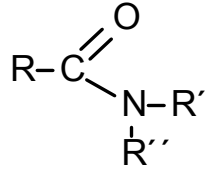
Akylierung, Hydrolyse und Decarboxylierung von Malonestern

Carbonsäurederivate wie Nitrile, Ester oder Amide können zu Carbonsäuren und Ammoniak, Alkoholen und Aminen hydrolysiert werden, die oft sehr langsamen Reaktionen können durch Säuren oder Basen stark beschleunigt werden. Die alkalische Spaltung von Fetten in Glycerin und Natrium- und Kaliumsalze der Fettsäuren gehört zu den am längsten bekannten Reaktionen der organischen Chemie - Verseifung

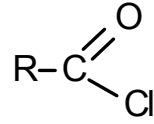
# Derivate von Carbonsäuren



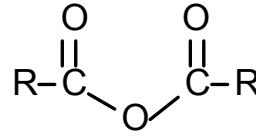
Ester



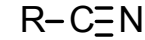
Amide



Säurechlorid

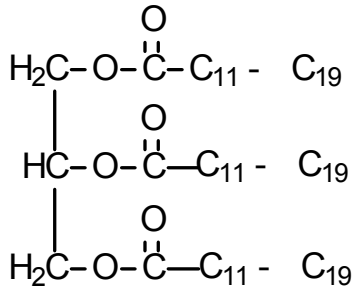
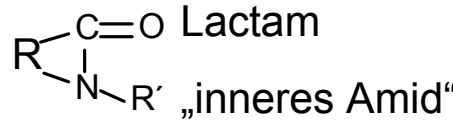
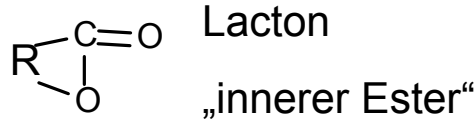


Anhydrid

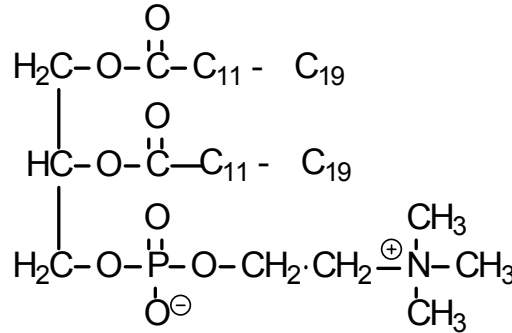
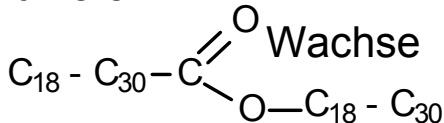


Nitril

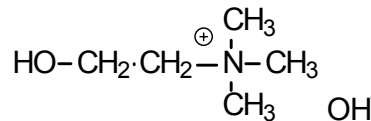
In Amiden:  
R', R'' = H,  
Alkyl, Aryl



Fette: Triester des Glycerins mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, meist verschiedene Fettsäuren nebeneinander, typisch C16 und C18, in „Butter“ auch kürzere



Lecithin: zweifach mit Fettsäure verestertes Glycerin, die dritte OH-Gruppe liegt als Phosphat vor, an der Phosphorsäure-gruppe ist weiterhin Cholin gebunden und die letzte OH-Gruppe liegt als Anion vor - ein Betain (Zwitterion). Solche Phospholipide dienen dem Aufbau und der Funktion biologischer Membranen

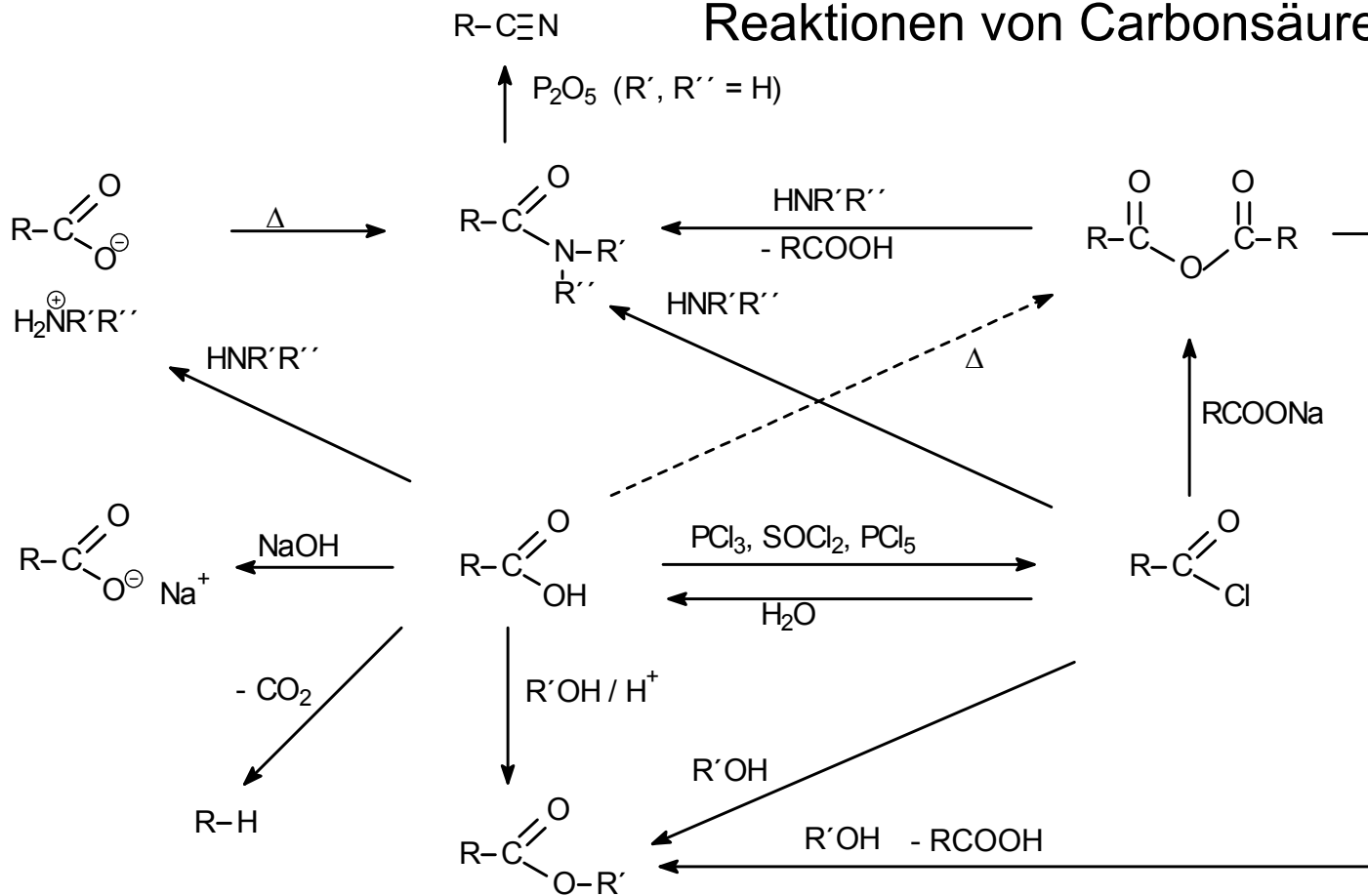


Cholin (2-Hydroxytrimethylammonium-hydroxid)



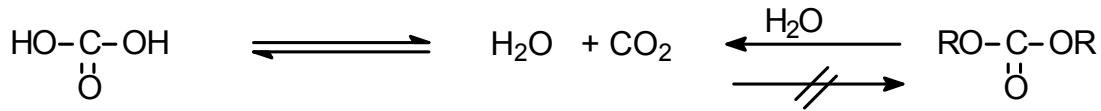


# Reaktionen von Carbonsäuren

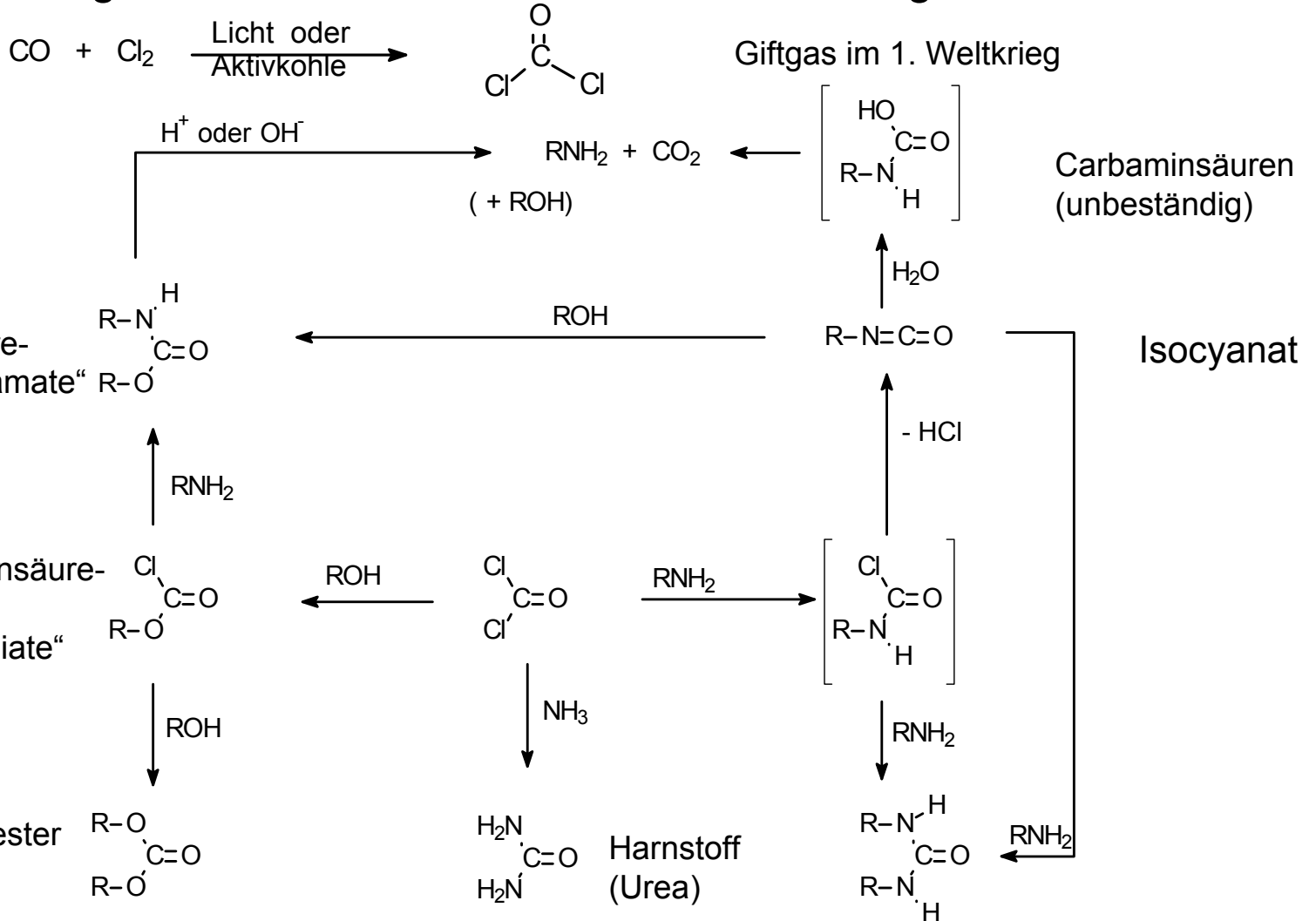


Umwandlung von Carbonsäuren in Salze, durch saure Katalyse in Ester, Decarboxylierung zu Kohlenwasserstoffen (z.B. Malonsäuren, sonst oft drastische Bedingungen), Dehydratisierung von Ammoniumsalzen zu Amiden, diese können zu Nitrilen dehydratisiert werden. Überführung von Carbonsäuren in reaktivere Formen: Bildung des Säurechlorides (und dessen Reaktion zu HCl und Säure, Amid Ester), Reaktion des Säurechlorides mit carbonsauren Salzen zu Säureanhydrid) dessen Alkoholyse oder Aminolyse zu Ester und Amid und jeweils ein Molekül Carbonsäure). Anhydride werden von einigen Carbonsäuren (Maleinsäure, Phthalsäure) beim Erhitzen gebildet.

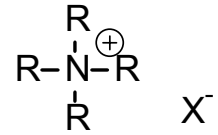
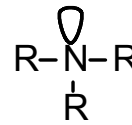
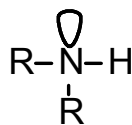
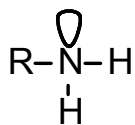
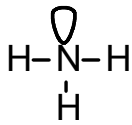
# Kohlensäure und ihre Derivate



## Phosgen - Zentraler Baustein Industrieller Organischer Chemie

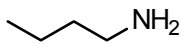


# Stickstoffverbindungen - Amine

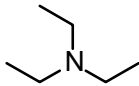


Ammoniak primäres Amin sekundäres Amin tertiäres Amin quartäres Ammoniumsalz

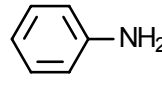
Einige wichtige Amine:



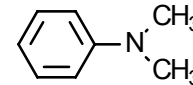
Butylamin



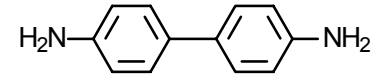
Triethylamin



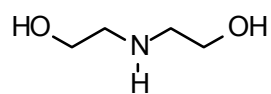
Anilin



N,N-Dimethylanilin



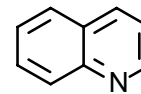
Benzidin



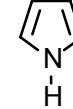
2[2-(Hydroxyethyl)amino]ethanol  
„Diethanolamin“



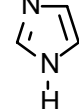
Pyridin



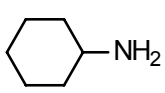
Chinolin



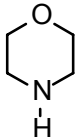
Pyrrrol



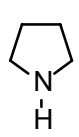
Imidazol



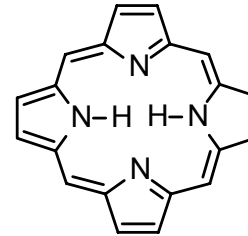
Cyclohexylamin



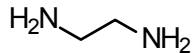
Morpholin



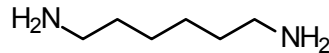
Pyrrrolidin



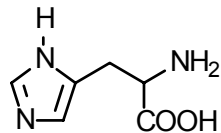
Porphin (Porphyrine)



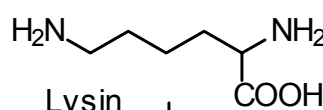
1,2-Diaminoethan - Ethylendiamin



1,6-Diaminohexan - Hexamethylendiamin

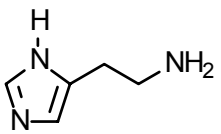


Histidin

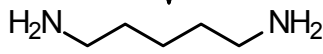


Lysin

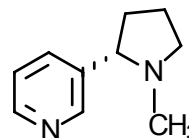
"Fäulnis"



Histamin

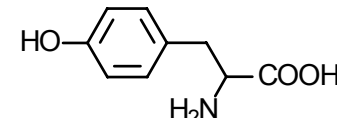


Cadaverin

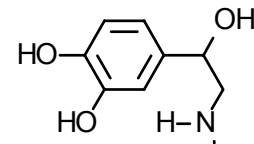


Nicotin

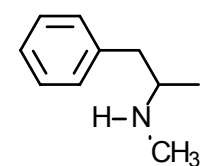
Chinin und andere Alkaloide



Tyrosin



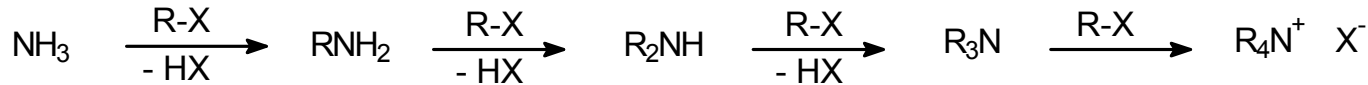
Adrenalin



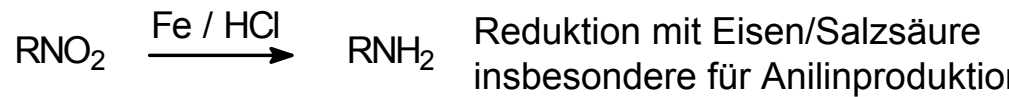
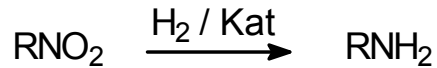
Methamphetamin  
„Pervitin“

# Stickstoffverbindungen - Synthese von Aminen

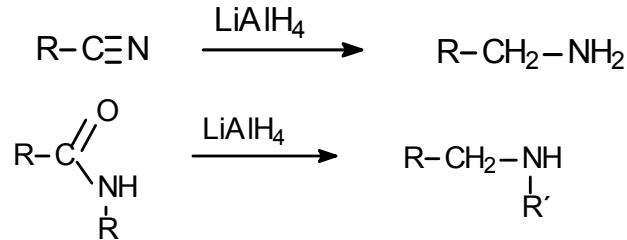
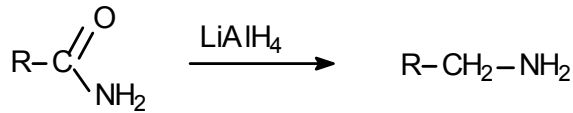
Alkylierung von Ammoniak und Aminen mit Alkylhalogeniden oder -sulfaten, -sulfonaten



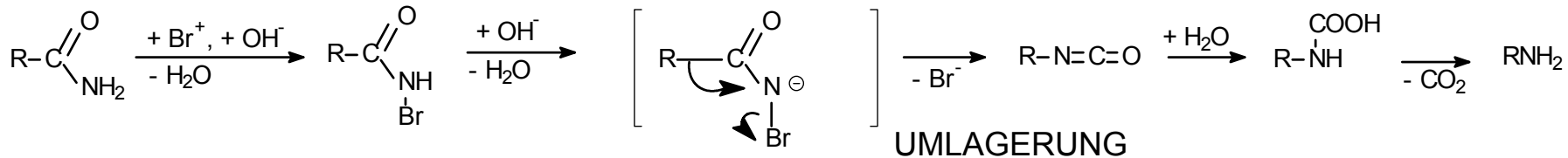
Reduktion von Nitroverbindungen



Reduktion von Nitrilen und Amiden



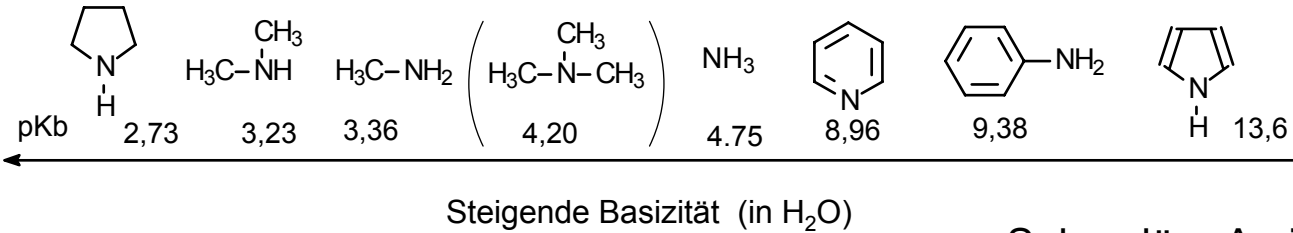
Abbau von Säureamiden nach Hofmann



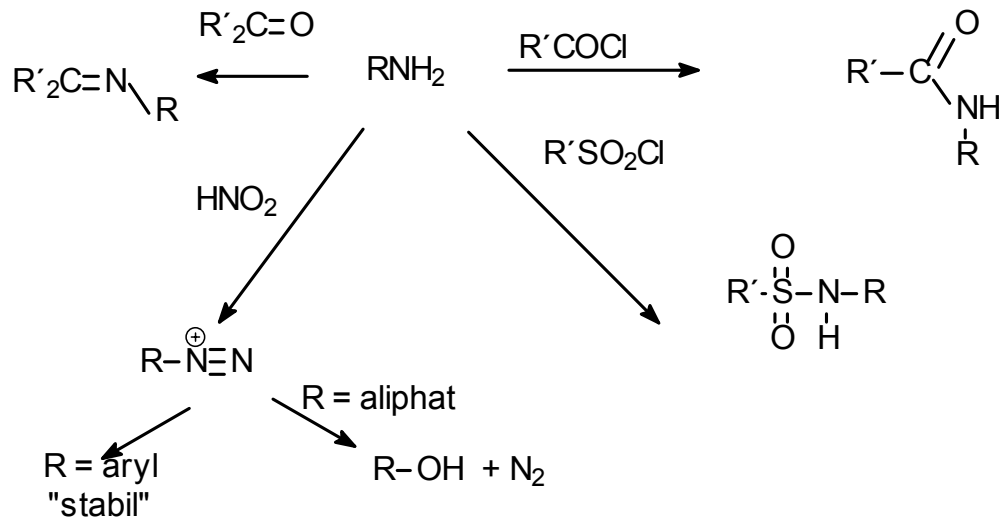
Oxidation des Amides zu N-Brom-amid, die Deprotonierung erleichtert eine Abdissoziation des Bromidions, mit der eine Wanderung des Substituenten R unter Mitnahme seiner Bindungselektronen zum elektronegativen Stickstoff einher geht. Es entsteht ein Isocyanat, das unter den Reaktionsbedingungen des Hofmann-Abbaus Wasser zur instabilen Carbaminsäure addiert und schließlich ein Amin freisetzt (dessen Kette ist um 1 C kürzer als die des Amides!)

# Stickstoffverbindungen - Reaktionen der Amine

Protonierung: Die Basenstärke der Amine wird durch die Substituenten maßgeblich beeinflusst.

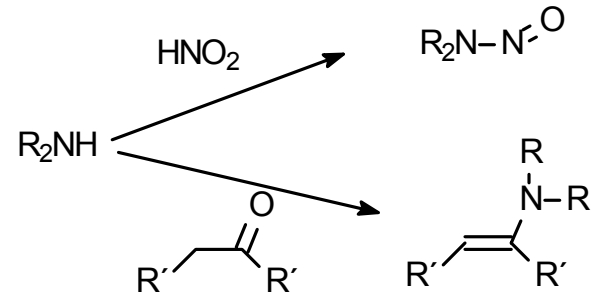


Primäre Amine:



Sekundäre Amine:

Alkylierungen und Acylierungen wie primäre Amine.



Bildung von NITROSAMINEN mit Salpetriger Säure, mit Ketonen Enamine

Tertiäre Amine:

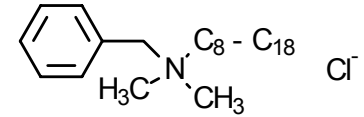
Protonierung und Alkylierung zu Ammoniumsalzen

Primäre Amine reagieren mit Acylierungsmitteln wie Carbonsäurechloriden (langsamer mit -Anhydriden, Estern) unter Bildung substituierter Amide, mit Sulfonsäurechloriden zu Sulfonamiden, mit Salpetriger Säure zu Diazoniumsalzen, die „stabil“ sind, wenn ein Aromat direkt an die Diazoniumgruppe gebunden ist, aber sonst sehr schnell unter Stickstoffabspaltung zu Alkoholen umgewandelt werden. Bildung Schiffscher Basen („Imine“) mit Ketonen und Aldehyden

# Weitere Stickstoffverbindungen

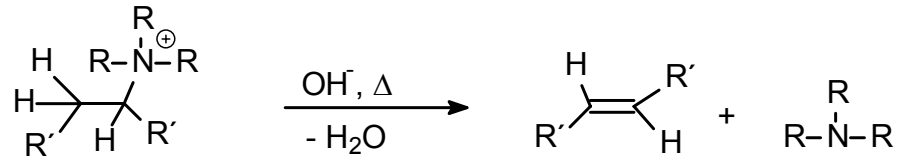
Quartäre Ammoniumsalze: Durch Alkylierung von Aminen

Verwendung: Desinfektion, Phasentransferkatalysatoren

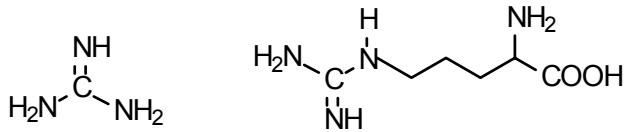


Benzalkoniumchlorid

Reaktionen: Hofmann-Eliminierung

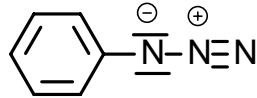


Guanidine:

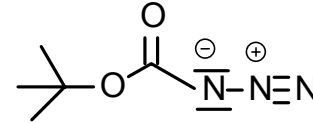


$\text{pK}_b = 1,5$  sehr stark basisch, Arginin

Azide

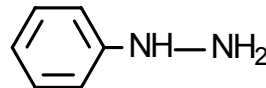


Phenylazid



BOC-Azid : t-Butoxycarbonylazid

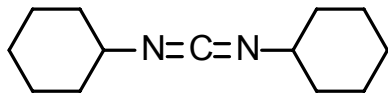
Hydrazine



Phenylhydrazin

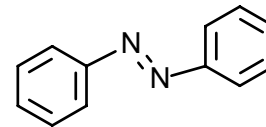
→ Zuckerchemie

Carbodiimide



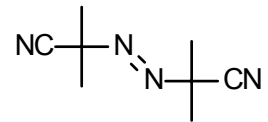
Dicyclohexylcarbodiimid -  
Kupplungsreagenz in der Peptidchemie

Azoverbindungen



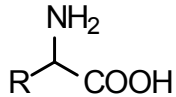
Azobenzol

→ Azofarbstoffe



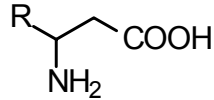
AIBN → Initiator für  
Radikalreaktionen

# Stickstoffverbindungen - Aminosäuren



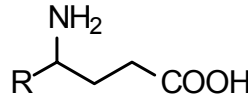
$\alpha$ -Aminosäuren

Bsp: Glycin, R = H



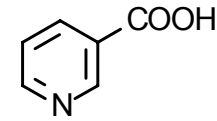
$\beta$ -Aminosäuren

Bsp:  $\beta\gamma$ -Alanin R = H

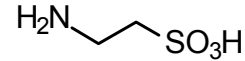


$\gamma$ -Aminosäuren

Bsp: GABA R = H

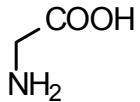


Andere Säuren mit Aminogruppen  
- Bsp: Nicotinsäure, Taurin

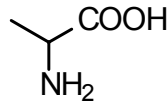


Proteine sind „Biopolymere“, die eine Vielzahl verschiedenster und zentraler Funktionen in der belebten Natur haben. Sie bestehen aus über Amidbindungen verknüpften  $\alpha$ -Aminosäuren, hauptsächlich:

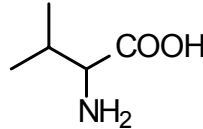
„neutrale Aminosäuren“: je eine Amino- und Carboxylgruppe, isoelektrischer Punkt: pH 6,0



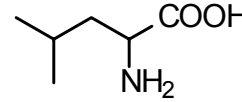
Glycin (Gly; G)



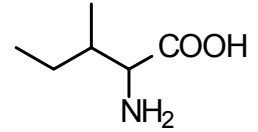
Alanin (Ala; A)



Valin (Val; V)

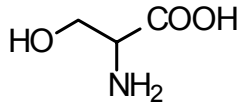


Leucin (Leu; L)



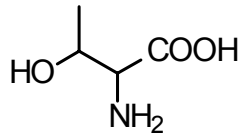
Isoleucin (Ile; I)

„Hydroxyaminosäuren“: zusätzliche OH-Gruppe



Serin (Ser; S)

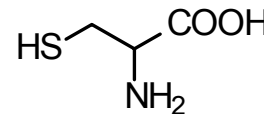
isoel. P.: 5,7



Threonin (Thr, T)

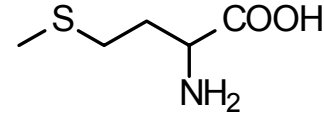
5,6

Schwefelhaltige Aminosäuren“:



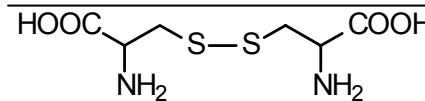
Cystein (Cys; C)

(5.0)



Methionin (Met, M)

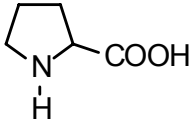
(5.7)



Cystin - Oxidationsprodukt  
von Cys

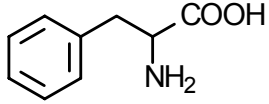
# Stickstoffverbindungen - Aminosäuren

## Aromatische Aminosäuren



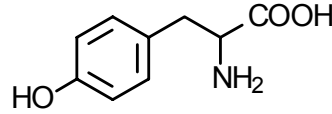
Prolin (Pro; P)

cyclisch, sekundäres Amin! (6.3)



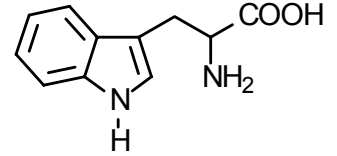
Phenylalanin (Phe, F)

(5.5)



Tyrosin (Tyr, Y)

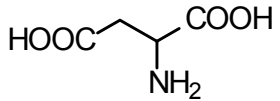
(5.7)



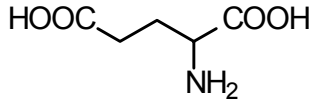
Tryptophan (Trp; W)

(5.9)

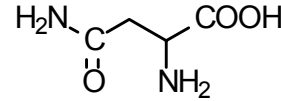
## Aminosäuren mit zwei Carboxygruppen



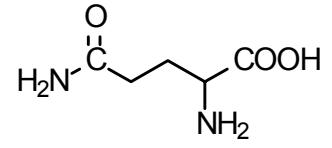
(3.0)



(3.2)



(5.4)



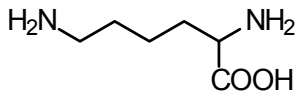
(5.7)

Asparaginsäure (Asp; D) (Glutaminsäure (Glu, E)

Asparagin (Asn; N)

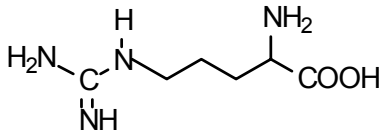
Glutamin (Gln; Q)

## Aminosäuren mit zwei basischen Gruppen



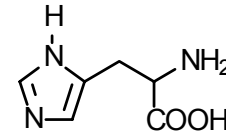
Lysin

(Lys, K)  
(9,7)



Arginin

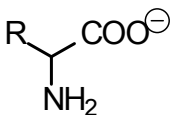
(Arg, R)  
(10,8)



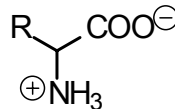
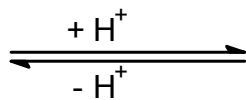
Histidin

(His, H)  
(7,6)

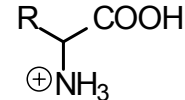
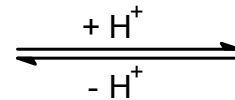
## Säure-Base-Verhalten von Aminosäuren:



löslich als Anion



am isoelektrischen Punkt  
schwerlöslich : Zwitterion

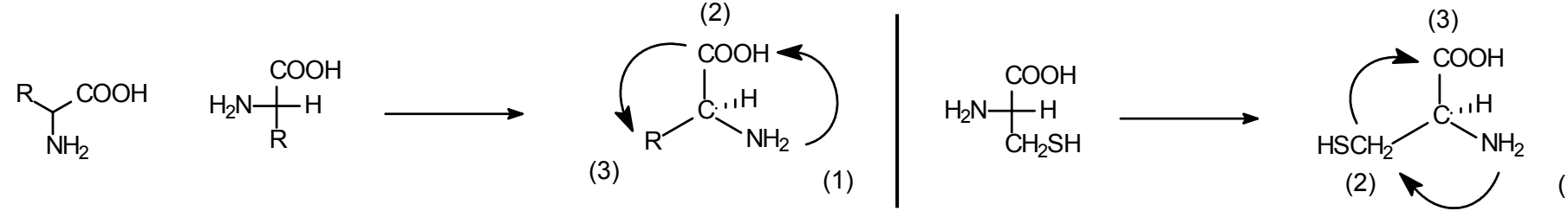


löslich als Kation



# Aminosäuren

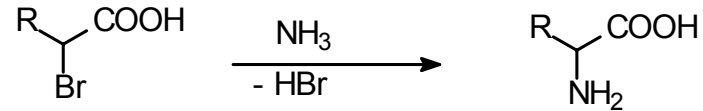
Konfiguration: Fischer-Projektion und CIP



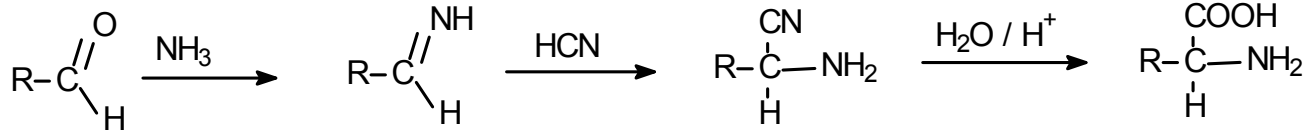
Die natürlichen, Peptide aufbauenden Aminosäuren haben die L-Konfiguration. Die L-Konfiguration in der Fischer-Nomenklatur entspricht einer S-Konfiguration nach Cahn, Ingold, Prelog.  
(Ausnahme: L-Cystein = (R)-Cystein, da Priorität S > O)

## Synthese von Aminosäuren

Reaktion von  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren mit Ammoniak



Strecker-Synthese



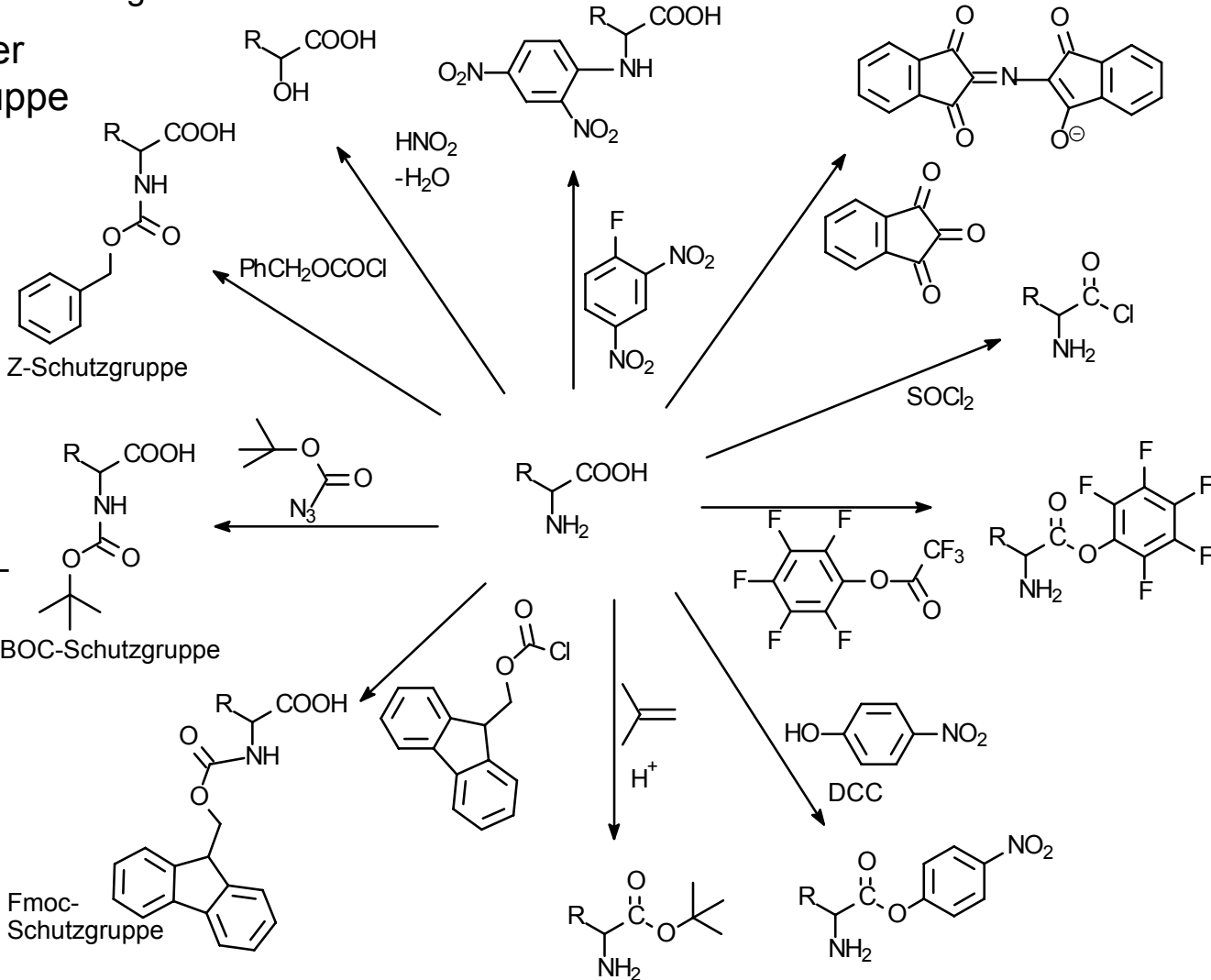
Bildung der Schiffschen Base (Imin) aus Aldehyd und Ammoniak, Addition von Blausäure (vgl. Cyanhydrin-Bildung), Hydrolyse des  $\alpha$ -Aminonitrils zur racemischen Aminosäure

# Reaktionen der $\alpha$ -Aminosäuren

Analytische Reaktionen: Quantitative Bestimmung ( $N_2$ -volumetrisch) nach vanSlyke, Sangers Reagenz Dinitro-fluorbenzol (Bestimmung der N-terminalen Aminosäure in Peptiden) Ninhydrin für Chromatographieblauviolette Färbungen

## Schutz der Aminogruppe

Chlorameisensäureester geben Z-Schutzgruppe mit Aminosäuren  
Carbamate, die unterschiedlich leicht wieder abspaltbar sind.



Die Carbonsäuregruppe von Aminosäuren kann durch Umwandlung in das Chlorid aktiviert werden. Für Peptid-kuppungen günstiger, ist die Umwandlung in „Aktivester“, die viel leichter als Carbonsäuren mit Aminogruppen reagieren

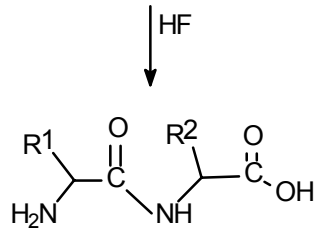
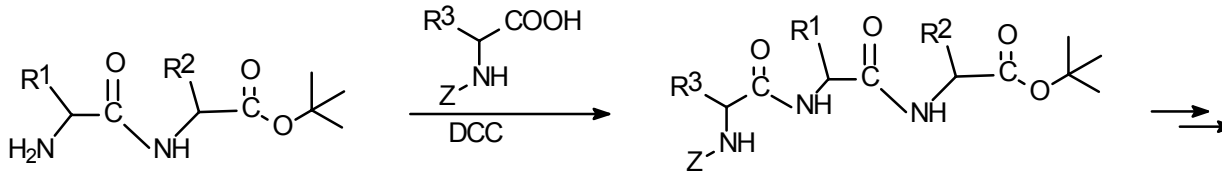
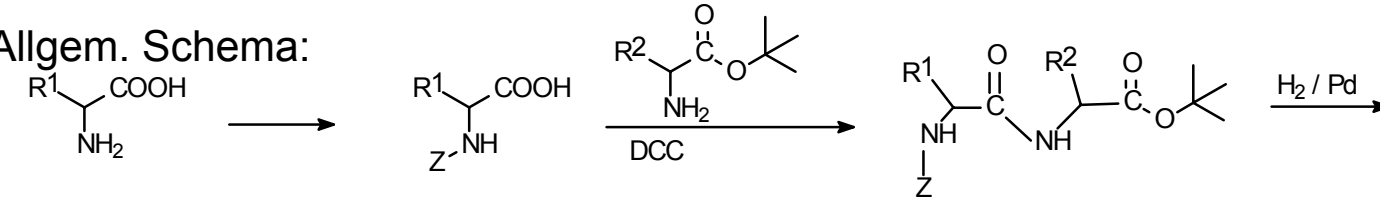
Fluorenylmethyl...

Schutz (Blockierung) der Carboxylgruppe als t-Butylester

# Peptidsynthesen

Allgemeine Strategie: Eine Aminosäure wird an der Aminogruppe mit einer Schutzgruppe versehen, dann „aktiviert“ (als Nitro- oder Pentafluorphenylester oder „in situ“ mit Dicyclohexylcarbodiimid DCC) und mit einer als Ester geschützten Aminosäure umgesetzt. Von dem Dipeptid kann z.B. eine Z-Schutzgruppe vom N abgespalten werden und das C-geschützte Dipeptid wiederum mit einem Aktivester zum (geschützten) Tripeptid umgesetzt werden..

Allgem. Schema:



Abspaltbarkeit von Schutzgruppen:

PG = $\begin{array}{c} \text{PG} - \text{N} - \text{C} - \text{OH} \\   \quad   \quad    \\ \text{H} \quad \text{R} \quad \text{O} \end{array}$	Starke Säure	Schwache Säure	Alkali-hydroxid	H <sub>2</sub> /Kat	Na / NH <sub>3</sub>
$\text{F}_3\text{C} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} -$	-	-	+	-	+
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} -$	+	-	-	+	+
$\text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{H}_3) - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} -$	+	+	-	-	-
$\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} -$ 	-	-	+	+	+

PG = Protecting group

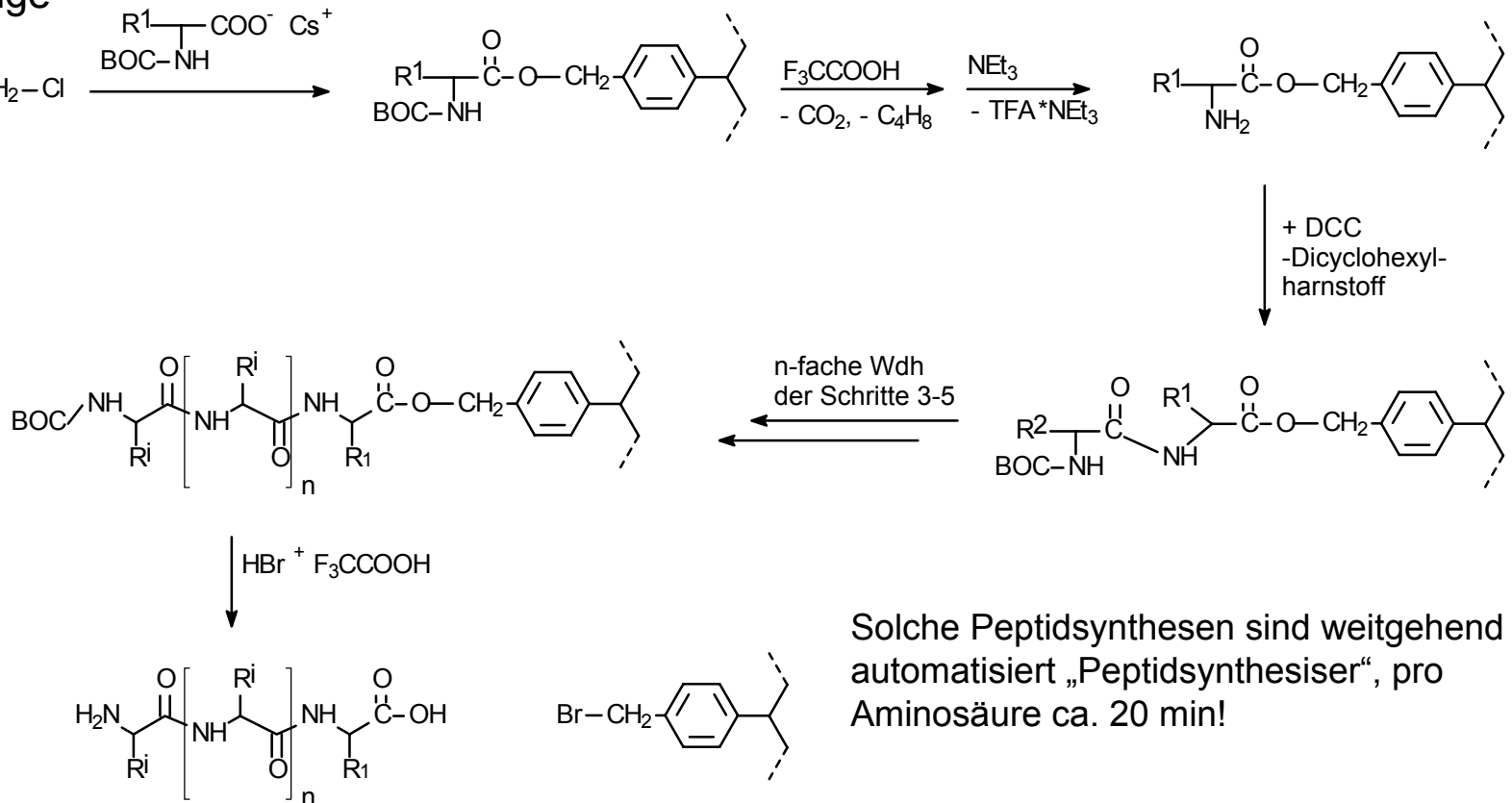
# Synthese von Peptiden an der festen Phase

## Festphasensynthese nach Merrifield

Problem der Synthese in Lösung: jeder Reaktionsschritt erfordert Reinigungsschritte - Zeitaufwand und Substanzverlust!

Merrifield: Die wachsende Peptidkette wird an Polymerkügelchen gebunden - damit können Reagenzien und Nebenprodukte durch einfaches Waschen entfernt werden.

Ausgangsmaterial: schwach vernetztes Polystyrol mit Chlormethylgruppen an ca 5% der Benzolringe



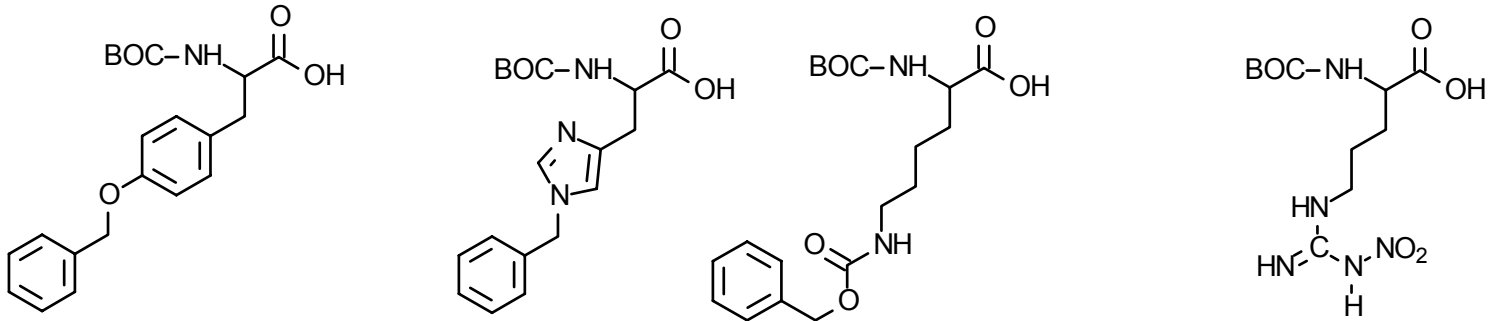
Solche Peptidsynthesen sind weitgehend automatisiert „Peptidsynthesiser“, pro Aminosäure ca. 20 min!

# Nebenbedingungen der Peptidsynthesen

Erhaltung der Konfiguration der chiralen Zentren! (meist L) - Reaktionsbedingungen, unter denen Racemisierung eintritt scheiden aus

Aminosäuren enthalten oft funktionelle Gruppen - die ebenfalls Reaktionen eingehen könnten und somit geschützt (= blockiert) werden müssen. Diese Schutzgruppen müssen a) stabil sein gegenüber den Reaktionsbedingungen der Peptidsynthese (ins. BOC-Abspaltung) und sich hinterher leicht (und möglichst gleichzeitig) entfernen lassen.

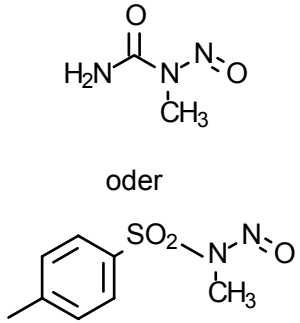
Typische Schutzgruppen für Seitenketten:



Anstelle eines linearen Aufbaus von Peptidketten können aus Peptid-Fragmente aus mehreren Aminosäuren (mit entsprechender Schutzgruppen) miteinander kondensiert werden.

# Diazo- und Azoverbindungen

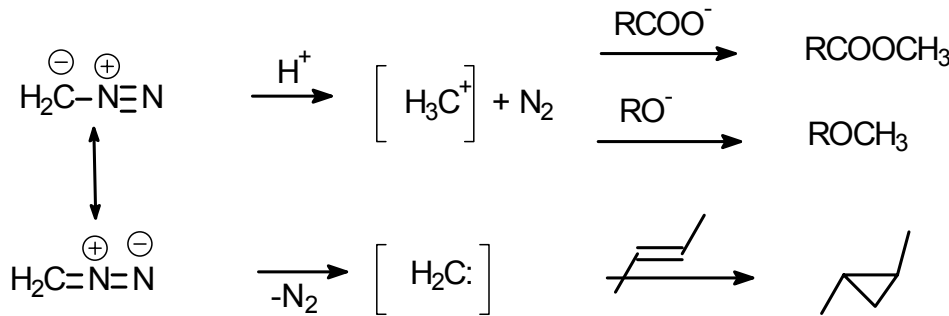
Diazomethan durch alkalische Spaltung von N-Nitroso-N-Methyl-amiden



Diazomethan: nur zwitterionische Grenzformeln

hoch giftig und explosiv!

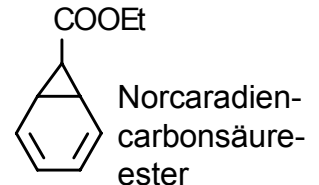
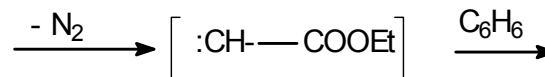
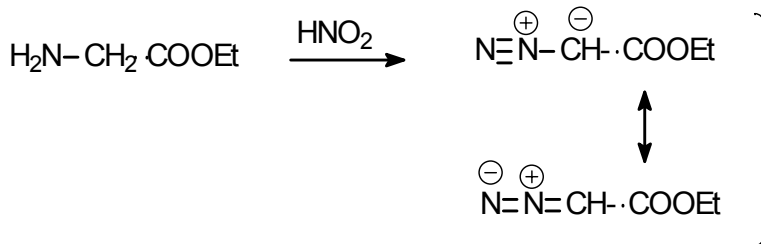
## Reaktionen des Diazomethans



Protonierung führt zum Methylkation - dies reagiert mit Carboxylaten oder Alkoholen zu Estern oder Ethern - Methylierungsmittel!

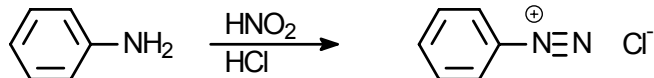
Durch thermische Energie, Katalyse oder Photolyse wird Carben gebildet, das z.B. mit Olefinen Cyclopropane bildet.

## Diazoessigester



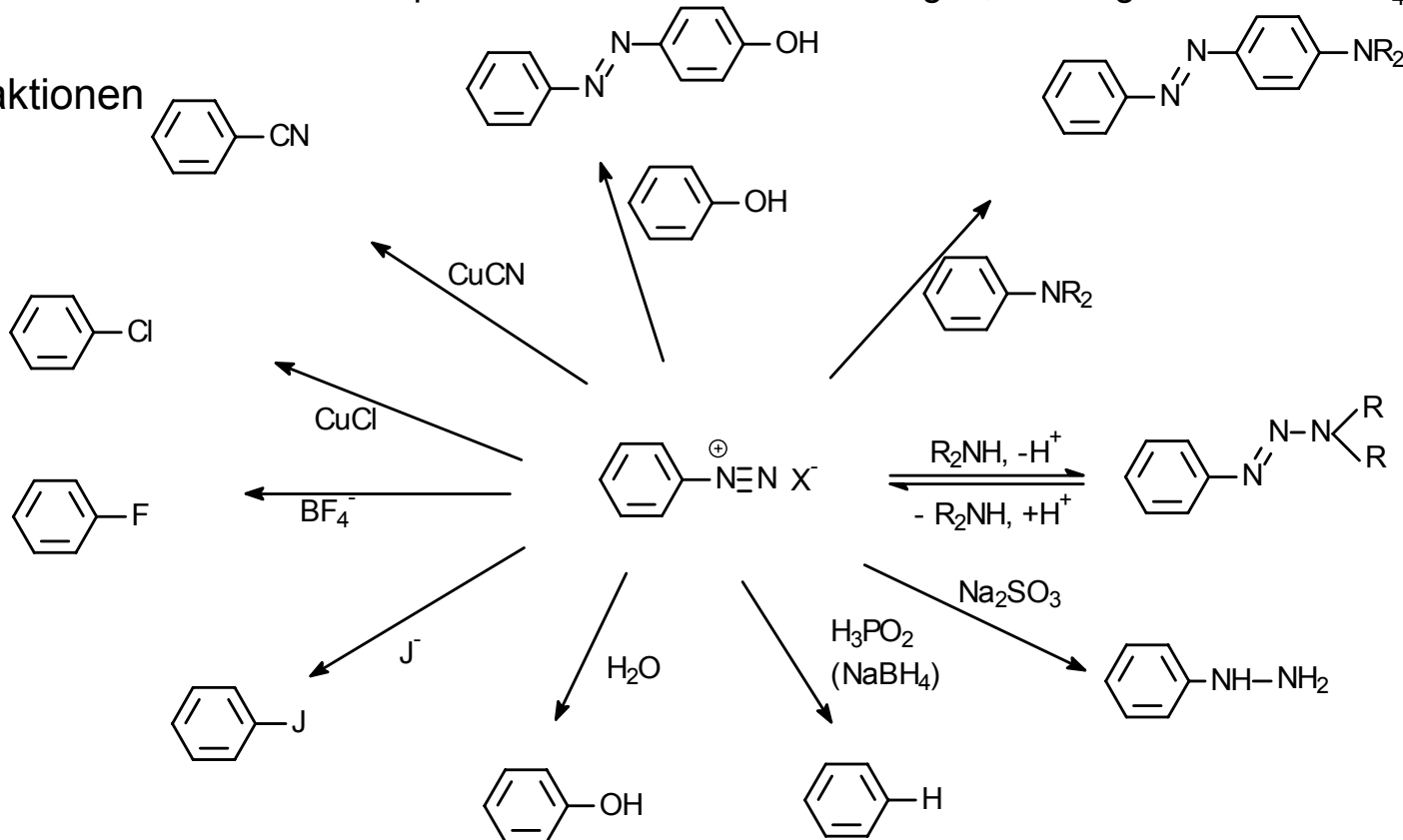
# Aromatische Diazoniumsalze

Synthese: Durch Diazotierung von Anilinen



Stabilität: weit höher als bei aliphatische Diazoniumverbindungen, mit Gegenionen wie  $\text{BF}_4^-$  lagerfähig

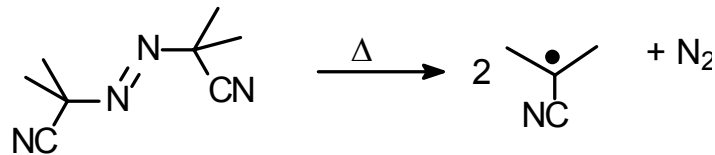
Reaktionen



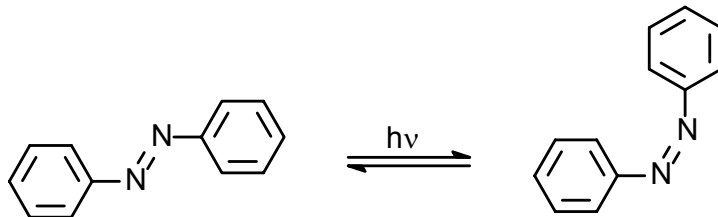
Reaktionen unter Stickstoffabspaltung: „Sandmeyer-Reaktionen“ (Cu(I)-Katalyse) Austausch von Diazonium durch Cyanid, Chlor, Brom; F durch „Schiemann-Reaktion“ (Erhitzen der Tetrafluoroborate), J durch Kochen mit KJ-Lösung, Phenole durch „Phenolverkochung“, Reduktion zum Aren durch hypophosphorige Säure. Unter Erhalt des Stickstoffes: Reduktion zum Hydrazin durch Sulfid, Kupplung mit aliphatischen Aminen zu den (säurespaltbaren!) Triazenen, Kupplung mit Anilinen und Phenolen zu Azoverbindungen (Farbstoffe!)

# Azoverbindungen

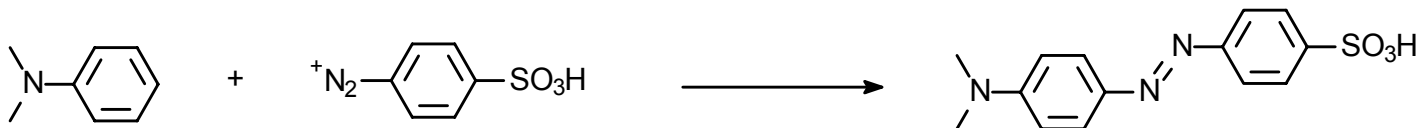
Aliphatische: z.B. Azobisisobutyronitril:  
Initiator für Radikalkettenreaktionen



Aromatische: stark gefärbt, stabil,  
(trans-cis-Isomerie möglich)

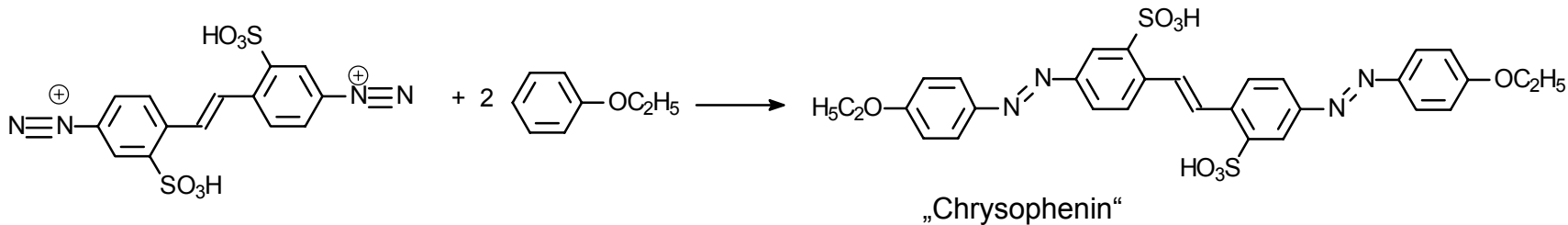


Azofarbstoffe



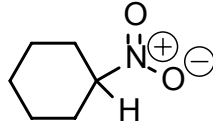
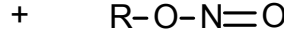
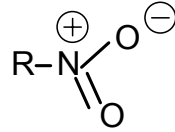
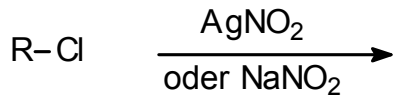
## Methylorange - pH-Indikator

Textil- und Papierfarbstoffe:





# Nitroverbindungen

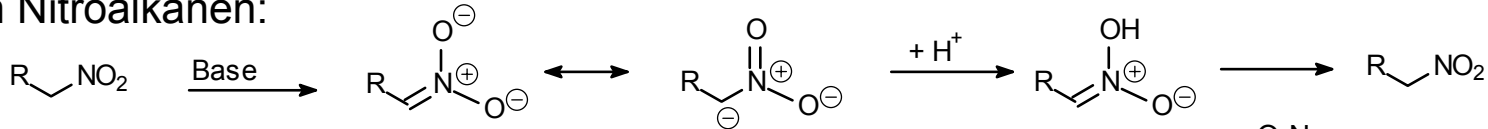


Aliphatische Nitroverbindungen durch Alkylierung von Nitriten - als Nebenprodukte treten Salpetrigsäureester (= Alkylnitrite) auf.

Technische Synthese von Nitroalkanen: Gasphasenitrierung, z.B Nitrocyclohexan

CH-Acidität von Nitroalkanen:

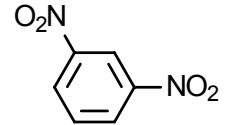
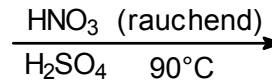
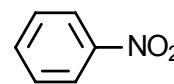
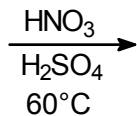
Nitromethan:



pKs = 10.2

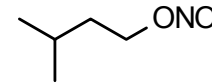
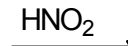
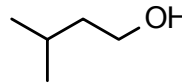
Aromatische Nitroverbindungen:

Typisch durch Nitrieren von Aromaten



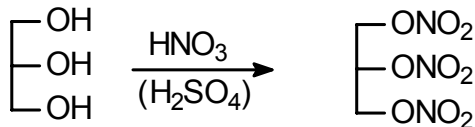
Reduktion zu Anilin

Nitrite: Salpetrigsäureester

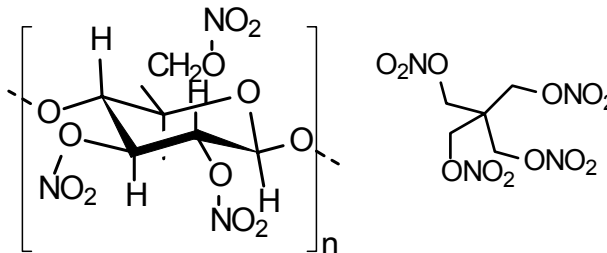


Alkylnitrite werden sehr schnell gebildet - und hydrolysieren schnell. Isoamylnitrit dient u.a. zur Behandlung bei Blausäurevergiftung (Oxidation Hämoglobin zu Methämoglobin, dieses bindet CN- weit stärker als Eisen-III-cytochromoxidase). NO wirkt als Neurotransmitter - Relaxation der glatten Muskulatur

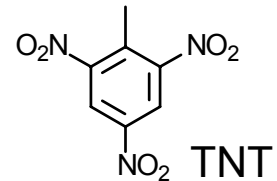
Umgangssprachliche „Nitroverbindungen“ - meist Salpetersäureester!



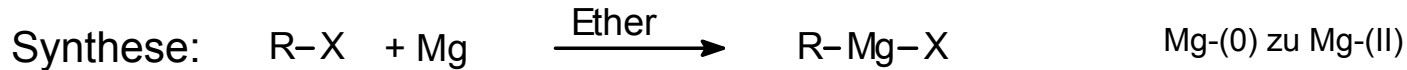
Notfallmittel bei Herzinfarkt



Aber:

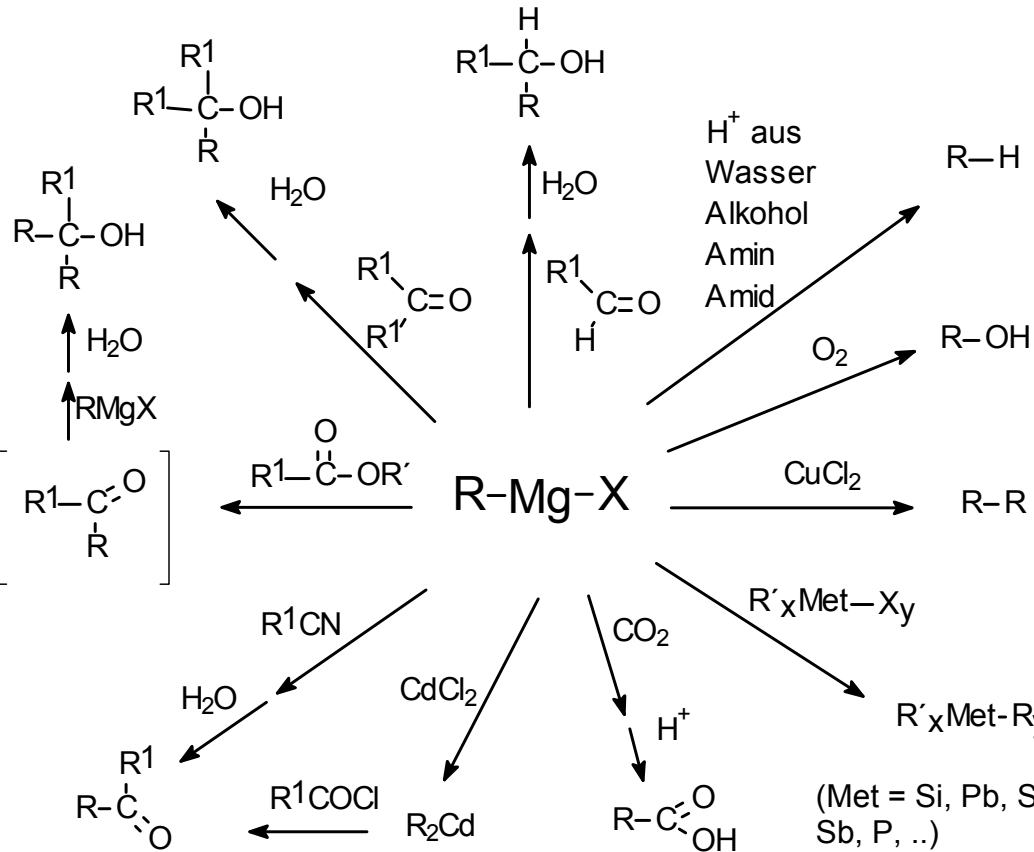


# Metallorganische Verbindungen - Grignard-Verbindungen



Reaktionen:

In Grignard-Reagenzien reagiert der Alkyl- oder Aryl-Teil als Nucleophil, das Mg als Lewis-Säure.

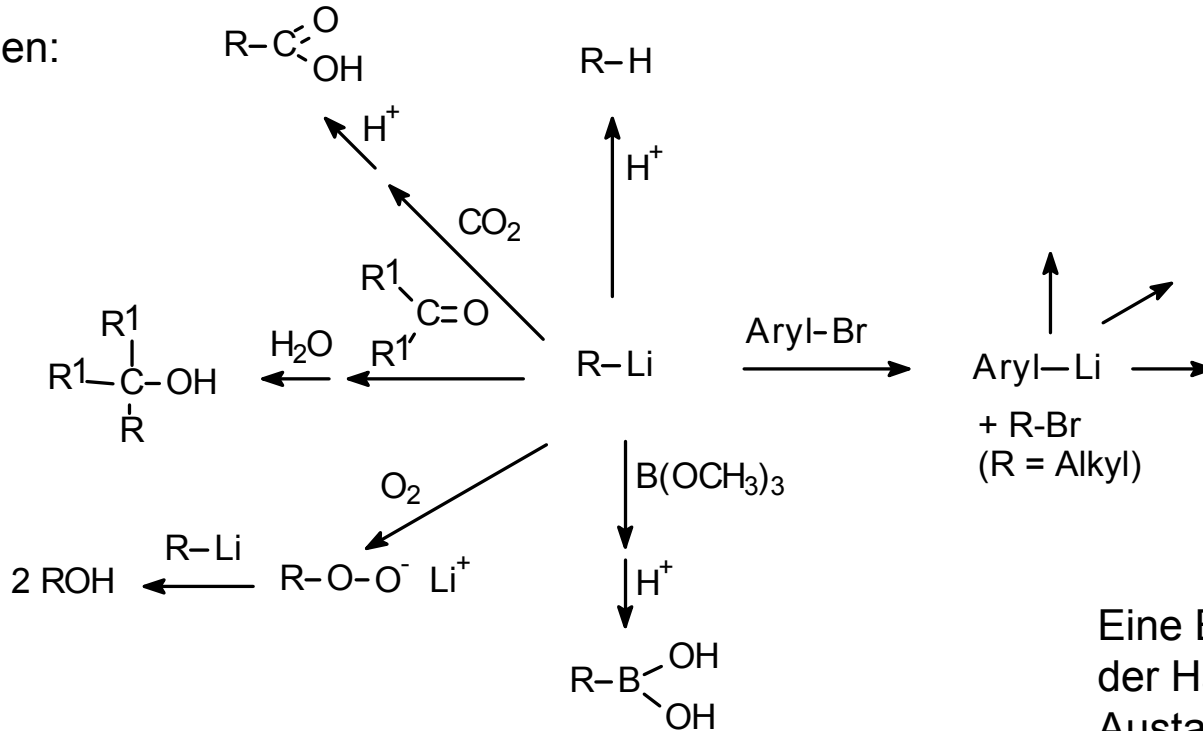


Reaktionen mit Carbonylverbindungen führen (nach Hydrolyse) bei Aldehyden zu sek. Alkoholen (Ausnahme: Formaldehyd), bei Ketonen zu tert. Alkoholen, bei Carbonsäureestern und -chloriden über die meist nicht faßbaren Ketone zu tert. Alkoholen, mit Nitrilen (über die Mg-Verbindungen der Imide) zu Ketonen, diese können auch hergestellt werden, wenn das Grignard-Reagenz mit Cadmiumsalzen „ummetalliert“ wird und die Cd-organische Verbindung mit Säurechloriden umgesetzt wird.  $CO_2$  führt zu Carbonsäuren, Protonen zum Kohlenwasserstoff und an zahlreichen Metall- und Nichtmetallhalogeniden wird das Anion gegen Alkyl oder Aryl ausgetauscht.  $O_2$  führt über Peroxide zu Alkoholen, Oxidationsmittel wie  $CuCl_2$  bewirken Kupplung zum „Dimer“

# Metallorganische Verbindungen - Lithiumorganyle



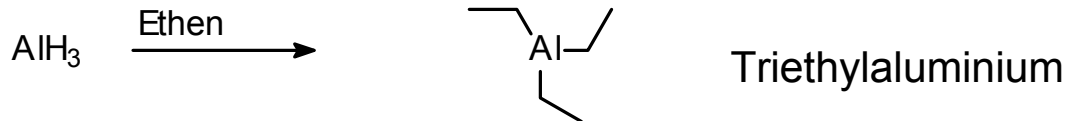
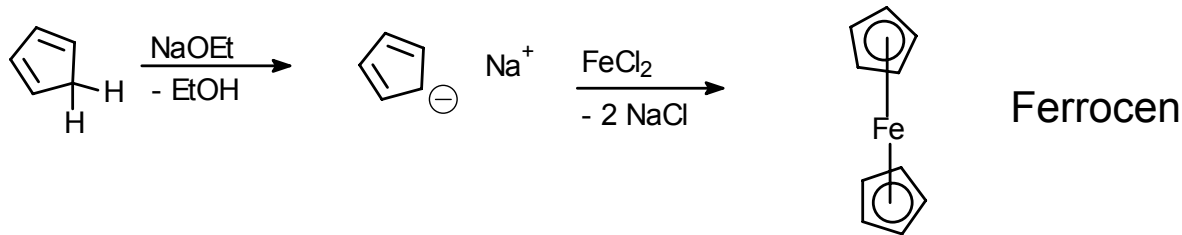
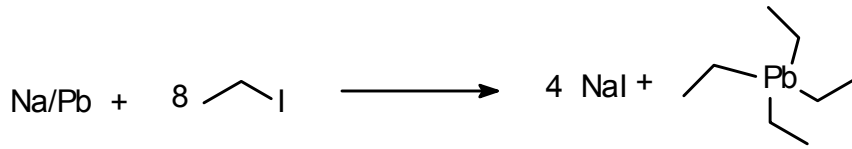
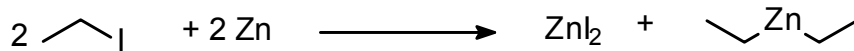
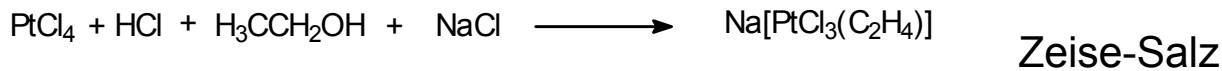
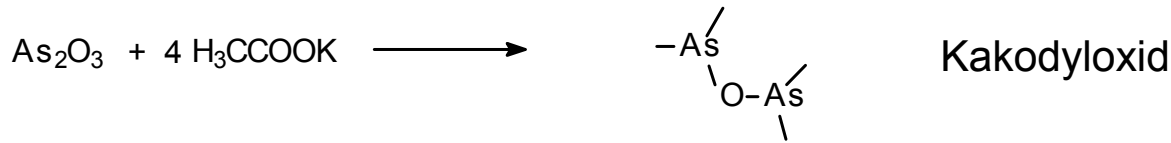
Reaktionen:



Eine Besonderheit ist der Halogen-Lithium-Austausch zwischen Arylhalogeniden und Alkyllithiumverbindungen.

Die Reaktionen von Organolithiumverbindungen sind weitgehend denen der Grignard-Verbindungen ähnlich

# Metallorganische Verbindungen - Verbindungen mit anderen Metallen



Verbindungen von Übergangsmetallen, insbesondere des Kupfers, Palladiums, Nickels, Cobalts sowie des Titans und Aluminiums treten in vielen, auch großtechnisch angewendeten Verfahren als Zwischenprodukte auf und können z.T. isoliert werden. Vitamin B<sub>12</sub> (Cobalamin) enthält eine C-Co-Bindung

# Siliziumorganische Verbindungen

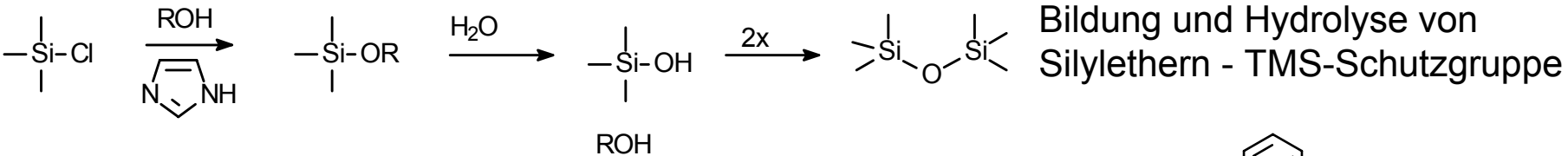
Klassische Synthese



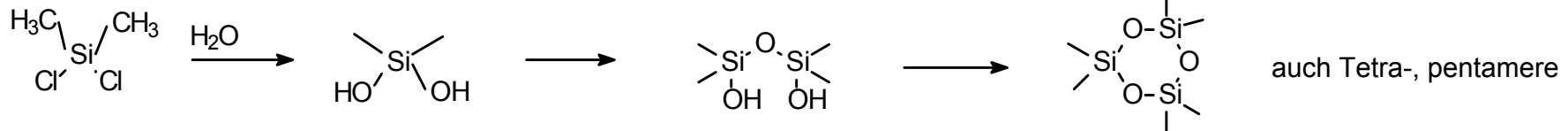
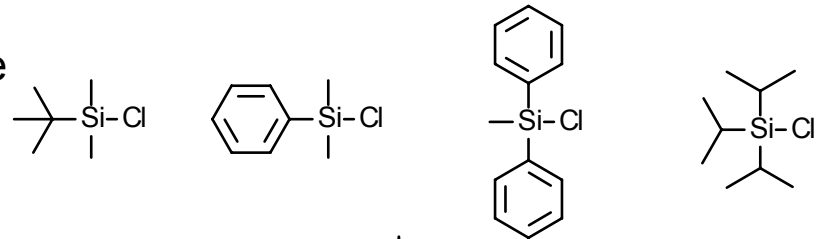
Müller-Rochow-Verfahren



## Wichtige Reaktionen von Silanen

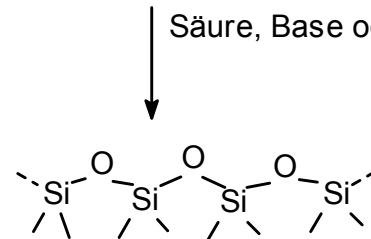


Typische Schutzgruppen, die sich durch höhere Hydrolysebeständigkeit und spezifische Abspaltungsbedingungen unterscheiden



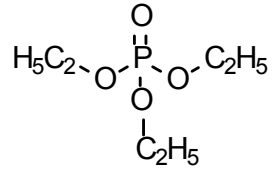
Hydrolyse und Polykondensation von Dihalogen- oder Dialkoxysilanen: Silandiole / Cyclosiloxane / Siloxan-Polymere

Weiches, flexibles, äußerst hydrophobes Öl oder Wachs - sehr guter elektr. Isolator - „Silicone“

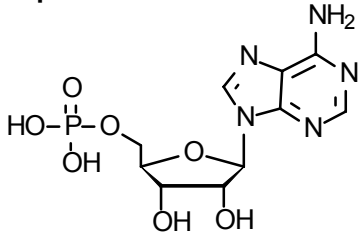


# Phosphororganische Verbindungen

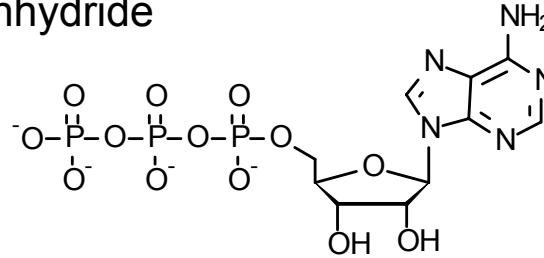
## Ester der Phosphorsäure und ihrer Anhydride



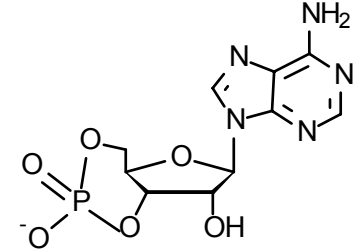
Triethylphosphat



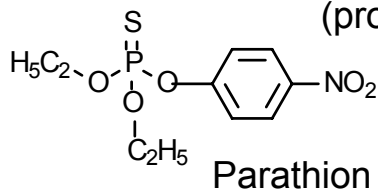
Adenosinmonophosphat (protonierte Form)



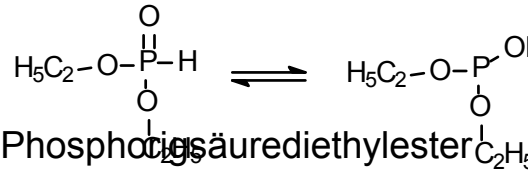
Adenosintriphosphat ATP (physiologischer pH)



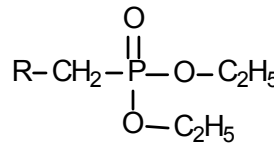
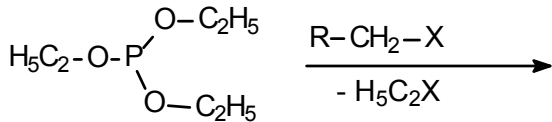
Cyclisches Adenosinmonophosphat cAMP (physiologischer pH)



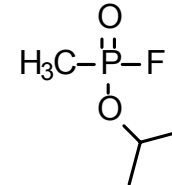
Parathion



Phosphorsäurediethylester



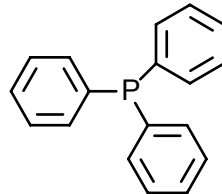
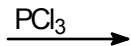
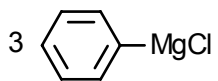
Alkylphosphonsäurediethylester



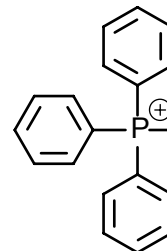
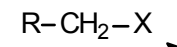
Methylphosphonsäureisopropylesterfluorid

Triethylphosphit

## Phosphine, Phosphoniumsalze



Triphenylphosphin

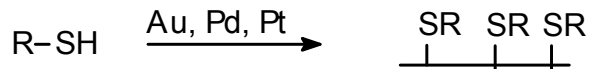
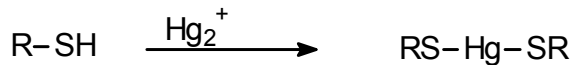
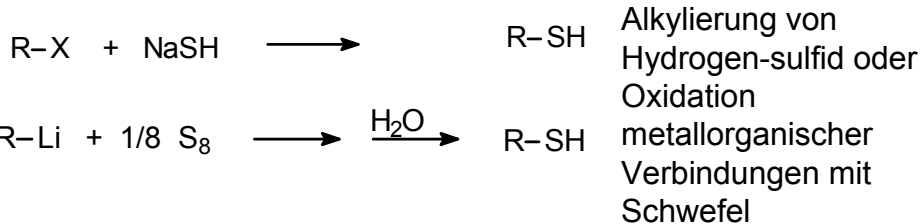


Alkyl-triphenylphosphoniumsalz

Wittig-Olefinierung

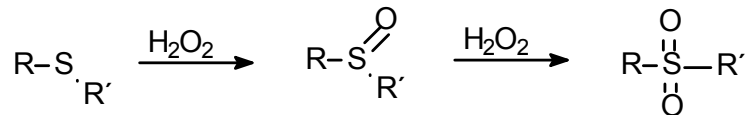
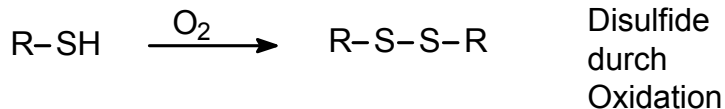
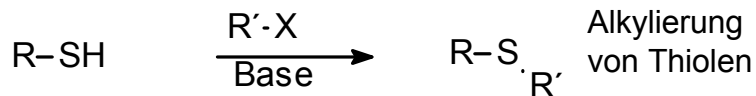
# Organische Schwefelverbindungen

## Mercaptane - Thiole



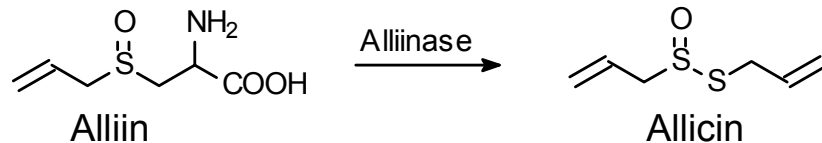
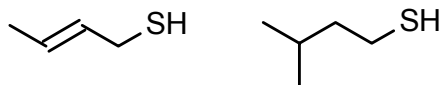
Bildung von Schwermetallsalzen, Reaktion mit Edelmetalloberflächen: Vergiftung von Katalysatoren, SAM

## Thioether

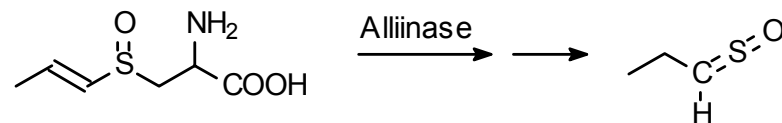


Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden, dann zu Sulfonen

Natürliches Thiole, Thioether und Disulfide: Cystein, Cystin, Methionin....

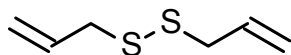


Toxisch für gram+/- Bakterien



(lachrimatory !)

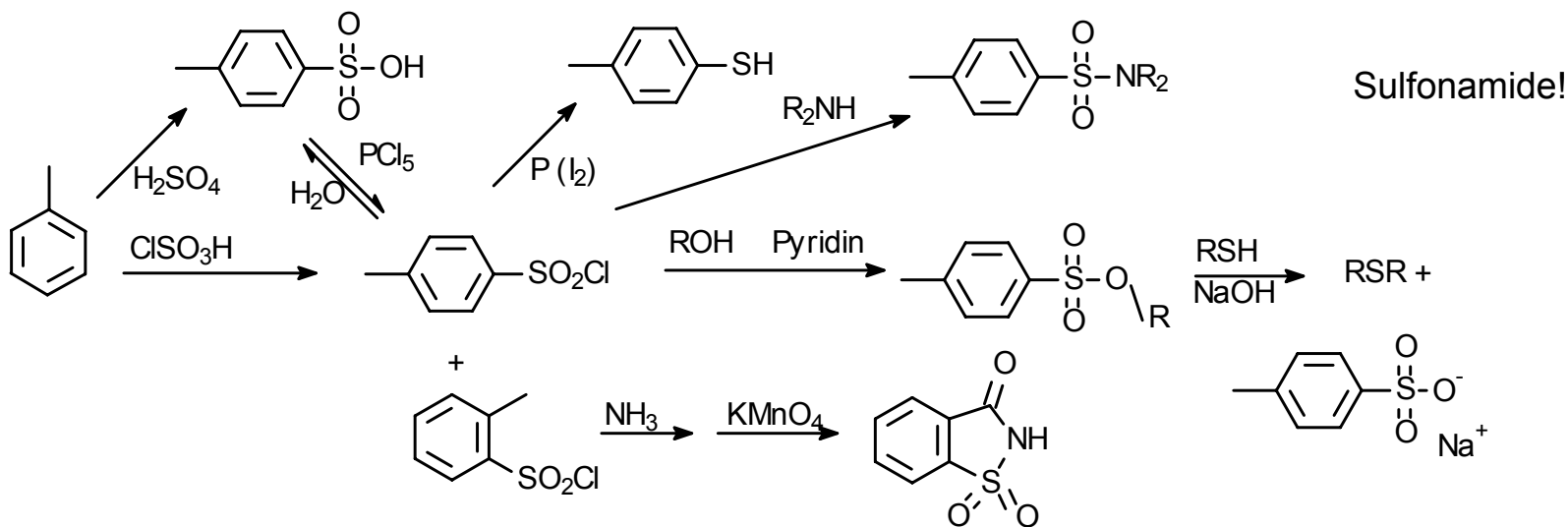
Techn. Verwendung der Mercaptane: Regler in Polymerisationen, Kakosmophore



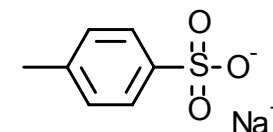
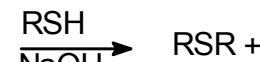
Diallyldisulfid (Allium)

# Organische Schwefelverbindungen

Sulfonsäuren sehr starke Säuren, Bsp Toluolsulfonsäure durch Sulfonierung oder Chlorsulfonierung von Aromaten und Hydrolyse.



Sulfonamide!



Sulfonsäurechloride als Ausgangsmaterial für Thiophenole (Reduktion mit P), für Sulfonsäureester (Alkylierungsmittel!) und Sulfonamide

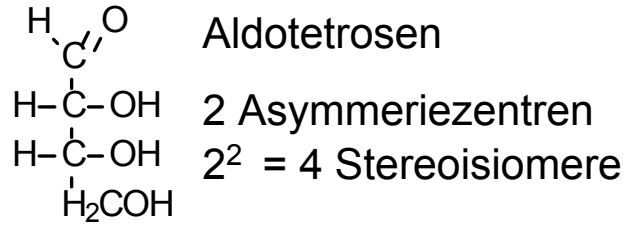
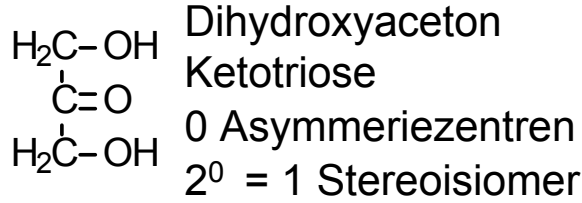
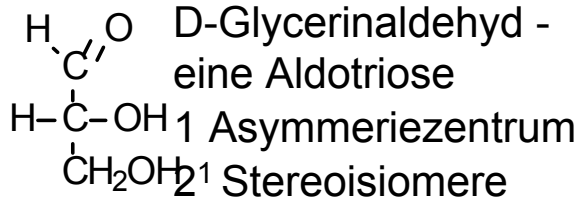
Saccharin  
Hauptverwendung für o-Toluolsulfonsäurechlorid

Sulfonsäureester sind Alkylierungsmittel - ähnlich wie Alkylhalogenide



# Kohlenhydrate $C_n(H_2O)_n$

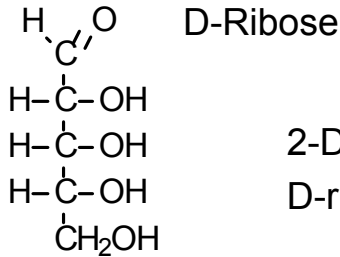
## Monosaccharide



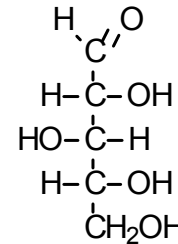
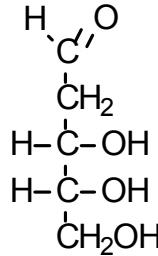
hier: D-(-)-Erythrose - enantiomer zu L-(+)-Erythrose, diastereomer zu D- und L-Threose

## Aldopentosen:

3 Asymmeriezentren:  
 $2^3 = 8$  Stereoisomere

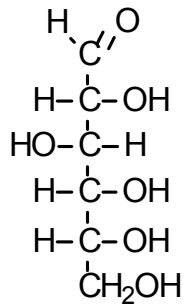


2-Desoxy-  
 D-ribose

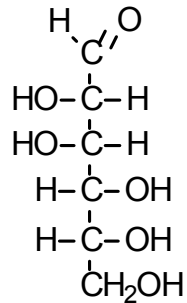


D-Xylose: laxativ, in Kleie und Gummen, aus Holzverzuckerung und Cellulosegewinnung

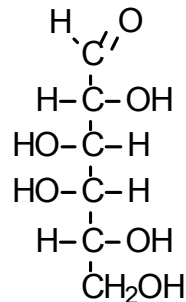
## Aldohexosen: 4 Asymmeriezentren: $2^4 = 16$ Stereoisomere



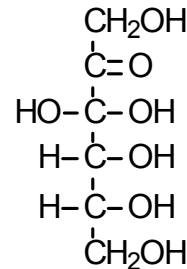
D-Glucose



D-Mannose



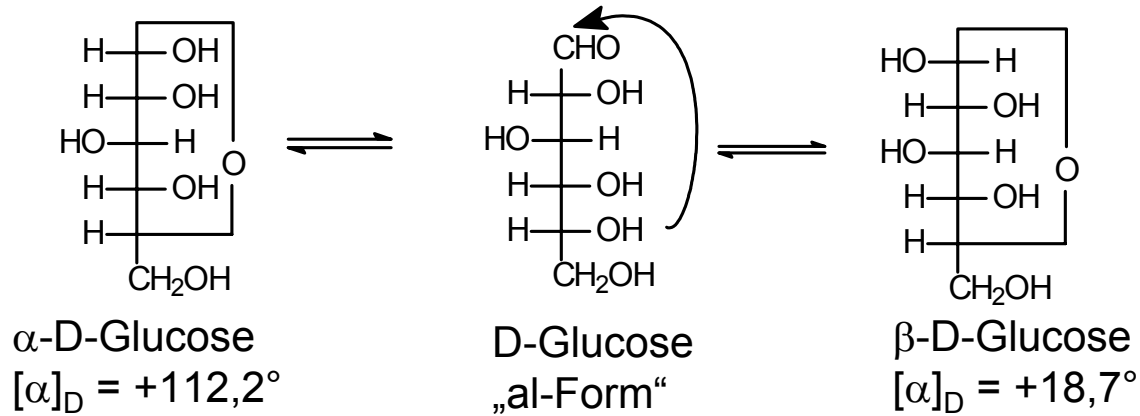
D-Galactose



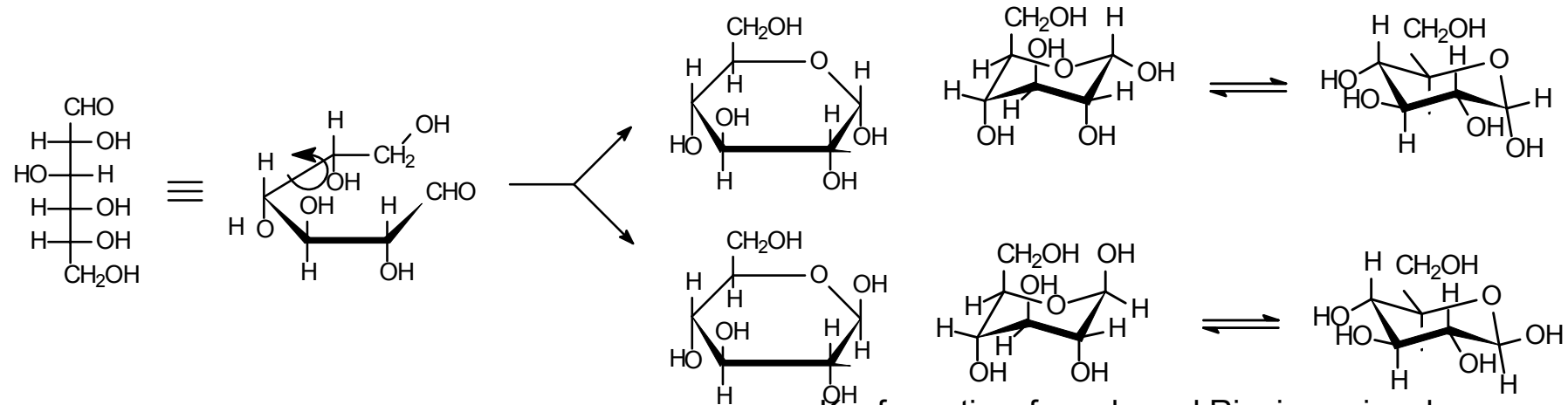
D-Fructose

Ketohexose !

# Ring-Ketten-Tautomerie des Zucker



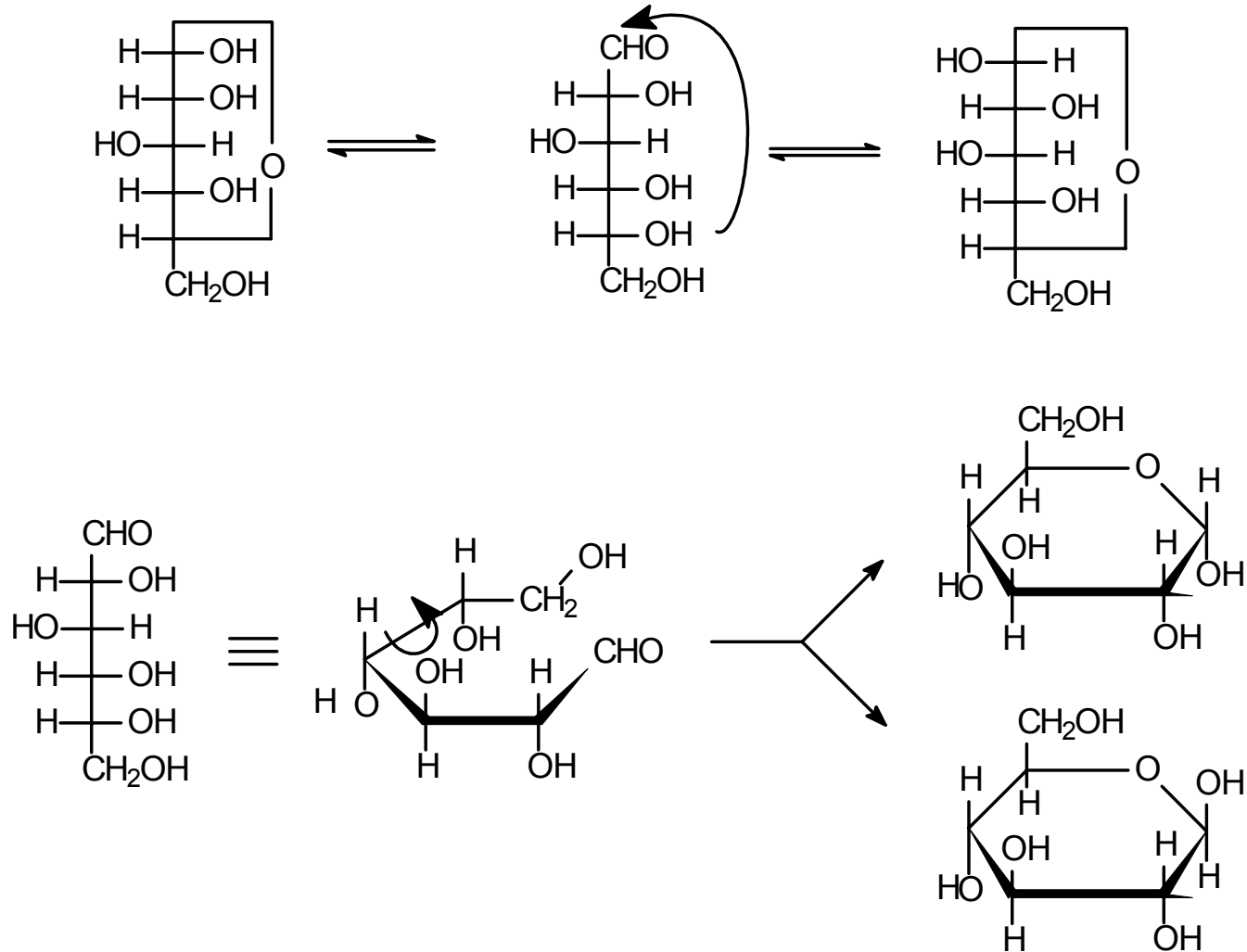
Mutarotation - zeitliche Änderung des Drehwertes (beim Auflösen der Glucose bis Gleichgewichtseinstellung, zB H<sub>2</sub>O, 20°C: 38%  $\alpha$ -D- und 62%  $\beta$ -D-Glucose,  $[\alpha]_D = +52,5^\circ$ )

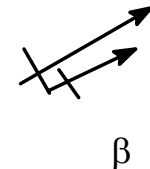
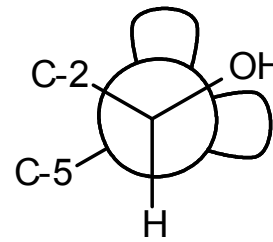
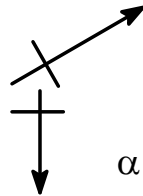
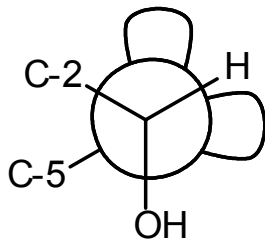
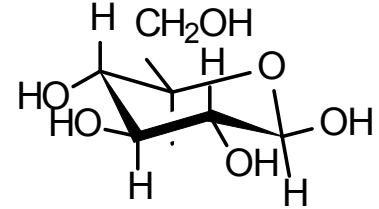
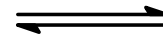
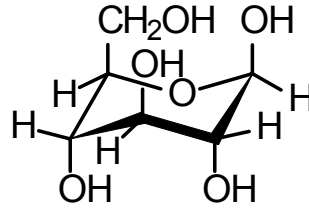
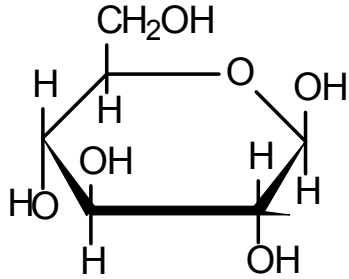
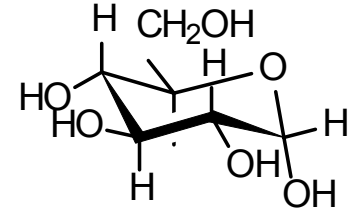
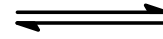
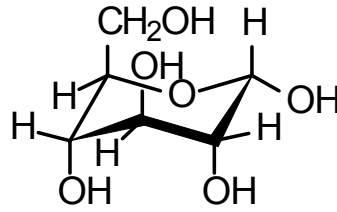
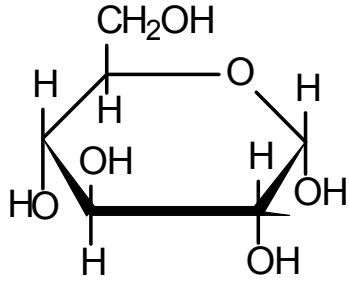


Umwandlung Fischer- in Haworth-Formel

Konformationsformeln und Ringinversion der Pyranosen - i.a. sind die Konformationen mit den meisten äquatorialen Substituenten begünstigt

# Glucose: Ring-Ketten-Tautomerie, $\alpha$ - und $\beta$ -Anomere

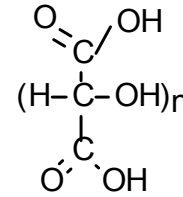
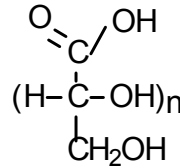




In nicht polaren Lösemitteln wird die  $\alpha$ -Form bevorzugt

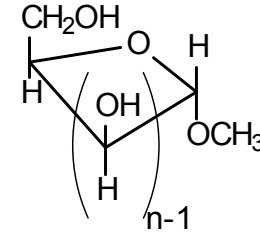
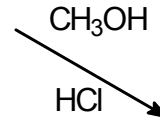
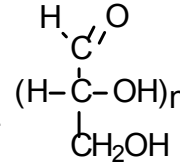
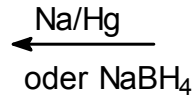
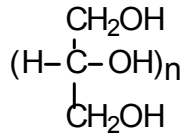
# Reaktionen der Kohlenhydrate

Oxidation zu „...onsäuren“:  
Gluconsäure aus Glucose



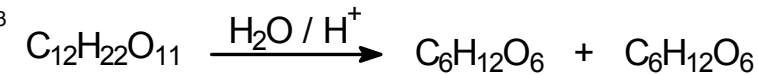
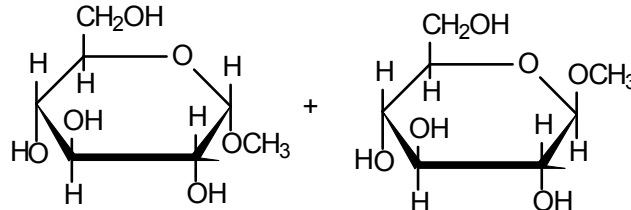
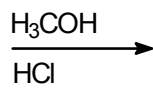
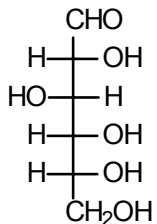
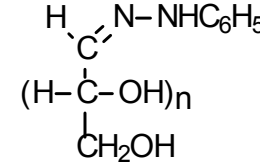
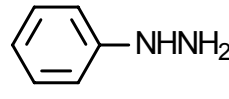
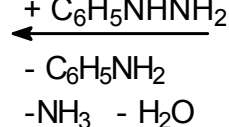
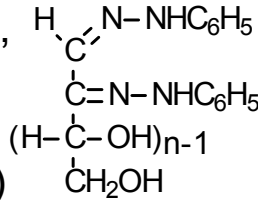
Oxidation zu  
Zuckersäuren, z.B.  
„Zuckersäure“  
aus Glucose,  
Schleimsäure aus  
Galactose

Reduktion zu Zuckeralkoholen:  
Glucose zu Sorbit, Xylose zu  
Xylit



Mit Alkoholen  
zu Glycosiden

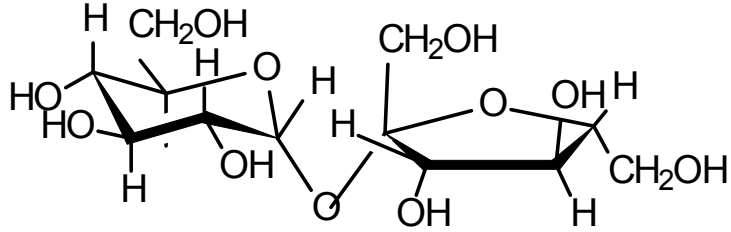
Reaktion mit  
Phenylhydrazin  
zu Phenyl-  
hydrazonen,  
dann zu  
Osazonen  
(analytisch!)



Hydrolyse der Saccharose ( $[\alpha]_D = +66,5^\circ$ ) zu  
Glucose ( $[\alpha]_D = +52,5^\circ$ ) und Fructose ( $[\alpha]_D = -92^\circ$ ) - „Invertzucker“ ( $[\alpha]_D = -20^\circ$ )

Bei 35°C: 66% Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid

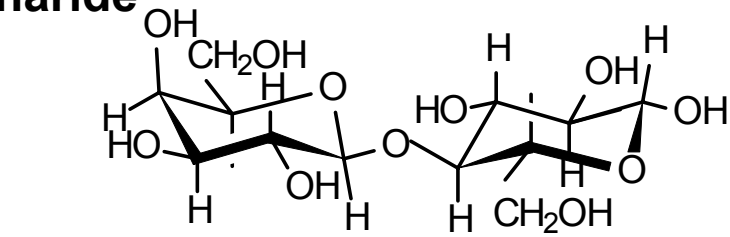
## Di- und Polysaccharide



Saccharose: „glycosidisch“ verknüpfte  $\alpha$ -D-Glucopyranose and  $\beta$ -D-Fructofuranose

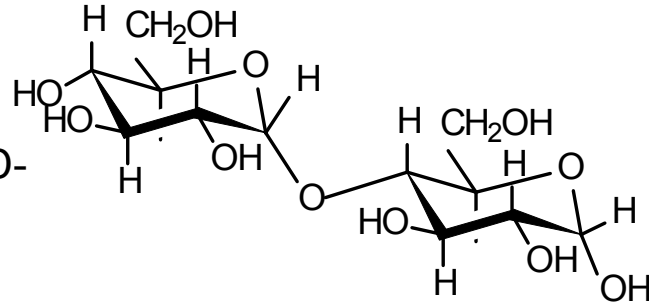
Maltose:

4-O-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)- $\alpha$ -D-glucopyranose

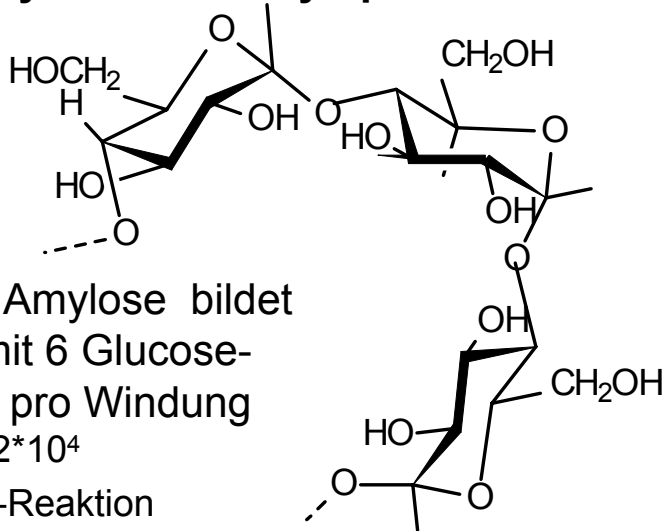


Lactose:

4-O-( $\beta$ -D-Galactopyranosyl)- $\beta$ -D-glucopyranose



## Stärke: Amylose und Amylopektin



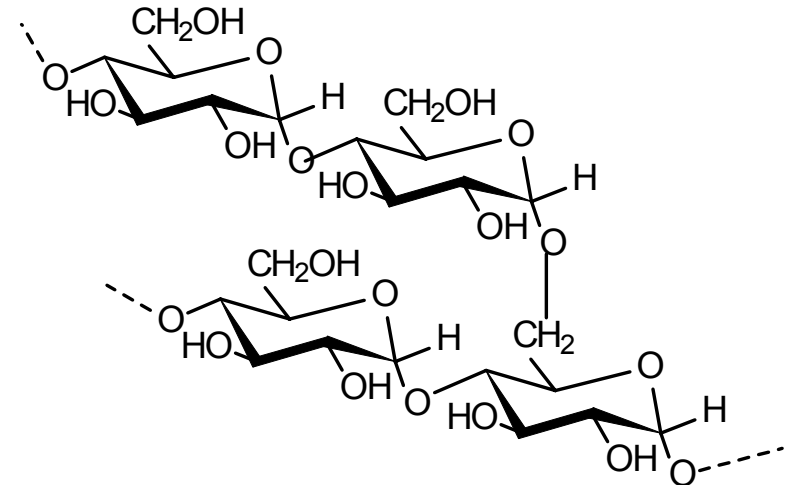
ca 20 %: Amylose bildet Helices mit 6 Glucose-einheiten pro Windung  
MG:  $1.7-22 \cdot 10^4$

Iod-Stärke-Reaktion

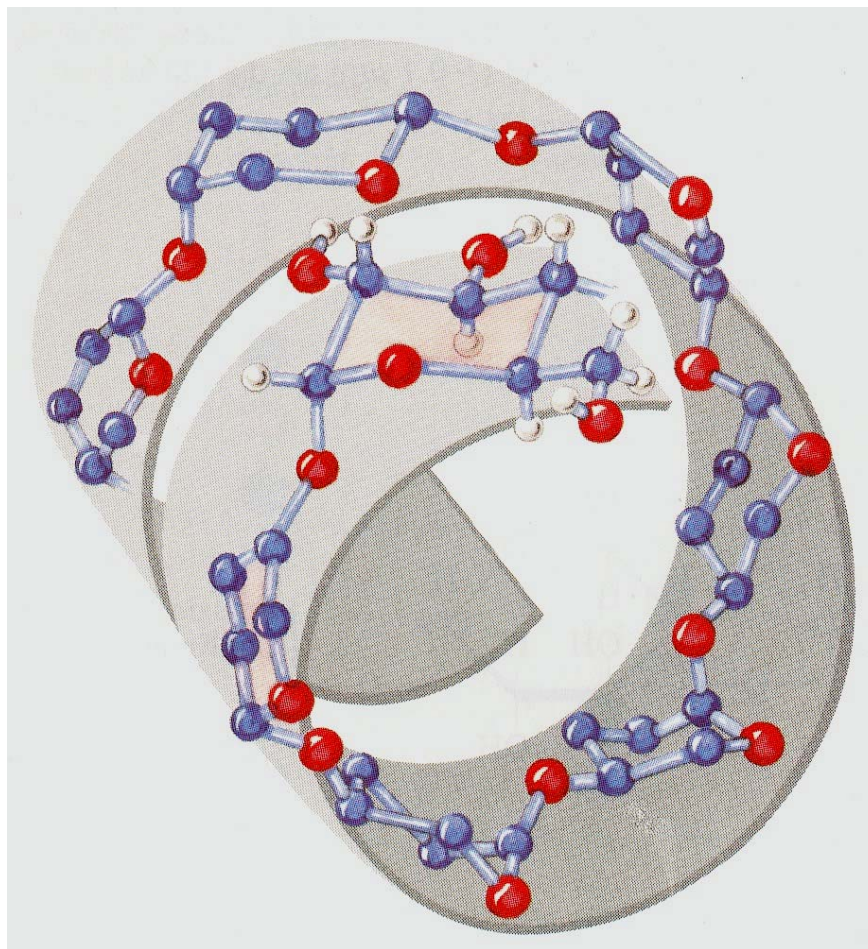
Cyclodextrine: geschlossene Ringe aus 6 - 8 Einheiten

ca 80% Amylopektin, hoch verzweigt

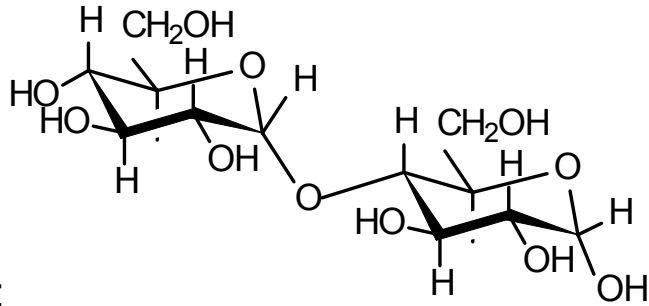
MG  $2-10 \cdot 10^5$



# Amylose

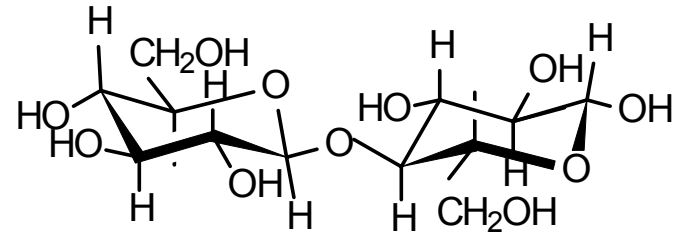


# Di- and Polysaccharide



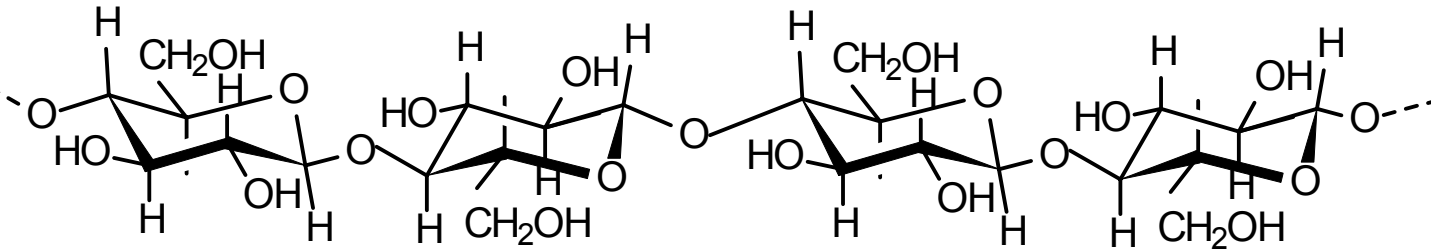
maltose:

$\alpha$ -D-Glucopyranosyl- $\alpha$ -D-glucopyranose

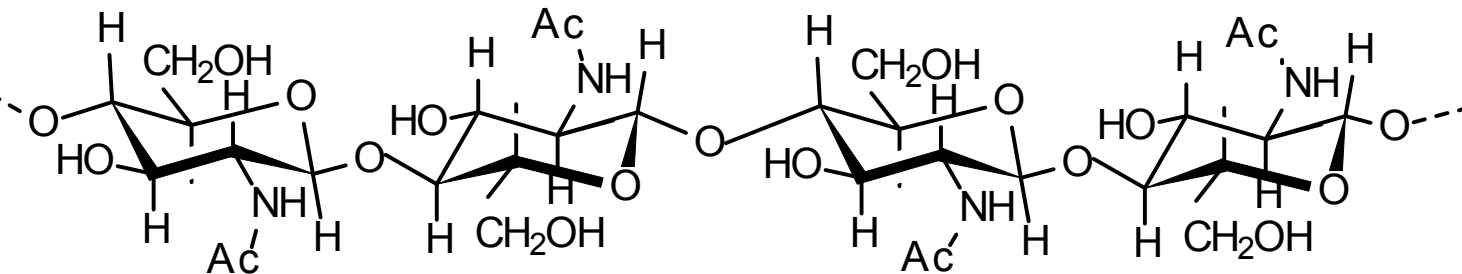


Cellobiose:

$\beta$ -D-Glucopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranose



Cellulose:  
Molekulargewicht  
200.000 - ca  $4 \cdot 10^6$



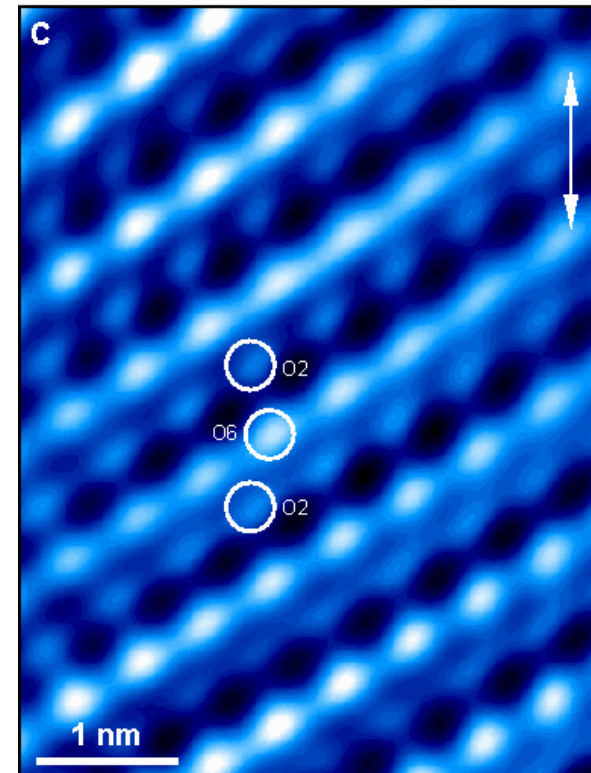
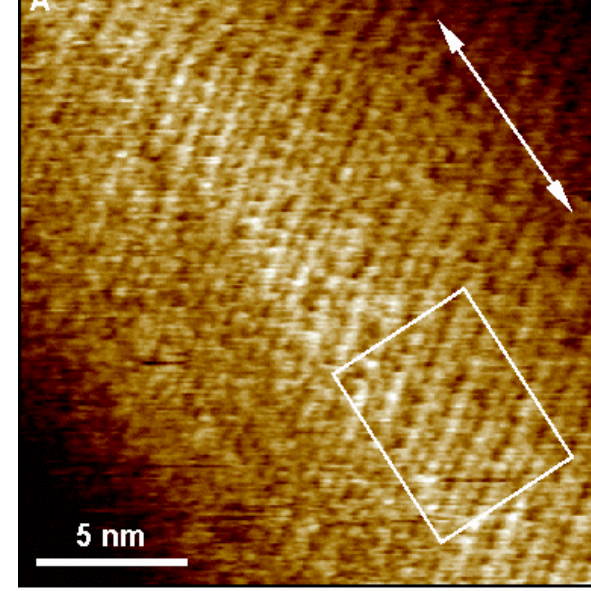
Chitin



# Cellulose unter dem Mikroskop



AFM



# Strukturen von Proteinen:

**Primärstruktur:** Aminosäuresequenz

**Sekundärstruktur:** Räumliche Anordnung der Peptidkette, die Konformationen werden durch H-Brücken stabilisiert. Strukturelle Gründe: 1. Amidbindung: Resonanz zwischen CO und N - Planarisierung der Gruppe, eingeschränkte Drehbarkeit (NMR DMF). Durch die **Planarität der CONH-Gruppe** liegen auch die **jeweils nächsten C-Atome** ( $\alpha$ -C -  $\alpha$ -Aminosäuren) und N-H (H-Brücke) in dieser Ebene ( $sp^2$ -Hybridisierung - CN-Bindung nur 1,32 Å statt 1,47; Bindungswinkel  $120^\circ$ ) Damit resultiert für eine Peptidkette eine an Struktur, die aus einzelnen Platten ( $\alpha$ -C-N-CO-N- $\alpha$ -C) besteht, die an den  $\alpha$ -C "Gelenke" haben und einen „Schwanz“.

Wasserstoffbrücken: „nur“ ca 5 kcal/mol - Vielzahl stabilisiert Konformation! NH zu CO (vgl: Prolin - Turn!)

**$\alpha$ -Helix:** Spiralförmige Anordnung der Peptidkette, 3,6-Aminosäuren pro Windung, Ganghöhe 5,4Å, Wasserstoffbrücken vor AS 1 zu AS 4, 2 zu 5 .. ( parallel zur Achse der Helix sorgen für Stabilität, Helix ist rechtsgängig, Reste sind nach außen gerichtet,

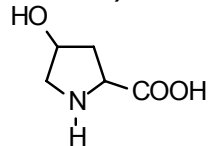
**$\beta$ -Faltblatt:** Nebeneinanderliegende Ketten,wobei die Richtung /C-Terminus nach N-Terminus) alterniert, intermolekulare Wasserstoffbrücken, Wiederholungseinheit der Struktur ca 7 Å, Einzelne Ebenen wegen  $sp^3$ -Zentren gegeneinander gekippt - Faltblatt. Problem der Struktur: Reste an  $\alpha$ -C zeigen zueinander - Faltblattstruktur nur von Proteinen mit kleinen Resten .

**Tertiärstruktur**

**Skleproteine:** Gerüstproteine, fibrilläre Proteine, gefaltete oder helicale Peptidketten  
Kollagen: Knorpel, Sehnen, Bindegewebe, Eiweiß-Substanz der Knochen, Gummibärchen, Leim (Kolla) MG ca 300.000, helical, ca 60% Glycin, Prolin, Hydroxyprolin, langsam löslich beim Kochen in Wasser.

Keratin: Haare, Horn, Federn, Mg ca 60.000, helical, nicht verdaubar - (widerstandsfähig gegen eiweißspaltende Enzyme außer z.B. Larve der Kleidermotte), löslich in reduktiven Medien (Thioglycolsäure, Gerberei mit Sulfiden), Cystein-Anteil hoch (7-24 %, typisch, bis zu 60%), Disulfid-Brücken für Festigkeit

Seidenfibroin - Mg ca 270.000,  $\beta$ -Faltblatt, 26% Alanin, 44% Glycin, 13% Tyrosin



**Sphäroproteine** - globuläre Proteine, kugelige bis ellipsoide Gestalt, besser wasserlöslich, biologische Funktionen wie Enzyme, Hormone Transport- und Speicherproteine.

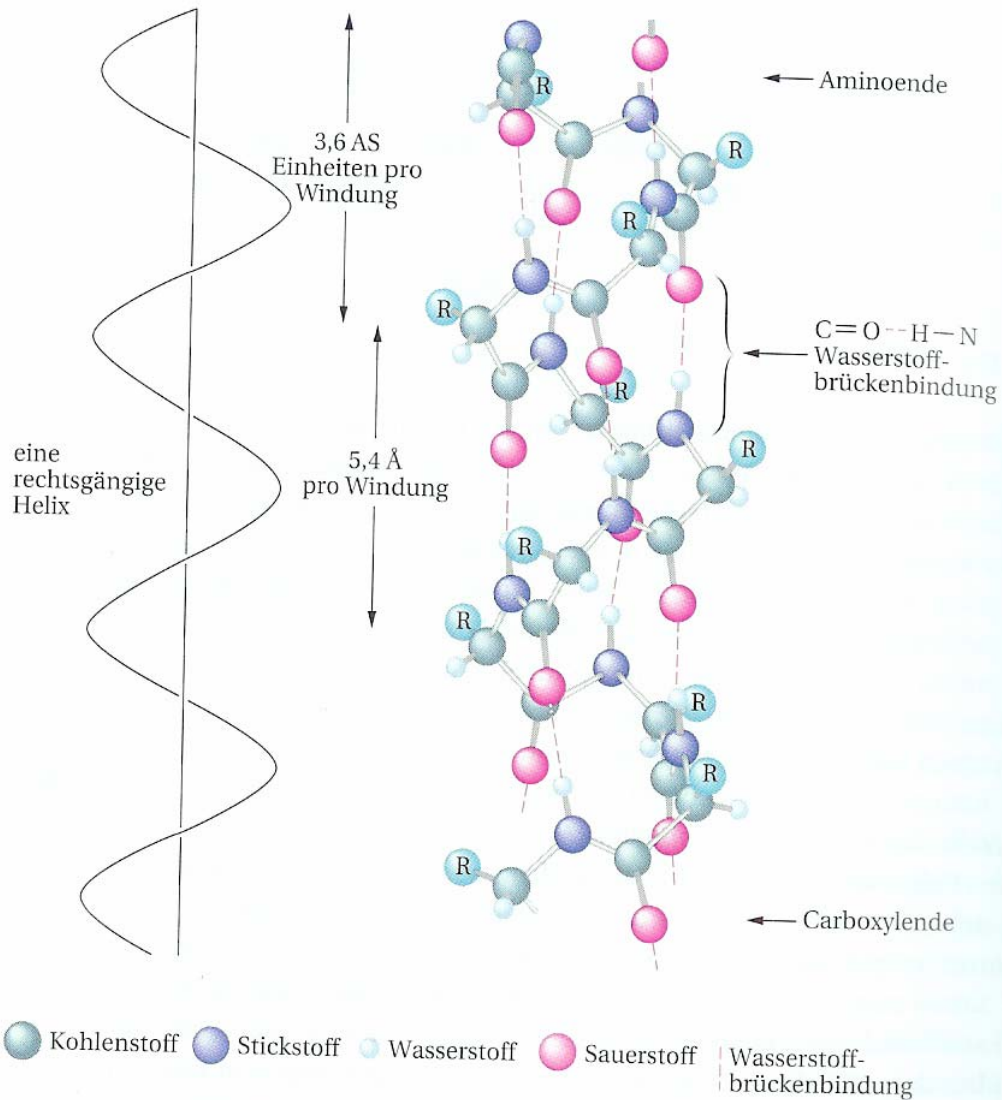
Vorwiegend helicale Strukturen und höherer Anteil hydrophiler Aminosäuren - Funktionen in wässrigem Medium, unpolare, hydrophobe Reste typisch nach innen gerichtet.

Die geraden Helix-Segmente werden durch „Turns“ (Knicke, „Wendepunkte“ zu einer kugeligen Gesamtgestalt geformt. Turns resultieren beim Einbau von Prolin in die Kette - das Fehlen der Amid-H und damit der Wasserstoffbrücke bedingt die Faltung

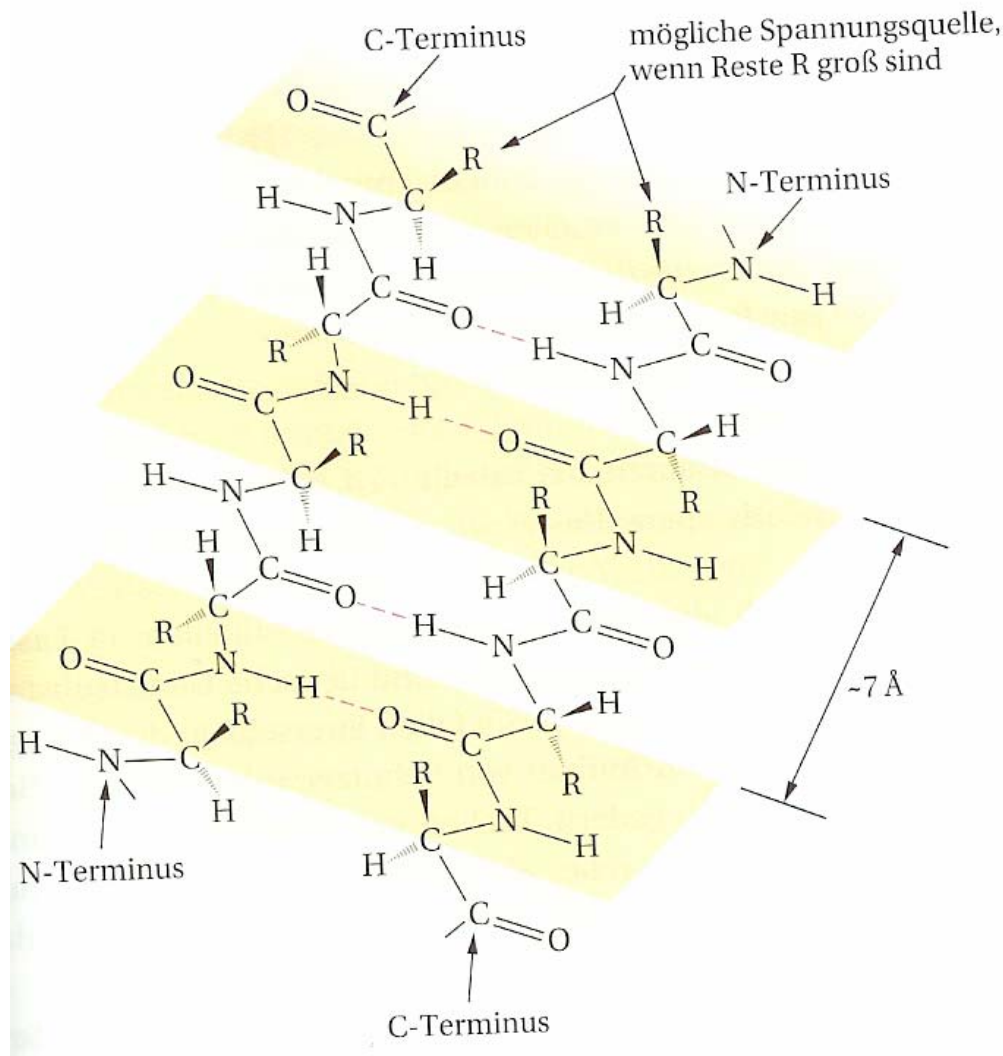
Albumine: Serumalbumin, Ovalbumin, Lactalbumin (Blut, Eiklar, Milch): sehr gute Wasserlöslichkeit, meist nur durch Aussalzen isolierbar (Ammonsulfat)

Globuline: Serumglobulin, Fibrinogen; geringe Löslichkeit in Wasser, besser in NaCl-Lösungen, Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Globuline..

Quartärstruktur: Aggregate von Proteinen, z.B. Hämoglobin aus 4 kugelförmigen Untereinheiten, die Funktion dieser Proteine wird durch Dissoziation oder Aggregation ermöglicht.



**Abb. 17.9** Ausschnitt aus einer  $\alpha$ -Helix mit drei Windungen aus je 3,6 Aminosäureinheiten. Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte farbige Linien eingezeichnet.



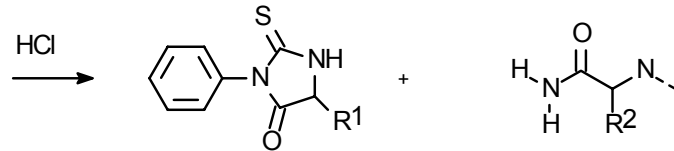
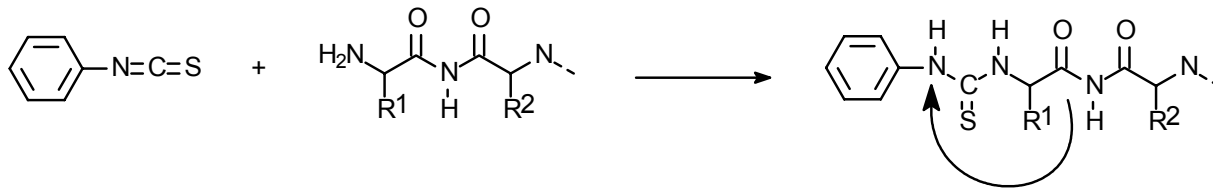
**Abb. 17.11** Ein Segment der  $\beta$ -Faltblattstruktur von  $\beta$ -Keratin. Benachbarte Ketten verlaufen in entgegengesetzter Richtung und werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten (farbig gezeichnet). Die Aminosäurereste R sind oberhalb oder unterhalb der Ebene quer durch das Faltblatt angeordnet.

# Sequenzierung von Peptiden

Identifizierung und Quantifizierung der Aminosäuren: Hydrolyse in 6M HCl, Chromatographie mit Pufferlösung über Kationenaustauscher, Anfärbung mit Ninhydrin und Messung Farbintensität als f(t) - Vergleich der Retentionszeiten

Sanger: Dinitrofluorbenzol für N-terminale Aminosäure

Edman-Abbau: schrittweiser Abbau mit Phenylisothiocyanat



Milde Hydrolyse spaltet stark bevorzugt an der Thioharnstoff-Seite, Cyclisierung zum „Thiohydantoin“, repetitiv wiederholbar, Identifikation Thiohydantoin durch Referenz (HPLC..)

Selektive Spaltung von Proteinen: - Zerlegung in Teil-Sequenzierungen

Enzymatisch: Trypsin: Spaltet selektiv am Carboxylende von Arginin und Lysin (basisch)

Chymotrypsin: spaltet selektiv am Carboxylende von Phenylalanin, Tyrosin oder Tryptophan (aromatisch)

Bromcyan: spaltet selektiv am Carboxylende von Methionin