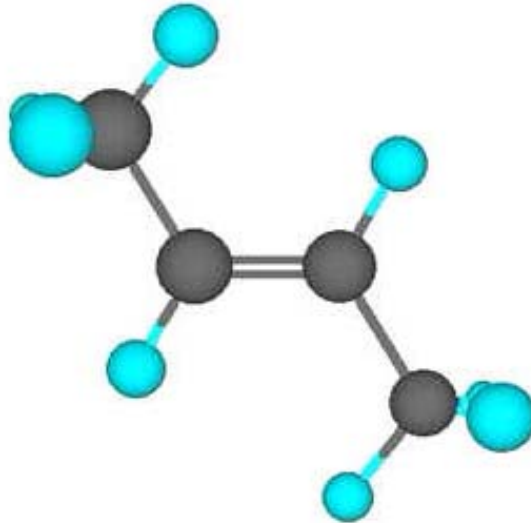


# ORGANISCHE CHEMIE



**Heterocyclen**

# Heterocyclen

- **Ringförmige Verbindungen**, in denen ein oder mehrere **C-Atome durch andere Elemente (Heteroatome)** ersetzt sind.
- Wichtigste Heteroatome: **O, N, S**, wichtigste Ringgrößen: 5 und 6
- Heterocyclen lassen sich in **aromatische Heterocyclen** ( $6\pi$ -Elektronensystem) und **nichtaromatische Heterocyclen** unterteilen.
- häufig Verknüpfung zu **Mehrfach-Ringsystemen** (Bicyclen, Tricyclen... Polycyclen)
  
- Heterocyclen sind **in der Natur extrem weitverbreitet (Alkaloide, Nukleinsäuren, DNA, Farbstoffe, etc.)**.
- **Ca. 2/3 der bekannten organisch-chemischen Verbindungen** sind Heterocyclen. Die große Stoffvielfalt ist zurückzuführen auf die vielfältigen Variationsmöglichkeiten durch:
  - Art der Heteroatome,
  - Zahl, Position der Heteroatome,
  - Ringgröße, Sättigungsgrad,
  - Verknüpfung der Heterocyclen zu Mehrfachringen,
  - Substituenten / Derivate.

# Nomenklaturregeln für Heterocyclen

1) viele heterocyclische Systeme haben **Trivialnamen**, die für die Namensgebung zugrundegelegt werden

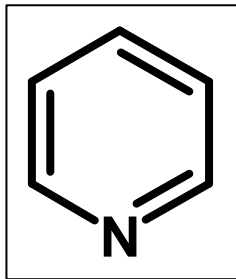
2) Die systematische Nomenklatur (IUPAC) wird nur für kompliziertere Heterocyclen (2 oder mehr Heteroatome) verwendet. Man benennt:

a) die Heteroatome in der Reihenfolge O - S - N mit

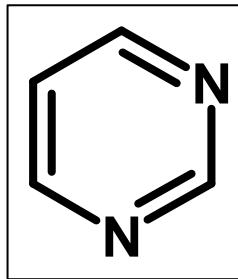
**oxa-, thia-, aza-**,

b) die Ringgröße und den Sättigungsgrad (aromatisch oder nicht), **spezielle Endungen** (-ol, -olan, -in etc.)

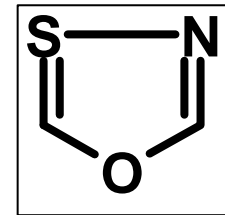
c) die Stellung der Heteroatome.



**Pyridin**  
**(Azabenzol)**



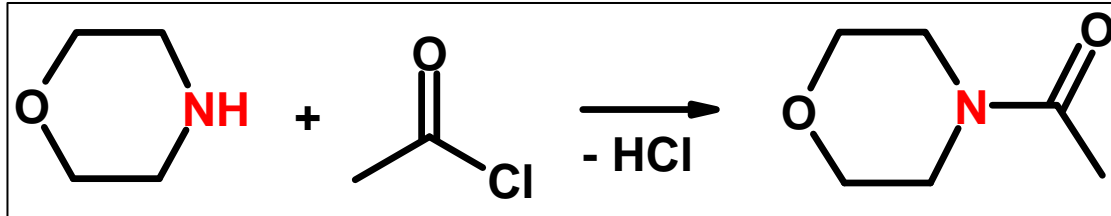
**1,3-Diazin**



**1,3,4-Oxathiazol**

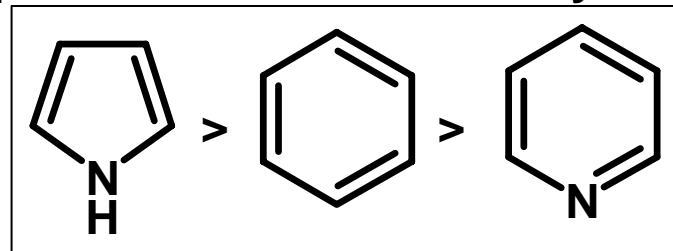
## Reaktivität von Heterocyclen

- 1) Reaktionen an Substituenten und funktionellen Gruppen, z.B. OH-Gruppen, Säuregruppen, Aldehydgruppen, Alkylketten etc., verlaufen ebenso wie bei den entsprechenden C-Verbindungen.
- 2) Es sind Reaktionen an den Heteroatomen selbst möglich.



- 3) Die Einführung von Heteroatomen verändert (erhöht oder erniedrigt) die Reaktivität gegenüber dem entsprechenden Kohlenstoffsystem.

Reaktivität des Aromaten  
in elektrophilen Substitutionen,  
z.B. Nitrierung:

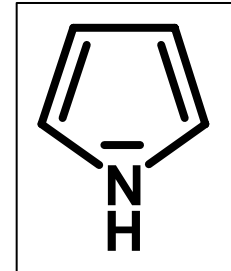


- 4) Viele Heterocyclen geben spezifische Reaktionen.

# Wichtige Heterocyclen

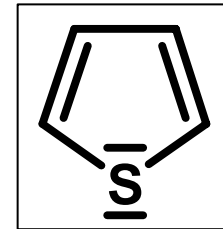
## Pyrrrol

- ist ein Aromat, besitzt wie das Benzol 6  $\pi$ -Elektronen
- N steuert das einsame Elektronenpaar zum e<sup>-</sup>-Sextett bei
- enthalten im Steinkohlenteer
- als Baustein für Porphin: Bestandteil von Hämoglobin, Chlorophyll, Vitamin B12 und von Gallenfarbstoffen (Bilirubin)



## Thiophen

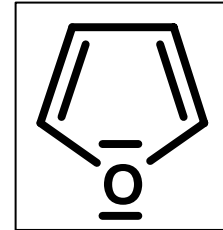
- Aromat
- im technischen Benzol bis zu 1% enthalten



# Wichtige Heterocyklen

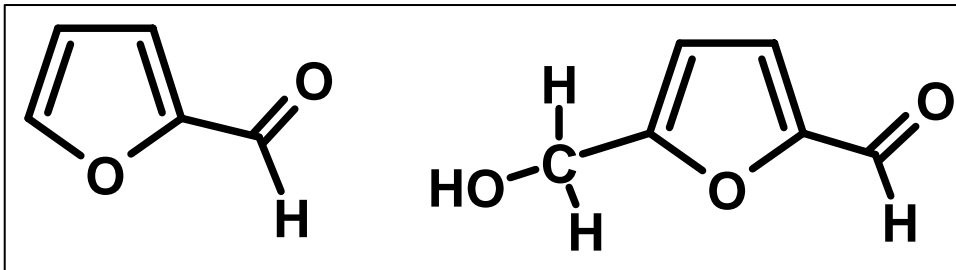
## Furan

- Aromat, O steuert ein Elektronenpaar bei
- Furane polymerisieren leicht
- Ausgangsstoff für Furan-Harze



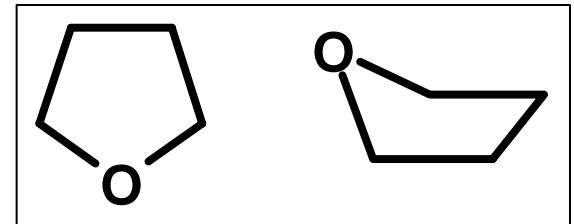
## Furfural und Hydroxymethylfurfural (HMF)

- entstehen aus Pentosen (z.B. Xylose), bzw. Hexosen (z.B. Glucose) beim Erhitzen
- Bestandteil von Geschmacksstoffen, "Brotaroma"



## Tetrahydrofuran (THF)

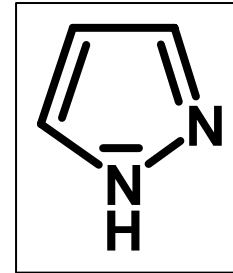
- gesättigtes System
- cyclischer Ether, bildet sehr leicht Peroxide
- wichtiges Lösungsmittel für Farben, Lacke (chem. Industrie)



# Wichtige Heterocyclen

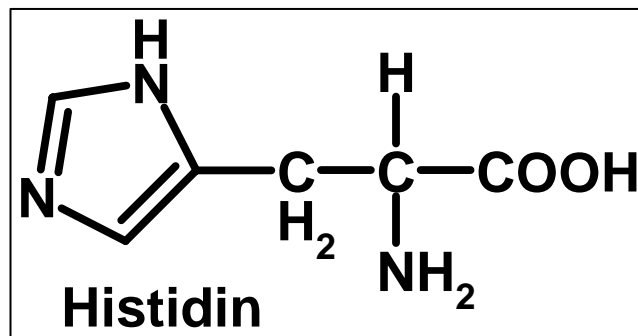
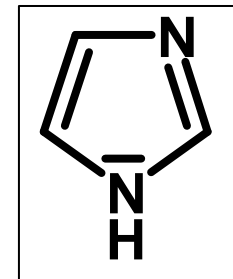
## Pyrazol (1,2-Diazol)

- Aromat: ein N steuert zwei Elektronen, das andere N nur ein Elektron zum e<sup>-</sup>-Sextett bei
- Baustein bestimmter Analgetika (Phenazon, Pyramidon)



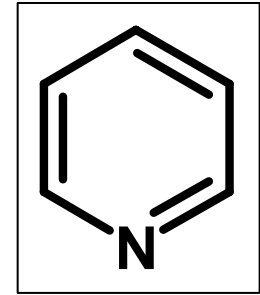
## Imidazol (1,3-Diazol)

- Aromat: ein N steuert zwei Elektronen, das andere N nur ein Elektron zum e<sup>-</sup>-Sextett bei
- Bestandteil der Aminosäure Histidin und des daraus entstehenden biogenen Amins Histamin

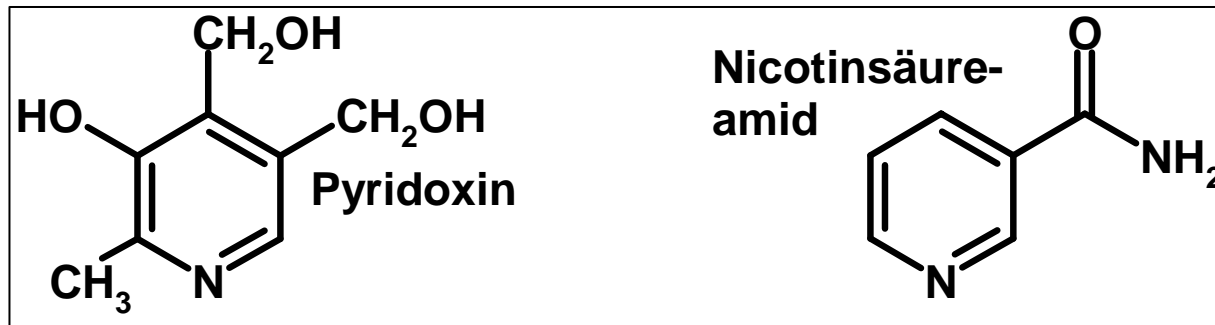


## Wichtige Heterocyklen

### Pyridin

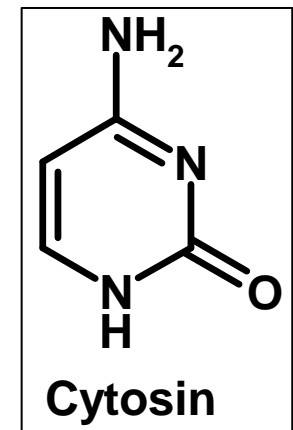
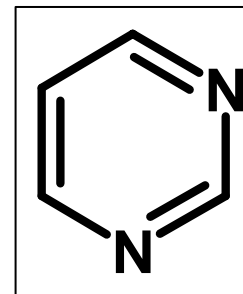


- Aromat: das N steuert ein Elektron zum e-Sextett bei
- enthalten im Steinkohlenteer
- wichtiger Ausgangsstoff in der chemischen Industrie
- Grundbaustein für Vitamin B6 (Pyridoxin) und für Nicotinsäureamid (universelle H-Überträger in biologischen Systemen)



### Pyrimidin

- Aromat: zwei N steuern je ein Elektron bei
- Bestandteil von Nukleinsäuren (DNA):  
Cytosin (C), Thymin (T), Uracil (U)

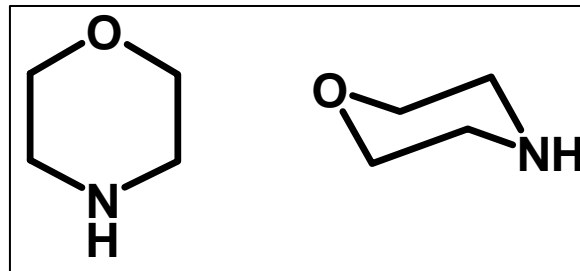




# Wichtige Heterocyclen

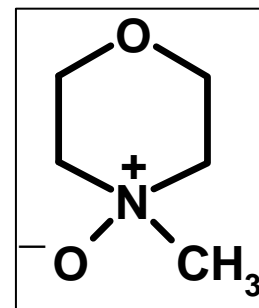
## Morpholin

- gesättigtes System
- cyclisches Amin und Ether
- starke Base (Protonenakzeptor)



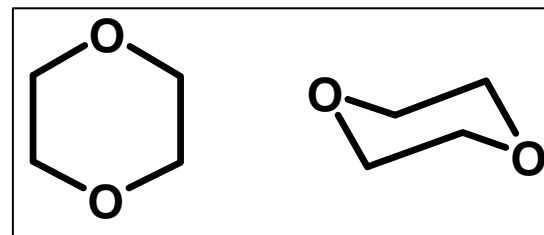
## N-Methylmorpholin-N-oxid

- gesättigtes System
- Oxidationsmittel in der organischen Chemie, wird zu N-Methylmorpholin reduziert
- großtechnisch als Lösungsmittel für Cellulose eingesetzt (Lyocellfasern und -folien)



## Dioxan

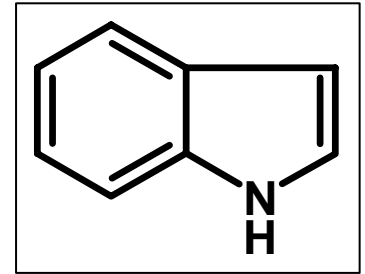
- gesättigtes System,
- cyclischer Bis-ether, bildet Peroxide
- wichtiges Lösungsmittel für Farben, Lacke (chem. Industrie)



## Wichtige Heterocyclusen

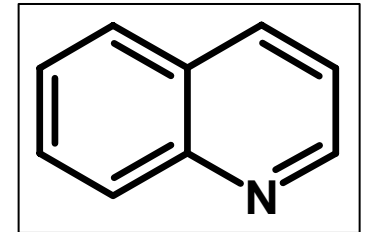
### Indol

- aromatischer Bicyclus, bestehend aus "Benzol + Pyrrol"
- Bestandteil der Aminosäure Tryptophan, Grundstruktur der Indol-Alkaloide (Strychnin, Lysergsäure) und der Indigofarbstoffe



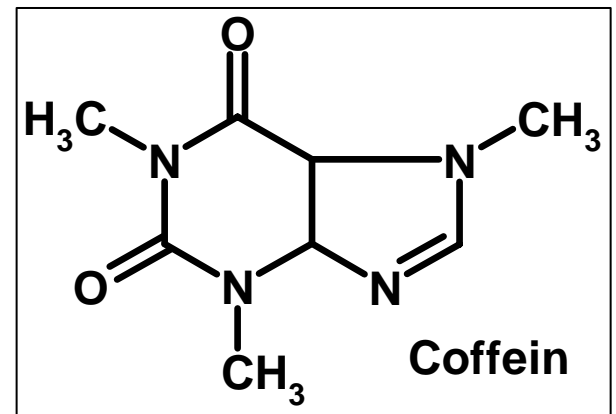
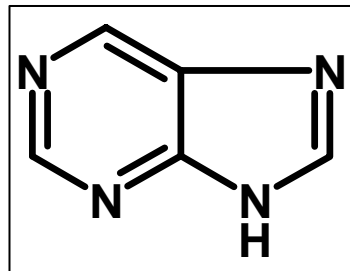
### Chinolin

- aromatischer Bicyclus, bestehend aus "Benzol + Pyridin"
- Bestandteil der Alkaloide der Chinarinde (Chinin)



### Purin

- aromatischer Bicyclus, bestehend aus "Pyrimidin + Imidazol"
- Bestandteil der Nucleinsäuren (DNA): Guanin (G), Adenin (A)
- Grundstruktur von Harnsäure, Coffein, Theophyllin



# Wichtige Heterocyclen

## Porphin

- eben gebaut ( $sp^2$ -Hybridisierung), besteht aus 4 Pyrrolringen
- Grundbestandteil vieler wichtiger biologischer Verbindungen
- enthält ein komplexiertes Metallatom im Zentrum
  - $Fe^{++}$  Hämoglobin (Blut)
  - $Mg^{++}$  Chlorophyll (Pflanzen)
  - $Co^{+++}$  Vitamin B12

