

Grundvorlesung Organische Chemie

(Modul che190)

von

Prof. Dr. S. Doye

Inhalt

1. Einleitung

Definition Organische Chemie, Wöhler Harnstoff-Synthese

2. Struktur und Bindung organischer Moleküle

Ionenbindung, Kovalente Bindung, Atom- und Molekülorbitale, σ - und π -Bindung, Hybridisierung (sp^3 , sp^2 , sp), Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung (Methan, Ethan, Ethen, Ethin), Elektronegativität, Induktiver Effekt (+I, -I), Resonanzformeln, Formalladung, Zeichnung von Molekülen, Funktionelle Gruppen und Stoffklassen

3. Alkane und Cycloalkane

Homologe Reihe der *n*-Alkane, Verzweigte Alkane, Konstitutionsisomere, IUPAC-Nomenklatur, Cycloalkane, Bi- und Polycyclische Alkane, Spiro-Verbindungen, Vorkommen, Erdöl-Aufbereitung, Benzin, Fischer-Tropsch-Verfahren, Physikalische Eigenschaften, Konformationen von Ethan und *n*-Butan, Newman-Projektion, Übergangszustand, Ringspannung (Baeyer, Pitzer), Konformationen von Cyclobutan, -pentan, -hexan und *cis/trans*-Decalin, Substituenten am Cyclohexan (axial/equatorial), Gleichgewichtsreaktion, ΔG° , Relative Konfiguration, Mittlere Ringe (transannulare Wechselwirkung), Homolytischer Bindungsbruch, Heterolytischer Bindungsbruch, Verbrennung von Alkanen, Octanzahl, Antiklopfmittel, Cracken, Radikalische Halogenierung, Stabilität von Radikalen, Hyperkonjugation, Resonanzstabilisierung, Bindungsstärken, Regioselektivität der Halogenierung, Hammond-Postulat, Sulfochlorierung, Radikalstarter, NBS-Bromierung, Autoxidation, Hydroperoxide

4. Stereochemie

Chiralität, Chiralitätszentrum, Enantiomere, Racemat, Helicale, Planare und Axiale Chiralität, Diastereomere, *Meso*-Verbindungen, CIP-Nomenklatur (*R/S*), Optische Aktivität, Spezifische Drehung, Contergan

5. Halogenalkane

Nomenklatur, Physikalische Eigenschaften, Nucleophile Substitution, S_N1 , S_N2 , S_N2' , Nucleophilie, Fluchtgruppen, Einfluss von Substratstruktur und Lösungsmittel (aprotisch/protisch polar), Stabilität von Carbenium-Ionen, Stereochemie (S_N1 , S_N2 , S_Ni), Organometall-Verbindungen (Grignard, Li, Zn, Cu), Reaktionen von Organometall-Verbindungen (Basizität und Nucleophilie), Wurtz-Reaktion, Radikalische Dehalogenierung von Halogenalkanen

6. Alkohole und Ether

Nomenklatur, Physikalische Eigenschaften, H-Brücken, Amphoteres Verhalten der Alkohole, Definition pK_a , ausgewählte pK_a -Werte, Herstellung Alkoholate, Synthese von Alkoholen und Ethern über S_N -Reaktionen, Williamson-Ether-Synthese, Industrielle Synthesen (MeOH, EtOH), S_N -Reaktionen an Alkoholen und Ethern (HI, HBr), Wagner-Meerwein-Umlagerung, Tosylate, Mesylate und Triflate als Fluchtgruppen, Reaktion mit $SOCl_2$ und PBr_3 , Ester-Bildung mit Carbonsäuren, Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Borsäure- und Phosphorsäureester (DNA), Oxidation von Alkoholen, Oxidationszahlen, Jones-Oxidation, H_2CrO_4 -Mechanismus, Pyridiniumchlorochromat (PCC), MnO_2 -Oxidation von Allylalkoholen

7. Organische Schwefelverbindungen

Thiole, Sulfide, Nomenklatur, Physikalische Eigenschaften, Geruch, Redox-Reaktionen, Disulfide, Sulfonsäuren, Sulfoxide, Sulfone, Synthese von Thiolen und Sulfiden (S_N), Nucleophilie der Sulfide, Nucleophile Substitution mit Sulfonium-Ionen, S-Adenosylmethionin

8. Amine

Primäre, sekundäre und tertiäre Amine, Nomenklatur, Physikalische Eigenschaften, Basizität, Nucleophilie, Alkylierung, Ammoniumsalze, Amin-Synthesen (S_N , Gabriel, Nitrile, Azide), Acidität, LDA, Nitrosierung, Nitrosamine, Diazonium-Ionen

9. Alkene und Alkine

Stereoisomerie, *cis/trans*, *E/Z*, Nomenklatur, Cyclische Alkene und Alkine, Physikalische Eigenschaften, Thermodynamische Stabilität, Eliminierungsreaktionen ($E1$, $E2$), Regio- und Stereoselektivität, Hofmann-Eliminierung, $E2$ am Cyclohexan-Ring, Eliminierung zu Alkinen, Thermische

Eliminierungen, Ester-Pyrolyse, Cope-Eliminierung, Xanthogenate, Katalytische Hydrierung von Alkenen und Alkinen (Lindlar-Katalysator, Na/NH₃), Elektrophile Addition von Halogenwasserstoffen, Radikalische HBr-Addition an Alkene, Thiol-En-Kupplung, Hydratisierung von Alkenen, Oxymercurierung, Hydroborierung, 9-BBN, Industrielle MTBE-Synthese, Halogenierung von Alkenen und Alkinen, Stereochemie, Halogenalkohole, Regio- und Stereoselektivität der HOX-Addition, Epoxidierung, MCPBA, Epoxid-Öffnung, Ethylenoxid, Kronenether, Dihydroxylierung (KMnO₄, OsO₄), Ozonolyse, Carben-Addition (CCl₂) an Alkene, Phasentransferkatalysator, Polymere, Polymerisation (kationisch, radikalisch, Ziegler-Natta), Iso-, Syndio- und Ataktisches Polypropylen, Acidität terminaler Alkine

10. Aldehyde und Ketone

Nomenklatur, Physikalische Eigenschaften, Additionen an die Carbonylgruppe, Hydrate (Oxidation Aldehyd → Carbonsäure), Halbacetale, Acetale, Thioacetale, Imine, Oxime, Hydrazone, Wolff-Kishner-Reduktion, Enamine, Bisulfit-Addukte, Addition von Organometall-Verbindungen an Carbonylverbindungen, Grignard-Reduktion, Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion/Oppenauer-Oxidation, Synthese aus Alkoholen, Reduktion zu Alkoholen mit LiAlH₄ und NaBH₄, Reduktive Aminierung, Acetale als Schutzgruppen, Baeyer-Villiger-Oxidation, Acidität in der α -Position von Carbonylgruppen, Enolate, LDA, Alkylierung von Enolaten, Enamine (Stork), Keto-Enol-Tautomerie, Halogenierung von Carbonylverbindungen, Haloform-Reaktion, Aldol-Reaktion und -Kondensation, Knoevenagel-Kondensation, Mannich-Reaktion, Nitro-Aldol-Reaktion, Cannizzaro-Reaktion, 1,4-Addition an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, (HSAB-Prinzip), Michael-Addition, Robinson-Anellierung, Anionische Polymerisation, Cyanhydrine, Benzoin-Kondensation, Wittig-Reaktion, McMurry-Reaktion, Schwefel-Ylide, Herstellung Aldehyde/Ketone durch Periodatspaltung, Hydratisierung von Alkinen, Pinacol-Umlagerung

11. Carbonsäuren und Derivate

Nomenklatur, Trivialnamen, Fettsäuren, Physikalische Eigenschaften, Acidität, Carboxylate, Phosphon- und Sulfonsäuren, Synthese von Carbonsäuren aus Alkoholen, Grignard-Reagenzien und Nitrilen, Nucleophile Substitution am Carbonylkohlenstoffatom, Reaktivität von Carbonsäurechloriden, -anhydriden, thioestern, -estern und -amiden, Esterbildung, -hydrolyse und -reduktion,

Reaktion von Estern mit Grignard-Reagenzien, Veresterung mit Diazomethan, Alkylierung von Carboxylaten, Umesterung, Vorkommen von Estern, Aromastoffe, Wachse, Fette, Verseifung, Seife, Herstellung Carbonsäurechloride (SOCl_2) und deren Reaktion mit Wasser, Alkoholen, Thiolen, Carbonsäuren und Aminen, Hilfsbasen bei der Amid-Synthese, Herstellung und Reaktivität von Ketenen, Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden (Rosenmund), Reaktionen von Carbonsäureanhydriden (Aspirin), Amidbildung, Bedeutung Amide, Amidbildung mit DCCI, Beckmann-Umlagerung, Hydrolyse von Amidien und Nitrilen, Ketone aus Nitrilen, Weinreb-Amide, Hofmann-Abbau von Amidien (Curtius, Schmidt), Arndt-Eistert-Kettenverlängerung, Alkylierung von Estern und Amidien, Kohlensäure-Derivate, Phosgen, Urethane/Carbamate, Harnstoff, Guanidin

12. Polyfunktionelle Carbonylverbindungen

Dicarbonsäuren, Malonsäure, Synthese, Decarboxylierung, Malonester-Synthesen, Anhydride, Polyamid (Nylon), Ketocarbonsäuren, Acetessigester, Claisen- und Dieckmann-Kondensation, Acetessigester-Synthesen, Brenztraubensäure, Synthese, Iminbildung, Hydroxysäuren, Synthese Mandelsäure, Milchsäure, Fischer-Projektion, *D/L*-Nomenklatur, H_2O -Abspaltung von β -Hydroxycarbonsäuren, Lactone, Lactide

13. Delokalisierte π -Systeme

Allylradikal, -kation, -anion, kumulierte und konjugierte Diene, Konformationen, Elektrophile Addition, Diels-Alder-Reaktion, Größere π -Systeme, Lichtabsorption, Carotinoide, Terpene

14. Aromaten und Heteroaromaten

Benzol, Bindungsverhältnisse, Nomenklatur, Reaktivität, Resonanzenergie, Hückel-Regel, Aromatizität und Antiaromatizität, Cyclobutadien, Cyclooctatetraen, Andere Aromaten (2π , 6π , 10π , 18π), Elektrophile aromatische Substitution, Halogenierung, Nitrierung, Sulfonierung, Friedel-Crafts-Alkylierung und -Acylierung, Clemmensen-Reduktion, Gattermann-Koch-Reaktion, Vilsmeier-Reaktion, Zweitsubstitution, *ortho*-, *meta*- und *para*-dirigierende Substituenten, Seitenketten-Halogenierung (SSS, KKK), Seitenkettenoxidation mit KMnO_4 , Spaltung von Benzylethern, Birch-Reduktion, Nucleophile aromatische Substitution, Additions-Eliminierungs-Mechanismus, Sanger-Reagenz, Eliminierungs-Additions-Mechanismus, Phenole, Acidität,

Kolbe-Reaktion, Reimer-Tiemann-Reaktion, Hock-Verfahren zur Synthese von Phenol, Hydrochinon/Chinon, Anilin, Basizität, Azo-Kupplung und Azo-Farbstoffe, Sandmeyer-Reaktionen

15. Aminosäuren, Peptide und Proteine

Strukturen von Aminosäuren, Physikalische Eigenschaften, Zwitterionen, Proteinogene Aminosäuren, Strecker-Synthese, Veresterung, Amidbildung, Ninhydrin-Farbreaktion, Struktur von Peptiden und Proteinen, Schreibweise, N- und C-Terminus, Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur, Synthese von Peptiden, Boc-Schutzgruppe

16. Kohlenhydrate

Photosynthese, Monosaccharide, Aldosen, Ketosen, Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Halbacetal-Form der Pentosen (Ribose) und Hexosen (Glucose, Fructose), Furanosen, Pyranosen, Anomeres Zentrum, Haworth-Formeln, α - und β -Anomere, Sesselkonformation der Pyranosen, Gleichgewicht zwischen α - und β -Anomeren (Glucose), Acetalbildung, Glycoside, Glycosidspaltung, Di- und Polysaccharide, Cellulose, Stärke, Cyclodextrine, Saccharose, *N*-Glycoside, Nucleoside, Nucleotide, RNA, DNA