



Hans Peter Latscha
Uli Kazmaier
Helmut Alfons Klein

LEHRBUCH

Organische Chemie

Chemie-Basiswissen II

6. Auflage



Springer Spektrum



LEHRBUCH

Hans Peter Latscha
Uli Kazmaier
Helmut Alfons Klein

Organische Chemie

Chemie-Basiswissen II

6. Auflage



Springer Spektrum

Springer-Lehrbuch

Hans Peter Latscha • Uli Kazmaier
Helmut Alfons Klein

Organische Chemie

Chemie-Basiswissen II

6. Auflage

 Springer Spektrum

Professor Dr. Hans Peter Latscha
früher Anorganisch-Chemisches
Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270
69120 Heidelberg

Dr. Helmut Alfons Klein
Bundesministerium für Arbeit und Soziales
U-Abt. Arbeitsschutz/Arbeitsmedizin
Rochusstraße 1
53123 Bonn

Professor Dr. Uli Kazmaier
FB 11 Organische Chemie
Universität des Saarlandes
Am Stadtwald
66123 Saarbrücken

ISSN 0937-7433

ISBN 978-3-642-36592-8

DOI 10.1007/978-3-540-77107-4

ISBN 978-3-540-77107-4 (eBook)

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1982, 1990, 1993, 1997, 2002, 2008, Softcover 2013

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist eine Marke von Springer DE. Springer DE ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media.
www.springer-spektrum.de

Vorwort zur sechsten Auflage

Die „Organische Chemie“ ist der zweite Band der Reihe „Chemie Basiswissen“.

Nach der grundlegenden Überarbeitung bei der letzten Auflage wurde in dieser Neuauflage vor allem auf das mechanistische Verständnis Wert gelegt. Durch Verwendung einer weiteren Farbe (blau) vor allem bei den Reaktionsmechanismen sollen diese noch anschaulicher und verständlicher werden. Damit sollte das Erlernen der Grundlagen der Organischen Chemie für die Zielgruppen

- Chemiker vor dem Vorexamen und im Bachelorstudium
- Nebenfachstudenten
- Studenten des Lehramts
- Studenten der Ingenieurwissenschaften

noch einfacher möglich sein.

Unser Dank gilt auch Herrn Dipl. chem. Dr. Martin Mutz für die Erstellung des Layouts.

Heidelberg, Saarbrücken im März 2008

H. P. LATSCHA
U. KAZMAIER

Vorwort zur fünften Auflage

Die „Organische Chemie“ ist der zweite Band der Reihe „Chemie Basiswissen“. Mit der Aufnahme von Herrn U. Kazmaier in das Autorenteam bot sich die Chance für eine grundlegende Überarbeitung der vierten Auflage aus dem Jahre 1997. So wurden jetzt verstärkt mechanistische Aspekte in den Vordergrund gestellt, ohne die ‚Stoffchemie‘ zu vernachlässigen. Zugute kommt dem Buch dabei auch der jahrelange Kontakt von Herrn Kazmaier mit den Zielgruppen in Seminaren und Übungen.

Im Text finden sich auch Querverweise auf die anderen beiden Bände „Anorganische Chemie“ – Basiswissen I und „Analytische Chemie“ – Basiswissen III.

Der Band „Organische Chemie“ wurde so gestaltet, dass er – nach unserer Meinung – das Basiswissen enthält für

- Chemiker vor dem Vorexamen
- Nebenfachstudenten
- Studenten des höheren Lehramts
- Studenten der Ingenieurwissenschaften

Bei der Abfassung des Manuskripts halfen uns viele Vorschläge und Anregungen von Lesern früherer Auflagen, wofür wir herzlich danken.

Heidelberg, im Januar 2002

H. P. LATSCHA
U. KAZMAIER
H. A. KLEIN

Vorwort zur ersten Auflage

Dieses Buch ist der zweite Band der Reihe „Chemie-Basiswissen“. Er enthält die Grundlagen der Organischen Chemie. Band I bringt eine Einführung in die Allgemeine und Anorganische Chemie. Die Bände können unabhängig voneinander benutzt werden. Sie basieren auf den Büchern „Chemie für Mediziner“ von Latscha/Klein (7. Auflage 1991) und „Chemie für Pharmazeuten und Biowissenschaftler“ von Latscha/Klein (4. Auflage 1996). Diese Bücher sind Begleittexte zu den vom Institut für medizinische und pharmazeutische Prüfungsfragen (IMPP) in Mainz herausgegebenen Gegenstandskatalogen.

Der Band „Organische Chemie“ wurde so gestaltet, dass er – nach unserer Meinung – das Basiswissen in Organischer Chemie enthält für

- Chemiker vor dem Vorexamen
- Biologen und andere Nebenfachstudenten
- Studenten des höheren Lehramtes
- Studenten der Ingenieurwissenschaften.

Umfangreiche Literaturzitate bieten die Möglichkeit, sich über den Rahmen des Basistextes hinaus zu informieren.

Bei der Abfassung des Manuskripts halfen uns viele Anregungen von Lesern unserer früher erschienenen Titel.

Zu Dank verpflichtet sind wir für konstruktive Kritik und sorgfältiges Lesen einzelner Kapitel mehreren Kollegen von den Universitäten Heidelberg und Kiel. Unser weiterer Dank gilt dem Springer-Verlag, Heidelberg, insbesondere Herrn Dr. F. L. Boschke, für sein verständnisvolles Entgegenkommen bei der Ausführung unserer Ideen und seine wertvollen Hinweise während der Abfassung des Manuskripts.

Heidelberg, im Januar 1982

H. P. LATSCHA
H. A. KLEIN

Lieber Leser,

dieses Buch soll die organische Chemie so präsentieren, wie es uns aufgrund unserer langjährigen Erfahrung in der Ausbildung von Studenten wünschenswert erscheint.

Teil I

Im Teil I werden die elementaren Stoffklassen besprochen. Es wird gezeigt, wie man sie durch Synthesen erhält. Von typischen Vertretern werden physikalische und chemische Eigenschaften genannt, und ihre charakteristischen Reaktionen werden an Beispielen vorgestellt.

Die Einteilung nach Verbindungsklassen und Reaktionstypen hat den Vorteil, dass die Kapitel unabhängig voneinander studiert werden können.

Teil II bis IV

Die Teile II und III enthalten hauptsächlich ausgewählte Stoffgruppen. Auch hier können die Kapitel je nach Bedarf und Interessenlage unabhängig voneinander gelesen werden. Für die Arbeit im Praktikum empfehlen wir die Kapitel über Reaktionsmechanismen aus Teil I und das Methodenregister in Teil IV.

Tipps zum Lernen

Das Springer-Lehrbuch „Organische Chemie“ ist ein Kurzlehrbuch, das relativ viel Information auf engem Raum enthält. Dem Vorteil des handlichen Vademecums steht die hohe Informationsdichte gegenüber.

Leser mit unzureichenden Vorkenntnissen sollten Teil I vollständig durcharbeiten. Die Kapitel in Teil II-IV können anschließend nach Bedarf und Interesse hinzugenommen werden.

Vorschläge

1. Überfliegen Sie zunächst den Inhalt eines Kapitels, bevor Sie sich in Einzelheiten vertiefen.

Lesen Sie aufmerksam den Text und beachten Sie auch die Abbildungen und Tabellen. Es ist nicht erforderlich, alle physikalischen Daten oder dergl. zu lernen. Versuchen Sie lieber, Ihre Stoffkenntnis allgemein zu erweitern.

2. Machen Sie sich Randbemerkungen (unter Benutzung des Sachregisters). Beachten Sie auch die Querverweise im Text.

Üben Sie sich in der Nomenklatur mit Hilfe von Kap. 2.2 und den im Text angegebenen Beispielen (Tabellen verwenden).

3. Üben Sie die Formulierung von Reaktionsmechanismen *schriftlich*. Geben Sie mit Pfeilen an, wohin Elektronen verschoben werden bzw. welche Zentren miteinander reagieren.
4. Wählen Sie auch kompliziertere Verbindungen für die Formulierung chemischer Reaktionen.
5. Benutzen Sie, wenn möglich, Molekülmodelle, um Ihr räumliches Vorstellungsvermögen zu fördern. Dies gilt besonders für das Kapitel Stereochemie.
6. Versuchen Sie nicht, möglichst viele Kapitel in einem Zug durchzulesen. Machen Sie öfter eine Pause und wiederholen Sie das Gelesene.
7. Arbeiten Sie aktiv mit, d. h. stellen Sie sich Fragen und versuchen Sie, diese zu beantworten. Benutzen Sie dabei das Sachregister.
8. Verschaffen Sie sich von Zeit zu Zeit einen Überblick über zusammenhängende Gebiete. Das Inhaltsverzeichnis kann dabei eine Hilfe sein.

Inhaltsverzeichnis

Teil I

Grundwissen der organischen Chemie. 1

1	Chemische Bindung in organischen Verbindungen.....	3
1.1	Einleitung	3
1.2	Grundlagen der chemischen Bindung.....	3
1.2.1	Wellenmechanisches Atommodell des Wasserstoff-Atoms; Atomorbitale.....	3
1.2.2	Mehrelektronen-Atome	6
1.3	Die Atombindung (kovalente oder homöopolare Bindung)	7
1.3.1	MO-Theorie der kovalenten Bindung.....	8
1.3.2	VB-Theorie der kovalenten Bindung.....	10
1.4	Bindungslängen und Bindungsenergien	14
2	Allgemeine Grundbegriffe.....	17
2.1	Systematik organischer Verbindungen	17
2.2	Nomenklatur	18
2.2.1	Stammsysteme	18
2.2.2	Substituierte Systeme	18
2.2.3	Gruppennomenklatur	19
2.3	Chemische Formelsprache.....	22
2.4	Isomerie	24
2.5	Grundbegriffe organisch-chemischer Reaktionen	27
2.5.1	Reaktionen zwischen ionischen Substanzen.....	27
2.5.2	Reaktionen von Substanzen mit kovalenter Bindung	27
2.5.3	Säuren und Basen, Elektrophile und Nucleophile	28
2.5.4	Substituenten-Effekte	30

2.5.5	Zwischenstufen: Carbokationen, Carbanionen, Radikale	33
2.5.6	Übergangszustände	34
2.5.7	Lösemittel-Einflüsse	35
2.5.8	Hammett-Beziehung	36

Kohlenwasserstoffe..... 37

3 Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane). 38

3.1	Offenkettige Alkane	38
	Nomenklatur und Struktur	39
3.1.1	Bau der Moleküle, Konformationen der Alkane...	41
3.1.2	Vorkommen, Gewinnung und Verwendung der Alkane	43
3.1.3	Herstellung von Alkanen	43
3.1.4	Eigenschaften gesättigter Kohlenwasserstoffe	44
3.2	Cyclische Alkane	45
3.2.1	Bau der Moleküle, Konformationen der Cycloalkane	45
3.2.2	Herstellung von Cycloalkanen	51

4 Die radikalische Substitutions-Reaktion (S_R)..... 52

4.1	Herstellung von Radikalen	52
4.2	Struktur und Stabilität	53
4.3	Ablauf von Radikalreaktionen	54
4.4	Selektivität bei radikalischen Substitutions-Reaktionen	55
4.5	Beispiele für Radikalreaktionen	56
4.5.1	Umsetzungen von Alkanen	56
4.5.2	Umsetzungen von Alkenen in Allylstellung	58

5 Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkene, Alkine)..... 61

5.1	Alkene	61
5.1.1	Nomenklatur und Struktur	61
5.1.2	Vorkommen und Herstellung von Alkenen	62
5.1.3	Verwendung von Alkenen	64
5.1.4	Diene und Polyene	65

5.1.5	Elektronenstrukturen von Alkenen nach der MO-Theorie	67
5.2	Alkine	69
5.3	Biologisch interessante Alkene und Alkine	72
6	Additionen an Alkene und Alkine	74
6.1	Elektrophile Additionen	74
6.1.1	Additionen symmetrischer Verbindungen	75
6.1.2	Additionen unsymmetrischer Verbindungen (<i>Markownikow</i> -Regel)	76
6.1.3	Stereospezifische <i>Syn</i> -Additionen	79
6.2	Cycloadditionen	81
6.2.1	[2+1]-Cycloadditionen	81
6.2.2	[2+2]-Cycloadditionen	82
6.2.3	[3+2]-Cycloadditionen	82
6.2.4	[4+2]-Cycloadditionen	83
6.3	Nucleophile Additionen	85
6.3.1	Nucleophile Additionen von Aminen	86
6.3.2	Nucleophile Epoxidierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen	86
6.3.3	<i>Michael</i> -Addition	86
6.4	Radikalische Additionen	86
6.5	Di-, Oligo- und Polymerisationen, Dominoreaktionen	87
7	Aromatische Kohlenwasserstoffe (Arene)	89
7.1	Chemische Bindung in aromatischen Systemen ...	89
7.2	Elektronenstrukturen cyclisch-konjugierter Systeme nach der MO-Theorie	91
7.3	Beispiele für aromatische Verbindungen; Nomenklatur	92
7.4	Vorkommen und Herstellung	94
7.5	Eigenschaften und Verwendung	96
7.6	Reaktionen aromatischer Verbindungen	98
7.6.1	Additionsreaktionen aromatischer Verbindungen	98
7.6.2	Reaktionen von Alkylbenzolen in der Seitenkette	101

8	Die aromatische Substitution (S_{Ar})	103
8.1	Die elektrophile aromatische Substitution ($S_{E,Ar}$)	103
8.1.1	Allgemeiner Reaktionsmechanismus	103
8.1.2	Mehrfachsubstitution	104
8.1.3	Substitutionen an kondensierten Aromaten	110
8.2	Beispiele für elektrophile Substitutionsreaktionen	111
8.2.1	Nitrierung	111
8.2.2	Sulfonierung	112
8.2.3	Halogenierung	114
8.2.4	Alkylierung nach <i>Friedel-Crafts</i>	114
8.2.5	Acylierung nach <i>Friedel-Crafts</i>	115
8.3	Die nucleophile aromatische Substitution ($S_{N,Ar}$)	117
8.3.1	Monomolekulare nucleophile Substitution am Aromaten ($S_{N1,Ar}$)	117
8.3.2	Bimolekulare nucleophile Substitution am Aromaten ($S_{N2,Ar}$)	117

Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen..... 121

9	Halogen-Verbindungen	122
9.1	Chemische Eigenschaften	122
9.2	Verwendung	123
9.3	Herstellungsmethoden	124
9.4	Biologisch interessante Halogen-Kohlenwasserstoffe	126

10 Die nucleophile Substitution (S_N) am gesättigten C-Atom..... 127

10.1	Der S_N1 -Mechanismus	127
10.1.1	Auswirkungen des Reaktionsmechanismus	128
10.2	Der S_N2 -Mechanismus	130
10.3	S_N -Reaktionen mit Retention	131
10.4	Das Verhältnis S_N1/S_N2 und die Möglichkeiten der Beeinflussung einer S_N -Reaktion	132
10.4.1	Konstitution des organischen Restes R	132
10.4.2	Die Art der Abgangsgruppe	133
10.4.3	Das angreifende Nucleophil	133
10.4.4	Lösemittleffekte	134
10.4.5	Ambidente Nucleophile	135

11	Die Eliminierungs-Reaktionen (E1, E2)	137
11.1	α - oder 1,1-Eliminierung	137
11.2	β - oder 1,2-Eliminierung	138
11.2.1	Eliminierung nach einem E1-Mechanismus	138
11.2.2	Eliminierung nach einem E1cB-Mechanismus.....	139
11.2.3	Eliminierung nach einem E2-Mechanismus	139
11.3	Das Verhältnis von Eliminierung zu Substitution	141
11.4	Isomerenbildung bei Eliminierungen.....	142
11.5	Beispiele für wichtige Eliminierungs-Reaktionen	144
11.5.1	<i>anti</i> -Eliminierungen.....	144
11.5.2	<i>syn</i> -Eliminierungen (thermische Eliminierungen)	144
12	Sauerstoff-Verbindungen	146
12.1	Alkohole (Alkanole)	146
12.1.1	Beispiele und Nomenklatur	146
12.1.2	Herstellung von Alkoholen.....	148
12.1.3	Reaktionen der Alkohole	151
12.2	Phenole	156
12.2.1	Beispiele und Nomenklatur	156
12.2.2	Herstellung von Phenolen.....	157
12.2.3	Eigenschaften von Phenolen.....	159
12.2.4	Reaktionen von Phenolen	160
12.2.5	Biologisch interessante Phenole	162
12.3	Ether	163
12.3.1	Herstellung	163
12.3.2	Eigenschaften der Ether	164
12.3.3	Reaktionen der Ether	165
13	Schwefel-Verbindungen	167
13.1	Thiole.....	167
13.1.1	Herstellung	168
13.1.2	Vorkommen	168
13.1.3	Reaktionen	169
13.2	Thioether (Sulfide)	170
13.2.1	Herstellung	170
13.2.2	Reaktionen.....	170
13.3	Sulfonsäuren.....	171