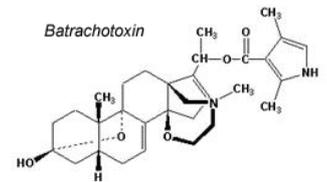
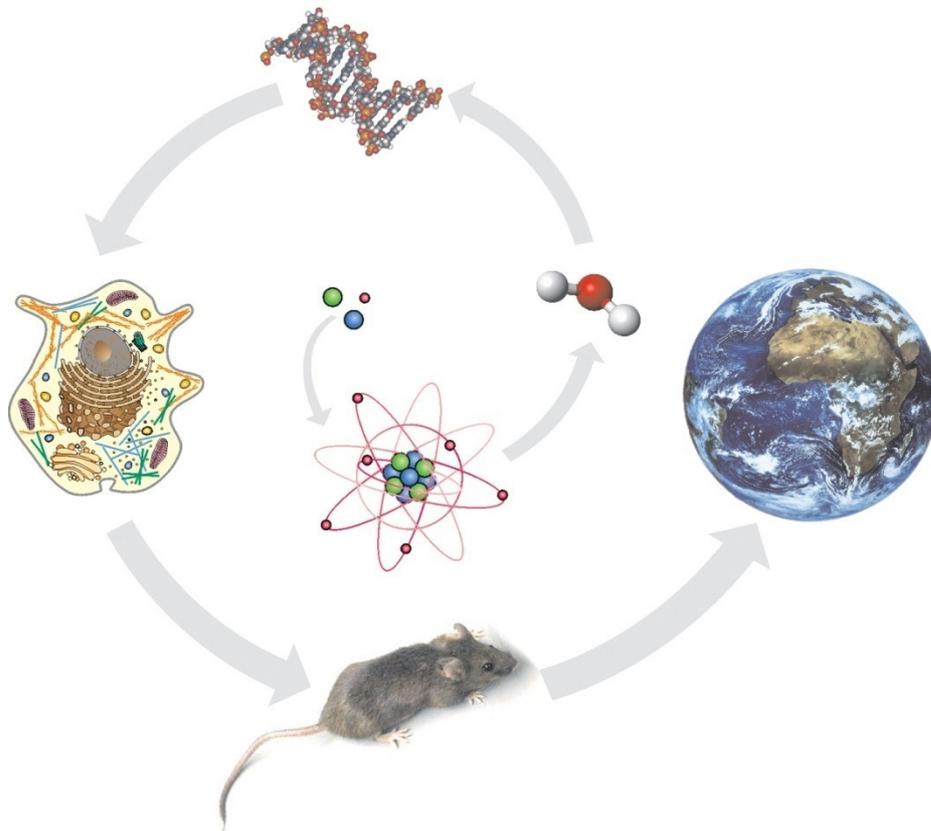


Organische Chemie

Das Lernziel dieser Unterrichtseinheit beinhaltet folgende Punkte:

Was ist die organische Chemie, Molekülformeln, funktionelle Gruppen, was sind Fette, Proteine, Kohlenhydrate, einfache Biochemie des Menschen und vieles mehr



Many thanks for the download. More documents and much more on www.rainer.ch

kind regards, Dr. R. Steiger



10.1 Repetition

Repetition einiger alter Begriffe und welche für sehr viele strukturelle Fragen wichtig sind: Sollten einige Begriffe unklar sein, so bitte das Skript Atombau konsultieren.

Ein vereinfachtes Orbitalmodell: Lewis-Formel

Da die Elektronenschreibweise in Form der Konfigurations- oder Kästchenschreibweise viel zu detailliert ist für eine Beschreibung von Bindungen, genügt für viele Zwecke die sog. **Lewis-Formel**.

- Der Atomrumpf wird durch das Elementsymbol dargestellt.
- Streng nach der Hund'schen Regel werden s- und p-Valenzorbitale besetzt: einfach besetzte Orbitale als Punkte, doppelt besetzte als Striche. Es gilt für alle Elemente die sp^3 -Hybridisierung.
- d- und f-Valenzelektronen können mit diesem Modell nicht beschrieben werden. Die Lewis-Schreibweise lässt sich nicht auf Verbindungen der Übergangsmetalle anwenden.
- Es werden maximal 4 Valenzorbitale symbolisiert.
- Die Orbitale ordnen sich so an, dass die Abstossung zwischen den Orbitalen möglichst klein wird.

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
...

Die Edelgas- oder die Oktett-Regel

Avogadros Untersuchungen zur Volumenänderung bei Reaktionen mit Gasen zeigte eindeutig, dass gewisse Atome nicht alleine, sondern als Moleküle vorkommen, z.B. H_2 , O_2 oder auch H_2O . Edelgase hingegen existieren hauptsächlich atomar. Ein Blick auf die Ionisierungsenergien zeigt eine besondere Stabilität der Valenzschalen, die mit 8 Valenzelektronen gefüllt sind (Ausnahme Helium: 2 Valenzelektronen).

Offenbar ist die Elektronenverteilung der Edelgase energetisch besonders günstig und damit für alle Atome erstrebenswert.

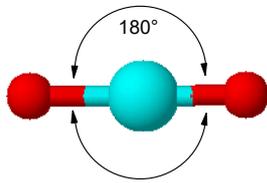
Oktett-Regel = Edelgasregel

Atome in Atomverbänden sind bestrebt einen Edelgaszustand zu erreichen. Jedem Atom sollen 4 Valenzelektronen-Paare zugeordnet werden. (Arbeitshypothese, keine Naturgesetz).

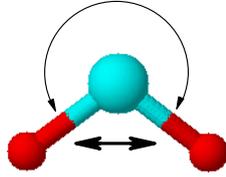


EPA: Geometrie von Molekülen

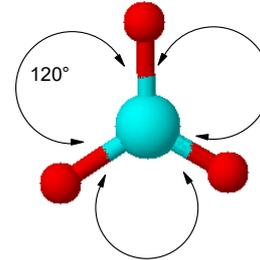
Elektronenpaare, sei es als kovalente Bindung oder freies Elektronenpaar, stossen sich gegenseitig ab. Der häufigste Geometriefehler beim Zeichnen von Molekülen ist das Übersehen der freien Elektronenpaare.



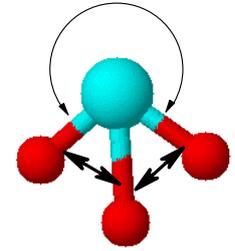
Gleichmässige Abstossung



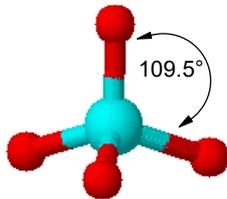
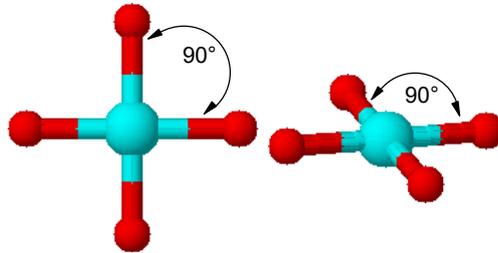
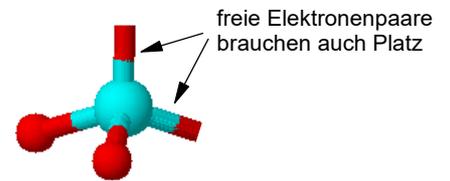
Ungleichmässige Abstossung



Gleichmässige Abstossung



Ungleichmässige Abstossung


 Abstossung geringer
= besser

 Abstossung grösser
= schlechter

 Freie Elektronenpaare
werden genauso gezählt wie
bindende Elektronenpaare

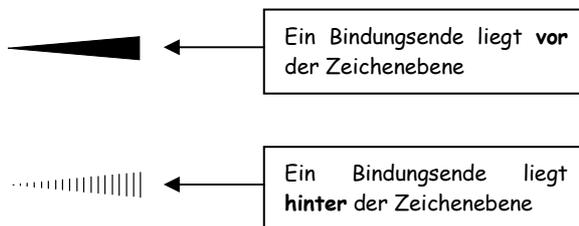
Beispiel: CO_2 , H_2O , NH_3 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2



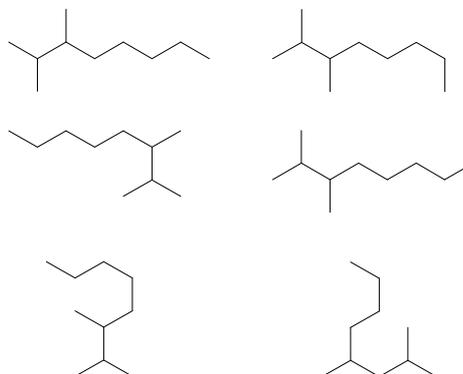
10.2 Verschiedene Molekülformeln¹

Moleküle lassen sich auf verschiedene Arten grafisch darstellen. Die wichtigsten davon werden im Folgenden vorgestellt:

- Die **Summenformel**: Sie gibt lediglich an, wie viele C-Atome und wie viele H-Atome im Molekül vorhanden sind. **Dabei müssen die C-Atome immer vor den H-Atomen genannt werden. Kommen weitere Atome (z.B. O, N) vor, so werden diese nach den Atomen C und H in alphabetischer Reihenfolge angegeben.** Bsp. $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4$)
- **Vereinfachte Strukturformel**: Bei dieser Darstellung werden wichtige Bindungen und funktionelle Gruppen gezeigt.
- Die **Lewisformel** (auch Strukturformel): Sie zeigt an, auf welche Art die Atome des Moleküls verknüpft sind. Die räumliche Anordnung der Atome wird **nicht** korrekt wiedergegeben. Man kann sich also nicht darauf verlassen, dass die aufgezeichneten Bindungslängen und Bindungswinkel der Realität entsprechen.
- Die **Skelettformel**: Die Struktur des Moleküls wird als ‚Kohlenstoffskelett‘ ohne Darstellung der C- und H-Atome angedeutet. Heteroatome (z.B. O, N) und funktionelle Gruppen (z.B. Doppelbindungen) werden an ihrem Bindungsort angegeben.
- Die **Keilformel**: Sie bringt so gut als möglich die räumliche Anordnung der Atome zum Ausdruck. Bindungen, die nicht in der Zeichenebene liegen, werden als Keile dargestellt:



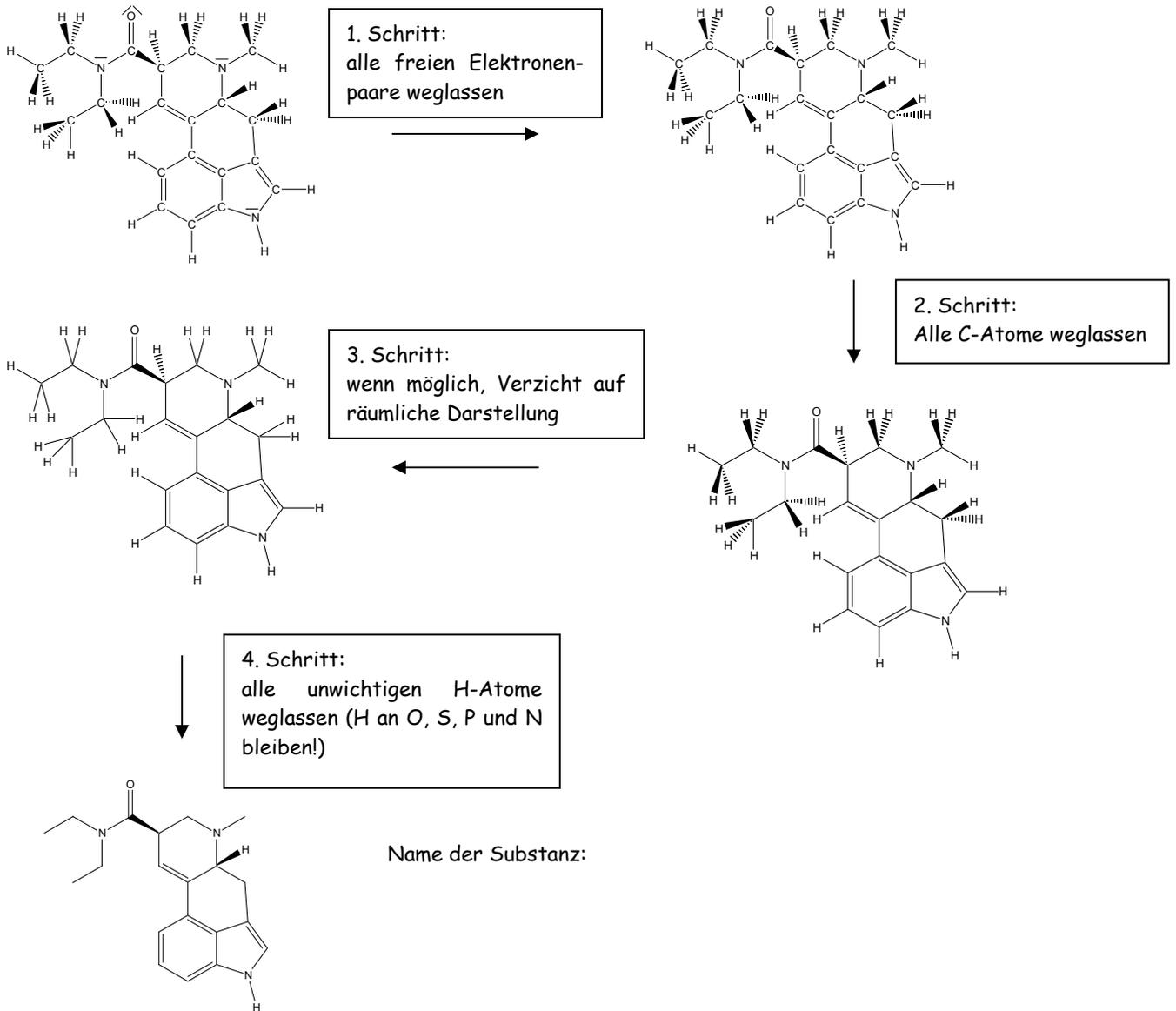
Gemäss der Theorie der kovalenten Bindungen herrscht um jede C-C Einfachbindung freie Drehbarkeit. Kohlenwasserstoff-Moleküle sind von daher sehr beweglich. Logischerweise kann man ein bestimmtes Kohlenwasserstoff-Molekül auf sehr viele Arten aufzeichnen. Die folgenden Skelettformeln stellen bis auf eine Ausnahme alle dasselbe Molekül dar. Welches Molekül ist hier fehl am Platz?



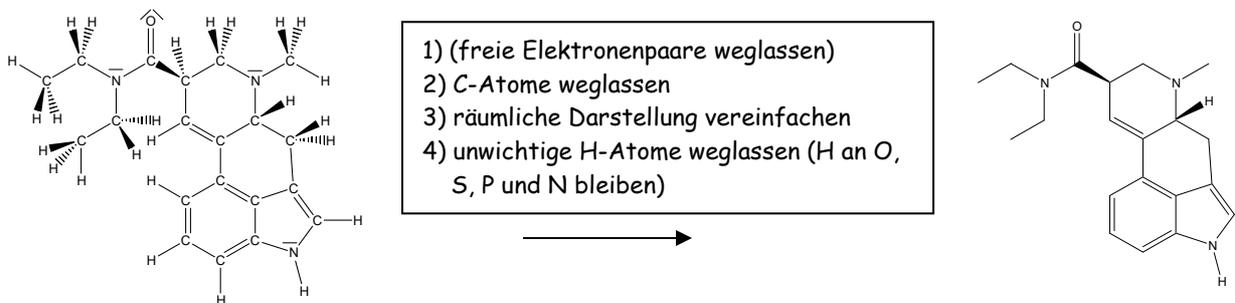
¹ Aus Leitprogramm die Kohlenwasserstoffe und ihre Nomenklatur



Beispiel von der vollständigen Keilformel zur Skelettformel¹



Kurz:

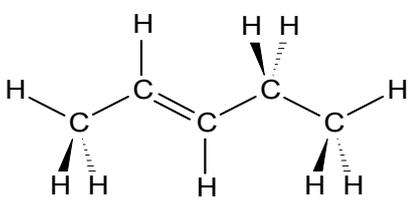


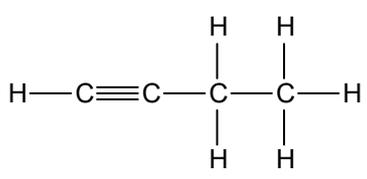
¹ Copyright by Felix Ziegler, Kantonsschule Reussbühl, CH 6015 Reussbühl



10.2.1 Übungen:

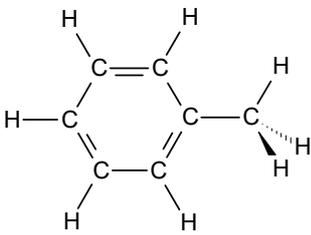
Setzen Sie die gegebene Formel in die fehlenden Formeltypen um!

Summenformel	Lewisformel
Keilformel	Skelettformel
	

Summenformel	Lewisformel
	
Keilformel	Skelettformel



Summenformel	Lewisformel
Keilformel	Skelettformel
	

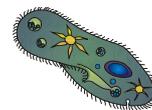
Summenformel	Lewisformel
Keilformel	Skelettformel
	



Organische Chemie: Kohlenstoffverbindungen

10.3 Anorganische und Organische Chemie

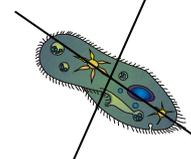
Organische Chemie bezeichnet nicht die Chemie der inneren Organe wie Leber oder Niere. Der Ausdruck rührt daher, dass man zu Beginn des 19. Jahrhunderts der Ansicht war, dass Stoffe aus der belebten Welt wie Zucker, Fette oder Harnstoff nur durch lebende Zellen synthetisiert werden konnten, die die sog. *Vis Vitalis*, die Lebenskraft enthielten. Der schwedische Chemiker Jöns Jacob Berzelius schlug 1806 aus diesem Grund die Bezeichnung "organische Stoffe" vor. Andere Materie wie Salze oder Metalle wurden als "anorganische Stoffe" bezeichnet.



Die Unterscheidung wurde hinfällig als es 1826 dem deutschen Chemiker Friedrich Wöhler gelang aus "anorganischem" Ammoniumcyanat "organischen" Harnstoff herzustellen und zwar ohne lebende Zellen. Dies war der Startpunkt für eine äußerst interessante Richtung der synthetischen Chemie.

Friedrich Wöhler

Synthese von Harnstoff durch Friedrich Wöhler (1826)



Die Begriffe organische Chemie (OC) und anorganische Chemie (AC) sind beibehalten worden, werden heute aber anders definiert.

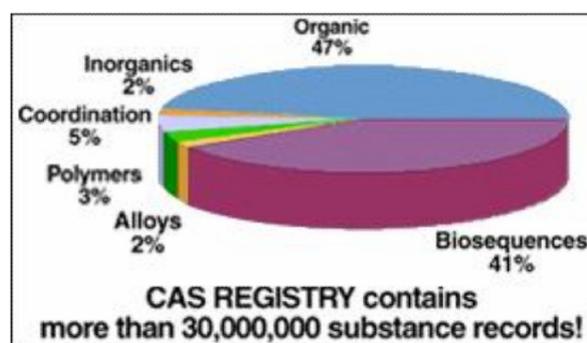
Stoffe und Definition der OC

Stoffe und Definition der AC

Verhältnis: Anzahl registrierter anorganischer Stoffe zu organischen Stoffen

CAS (Chemical Abstracts)¹

Zeit:



¹ www.cas.org/cgi-bin/regreport.pl

Synthese der Folsäure

In der nachstehenden Abbildung ist das Reaktionsschema der Herstellung von Folsäure nach Hoffmann - La Roche dargestellt, die seit August 1994 auch das Patent für diese besitzt.

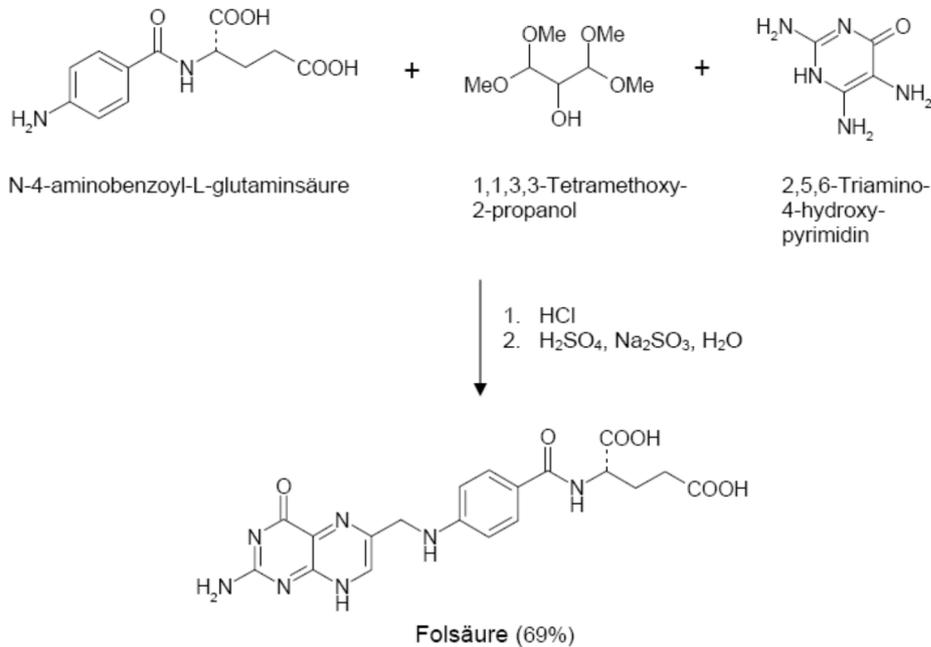
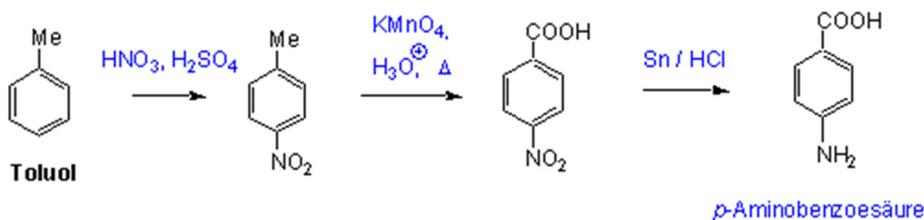


Abb. 5 Synthese der Folsäure nach Hoffmann – La Roche, Schweiz (1994)

Die Herstellung ist in zwei Schritte aufgeteilt. Im ersten Schritt reagiert N-4-aminobenzoyl-L-glutaminsäure mit 1,1,3,3-Tetramethoxy-2-propanol in saurer Umgebung zu einem Diimin. Im zweiten Schritt wird dieses durch Reaktion mit 2,5,6-Triamino-4-hydroxy-pyrimidin in Gegenwart von Natriumsulfit und Schwefelsäure in Folsäure überführt. Die Ausbeute liegt bei 69% (Wehrli 1995).

Weltproduktion: Der gegenwärtige Weltmarkt für Folsäure beträgt etwa 400t/Jahr.

Variante für eine Synthese von *p*-Aminobenzoesäure (ein Bestandteil des Vitamins Tetrahydrofolsäure) :



Nenne einige Gründe für verschiedene Synthesenwege:

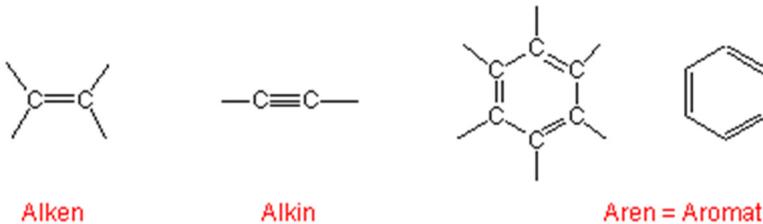
10.4.2 Funktionelle Gruppen: Übersicht

Erst durch die funktionellen Gruppen ist die grosse Vielfalt organischer Verbindungen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften und Reaktionstypen denkbar. Die meisten Reaktionen finden an den funktionellen Gruppen statt, da durch die dort vorliegenden polaren Bindungen die Gruppen sehr viel reaktiver sind als die nahezu unpolaren C-C- und H-C-Bindungen.

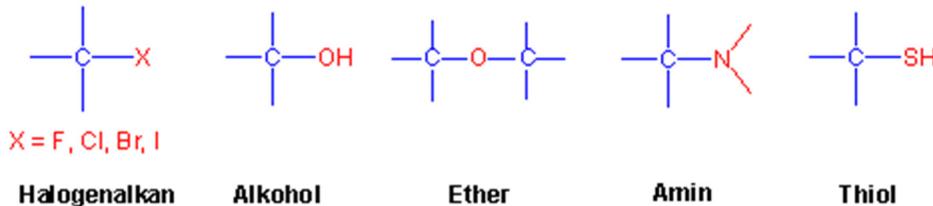
Funktionelle Gruppen enthalten stets Heteroatome, also Atome anderer Elemente als Wasserstoff und Kohlenstoff. Die wichtigsten funktionellen Gruppen enthalten Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel:

Die funktionellen Gruppen können in folgende Kategorien eingeteilt werden¹:

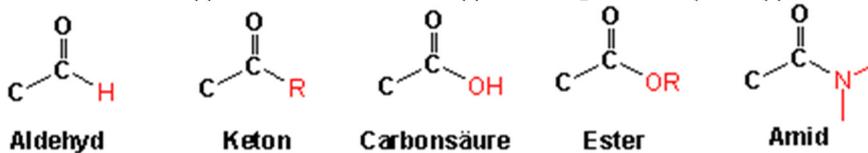
Funktionelle Gruppen mit C-C Mehrfachbindungen



Eine Einfachbindung zwischen C und einem elektronegativen Atom

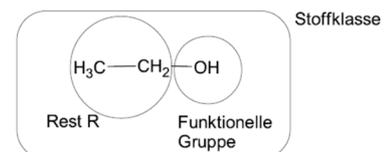


Funktionelle Gruppen mit einer C=O Doppelbindung (Carbonyl Gruppe)



Zur Erinnerung: der unwichtige Teil eines Moleküls, d.h. also derjenige Teil, welcher keine Reaktion eingeht, kann und wird oftmals mit ‚R‘ (R steht für Rest) abgekürzt.

R = Rest = C-Kette (Einfachbindungen, keine anderen funktionellen Gruppen)



¹ http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/Kap2/kap2.html#2.1



10.4.3 Funktionelle Gruppen: Übersicht2

Die Stoffklasse der Alkohole (funktionelle Gruppe: OH) wird folgendermassen angegeben:

R = Rest = C-Kette (Einfachbindungen, keine anderen funktionellen Gruppen)

B = beliebig = C-Kette (Einfachbindungen, keine anderen funktionellen Gruppen)
oder H

A = Aminosäurerest = spezifisch für Aminosäuren

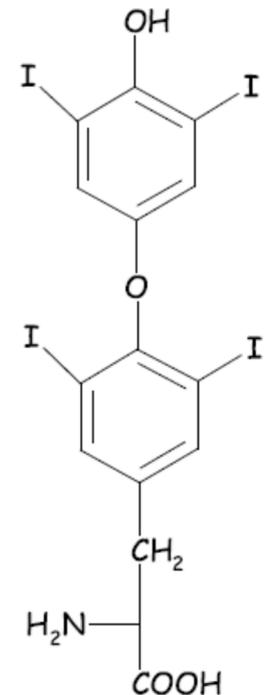
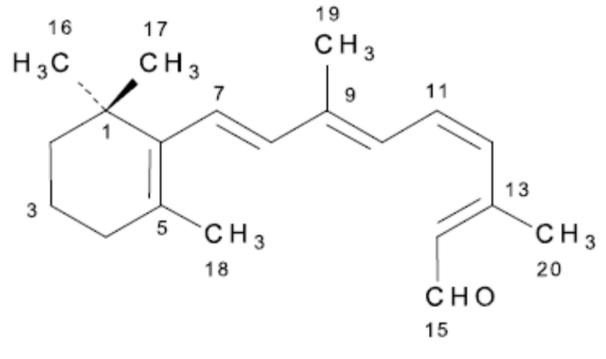
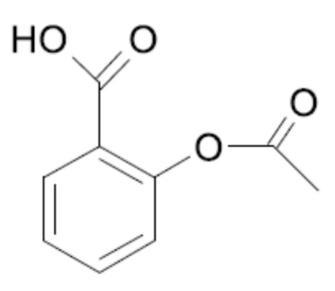
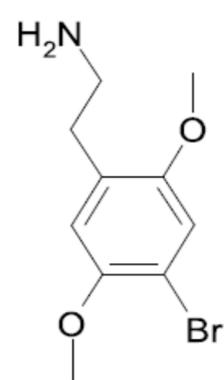
X = Halogen

Stoffklassen und funktionelle Gruppen					
Stoffklasse	Name der funktionellen Gruppe	Präfix	Suffix	Allgemeine Struktur der funktionellen Gruppe	Beispiel
Alkan C-C	Einfachbindung		-an		Propan
Alken C=C	Doppelbindung		-en	$ \begin{array}{ccc} & \text{B} & \\ & / & \backslash \\ & \text{C} & = & \text{C} & \\ & \backslash & / & & \\ & \text{B} & & & \text{B} \end{array} $	Propen
Alkin C≡C	Dreifachbindung		-in	$ \text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{B} $	Propin
Halogenalkan R-X	Halogen-Gruppe	z.B. Chlor-	-	R-X, wobei X=F, Cl, Br oder I	Chlorpropan
Alkohol R-OH	Hydroxyl-Gruppe		-ol	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array} $	Propanol



Ether $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$	Ether-Gruppe		-ether		Dimethylether
Keton $\text{R}_1-\text{CO}-\text{R}_2$	Keto-Gruppe		-on		Propanon
Aldehyd $\text{R}-\text{CHO}$	Aldehyd-Gruppe		-al		Propanal
Carbonsäuren $\text{R}-\text{COOH}$	Carboxyl-Gruppe		-säure		Propansäure
Ester $\text{R}_1-\text{COO}-\text{R}_2$	Ester-Gruppe		-ester		Essigsäuremethylester
Amine $\text{R}-\text{NH}_2$	Amino-Gruppe		-amin		Methlyamin
Aminosäuren $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$	α - Amionocarbonsäure				Alanin, R = H
Amide $\text{R}_1-\text{CONH}-\text{R}_2$	Amid-Gruppe		-amid		Alanin-Alanin

Kennzeichne die funktionellen Gruppen innerhalb folgender Verbindungen. Die grösste gilt!

<p>Schilddrüsenhormon Thyroxin Wichtig für den Stoffwechsel</p> 	<p>Retinal Am Sehvorgang beteiligtes Molekül</p> 
<p>Aspirin</p> 	<p>Designerdroge</p> 

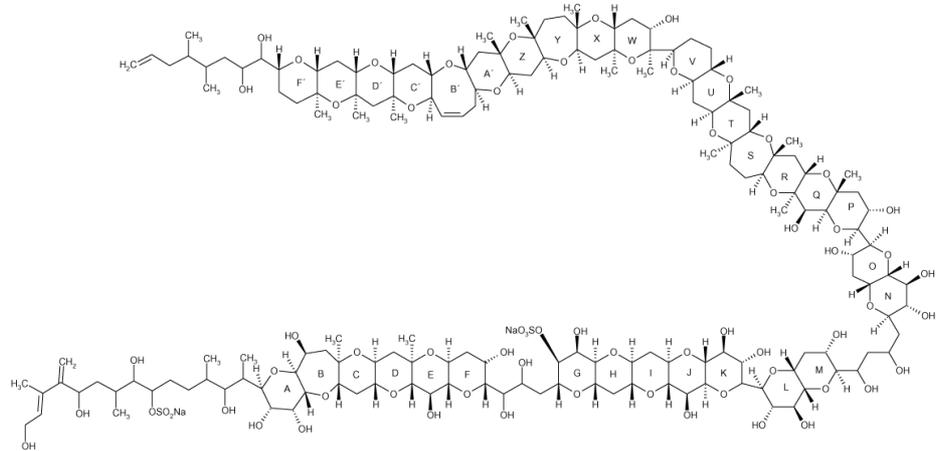
Nenne die Stoffklasse und die funktionellen Gruppen der folgenden Verbindungen:
 CH_3OH , HCOOH , CH_3CHO , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, CH_3COCH_3

Hitliste toxischer Verbindungen.

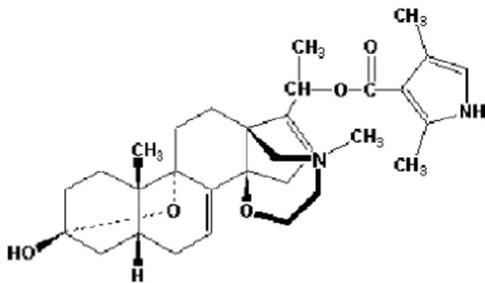
Kennzeichne wiederum alle Dir bekannten funktionellen Gruppen!

Botulinum-Toxin (0.00003 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Maus), Tetanus-Toxin (0.0001 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Maus) und β -Bungcro-Toxin (ein Schlangengift, 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Maus) sind die giftigsten Substanzen. Es sind alles Proteine, die aus Aminosäuren aufgebaut sind, die wiederum über Amidbindungen verknüpft sind.

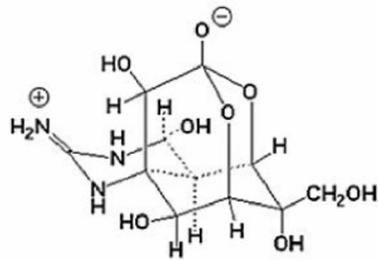
Maitotoxin (Alge)
0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Maus



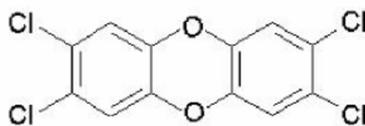
Batrachotoxin (Pfeilgiftfrosch)
2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Maus



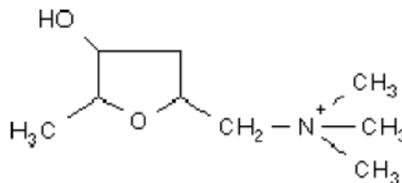
Tetrodotoxin (Kugelfisch, Fugu)
10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Maus



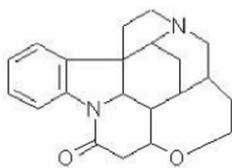
Dioxin (ein typ. Vertreter der Dioxin-Familie)
22 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Maus



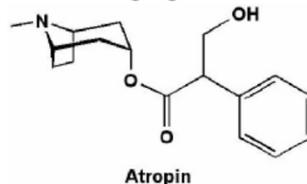
Muscarin (Fliegenpilz)
230 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Maus



Strychnin (Brechnuss)
750 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Maus



Atropin (Tollkirsche)
400000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Maus (fast schon gesund)

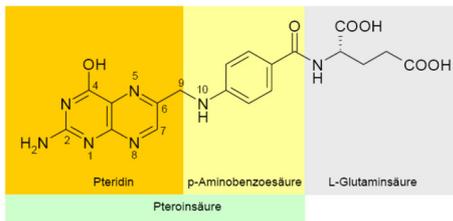
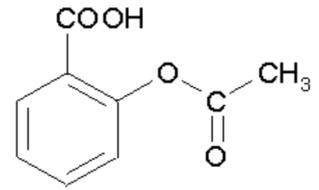


Atropin

10.5 Nomenklatur

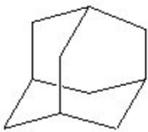
Die Verbindungen in der organische Chemie werden nach ganz bestimmten Regeln benannt, nach der IUPAC Nomenklatur. Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) fasst diese Regeln in einem mehrere hundert Seiten starken Buch zusammen. Dies zur Komplexität der Problematik.

Dieses Werk definiert exakt, wie eine Substanz mit einem **systematischen Namen** versehen werden kann. Dies erleichtert beträchtlich den Alltag eines Chemikers. Obwohl die Namen der einzelnen Substanzen somit jeweils eindeutig sind und somit eine exakte Wiedergabe der Struktur ermöglichen, hat es dennoch Vorteile, **Trivialnamen** für Substanzen zu verwenden. So kennen sicherlich alle **Aspirin**, eine Bezeichnung für ein Medikament. Dem Chemiker nützt solch ein Trivialname in der Regel nichts, denn er gibt keinen Hinweis auf den chemischen Aufbau der Substanz. Viel hilfreicher ist der Name 2-Acetoxybenzoesäure:



Einen anderen systematischen resp. Trivialnamen haben wir schon früher gesehen: Folsäure, wobei dies für N-[4-(2-Amino-3,4-dihydro-4-oxo-6-pteridinylmethylamino)-benzoyl]-L-glutaminsäure steht.

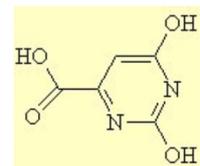
Viele weitere Verbindungen haben einen Trivialnamen, folgende Auflistungen sollen bloss einen kleinen Einblick in die Phantasie der Chemiker/innen geben (siehe auch <http://www.bris.ac.uk/Depts/Chemistry/MOTM/silly/silymols2.htm>).



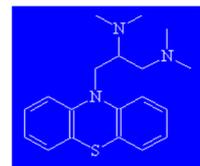
Adamantane This molecule always brings a smile to the lips of undergrads when they first hear its name, especially in the UK. For those not in the know, Adam Ant was an English pop star in the early 1980's famous for silly songs and strange make-up.



Erotic Acid No, this isn't the world's best aphrodisiac. Its correct name is orotic acid, but it has been misspelt so often in the chemical literature that it is also known as erotic acid! Another name for it is vitamin B13. Apparently, if you add another carbon to it, it becomes homo-erotic acid...



Spamol Monty Python's favourite molecule? Spamol might also conjure images of unwanted "Make Money Fast" emails circulating the globe at the speed of light ("spam -all"). Its other names are aminopromazine, lispamol or lorusil, and it's actually used as an anti-spasmodic therapeutic agent.



Gardenin

If you fancy a bit of gardenin', this is the molecule for you. In fact, these are many different gardenins, which are flavones extracted from *Gardenia lucida*, a plant from India. The structure left is for gardenin A, which forms yellow crystals.





10.5.1 Homologe Reihe der Alkane

Die "homologe Reihe" ist eine Folge von Verbindungen, die jeweils durch ein C-Atom (inkl. der entsprechenden Zahl Wasserstoffatome) verlängert wird. Da diese Grundgerüste in der organischen Chemie immer wieder vorkommen, ist es wichtig, dass die Namen sowie die Anzahl der C-Atome auswendig gelernt werden (nur von C1 bis und mit C10).

Homologe Reihe der Alkane					
Anzahl C-Atome	Name	Summenformel	Skelettformel	Verwendung	Aggregatzustand
1	Methan	CH ₄		brennbare Gase Ergas Butangas Treibgas für Sprayflaschen	gasförmig
2	Ethan	C ₂ H ₆			
3	Propan	C ₃ H ₈			
4	Butan	C ₄ H ₁₀			
5	Pentan	C ₅ H ₁₂		Benzin	flüssig
6	Hexan	C ₆ H ₁₄			
7	Heptan	C ₇ H ₁₆			
8	Octan	C ₈ H ₁₈			
9	Nonan	C ₉ H ₂₀			
10	Decan	C ₁₀ H ₂₂			
14	Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	--	Kerosin	
15	Pentadecan	C ₁₅ H ₃₂	--		
20	Eicosan Icosan	C ₂₀ H ₄₂	--	Wachs	Fest

Namen und Anzahl C-Atome Auswendig!

Allgemeine Bruttoformel der Alkane:

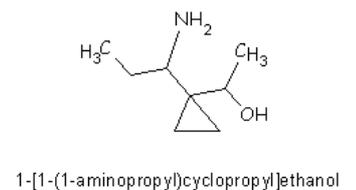
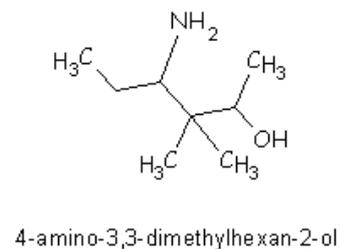
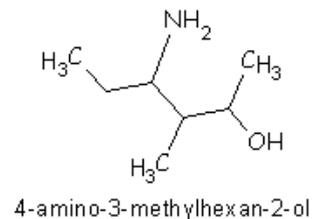
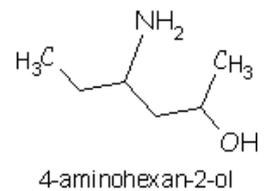
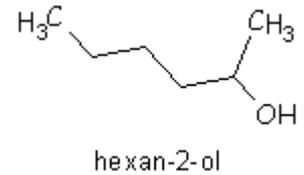
10.5.2 Nomenklaturregeln

(Kopie dieser Seite wird an der Prüfung abgegeben, aber ohne Bild-Beispiele rechts!)

- Der Name eines Moleküls setzt sich folgendermassen zusammen:
Präfix - Seitenketten oder Substituent - Hauptkette - Suffix
- Die **längste** Kohlenstoff-Kette bestimmt den Namen der Hauptkette (z.B. 3-Aminopropan-1-ol).
- Das Suffix: wird an den Namen angehängt (z.B. Methanol), das Präfix wird dem Namen vorangestellt (z.B. 3-aminopropan-1-ol). Das Suffix ist am wichtigsten und ‚bezeichnet das Molekül‘, z.B. Pentanol → Stoffklasse Alkohol.
- Kommen in einer Verbindung mehrere funktionelle Gruppen vor, so gelten folgende Prioritäten, wobei die weiter links stehende Verbindung eine höhere Priorität aufweist und somit zum Suffix wird. Die funktionellen Gruppen mit einer niederen Priorität werden somit zum Präfix (z.B. 3-Aminopropan-1-ol). Prioritätenliste:

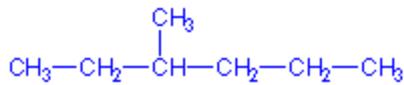
Carbonsäuren > Ester > Amide > Aldehyd > Keton > Alkohole > Amine > Ether > Alkine > Alkene > Halogenverbindungen > Alkane

- Die Seitenketten werden Substituenten genannt. Die Namensgebung ist hier gleich, nur dass ein -yl angehängt wird (z.B. Methyl-, 2-Butenyl-).
- Die Positionen der Substituenten an der Hauptkette werden bestimmt. Dazu werden Platzziffern vergeben. Die Summe der Platzziffern muss möglichst klein sein. Die Platzziffern werden vor den Substituentennamen gestellt und die Substituenten vor die Hauptkette z.B. 2-Methylheptan.
- Kommt der gleiche Substituent mehrmals in einem Molekül vor, so wird die entsprechende Anzahl durch eine Vorsilbe angegeben: mono (vernachlässigbar), di-, tri-, tetra-, penta- etc. z.B. 2,3-Dimethylheptan. Verschiedene Substituenten werden alphabetisch geordnet z.B. 4-Ethyl-2,3-dimethylheptan.
- Ringförmige Substanzen erhalten den Präfix **Cyclo-** (z.B. Cyclopropan).
- Cis-trans-Isomere unterscheiden sich in der gegenseitigen Lage der Substituenten bezogen auf die Doppelbindung. In der cis-Form liegen sie auf der gleichen Seite, in der trans-Form auf entgegengesetzten Seiten.



Beispiele zur Nomenklatur¹

i) Suchen Sie die längste Kette von Kohlenstoffatomen im Molekül und benennen Sie sie diese

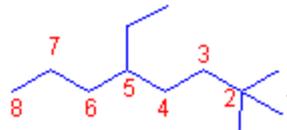


ein Methyl- substituiertes Hexan

Bei zwei Ketten mit der gleichen Länge, hat die Kette mit mehr Substituenten Vorrang.

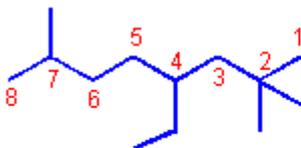
ii) Bestimmen Sie die Namen, der an die längste Kette gebundenen Alkylgruppen

iii) Nummerieren Sie die Kohlenstoffatome der längsten Kette von dem Ende her, das einer Substitution am nächsten ist.

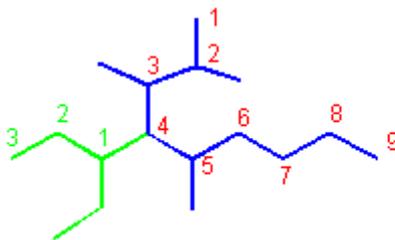


und bei 2 Substituenten mit dem gleichen Abstand vom Kettenende dann alphabetisch.

iv) Schreiben Sie den Namen des Alkans, indem Sie zunächst die Namen der Seitenketten in alphabetischer Reihenfolge ordnen (jedem geht die Nummer des Kohlenstoffatoms, an das es gebunden ist und ein Bindestrich voraus), und fügen sie dann den Namen des Stammalkans, wie am Rand gezeigt, hinzu.



4-Ethyl-2,2,7-trimethyloctan



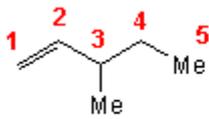
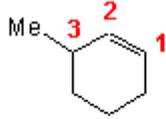
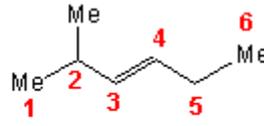
4-(1-Ethylpropyl)-2,3,5-trimethylnonan

Sind Doppelbindungen (oder auch Dreifachbindungen) vorhanden, so werden diese durch die entsprechende Endung -en resp. -in angegeben.

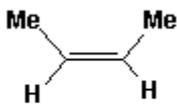
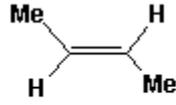
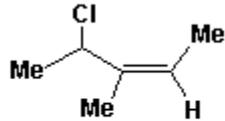
Hinweis:

Die Abkürzung ‚Me‘ weist auf eine CH₃-Gruppe hin

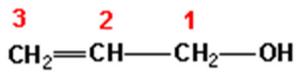
¹ Quelle: http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/index.html


3-Methyl-1-penten

3-Methylcyclohexen

2-Methyl-3-hexen

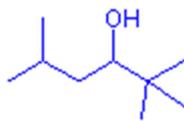
Zwei Substituenten können auf denselben oder auf entgegengesetzten Seiten der Doppelbindung stehen. Die erste stereochemische Anordnung wird cis genannt, die zweite trans :


cis-2-Buten

trans-2-Buten

4-Chlor-3-methyl-cis-2-penten

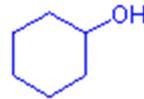
Wenn andere funktionelle Gruppen vorhanden sind, können sie gegenüber der Doppelbindung Vorrang haben:


2-Propen-1-ol

Um den Platz der funktionellen Gruppe im Molekül festzulegen, beginnt man mit der Zählung so, dass die OH-Gruppe eine möglichst niedrige Nummer erhält.

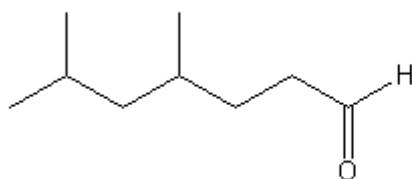
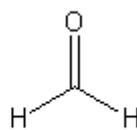
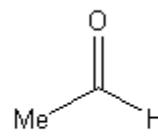

 Butan-1-ol
1-Butanol


2,2,5-Trimethyl-3-hexanol



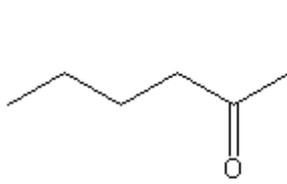
Cyclohexanol

Die systematischen Namen der **Aldehyde** leiten sich von denen der entsprechenden Alkane durch Hinzufügung der Endung **-al** ab. Die Position der C=O-Gruppe wird nicht spezifiziert. Definitionsgemäss ist ihr C-Atom C-1. Solange die Aldehydfunktion der längsten Kohlenstoffkette angehört, ist auch die Nummerierung der anderen C-Atome eindeutig festgelegt :

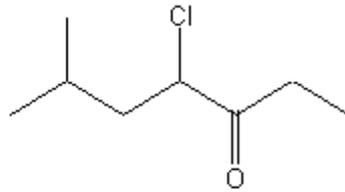

4,6-Dimethylheptanal

Methanal

Ethanal



Das gleiche gilt für die **Ketone**:



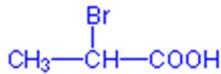
2-Hexanon
oder
Hexan-2-on



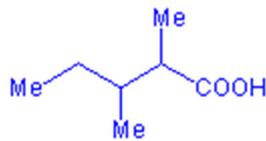
4-Chlor-6-methyl-3-heptanon

Carbonsäuren:

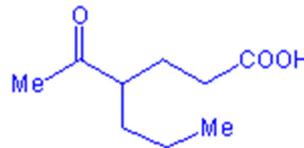
Der Stamm der Alkansäure wird so nummeriert, dass der Kohlenstoff der Carboxygruppe die Nummer 1 erhält. Alle Substituenten entlang der längsten Kette, die die funktionelle Gruppe enthält, werden dann mit einem entsprechenden Zahlenvorsatz versehen. Die Carboxygruppe hat eine höhere Priorität als alle anderen bisher diskutierten Gruppen



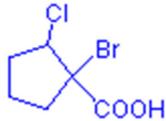
2-Brompropansäure
(α -Brompropionsäure)



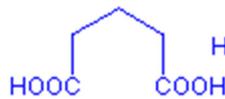
2,3-Dimethylpentansäure
(α,β -Dimethylvaleriansäure)



5-Oxo-4-propylhexansäure



1-Brom-2-chlorocyclopentancarbonsäure



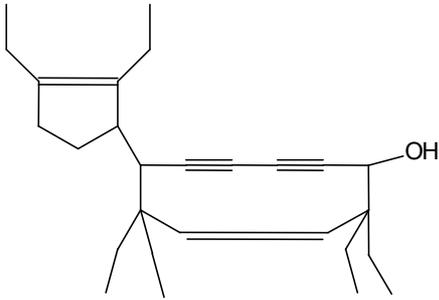
Pentandisäure
(Glutarsäure)



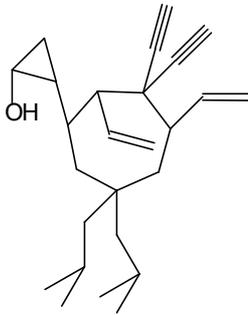
Hexandisäure
(Adipinsäure)

Exkurs ...

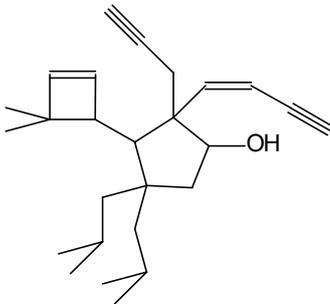
Obwohl die folgenden Moleküle noch nie synthetisiert wurden, hat sie ein amerikanischer Nomenklatur-Spezialist nach allen Regeln der Kunst benannt. Versuche herauszufinden, welcher Bruchteil des Namens zu welcher Teilstruktur im Molekül gehört! Hinweise: Für Dreifachbindungen wird hier die Silbe **yn** verwendet.



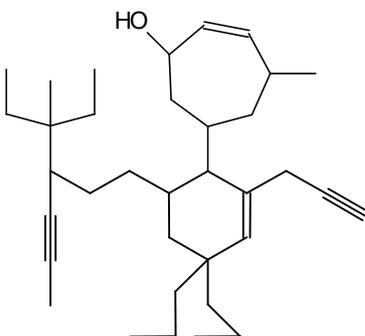
(Z)-6-(2,3-diethylcyclopent-2-enyl)-7,7,10,10-tetraethylcyclodec-8-en-2,4-diyne-1-ol



2-(3,3-diethynyl-2,4-divinyl-6,6-diisobutylcycloheptyl)cyclopropanol



(Z)-4,4-diisobutyl-3-(4,4-dimethylcyclobut-2-enyl)-2-prop-2-ynyl-2-but-1-en-3-ynylcyclopentanol



6-(6-(3-(1-ethyl-1-methylpropyl)hex-4-ynyl)-4,4-dipropyl-2-prop-2-ynylcyclohex-2-enyl)-4-methylcyclohept-2-en-1-ol



10.6 Stereochemie und Isomerie

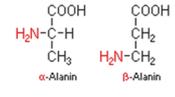
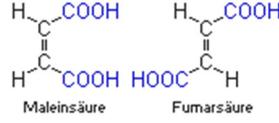
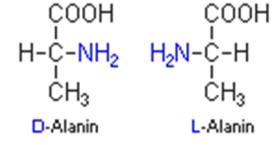
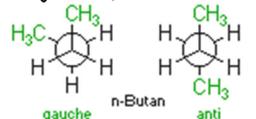
Organische Verbindungen können, bei gleicher Summenformel, sehr unterschiedliche Strukturen besitzen. Moleküle mit gleicher Summenformel aber unterschiedlicher Struktur nennt man Isomere.

Man unterscheidet **Konstitutionsisomere** (Strukturisomere und Stellungsisomere) und **Stereoisomere**. Können isomere Moleküle durch Drehung um C-C-Einfachbindungen ineinander umgewandelt werden, bezeichnet man diese als Konformationsisomere (= Konformere).

Die Stereochemie spielt in der Biochemie eine wichtige Rolle. Mehrere biochemische Prozesse laufen unter cis-trans-Isomerisierung ab, unter anderem der Sehprozess. Aminosäuren und Zucker sind **chiral**, sie besitzen asymmetrische Kohlenstoffatome.

Enantiomere besitzen gleiche physikalische und chemische Eigenschaften, sie sind jedoch **optisch aktiv**. Treten zwei chirale Verbindungen miteinander in Wechselwirkung, z.B. Enzym und Substrat, laufen unterschiedliche Reaktionen ab, je nachdem welches Enantiomer des Substrats angeboten wurde: *Enzyme sind stereoselektiv*. Auch viele Naturstoffe und Arzneimittel sind chiral. Die zwei Enantiomere haben meist eine sehr unterschiedliche Wirkung auf den Organismus, was bei bestimmten Pharmazeutika ausgenutzt wird.

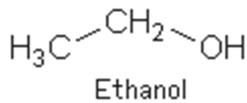
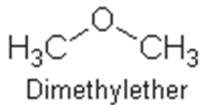
Eine Übersicht möglicher Isomere bietet nachfolgende Tabelle:

Isomere					
Die Verbindungen besitzen gleiche Summenformeln, unterscheiden sich jedoch in ihrem molekularen Aufbau.					
Konstitutionsisomere			Stereoisomere		
Unterschiedliches Bindungsmuster			Gleiches Bindungsmuster (gleiche räumlicher Aufbau)		
Funktionsisomerie	Stellungsisomere	Skelettisomere	Konfigurationsisomere		Konformationsisomere
Bei Strukturisomeren sind unterschiedliche funktionelle Gruppen ausgebildet.	Die gleichen funktionellen Gruppen sind an unterschiedliche Atome des Kohlenstoffgerüsts gebunden.	verschieden verzweigte Kohlenstoffgrundgerüste	Die Isomere unterscheiden sich in der relativen Anordnung der Baugruppen zueinander.		Konformere können durch Rotation um C-C-Einfachbindungen ineinander umgewandelt werden.
			cis-trans-Isomere Benachbarte Substituenten an Doppelbindungen oder Ringen können zwei verschiedene Anordnungen aufweisen.	Enantiomere Diastereomere Besitzt das Molekül ein Chiralitätszentrum , ergeben sich zwei verschiedene Konfigurationen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (= Enantiomere). Sind mehrere Chiralitätszentren vorhanden, kommen noch Diastereomere dazu.	
Beispiel: Ethanol - Dimethylether 	Beispiel: α-Alanin - β-Alanin 	Beispiel: Butanol und 2-Methyl-1-propanol.	Beispiel: Maleinsäure - Fumarsäure 	Beispiel: D- / L-Alanin (Enantiomere) 	Beispiel: n-Butan in der gauche- bzw. anti-Konformation (Newman-Projektion) 

10.6.1 Konstitutionsisomere

Konstitutionsisomere besitzen die gleiche Summenformel, aber eine andere Struktur (Konstitution). Die Isomere sind daher im Allgemeinen verschiedene Substanzen mit unterschiedlichen chemischen (u.a. Reaktivität) und physikalischen Eigenschaften (u.a. Schmelz- und Siedepunkt, Löslichkeit). Man kann drei Fälle unterscheiden:

10.6.1.1 Funktionsisomerie



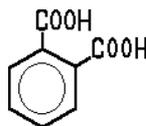
Beide abgebildeten Verbindungen besitzen die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Die Atome lassen sich zu diesen zwei sinnvollen Strukturen anordnen.

Beide Substanzen weisen zwar das gleiche Molekulargewicht auf (wieso?: gleiche Summenformel!), unterscheiden sich aber erheblich in ihrem chemischen Verhalten und ihren physikalischen Eigenschaften (wieso: unterschiedliche Stoffklassen):

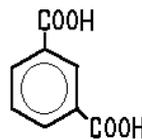
	Dimethylether	Ethanol
Stoffklasse	Ether	Alkohol
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Geruch		
Schmelzpunkt	- 116°C	- 114°C
Siedepunkt	35°C	78,5°C
Aggregatzustand bei RT	flüssig	flüssig
Löslichkeit in Wasser	6.5 ml / 100 ml H_2O	in jedem Verhältnis mischbar
Molekulargewicht	46.07 g/mol	46.07 g/mol

10.6.1.2 Stellungsisomerie

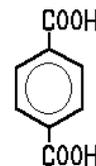
Bei der Stellungsisomerie haben die Substanzen per Definition die gleiche Summenformel. Ihr Unterschied zu den Strukturisomeren besteht darin, dass die gleichen funktionellen Gruppen unterschiedlich angeordnet sind.



Phthalsäure



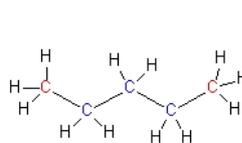
Isophthalsäure



Terephthalsäure

10.6.1.3 Skelettisomerie

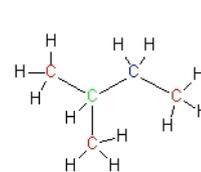
Skelettisomere haben verschieden verzweigte Kohlenstoffgrundgerüste, so Butanol und 2-Methyl-1-propanol oder nebenstehende Verbindungen.



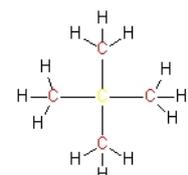
Kurzschreibweise:



n-Pentan



2-Methylbutan (iso-Pentan)



2,2-Dimethylpropan (neo-Pentan)



10.6.2 Stereoisomerie

Stereoisomere haben grundsätzlich die gleiche Struktur (Konstitution) - und damit natürlich auch die gleiche Summenformel - unterscheiden sich aber durch die räumliche Anordnung der Atome.

10.6.2.1 Cis-trans-Isomerie

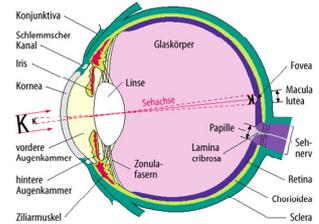
Rhodopsin: eine (E)-(Z) Isomerisierung

Der Sehfärbstoff Rhodopsin in den Photorezeptoren der Netzhaut ist eine Verbindung aus dem Protein Opsin und dem 11-cis Retinal, das aus dem Vitamin A₁ synthetisiert wird. Vitamin A₁ wiederum wird aus dem Farbstoff der Rüebli, dem β-Carotin gewonnen.

Die (E)-(Z) Isomerie auch cis-trans-Isomerie genannt beschreibt die beiden Möglichkeiten der Anordnung von Substituenten an Doppelbindungen.

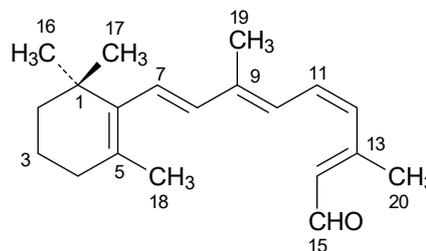
(E) = entgegengesetzt = trans (lat. jenseits)

(Z) = zusammen = cis (lat. diesseits)

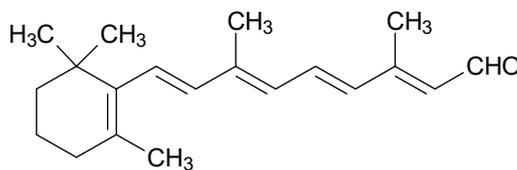


In der Netzhaut findet durch eine Aktivierungsenergie (in Form von Licht) die Umwandlung vom 11 cis-Retinal zum stabileren 11 trans-Retinal statt. Dadurch wird das Protein Opsin gestört, der Startpunkt einer Nervenenerregung.

Dieser Prozess ist aufgrund der Tatsache möglich, dass sich zwar Einfachbindungen leicht um ihre eigene Achse drehen lassen, Doppelbindungen aber nicht. Dazu muss die Bindung gelockert werden (Aktivierungsenergie), was dann zu einer cis-trans-Isomerisierung führt.

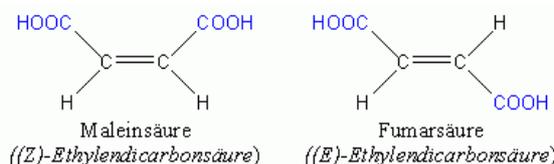


11-cis-Retinal



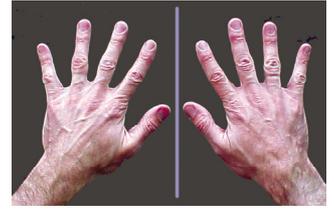
all-trans-Retinal, Retinal

Ein weiteres Beispiel:



10.6.2.2 Chiralität

Betrachte deine linke sowie rechte Hand. Was für Zusammenhänge gibt es zwischen den beiden? Sind sie gleich?

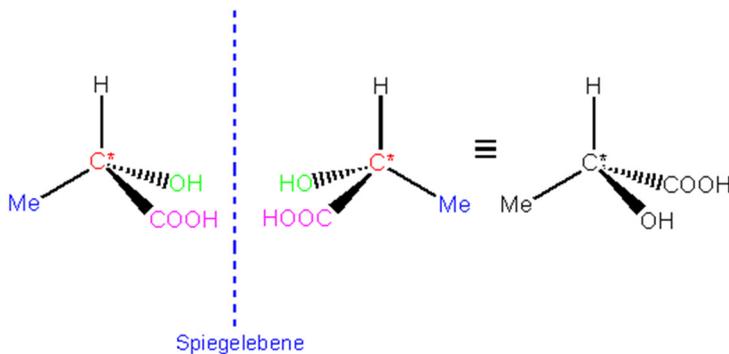
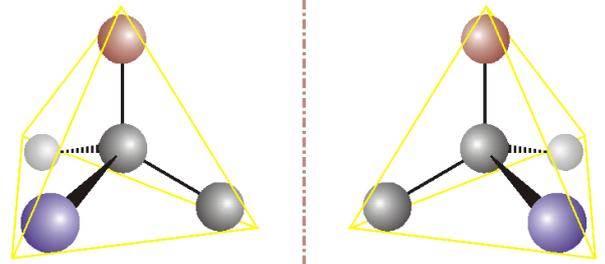


Die **Chiralität** (griechisches Kunstwort, *die Händigkeit*) nennt man die Eigenschaft bestimmter Gegenstände oder Systeme, deren Spiegelbild durch Drehung nicht mit dem Original zur Deckung gebracht werden kann.

Nenne einige weitere Alltagsgegenstände, deren existierendes Spiegelbild sich nicht mit dem Original in Deckung bringen lassen:

Bezug zur Chemie:

Beim sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom weisen die vier Bindungen in die Ecken eines Tetraeders. Sind vier verschiedene Atome bzw. Gruppen an ein C-Atom gebunden, gibt es zwei Konfigurationen, d.h. zwei unterschiedliche Möglichkeiten, diese Gruppen anzuordnen. Man nennt ein solches C-Atom ein asymmetrisches C-Atom (da sich durch das Atom keine Spiegelebene legen lässt) oder **Chiralitätszentrum**.



Enantiomer

Besitzt ein Molekül ein solches chirales C-Atom, existieren zwei Konfigurationsisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten: die zwei **Enantiomere**.

Enantiomere unterscheiden sich nicht in ihrem chemischen Verhalten und auch nicht in physikalischen Eigenschaften. Unterschiede gibt es jedoch in ihrem biochemischen Verhalten, denn im Organismus kommt es zu Wechselwirkungen mit anderen chiralen Molekülen, bei denen die Konfiguration einen wesentlichen Einfluss hat (siehe dazu Ende des Kapitels Chiralität).

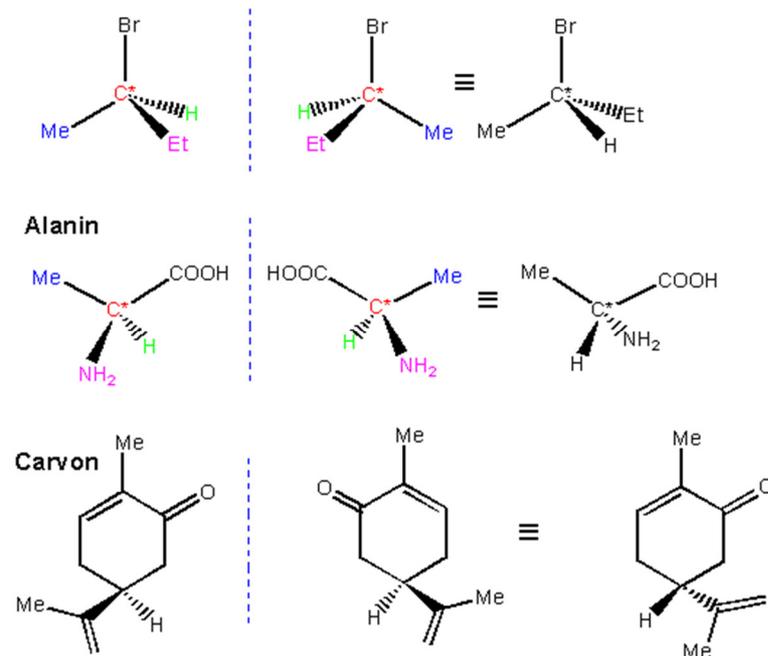


Zur Unterscheidung der verschiedenen Formen, resp. Anordnung der verschiedenen Liganden gibt es eine spezielle Nomenklatur. **Jedem chiralen Atom wird der Buchstabe ‚R‘ oder ‚S‘ zugewiesen, welcher die Anordnung der Liganden in einer festgelegten Definition beschreibt.**



Das wichtigste Kriterium für Chiralität ist, dass sich Objekt und Spiegelbild nicht zur Deckung bringen lassen, obwohl sie die identische Konnektivität besitzen.¹

Weitere Beispiele von Molekülen mit einem Chiralitätszentrum:

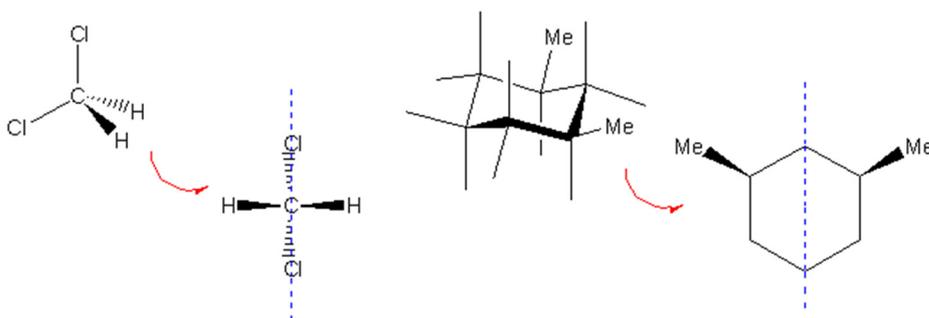


Viele andere chirale Moleküle haben kein Chiralitätszentrum. Wie lassen sich chirale Strukturen von achiralen unterscheiden?

Es ist nicht immer einfach zu sehen, ob ein Molekül chiral ist oder nicht. Absolut narrensicher ist es, Modelle des Moleküls und seines Spiegelbildes zu bauen und zu sehen, ob man sie zur Deckung bringen kann. Leider erfordert dieses Verfahren manchmal viel Zeit. Aber es gibt zwei Hilfen, mit denen man schnell feststellen kann, ob ein Molekül chiral ist oder nicht. Sie basieren auf den Symmetrieeigenschaften des Moleküls.

Durch bestimmte Symmetrieeoperationen, die man am Molekül vornehmen kann, bleiben dessen Struktur und die Position der Atome im Raum unverändert. Wir brauchen nur zwei zu berücksichtigen:

Eine **Symmetrieebene** schneidet das Molekül derart, dass der Teil der Struktur, der auf der einen Seite der Ebene liegt, das Spiegelbild des Teils auf der anderen Seite ist, z.B.:

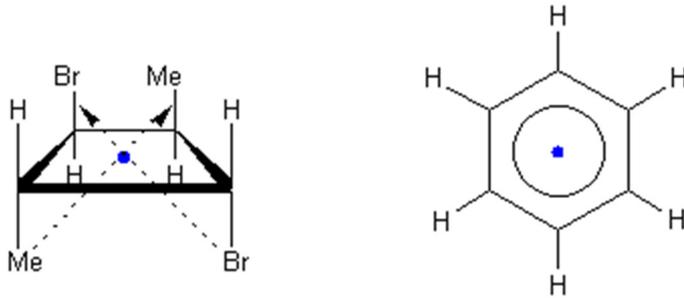


¹ Graphiken und z.T. Text aus

http://www.oci.unizh.ch/edu/lectures/material/AC_BII/Kap7/kap7.html



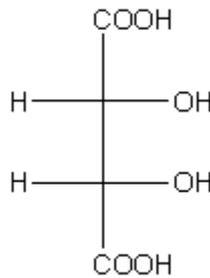
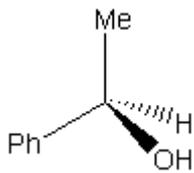
Ein **Symmetriezentrum** ist ein Punkt in einem Molekül, der jede Gerade, die durch ihn gezeichnet wird, in zwei gleich grosse Gruppen von Punkten auf jeder Seite mit derselben Umgebung teilt. Es kann immer nur einen solchen Punkt geben, z.B.:



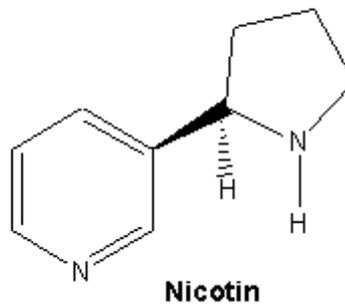
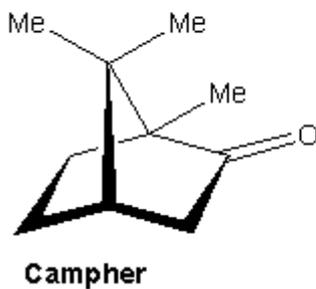
Um ein chirales Molekül von einem achiralen (nicht chiralen) zu unterscheiden, müssen wir uns nur merken, dass chirale Moleküle weder ein Symmetriezentrum noch eine Symmetrieebene enthalten dürfen. Liegt eines von beiden Symmetrieelementen im Molekül vor, ist es achiral.

Übung:

Bestimme die Chiralitätszentren (Kennzeichnung mit einem *) und definiere, ob das Molekül chiral resp. achiral ist.

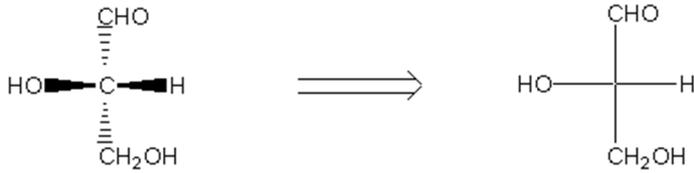


* = Chiralitätszentrum

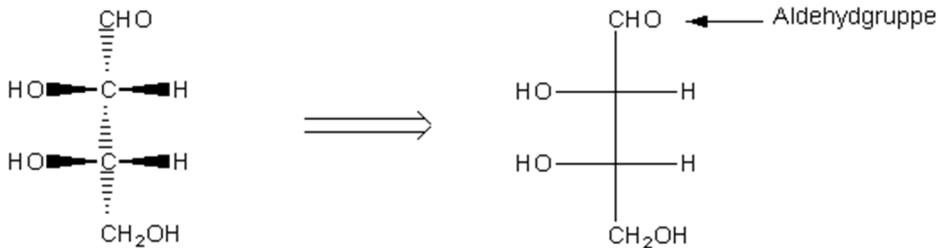


Eine **Fischer-Projektion** (nach Emil Fischer, 1852-1919) ist eine Standardmethode zur zweidimensionalen Abbildung tetraedrischer Kohlenstoffatome und ihrer Substituenten. In dieser Darstellungsmethode wird das Molekül als Kreuz mit dem chiralen Kohlenstoff im Schnittpunkt der beiden Achsen gezeichnet. Die waagerechten Linien stellen Bindungen dar, die auf den Betrachter zu gerichtet sind, senkrechte Linien weisen von ihm weg:

Fischer-Projektion

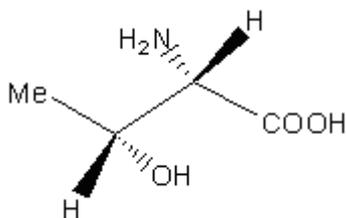
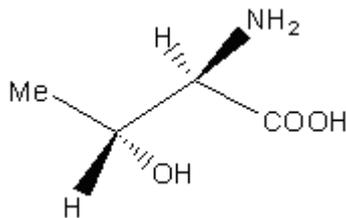
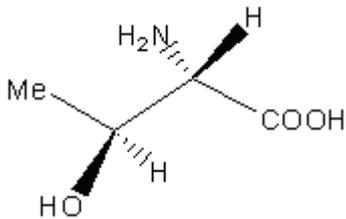


In Molekülen mit mehreren Chiralitätszentren:



Übung:

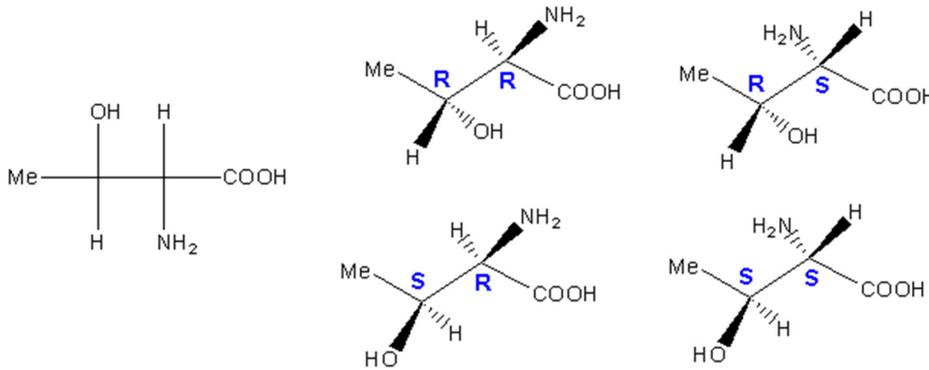
Zeichne die Fischer-Projektion folgender Moleküle



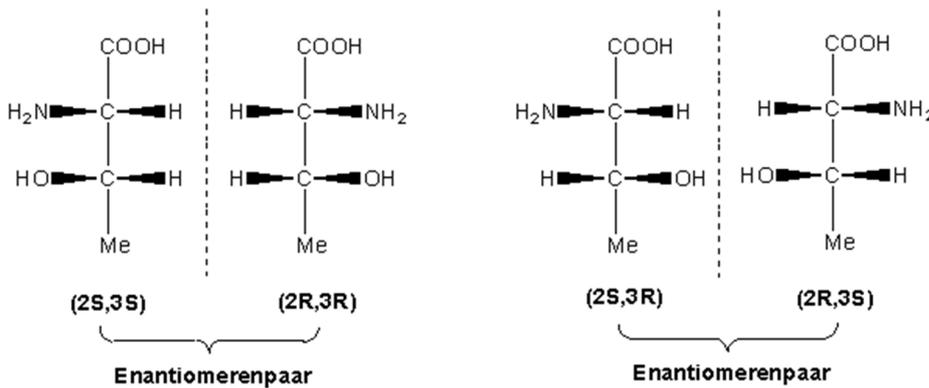
Diastereomere ; Moleküle mit mehreren Chiralitätszentren

In Molekülen, die mehrere Chiralitätszentren (Asymmetrische C-Atome) besitzen, wird es komplizierter. Jetzt sind mehrere Stereoisomere möglich. Als Beispiel werden wir zuerst die Aminosäure Threonin betrachten. Threonin besitzt zwei Chiralitätszentren, und jedes davon kann entweder R oder S konfiguriert sein:

Diastereomer



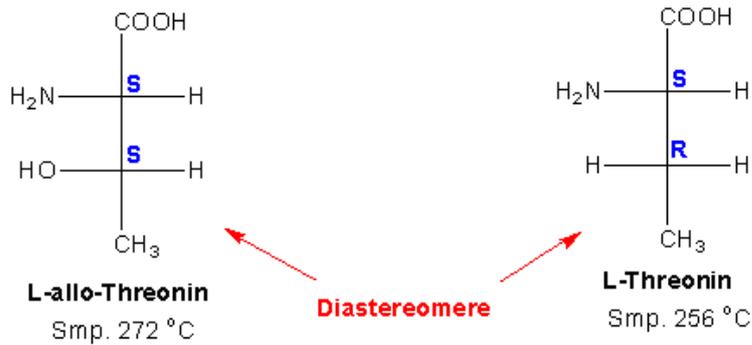
Durch eine einfache Permutation kann man feststellen, dass hier vier Stereoisomere möglich sein sollten. Die vier Stereoisomere können auch mit Hilfe der Fischer-Projektionen geschrieben werden:



Jetzt lautet eine wichtige Frage: wie verhalten sich die Stereoisomere zueinander? Als Bild zum Spiegelbild, oder nicht? Das ist ziemlich leicht festzustellen. Wenn wir die Moleküle genauer betrachten, sehen wir, dass wir zwei Paare von Verbindungen haben: ein R,R / S,S-Paar, und ein R,S / S,R-Paar. Das R,R Isomer ist das Spiegelbild des S,S-Isomers. Und das R,S-Isomer ist das Spiegelbild des S,R-Isomers. Wir haben also zwei Enantiomerenpaare.

Stereoisomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, sind Diastereomere.

Wenn wir nochmals ein Diastereomerenpaar betrachten, können wir noch etwas wichtiges feststellen:



Diastereomere haben unterschiedliche Strukturen (oder Geometrien). D.h., wenn wir jede entsprechende Bindungslänge, Bindungswinkel und Torsionswinkel betrachten können wir feststellen dass sich in mindestens einem dieser Werte die Diastereomeren unterscheiden. **Das bedeutet auch, dass Diastereomere unterschiedliche Energieinhalte haben sollten, was weiter bedeutet, dass im Gegensatz zu Enantiomeren, diastereomere Moleküle unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften haben müssen.**

Sie lassen sich z.B. durch fraktionierende Destillation bzw. Kristallisation oder durch chromatographische Methoden trennen. Sie unterscheiden sich in ihrem Schmelz- und Siedepunkt und in ihrer Dichte, genau wie Konstitutionsisomere, und zeigen verschiedene spezifische Drehwerte.

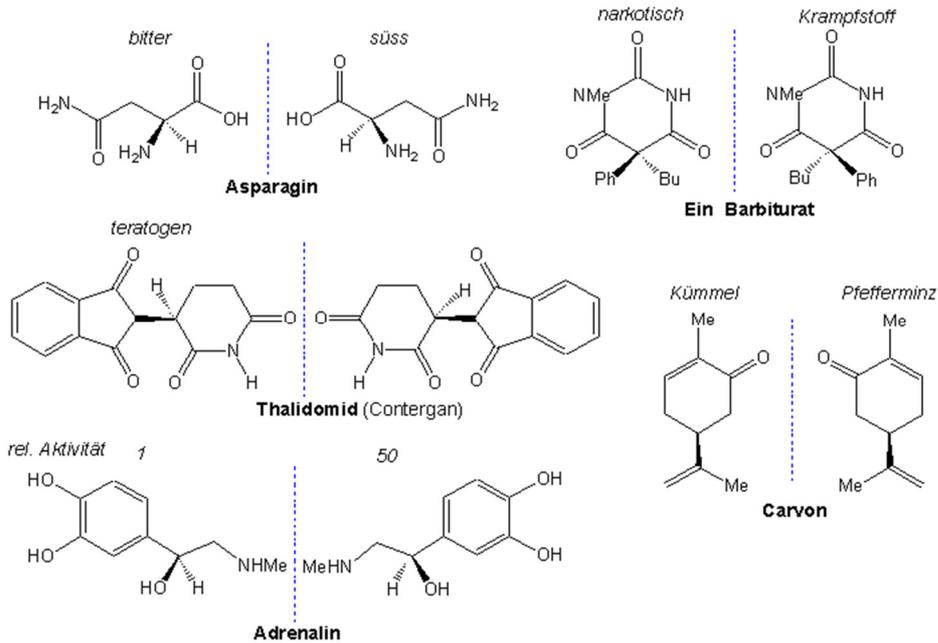
Dieselbe stereochemische Beziehung gilt auch für Systeme, bei denen derartige Zentren durch ein oder mehrere Atome getrennt sind.

z.B.:

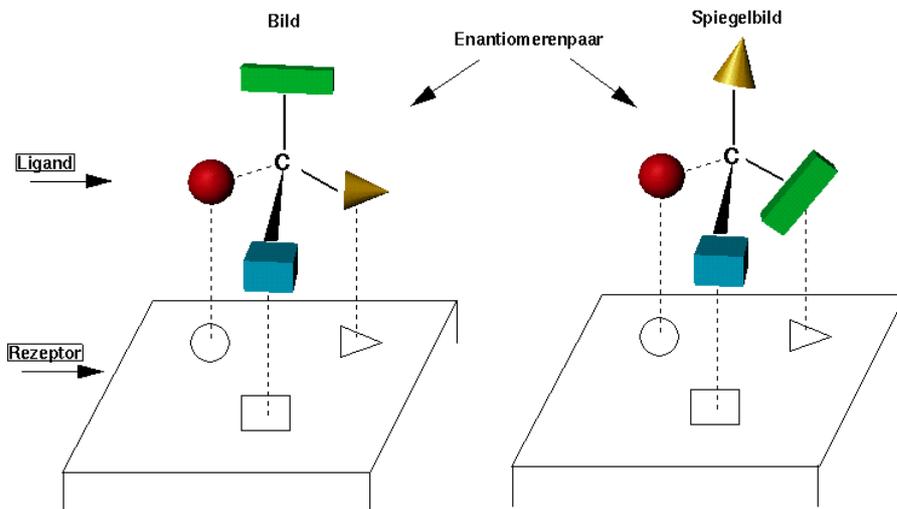


Was soll das alles oder Chiralität in der Natur:

Betrachtet man Moleküle in der freien Natur, so wird sehr schnell ersichtlich, dass praktisch alle wichtigen Substanzen chiral sind. Beispiele:



Warum haben solche Stereoisomere unterschiedliche biologische Eigenschaften? Um ihren biologischen Effekt auszuüben müssen die Moleküle mit anderen Biomoleküle (Proteinen oder DNA, z.B.) Komplexe bilden. Die Biomoleküle sind chiral! Ein chirales Molekül muss zu seinem spezifischen Rezeptor passen (wie eine Hand zu einem Handschuh!). Zum Beispiel können wir in der folgenden Abbildung eine spezifische Wechselwirkung zwischen dem Rezeptor für Adrenalin und den zwei Adrenalin Stereoisomeren darstellen:

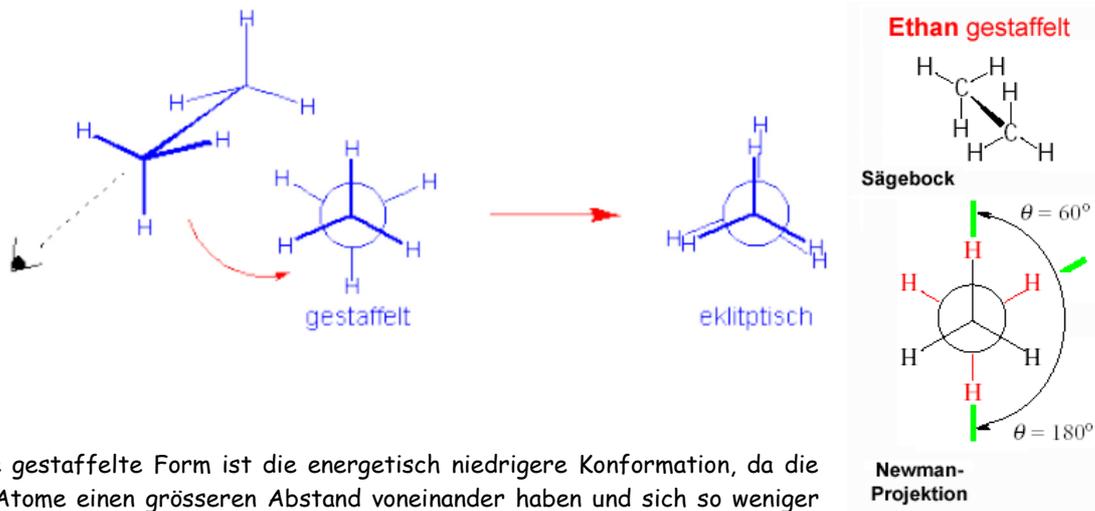


10.6.2.3 Konformationsisomerien

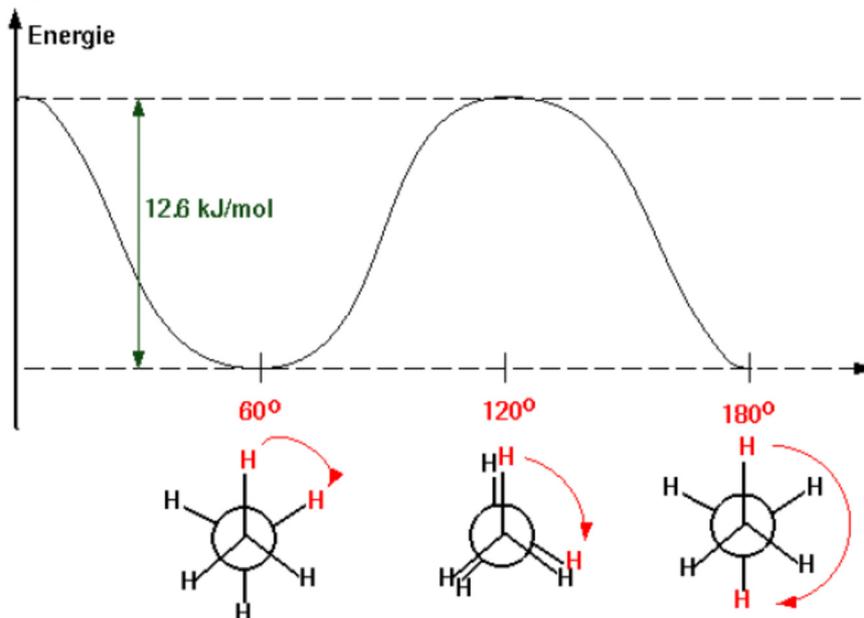
Zur Erinnerung: Das Thema geht immer noch darum, dass Verbindungen mit gleicher Summenformel verschieden dargestellt werden. Bekannt sollten bisher die Funktionsisomerie, Stellungsisomerie etc. sein, neu kommen noch die Konformationsisomerien hinzu.

Die Erkennung dieser Gruppe ist einfach: Man erhält verschiedene Konformere durch eine Rotation um die C-C-Einfachbindung.

Für das Ethanmolekül könnte man erwarten, dass um die C-C-Bindung freie Rotation möglich ist. Aber experimentelle Untersuchungen und berechnete thermodynamische Daten stimmen nur dann überein, wenn man für die Rotation eine Energiebarriere von etwa 12.6 KJ/Mol (KJ: Kilojoule, Energieeinheit) annimmt, die dem Energieunterschied zwischen der so genannten gestaffelten und der ekliptischen Konformation entsprechen muss:



Die gestaffelte Form ist die energetisch niedrigere Konformation, da die H-Atome einen grösseren Abstand voneinander haben und sich so weniger abstoßen. Zur Darstellung hat man die Sägebock- und die Newman-Projektion entwickelt.





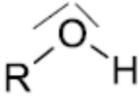
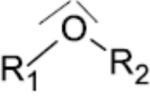
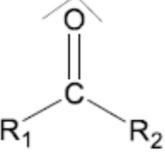
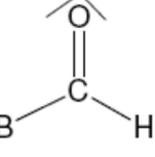
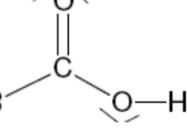
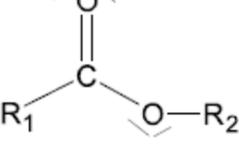
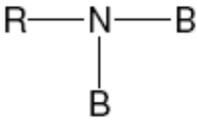
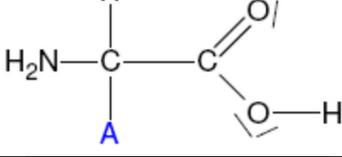
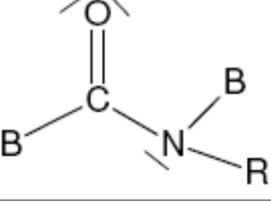
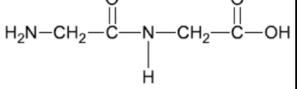
Bis hierhin gedruckt
 Bis hierhin gedruckt

Achtung ... Numerierung der Kapitel maximal drei Stufen runter ...

Bis hierhin o.k.

Stoffklassen und funktionelle Gruppen					
Stoffklasse	Name der funktionellen Gruppe	Präfix	Suffix	Allgemeine Struktur der funktionellen Gruppe	Beispiel
Alkan C-C	Einfachbindung		-an		Propan
Alken C=C	Doppelbindung		-en	$ \begin{array}{ccc} \text{B} & & \text{B} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{B} & & \text{B} \end{array} $	Propen
Alkin C≡C	Dreifachbindung		-in	$ \text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{B} $	Propin
Halogenalkan R-X	Halogen-Gruppe	Halogenname-		R-X, wobei X=F, Cl, Br oder I	Chlorpropan

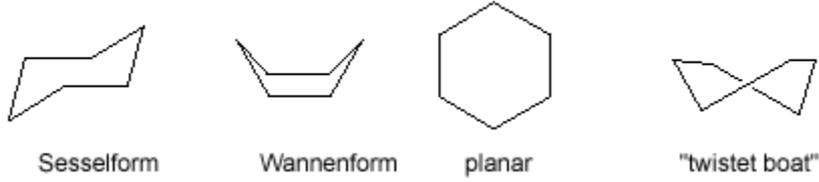


Alkohol R-OH	Hydroxyl-Gruppe	Hydroxy-	-ol		Propanol
Ether R ₁ -O-R ₂	Ether-Gruppe		-ether		Dimethylether
Keton R ₁ -CO-R ₂	Keto-Gruppe	Oxo-	-on		Propanon
Aldehyd R-CHO	Aldehyd-Gruppe	Formyl-	-al		Propanal
Carbonsäuren R-COOH	Carboxyl-Gruppe	Carboxy-	-säure		Propansäure
Ester R ₁ -COO-R ₂	Ester-Gruppe		-ester		Essigsäuremethylester
Amine R-NH ₂	Amino-Gruppe	Amino-	-amin		Methlyamin
Aminosäuren H ₂ N-CHR-COOH	α-Aminocarbonsäure				Alanin, R = H
Amide R ₁ -CONH-R ₂	Amid-Gruppe	Amido-	-amid		Alanin-Alanin 

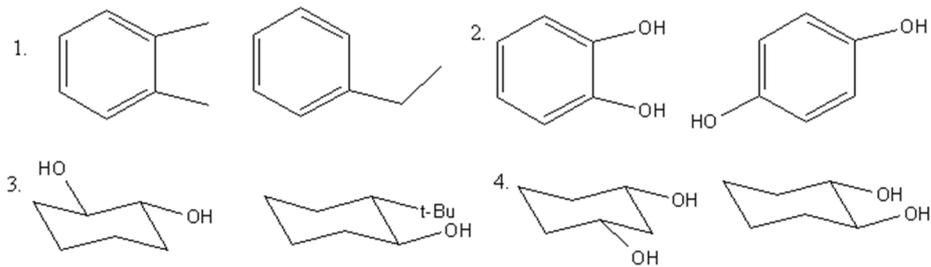


Auch bei den Cycloalkanen kennt man typische Konformationen. Die Sesselform ist beim Cyclohexan die energetisch günstigere Form.

Konformationen des Cyclohexan

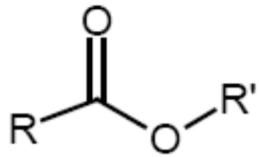
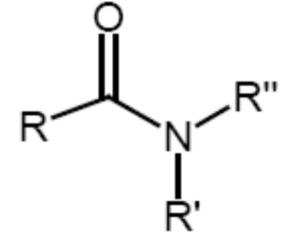
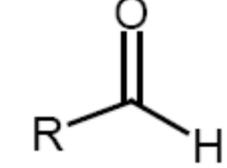
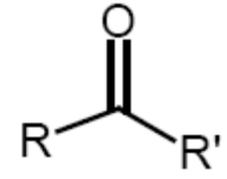
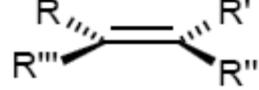


Welche der folgenden Verbindungspaare sind Konstitutionsisomere?



(A) nur 1, 2 und 3 (B) nur 2 (C) nur 1, 2 und 4 (D) nur 4 (E) nur 2 und 4


 Prioritätenliste für die IUPAC-Nomenklatur (wird an Prüfung nicht abgegeben!)

Verbindungsklasse	Formel	Präfix	Suffix
Carbonsäure	$\text{R}-\text{COOH}$		
Ester			
Säureamide			
Aldehyd			
Keton			
Alkohole	$\text{R}-\text{OH}$		
Amine	NR_3		
Ether	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$		
Alkine	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$		
Alkene			
Halogenverbindungen	$\text{R}-\text{Halogen}$		
Alkane			



Die "homologe Reihe" ist eine Folge von Verbindungen, die jeweils durch ein C-Atom (inkl. der entsprechenden Zahl Wasserstoffatome) verlängert wird.

Alkan, Alken, Alkin,

Sauerstoffhaltig: Hydroxyl, Carbonyl (Keton und Aldehyd), Carboxyl,

Reaktionen sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen untereinander:

Ether: Alk + Alk

Ester: Alk + Säure

Säureanhydrid: Säure + Säure

Schwefelhaltig: Thiol, Disulfid, Thioether, Thioester

Stickstoffhaltig: Amino, Amid, Peptid



Hydroxylgruppe (=Hydroxygruppe)

- Ein Wasserstoffatom (H) ist an ein Sauerstoffatom (O) gebunden, das wiederum an das Kohlenstoffgerüst eines organischen Moleküls geknüpft ist.
- Wegen des elektronegativen Sauerstoffatoms ist die Hydroxylgruppe polar. Sie tritt in Wechselwirkung mit Wassermolekülen, wodurch sich die Löslichkeit organischer Verbindungen, die solche Gruppen enthalten (z.B. Glucose), verbessert.
- Anmerkung: In Strukturformeln wird die Hydroxylgruppe unter Auslassung der Elektronenpaarbindung zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff als -OH oder HO- geschrieben.

Carbonylgruppe

- Die Carbonylgruppe (-CO) besteht aus einem Kohlenstoffatom, das durch eine Doppelbindung mit einem Sauerstoffatom verbunden ist.
- Befindet sich die Carbonylgruppe am Ende eines Kohlenstoffgerüsts, bezeichnet man sie als **Aldehyd** (siehe Glucose, offenkettige Form), anderenfalls als **Keton**.
- Obwohl die in der Tabelle dargestellten Moleküle Aceton und Propanol dieselbe Summenformel besitzen, zeichnen sie sich durch verschiedene chemische Eigenschaften aus.

Carboxylgruppe

- Ein Sauerstoff ist über eine Doppelbindung an ein Kohlenstoffatom gebunden; dieses Kohlenstoffatom trägt ausserdem eine Hydroxylgruppe (-COOH).
- Verbindungen, die Carboxylgruppen tragen, bezeichnet man als Carbonsäuren. Die Carboxylgruppe ist ein Protonenspender. In dieser Bindung ziehen gleich zwei Sauerstoffatome die Bindungselektronen vom Wasserstoff weg. Die Elektronenpaarbindung zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff wird deshalb so polar, dass der Wasserstoff dazu neigt, die Bin-

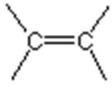
ungselektronen ganz an den Sauerstoff abzutreten und als Ion (H^+ = Proton) in Lösung zu gehen.

Aminogruppe

- Die Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) besteht aus einem Stickstoffatom, das zwei Wasserstoffatome trägt, und an das Kohlenstoffgerüst angebunden ist.
- Die Aminogruppe wirkt als Base ("Protonenfänger"). Sie erniedrigt die H^+ -Konzentration, indem sie ein Proton (H^+) aus der Lösung bindet



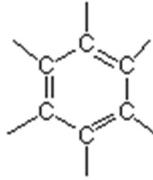
Funktionelle Gruppen mit C-C Mehrfachbindungen



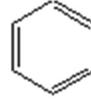
Alken



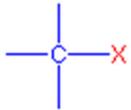
Alkin



Aren = Aromat

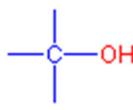


Eine Einfachbindung zwischen C und einem elektronegativen Atom

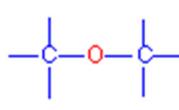


X = F, Cl, Br, I

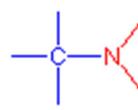
Halogenalkan



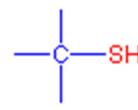
Alkohol



Ether

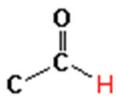


Amin

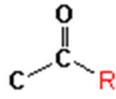


Thiol

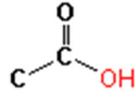
Funktionelle Gruppen mit einer C=O Doppelbindung (Carbonyl Gruppe)



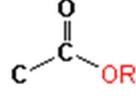
Aldehyd



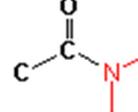
Keton



Carbonsäure



Ester



Amid

Synthese der Folsäure

Folsäure wird sowohl auf mikrobiellem, als auch auf chemischem Weg hergestellt. Im Folgenden werden die Biosynthese und die industrielle Synthese der Firma Hoffmann - La Roche vorgestellt, abschliessend werden noch einige Daten bezüglich der Weltproduktion von Folsäure gegeben.

Biosynthese

Die Biosynthese der Folsäure ist in drei Abschnitte gegliedert: die Synthese des Pteridinrings (Abb. 3), die der p-Aminobenzoesäure (Abb. 4) und die Kopplung dieser beiden Komponenten mit Glutaminsäure.

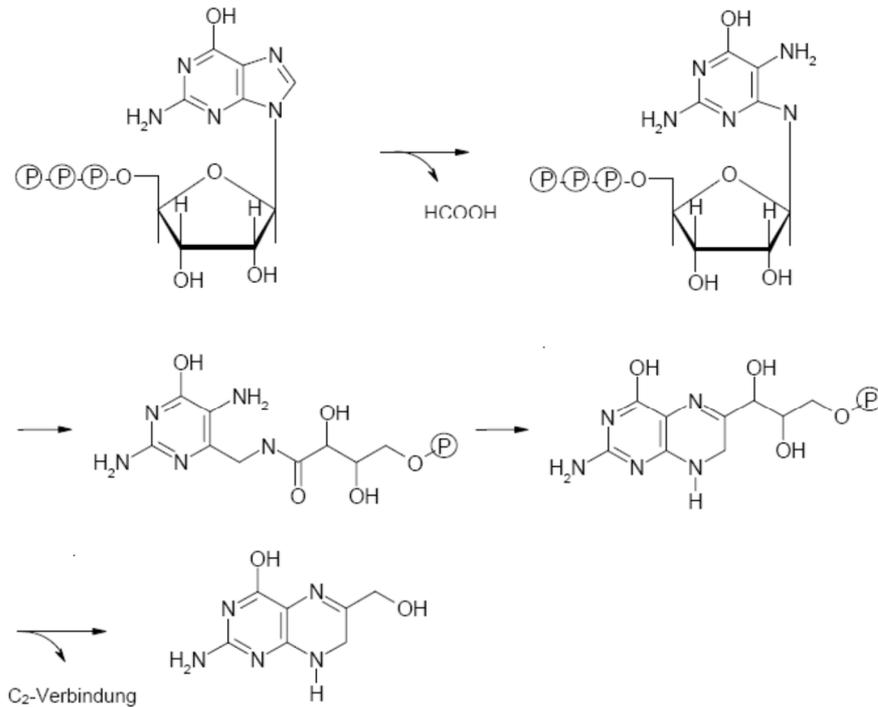


Abb. 3 Biosynthese des Pteridinrings ausgehend von Guanosintriphosphat (nach Reuter 1987)

Guanosin wird in Pyrimidin durch Abspaltung des Kohlenstoff-Atoms 8 in Form von Ameisensäure umgewandelt. Unter Einbeziehung zweier Atome des Riboserestes kommt es durch Ringschluss zur Bildung von Biopterin, welches über mehrere Zwischenstufen, die in der Abbildung nicht im einzelnen dargestellt sind, in 2-Amino-4-Hydroxy-6-hydroxymethyl-dihydropterin überführt wird.

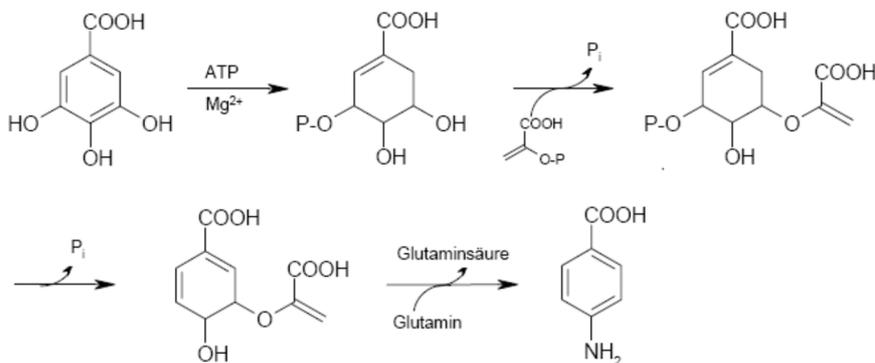
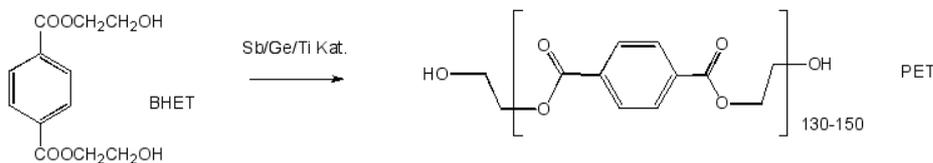


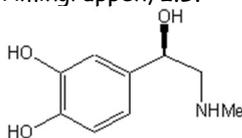
Abb. 4 Biosynthese der p-Aminobenzoesäure ausgehend von Shikimisäure (nach Reuter 1987)

Die Biosynthese der p-Aminobenzoensäure geht von Shikimisäure, die durch Reduktion der Gallussäure entsteht, aus. Aus dieser wird nach Veresterung einer Hydroxygruppe mit Phosphorsäure durch ATP in Gegenwart von Mg^{2+} und Veresterung einer weiteren Hydroxygruppe mit Phosphoenolbrenztraubensäure mit Hilfe von Glutamin p-Aminobenzoensäure gebildet. Als Nebenprodukte entstehen Glutaminsäure und Brenztraubensäure. Im letzten Abschnitt wird die Hydroxymethylgruppe des Pteridinrings durch ATP, katalysiert von Mg^{2+} , mit Pyrophosphat verestert und mit p-Aminobenzoensäure zu Dihydropteroinsäure und diese schliesslich mit Glutaminsäure zu Dihydrofolsäure gekoppelt. Dihydrofolsäure kann entweder zu Tetrahydrofolsäure reduziert oder zu Folsäure oxidiert werden

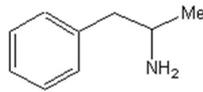
Die PET-Trinkflaschen bestehen aus Polyethylen-Terephthalat. Dieses Polymer wird in zwei Stufen hergestellt. Zuerst wird Ethylenglykol und Terephthalsäure (oder Dimethylterephthalat) zu bis-(2-Hydroxyethyl-terephthalat (BHET)) umgesetzt. Danach wird BHET mit ein Sb/Ge/Ti-Katalysator polymerisiert. Momentan wird jährlich ca. 9.5 mill Tonnen PET produziert.



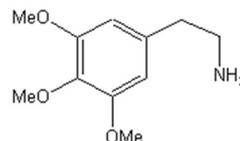
Stickstoff ist in einer grossen Anzahl physiologisch aktiver Verbindungen enthalten. Viele bekannte Naturstoffe enthalten Amingruppen, und viele andere synthetische medizinisch wirksame Substanzen enthalten auch N-Atome in Form von Amingruppen, z.B.



Adrenalin
(Neurotransmitter)



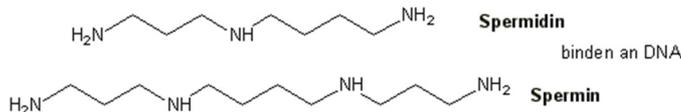
Amphetamin
(stimuliert Nervensystem)



Mesalin
(Halluzinogen)



Putrescin



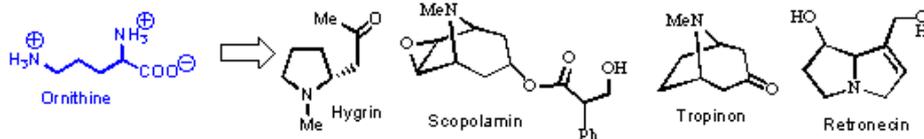
Spermidin

binden an DNA

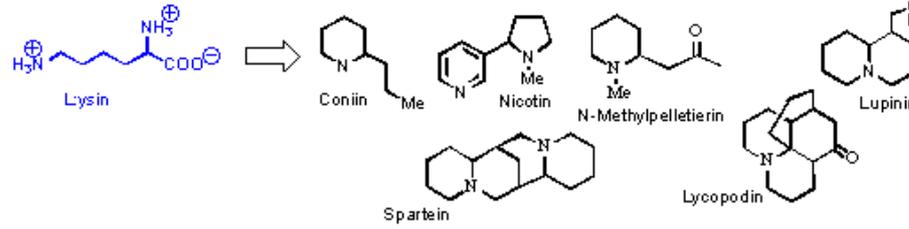
Spermin

Alkaloide sind natürliche stickstoffhaltige Verbindungen, die vor allem in Pflanzen vorkommen. Der Name leitet sich davon ab, dass alle Alkaloide charakteristische basische (alkali-ähnlich) Eigenschaften zeigen, die durch das freie Elektronenpaar am N-Atom zustandekommen. Viele Alkaloide sind von ausserordentlich starker pharmakologischer Wirkung und wichtige Arzneimittel:

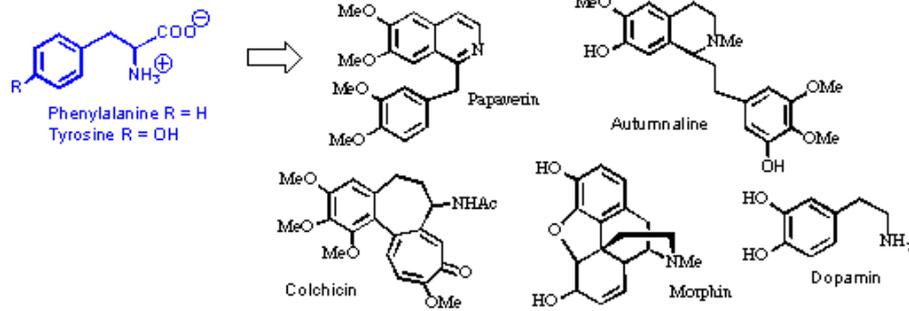
z.B. Pyrrolidin, Pyrrolizidin und Tropan-Alkaloide



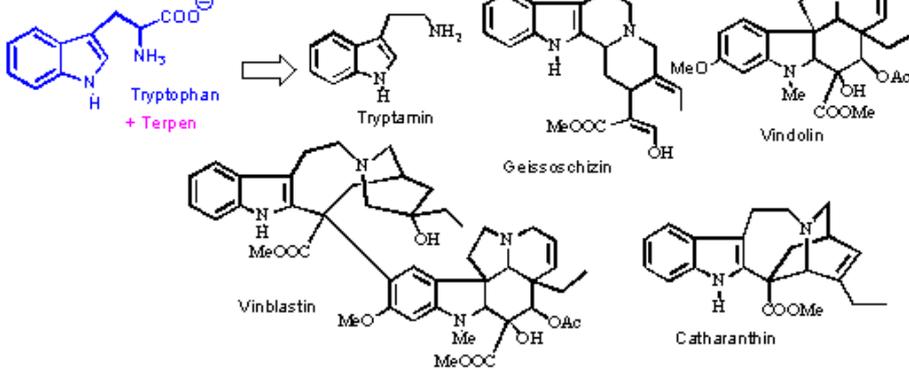
z.B. Piperidin, Pyridin und Chinolizidin-Alkaloide

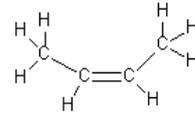
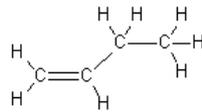
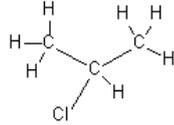
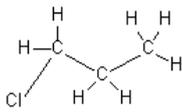


z.B. Isochinolin-Alkaloide



z.B. Indol-Alkaloide





Kurzschreibweise:



1-Chlorpropan



2-Chlorpropan



1-Buten (But-1-en)



2-Buten (But-2-en)