

CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen

2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

3. ISOMERIE ORGANISCHER VERBINDUNGEN

- 3.1 Konstitution, Konfiguration, Konformation
- 3.2 Stereoisomerie
 - 3.2.1 Diastereomere
 - 3.2.2 Enantiomere

4. BIOCHEMISCH WICHTIGE STOFFKLASSEN

- 4.1 Aminosäuren und Peptide
 - 4.1.1 Aminosäuren
 - 4.1.2 Peptide
- 4.2 Kohlenhydrate (Saccharide)
 - 4.2.1 Monosaccharide
 - 4.2.2 Disaccharide
 - 4.2.3 Oligo- und Polysaccharide
- 4.3 Nucleotide und Derivate, Nucleinsäuren
 - 4.3.1 Nucleotide
 - 4.3.2 Nucleotidderivate
 - 4.3.3 Nucleinsäuren

4.4 Lipide

- 4.4.1 Speicherlipide
- 4.4.2 Membranlipide
- 4.4.3 Lipide mit speziellen biologischen Aktivitäten
- 4.4.4 Eigenschaften

5. BIOMATERIALIEN

- 5.1 Metalle
- 5.2 Keramische Materialien
- 5.3 Polymere (soft matter)
- 5.4 Anwendungen

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom

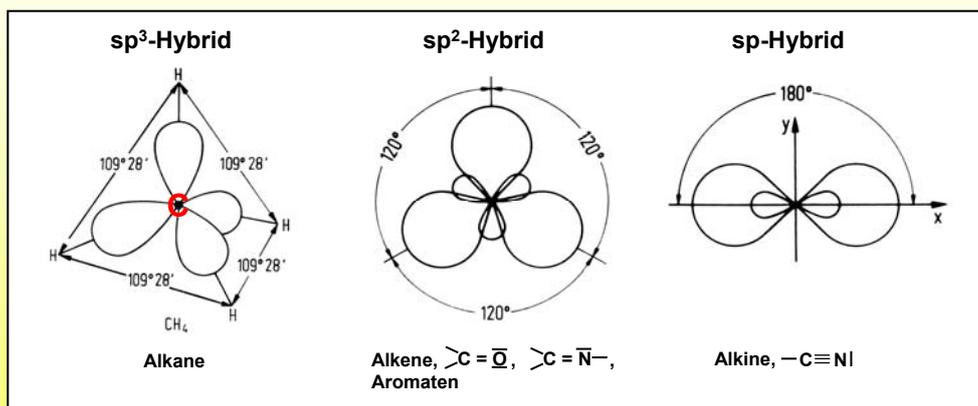
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen

2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Bindungsverhältnisse beim C-Atom



nach Wachter/Hausen *Chemie für Mediziner* (6. Aufl.), S.58-60

CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom

1.2 Reaktionstypen

1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe

1.3.1 Alkane (Paraffine)

1.3.2 Alkene (Olefine)

1.3.3 Alkine

1.4 Alicyclische Verbindungen

1.4.1 Cycloalkane

1.4.2 Cycloalkene

1.4.3 Kondensierte Ringsysteme

1.5 Aromaten

1.5.1 Benzol und Derivate

1.5.2 Kondensierte Ringsysteme

1.6 Heterocyclen

2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

2.1 Alkohole

2.2 Phenole, Chinone

2.3 Ether

2.4 Amine

2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile

2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren

2.7 Aldehyde und Ketone

2.8 Carbonsäuren

2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate

2.9.1 Carbonsäure-anhydride

2.9.2 Carbonsäure-ester

2.9.3 Carbonsäure-thioester

2.9.4 Carbonsäure-amide

2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren

2.11 Derivate Anorganischer Säuren

2.11.1 Kohlensäure

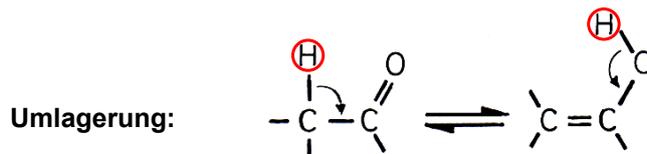
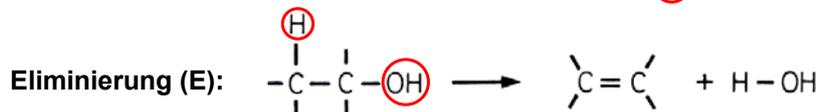
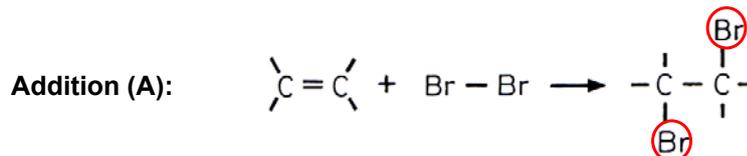
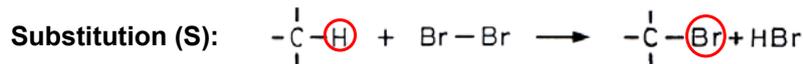
2.11.2 Phosphorsäure

2.11.3 Schwefelsäure

2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Reaktionstypen in der organischen Chemie



1. Grundstrukturen
1.2 Reaktionstypen

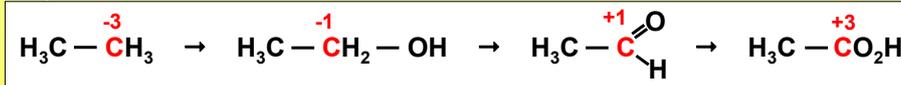
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Redoxreaktionen: Oxidationszahlen von C-Atomen

Oxidationszahl des C-Atoms	Struktur (R = Alkyl- oder Arylrest)			
-4	CH ₄			
-3	RCH ₃	H ₃ C-CH ₃		
-2	R ₂ CH ₂	RH ₂ C-CH ₂ R	H ₂ C=CH ₂	CH ₃ Cl
-1	R ₃ CH	R ₂ HC-CHR ₂	RHC=CHR	HC≡CH
	RCH ₂ OH	H ₃ C-CH ₂ OH		
null	R ₄ C	R ₃ C-CR ₃	R ₂ C=CR ₂	RC≡CR
	R ₂ CHOH	H ₂ C=O	CH ₂ Cl ₂	
+1	R ₃ C-OH	R-CH=O		
+2	R ₂ C=O			
+3	R-COOH			
+4	CO ₂			

Krieg: Chemie für Mediziner (5. Auflage) S. 172

Beispiel:



1. Grundstrukturen
1.2 Reaktionstypen

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Reaktionsmechanismen

Einteilung nach angreifenden Agenzien:

- **Nukleophil**_(N): e-Paardonatoren (**Lewis-Base**), e-Überschuß (freies e-Paar):
z.B. HO[⊖], X[⊖], H₂O, R-OH, R₃N, R₂S, R-S-H, H[⊖], C[⊖]
- **Elektrophil**_(E): e-Paarakzeptoren (**Lewis-Säure**), e-Lücke:
z.B. H[⊕], -NH₃[⊕], Br[⊕], I[⊕], AlCl₃, Ag[⊕], Hg²⁺, Mg²⁺, C[⊕], $\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{N}=\overset{\ominus}{\text{O}}$, $\overset{\ominus}{\text{O}}=\text{C}=\overset{\ominus}{\text{O}}$, >C=O
- **Radikal**_(R): ungepaarte Elektronen: z.B. Cl[⊖], RO[⊖], $\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ (O₂), $\overset{\ominus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{O}}$ (NO)

Beispiel:

S_N2 → Nukleophile Substitution mit Molekularität 2
(Reaktionsordnung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts)

1. Grundstrukturen
1.2 Reaktionstypen

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom

1.2 Reaktionstypen

1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe

1.3.1 Alkane (Paraffine)

1.3.2 Alkene (Olefine)

1.3.3 Alkine

1.4 Alicyclische Verbindungen

1.4.1 Cycloalkane

1.4.2 Cycloalkene

1.4.3 Kondensierte Ringsysteme

1.5 Aromaten

1.5.1 Benzol und Derivate

1.5.2 Kondensierte Ringsysteme

1.6 Heterocyclen

2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

2.1 Alkohole

2.2 Phenole, Chinone

2.3 Ether

2.4 Amine

2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile

2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren

2.7 Aldehyde und Ketone

2.8 Carbonsäuren

2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate

2.9.1 Carbonsäure-anhydride

2.9.2 Carbonsäure-ester

2.9.3 Carbonsäure-thioester

2.9.4 Carbonsäure-amide

2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren

2.11 Derivate Anorganischer Säuren

2.11.1 Kohlensäure

2.11.2 Phosphorsäure

2.11.3 Schwefelsäure

2.11.4 Salpetersäure

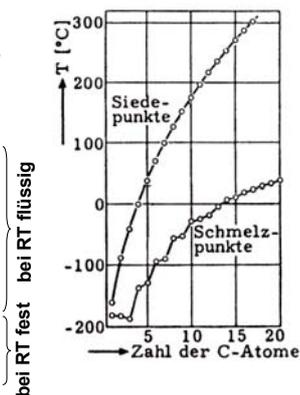
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Alkane (Paraffine): C_nH_{2n+2}

Endung -an; Reste (R): Endung -yl

Summenformel	Gekürzte Strukturformel	Name	Eigenschaften		Alkyl C_nH_{2n+1}
			Smp.	Sdp.	
CH_4	CH_4	Methan	-184	-164	Methyl
C_2H_6	CH_3-CH_3	Ethan	-171,4	-93	Ethyl
C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	Propan	-190	-45	Propyl
C_4H_{10}	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	Butan	-135	-0,5	Butyl
C_5H_{12}	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	Pentan	-130	+36	Pentyl (Amyl)
C_6H_{14}	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	Hexan	-93,5	+68,7	Hexyl
C_7H_{16}	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	Heptan	-90	+98,4	Heptyl
C_8H_{18}	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	Octan	-57	+126	Octyl
C_9H_{20}	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	Nonan	-53,9	+150,6	Nonyl
$C_{10}H_{22}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	Decan	-32	+173	Decyl
⋮					
$C_{17}H_{36}$	$CH_3-(CH_2)_{15}-CH_3$	Heptadecan	+22,5	+303	Heptadecyl
⋮					
$C_{20}H_{42}$	$CH_3-(CH_2)_{18}-CH_3$	Eicosan	+37	—	Eicosyl



Alkane sind **apolare/hydrophobe/lipophile Moleküle** (lösen sich in anderen apolaren Lösungsmitteln, aber nicht in Wasser); Sdp. und Smp. nehmen innerhalb der homologen Reihe zu (Grund: von der Waals-Kräfte)

Latscha/Klein: *Chemie für Mediziner* (7. Auflage) S. 237

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.1 Alkane

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

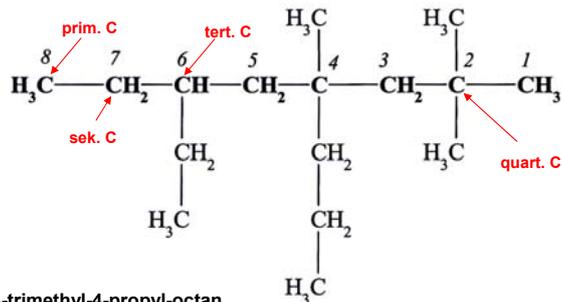


Nomenklatur der Alkane

offizielle Richtlinien der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

1. längste Kette ermitteln
2. Numerierung: erste Verzweigungsstelle mit möglichst kleiner Nummer
3. Substituenten in alphabetischer Reihenfolge angeben!

Beispiel:



6-Ethyl-2,2,4-trimethyl-4-propyl-octan

Wachter/Hausen: *Chemie für Mediziner* (7. Auflage), S. 265

"primäres C-Atom" etc.: gibt Zahl der benachbarten C-Atome an

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.1 Alkane

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

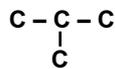


Konstitutions- und Konformationsisomere

Konstitutionsisomere (Strukturisomere): gleiche Summen-, verschiedene Strukturformel



n-Butan (normal) unverzweigt



i-Butan (iso: sek. C)
(2-Methyl-propan)

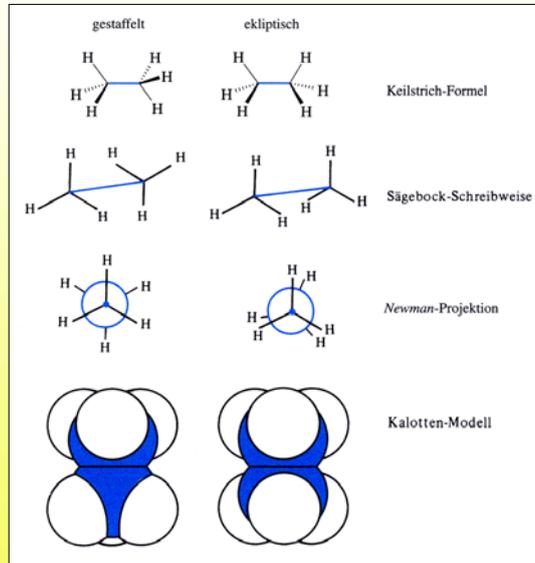
Konformationsisomere (Konformere): Rotationen um C-C-Bindungen berücksichtigt
Unterschied im Energiegehalt durch sterische Effekte
ekliptisch bzw. gestaffelt: $\Delta = 12 \text{ kJ/mol}$
→ bei RT nicht trennbar!

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.1 Alkane

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Konformationsisomere (Konformere)

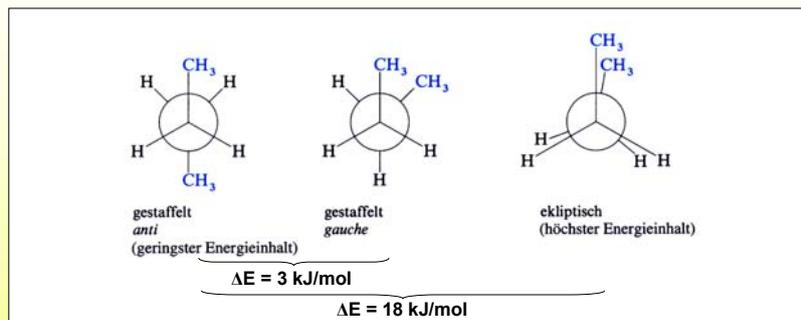


Zeeck et al.: *Chemie für Mediziner* (5. Auflage) S. 164

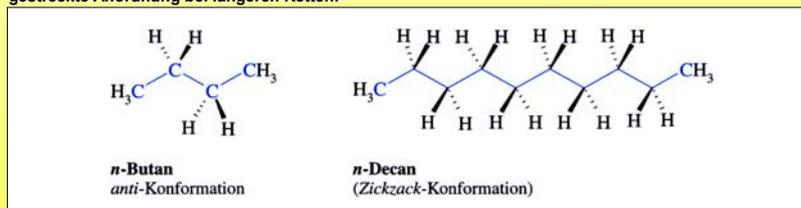
1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.1 Alkane

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Konformere: gestaffelt/ekliptisch



gestreckte Anordnung bei längeren Ketten:



Zeeck et al.: *Chemie für Mediziner* (5. Auflage) S. 165

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.1 Alkane

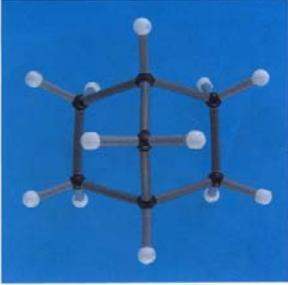
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie


ORBIT™
Molekülbaukasten Chemie
Basis-Set mit 160 Teilen und farbigem Booklet

Mehr als **60 Atomzentren** (C, H, O, N, P, S, Cl) und über **90 Verbindungen** erlauben den Bau verschiedenster Moleküle im Maßstab 300 Millionen zu 1.

Ein farbiges Booklet mit Tipps zum Zusammenbau und vielen Beispielen ist enthalten.

ISBN 978-3-527-32661-7

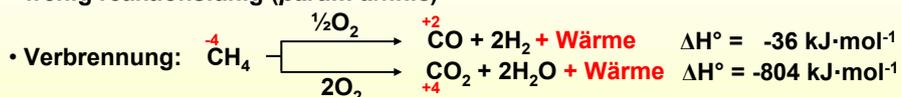




 ORBIT™ molecular building system designed and manufactured by Cochranes of Oxford Ltd., UK. Lizenzausgabe für Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Buchhandlung
 Hennies und Zinkeisen
 Halberstädter Str. 112
 Tel.: (0391) 62 25 702

Chemische Eigenschaften der Alkane (1)

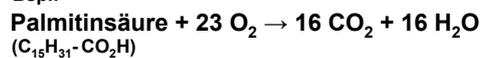
- wenig reaktionsfähig (*parum affinis*)



medizinisch wichtig

Verbrennung von Fetten (Fettsäureabbau durch β -Oxidation)

Bsp.:



$\Delta G^\circ = -9790 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ **stark exergone Reaktion!**

Energie wird in gekoppelter Reaktion genutzt, um 129 Mole ATP zu erzeugen (P_i + ADP → ATP: $\Delta G^\circ = +30,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; endergone Reaktion):

$$\text{Wirkungsgrad} = \frac{129 \times 30,5}{9790} \times 100 = 40,2\%$$

Chemische Eigenschaften der Alkane (2)

- Halogenierung: → Lösungsmittel

med. wichtig Narkotika (C_2H_5Cl , $F_3C-\overset{\text{Br}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}$ /Halothan, $CHCl_3$)



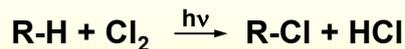
- Autooxidation (z.B. von Fetten): $R-H + \ominus\bar{O}-\bar{O}\ominus \rightarrow R-O-O-H \rightarrow RO\ominus + \ominusOH$
Hydroperoxid

- Sulfochlorierung: $R-H + SO_2Cl_2 \xrightarrow[H_2O]{h\nu} R-SO_3H + HCl$
Sulfurylchlorid Sulfonsäure: Salze dienen als Detergenzien

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.1 Alkane

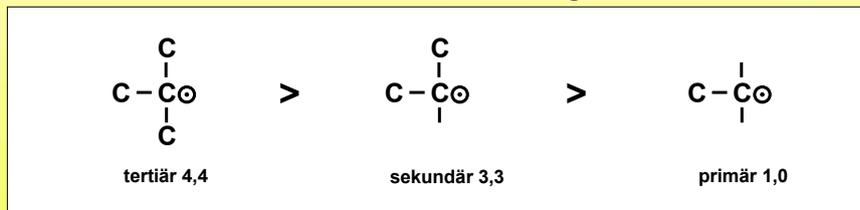
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Radikalische Substitution



Kettenstart:	$Cl_2 \rightarrow 2 Cl^\ominus$ (homolytische Spaltung durch Photoreaktion/ $< 4000 \text{ \AA}$)
Kettenfortpflanzung:	$R-H + Cl^\ominus \rightarrow R^\ominus + HCl$ $R^\ominus + Cl_2 \rightarrow R-Cl + Cl^\ominus$
Kettenabbruch:	Rekombination von zwei Radikalen

Stabilität der Radikale: beeinflusst die Bildung der Produkte



1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.1 Alkane

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Oxidativer Stress durch Radikale

Viele biologisch aktive reaktive Sauerstoffspezies (ROS) sind Radikale:

$\text{O}=\text{O} \cdot$	Sauerstoff (O_2)	u.a. Reaktion mit Semichinon-Radikalen zu $\text{O}_2^{\cdot-}$
$\text{O}_2^{\cdot-}$	Superoxid-Radikal	bei vielen Autooxidationsreaktionen (z.B. Bildung in Granulozyten durch NADPH-Oxidase: bakterizid)
HO_2^{\cdot}	Perhydroxyl-Radikal	Protonierte Form von $\text{O}_2^{\cdot-}$
HO^{\cdot}	Hydroxyl-Radikal	z.B. bei Radiolyse bei Wasser
RO^{\cdot}	R-Oxyl-Radikal	z.B. als Alkoxyradikal bei Lipidoxidation gebildet
ROO^{\cdot}	R-Dioxyl-Radikal	z.B. als Alkyldioxyradikal bei Lipidoxidation gebildet

Radikale schädigen u.a. DNA, Proteine (Met, His, Trp, Cys), Membranlipide und Hyaluronsäure.

Schutz vor oxidativen Schäden u.a. durch **Antioxidantien** (z.T. Radikalfänger):

- z.B.: α -Tocopherol (Vit. E)
- β -Carotin (Provit. A)
- Ascorbat (Vit. C)
- Glutathion (Glu-Cys-Gly)
- Harnsäure

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.1 Alkane

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen

2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

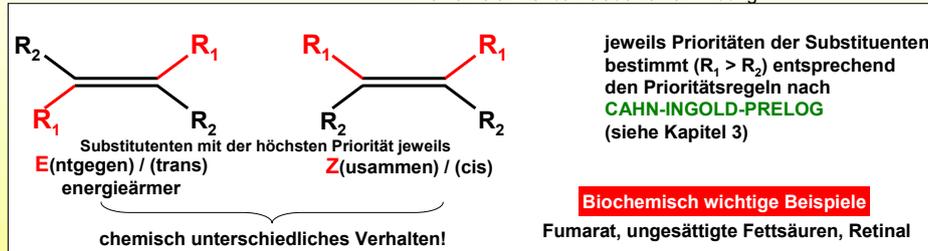


Alkene (Olefine)

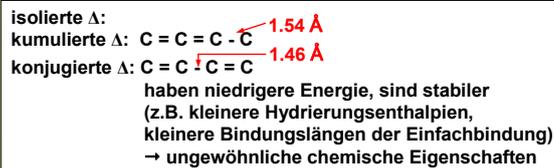
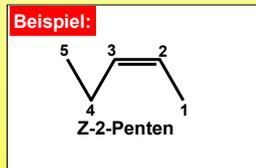
Endung -en; ungesättigte Kohlenwasserstoffe; sp²-Hybride

- geometrische (cis-trans) Isomerie: **Konfigurationsisomerie**

keine freie Drehbarkeit der C=C-Bindung



- Nomenklatur:** Numerierung so, dass das Kohlenstoffatom, das vor der Doppelbindung (Δ) steht, eine möglichst niedrige Ziffer erhält

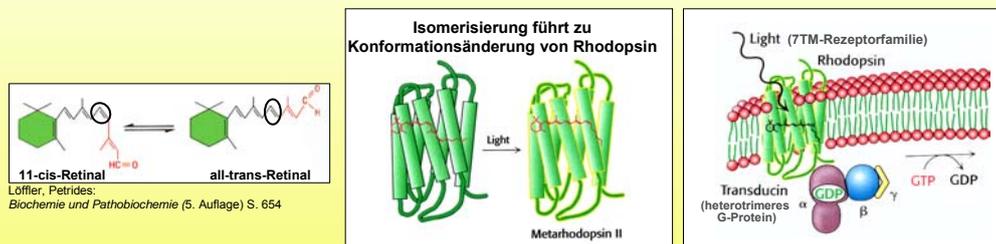


1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
 1.3.2 Alkene

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Biochemisch wichtige Konfigurationsisomere

- Citratcyclus:** nur Fumarat (C=CC(=O)O) von Fumarase erkannt, aber nicht Maleat (C=C(C(=O)O)C(=O)O)
- in ungesättigten Fettsäuren: Δ in cis-Konfiguration
- Licht-induzierte Isomerisierung von 11-cis-Retinal:



- Retinoide als Transkriptionsfaktoren:**
 Bindung von all-trans-Retinoat bzw. 9-cis-Retinoat an unterschiedliche Retinoat-Rezeptoren (RAR bzw. RXR)

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Biochemisch wichtig

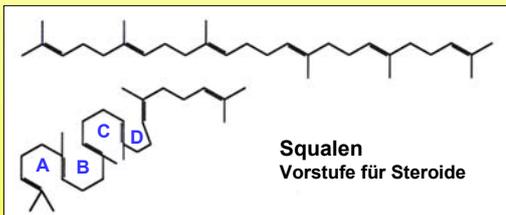
Isopren (C_5H_8):



Derivat des 1,3-Butadiens: $C=C-C=C$

Baustein in vielen Naturstoffen, z.B. in Harzen, ätherischen Ölen, Steroiden etc.

Terpene/Polyprene	Beispiele
Monoterpene (C_{10})	Geraniol (Rosenöl)
Sesquiterpene (C_{15})	Farnesol (Kamillenblüten)
Diterpene (C_{20})	Phytol (Chlorophyll)
Triterpene (C_{30})	Squalen-Steroide
Tetraterpene (C_{40})	Carotinoide (Vit A, lipophile Farbstoffe)
hochmolekulare Polyprene	Kautschuk, Guttapercha
cyclische Terpene	Menthol, Campher, Pinen (Terpentinöl)



Zeeck: Chemie für Mediziner (3.Aufl.) S. 171

Guttapercha: trans-Polyisopren

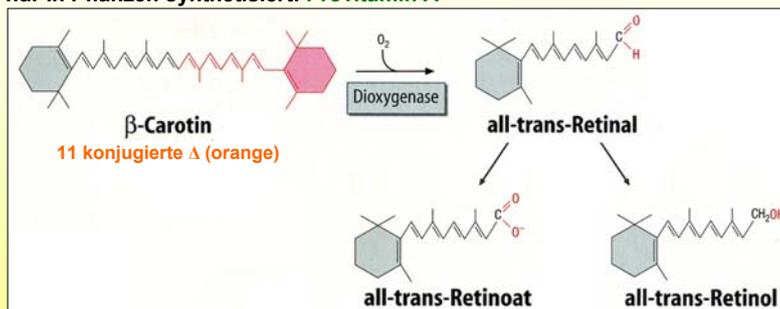


1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.2 Alkene

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

β -Carotin ($C_{40}H_{56}$)

nur in Pflanzen synthetisiert: **Provitamin A**



Löffler/Petrides: Chemie und Pathobiochemie (5.Aufl.) S. 652

enzymatische Umwandlung in all-trans-Retinol (**Vitamin A**) in Enterozyten
Speicherung von Vit A in den Ito-Zellen der Leber

Bedeutung von Vit A: Sehvorgang (Retinol)

Regulation der Genexpression (Retinol, Retinoate)

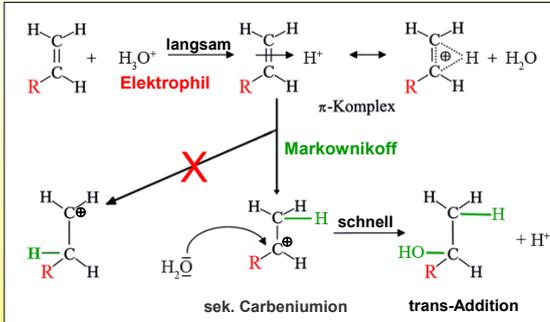
z. B. während Embryogenese und Differenzierungsvorgängen
(u.a. Haut und Mukosen)

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.2 Alkene

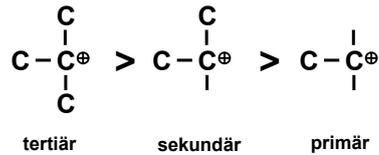
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Elektrophile Addition

- typisch für Alkene: z.B. trans-Addition von Wasser im Sauren (H^+ als Katalysator)

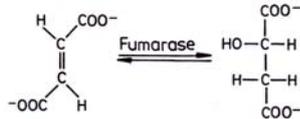


Die Stabilität von Carbeniumionen beeinflusst die Bildung der Produkte:



Regel von Markownikoff:
Angriff des Elektrophils (X^\oplus , H^\oplus) erfolgt am H-reicheren C-Atom (da hier das stabilere Carbeniumion entsteht).

Biochemisch wichtig Fumarat + $H_2O \rightleftharpoons$ Malat (Citratcyclus)



1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.2 Alkene

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Beispiele für elektrophile Additionen an Alkene

Alken	Reagenz	(Katalysator)	Produkt	Substanzklasse	Reaktionstyp
$C=C$	$H-H$ Wasserstoff	(Pt, Pd, Ni) Kat.	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ -C & -C- \\ & \end{array}$ (cis!)	Alkan	Hydrierung (z.B. Fetthärtung)
$C=C$	$Br-Br$ Brom		$\begin{array}{c} Br & \\ & \\ -C & -C- \\ & \\ & Br \end{array}$	1,2-Dibromalkan	Bromierung (z.B. Nachweis von Alkenen)
$C=C$	$H-X$ Halogenwasserstoff (X = I, Br, Cl)		$\begin{array}{c} H & \\ & \\ -C & -C-X \\ & \end{array}$	Halogenalkan	Hydrohalogenierung
$C=C^R$	$H-OH$ Wasser	(H^\oplus)	$\begin{array}{c} H & R \\ & \\ -C & -C-OH \\ & \end{array}$	Alkohol	Hydratisierung (z.B. Fumarat → Malat)

Zeeck: Chemie für Mediziner (5.Aufl.) S. 177

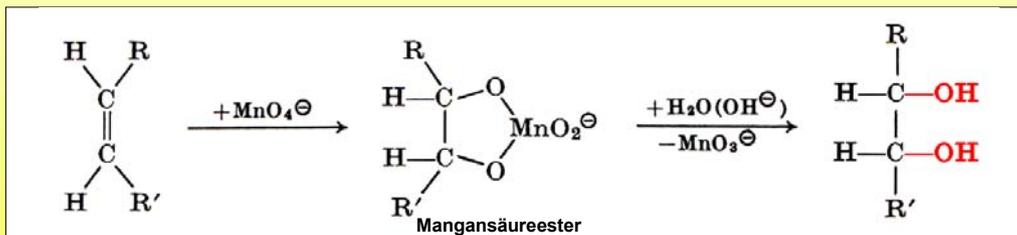
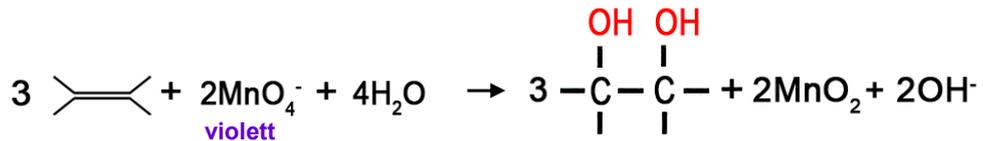
Umkehrung: Bildung von Alkenen durch Eliminierung

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.2 Alkene

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Oxidation von Alkenen

Baeyer-Probe (cis-Addition): zum Nachweis von Alkenen

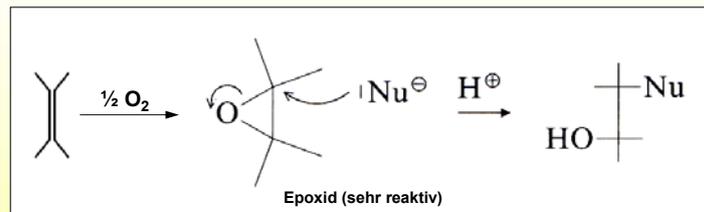


nach Bayer: *Lehrbuch der organischen Chemie* (17. Aufl.), S. 71

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.2 Alkene

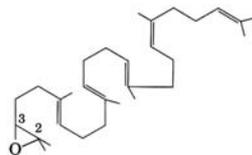
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Epoxidierung von Alkenen



nach Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3. Aufl.) S. 195

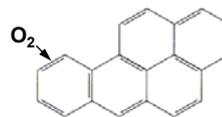
biochemisch wichtig



Biosynthese von Cholesterin via Squalen-2,3-epoxid

Lehninger, Nelson, Cox: *Prinzipien der Biochemie* (2. Aufl.) S. 773

toxikologisch wichtig



Benzopyren (Karzinogen)

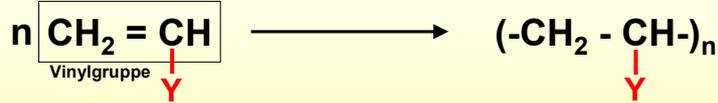
Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3. Aufl.) S. 195

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.2 Alkene

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Polymerisation von Alkenen

Verknüpfung von Monomeren, ohne Austritt von Spaltprodukten, radikalisch oder ionisch (je nach Bedingung), meist Kopf-Schwanz-Polymerisation (→→→→)



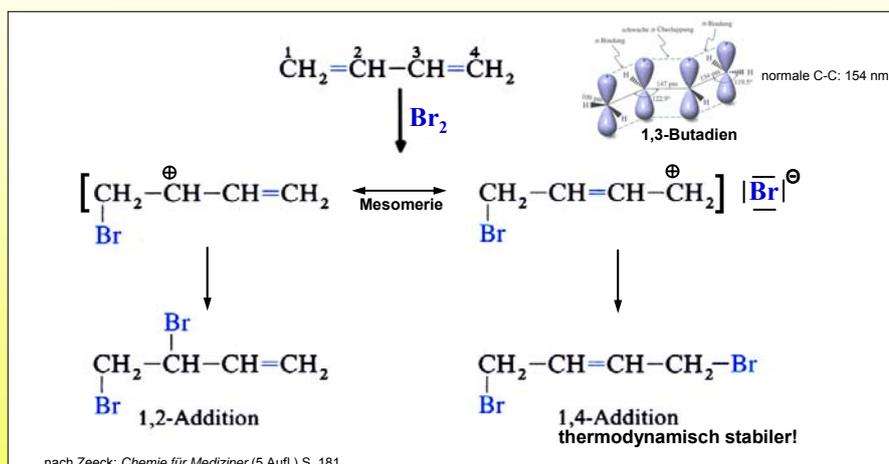
Monomer	Polymer
Y = H Ethen ("Ethylen")	UHMWPE (Prothesen), Polyethylen (Hostalen)
Y = CH ₃ Propen ("Propylen")	Polypropylen (Implantate)
Y = Cl Vinylchlorid	PVC (künstliche Blutgefäße)
Y = CN Acrylnitril	PAN, Dralon
Y = φ Styrol	Styropor
CF ₂ =CF ₂ Tetrafluorethen ("Tetrafluorethylen")	PTFE, Teflon, Gore-Tex (Implantate)
H ₂ C=C(CH ₃)CO ₂ CH ₃ Methacrylsäuremethylester	PMMA (Knochenzement) Plexiglas
H ₂ C=C(CH ₃)CO ₂ -(CH ₂) ₂ -OH 2-Hydroxyethylmethacrylat	PolyHEMA (Kontaktlinsen)

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.2 Alkene

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Addition an konjugierte Diene

Unterschied zu isolierten Doppelbindungen:
das konjugierte System verhält sich wie eine delokalisierte Δ



weiteres Beispiel: n Isopren → Kautschuk

1.3 offenkettige Kohlenwasserstoffe
1.3.2 Alkene

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Vollhardt & Schore: *organische Chemie* (5.Aufl.) S. 688

CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom

1.2 Reaktionstypen

1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe

1.3.1 Alkane (Paraffine)

1.3.2 Alkene (Olefine)

1.3.3 Alkine

1.4 Alicyclische Verbindungen

1.4.1 Cycloalkane

1.4.2 Cycloalkene

1.4.3 Kondensierte Ringsysteme

1.5 Aromaten

1.5.1 Benzol und Derivate

1.5.2 Kondensierte Ringsysteme

1.6 Heterocyclen

2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

2.1 Alkohole

2.2 Phenole, Chinone

2.3 Ether

2.4 Amine

2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile

2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren

2.7 Aldehyde und Ketone

2.8 Carbonsäuren

2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate

2.9.1 Carbonsäure-anhydride

2.9.2 Carbonsäure-ester

2.9.3 Carbonsäure-thioester

2.9.4 Carbonsäure-amide

2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren

2.11 Derivate Anorganischer Säuren

2.11.1 Kohlensäure

2.11.2 Phosphorsäure

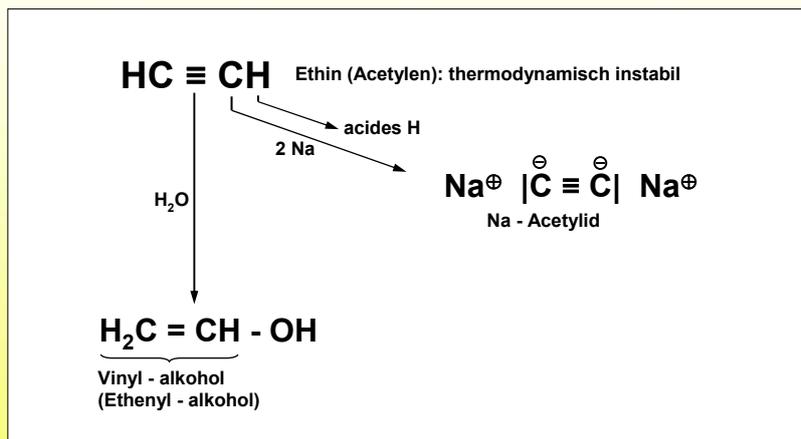
2.11.3 Schwefelsäure

2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Alkine



Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom

1.2 Reaktionstypen

1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe

1.3.1 Alkane (Paraffine)

1.3.2 Alkene (Olefine)

1.3.3 Alkine

1.4 Alicyclische Verbindungen

1.4.1 Cycloalkane

1.4.2 Cycloalkene

1.4.3 Kondensierte Ringsysteme

1.5 Aromaten

1.5.1 Benzol und Derivate

1.5.2 Kondensierte Ringsysteme

1.6 Heterocyclen

2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

2.1 Alkohole

2.2 Phenole, Chinone

2.3 Ether

2.4 Amine

2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile

2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren

2.7 Aldehyde und Ketone

2.8 Carbonsäuren

2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate

2.9.1 Carbonsäure-anhydride

2.9.2 Carbonsäure-ester

2.9.3 Carbonsäure-thioester

2.9.4 Carbonsäure-amide

2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren

2.11 Derivate Anorganischer Säuren

2.11.1 Kohlensäure

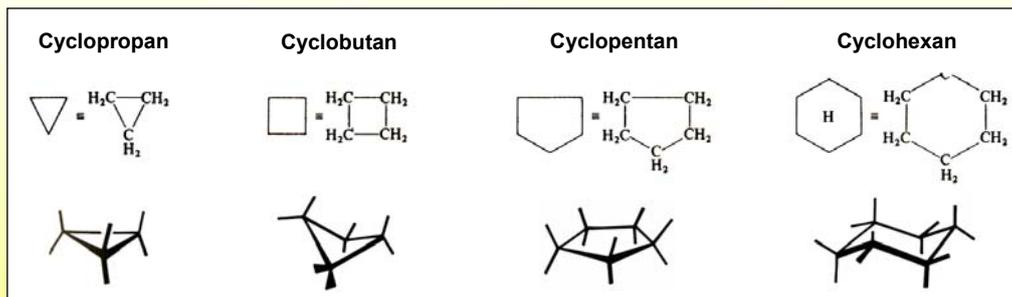
2.11.2 Phosphorsäure

2.11.3 Schwefelsäure

2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Cycloalkane



Latscha/Klein: *Chemie für Mediziner* (7. Aufl.) S. 246 Henning/Jugelt/Sauer: *Praktische Chemie* (5. Aufl.) S. 167

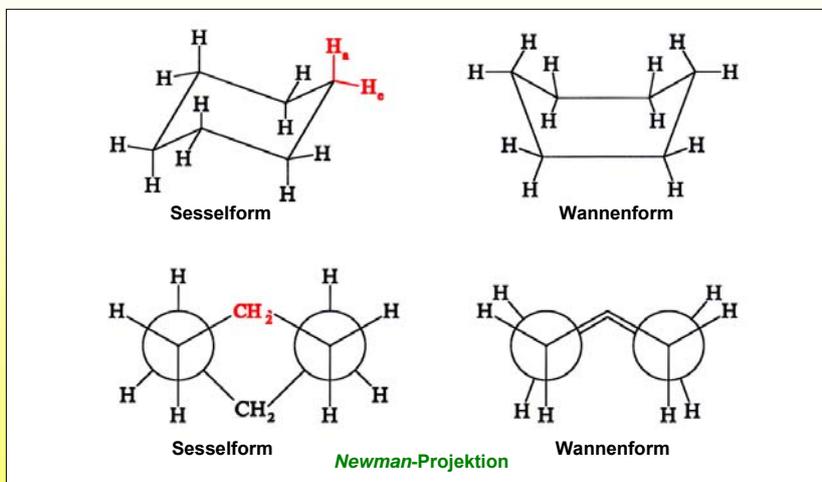
wenn Abweichung vom Tetraederwinkel: **Ringspannung**
(deshalb sind \triangle und \square besonders reaktiv)

Cyclopentan und Cyclohexan sind nicht planar gebaut:
verschiedene Konformere möglich

1.4 Alicyclische Verbindungen
1.4.1 Cycloalkane

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Konformere des Cyclohexans



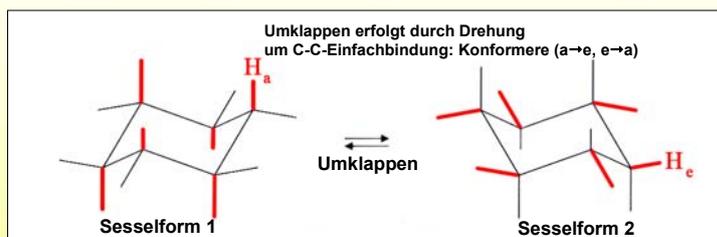
Zeeck: Chemie für Mediziner (3.Aufl.) S. 156

Sesselform ist stabiler als Wannenform: $\Delta G^\circ = 29 \text{ kJ/mol}$

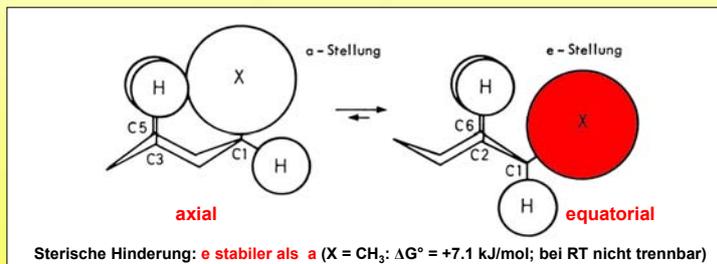
1.4 Alicyclische Verbindungen
1.4.1 Cycloalkane

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Monosubstituierte Cyclohexanderivate: 2 Sesselkonformere



Zeeck: Chemie für Mediziner (3.Aufl.) S. 157

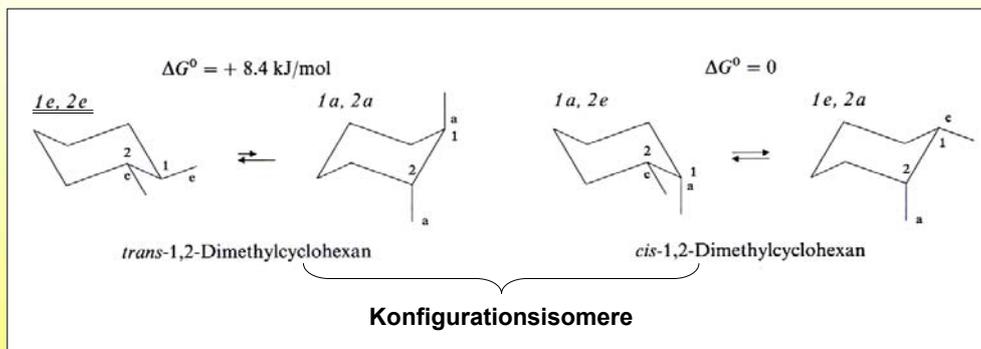


Krieg: Chemie für Mediziner S. 191

1.4 Alicyclische Verbindungen
1.4.1 Cycloalkane

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

1,2-Disubstituierte Cyclohexanderivate



Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3.Aufl.) S. 157

1.4 Alicyclische Verbindungen
1.4.1 Cycloalkane

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene**
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen

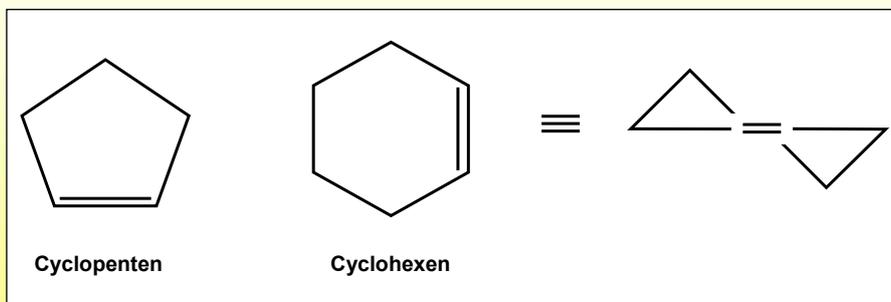
2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Cycloalkene



1.4 Alicyclische Verbindungen
1.4.2 Cycloalkene

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen

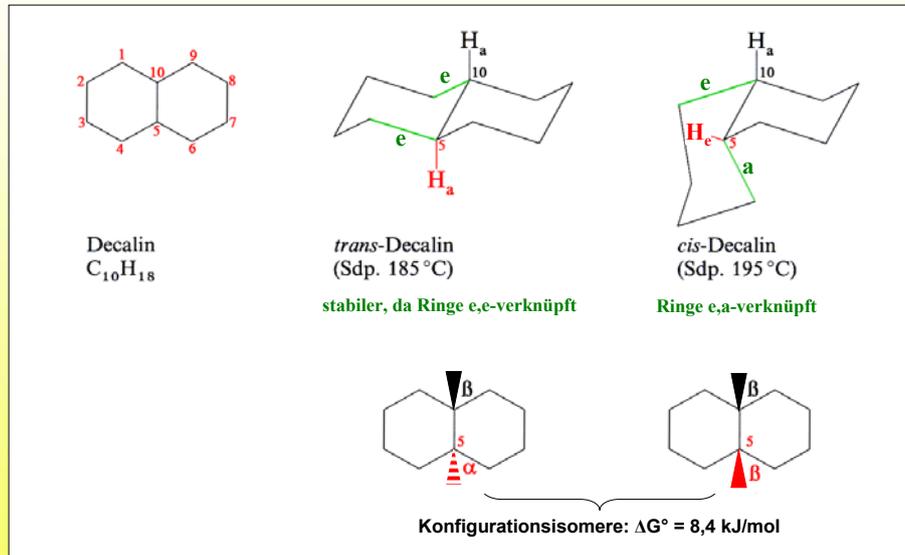
2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Decalin (Decahydronaphthalin)



Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3.Aufl.) S. 158

α : aus Zeichenebene nach unten
 β : aus Zeichenebene nach oben

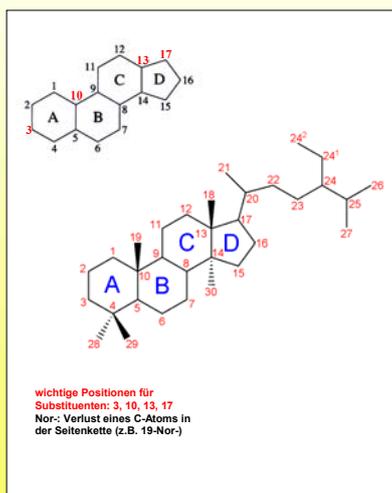
1.4 Alicyclische Verbindungen
1.4.3 Kondensierte Ringsysteme

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Medizinisch wichtig

Steroide

Steran (Gonan-) Grundgerüst



Einteilung der Steroide

Sterine (Sterole): Cholesterol (Lipid)

Gallensäuren: Cholsäure, Chenodesoxycholsäure

Steroidhormone:

hydrophob → regulieren Genexpression (über DNA-bindende Rezeptoren, z.B. Zinkfingerproteine)

Nebennierenrindenhormone

Glucocorticoide: Cortisol

Mineralcorticoide: Aldosteron

Androgene

Sexualhormone

Östrogene: Östradiol (Ring A aromatisch)

Gestagene: Progesteron

Androgene: Testosteron

D-Vitamine (D-Hormone): Steroidderivate

(lichtinduzierte Spaltung von Ring B)

Vitamin D₂ (Ergocalciferol)

Vitamin D₃ (Cholecalciferol)

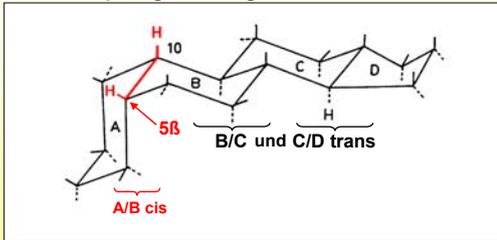
Gifte: Herzglykoside, Sapogenine, Steroidalkaloide

1.4 Alicyclische Verbindungen
1.4.3 Kondensierte Ringsysteme

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

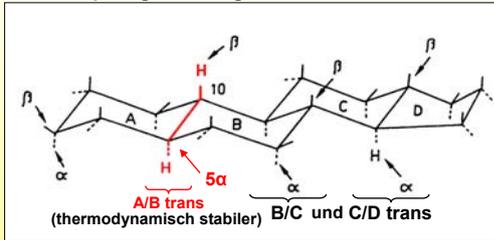
Steroide: Konfigurationsisomerie

Verknüpfung der Ringe A und B: selten cis

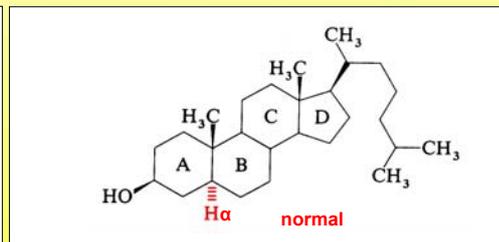
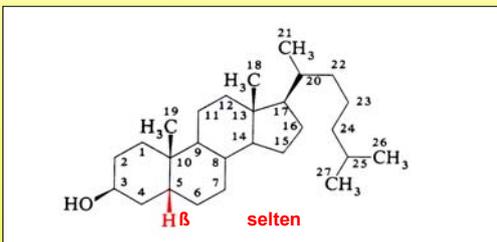


Koprostanol

Verknüpfung der Ringe A und B: meist trans



Cholestanol



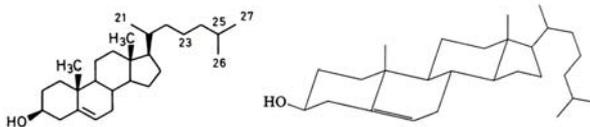
1.4 Alicyclische Verbindungen
1.4.3 Kondensierte Ringsysteme

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Cholesterol (Cholesterin)

Δ^5 - Cholesten - 3 - ol (β)

• $C_{27}H_{46}O$



- Vorstufe für Gallensäuren und Steroidhormone
- Bestandteil von Zellmembranen und Myelinscheiden
- über Nahrung aufgenommen (z.B. Eigelb)
- Cholesterin zirkuliert im Blut
→ Transport durch LDL und HDL

Erkrankungen

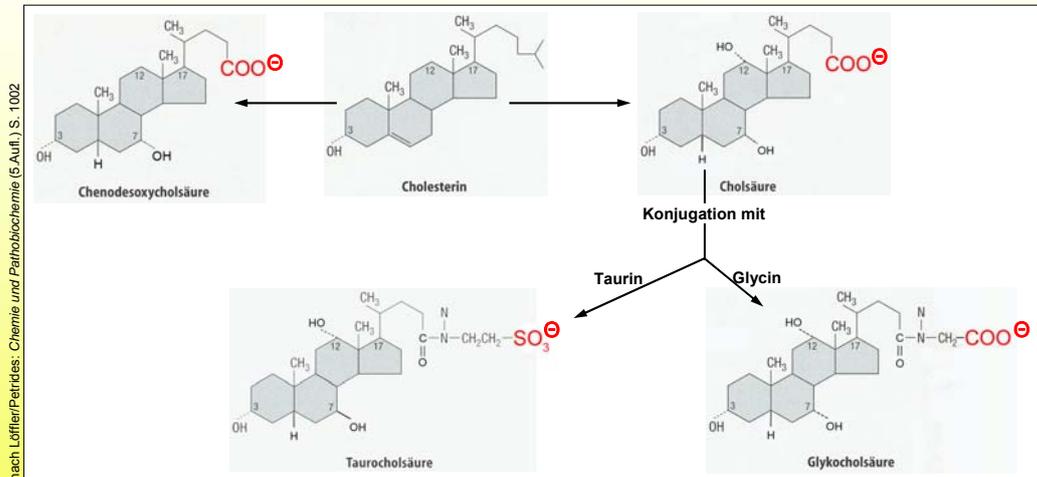
- Hypercholesterinämie (z.B. durch Mutation im LDL-Rezeptor)
- Therapie: Diät, Cholesterinbiosynthesehemmer (Statine)

1.4 Alicyclische Verbindungen
1.4.3 Kondensierte Ringsysteme

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Gallensäuren

amphipathische Strukturen: Micellenbildung, Lipidresorption im Duodenum, Lösungsvermittler für Cholesterin



Gallensäuren: 90% wieder im Ileum resorbiert (enterohepatischer Kreislauf)
ca. 10% über Faeces ausgeschieden (einziger Weg zur Ausscheidung von Cholesterin)

medizinisch wichtig Bei Hypercholesterinämie: Bindung von Gallensäuren an nicht resorbierbares Ionenaustauscherharz: Cholestyramin → Gallensäuren vermehrt ausgeschieden: Cholesterinspiegel ↓

1.4 Alicyclische Verbindungen
1.4.3 Kondensierte Ringsysteme

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

CHEMIE FÜR MEDIZINER:

Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen

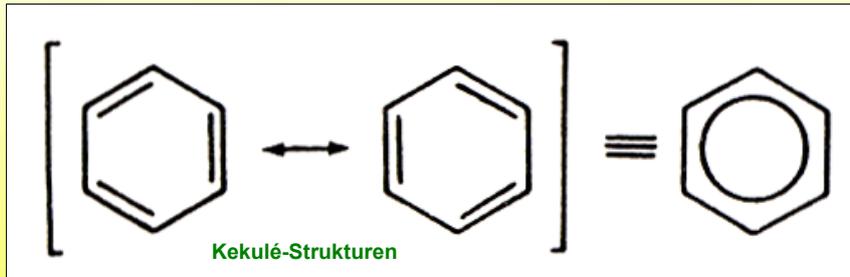
2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Grenzstrukturen von Benzol (Benzen)

Stabilisierung delocalisierter π -Systeme durch **Mesomerie/Resonanz**
(Mesomerie: Verschiebung von Elektronen)



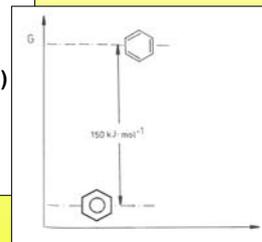
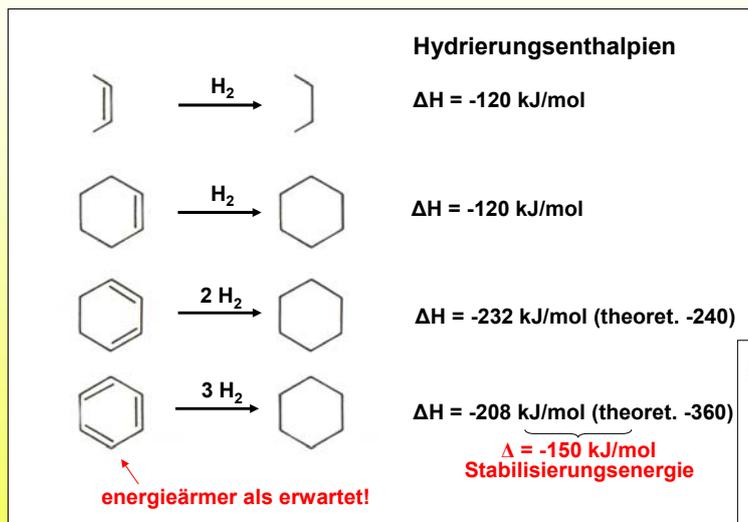
Latscha/Klein: Chemie für Mediziner (7. Aufl.) S. 269

1.5 Aromaten
1.5.1 Benzol und seine Derivate

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Stabilität von Aromaten

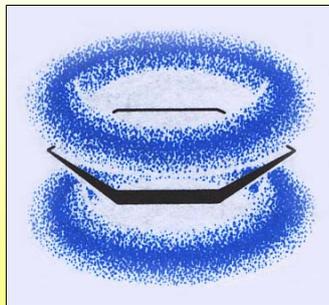
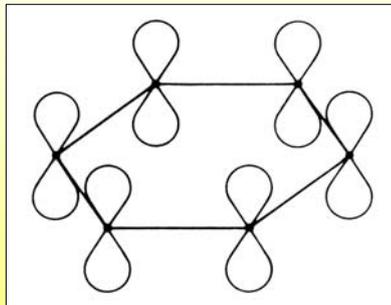


1.5 Aromaten
1.5.1 Benzol und seine Derivate

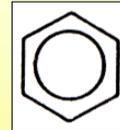
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Aromatische Systeme



Benzol:
C-C: 139 pm



C=C: 133 pm
C-C: 154 pm

Zyklische KW, besonders stabil, konjugierte Doppelbindungen,
planar gebaut, alle C-C-Bindungen gleichwertig (**sp²-hybridisiert**)

Hückel'sche Regel: $(4n + 2) \pi$ -Elektronen \rightarrow delokalisiertes π -System

1.5 Aromaten
1.5.1 Benzol und seine Derivate

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie  MED

Hückel'sche Regel

aromatisch, wenn die Zahl der konjugierten π -Elektronen = $4n + 2$

Beispiel: $n = 1$: 6 π -Elektronen
 $n = 2$: 10 π -Elektronen
 $n = 3$: 14 π -Elektronen

Frage: Ist Cyclooctatetraen aromatisch?
(zyklisch und enthält 4 konjugierte π -Bindungen, d. h. 8 π -Elektronen)



nicht aromatisch (da 8 π -Elektronen nicht konform mit Hückel'scher Regel)
nicht planar gebaut

Nicht alle zyklischen KW mit durchgehend konjugierten Doppelbindungen sind aromatisch,
sondern nur diejenigen, die die Hückel'sche Regel erfüllen!

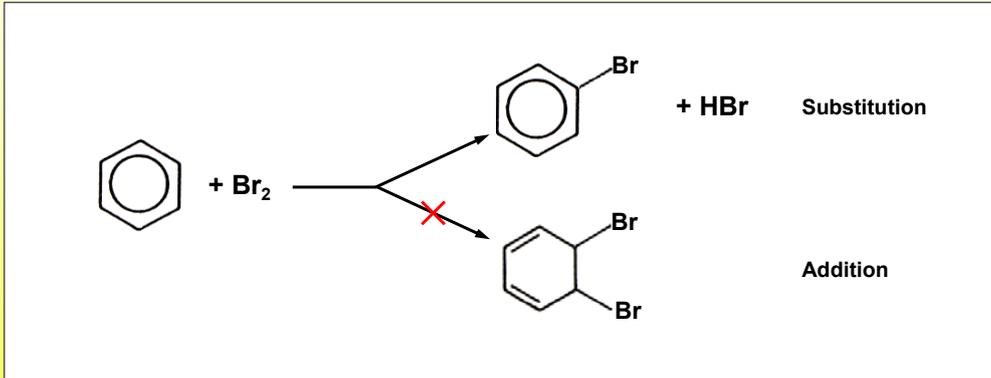
Die Hückel'sche Regel gilt nicht für kondensierte Ringsysteme.

1.5 Aromaten
1.5.1 Benzol und seine Derivate

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Typisch für Aromaten: elektrophile Substitution

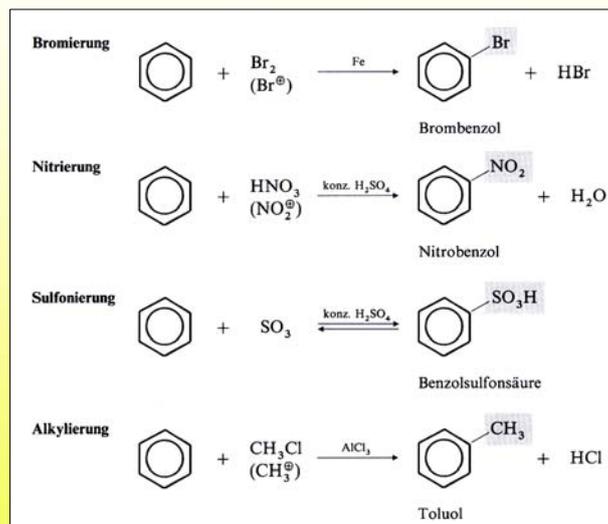
Keine elektrophile Addition wie bei den Alkenen, da Verlust des energetisch günstigen Systems!



1.5 Aromaten
1.5.1 Benzol und seine Derivate

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Beispiele für elektrophile aromatische Substitutionen

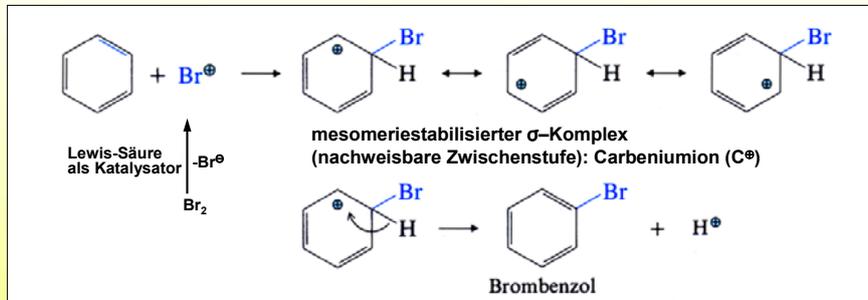


Zeeck: Chemie für Mediziner (3.Aufl.) S. 173

1.5 Aromaten
1.5.1 Benzol und seine Derivate

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

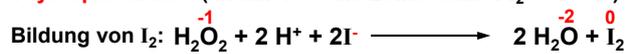
Elektrophile aromatische Substitution: S_E



Zeeck: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 188

Medizinisch wichtiges Beispiel

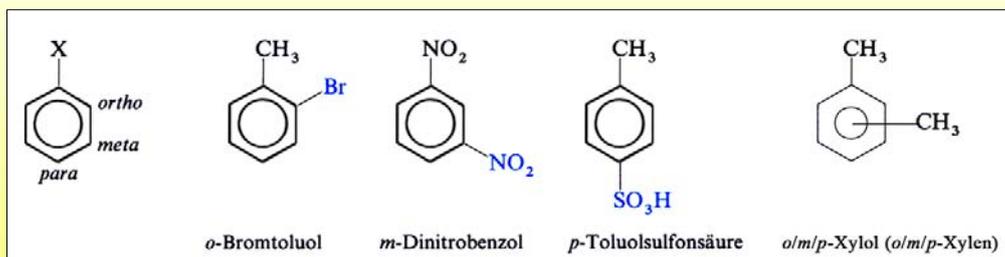
Iodierung von Tyrosylresten in Thyreoglobulin: Bildung von T₃ und T₄ durch **Thyreperoxidase** (enthält Fe³⁺ als Lewis-Säure: I₂ → I⁻ + I⁺)



1.5 Aromaten
1.5.1 Benzol und seine Derivate

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Mehrfachsubstitutionen

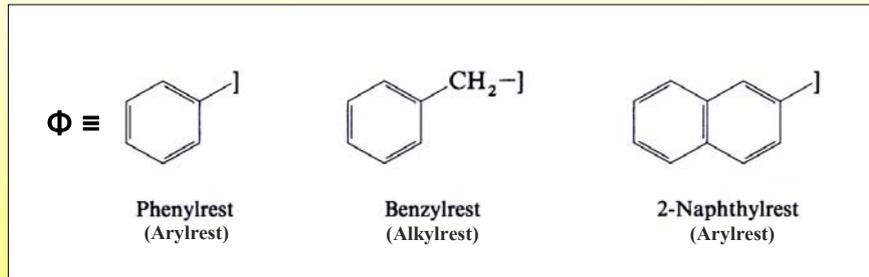


Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3.Aufl.) S. 173

1.5 Aromaten
1.5.1 Benzol und seine Derivate

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Nomenklatur: Aryl- bzw. Alkylreste



Zeck: Chemie für Mediziner (5.Aufl.) S. 187

1.5 Aromaten
1.5.1 Benzol und seine Derivate

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyklen

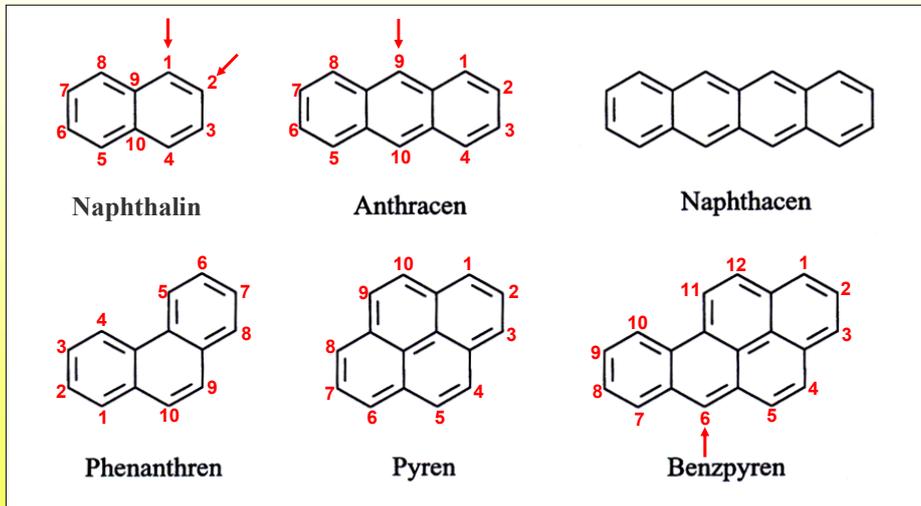
2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Kondensierte (anellierte, mehrkernige) Ringsysteme



Wachter/Hausen: *Chemie für Mediziner* (7. Auflage), S. 290

1.5 Aromaten
1.5.2 Kondensierte Ringsysteme

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen**

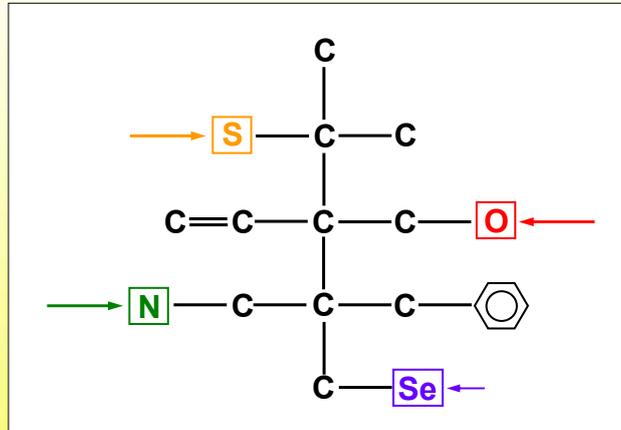
2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



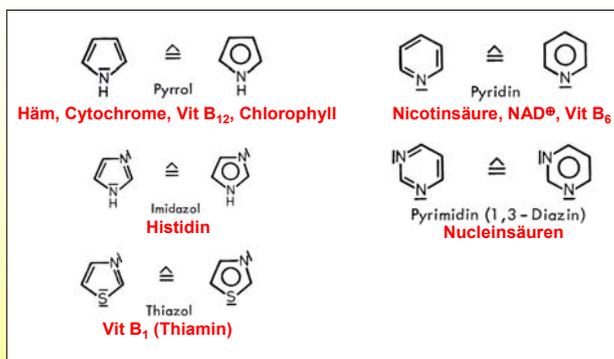
Einführung von Heteroatomen bedingt Reaktivität



unterschiedliche Elektronegativitäten: $H < Se < C = S < N < O$

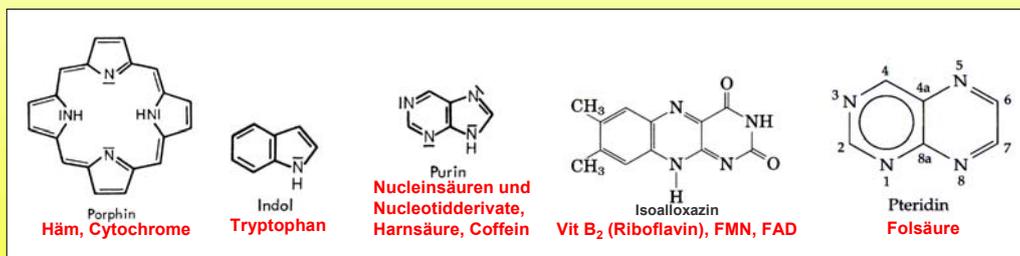
1.6 Heterocyclen

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Biochemisch wichtige Heterocyclen (aromatische Systeme)

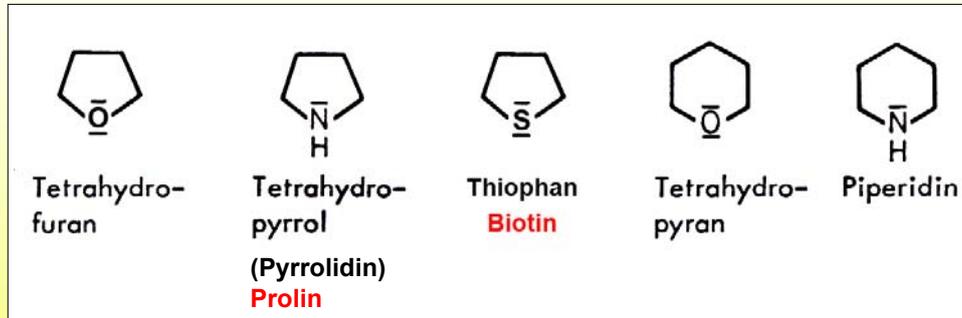
Heteroatome: N, S



1.6 Heterocyclen

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Heterocycloaliphaten



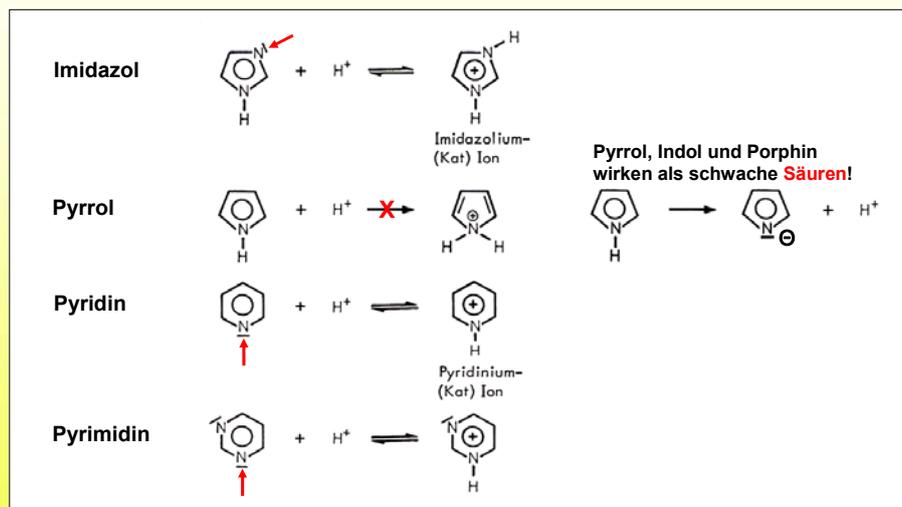
nach Krieg: *Chemie für Mediziner* (5. Aufl.), S. 203

Eigenschaften sind vergleichbar mit analogen offenkettigen Verbindungen, d.h. mit Ethern bzw. sek. Aminen.

1.6 Heterocyclen

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Basizität von N-Heterocyclen



Krieg: *Chemie für Mediziner* (5. Aufl.), S. 203

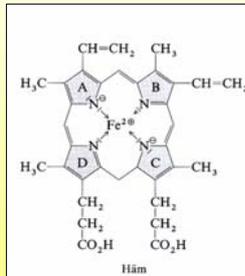
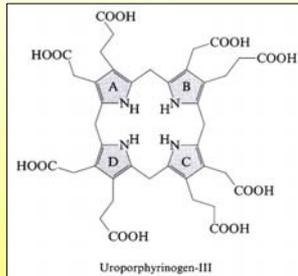
1.6 Heterocyclen

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

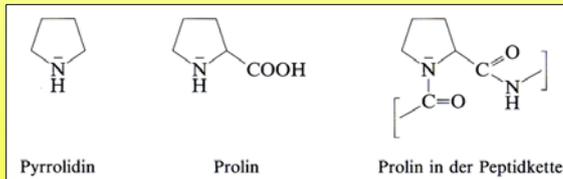
Pyrrrol

Biochemisch wichtige Derivate:

Chlorophyll, Cytochrome, Häm; Cyanocobalamin (Vit B₁₂) (Vorstufe: Uroporphyrinogen) durch Hydrierung: Tetrahydropyrrrol (Pyrrolidin): Prolin



Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3. Aufl.) S. 300



Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3. Aufl.) S. 302

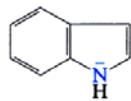
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

1.6 Heterocyclen
1.6.1 Pyrrrol

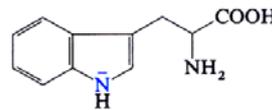
Indol

Biochemisch/pharmakologisch wichtige Derivate:

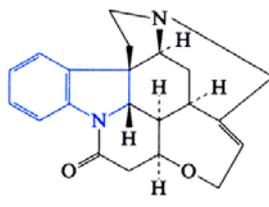
Tryptophan, Strychnin, LSD



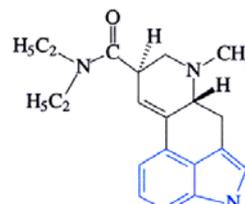
Indol



Tryptophan **hydrophobe WW**



Strychnin
(Alkaloid der Brechnuss)



LSD
(Lysergsäure-diethylamid)

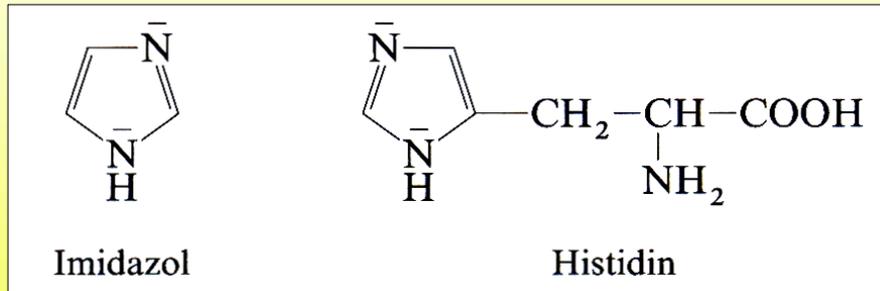
Zeeck: *Chemie für Mediziner* (5. Aufl.) S. 341

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

1.6 Heterocyclen
1.6.2 Indol

Imidazol

Biochemisch wichtiges Derivat: **Histidin**



Zeeck: Chemie für Mediziner (3. Aufl.) S. 302

1.6 Heterocyclen
1.6.3 Imidazol

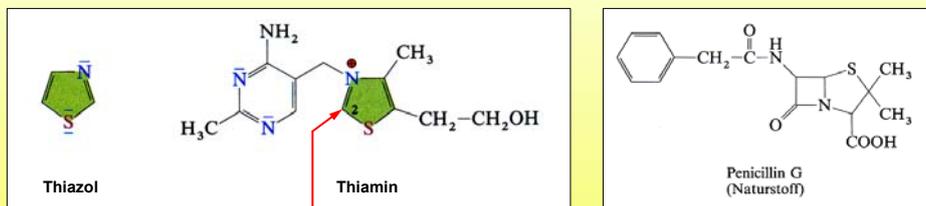
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Thiazol

Biochemisch/medizinisch wichtige Derivate:

Thiamin (Vit B₁): Coenzym bei Decarboxylierungen
Vorkommen: Getreide, Leber, Herz, Nieren
(meist als Thiaminpyrophosphat)

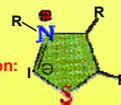
Penicillin



Zeeck: Chemie für Mediziner (7. Aufl.) S. 385

Zeeck: Chemie für Mediziner (3. Aufl.) S. 310

nach Deprotonierung entsteht Carbanion:



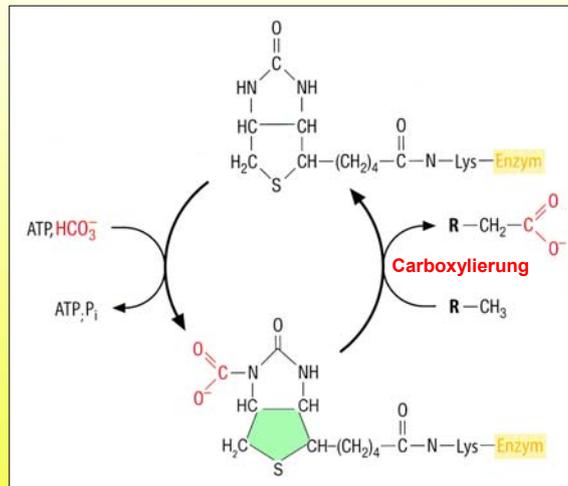
1.6 Heterocyclen
1.6.4 Thiazol

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Thiophan

Biochemisch/medizinisch wichtige Derivate:

Biotin: Coenzym für Carboxylierungen (z.B. Acetyl-CoA-Carboxylase)
 Vorkommen: Leber, Nieren, Eigelb, Hefe



1.6 Heterocyclen
 1.6.5 Thiophan

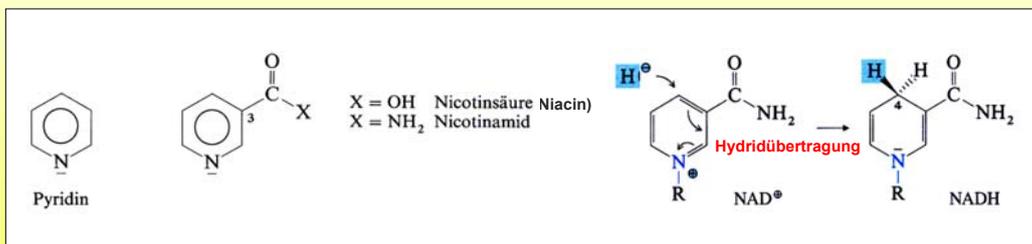
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Pyridin

Biochemisch wichtige Derivate:

Nicotinsäure (Niacin), Nicotinsäureamid (Niacinamid)

Umwandlung zu **NAD⁺** und **NADP⁺**: Coenzym für Redoxreaktionen (z.B. Dehydrogenasen)
 Vorkommen: Hefe, Fleisch, Leber



Zeeck: Chemie für Mediziner (3. Aufl.) S. 303

Zeeck: Chemie für Mediziner (5. Aufl.) S. 340

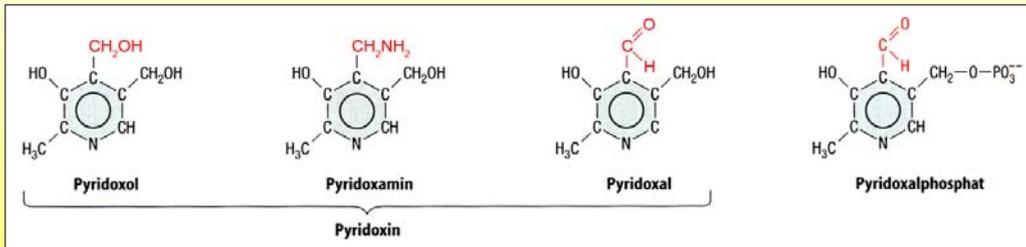
1.6 Heterocyclen
 1.6.6 Pyridin

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Pyridin

Biochemisch wichtige Derivate:

Pyridoxin (Vit B₆-Gruppe): Coenzym für Transaminasen und Decarboxylasen
Vorkommen: Hefe, Weizen, Mais, Leber



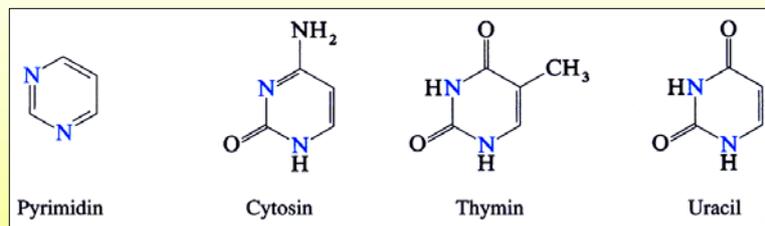
Löffler/Petrides: *Biochemie und Pathobiochemie* (5.Aufl.) S. 668

1.6 Heterocyclen
1.6.6 Pyridin

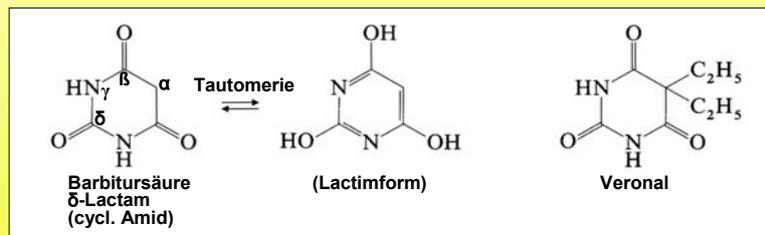
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Pyrimidin

Biochemisch/pharmakologisch wichtige Derivate: Nucleinsäuren, Barbitursäure



Zeeck: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 340



Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3.Aufl.) S. 303

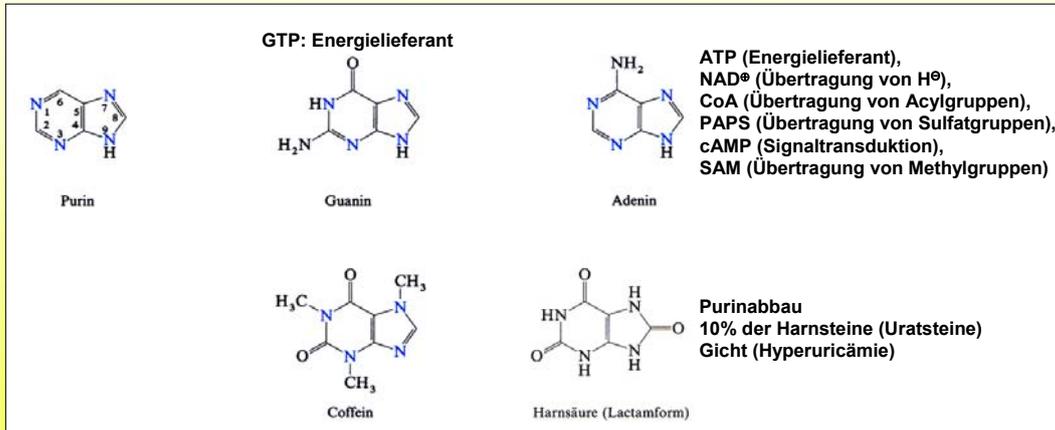
1.6 Heterocyclen
1.6.7 Pyrimidin

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Purin

Biochemisch wichtige Derivate:

Nucleinsäure, Coffein, Harnsäure



Zeeck: Chemie für Mediziner (5.Aufl.) S. 341

Zeeck: Chemie für Mediziner (3. Aufl.) S. 237

1.6 Heterocyclen
1.6.8 Purin

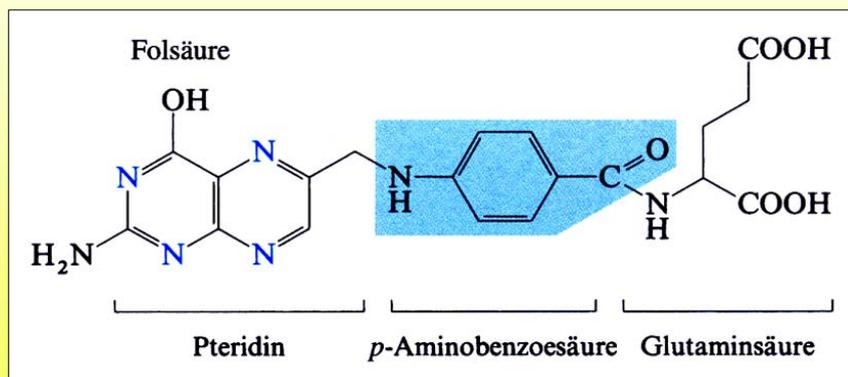
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Pteridin

Biochemisch wichtige Derivate:

Folsäure (Coenzym bei C₁-Übertragung)

Vorkommen: Leber, Nieren, Hefe, dunkelgrünes Blattgemüse



Zeeck: Chemie für Mediziner (5.Aufl.) S. 346

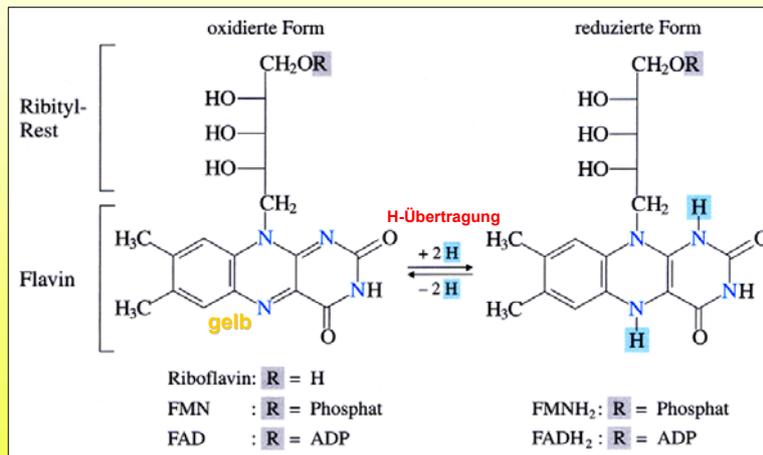
1.6 Heterocyclen
1.6.9 Pteridin

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Isoalloxazin

Biochemisch wichtige Derivate:

Riboflavin (Vit B₂) → Bestandteil der Coenzyme **FMN** und **FAD**
(H-Übertragungen; z.B. Dehydrogenasen)
biologisch aktive Form: Riboflavinphosphat
Vorkommen: Milch, Leber, Nieren, Herz, Weizenkeime



1.6 Heterocyclen
1.6.10 Isoalloxazin

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

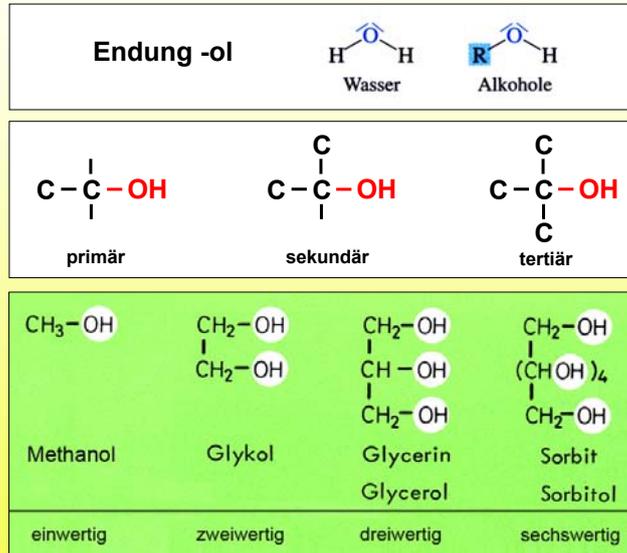
- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen

2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Alkohole: -OH



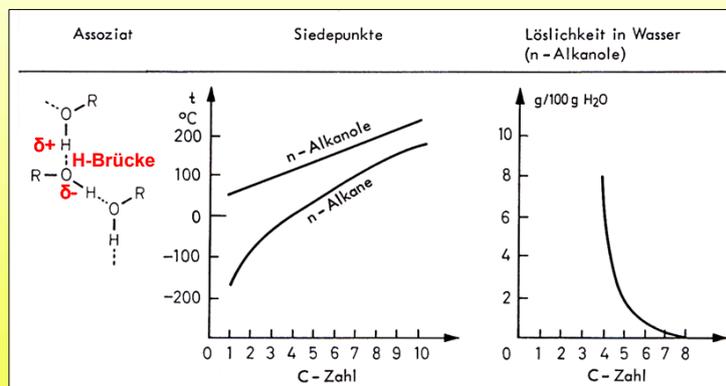
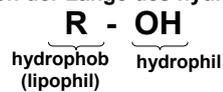
nach Krieg: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 214

2. Funktionelle Gruppen
2.1 Alkohole

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Alkohole: physikalische Eigenschaften

Ausbildung von H-Brücken: Siedepunkt wesentlich höher als bei den homologen Alkanen.
Dichte (bis C₁₀) geringer als Wasser
Löslichkeit in Wasser: abhängig von der Länge des hydrophoben Restes (R)



Krieg: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 215

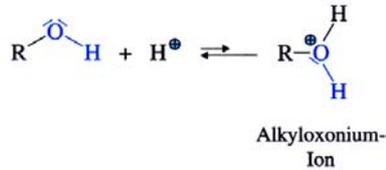
2. Funktionelle Gruppen
2.1 Alkohole

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

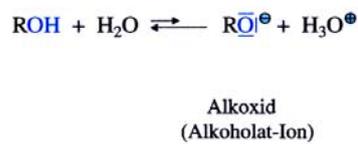
Alkohole: amphoterer Charakter

vergleichbar mit Wasser

Alkohole als Basen



Alkohole als Säuren
($K_s = 10^{16}$)

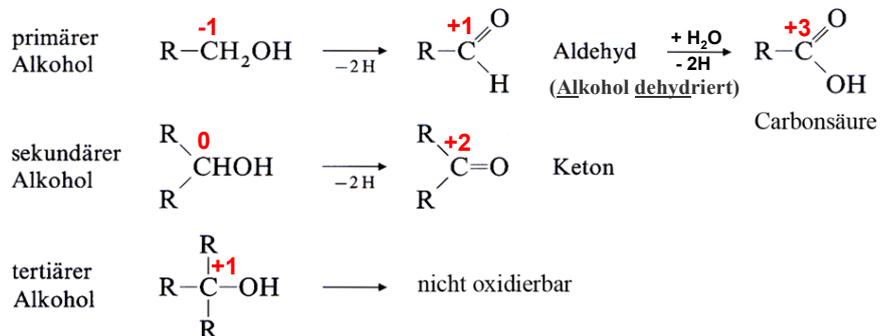


Zeeck: Chemie für Mediziner (5.Aufl.) S. 200

2. Funktionelle Gruppen
2.1 Alkohole

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Oxidation von Alkoholen



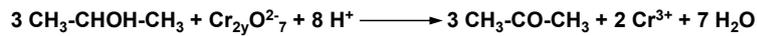
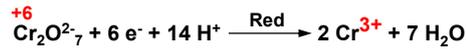
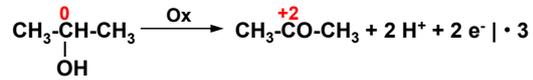
nach Zeeck: Chemie für Mediziner (3.Aufl.) S. 189

2. Funktionelle Gruppen
2.1 Alkohole

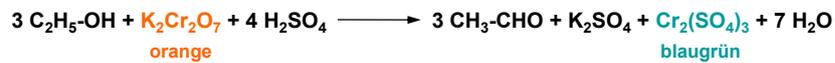
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Oxidation von Alkoholen

Beispiel Dehydrierung von i-Propanol zu Aceton

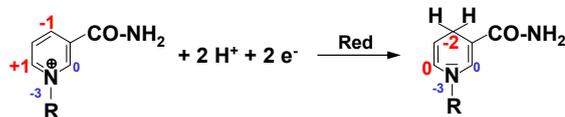
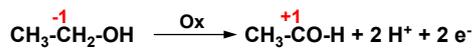


Beispiel früherer Nachweis in „Alkotest“-Röhrchen

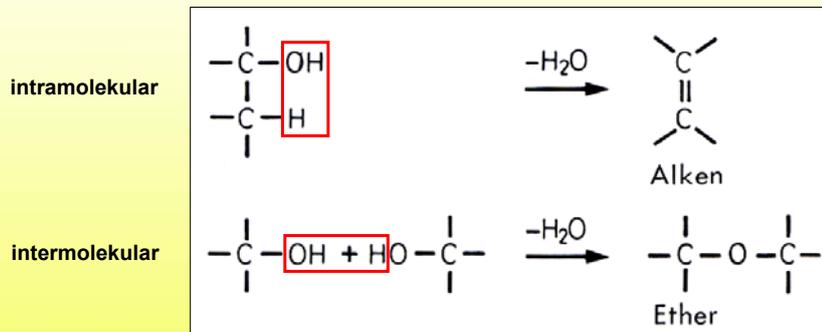


Oxidation von Alkoholen

Beispiel Oxidation von Ethanol durch ADH (NAD[®] als Kofaktor)



Wasserabspaltung bei Alkoholen



Krieg: Chemie für Mediziner (5.Aufl.) S. 217

Biochemisch wichtige Alkohole

- Methanol:** $\text{CH}_3\text{-OH}$ toxisch → Blindheit
(Formaldehyd → Ameisensäure: metabolische Acidose
→ Schädigung des Sehnerven)
- Ethanol:** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ in geringen Menge genießbar,
alkoholische Gärung: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{EtOH} + 2 \text{CO}_2$
"vergällen" (Spiritus): ungenießbar durch
Zugabe von Py, KW etc.
- Ethylenglykol:** $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ unerlaubte Süßung von Wein,
Frostschutz (Oxidation zu Oxalat: Harnsperre)
- Glycerol (Glycerin):** $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$ Bestandteil von Lipiden
- Cholesterol (Cholesterin):** Cholesten-3-ol, Membranbestandteil

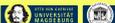
CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen

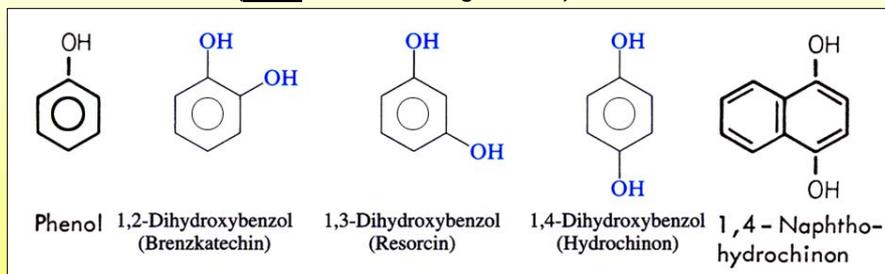
2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

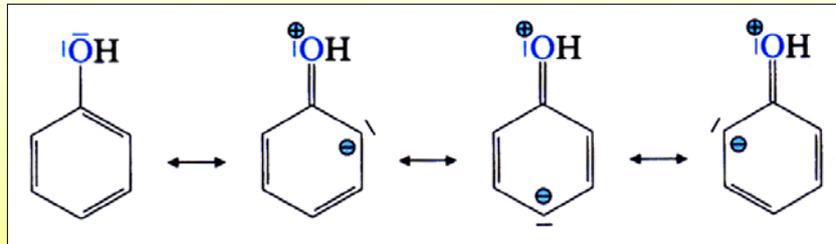
Phenole, Hydrochinone: Ar-OH

aromatische Alkohole (direkt an Benzolkern gebunden)



nach Zeeck: Chemie für Mediziner (5. Aufl.) S. 204

Mesomerie-Stabilisierung des Phenols



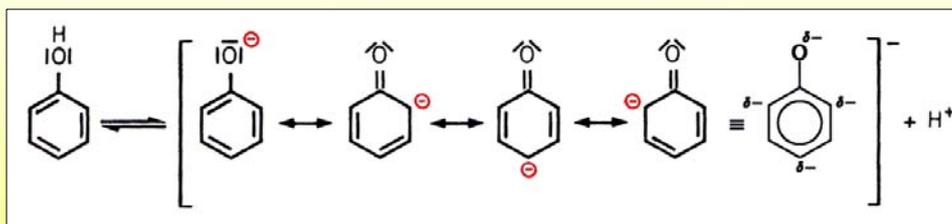
Zeeck: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 202

+M-Effekt (e-Schub bezüglich arom. Ring):
erleichterte elektrophile arom. Substitution (in o- und p-Stellung) im Vergleich zu Benzol

2. Funktionelle Gruppen
2.2 Phenole, Chinone

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Mesomerie des Phenolat-Ions



nach Krieg: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 220

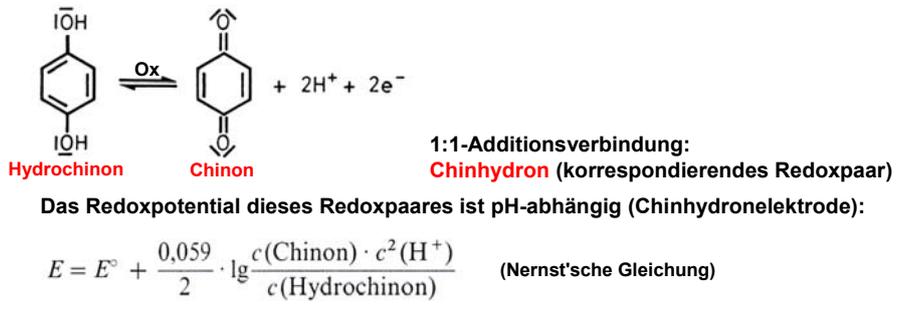
- Phenole reagieren deshalb saurer als Alkohole ($pK_s(\text{Phenol}) = 10$; $pK_s(\text{Alkohol}) = 16$).
- Elektrophile aromatische Substitutionen in o- und p-Stellung begünstigt.

2. Funktionelle Gruppen
2.2 Phenole, Chinone

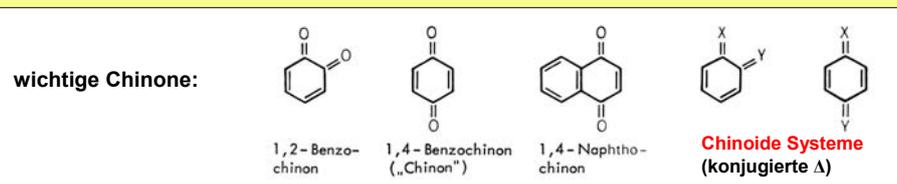
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Chinone

entstehen nach Oxidation von Dihydroxyaromaten (o- bzw. p-substituiert)



nach Krieg: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 220

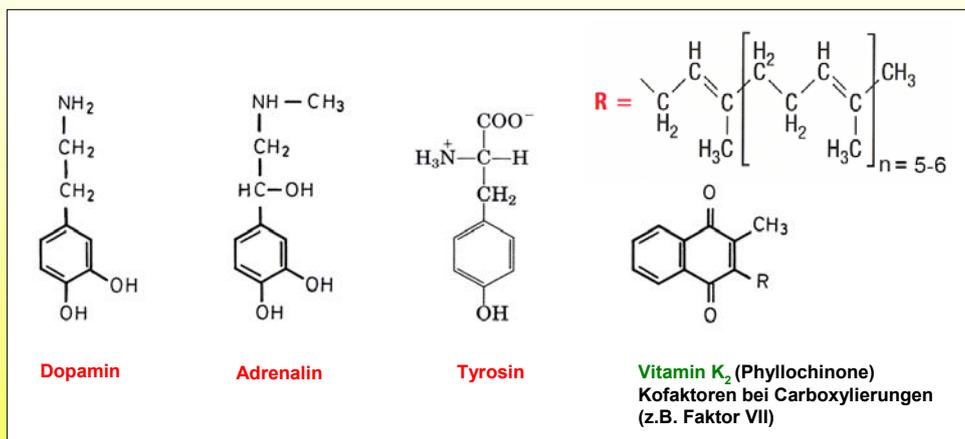


nach Krieg: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 219

2. Funktionelle Gruppen
2.2 Phenole, Chinone

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Biochemisch wichtige Phenole und Chinone (1)

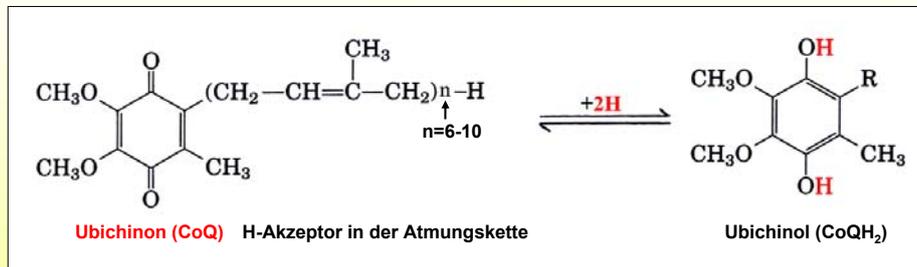


nach Krieg: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 221

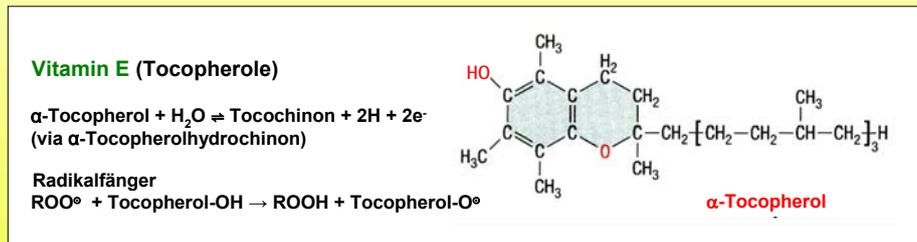
2. Funktionelle Gruppen
2.2 Phenole, Chinone

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Biochemisch wichtige Phenole und Chinone (2)



nach Lehninger/Nelson/Cox: Prinzipien der Biochemie (2.Aufl.) S. 631



nach Löffler/Petrides: Biochemie und Pathobiochemie (5.Aufl.) S. 660

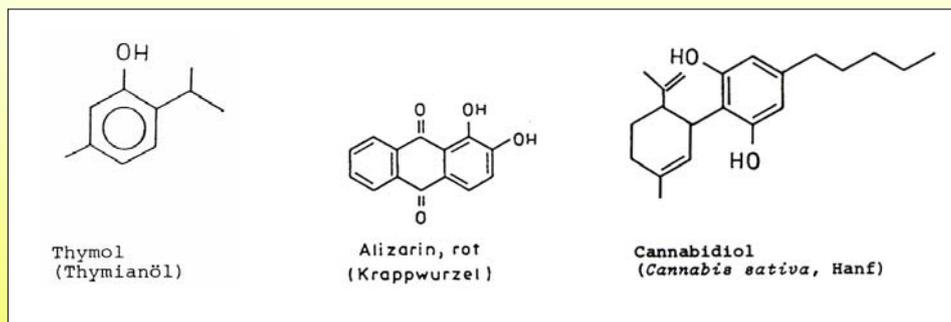
2. Funktionelle Gruppen
2.2 Phenole, Chinone

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Pflanzliche Phenole und Chinone

relativ häufig; z.B. Gerb-, Farb- und Geruchsstoffe



nach Latscha/Klein: Chemie für Mediziner (7.Aufl.) S. 293, 294, 323

2. Funktionelle Gruppen
2.2 Phenole, Chinone

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

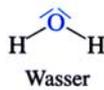
- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen

2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

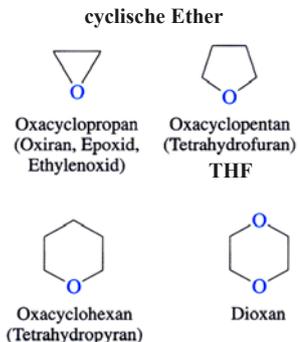
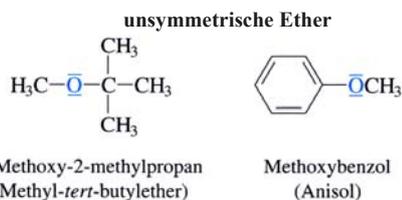
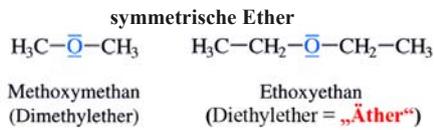
- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Ether: R-O-R'



- weniger hydrophil als Alkohole, keine H-Brücken: meist keine Mischbarkeit mit Wasser (A: Dioxan, THF)
- Siedepunkt unter denen isomerer Alkohole (vergleichbar mit Alkanen)



nach Zeeck: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 209

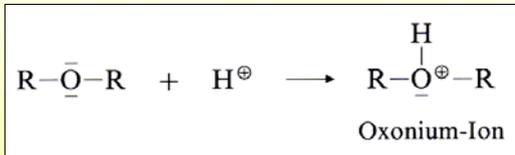
nach Zeeck: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 210

2. Funktionelle Gruppen
2.3 Ether

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

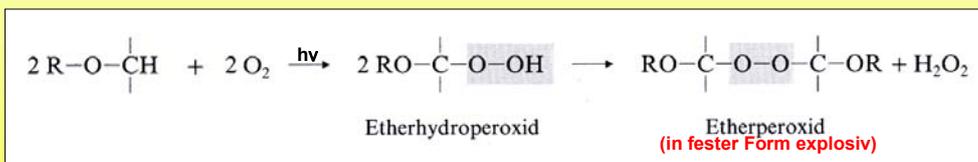
Ether: chemische Eigenschaften (1)

- Ether sind schwache Basen



Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3.Aufl.) S. 194

- Oxidation mit Luftsauerstoff/Licht



Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3.Aufl.) S. 194

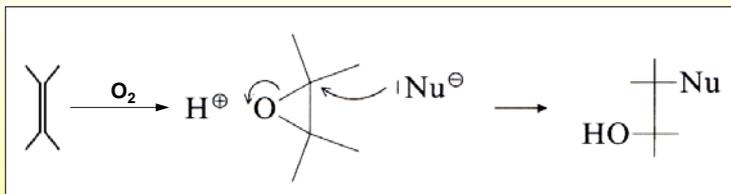
2. Funktionelle Gruppen
2.3 Ether

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



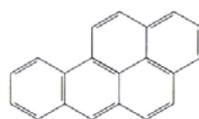
Ether: chemische Eigenschaften (2)

- oxidativer Abbau von Δ durch Hydroxylasen über Epoxide

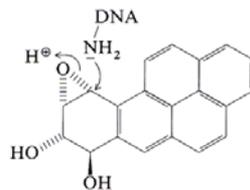


nach Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3.Aufl.) S. 195

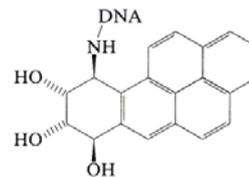
toxikologisch wichtig



Benzenpyren (Karzinogen)



Diolepoxid



kovalente Verknüpfung mit DNA

Zeeck: *Chemie für Mediziner* (3.Aufl.) S. 195

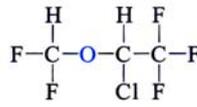
2. Funktionelle Gruppen
2.3 Ether

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

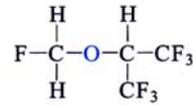


Medizinisch und toxikologisch wichtige Ether

Inhalationsnarkotika
 $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
 "Äther"

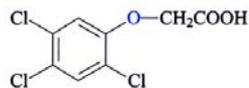


Isofluran

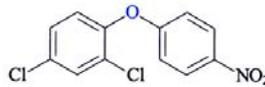


Sevofluran

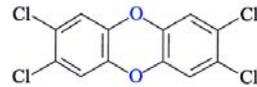
nach Zeeck: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 210



„Agent Orange“
 (2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure)
 (Entlaubungsmittel)



Nitrofen
 (Kontaktherbizid)



Dioxin („Seveso-Gift“)

nach Zeeck: *Chemie für Mediziner* (5.Aufl.) S. 211

2. Funktionelle Gruppen
 2.3 Ether

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



CHEMIE FÜR MEDIZINER: Organische Chemie, biochemisch wichtige Stoffklassen

1. GRUNDSTRUKTUREN

- 1.1 Bindungsverhältnisse beim Kohlenstoffatom
- 1.2 Reaktionstypen
- 1.3 Offenkettige Kohlenwasserstoffe
 - 1.3.1 Alkane (Paraffine)
 - 1.3.2 Alkene (Olefine)
 - 1.3.3 Alkine
- 1.4 Alicyclische Verbindungen
 - 1.4.1 Cycloalkane
 - 1.4.2 Cycloalkene
 - 1.4.3 Kondensierte Ringsysteme
- 1.5 Aromaten
 - 1.5.1 Benzol und Derivate
 - 1.5.2 Kondensierte Ringsysteme
- 1.6 Heterocyclen

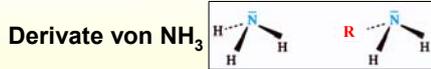
2. FUNKTIONELLE GRUPPEN

- 2.1 Alkohole
- 2.2 Phenole, Chinone
- 2.3 Ether
- 2.4 Amine
- 2.5 Nitro- und Azoverbindungen, Nitrile
- 2.6 Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfonsäuren
- 2.7 Aldehyde und Ketone
- 2.8 Carbonsäuren
- 2.9 Funktionelle Carbonsäurederivate
 - 2.9.1 Carbonsäure-anhydride
 - 2.9.2 Carbonsäure-ester
 - 2.9.3 Carbonsäure-thioester
 - 2.9.4 Carbonsäure-amide
- 2.10 Hydroxy- und Ketocarbonsäuren
- 2.11 Derivate Anorganischer Säuren
 - 2.11.1 Kohlensäure
 - 2.11.2 Phosphorsäure
 - 2.11.3 Schwefelsäure
 - 2.11.4 Salpetersäure

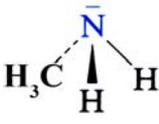
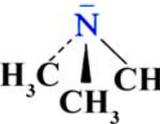
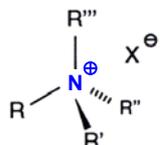
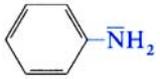
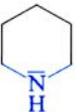
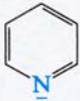
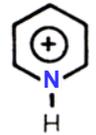
Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie



Amine: -NH₂, -NHR, -NRR'



Riechen z. T. unangenehm (fischig)!

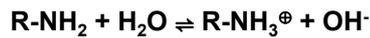
primär	sekundär	tertiär	quartäres Ammoniumsalz
 Methylamin	 Dimethylamin	 Trimethylamin	
 Anilin	 Piperidin	 Pyridin	 Pyridiniumkation

nach Zeeck: Chemie für Mediziner (5.Aufl.) S. 219, 340

2. Funktionelle Gruppen
2.4 Amine

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

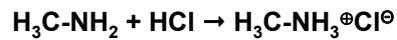
Amine sind (Lewis-) Basen



$$K_B = \frac{[\text{RNH}_3^{\oplus}] [\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14$$

Amine bilden mit Säuren Salze:



	Formel	pK _B	pK _S	
Amine	(CH ₃) ₂ NH	3,29	Basizität fällt ↓	Acidität steigt ↓
	CH ₃ NH ₂	3,36		
	NH ₃	4,75		
	C ₆ H ₅ NH ₂	9,42		
				$\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^{\oplus} \\ \text{CH}_3\text{NH}_3^{\oplus} \\ \text{NH}_4^{\oplus} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{\oplus} \end{array} \right\} + \text{I}$ $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{\oplus} \end{array} \right\} - \text{M}$
Amide	CH ₃ CONH ₂	a)		
	C ₆ H ₅ SO ₂ NH ₂	a)		
				} - M

Krieg: Chemie für Mediziner (5.Aufl.) S. 206

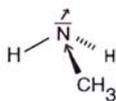
2. Funktionelle Gruppen
2.4 Amine

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie 

Basizität von Aminen

verschiedene induktive (I) und mesomere (M) Effekte

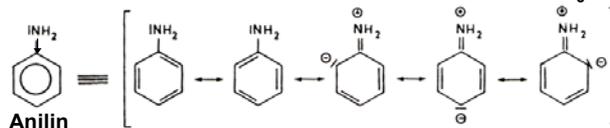
+I-Effekt (e-Schub): z.B. $-\text{CH}_3$
erhöhte Basizität
im Vergleich zu NH_3



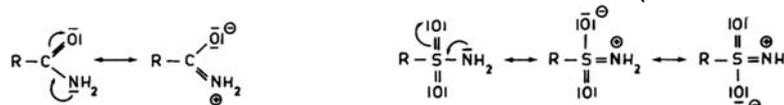
Base	pK _B
Dimethylamin	3,29
Methylamin	3,36
Ammoniak	4,76
Anilin	9,42

-M-Effekt (e-Sog durch Mesomerie):

z.B. sind aromatische Amine schwächer basisch als NH_3 :



Carbonsäureamide und Sulfonamide sind nicht mehr basisch (sondern neutral):



nach Latscha/Klein: *Chemie für Mediziner* (7. Aufl.) S. 302, 303

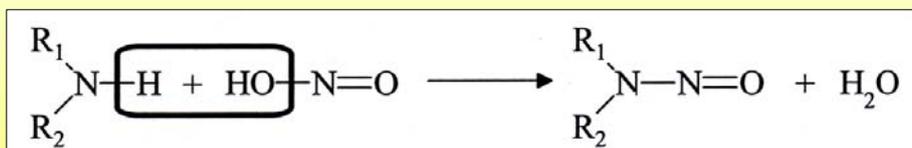
2. Funktionelle Gruppen
2.4 Amine

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Toxikologisch wichtig

Gesundheitsgefährdung durch N-Nitrosamine

Sekundäre Amine bilden mit HNO_2 (Salpetrige Säure, Nitrite)
Nitrosamine: cancerogen (z.B. Bildung im Magen aus Nitriten)



Wachter/Hausen: *Chemie für Mediziner* (7. Aufl.) S. 338

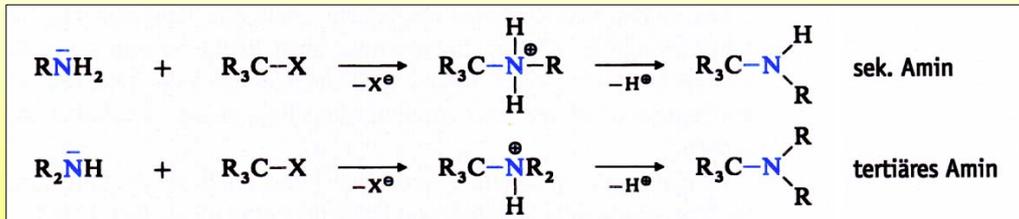
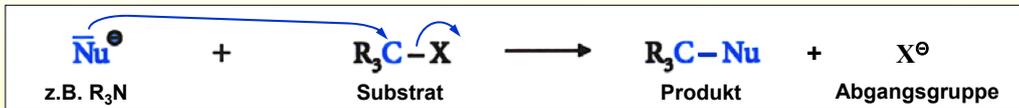
Primäre Amine bilden mit HNO_2 Diazonium-Verbindungen. (siehe Kapitel 2.5)

2. Funktionelle Gruppen
2.4 Amine

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Nucleophile Substitution (S_N)

typische Reaktion bei Aminen: Amine = Nucleophile



Zeeck: Chemie für Mediziner (5. Aufl.) S. 224

S_N-Reaktionen sind sehr häufige Reaktionen in der organischen Chemie/Biochemie!

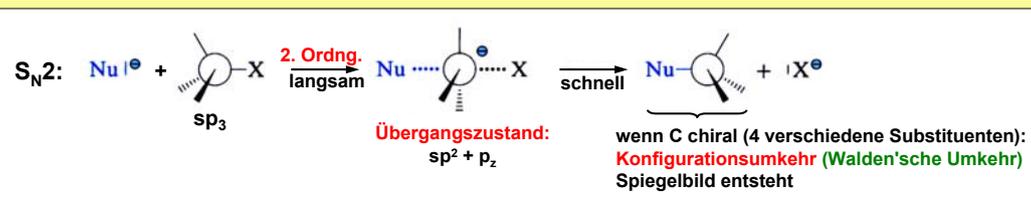
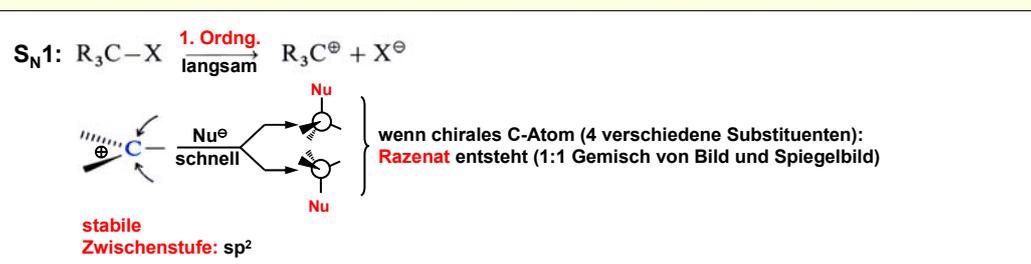
Weitere wichtige Nucleophile (absteigende Nucleophilie): $\text{RNH}_2 > \text{ROH} > \text{H}_2\text{O}$
 $\text{HS}^- > \text{I}^- > \text{RO}^- > \text{HO}^-$

2. Funktionelle Gruppen
2.4 Amine

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie

Nucleophile Substitution (S_N)

2 Reaktionsmöglichkeiten: S_N1 bzw. S_N2 **Molekularität** (Reaktionsordnung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts)



2. Funktionelle Gruppen
2.4 Amine

Institut für Molekularbiologie und Medizinische Chemie