Organische Chemie

8., aktualisierte Auflage

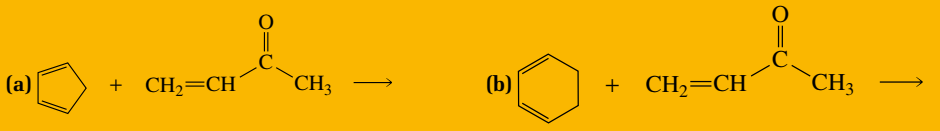
Paula Y. Bruice

Pearson

Zugangscode

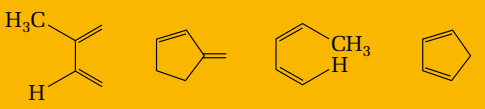
Falls Sie beim Kauf Ihres eBooks keinen Zugangscode erhalten haben, kontaktieren Sie uns bitte über die folgende Seite und halten Sie Ihre Rechnung/Bestellbestätigung bereit:
https://www.pearson.de/ebook-zugangscode

Ü 44 Was sind die Produkte der folgenden Reaktionen?



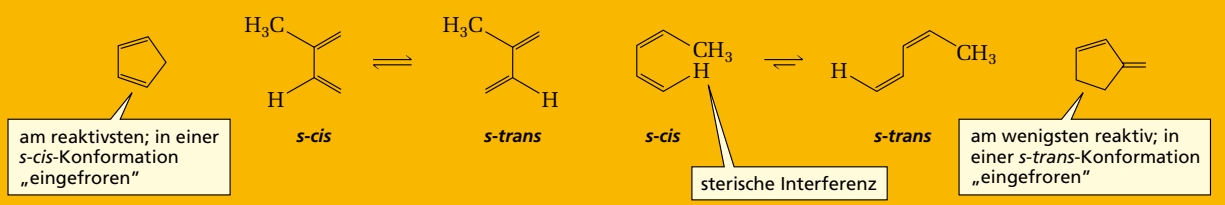
Ü 45 mit Lösung

Ordnen Sie die folgenden Diene in der Reihenfolge abnehmender Reaktivität in Diels-Alder-Reaktionen:

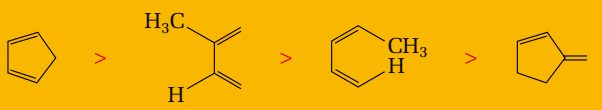


Lösung

Das reaktivste Dien ist dasjenige, dessen Doppelbindungen in einer *s-cis*-Konformation eingefroren sind, wohingegen das am wenigsten reaktive Dien die erforderliche *s-cis*-Konformation nicht einnehmen kann, weil es in einer *s-trans*-Konformation gefangen ist. 2-Methyl-1,3-Butadien und 1,3-Pentadien sind von intermediärer Reaktivität, weil sie sowohl in *s-cis*- wie auch in *s-trans*-Konformationen vorliegen können. 1,3-Pentadien ist weniger geneigt, in der für die Reaktion erforderlichen *s-cis*-Konformation vorzuliegen, weil eine sterische Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom und der Methylgruppe vorliegt. Folglich ist das 1,3-Pentadien weniger reaktiv als das 2-Methyl-1,3-Butadien.

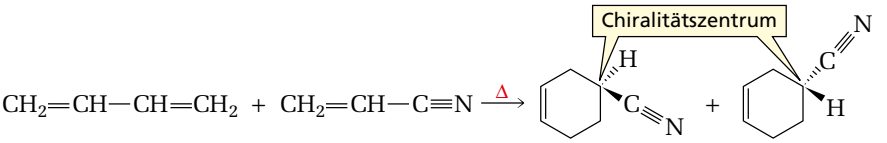


Die Reihenfolge der Reaktivität unserer vier Diene ist demnach wie folgt:



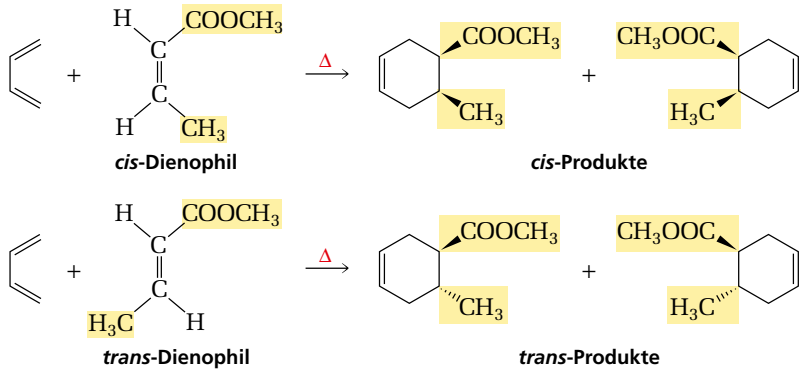
Der stereochemische Verlauf der Diels-Alder-Reaktion

Genau wie bei allen anderen Reaktionen, die wir bis jetzt gesehen haben, ist es so, dass eine Diels-Alder-Reaktion zu einem Produkt mit einem Chiralitätszentrum führt, bilden sich gleiche Mengen des *R*- und des *S*-Enantiomers. Das Reaktionsprodukt wird also ein racemisches Gemisch sein (Abschnitt 6.13).



Die Diels-Alder-Reaktion ist im Hinblick auf sowohl das Dien wie das Dienophil eine *syn*-Addition: Eine Seite des Diens lagert sich an eine Seite des Dienophils an. Daher gilt: Falls die Substituenten des *Dienophils cis*-ständig sind, bildet sich das *cis*-Produkt; falls die Substituenten des *Dienophils trans*-ständig sind, bildet sich das *trans*-Produkt. Da jede der folgenden *syn*-Additionen ein Produkt mit zwei neuen Chiralitätszentren bildet, führt jede Reaktion zu einem Paar

von Enantiomeren (Abschnitt 6.13). Der stereochemische Verlauf der Reaktion wird vertiefend in Abschnitt 28.4 behandelt.



Ü 46* Erklären Sie, warum die folgenden Reaktionsprodukte nicht optisch aktiv sind:

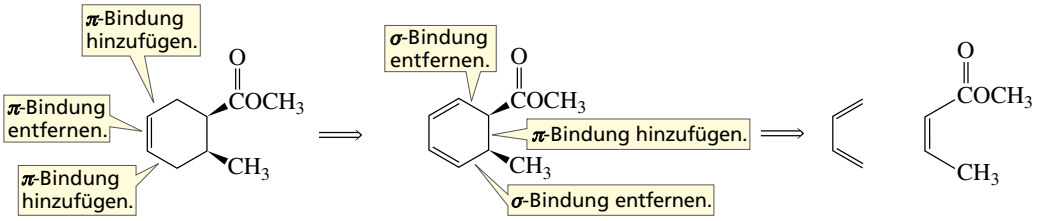
(a) Das Produkt aus der Reaktion von 1,3-Butadien mit *cis*-1,2-Dichlorethen.

(b) Das Produkt aus der Reaktion von 1,3-Butadien mit *trans*-1,2-Dichlorethen.

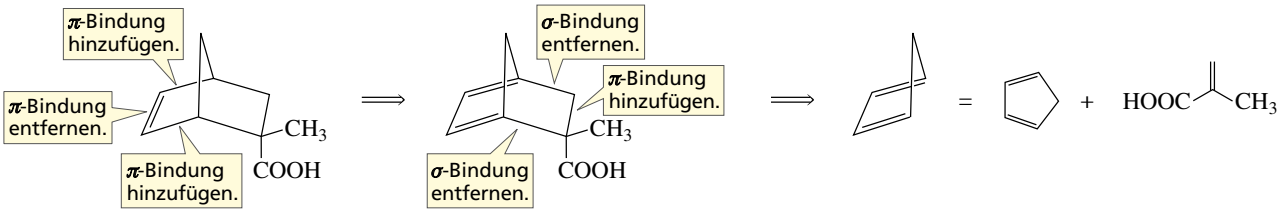
Retrosynthetische Analyse von Diels-Alder-Reaktionen 8.15

Um die Reaktanten für ein Diels-Alder-Produkt zu bestimmen, müssen Sie zunächst:

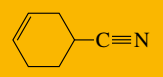
1. Die Doppelbindung im Produkt lokalisieren. Das Dien, das für die Synthese der Zielverbindung benutzt wurde, besaß Doppelbindungen auf jeder Seite der Doppelbindung im Produkt. Zeichnen Sie also diese Bindungen und entfernen Sie die erstgenannte Doppelbindung.
2. Die neuen σ-Bindungen sind nach der Reaktion auf der anderen Seite dieser Doppelbindungen. Entfernen Sie diese σ-Bindungen und platzieren Sie eine π-Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, die an den entfernten σ-Bindungen lagen. Dies führt zurück zu den Reaktanten, also dem Dienophil und dem Dien.

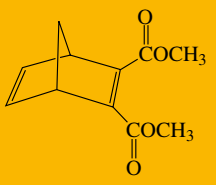


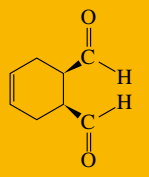
Lassen Sie uns nun diese beiden Regeln anwenden, um die Reaktanten für die Synthese einer verbrückten bizyklischen Verbindung zu bestimmen.



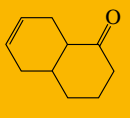
Ü 47* Welches Dien und welches Dienophil müssen genutzt werden, um die folgenden Verbindungen zu synthetisieren?

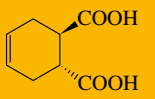
(a) 

(c) 

(e) 

(b)

(d) 

(f) 

Benzol ist eine aromatische Verbindung 8.16

Die beiden Grenzformeln von Benzol sind identisch, also müssen wir erwarten, dass Benzol eine relativ große Delokalisationsenergie zeigt (Abschnitt 8.6).

MERKE!

Aromatische Verbindungen sind außergewöhnlich stabil.

Die Daten für die Hydrierungswärme, die in ► Abbildung 8.16 gezeigt sind, weisen darauf hin, dass die Delokalisationsenergie sogar noch größer (36 kcal/mol), als für eine Verbindung mit zwei äquivalenten Grenzstrukturen erwartet, ist. Die meisten Verbindungen mit hohen Delokalisationsenergien, wie Benzol, sind **aromatische Verbindungen** (Abschnitt 8.17).

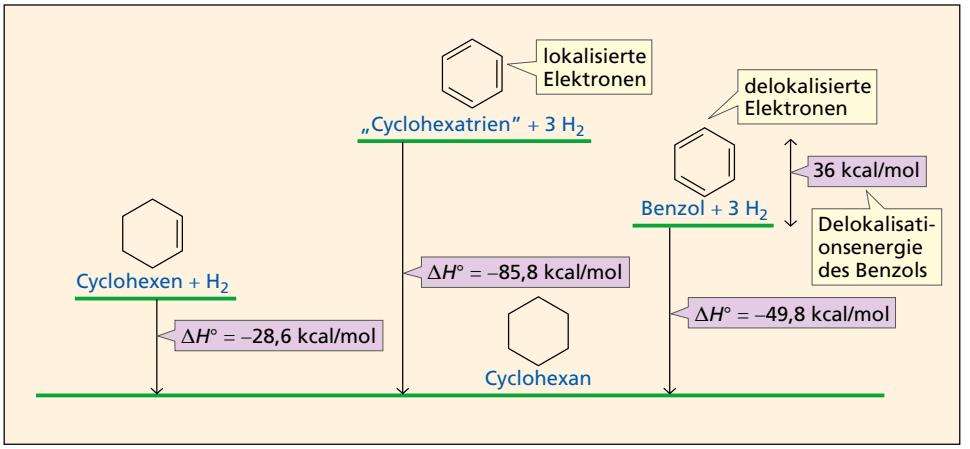


Abbildung 8.16: Cyclohexen, eine Verbindung mit einer lokalisierten Doppelbindung, hat eine experimentelle Hydrierungsenthapie ($\Delta H°$) von –28,6 kcal/mol bei der Reaktion mit H_2 und bildet Cyclohexan. Daher müsste $\Delta H°$ für die Hydrierung von Cyclohexatrien, eine hypothetische Verbindung mit drei lokalisieren Doppelbindungen, theoretisch dreimal so groß ($\Delta H° = 3 \times -28{,}6$ kcal/mol = –85,8 kcal/mol) sein wie für Cyclohexen. Benzol, das drei Doppelbindungen mit delokalisierten π-Elektronen aufweist, zeigt aber nur eine experimentelle $\Delta H° =$ –49,8 kcal/mol bei seiner Hydrierung zu Cyclohexan. Der Energieunterschied zwischen „Cyclohexatrien" und Benzol (36 kcal/mol) ist die Delokalisationsenergie des Benzols. Diese zusätzliche Stabilisierung erhält Benzol aufgrund seiner delokalisierten Elektronen.

Durch seine große Delokalisationsenergie ist Benzol eine extrem stabile Verbindung. Es geht daher keine elektrophilen Additionsreaktionen ein, die charakteristisch für Alkene sind (außer unter extremen Bedingungen). Beachten

Sie die Bedingungen, die Sabatier anwenden musste, um Benzol zu reduzieren (Abschnitt 8.1). Nun können Sie verstehen, warum die ungewöhnliche Stabilität von Benzol die Köpfe vieler Chemiker*innen im 19. Jahrhundert, die noch nichts von Elektronendelokalisation (Abschnitt 8.1) wussten, zum Rauchen brachte.

Die beiden Kriterien für Aromatizität 8.17

Wie können wir wissen, ob eine Verbindung aromatischen Charakter hat, wenn wir ihre Molekülstruktur betrachten? Anders herum gefragt: Welche molekularen Strukturmerkmale haben alle aromatischen Verbindungen gemeinsam?

Um als aromatische Verbindung eingestuft zu werden, muss eine chemische Verbindung die folgenden Kriterien erfüllen:

1 *Sie muss eine ununterbrochene zyklische Wolke aus π-Elektronen besitzen, die sich oberhalb und unterhalb der Molekülebene erstreckt.* Betrachten wir eingehender, was dies bedeutet:

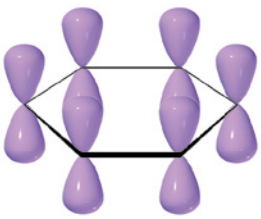
- Damit die π-Elektronenwolke zyklisch sein kann, *muss das gesamte Molekül zyklisch sein.*
- Damit die π-Elektronenwolke durchgehend sein kann, *muss jedes Atom ein p-Orbital beisteuern können.*
- Damit sich die π-Elektronenwolke ausbilden kann, muss jedes der teilnehmenden *p*-Orbitale mit den benachbarten *p*-Orbitalen zu beiden Seiten überlappen. Damit dies geschehen kann, *muss das Molekül planar sein.*

2 *Die π-Elektronenwolke muss eine ungerade Zahl von π-Elektronenpaaren enthalten.*

MERKE!

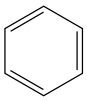
Damit eine chemische Verbindung aromatischen Charakter aufweisen kann, muss sie zyklisch und planar sein und eine durchgehende Wolke von π-Elektronen aufweisen. Die π-Elektronenwolke muss eine ungerade Zahl von π-Elektronenpaaren enthalten.

Benzol ist deshalb eine aromatische Verbindung, weil das Molekül eine zyklische Struktur aufweist und planar ist. Jedes Kohlenstoffatom des Molekülrings weist ein freies *p*-Orbital auf, und die π-Elektronenwolke enthält *drei* Paare π-Elektronen (► Abbildung 8.1).



***p*-Orbitale des Benzols**

π-Elektronenwolke des Benzols



Benzol besitzt drei Paare von π-Elektronen.

Der deutsche Physiker Erich Hückel war der Erste, der erkannte, dass für den aromatischen Zustand eine ungerade Zahl von π-Elektronenpaaren vonnöten ist. Im Jahr 1931 schrieb er diese Erkenntnis in Form einer nach ihm bekannten Regel, der **Hückel-Regel**, nieder. Diese Regel besagt, dass ein zyklisch-planares Molekül eine durchgehende Wolke aus **(4 *n* + 2)** π-Elektronen enthalten muss, um aromatischen Charakter zu besitzen. Dabei ist *n* eine beliebige natürliche Zahl, einschließlich der Null. Gemäß der Hückel-Regel muss eine aromatische Verbindung also 2 ($n = 0$), 6 ($n = 1$), 10 ($n = 2$), 14 ($n = 3$), 18 ($n = 4$) usw.

π-Elektronen enthalten. Da immer zwei Elektronen ein Elektronenpaar bilden, sagt die Hückel-Regel also, dass eine aromatische Verbindung 1, 3, 5, 7, 9, ... π-Elektronenpaare enthalten muss. Die Hückel-Regel ist eine mathematisch exakte Formulierung dafür, dass eine aromatische Verbindung eine *ungerade* Anzahl von π-Elektronenpaaren enthalten muss.

Ü 48* Welche der folgenden Verbindungen sind aromatisch?

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f) $CH_2{=}CHCH{=}CHCH{=}CH_2$

Ü 49*

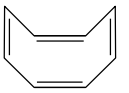
(a) Wie groß ist die in der Hückel-Regel auftretende Zahl n, wenn eine chemische Verbindung neun π-Elektronenpaare enthält?

(b) Ist eine solche Verbindung aromatisch?

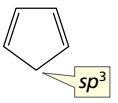
Anwendung der Aromatizitätskriterien 8.18

Das Cyclobutadien besitzt zwei π-Elektronenpaare und das Cyclooctatetraen vier. Anders als das Benzol sind diese Verbindungen nicht aromatisch, weil sie die Hückel-Regel nicht erfüllen. Sie besitzen eine gerade, keine ungerade Zahl von π-Elektronenpaaren. Es gibt noch einen weiteren Grund, warum das Cyclooctatetraen nicht aromatisch ist: Es ist kein planares, sondern ein „wannenförmiges" Molekül. Da Cyclobutadien und Cyclooctatetraen keine Aromaten sind, zeigen sie auch nicht die ungewöhnlich hohe Stabilität und Reaktionsträgheit, die für aromatische Verbindungen kennzeichnend ist.

Cyclobutadien

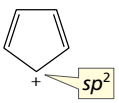

Cyclooctatetraen

Schauen wir uns nun noch weitere Verbindungen an und ermitteln wir, ob diese aromatischen Charakter haben.



Cyclopentadien
nicht aromatisch

Das Cyclopentadien ist nicht aromatisch, weil es über keine ununterbrochene Folge von unhybridisierten p-Orbitalen im Molekül verfügt. Eines seiner Ringkohlenstoffatome ist sp^3-hybridisiert, aber nur sp^2- und sp-hybridisierte C-Atome verfügen über nichthybridisierte p-Orbitale. Das Cyclopentadien erfüllt somit das erste Kriterium für Aromatizität nicht.



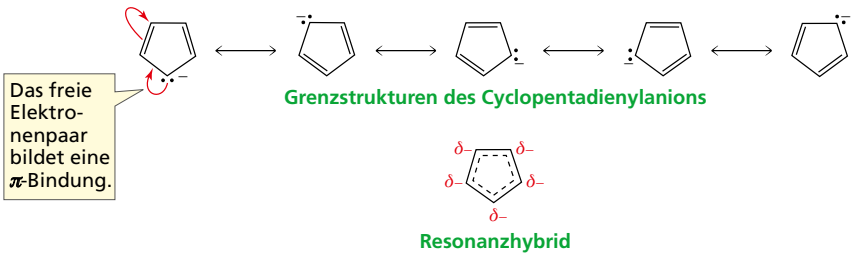
Cyclopentadienyl-
kation
nicht aromatisch

Das Cyclopentadienylkation ist ebenfalls nicht aromatisch, weil seine π-Elektronenwolke eine gerade Anzahl (zwei) von Elektronenpaaren aufweist, obwohl ein durchgehender Ring von p-orbitaltragenden Atomen im Molekül vorliegt.

Cyclopentadienyl-anion aromatisch

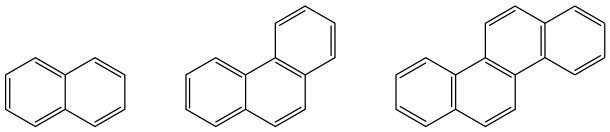
Das Cyclopentadienylanion hingegen ist aromatisch: Es besitzt eine durchgehende Folge von *p*-orbitaltragenden Atomen, und seine π-Elektronenwolke enthält drei (eine ungerade Zahl) von delokalisierten π-Elektronenpaaren.

Woher wissen wir, dass die freien Elektronenpaare in Cyclopentadienylanion π-Elektronen sind? Es gibt einen einfachen Weg dies herauszufinden: Wenn ein freies Elektronenpaar benutzt werden kann, um eine π-Bindungen im Ring einer Grenzstruktur zu bilden. Dann sind die freien Elektronenpaare π-Elektronen.



Der mesomere Zustand zeigt, dass alle Kohlenstoffatome im Cyclopentadienylanion äquivalent sind. Jedes Kohlenstoffatom trägt exakt ein Fünftel der negativen Ladung des Anions.

Die Kriterien, die für die Bestimmung der Aromatizität in monozyklischen Kohlenwasserstoffen genutzt werden, können ebenfalls dazu herangezoge werden, die Aromatizität von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen festzustellen. Naphthalin (fünf π-Elektronenpaare), Phenanthren (sieben π-Elektronenpaare) und Chrysen (neun π-Elektronenpaare) sind aromatisch.



Naphthalin Phenanthren Chrysen

Ü 50* Welche Verbindung(en) ist/sind in den nachfolgenden Reihen aromatisch? Erklären Sie Ihre Auswahl.

(a)

Cyclopropen Cyclopropen-kation Cyclopropen-anion

(b)

Cycloheptatrien Cycloheptatrien-kation Cycloheptatrien-anion

MERKE!

Achten Sie beim Zeichnen von Grenzstrukturen immer darauf, nur Elektronen zu verschieben und keine Atome.

CHEMIE IM ALLTAG

Wir bauen einen „Buckyball“:

http://www.chemie-im-alltag.de/articles/0079

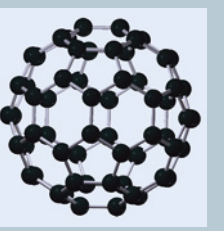
HINTERGRUND

Fullerene

Diamant und Graphit (Abschnitt 1.8) sind zwei uns vertraute Erscheinungsformen des Elementes Kohlenstoff. Eine neuartige dritte Modifikation des Kohlenstoffs wurde unverhofft im Jahr 1985 entdeckt, als Wissenschaftler*innen Experimente zur Entstehung langkettiger Moleküle im Weltraum durchführten. R. Smalley, R. Curl Jr. und H. Kroto wurde für die Entdeckung dieser neuartigen Erscheinungsform des Kohlenstoffs gemeinschaftlich der Nobelpreis im Fach Chemie des Jahres 1996 verliehen. Sie haben die von ihnen entdeckte Substanz Buckminsterfulleren genannt – ein Name, der wegen seiner Kompliziertheit bald zu Fulleren verkürzt wurde. Der Name leitet sich von dem Namen des Architekten R. Buckminster Fuller ab, der für seine geodätischen Kuppelbauten bekannt geworden war. Im Englischen spricht man verniedlichend oft auch von „Buckyballs", Buckybällen, weil die Molekülstruktur kugelförmig ist.

Geodätischer Kuppelbau.

Als Hohlkugel aus 60 Kohlenstoffatomen ist das C_{60}-Fulleren das Großmolekül mit dem höchsten bekannten Symmetriegrad. Wie Graphit enthält auch das Fulleren nur sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatome. Statt jedoch wie im Graphit zu Schichten angeordnet zu sein, sind die Atome des C_{60}-Fullerens zu einer fußballartigen Struktur miteinander verknüpft. Jedes Molekül besteht aus 32 ineinandergreifenden Ringen, 20 Hexagonen und 12 Pentagonen. Auf den ersten Blick scheint das Fulleren aufgrund seiner benzol-ähnlichen Struktur aromatisch zu sein. Die Krümmung der Molekülkugel verhindert jedoch, dass das erste Kriterium für Aromatizität erfüllt werden kann: Das Molekül ist nicht planar; daher sind Fullerene nicht aromatisch. Die Antwort auf diese interessante strukturchemische Frage ist tatsächlich jedoch komplizierter und würde hier den Rahmen sprengen; interessierten Lesern sei die folgende, weiterführende Abhandlung zu diesem Thema empfohlen: *M. Bühl and A. Hirsch: Spherical Aromaticity of Fullerenes; Chemical Reviews (2001), vol. 101: 1153–1183.*

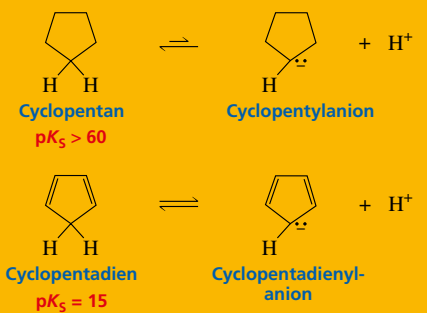


C_{60} Buckminsterfulleren.

Die Fullerene haben außerordentliche physikalische und chemische Eigenschaften. Da sie im Grunde leere Käfige sind, können sie so verändert werden, dass völlig neuartige, bis dato unbekannte Werkstoffe entstehen. Wenn beispielsweise ein Fulleren mit einem eingebrachten Kalium- oder Cäsiumatom in seinem Innenraum dotiert wird, wird es zu einem ausgezeichneten Supraleiter. Diese Verbindungen sind nunmehr in der Erprobung für eine Reihe von möglichen Anwendungen, einschließlich der Entwicklung neuer Polymermaterialien, neuer Katalysatoren und neuartiger Medikamentenverabreichungssysteme. Die Entdeckung der Fullerene, von denen es neben dem C_{60} noch eine Reihe anderer Vertreter gibt, ist ein treffendes Beispiel dafür, wie technologischer Fortschritt aus Grundlagenforschung erwachsen kann.

Ü 51 mit Lösung

Der pK_S-Wert von Cyclopentan liegt über 60, was für ein Wasserstoffatom an einen sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatom durchaus erwartet werden kann. Erklären Sie warum Cyclopentadien eine wesentlich stärkere Säure (pK_S-Wert = 15) ist, obwohl sein Proton ebenfalls an ein sp^3-hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist.



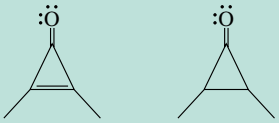
Lösung

Um diese Frage zu beantworten, müssen wir uns zunächst mit den Stabilitäten der Anionen, die beim Verlust der Protonen gebildet werden, beschäftigen. Beachten Sie, dass die einer Säure durch die Stabilität ihrer konjugierten Base bestimmt wird; je stabiler die Base, desto stärker ist die konjugierte Säure; Abschnitt 2.6). Alle Elektronen im Cyclopentylanion sind lokalisiert. Im Gegensatz dazu ist das Cyclopentadienylanion aromatisch. Durch die Aromatizität ist das Cyclopentadienylanion ein ungewöhnlich stabiles Carbanion, dies verursacht auch die ungewöhnliche Stärke der Säure (zumindest im Vergleich zu anderen Verbindungen mit Protonen an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen).

STRATEGIEN ZUR PROBLEMLÖSUNG

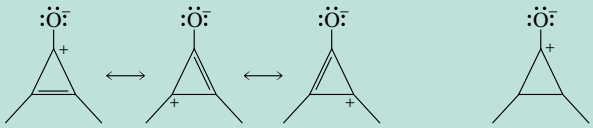
■ Analyse der Elektronenverteilung

Welche der folgenden Verbindungen hat das größere Dipolmoment?



A B

Das Dipolmoment dieser Verbindungen entsteht durch das ungleiche Verteilen die Elektronen auf Kohlenstoff und Sauerstoff. Das Dipolmoment nimmt zu, je ungleicher die Verteilung wird, also lautet die Frage eher: Welche Verbindung hat die größere negative Ladung am Sauerstoffatom? Um dies herauszufinden, müssen wir Strukturen mit einer negativen Ladung am Sauerstoffatom zeichnen und ihre relativen Stabilitäten bestimmen.



A B

Wir sehen, dass **A** drei Resonanzstrukturen besitzt, die alle aromatisch sind, während sich die negative Ladung am Sauerstoffatom befindet. **B** hat keine Grenzstrukturen. Daher besitzt **A** eine größere Konzentration von negativer Ladung am Sauerstoffatom und daher auch ein größeres Dipolmoment.

Ü 52*

(a) Sagen Sie die relativen pK_S-Werte von Cyclopentadien und Cycloheptatrien voraus.

(b) Sagen Sie die relativen pK_S-Werte von Cyclopropen und Cyclopropan voraus.

Ü 53* Was ist besser wasserlöslich: 3-Bromcyclopropen oder Bromcyclopropan?

Ü 54

(a) In welche Richtung wirkt das Dipolmoment in Fulven? Erklären Sie warum.

(b) In welche Richtung wirkt das Dipolmoment in Calicen? Erklären Sie warum.

Fulven Calicen

Eine molekülorbitaltheoretische Beschreibung des aromatischen und des antiaromatischen Zustandes 8.19

Die relativen Energien der π-Molekülorbitale eines planaren Moleküls mit einer ununterbrochenen π-Elektronenwolke können ermittelt werden – ohne dass man dazu irgendwelche Mathematik bemühen müsste – indem man zunächst die zyklische Verbindung so zeichnet, dass eine ihrer Ecken nach unten zeigt. Die relativen Energien der π-Molekülorbitale kann man sich als die relativen Niveaus der Ecken des Moleküls vorstellen (► Abbildung 8.17). Molekülorbitale

unterhalb der Molekülmitte sind bindende Molekülorbitale, solche überhalb der Mittellinie antibindende; die, die genau auf der Mittellinie liegen, sind nichtbindend. Beachten Sie, dass die Zahl der π-Molekülorbitale die gleiche ist wie die Zahl der Atome des Molekülringes, weil jedes Ringatom ein π-Orbital beisteuert.

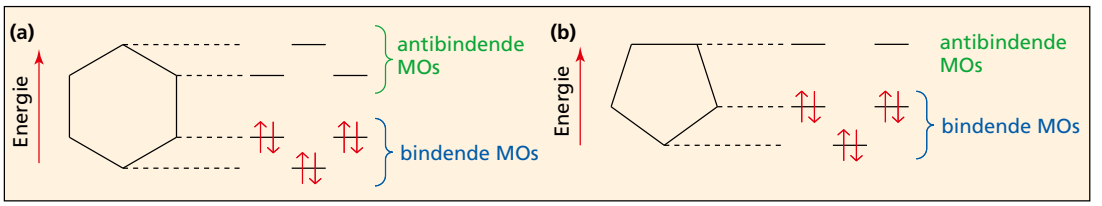


Abbildung 8.17: Die Verteilung der Elektronen auf die π-Molekülorbitale von (a) Benzol, (b) dem Cyclopentadienylanion.

MERKE!

Aromatische Verbindungen sind stabil, weil sie aufgefüllte bindende π-Molekülorbitale besitzen.

Molekülorbitale unterhalb der Molekülmitte sind bindende Molekülorbitale, solche überhalb der Mittellinie antibindende; die, die genau auf der Mittellinie liegen, sind nichtbindend.

Die sechs π-Elektronen des Benzols besetzen die drei bindenden π-Molekülorbitale, und die sechs π-Elektronen des Cyclopentadienylanions besetzen dessen drei bindende π-MOs. Beachten Sie, dass es immer eine ungerade Zahl bindender Molekülorbitale gibt, weil eines von ihnen dem unteren Scheitelpunkt des Moleküls entspricht und die anderen in energetisch entarteten Paaren auftreten. Folglich weisen aromatische Moleküle wie das Benzol und das Cyclopentadienylanion mit ihren ungeraden Zahlen von π-Elektronenpaaren vollständig besetzte bindende Molekülorbitale und unbesetzte nichtbindende und antibindende Orbitale auf. Dies ist, was den aromatischen Verbindungen ihre besondere Stabilität verleiht.

Antiaromatische Verbindungen

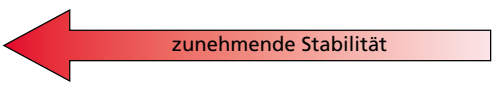
Eine Verbindung wird als **antiaromatisch** klassifiziert, wenn sie das erste Kriterium Im der Aromatizität erfüllt, aber nicht das zweite. Anders gesagt sind diese Verbindungen planar und zyklisch und besitzen ein ununterbrochenes System von π-Elektronen, sie besitzen allerdings eine gerade Anzahl von π-Elektronenpaaren. Da antiaromatische Verbindungen nicht in der Lage sind, ihre Molekülorbitale zu füllen, sind sie instabil und dadurch auch reaktiv. Daher ist eine aromatische Verbindung *stabiler* als eine zyklische Verbindung mit lokalisierten Elektronen, eine antiaromatische Verbindung hingegen ist *weniger stabil*.

MERKE!

Antiaromatische Verbindungen sind sehr instabil.

Relative Stabilität

aromatische Verbindung > zyklische Verbindung mit lokalisierten Elektronen > antiaromatische Verbindung

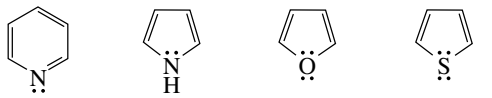


Ü 55 Zeichnen Sie nach den Angaben zur Erstellung eines π-Molekülorbitalenergieniveauschemas aus ▶ Abbildung 8.17 ein π-Molekülorbitalenergieniveauschema für das Cycloheptatrienylkation, das Cycloheptatrienylanion und das Cyclopropenylkation. Zeigen Sie für jede der Verbindungen die π-Elektronenverteilung auf. Welche der Verbindungen ist aromatischen Charakters?

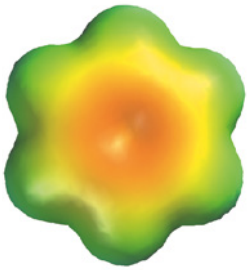
Aromatische Heterozyklen 8.20

Eine chemische Verbindung muss nicht unbedingt ein Kohlenwasserstoff sein, um aromatischen Charakter zu besitzen. Viele *heterozyklische Verbindungen* sind aromatisch. Eine **heterozyklische Verbindung** (ein Heterozyklus) ist eine zyklische chemische Verbindung, in der eines oder mehrere der Ringatome kein Kohlenstoffatom ist/sind. Das oder die Atome, die keine Kohlenstoffatome sind, heißen **Heteroatom(e)**. Der Begriff leitet sich vom griechischen Wort *heteros* ab, das „verschieden" bedeutet. Die am häufigsten vorkommenden Heteroatome sind N, O und S.

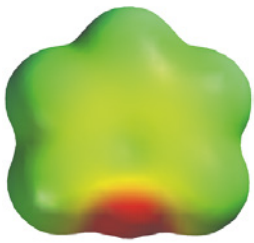
Heterozyklische Verbindungen



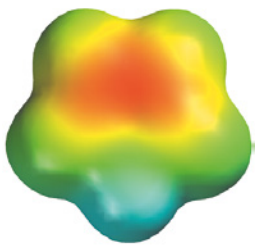
Pyridin Pyrrol Furan Thiophen



Benzol



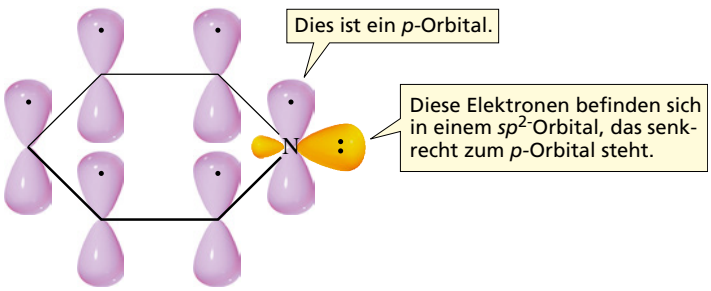
Pyridin



Pyrrol

Pyridin

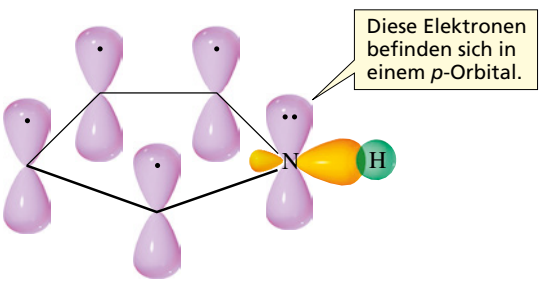
Das Pyridin ist aromatischer Heterozyklus. Jedes der sechs Ringatome im Pyridin ist sp^2-hybridisiert, was bedeutet, dass jedes über ein unhybridisiertes *p*-Orbital verfügt. Das Molekül enthält drei Paare π-Elektronen. Lassen Sie sich von dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom nicht verwirren; dabei handelt es sich nicht um π-Elektronen. Rufen Sie sich ins Gedächtnis, das freie Elektronenpaare nur dann π-Elektronen sind, wenn sie zur Bildung einer π-Bindung in einer Resonanzstruktur genutzt werden können. Da das Stickstoffatom sp^2-hybridisiert ist, besitzt es drei sp^2- und ein *p*-Orbital. Das *p*-Orbital wird zur Ausbildung einer π-Bindung herangezogen. Zwei der sp^2-Orbitale des Stickstoffs überlappen mit sp^2-Orbitalen der benachbarten Kohlenstoffatome; das dritte sp^2-Orbital des N-Atoms enthält das freie Elektronenpaar.



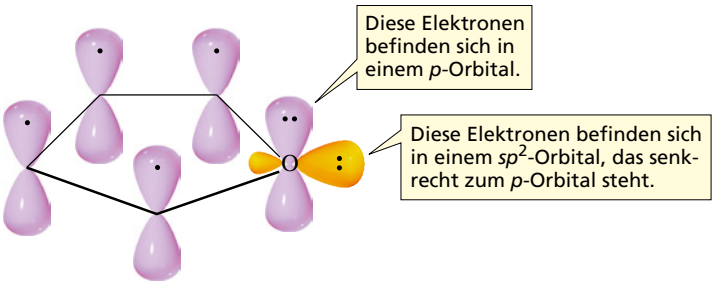
Orbitalstruktur des Pyridins

Pyrrol, Furan und Thiophen

Das Stickstoffatom im Pyrrol ist sp^2-hybridisiert. Daher besetzt es drei sp^2-Orbitale und ein *p*-Orbital. Es benutzt seine drei sp^2-Orbitale, um zwei Kohlenstoff- und ein Wasserstoffatom zu binden. Das freie Elektronenpaar befindet sich in einem *p*-Orbital, das mit den *p*-Orbitalen von benachbarten Kohlenstoffatomen überlappt. Pyrrol besitzt somit drei π-Elektronenpaare (sechs π-Elektronen; $4 \times 1 + 2$, der Hückel-Regel ist somit genüge getan) und ist ein Aromat.

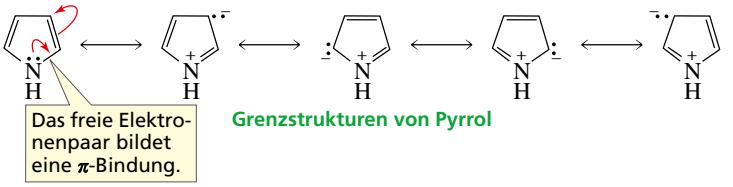


Orbitalstruktur des Pyrrols



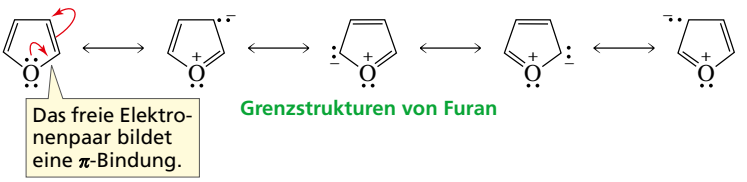
Orbitalstruktur des Furans

Die Grenzstrukturen zeigen, dass das freie Elektronenpaar von Pyrrol eine π-Bindung im Ring bilden kann, daher handelt es sich um π-Elektronen.



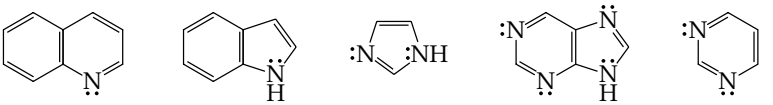
Grenzstrukturen von Pyrrol

In gleicher Weise sind das Furan und das Thiophen stabile aromatische Verbindungen. Sowohl das Sauerstoffatom des Furans wie das Schwefelatom des Thiophens sind sp^2-hybridisiert und besitzen je ein freies Elektronenpaar in einem sp^2-Orbital. Das zweite freie Elektronenpaar befindet sich in einem *p*-Orbital, das mit *p*-Orbitalen der benachbarten C-Atome überlappt, wobei wieder eine π-Bindung ausgebildet wird. Es handelt sich also um π-Elektronen.



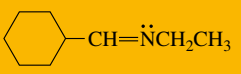
Grenzstrukturen von Furan

Chinolin, Indol, Imidazol, Purin und Pyrimidin sind weitere Beispiele für heterozyklische Aromaten (Heteroaromaten). Die heterozyklischen Verbindungen, die wir in diesem Abschnitt vorgestellt haben, werden uns noch einmal vertieft in Kapitel 20 beschäftigen.



Chinolin | Indol | Imidazol | Purin | Pyrimidin

Ü 56* In welchen Orbitalen befinden sich die freien Elektronenpaare in den folgenden Verbindungen?

(a) $CH_3CH_2\ddot{N}H_2$ **(b)**  **(c)** $CH_3CH_2C{\equiv}N:$

Ü 57* Welcher Orbitaltyp enthält die als freie Elektronenpaare dargestellten Elektronen in den Strukturen des Chinolins, des Indols, des Imidazols, des Purins und des Pyrimidins?

Copyright

Daten, Texte, Design und Grafiken dieses eBooks, sowie die eventuell angebotenen eBook-Zusatzdaten sind urheberrechtlich geschützt. Dieses eBook stellen wir lediglich als **persönliche Einzelplatz-Lizenz** zur Verfügung!

Jede andere Verwendung dieses eBooks oder zugehöriger Materialien und Informationen, einschließlich

- der Reproduktion,
- der Weitergabe,
- des Weitervertriebs,
- der Platzierung im Internet, in Intranets, in Extranets,
- der Veränderung,
- des Weiterverkaufs und
- der Veröffentlichung

bedarf der **schriftlichen Genehmigung** des Verlags. Insbesondere ist die Entfernung oder Änderung des vom Verlag vergebenen Passwort- und DRM-Schutzes ausdrücklich untersagt!
Bei Fragen zu diesem Thema wenden Sie sich bitte an: **info@pearson.de**

Zusatzdaten
Möglicherweise liegt dem gedruckten Buch eine CD-ROM mit Zusatzdaten oder ein Zugangscode zu einer eLearning Plattform bei. Die Zurverfügungstellung dieser Daten auf unseren Websites ist eine freiwillige Leistung des Verlags. **Der Rechtsweg ist ausgeschlossen**. Zugangscodes können Sie darüberhinaus auf unserer Website käuflich erwerben.

Hinweis
Dieses und viele weitere eBooks können Sie rund um die Uhr und legal auf unserer Website herunterladen:

https://www.pearson-studium.de

Pearson