Organische Chemie für die Oberstufe und zur Einführung in das Studium

von Werner Schötschel

Vorbemerkung: Die Nummern der Versuche beziehen sich auf die Ausarbeitung „Versuche zur Organischen Chemie (einschließlich Naturstoffe)“.

http://www.lpm.uni-sb.de/typo3/fileadmin/Benutzer/allg-chem/Unterrichtshilfen/Versuche_OC.pdf

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	**Organische Chemie als Chemie der Kohlenstoffverbindungen**	1
2	**Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen**	3
2.1	Gesättigte Kohlenwasserstoffe	3
2.2	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	10
2.3	Ringkohlenwasserstoffe (Cyclische Kohlenwasserstoffe)	18
2.3.1	Alicyclische Kohlenwasserstoffe	18
2.3.2	Aromatische Kohlenwasserstoffe	19
2.4	Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Erdöl	26
3	**Sauerstoffhaltige Verbindungen**	29
3.1	Verbindungen mit der Gruppe -OH	29
3.1.1	Alkanole = Alkohole	29
3.1.2	Ether	36
3.1.3	Phenole	38
3.2	Alkanale = Aldehyde und Alkanone = Ketone	44
3.3	Carbonsäuren und Ester	52
4	**Stickstoffhaltige und schwefelhaltige Verbindungen**	62
4.1	Salpetersäureester	62
4.2	Nitroverbindungen	62
4.3	Amine	63
4.4	Aminosäuren	66
4.5	Säureamide	68
4.6	Azoverbindungen	69
4.7	Sulfonsäuren	69
4.8	Heterocyclische Verbindungen	70
4.9	Tenside und Waschmittel	70

Anhang 1: Ermittlung der Formel einer organischen Verbindung
Anhang 2: Die wichtigsten Nomenklaturregeln für aliphatische Verbindungen
Anhang 3: Die Elektronenverteilung in Molekülen organischer Verbindungen (I-Effekt und M-Effekt)
Anhang 4: Ort für den Eintritt eines zweiten Substituenten in einen Benzolring
Anhang 5: Kondensierte Ringsysteme
Anhang 6: Reaktionstypen in der organischen Chemie
Anhang 7: Die wichtigsten Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie
Anhang 8: Zuordnung der in dieser Ausarbeitung behandelten Reaktionen zu den einzelnen Reaktionsmechanismen
Anhang 9: Die optische Aktivität organischer Verbindungen
Anhang 10: Zusammenstellung der verschiedenen Isomeriearten
Anhang 11: Lösungen zu den Aufgaben aus Anhang 1 und 2
Anhang 12: Zusammenstellung der Versuche zur Organischen Chemie

1 Organische Chemie als Chemie der Kohlenstoffverbindungen

Bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts glaubte man, dass sich der pflanzliche und tierische Organismus zum Aufbau seiner Substanzen einer besonderen Lebenskraft (vis vitalis) bediene. Man unterschied daher:

a) „organische Stoffe“ in Pflanzen und Tieren;
b) „mineralische Stoffe“ in der unbelebten Natur.

1828 gelang es Friedrich Wöhler, den Harnstoff [Kohlensäurediamid; Formel: $(NH_2)_2CO$] aus einfachen anorganischen Verbindungen [Umlagerung von Ammoniumcyanat NH_4OCN] künstlich herzustellen. Seither wurden zahlreiche Naturstoffe im Laboratorium synthetisiert. Heute verstehen wir unter der „Organischen Chemie“ die Lehre von den Verbindungen des Kohlenstoffs. Außer dem Kohlenstoff sind in organischen Verbindungen vor allem Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor enthalten.

Versuche 1 und 2

Anmerkung 1: Brief Friedrich Wöhlers an seinen Stockholmer Lehrer Jöns Jakob Berzelius:
Er müsse schon wieder einen Brief an Berzelius richten, „denn ich kann, so zu sagen, mein chemisches Wasser nicht halten und muss Ihnen sagen, dass ich Harnstoff machen kann, ohne dazu Nieren oder dazu überhaupt ein Tier, sei es Mensch oder Hund, nötig zu haben“.
Wöhler war damals (1828) Lehrer an der städtischen Gewerbeschule Berlin. 1836 wurde er Professor in Göttingen.

. . . . . .

Im Jahre 1987 waren bekannt (d.h. isoliert und beschrieben):

etwa 7,2 Millionen organische Verbindungen (von denen aber nur rund 2.000 im Handel erhältlich waren!);

etwa 800.000 anorganische Verbindungen.

In einem Wikipedia-Artikel aus dem Jahre 2006 heißt es, dass derzeit rund 17 Millionen organische Verbindungen bekannt sind und täglich weitere hinzukommen.

Gründe für die große Anzahl organischer Verbindungen:

1.) Kohlenstoffatome können sich praktisch unbegrenzt mit anderen Kohlenstoffatomen verbinden, d.h. C-C-Bindungen sind bei den auf der Erde gewöhnlich vorkommenden Bedingungen sehr beständig.

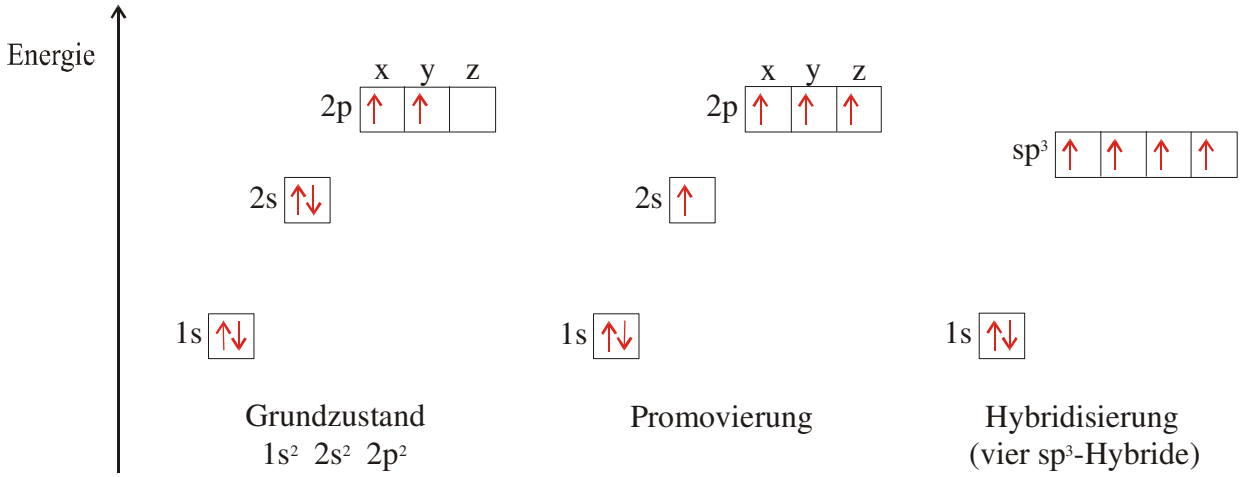
Anordnung der Kohlenstoffatome in Ketten:
aliphatische Verbindungen [aleiphar, gr. = Fett]

Anordnung der Kohlenstoffatome in Ringen:
cyclische Verbindungen (cyclicus, gr. = kreisförmig]

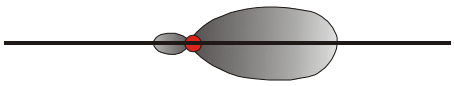
2.) Bei den Verbindungen des Kohlenstoffs gibt es - zum Beispiel durch Verzweigungen der Kohlenstoffatom-Kette - oft zahlreiche Isomere (später genauer!).

3.) Kohlenstoffatome können - vor allem mit anderen Kohlenstoffatomen - Doppel- und Dreifachbindungen eingehen.

Die Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms erklärt man durch eine Hybridisierung der Orbitale. Dabei wird das 2s-Elektronenpaar durch Energiezufuhr getrennt. Unter weiterem Energieaufwand bilden sich vier gleichartige Orbitale von Einzelelektronen. Diese sind aus dem 2s-Orbital und den drei 2p-Orbitalen entstanden und werden daher als sp^3-Hybridorbitale bezeichnet. Man spricht auch kurz von q-Orbitalen.



Im Gegensatz zum kugelförmigen s-Orbital und zum hantelförmigen p-Orbital ist das q-Orbital gestreckt (keulenförmig), und der Atomkern bildet bei ihm nicht - wie bei den beiden anderen Orbitalformen - das Symmetriezentrum:



Infolge ihrer gegenseitigen Abstoßung orientieren sich die vier q-Orbitale so, dass ihre Achsen vom Atomrumpf als Mittelpunkt aus nach den Ecken eines regelmäßigen Tetraeders gerichtet sind. Die Valenzwinkel des Kohlenstoffatoms entsprechen den Tetraederwinkeln (109° 28'). [zum Vergleich: Bindungswinkel im Wassermolekül: 104° 30']

Ermittlung der Formel einer organischen Verbindung: siehe Anhang 1

2 Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen

2.1 Gesättigte Kohlenwasserstoffe

Methan: CH_4

Eigenschaften: farb- und geruchloses, leichtes, wenig wasserlösliches Gas, das mit kaum leuchtender Flamme brennt und mit Luft oder Sauerstoff gemischt sehr explosiv ist:

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \;|\; \Delta H = -888\ \text{kJ}$$

Versuch 3

Vorkommen: Methan entsteht in der Natur bei der bakteriellen Zersetzung abgestorbener Pflanzenteile unter Luftabschluss ("Faulschlammbildung"). Es bildet sich im Wiederkäuermagen (z.B. eine Kuh rülpst täglich 150 m^3 Methan aus!) und ist der Hauptbestandteil im Sumpfgas, im Klär- oder Faulgas und im Grubengas („schlagende Wetter"). [Es ist bergpolizeiliche Vorschrift, dass ein Betriebspunkt stillgelegt werden muss, wenn in den Wettern 1 % oder mehr Methan enthalten ist. In elektrifizierten Betrieben liegt die Grenze bereits bei 0,7 bis 0,8 % CH_4.] In gewaltigen Mengen entströmt Methan dem Boden als Erdgas, vor allem in den Erdölgebieten. Auch im Kokereigas ist Methan enthalten.

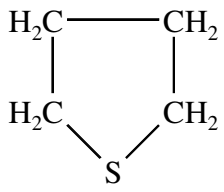
Anmerkung 2:

	Ferngas Kokereigas Vol-%	Erdgas L (z.B. Holland) Vol-%	Erdgas H (z.B. Russland) Vol-%
Bestandteile			
Methan	25,3	81,8	93,0
Ethan, Propan, Butan u.a.	2,3	3,4	4,9
Wasserstoff	54,5	-----	-----
Stickstoff	9,6	14	1,1
Sauerstoff	0,5	-----	-----
Kohlenstoffmonooxid	5,5	-----	-----
Kohlenstoffdioxid	2,3	0,8	1,0
Eigenschaften			
Brennwert in kWh/m^3	5,466	9,769	11,485
Zündtemperatur in °C	560	640	640
Normdichte in kg/m^3	0,51	0,83	0,79

Der Überdruck in den Haushaltsleitungen beträgt nur 22 mbar (Angabe für Neunkirchen).

Nach den „Richtlinien für die Gasodorierung" müssen alle in der öffentlichen Gasversorgung verteilten Brenngase einen ausreichend starken, charakteristischen Geruch besitzen, damit gefährliche Gaskonzentrationen von jedem Menschen rechtzeitig wahrgenommen werden können. Während das klassische Kokereigas von Natur aus einen typischen, deutlich spürbaren Geruch besitzt, sodass eine Beimischung von Odorstoffen nicht erforderlich ist, wird das an sich geruchlose Erdgas in allen Ortsnetzen an den Übergabestationen odoriert.

Als Odoriermittel wird in Deutschland fast ausschließlich Tetrahydrothiophen verwendet:



Reaktion mit Chlor: Substitution
Methan und Chlor wirken im diffusen Tageslicht langsam aufeinander ein:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_3Cl \quad \text{Monochlormethan}$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_2Cl_2 \quad \text{Dichlormethan}$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CHCl_3 \quad \text{Trichlormethan}$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CCl_4 \quad \text{Tetrachlormethan}$$

Reaktionsmechanismus: radikalische Substitution (siehe Anhang 7, Seite 1)

(Wegen der schwierigen Trennung der nebeneinander entstehenden Chlorverbindungen werden diese in der Praxis auf anderen Wegen hergestellt.)

Versuch 4 (mit Hexan!)

Merke: Den Austausch einzelner Atome oder Atomgruppen im Molekül einer organischen Verbindung gegen Atome anderer Elemente oder gegen andere Atomgruppen bezeichnet man als Substitution [substitúere, lat. = ersetzen]. Die neu entstehenden Stoffe nennt man Substitutionsprodukte, Abkömmlinge oder Derivate der ursprünglichen Verbindung [derivare, lat. = ableiten].

wichtige Halogenderivate des Methans:

$CHCl_3$ = Trichlormethan = Chloroform: farblose, süßlich-betäubend riechende, nicht brennbare und mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit; nach längerem Einatmen rufen Trichlormethandämpfe tiefe Bewusstlosigkeit hervor. Da Trichlormethannarkosen Leberkrankheiten und Herzlähmung verursachen können, wird heute Trichlormethan nicht mehr als Narkosemittel verwandt. In der Technik und im Laboratorium spielt Trichlormethan eine große Rolle als Lösemittel für Öle, Harze, Kautschuk usw.

Versuch 5 und 6

CHI_3 = Triiodmethan = Iodoform: zitronengelbe, wasserunlösliche Kristalle mit „Apothekengeruch“; früher als Wundantiseptikum verwandt

Versuch 7

CCl_4 = Tetrachlormethan = Tetrachlorkohlenstoff: farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit; findet in der Technik als nicht feuergefährliches Lösemittel, z.B. für Fette, Verwendung

Versuch 8

CCl_3F, CCl_2F_2, $CClF_3$, $CHCl_2F$ und andere: Sammelbezeichnung Frigen (Hoechst) oder Freon (Dupont); Sicherheitskältemittel und Treibgas für Spraydosen

$CBrClF_2$ = Bromchlordifluormethan = Halon: Löschgas für Flugzeugtriebwerke, Computeranlagen, Schalträume usw. (hinterlässt keine Rückstände!)

Anmerkung 3: Ergänzungen zu den Halogenderivaten des Methans; Halogenderivate des Ethans
Tetrachlormethan wurde wegen seiner Unbrennbarkeit früher als Löschmittel verwandt. Es hat allerdings den Nachteil, in der Hitze zu dem giftigen Phosgen $O{=}CCl_2$ oxidiert zu werden. (Der Name „Phosgen“ weist auf die Entstehung durch Belichtung eines Gasgemisches von CO und Cl_2 hin.)

CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4 finden zur „chemischen“ Reinigung von Textilien Verwendung.

Halon für Autofeuerlöscher:
1.) Auf Wunden bleiben keine Rückstände.
2.) Die Sicht des Löschenden wird nicht durch Wolkenbildung behindert.
3.) Das Gas dringt auch durch feinste Ritzen (z.B. Kühlergrill).

C_2H_5Cl = Chlorethan (alter Name: Ethylchlorid): farblose, brennbare, sehr leicht flüchtige Flüssigkeit, die zur örtlichen Betäubung („Vereisung“) bei nur kurze Zeit dauernden Operationen Verwendung findet

Versuch 9

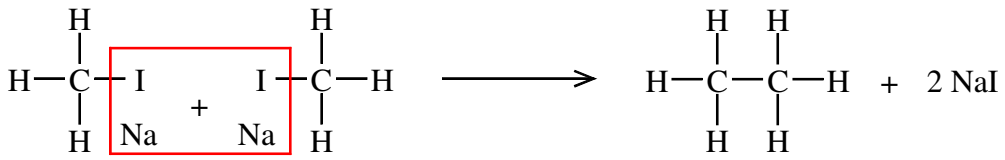
$CHBrCl\text{-}CF_3$ = 1-Brom-1-chlor-2,2,2-trifluorethan = Halothan: leicht flüchtige, nicht brennbare Flüssigkeit, die als Inhalationsanästhetikum Verwendung findet (größtenteils über die Lunge unverändert abgegeben, jedoch zu etwa 10 bis 20 % in der Leber zu Trifluorethansäure metabolisiert und dann mit dem Harn ausgeschieden)

.....

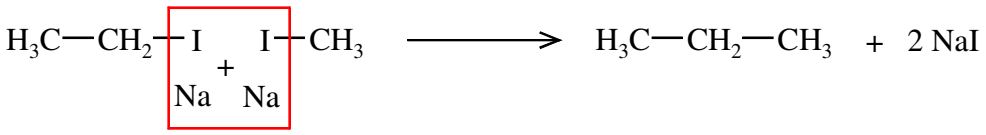
Synthese nach Wurtz und die homologe Reihe der Alkane

> Hinweis:
> Im Kurs „Chemische Bindung“ wird ausführlich erläutert, dass in der Reihe $H_3C\text{-}F$, $H_3C\text{-}Cl$, $H_3C\text{-}Br$, $H_3C\text{-}I$ die Polarität der Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Halogenatom abnimmt, dagegen die Polarisierbarkeit - d.h. also die Reaktionsfähigkeit - zunimmt!

Durch Einwirkung von Natrium auf Monoiodmethan CH_3I entsteht Ethan C_2H_6:



Entsprechend bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Monoiodmethan und Monoiodethan unter anderem die Verbindung Propan C_3H_8:



Aus reinem Monoiodethan entsteht mit Natrium das Butan C_4H_{10}:

$$2\ C_2H_5I\ +\ 2\ Na \longrightarrow C_4H_{10}\ +\ 2\ NaI$$

Man erhält so eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen, die Alkane.

allgemeine Formel der Alkane: C_nH_{2n+2} (n = 1 bis etwa 70)

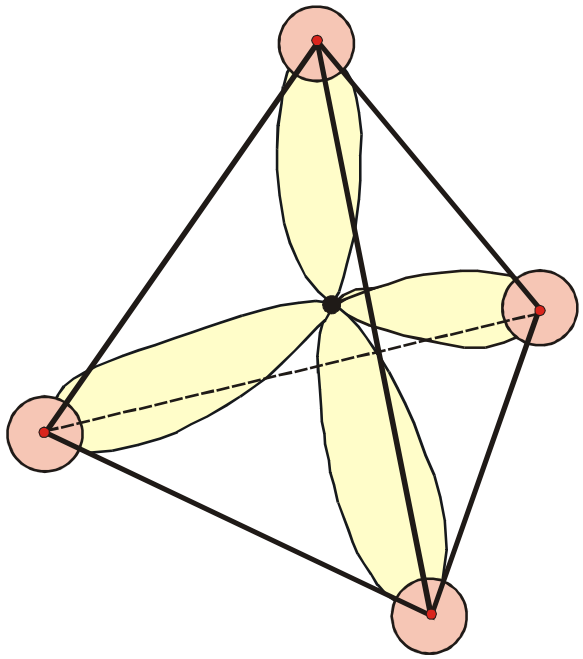
Die Alkane bilden eine „homologe Reihe“.

Merke: Unter einer homologen Reihe versteht man eine Gruppe ähnlicher Verbindungen, bei denen jedes Glied nur eine CH_2-Gruppe mehr enthält als das vorhergehende.

Die Alkane nennt man auch gesättigte Kohlenwasserstoffe, weil sie so viele Wasserstoffatome besitzen, wie die vorhandenen Kohlenstoffatome überhaupt zu binden vermögen.

σ-Bindung

Geht ein hybridisiertes Kohlenstoffatom mit dem s-Orbital eines Wasserstoffatoms oder einem sp^3-Hybridorbital eines anderen Kohlenstoffatoms durch Überlappung der Elektronenwolken eine Bindung ein, so bezeichnet man diese als σ-Bindung (Sigma-Bindung). Diese σ-Bindung ist charakteristisch für die gesättigten Kohlenwasserstoffe. So überlappen sich z.B. bei der Bildung des Methanmoleküls die q-Orbitale des Kohlenstoffatoms mit den s-Orbitalen von vier Wasserstoffatomen. Die nachgewiesene Tetraedergestalt des Methanmoleküls kann durch die Annahme einer tetraedrischen Anordnung der q-Orbitale des Kohlenstoffatoms erklärt werden.



— Kanten des gedachten Tetraeders

(Das s-Orbital des C-Atoms ist nicht gezeichnet.)

Beweise für die Tetraederstruktur des Methans:

1.) Es gibt nur ein Dichlormethan.
2.) Alle Bindungen sind gleich lang, und die Bindungswinkel entsprechen dem Tetraederwinkel (109° 28'). [Röntgenstrukturanalyse!]

Hinweis:
nicht sagen: „Das Methanmolekül ist tetraedrisch, weil es sp^3-Hybridorbitale besitzt."
sondern: „Weil das Methanmolekül tetraedrisch ist, sprechen wir von Hybridorbitalen."

Merke:

Als Bindungsachse bezeichnet man die geradlinige Verbindung zwischen zwei Atomkernen.

Unter Bindungslänge versteht man den mittleren Abstand zwischen zwei Atomkernen.

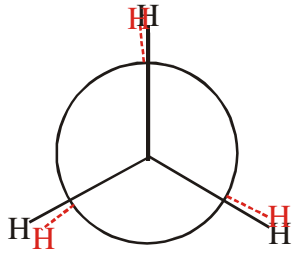
Der Bindungswinkel ist der Winkel zwischen zwei von einem Atom ausgehenden Bindungsachsen.

Länge der Bindung C-H: $1{,}09 \cdot 10^{-10}$ m
Bindungsenergie der Bindung C-H: $411\ kJ \cdot mol^{-1}$

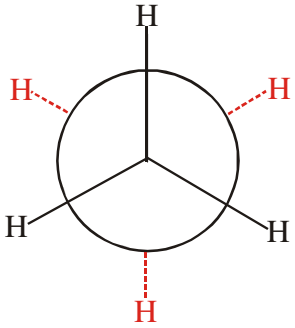
Um die σ-Bindung ist freie Rotation möglich. Die durch Drehung um eine Einfachbindung entstehenden verschiedenen räumlichen Anordnungen der Atome in einer Verbindung bezeichnet man als Konformationen. Da die Energieunterschiede zwischen verschiedenen Konformationen sehr gering sind, wandeln sie sich durch Drehung um die C-C-Bindung leicht ineinander um und können daher nicht als Substanzen isoliert werden.

Merke: Unter Konformationen versteht man Atomanordnungen, die durch Drehung um Einfachbindungen ineinander übergeführt werden können.

Anmerkung 4:
Bei einer Drehung um die C-C-Bindung durchlaufen die Atome zwei besondere Stellungen, z.B. beim Ethan:



ekliptische Konformation
(Eklipse, gr. = Ausfall, Verschwinden; Sonnenfinsternis)



gestaffelte Konformation
(etwas energieärmer, also stabiler)

Newman-Projektion des Ethans

Neben diesen beiden Extremkonformationen gibt es beliebig viele intermediäre Konformationen, die als skew-Konformationen (oder als gauche-Konformationen) bezeichnet werden [skew oder askew, engl. = schief; gauche, frz. = schief].

. . . . . .

Eigenschaften der Alkane

Name	Formel	Schmelztemp. (in °C)	Siedetemp. (in °C)	einwertiges Radikal (Alkylgruppe)
Methan	CH_4	-182,5	-161,5	Methyl $\bullet CH_3$
Ethan	C_2H_6	-183,3	-88,6	Ethyl $\bullet C_2H_5$
Propan	C_3H_8	-187,7	-42,1	Propyl $\bullet C_3H_7$
Butan	C_4H_{10}	-138,4	-0,5	usw.
Pentan	C_5H_{12}	-129,7	36,1	
Hexan	C_6H_{14}	-95,3	68,7	
Heptan	C_7H_{16}	-90,6	98,4	
Octan	C_8H_{18}	-56,8	125,7	
Nonan	C_9H_{20}	-53,5	150,8	
Decan	$C_{10}H_{22}$	-29,7	174,1	
Undecan	$C_{11}H_{24}$	-25,6	195,9	
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	-9,6	216,3	
¦				
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	18,2	286,8	
¦				
Eicosan	$C_{20}H_{44}$	36,4	343,8	
¦				

Der Anstieg der Schmelz- und Siedetemperaturen in der homologen Reihe der Alkane ist darauf zurückzuführen, dass die Van-der-Waals-Kräfte mit steigender Molekülmasse zunehmen.

Unterscheide:

Atomgruppen

Radikale (real existierend)	**Reste** (formal)
$\bullet CH_3$	$-CH_3$
$\bullet C_2H_5$	$-C_2H_5$
usw.	usw.

Wegen der nur geringen Polarität der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung und der tetraedrischen Atomgruppierungen um die Kohlenstoffatome sind die Alkanmoleküle unpolar. Dies erklärt die Löslichkeit der Alkane in unpolaren Lösemitteln, z.B. anderen Kohlenwasserstoffen oder Tetrachlormethan, sowie die fehlende Mischbarkeit mit extrem polaren Lösemitteln, z.B. Wasser. Allgemein bezeichnet man mit Wasser nicht (oder nur sehr beschränkt) mischbare Stoffe als hydrophob (= „wasserfürchtend“) oder lipophil (= „fettliebend“); polare Moleküle nennt man hydrophil oder lipophob.

Die chemische Reaktionsbereitschaft der Alkane ist unter normalen Bedingungen nur gering. Man bezeichnet die Alkane daher auch als Paraffine [parum affinis, lat. = wenig verwandt; gemeint ist: geringe Neigung zum Eingehen von Verbindungen mit anderen Elementen].

Isomerie (hier: Gerüstisomerie)

Beim Butan lassen sich 2 verschiedene Strukturformeln aufstellen. Wirklich gibt es 2 Butane mit unterschiedlichen physikalischen Konstanten:

Struktur:	$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	$H_3C - CH(CH_3) - CH_3$
Name:	Normal-Butan (n-Butan)	Iso-Butan (i-Butan)
Schmelztemperatur:	-138,4 °C	-159,6 °C
Siedetemperatur:	-0,5 °C	-11,7 °C

Die Van-der-Waals-Kräfte werden mit zunehmender Elektronenanzahl der Moleküle größer, nehmen also innerhalb der homologen Reihe zu. Obwohl isomere Moleküle dieselbe Elektronenanzahl besitzen, zeigen die Stoffe unterschiedliche Schmelz- und Siedetemperaturen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass isomere Moleküle unterschiedliche Molekülooberflächen besitzen, die umso kleiner werden, je mehr sich ein Molekül durch zunehmende Verzweigung der Kugelform nähert. Mit abnehmender Molekülooberfläche nehmen die gegenseitigen Berührungs- und Polarisationsmöglichkeiten und damit die Van-der-Waals-Kräfte ab.

Die Anzahl der Isomeren wächst mit zunehmender Kettenlänge sehr rasch:

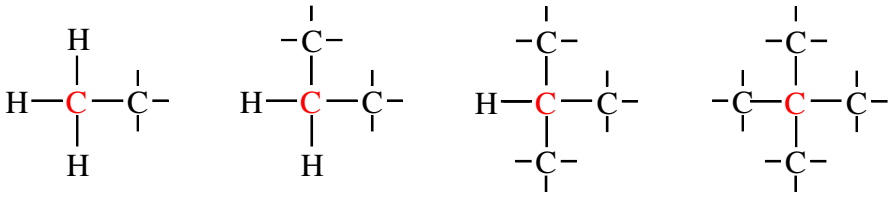
Butan	C_4H_{10}	2
Pentan	C_5H_{12}	3
Hexan	C_6H_{14}	5
Octan	C_8H_{18}	18
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	366.319

Bei isomeren Verbindungen sind
gleich: Summenformeln
verschieden: Strukturformeln, physikalische Konstanten, chemische Eigenschaften

Merke: Isomerie [isos, gr. = gleich; meros, gr. = Teil] ist die Erscheinung, dass Verbindungen trotz gleicher Summenformel verschiedene Strukturen und damit unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Die betreffenden Verbindungen bezeichnet man als Isomere.

Nomenklaturregeln: siehe Anhang 2

Merke:



primäres sekundäres tertiäres quartäres

Kohlenstoffatom

Die Bezeichnungen geben an, mit wie viel weiteren Kohlenstoffatomen das betrachtete Kohlenstoffatom verbunden ist.

Hinweis: Bedingt durch die tetraedrische Anordnung der Bindungspartner des vierbindigen Kohlenstoffatoms sind die in der Kette aufeinander folgenden Kohlenstoffatome gegeneinander versetzt. Die Anordnung der Kohlenstoffatome in Strukturformeln auf einer Geraden ist nur eine Vereinfachung!

2.2 Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

In der Technik erhält man durch Dehydrierung des Ethans (aus Erdöl) eine Verbindung der Formel C_2H_4, das Ethen:

$$C_2H_6 \xrightarrow{\text{ca. 800 °C}} C_2H_4 + H_2$$

Ethen entsteht auch - zusammen mit anderen Produkten - beim “Steamcracking” aus den im Leichtbenzin enthaltenen Alkanen:

$$\text{z.B.} \quad C_5H_{12} \longrightarrow 2\,C_2H_4 + CH_4$$

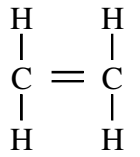
Das Ethen (anderer Name: Ethylen) ist ein farbloses, kaum wasserlösliches Gas von schwach süßlichem Geruch. Mit Brom reagiert es unter Bildung von 1,2-Dibromethan: Anlagerung = Addition (Bromwasser wird entfärbt!):

$$C_2H_4 + Br_2 \longrightarrow C_2H_4Br_2$$

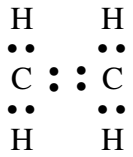
Versuch 10

Reaktionsmechanismus: elektrophile Addition (siehe Anhang 7, Seite 5)

Weil das Ethen 2 Wasserstoffatome weniger enthält als das Ethan und leicht Brom anlagert, bezeichnet man es als „ungesättigte“ Verbindung. Die beiden Kohlenstoffatome sind durch eine Doppelbindung miteinander verbunden:



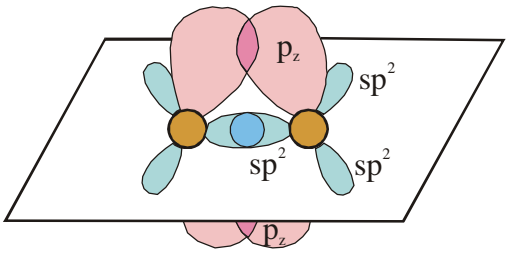
Valenzstrichformel



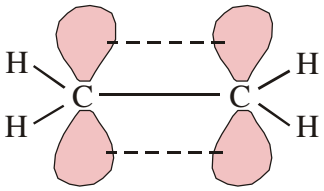
Elektronenformel

des Ethens

Gehen zwei Kohlenstoffatome eine Doppelbindung ein, so findet nicht Hybridisierung zwischen dem 2s-Orbital und den drei 2p-Orbitalen statt wie z.B. im Ethanmolekül, sondern nur zwischen dem 2s-Orbital und zwei 2p-Orbitalen. Es entstehen also drei sp^2-Hybridorbitale, und das p_z-Elektron bleibt für eine spezielle Bindung übrig. Die drei sp^2-Hybridorbitale liegen in einer Ebene und bilden Winkel von 120°. Auf dieser Ebene senkrecht steht das Orbital des p_z-Elektrons. Da der Abstand zwischen den Rümpfen der beiden Kohlenstoffatome - im Vergleich z.B. zu Siliciumatomen - klein ist, tritt zwischen den p_z-Orbitalen eine Überlappung ein. Hierdurch wird der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen verringert.



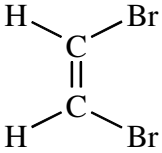
schematisch:



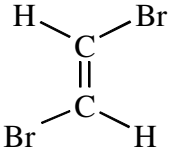
Die Bindung der beiden Kohlenstoffatome im Ethen über die sp^2-Hybridorbitale ist eine σ-Bindung, die zusätzliche Bindung über die p_z-Elektronen nennt man π-Bindung. Infolge der geringeren Überlappung der p_z-Orbitale ist die π-Bindung weniger fest als die σ-Bindung.

	C - C -Bindung	C = C -Bindung
Abstand der C-Atome	$1{,}54 \cdot 10^{-10}$ m	$1{,}33 \cdot 10^{-10}$ m
molare Bindungsenergie	$347{,}8$ kJ $\cdot$ mol^{-1}	$615{,}9$ kJ $\cdot$ mol^{-1}

Durch die π-Bindung wird die freie Drehbarkeit der Kohlenstoffatome um die C – C-Achse aufgehoben. Es gibt daher z.B. beim 1,2-Dibromethen zwei isomere Verbindungen (cis-trans-Isomerie):



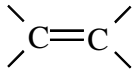
cis-Form



trans-Form

des 1,2-Dibromethens

Vom Ethen leitet sich die homologe Reihe der Alkene ab, die gekennzeichnet ist durch die funktionelle Gruppe

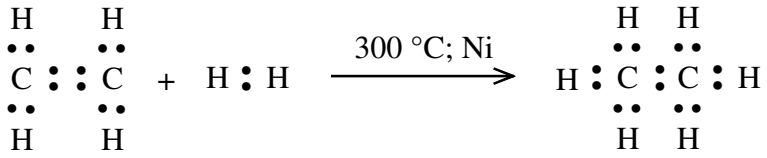


C_2H_4	$H_2C{=}CH_2$	Ethen
C_3H_6	$H_2C{=}CH{-}CH_3$	Propen
C_4H_8	$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$	Buten
C_5H_{10}	$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$	Penten

<u>allgemeine Formel der Alkene:</u> C_nH_{2n}

Die ersten drei Alkene sind im Normzustand gasförmig, die mittleren Glieder flüssig, die höheren fest. Da alle Alkene mit Halogenen wasserunlösliche, ölige Additionsverbindungen bilden, nennt man die Alkene auch <u>Olefine</u> [= „Ölbildner"; von „gaz oléfiant" für Ethen].
Für den einwertigen Ethenrest $H_2C{=}CH{-}$ ist der alte Name „<u>Vinyl-</u>" weiterhin zugelassen [von vinum, lat. = Wein, wegen der wie beim „Weingeist" aus nur 2 Kohlenstoffatomen bestehenden Kette]. Der systematische Name ist Ethenyl-.

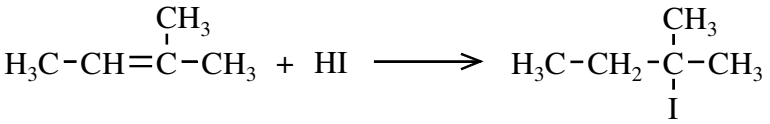
Durch Anlagerung von Wasserstoff gehen die Alkene in Alkane über:



Die Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen bezeichnet man als <u>Hydrierung</u>. Die Hydrierung ist ein Spezialfall der Addition. Umgekehrt spricht man bei einer Abspaltung von Wasserstoff von <u>Dehydrierung</u>. Die Dehydrierung ist ein Spezialfall der Elimination.

<u>Merke:</u> Unter einer <u>Elimination</u> oder <u>Abspaltungsreaktion</u> versteht man eine Reaktion, bei der Atome oder Atomgruppen von einem Molekül abgetrennt werden, ohne dass gleichzeitig andere Atome angelagert werden.

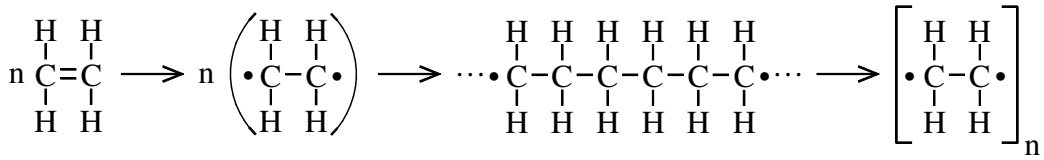
<u>Anmerkung 5:</u>
Bei einer Addition von Halogenwasserstoff an unsymmetrische Alkene wird das Halogenatom immer an das wasserstoffärmere C-Atom angelagert (Markownikoff-Regel, um 1869):

z.B. 

2-Methyl-2-buten 2-Iod-2-methylbutan

. . . . . .

Unter der Einwirkung von geeigneten Katalysatoren können sich Tausende von Ethenmolekülen zu dem festen Polyethen (= Polyethylen) zusammenlagern. Das Polyethen - z.B. „Lupolen“ (BASF), „Hostalen“ (Hoechst) oder „Baylon“ (Bayer) - ist ein Kunststoff, der zur Herstellung von durchsichtigen Folien, plastischem Geschirr usw. Verwendung findet (durchscheinend, sehr chemikalienfest).



[Hochdruckverfahren: Gaspolymerisation in einem Rohrsystem (1500 bis 2000 bar, 200 °C, Sauerstoff als Katalysator)
Produkte mit verhältnismäßig niedriger Erweichungstemperatur, geringer Steifigkeit und niedriger Dichte (0,915 bis 0,92 $g \cdot cm^{-3}$)

Normaldruckverfahren nach Ziegler: Ethen wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Dieselöl geleitet, in dem Al- und Ti-Verbindungen als Katalysator dispergiert sind. An der Katalysatoroberfläche werden pro Liter Lösung stündlich 200 l Ethen umgesetzt. Das Polyethen scheidet sich in Flocken aus.
Produkte mit verhältnismäßig hoher Erweichungstemperatur, großer Steifigkeit und hoher Dichte (0,95 bis 0,955 $g \cdot cm^{-3}$)

Ferner gibt es verschiedene Mitteldruckverfahren.]

Merke: Als Polymerisation bezeichnet man die Verknüpfung vieler Moleküle einer Verbindung zu einem Makromolekül. Zur Polymerisation sind nur organische Verbindungen mit reaktionsfähigen Mehrfachbindungen befähigt.

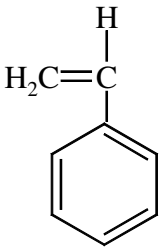
weitere Beispiele für Polymerisationsprodukte:

Monomeres		Polymeres
Name	Formel	
Chlorethen = Vinylchlorid	$H_2C{=}CHCl$	Polyvinylchlorid (PVC) z.B. Vinoflex, Hostalit, Igelit
Propen = Propylen	$H_2C{=}CHCH_3$	Polypropen (PP) z.B. Trespaphan von Kalle (höhere Erweichungstemperatur als Polyethen; Folien für Verpackungen und technische Folien, vor allem zur Herstellung von Kondensatoren)
Tetrafluorethen	$F_2C{=}CF_2$	Polytetrafluorethen (PTFE) z.B. Teflon (Du Pont), Hostaflon (Hoechst) siehe Hinweis!

Versuch 11

[Hinweis zum Teflon: Teflon ist sehr reaktionsträge; es brennt nicht und kann auch nicht von Schädlingen, Pilzen und Bakterien angegriffen werden. Nichts bleibt an ihm haften. So glatt ist dieses Material, dass man es als „Eisfläche“ zum Schlittschuhlaufen benutzen kann. Deshalb verwendet man Teflon als Überzug in Lagern, als Auflagen in Pfannen, Back- und Schokoladeformen und auf Transportbändern für klebrige Süßigkeiten und Konditoreiwaren. In mit Teflon beschichteten Pfannen kann man ohne Fett braten - nur mit der Hitze muss man vorsichtig sein: schon bei 327 °C wird die Teflonauflage weich! Andererseits behält das Material seine vorteilhaften Eigenschaften auch bei tiefsten Temperaturen. Teflon leitet den Strom nicht. Daher ist es ein hervorragendes Isolationsmaterial für elektrische Kabel. Ferner ist es unlöslich, und deshalb dienen Teflon-Siebeinsätze als Filter für konzentrierte Säuren. Auch zur Auskleidung von Säurebehältern oder von Tanks für flüssigen Brennstoff wird es benutzt. In Verbindung mit Kautschuk wird Teflon als Überzug für die Tragflächen von Flugzeugen gegen die gefürchtete Vereisung verwendet. Schlauchlose Autoreifen werden durch Teflon-Einlagen relativ pannensicher. Eine Spezialanfertigung von Teflon dient als Material für Dichtungen, Isolationen und Stoßdämpfer in Raketenmotoren, da es gegen Öl und Hitze außerordentlich beständig ist.]

Anmerkung 6:

Styrol: 

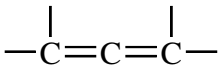
Durch Polymerisation von Styrol entsteht der Kunststoff Polystyrol.

Versuch 12

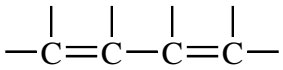
.....

Es gibt auch Kohlenwasserstoffe mit mehreren Doppelbindungen im Molekül, z.B. das Butadien C_4H_6 mit 2 Doppelbindungen.

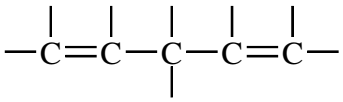
Lage zweier Doppelbindungen im Molekül:



kumuliert



konjugiert

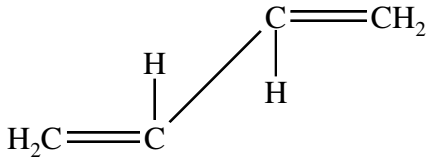


isoliert

Bei Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen (z.B. beim 1,3-Butadien) überlappen sich die Orbitale der π-Elektronen auch zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3, sodass es zur Bildung einer über alle 4 Kohlenstoffatome delokalisierten Elektronenwolke kommt.

Da durch die Delokalisation auch die mittlere Bindung in einem gewissen Ausmaß Doppelbindungscharakter annimmt, wird sie kürzer, und die freie Drehbarkeit um diese Bindung wird eingeschränkt. (Rotation ist nur möglich, wenn unter Energiezufuhr die Delokalisation aufgehoben wird.)

Anmerkung 7:
Bindungslängen im 1,3-Butadien (in 10^{-10} m):

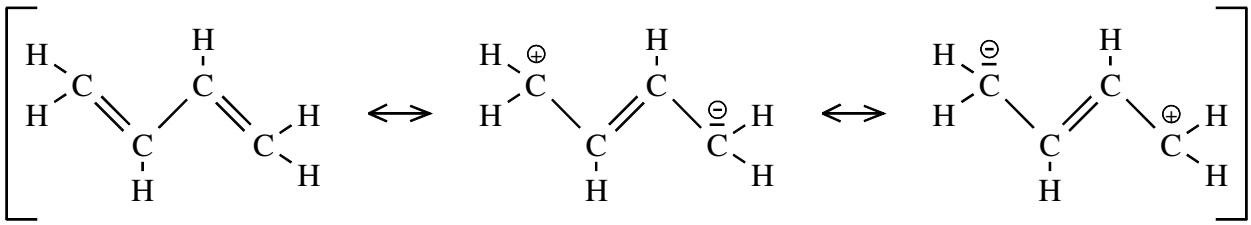


theoretisch zu erwarten:	1,33	1,54	1,33
aus Elektronenbeugungsaufnahmen bestimmt:	1,34	1,46	1,34

.....

Die bei der Hydrierung von konjugierten Systemen frei werdende Energie („Hydrierungsenthalpie“) ist stets geringer als bei entsprechenden nicht konjugierten Systemen, d.h. konjugierte Systeme sind energieärmer und weniger reaktionsbereit als nicht konjugierte Systeme mit der gleichen Anzahl von Doppelbindungen.

Anmerkung 8:
Man kann den Bindungszustand im 1,3-Butadien durch folgende mesomere Grenzformeln beschreiben:



Dieser Bindungszustand liefert auch die Erklärung für die experimentelle Feststellung, dass bei der Reaktion von Brom mit 1,3-Butadien im ersten Additionsschritt neben dem 3,4-Dibrom-1-buten auch das 1,4-Dibrom-2-buten entsteht:

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow$ $BrH_2C{-}CHBr{-}CH{=}CH_2$ 3,4-Dibrom-1-buten

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow$ $BrH_2C{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$ 1,4-Dibrom-2-buten

.....

Das 1,3-Butadien ist das Monomere zur Herstellung von synthetischem Kautschuk (= Buna). - Das Monomere des Naturkautschuks ist das 2-Methyl-1,3-butadien = Isopren.

Ethin und die homologe Reihe der Alkine

Aus dem Calciumcarbid CaC_2 entwickelt sich mit Wasser ein lauchartig riechendes Gas mit der Summenformel C_2H_2, nämlich unreines Ethin (= Acetylen):

$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Versuch 13

Reines Ethin ist ein in Wasser nur wenig lösliches, farbloses und fast geruchloses, betäubend wirkendes Gas. (Der üble Geruch bei der Darstellung von Ethin aus Calciumcarbid rührt von geringen Mengen PH_3, H_2S und NH_3 her, die aus Verunreinigungen des technischen Carbids bei Zugabe von Wasser entstehen.)

Beim Erhitzen zerfällt Ethin in seine Elemente:

$$C_2H_2 \longrightarrow 2\,C + H_2 \mid \Delta H = -227\ kJ$$

Diese Hitzespaltung tritt auch in der Ethinflamme ein. Diese ist daher sehr heiß, leuchtet hell und stößt Rußwolken aus.

Verbrennt man Ethin in besonders konstruierten Brennern, so erhält man eine nur wenig rußende Flamme. Die hohe Verbrennungswärme wird zum autogenen Schweißen und Schneiden ausgenützt:

$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 4\,CO_2 \mid \Delta H = -2598\ kJ$$

Versuch 14

Gemenge aus Ethin und Luft (oder aus Ethin und Sauerstoff) sind sehr gefährlich (weiter Explosionsbereich eines Ethin-Luft-Gemisches von rund 2 bis 82 Volumenanteilen Ethin!). Auch reines Ethin neigt, wenn es erhitzt oder komprimiert wird, zur Explosion. Es kann daher nicht durch Druck verdichtet, wohl aber gefahrlos unter Druck in Propanon (= Aceton) gelöst werden. (In den mit Ethin gefüllten Stahlflaschen befindet sich Kieselgur, mit Propanon durchtränkt; das Ethin wird mit etwa 12 bar Druck in dem Propanon gelöst.)

Versuch 15

Heute gewinnt man die Hauptmenge des Ethins nicht mehr aus Calciumcarbid, sondern aus Erdgas oder Erdöl:

a) durch Abspaltung von Wasserstoff aus Methan im elektrischen Lichtbogen, wobei das Methan schnell durch den Lichtbogen geblasen und sofort mit kaltem Wasser abgeschreckt wird:

$$2\,CH_4 \xrightarrow{1400\ °C} C_2H_2 + 3\,H_2$$

b) durch partielle Oxidation von Methan oder Leichtbenzin:

$$4\,CH_4 + O_2 \longrightarrow C_2H_2 + 2\,CO + 7\,H_2$$

In dem Ethinmolekül sind die beiden Kohlenstoffatome durch eine Dreifachbindung verknüpft. Das Additions- und Polymerisationsvermögen des Ethins ist daher noch stärker ausgeprägt als beim Ethen. Durch seine Reaktionsfreudigkeit ist das Ethin einer der wichtigsten Ausgangsstoffe für die organisch-chemische Großindustrie: Reppe-Synthesen (z.B. Herstellung von Butadien, Ethansäure, Ethen, Styrol, Vinylchlorid sowie von Produkten ihrer Weiterverarbeitung).

Gehen Kohlenstoffatome eine Dreifachbindung ein, so werden nur das 2s- und ein 2p-Orbital hybridisiert (sp-Hybridorbitale)). Eines dieser beiden Hybridorbitale überlappt mit einem sp-Hybridorbital eines zweiten Kohlenstoffatoms (σ-Bindung). Die beiden nicht in die Hybridisierung einbezogenen Orbitale (p_y und p_z) stehen senkrecht aufeinander. Sie überlappen mit den entsprechenden Orbitalen des anderen Kohlenstoffatoms zu zwei π-Bindungen.

	C—C-Bindung	C=C-Bindung	C≡C-Bindung
Abstand der C-Atome	$1{,}54 \cdot 10^{-10}$ m	$1{,}33 \cdot 10^{-10}$ m	$1{,}20 \cdot 10^{-10}$ m
molare Bindungsenergie	347,8 kJ · mol^{-1} (a)	615,9 kJ · mol^{-1} (b)	808,7 kJ · mol^{-1} (c)

Zuwachs der Bindungsenergie von (a) nach (b): 268,1 kJ · mol^{-1}
Zuwachs der Bindungsenergie von (b) nach (c): 192,8 kJ · mol^{-1}

Anmerkung 9:
Das Ethin kann seine Wasserstoffatome als Protonen abgeben, ist also eine (sehr schwache) Säure:

pK_S-Werte:	H_2O	15,74
	HC≡CH	25
	NH_3	35
	$H_2C{=}CH_2$	44
	$H_3C{-}CH_3$	50

Die wichtigste salzartige Verbindung des Ethins ist das Calciumcarbid $Ca^{2+}(\,|C{\equiv}C|\,)^{2-}$. Es ist thermisch beständig. Dagegen ist die Verbindung Ag_2C_2 (Silberacetylid) in trockenem Zustand äußerst explosiv.

Das Calciumcarbid wird im Lichtbogen eines elektrischen Ofens aus gebranntem Kalk und Koks hergestellt.

(Carbide nennt man diejenigen Metallderivate des Ethins, in denen der Wasserstoff durch ein zwei- oder mehrwertiges Metall ersetzt ist.)

.....

Durch Addition von Chlorwasserstoff an Ethin wird in der Technik Chlorethen (= Vinylchlorid) hergestellt:

$$HC{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{160\ °C;\ Hg^{2+}} H_2C{=}CHCl$$

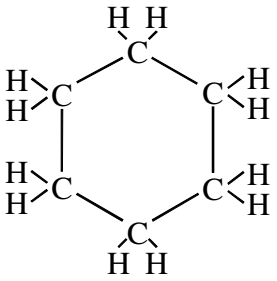
Das Ethin ist das erste Glied in der homologen Reihe der Alkine.

allgemeine Formel der Alkine: C_nH_{2n-2}

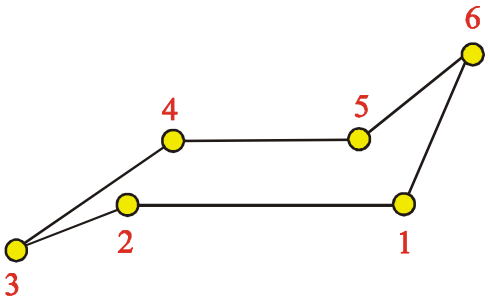
2.3 Ringkohlenwasserstoffe (Cyclische Kohlenwasserstoffe)

2.3.1 Alicyclische Kohlenwasserstoffe

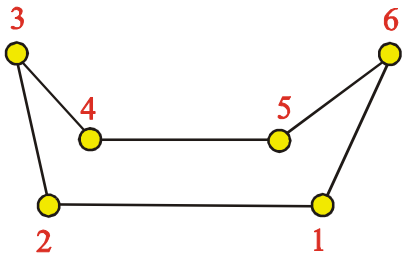
Aus manchen Erdölsorten kann ein Kohlenwasserstoff mit der Summenformel C_6H_{12} als farblose Flüssigkeit abgetrennt werden, die keine Additionsreaktionen zeigt (z.B. Bromwasser nicht entfärbt). Die Verbindung kann daher kein kettenförmig gebautes Alken (das Hexen) sein, sondern die Kohlenstoffatome müssen ringförmig angeordnet sein. Es handelt sich um einen Vertreter der alicyclischen Kohlenwasserstoffe (Name zusammengezogen aus aliphatisch und cyclisch), das Cyclohexan:



Anmerkung 10:
Die stabilste Konformation von Cyclohexan ist die Sesselform. Sie kann in die Wannenform übergehen. (Bei Zimmertemperatur liegt das Cyclohexan zu 99 % in der Sesselform vor. In der Wannenform sind die Atome teilweise einander stärker genähert als in der Sesselform, was zu einer stärkeren Abstoßung dieser Atome und damit zu einer geringeren Stabilität des Moleküls führt.)



Sesselform



Wannenform

.....

Es gibt eine homologe Reihe gesättigter, ringförmig gebauter Kohlenwasserstoffe vom Cyclopropan bis zu Verbindungen mit mehr als 30 Ringgliedern. Die allgemeine Formel dieser Cycloalkane oder Cycloparaffine lautet $(CH_2)_n$. - Infolge der großen „Ringspannung“ des Dreier- und des Viererringes sind Cyclopropan und Cyclobutan weniger stabil (d.h. also reaktionsfähiger) als lineares Propan bzw. Butan.

Es gibt auch ungesättigte alicyclische Kohlenwasserstoffe, z.B. das Cyclohexen (Summenformel: C_6H_{10}).

2.3.2 Aromatische Kohlenwasserstoffe

Aus dem bei der Verkokung der Steinkohle entstehenden Rohgas wird in hohen Waschtürmen Benzol herausgewaschen, eine wasserklare, stark lichtbrechende und würzig riechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, bei 80 °C siedet und mit leuchtender, rußender Flamme brennt. Benzol löst sich nur wenig in Wasser und Alkohol, ist aber selbst ein gutes Lösemittel für viele Stoffe, z.B. für Fette, Harze und Kautschuk. Auch dem Motorenbenzin wird Benzol beigemischt (vergl. ARAL = aromatisch-aliphatisch!). Benzol ist heute der Ausgangsstoff zur Herstellung zahlreicher Verbindungen, die früher aus Harzen und anderen wohlriechenden Naturstoffen herausdestilliert werden mussten. Daher bezeichnet man noch heute alle Verbindungen, welche das für das Benzolmolekül typische Strukturmerkmal enthalten, als „aromatische Verbindungen".
Benzol hat die Summenformel C_6H_6. Hierfür sind zahlreiche (12) [ohne cis-trans-Isomerie!] kettenförmige Strukturformeln möglich, z.B.:

a) $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ (5-mal)

b) $H_2C=CH-C\equiv C-CH=CH_2$ (4-mal)

c) $H_2C=C=CH-CH=C=CH_2$

d) $H_2C=CH-CH=C=C=CH_2$

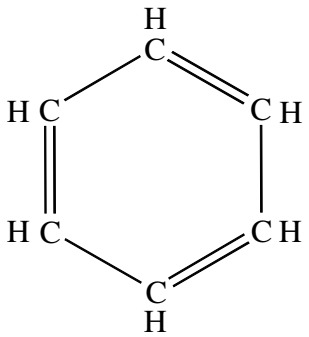
e) $H_3C-CH=C=C=C=CH_2$

All diese Formeln können nicht in Frage kommen. Mehrfachbindungen müssten nämlich dem Benzol einen stark ungesättigten Charakter verleihen, während Benzol tatsächlich ein sehr beständiger und verhältnismäßig reaktionsträger Stoff ist.

Versuch 16

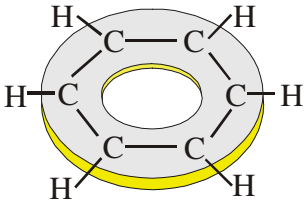
Ferner neigt Benzol - wie gesättigte Kohlenwasserstoffe - zu Substitutionsreaktionen, wobei sich alle 6 Wasserstoffatome als völlig gleichartig gebunden erweisen. (Es gibt nur 1 Monosubstitutionsprodukt C_6H_5X.)

1865 schlug der Bonner Chemiker Kekulé für das Benzolmolekül eine Ringformel vor, in der er drei Einfachbindungen regelmäßig mit drei Doppelbindungen abwechseln ließ. Er nahm an, dass sich die Doppelbindungen in dieser Anordnung gegenseitig „lähmen", sodass sie die bei den Alkenen zu beobachtende Reaktionsfähigkeit verloren haben.

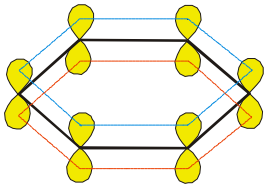


Zur Vereinfachung von Strukturformeln zeichnet man den Benzolring oft nur als Sechseck. An jeder Ecke muss man sich dann die Atomgruppe C - H denken.

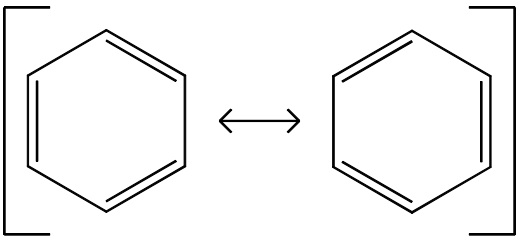
Die Kekulé-Formel kann nicht alle Besonderheiten im chemischen Verhalten des Benzols erklären, vor allem nicht seinen im Vergleich zu den Alkenen nur geringen ungesättigten Charakter. Die Orbitaltheorie macht die Bindungsverhältnisse im Benzolmolekül verständlicher: Jedes Kohlenstoffatom bildet durch sp^2-Hybridisierung drei in einer Ebene liegende σ-Bindungen aus, die untereinander Winkel von 120° bilden (Ring von 6 Kohlenstoffatomen mit 6 Wasserstoffatomen). Die 6 nach der Hybridisierung verbleibenden $2p_z$-Orbitale ergeben zwei Bereiche hoher Elektronendichte beiderseits parallel zur Ringebene.



schematisch:



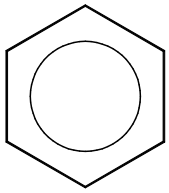
Die Struktur des Benzols kann durch die üblichen Valenzstrichformeln nicht korrekt wiedergegeben werden. Um den Bindungszustand im Benzolmolekül zu charakterisieren, schreibt man die beiden möglichen Valenzstrichformeln als sogenannte Grenzstrukturen und verbindet sie durch einen Zweispitzpfeil:



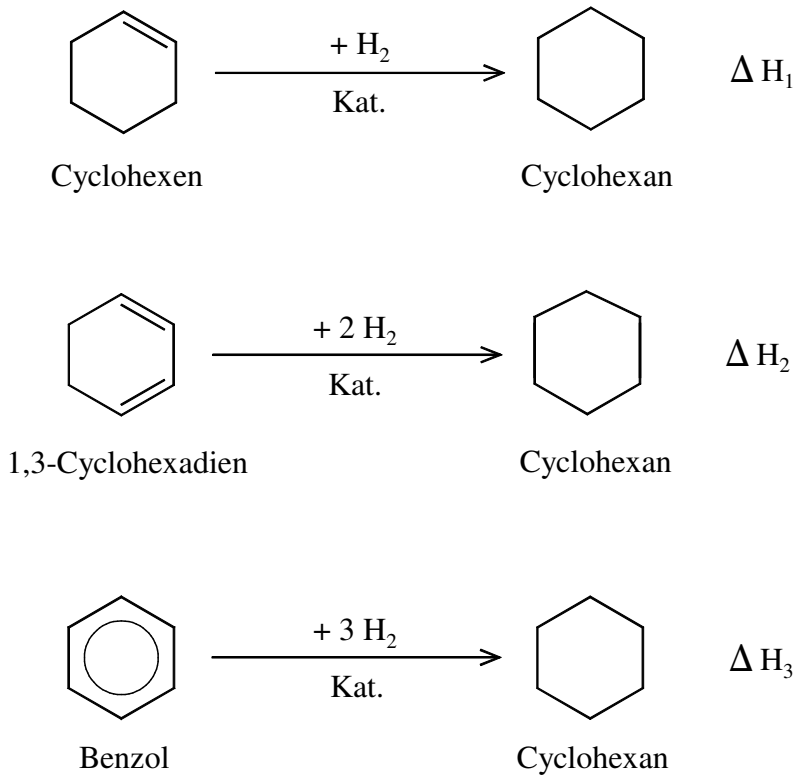
Dabei ist stets zu bedenken, dass die Grenzstrukturen nicht real existieren: die Grenzformeln stellen nur Schreibhilfen dar! Existent ist nur der zwischen den beiden Grenzstrukturen liegende „mesomere“ Zustand.

<u>Merke:</u> Kann in der Strukturformel einer Verbindung bei gleicher Reihenfolge der Atome eine verschiedene Elektronenverteilung angegeben werden, so spricht man von <u>Mesomerie</u>. Die Mesomerie beschreibt eine bestimmte Molekülstruktur, die man sich zwischen zwei (oder mehreren) möglichen Grenzstrukturen zu denken hat.

Neben der Kekulé-Formel ist für das Benzolmolekül auch folgende Schreibweise in Gebrauch:



Durch die Bestimmung von Hydrierungsenthalpien kann bewiesen werden, dass das Benzol kein Cyclohexatrien ist:



Hydrierungsenthalpien (jeweils für 1 mol der Verbindung):

$\Delta H_1 = -119{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta H_2 = -232{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$ (statt $-239{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$; Differenz: $7{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$)

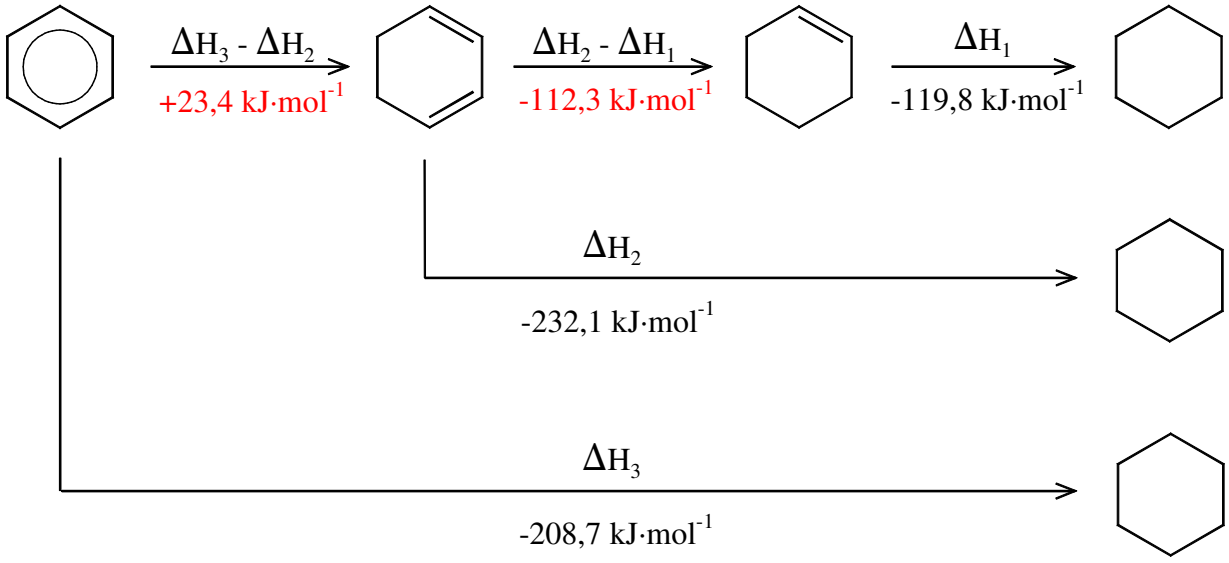
$\Delta H_3 = -208{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}$ (statt $-359{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$; Differenz: $150{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}$)

Das Benzol ist also stabiler (energieärmer) als auf Grund der Kekulé-Formel zu erwarten wäre. Vor allem die Hydrierung der ersten „Doppelbindung“ am Benzol bereitet Schwierigkeiten, denn diese Reaktion verläuft <u>endotherm</u>:

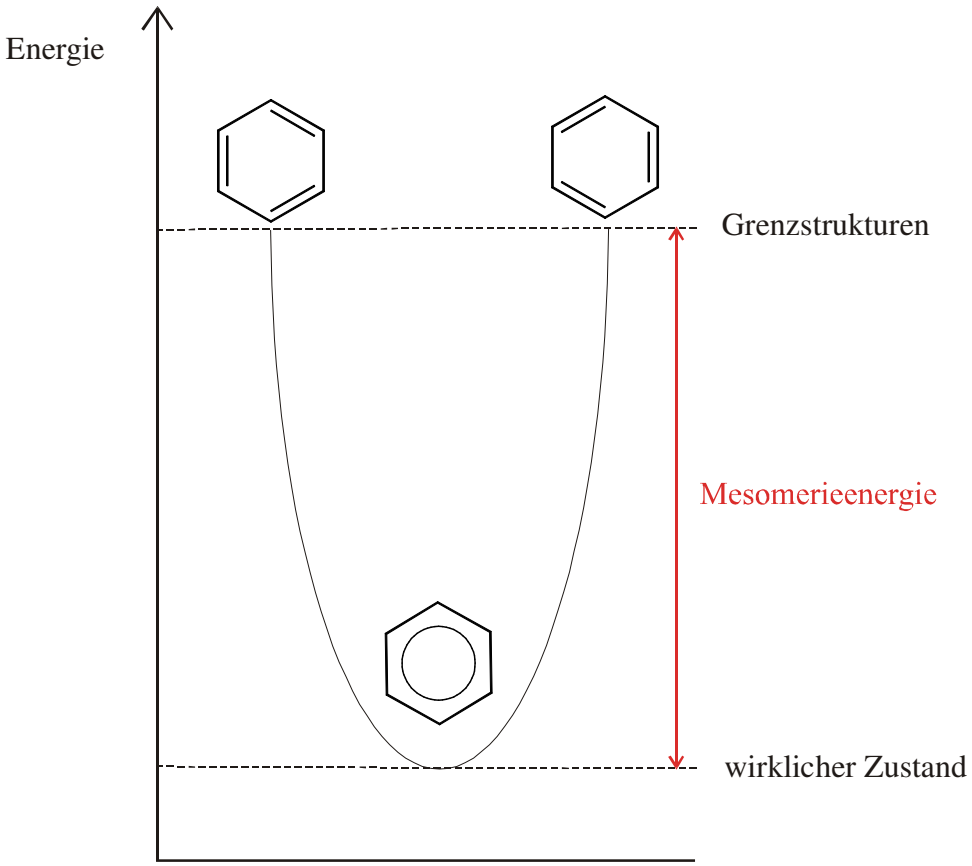
Hydrierung der 1. Doppelbindung: $\Delta H_3 - \Delta H_2 = +23{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$

Hydrierung der 2. Doppelbindung: $\Delta H_2 - \Delta H_1 = -112{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$

Hydrierung der 3. Doppelbindung: $\Delta H_1 = -119{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$



Das Benzolmolekül befindet sich durch die Verteilung der Elektronen auf den größtmöglichen Bereich (Delokalisation) in einer Energiemulde. Der Energieinhalt des Benzols ist um die Mesomerieenergie von 150,7 kJ · mol^{-1} geringer als der der Grenzstrukturen.



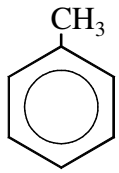
<u>Merke:</u> Da Verbindungen, die in verschiedenen Grenzstrukturen vorliegen können, energieärmer sind, spricht man von einer <u>Mesomeriestabilisierung</u>. (Die Mesomeriestabilisierung einer Verbindung ist umso größer, je mehr unpolare Grenzstrukturen sich aufstellen lassen, denn diese geben optimale Überlappungsmöglichkeiten der Elektronenwolken an.)

In Anwesenheit von $FeBr_3$ oder eines Aluminiumhalogenids gelingt bereits in der Kälte die Bromierung des Benzols. Hierbei handelt es sich um eine elektrophile Substitution (vergleiche Anhang 7, Seiten 2 und 3!).

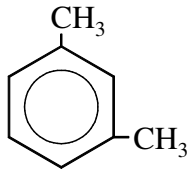
Versuch 17

Merke: Elektrophile Substitutionen sind die typischen Reaktionen des Benzols und seiner Derivate.

Nach dem Prinzip der Wurtz-Synthese können am Benzolring Seitenketten eingebaut werden. Man erhält so Alkylbenzole, z.B.:



Methylbenzol
= Toluol
(erstmals 1841 aus Tolubalsam erhalten)

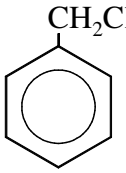


Dimethylbenzol
= Xylol

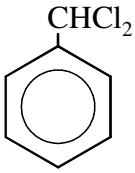
Den einwertigen Rest C_6H_5• bezeichnet man als Phenylgruppe. Das Methylbenzol kann daher auch als Phenylmethan bezeichnet werden. [phainein, gr. = ans Licht bringen; das im Leuchtgas entdeckte Benzol wurde nämlich ursprünglich „phen“ genannt]

Trägt der Benzolring eine aliphatische Seitenkette, so gelten für die Reaktionen mit Halogenen folgende Regeln:

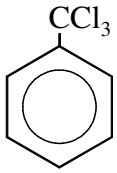
1.) In der Siedehitze und im Sonnenlicht tritt das Halogenatom in die Seitenkette ein (SSS-Regel). So können z.B. aus Toluol und Chlor je nach der Dauer der Einwirkung folgende Verbindungen entstehen:



Chlorphenylmethan
= Benzylchlorid

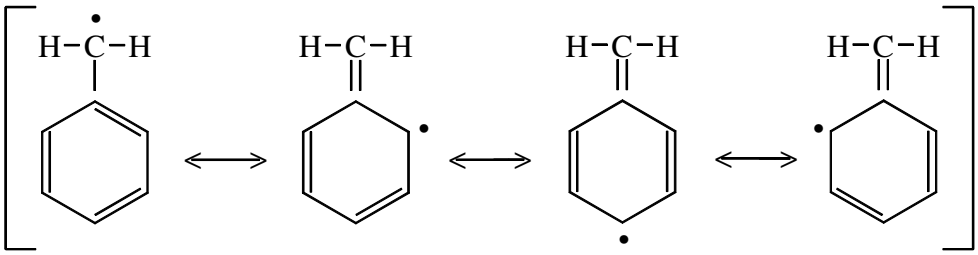


Dichlorphenylmethan
= Benzalchlorid



Trichlorphenylmethan
= Benzotrichlorid

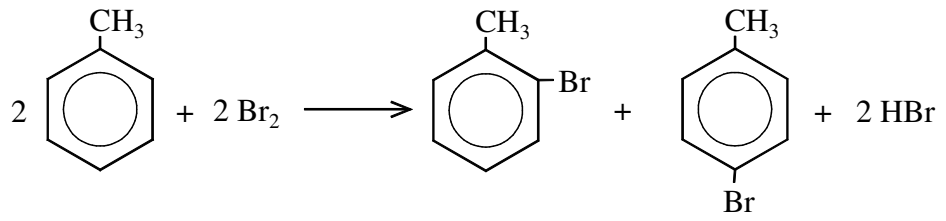
Anmerkung 11:
Diese Reaktion ist - ebenso wie die durch Licht aktivierte Halogenierung eines Alkans - eine radikalische Substitution. Das zunächst entstehende „Benzylradikal“ ist mesomeriestabilisiert, wodurch seine Bildung begünstigt wird. Daher läuft der Vorgang rascher ab als bei Alkanen.



mesomeres System des Benzylradikals

.....

2.) In der Kälte und in Gegenwart von Katalysatoren (z.B. Eisen oder Aluminium) tritt das Halogenatom in den Kern ein (KKK-Regel), z.B.:

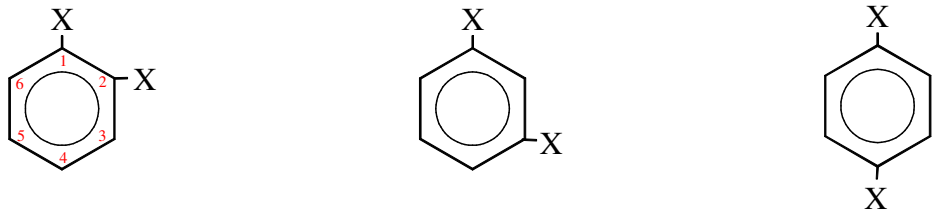


Toluol o-Bromtoluol p-Bromtoluol

Versuch 18

Die Reaktion ist eine typische elektrophile Substitution und läuft nach dem gleichen Ionenmechanismus ab wie die Halogenierung des Benzols. Die Methylgruppe erhöht durch ihren +I-Effekt die Elektronendichte im Ring, übt dadurch einen stabilisierenden Einfluss auf den sich bildenden Sigma-Komplex aus und erleichtert somit die Zweitsubstitution im Vergleich zur Erstsubstitution. Die Methylgruppe aktiviert also den aromatischen Ring.

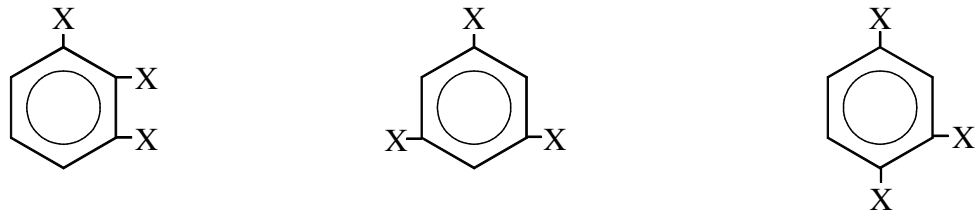
Die Disubstitutionsderivate des Benzols kommen in 3 Stellungsisomeren mit deutlich verschiedenen physikalischen Konstanten vor:



o m p

Orthostellung Metastellung Parastellung

Auch die Trisubstitutionsderivate des Benzols kommen in 3 Isomeren vor:



vicinal symmetrisch asymmetrisch

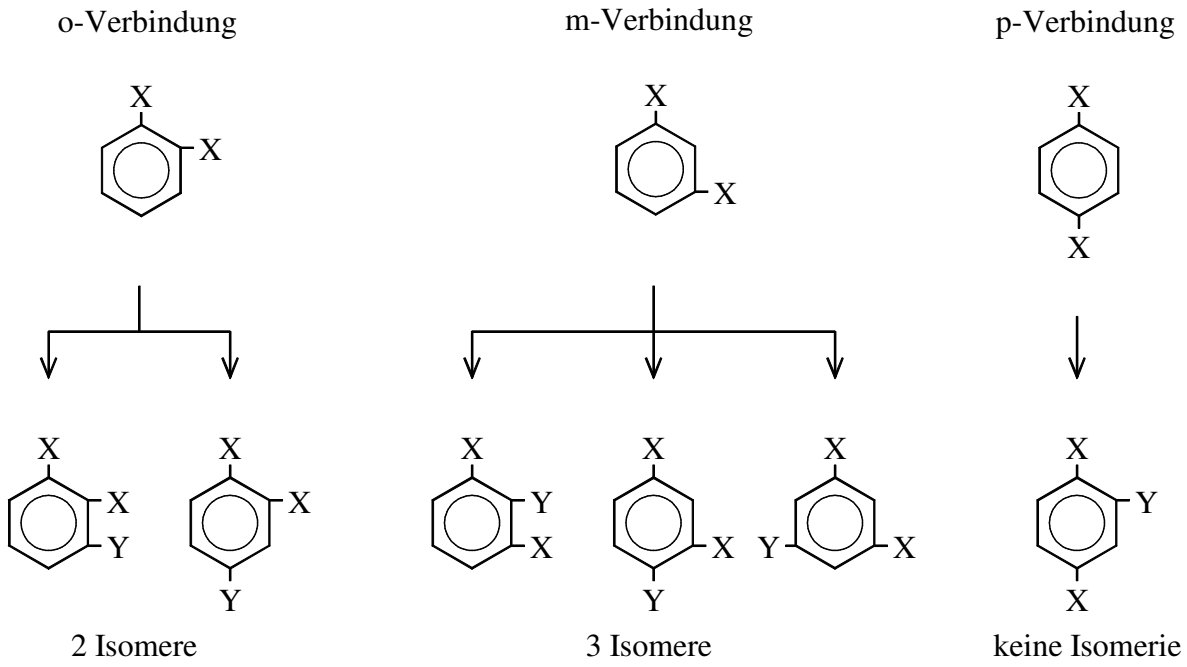
(vicinus, lat. = benachbart)

Ort für den Eintritt eines zweiten Substituenten in einen Benzolring: siehe Anhang 4

Kondensierte Ringsysteme: siehe Anhang 5

Anmerkung 12:

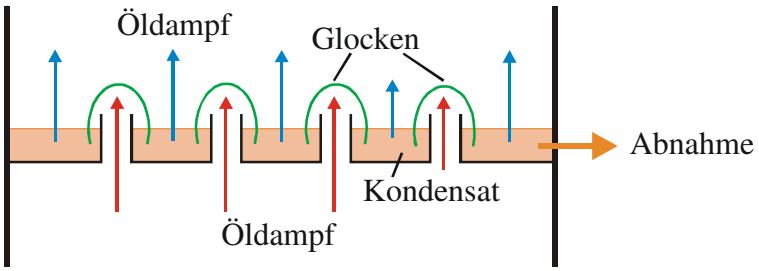
Die Entscheidung, welches Isomere vorliegt, ist bei Diderivaten des Benzols am sichersten dadurch möglich, dass man einen dritten Substituenten einführt und die Anzahl der neu entstehenden isomeren Verbindungen feststellt:



.....

2.4 Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Erdöl

Rohöl ist eine hellbraune bis pechschwarze Flüssigkeit, die aus zahlreichen Kohlenwasserstoffen sowie sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen besteht. Die Trennung erfolgt unter Ausnutzung der unterschiedlichen Siedetemperaturen durch fraktionierte Destillation. (Das Erdöl wird auf etwa 400 °C erhitzt und seitlich in einen etwa 50 m hohen Fraktionierturm geleitet, dessen Inneres durch zahlreiche durchlochte Zwischenböden stockwerkartig unterteilt ist. Da die Betriebstemperatur in der Kolonne von unten nach oben abnimmt, sammeln sich hoch siedende Erdölanteile in den unteren, niedrig siedende Kondensate in den oberen Böden an.)



Hauptfraktionen der Erdöldestillation (mit Angabe von Siedebereichen) und ihre Verwendung:

Raffineriegas: H_2, CH_4, C_2H_6	Deckung des Energiebedarfs in der Raffinerie; z.T. „abgefackelt“
Flüssiggas	Propan in Flaschen abgefüllt; Butan dem Motorenkraftstoff beigemischt (Motor springt dann beim Kaltstart besser an)
Rohbenzin (40 bis 150 °C)	Lösemittel (z.B. zur Fleckenentfernung und zur Fettextraktion); Kraftstoff für Ottomotoren
Petroleum (150 bis 250 °C)	für Beleuchtungszwecke und als Düsenkraftstoff (Kerosin)
Gasöl (250 bis 350 °C)	als Dieselkraftstoff und als „leichtes Heizöl“ [EL = extra leichtflüssig]
Schmieröl (350 bis 400 °C)	

Das Schmieröl wird in einer Vakuumdestillationsanlage bei einem Druck von etwa 70 mbar verarbeitet. Hierbei werden die schwer siedenden Öle, die sich unter normalem Druck beim Erhitzen auf die Siedetemperatur zersetzen würden, getrennt in

Heizöl	für Ölfeuerungen („schweres Heizöl“) [S = schwerflüssig]
Spindelöl	zum Schmieren von Maschinen
Vaseline	als Salbengrundlage
Paraffin	zur Kerzenherstellung und zur Fettsäuregewinnung

Der Rückstrand ist das Bitumen, das als Straßenbelag und zur Herstellung von Dachpappen und Kabelisolierungen Verwendung findet.

Jede einzelne Fraktion muss der Raffination unterzogen werden, d.h. sie wird z.B. mit Natronlauge oder konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, damit alle „Nichtkohlenwasserstoffe“ entfernt werden.

Um eine größere Ausbeute an kurzkettigen Molekülen aus dem Erdöl zu erhalten, können die langkettigen Kohlenwasserstoffe „gecrackt“ werden.

Versuch 19

Beim katalytischen Cracken wird bei 420 °C, normalem Druck und mit synthetischen Aluminiumsilicaten als Katalysator („Perlkatalysator“) schweres Heizöl in kurzkettige Alkane und Alkene gespalten:

z.B. $C_{16}H_{34} \longrightarrow C_8H_{18} + C_7H_{16} + C$

oder $C_{16}H_{34} \longrightarrow C_6H_{12} + C_5H_{10} + + 2\,C_2H_6 + C$

oder andere Reaktionen

Die entstehenden Alkane werden zusätzlich noch isomerisiert, die Alkene unter Dehydrierung aromatisiert. Dabei entsteht Kohlenstoff als koksähnliche Masse.

Neben Motorentreibstoffen werden aus Erdöl heute hauptsächlich große Mengen von Alkenen, z.B. Ethen und Propen, gewonnen, die vor allem zur Herstellung von Kunststoffen Verwendung finden. Aber auch zahlreiche andere Produkte (z.B. Waschmittel, Gummi, Lösemittel) werden heute aus dem Rohstoff Erdöl hergestellt. [Das Wort „Benzin“ hat nichts zu tun mit dem Namen des berühmten Erfinders Carl Friedrich Benz. Es ist abgeleitet von „Benzoesäure“, aus der früher Benzin durch Erhitzen gewonnen worden ist. „Benzoe“ leitet sich ab von einem arabischen Wort für den javanischen Weihrauch.]

Anmerkung 13:

Otto-Motor: saugt Gemisch aus Benzin und Luft an; verdichtet dieses Gemisch auf $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{9}$ seines Volumens („Kompression 8 oder 9“); zündet mit Funken der Zündkerze

Diesel-Motor: saugt nur Luft an und verdichtet sie hoch (z.B. beim VW Golf Diesel: Kompression 23,5); in diese hoch verdichtete und daher sehr heiße Luft wird der Dieselkraftstoff mit ca. 250 bar eingespritzt und entzündet sich in der Hitze von selbst (also keine Zündkerzen und kein Verteiler erforderlich)

[Bei dem mit Benzin betriebenen Einspritzmotor erfolgt die Einspritzung in das Ansaugrohr. Höhere Kompressionen sind beim Benzin nicht möglich, da es dann zu Frühzündungen kommen würde.]

CO_2-Ausstoß von Autos:

1 Liter Benzin / 100 km:	23,8 g CO_2 / km
1 Liter Diesel / 100 km:	26,6 g CO_2 / km

.....

Bei der Verwendung von Benzin für Ottomotoren spielt die Klopffestigkeit eine große Rolle. In Verbrennungsmotoren mit hoher Verdichtung kann es nämlich zu Störungen im Verbrennungsablauf kommen, die sich als „Klingeln“ oder „Klopfen“ des Motors bemerkbar machen und zu einer starken Beanspruchung der Kurbellager führen. Als Maß für die Klopffestigkeit hat man die Oktanzahl eingeführt. Dem stark zum Klopfen neigenden n-Heptan wird willkürlich die Oktanzahl 0, dem verhältnismäßig klopffesten 2,2,4-Trimethylpentan, einem Isooctan, der Wert 100 zugeordnet. Ein Kraftstoff hat z.B. die Oktanzahl 80, wenn er sich in einem geeichten Prüfmotor als ebenso klopffest erweist wie ein Gemisch von 80 Volumenanteilen Isooctan und 20 Volumenanteilen n-Heptan. Rohbenzin hat in Deutschland eine Oktanzahl von 48 bis 50, Normalbenzin von rund 91, Superbenzin von rund 98.

Man unterscheidet die Research-Oktanzahl (ROZ) und die Motor-Oktanzahl (MOZ). Mit der ROZ wird die Klopffestigkeit bei geringer Geschwindigkeit, niedriger Belastung und beim Beschleunigen angegeben, mit der MOZ die Klopffestigkeit bei schärferer Fahrweise und hoher Geschwindigkeit. Die MOZ liegt bis zu 10 Punkte unter der ROZ. In Deutschland wird an den Tankstellen die ROZ des Benzins angegeben, in den USA dagegen wird ein Mischwert aus ROZ und MOZ ausge-

schildert. Benzin, das in den USA mit 86 oder 87 Oktan angeboten wird, entspricht also etwa unserem 91er Normal, und US-Super mit 89 Oktan erreicht knapp die Werte von Eurosuper (ROZ 95).
Die Oktanzahl kann erhöht werden:

- durch Zusatz von Benzol, Toluol oder Alkanolen, z.B. Methanol
- durch Zugabe kleiner Mengen eines „Antiklopfmittels“, z.B. Bleitetraethyl $Pb(C_2H_5)_4$; ferner Zusatz von Bromverbindungen, damit bei der Verbrennung im Motor kein Bleioxid entsteht, das bald den Motor zerstören würde; Nachteil: giftiges Bleibromid in den Abgasen
  Seit dem Jahr 2000 darf in der EU kein verbleiter Ottokraftstoff mehr angeboten werden.
  Heute werden dem Benzin als Antiklopfmittel vor allem Ether zugesetzt:
  ETBE (Ethyl-tert-butylether = 2-Ethoxy-2-methylpropan)
  MTBE (Methyl-tert-butylether = 2-Methoxy-2-methylpropan)
  ETBE und MTBE werden aus Ethanol bzw. Methanol und Isobuten hergestellt. Beim ETBE wird vor allem der Einsatz von biologisch erzeugtem Ethanol (Bio-Ethanol) als Vorteil gesehen, wohingegen Methanol für MTBE vorwiegend aus fossilen Rohstoffen erzeugt wird.
- durch Platforming (Platinum-Reforming-Verfahren), d.h. durch Aromatisierung und Isomerisierung: Das Benzin wird nach der Entfernung von Schwefelverbindungen in dampfförmigem Zustand über einen Platin-Katalysator geleitet. Dabei werden die leichtklopfenden Benzinanteile (z.B. n-Alkane und Cycloalkane) zu klopffesten Aromaten und Isoalkanen.

Das käufliche Benzin für Ottomotoren enthält 200 bis 300 verschiedene Verbindungen, vor allem Isomere des Heptans, Octans und Nonans, ferner zahlreiche Zusätze (Additive), z.B. gegen Vergaservereisung, gegen Oxidation des Treibstoffs oder gegen Korrosion von Metallen.

3 Sauerstoffhaltige Verbindungen

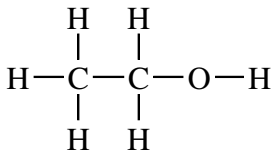
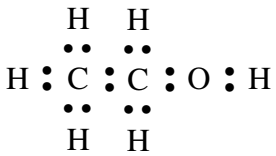
3.1 Verbindungen mit der Gruppe -OH

3.1.1 Alkanole = Alkohole

Reiner Weingeist, im allgemeinen Sprachgebrauch auch einfach „Alkohol“ genannt [alcool, arab. = das Feine], ist eine wasserklare Flüssigkeit von schwach würzigem Geruch und scharf brennendem Geschmack, die nach Entzünden mit bläulicher Flamme brennt. Durch Elementaranalyse und Bestimmung der molaren Masse erhält man die Summenformel C_2H_6O. Mit Natrium reagiert wasserfreier Alkohol unter Entwicklung von Wasserstoff, wobei eine weiße, salzähnliche Substanz von der Formel C_2H_5ONa zurückbleibt:

$$2\ C_2H_6O + 2\ Na \longrightarrow 2\ C_2H_5ONa + H_2\nearrow$$

Die sechs Wasserstoffatome im Alkoholmolekül sind also nicht gleichrangig, sondern eines nimmt eine Sonderstellung ein: Es ist über das Sauerstoffatom an das Kohlenstoffatom gebunden und kann durch Natrium ersetzt werden. Man schreibt daher die Formel des Alkohols C_2H_5OH. Da die Atomgruppe –OH nicht abdissoziiert, spricht man nicht von Ethylhydroxid, sondern von Ethylalkohol = Ethanol.

C_2H_6O	C_2H_5OH	H_3C-CH_2OH		
Summenformel	Rationelle Formel	Halbstrukturformel	Valenzstrichformel	Elektronenformel

Methylalkohol = Methanol CH_3OH und Ethylalkohol = Ethanol C_2H_5OH sind die beiden ersten Glieder der homologen Reihe der Alkanole, d.h. der von den Alkanen abgeleiteten einwertigen Alkohole.

allgemeine Formel der Alkanole: $C_nH_{2n+1}OH$

Das gemeinsame Strukturmerkmal der Alkanole (ihre funktionelle Gruppe) ist die einwertige Hydroxylgruppe –OH.

Die niedrigen Glieder der Alkanole sind leichtbewegliche Flüssigkeiten, die mittleren Glieder sind ölige Flüssigkeiten, die höheren Glieder geruch- und geschmacklose Feststoffe.

wichtige Alkanole:

CH_3OH = Methanol (Methylalkohol): Methanol ist eine bei 65 °C siedende Flüssigkeit, die wie Ethanol berauschend wirkt. Aber schon der Genuss geringer Mengen (15 bis 25 ml) kann zu schweren Verdauungsstörungen, Erblindung oder zu einem qualvollen Tod führen. Der MAK-Wert (maximale Arbeitsplatz-Konzentration für 8 Std. am Tag) beträgt 260 mg · m^{-3}, die Letaldosis ist 30 ml oral.

Anmerkung 14:
Ein Maß für die Giftigkeit (= Toxizität) ist die mittlere letale (tödliche) Dosis im Tierversuch. Sie ist als LD_{50} definiert: Dosis in mg/kg Körpergewicht des Versuchstiers, meistens der Ratte, bei der 50 % der Tiere sterben. Die toxische Wirkung von Substanzen kann sich stark zwischen verschiedenen Tierarten und auch zwischen Mensch und Tier unterscheiden. Die im Tierversuch ermittelten Werte sind daher nur bedingt auf den Menschen übertragbar und dienen nur als grobe Anhaltswerte.

Ein Stoff ist sehr giftig, wenn seine LD_{50} unter 25 mg/kg liegt, giftig zwischen 25 und 200 mg/kg und mindergiftig zwischen 200 und 2000 mg/kg.

Neben der Toxizität einer Substanz sind zu beachten:

Karzinogenität: Bildung von Tumoren

Mutagenität = Genotoxizität: Auslösung von Mutationen

Teratogenität = Reproduktionstoxizität: Auslösung von Fehlbildungen in den Keimdrüsen oder bei Embryonen

Der MAK-Wert (maximale Arbeitsplatz-Konzentration) ist die höchstzulässige Konzentration eines Arbeitsstoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis auch bei wiederholter und langfristiger, in der Regel täglich 8-stündiger Einhaltung einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit von 40 Stunden (im Vierschichtbetrieb 42 Stunden je Woche im Durchschnitt von vier aufeinanderfolgenden Wochen) im Allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt und diese nicht unangemessen belästigt. In der Regel wird der MAK-Wert als Durchschnittswert über Zeiträume bis zu einem Arbeitstag oder einer Arbeitsschicht integriert.

Die MAK-Liste wird in Deutschland von der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt und vom Bundesarbeitsministerium in der „Technischen Regel für Gefahrstoffe 900 - Arbeitsplatzgrenzwerte“ (TRGS 900) veröffentlicht. Sie wird jährlich überarbeitet und umfasst zurzeit ca. 550 Stoffe. Die meisten industriell häufig verwendeten Stoffe sind durch sie erfasst. Konzentrationen von Gasen und Dämpfen werden in ml/m^3 (früher ppm), von Stäuben in mg/m^3 angegeben.

Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept. Die neue Gefahrstoffverordnung kennt nur noch gesundheitsbasierte Grenzwerte (AGW = Arbeitsplatzgrenzwert und BGW = Biologischer Grenzwert, d.h. die Konzentration eines Stoffes im Körper des Beschäftigten). Die alte Bezeichnung „MAK-Werte“ kann und soll jedoch bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung als Richt- und Orientierungsgröße weiter verwendet werden.

.....

Methanol wurde früher durch Destillation von Holzteer gewonnen und wird daher auch Holzgeist genannt. Heute wird Methanol großtechnisch aus Kohlenstoffmonooxid und Wasserstoff hergestellt:

$$CO + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3OH \mid \Delta H = -92\ kJ$$

Reaktionsbedingungen: 400 °C; 200 bar; ZnO/Cr_2O_3 als Katalysator
oder: 270 °C; 50 bar; aktivierter Kupferoxid-Katalysator

Methanol findet u.a. Verwendung als Treibstoffzusatz, als Lösemittel, zur Herstellung von Farbstoffen und in der Kunststoffproduktion.

C_2H_5OH = Ethanol (Ethylalkohol): Reines Ethanol ist eine schwach aromatisch riechende, brennbare Flüssigkeit (Siedetemperatur 78 °C, Erstarrungstemperatur -114 °C, Dichte 0,79 g · cm^{-3}), die mit Wasser, Benzol und Benzin in jedem Verhältnis mischbar ist. Der MAK-Wert ist 1900 mg · m^{-3}, die Letaldosis liegt bei einem Blutalkoholgehalt von 4 bis 5 Promille.

Versuch 20

Anmerkung 15:

Ausschnitt aus der *Zeit* vom 26. Januar 1990:

Alkohol macht Frauen stärker trunken als Männer: Bei ihnen gehen rund dreißig Prozent mehr Alkohol ins Blut über, haben Forscher aus New York und Triest/Italien festgestellt. Ursache des großen Unterschieds ist ein winziges Enzym (Alkohol-Dehydrogenase). Dieses wirkt als Katalysator beim Alkoholabbau — und findet sich in männlichen Mägen reichlicher als in weiblichen. Deshalb gelangt bei den Damen deutlich mehr Ethanol (Trinkalkohol) in Blut und Hirn. Da die Herren der Schöpfung meist auch schwerer sind, das heißt mehr Wasser aufweisen, in dem sich der Schnaps verteilt, sollten auf Parität bei der Betäubung bedachte Herrschaften etwa doppelt so viel trinken wie die Partnerin. Jetzt erklärt sich auch, warum ein voller Bauch eine bessere Grundlage bietet zum Bechern: Das Ethanol bleibt länger im Magen und wird wirksamer abgebaut. Durch einen leeren Magen hingegen rauscht der Drink schneller via Darm und Blut in den Kopf, der Bio-Katalysator kommt kaum zum Zuge. Offenbar haben Alkoholikerinnen besonders wenig von dem Enzym im Magen. Dies erkläre, warum Trinkerinnen öfter Leberschäden aufweisen: Bei ihnen muß dieses Organ die ganze berauschende Fracht abbauen. Der verstärkte Übergang ins Blut bei Alkoholmißbrauch macht auch erhöhte Mißbildungsraten verständlicher. *HST*

.....

Gewinnung von Ethanol:

a) durch alkoholische Gärung

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{Hefe}]{} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2\uparrow$$

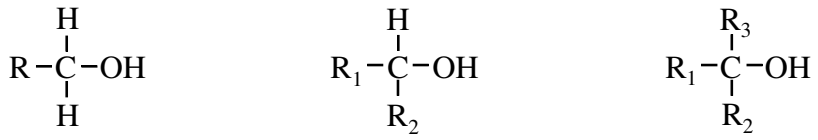
Versuche 21 und 22

b) durch Anlagerung von Wasser an Ethen:

$$C_2H_4 + H_2O \xrightarrow[H_3PO_4]{250\ °C;\ 70\ bar} C_2H_5OH$$

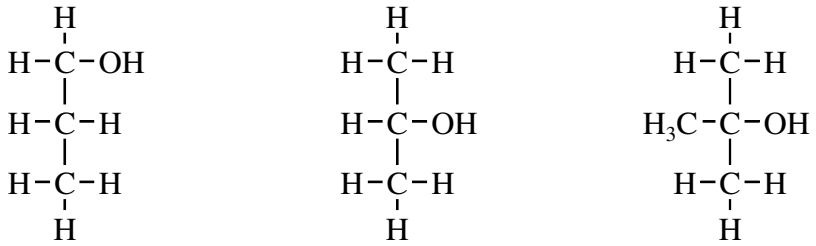
Durch alkoholische Gärung erhält man Lösungen, in denen der Volumenanteil des Ethanols 14 % beträgt. Durch Destillation alkoholhaltiger Lösungen gewinnt man einen „Feinsprit“ mit einem Massenanteil von höchstens 95,6 % Ethanol (ein azeotropes Gemisch, d.h. ein Gemisch, das mit konstanter Zusammensetzung siedet). Wasserfreier Alkohol („absoluter Alkohol“) kann aus Feinsprit durch Umsieden über Branntkalk (CaO) erhalten werden. „Brennspiritus“ ist mit einem Vergällungsmittel versetzt, das u.a. Methanol, Propanon (Aceton) und Pyridin enthält. Große Mengen Ethanol finden in Industrie und Gewerbe Verwendung als Lösemittel, als Motorentreibstoff (Beimischung zum Benzin) und als Ausgangsmaterial für viele organische Verbindungen.

Man unterscheidet je nach der Stellung der Hydroxylgruppe primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole:



primärer Alkohol | sekundärer Alkohol | tertiärer Alkohol

Beispiele:



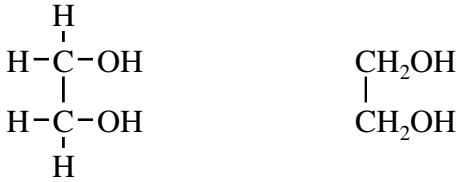
primärer Propylalkohol 1-Propanol | sekundärer Propylalkohol 2-Propanol | tertiärer Butylalkohol 2-Methyl-2-propanol

Mehrwertige Alkohole (Polyalkohole, Polyole)

Ein „mehrwertiger“ Alkohol enthält mehr als eine Hydroxylgruppe im Molekül. Dabei kann die Anzahl der Hydroxylgruppen höchstens so groß sein wie die Anzahl der Kohlenstoffatome, da mehrere Hydroxylgruppen am gleichen Kohlenstoffatom im Allgemeinen nicht beständig sind (Erlenmeyer-Regel).

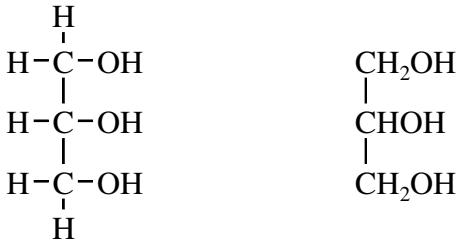
Beispiele:

Ethandiol (Glykol): $C_2H_4(OH)_2$



Ethandiol ist eine farb- und geruchlose, schwach süß schmeckende, giftige, visköse, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die als Frostschutzmittel für Motorenkühler verwendet wird (z.B. „Glysantin“). [Propantriol = Glycerin ist noch visköser und macht das Kühlwasser zu zäh, Alkohol siedet zu früh.]

Propantriol (Glycerin): $C_3H_5(OH)_3$



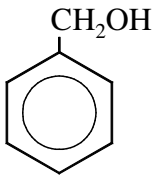
Versuch mit dem Kugelfallviskosimeter

Propantriol ist eine süß schmeckende, sirupdicke Flüssigkeit von der Dichte 1,27 g · cm^{-3}, die hygroskopisch und mit Wasser und Ethanol mischbar ist. Propantriol siedet bei 290 °C, ohne sich zu zersetzen. Propantriol kommt in den natürlichen Fetten an Fettsäuren gebunden vor. Es dient in der Technik zur Herstellung von Stempelfarben, Frostschutzmitteln (z.B. in Gasuhren), Hautpflegemitteln sowie zur Herstellung von Dynamit.

Versuch 23

Aromatische Alkohole

Sauerstoffhaltige Derivate der Alkylbenzole mit Hydroxylgruppen in der Seitenkette bezeichnet man als aromatische Alkohole, z.B. der Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$:

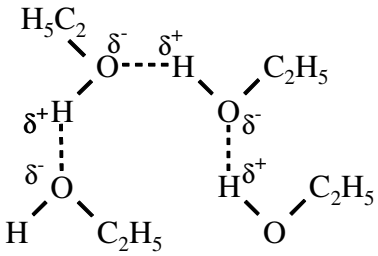


Benzylalkohol

Alkohole als Abkömmlinge des Wassers

a) Die Hydroxylgruppe verleiht den Alkoholen polaren Charakter. Ähnlich wie beim Wasser kommt es daher auch bei Alkoholen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Siedetemperaturen der Alkohole liegen daher über denen der Kohlenwasserstoffe mit vergleichbarer molarer Masse:

z.B.	C_2H_5OH	Ethanol	M = 46 g · mol^{-1}	Siedetemperatur: 78 °C
	C_3H_8	Propan	M = 44 g · mol^{-1}	Siedetemperatur: -42 °C



Assoziation von Ethanolmolekülen
durch Wasserstoffbrückenbindungen
(Ausbildung langer Ketten)

b) Alkohole besitzen die hydrophile Hydroxylgruppe und einen hydrophoben Rest:

–O–H	hydrophile Gruppe (= lipophob)
$-C_nH_{2n+1}$	hydrophober Rest (= lipophil)

Mit Zunahme der Länge des hydrophoben Restes nimmt die Wasserlöslichkeit der Alkohole ab: Die niederen Alkohole (mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen) sind mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, die mittleren Alkohole lösen sich nur bis zu einem gewissen Anteil in Wasser, die höheren Alkohole (von 12 Kohlenstoffatomen an) sind in Wasser unlöslich. - Mehrwertige Alkohole enthalten zwei oder mehr hydrophile Gruppen und sind daher gut wasserlöslich. Propantriol ist nicht nur in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, sondern ist sogar hygroskopisch.

Versuch 24

c) Alkohole bilden mit Alkalimetallen unter Wasserstoffentwicklung Alkoholate.
Die Reaktion ist weniger heftig als die Reaktion von Alkalimetallen mit Wasser, sodass man Rückstände von Natrium oder Kalium mit Alkohol gefahrlos vernichten kann:

$$\text{z.B.}\quad 2\,C_2H_5OH + 2\,Na \longrightarrow \underset{\text{Natriumethanolat}}{2\,C_2H_5O^-Na^+} + H_2\nearrow$$

Versuch 25

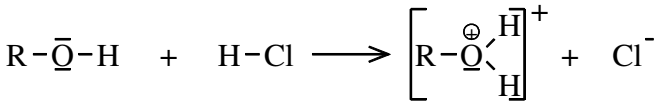
Die Alkoholate sind salzartige Stoffe, d.h. die Alkohole verhalten sich wie Säuren. Das Ethanol ist eine schwächere Säure als das Wasser, das Ethanolat-Ion also eine stärkere Base als das Hydroxid-Ion: Eine Lösung von Natriumethanolat in Wasser regiert stark alkalisch:

$$H_2O + C_2H_5O^- \longrightarrow OH^- + C_2H_5OH$$

Anmerkung 16:
Notiz aus Morrison/Boyd: Lehrbuch der Organischen Chemie, S.580:
Eine Alkylgruppe bewirkt nicht nur die im Vergleich zu Wasser geringere Acidität der Alkohole, darüber hinaus lässt sich auch feststellen, dass die Alkohole umso weniger acide sind, je größer die Alkylgruppe ist: so ist Methanol unter den Alkoholen die stärkste Säure, während die tertiären Alkohole die schwächsten Säuren sind.
Diese aciditätsmindernde Wirkung von Alkylgruppen beruht nicht auf einem elektronischen Effekt, wie man früher annahm, indem die elektronendrückende Wirkung der Alkylgruppen das Anion destabilisiert und dadurch stärker basisch macht. In der Gasphase sind nämlich die relativen Aciditäten der verschiedenen Alkohole bzw. von Alkoholen und Wasser umgekehrt! In wässriger Lösung aber sind Alkohole schwächere Säuren als Wasser, was auf die Solvatisierung zurückzuführen ist: eine sperrige Alkylgruppe behindert die Ion-Dipol-Wechselwirkungen, die das Anion stabilisieren.

. . . . . .

d) Alkohole können sich auch wie schwache Brönsted-Basen verhalten, d.h. sie können - wenn starke Brönsted-Säuren zugegen sind - an ein einsames Elektronenpaar ihres Sauerstoffatoms ein Proton anlagern:



Alkyloxonium-Ion

(Eine Lösung von trockenem HCl-Gas in absolutem Alkohol leitet den elektrischen Strom!)

Alkohole sind also - ebenso wie das Wasser - Ampholyte.

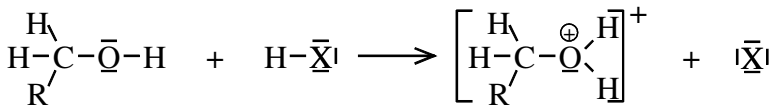
Alkohole können aus Halogenalkanen und Kalilauge hergestellt werden: nucleophile Substitution (vergl. Anhang 7, Seite 2!). Verwendet man mehrfach halogenierte Kohlenwasserstoffe, so entstehen mehrwertige Alkohole:

$$\text{z.B.}\quad \underset{\text{1,2-Dichlorethan}}{CH_2Cl–CH_2Cl} + 2\,KOH \longrightarrow \underset{\text{Ethandiol}}{CH_2OH–CH_2OH} + 2\,KCl$$

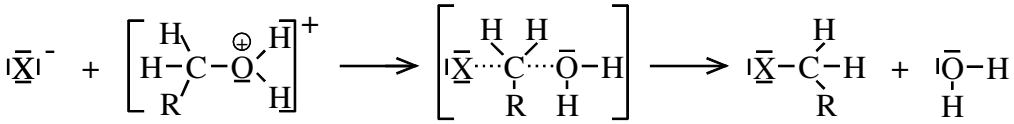
Die Gruppe –OH der Alkohole lässt sich ihrerseits durch nucleophile Teilchen verdrängen. Wegen des stark basischen (stark nucleophilen) Charakters des austretenden OH^--Ions erfolgen diese Reaktionen allerdings nur in stark saurer Lösung. Mischt man einen Alkohol mit einer starken Säure, so wirkt das Säure-Anion als nucleophiles Teilchen, und es entsteht ein Ester:

$$\underset{\text{Alkohol}}{R–CH_2OH} + \underset{\text{Säure}}{HX} \rightleftharpoons \underset{\text{Ester}}{R–CH_2–X} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

genauer Ablauf:



Protolyse



nucleophile Substitution

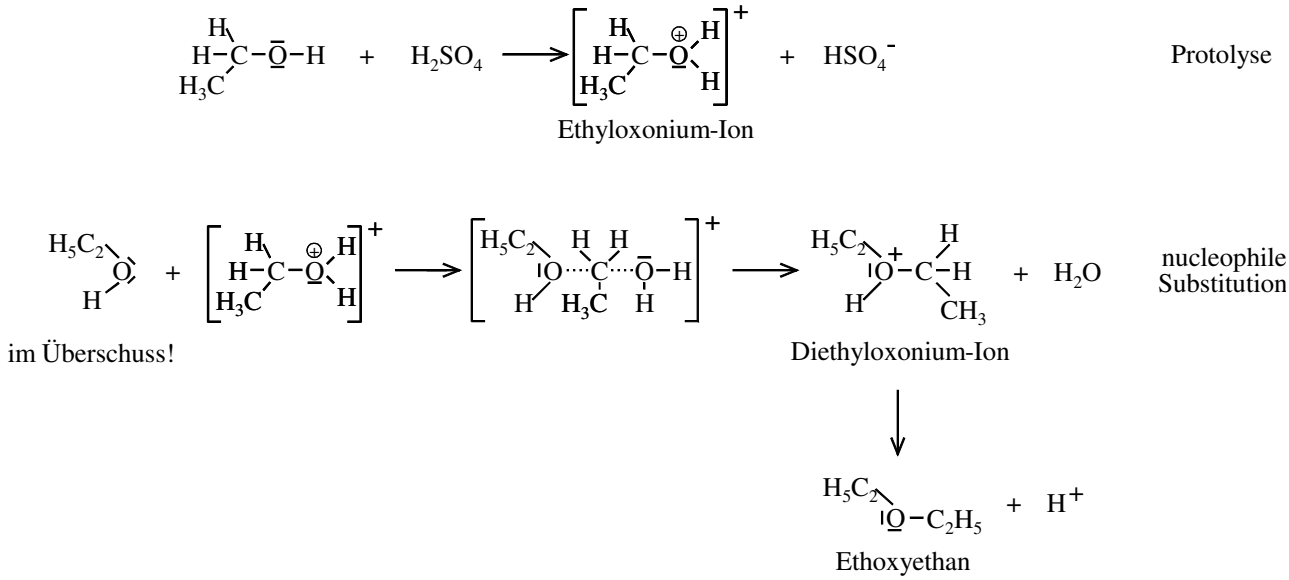
[Im Gegensatz zu den Carbonsäureestern stammt bei den Estern anorganischer Säuren das Sauerstoffatom des entstehenden Wassermoleküls aus dem Alkoholmolekül!]

Bei Verwendung von Halogenwasserstoffsäuren entstehen als Ester die Halogenalkane R–Hal.
Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden niedere Alkohole bei Zimmertemperatur die Monoalkylschwefelsäureester $R–O–SO_3H$. Diese reagieren sauer und können Salze bilden.

Beachte: Für eine Reaktion kommt es nicht so sehr auf die bereits vorhandene Polarität an, sondern in erster Linie auf die Polarisierbarkeit (vergl. den Hinweis auf Seite 5!).

3.1.2 Ether

Beim Destillieren eines Gemisches von Ethanol und **wenig** konzentrierter Schwefelsäure (also Ethanol im Überschuss!) bei ca. 140 °C erhält man eine farblose, leicht bewegliche, würzig erfrischend riechende Flüssigkeit mit der Summenformel $C_4H_{10}O$:



Versuch 26

Merke: Ethanol + konz. Schwefelsäure:

a) ca. 100 °C: Schwefelsäureethylester $H_5C_2–O–SO_3H$

b) ca. 140 °C und Ethanol im Überschuss: Ethoxyethan $H_5C_2–O–C_2H_5$

c) ca. 160 °C: Ethen C_2H_4

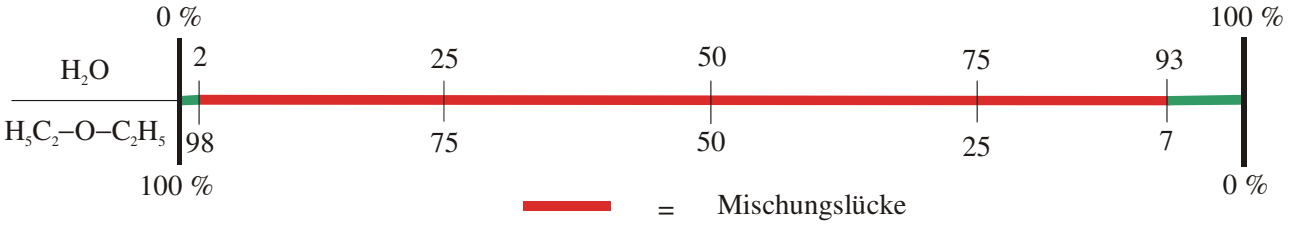
Die Struktur der Ether wird durch die Möglichkeit bestätigt, z.B. Ethoxyethan aus Natriumethanolat und Bromethan herzustellen:

$$H_5C_2ONa + BrH_5C_2 \longrightarrow H_5C_2–O–C_2H_5 + NaBr$$

Ethoxyethan (Diethylether) hat eine niedrige Siedetemperatur von 35 °C und verdunstet daher schon bei Zimmertemperatur sehr rasch unter beträchtlicher Abkühlung seiner Umgebung. Der Dampf ist schwerer als Luft, wirkt betäubend, ist leicht entzündlich und äußerst explosiv.

Versuch 27

Ethoxyethan ist ein gutes Lösemittel für Iod und für viele organische Stoffe (z.B. Extraktion von pflanzlichen Inhaltsstoffen!). Mit Wasser ist Ethoxyethan nur in engen Grenzen mischbar: Bei Zimmertemperatur lösen sich bis rund 7 % Ethoxyethan in Wasser und bis rund 2 % Wasser in Ethoxyethan; dazwischen liegt eine Mischungslücke!



In der Medizin fand Ethoxyethan früher als Narkosemittel und zur Herstellung eines unter der Bezeichnung „Hoffmannstropfen“ bekannten Belebungsmittels (1 Teil Ethoxyethan + 3 Teile Ethanol) Verwendung.

Das 2,2'-Dihydroxyethoxyethan (= Diethylenglykol) $HO\text{-}C_2H_4\text{-}O\text{-}C_2H_4\text{-}OH$ ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die bei -10,5 °C erstarrt und bei 245 °C siedet. Sie wird als Lösemittel für Farbstoffe, Harze und Öle eingesetzt, findet als Feuchthaltemittel bei der Tabakverarbeitung Verwendung und ist Bestandteil in Frostschutzmitteln, Schmiermitteln und Bremsflüssigkeiten. Es wird vor allem solchen Frostschutzmitteln zugesetzt, die in die Umwelt gelangen, z.B. jenen Flüssigkeiten, mit denen Flugzeuge und Landebahnen im Winter besprüht werden, um sie eisfrei zu halten. Autofrostschutzmittel enthalten dagegen meist das billigere, aber wesentlich giftigere Ethandiol (Glykol).

allgemeine Formel der Ether: $R_1 – O – R_2$

einfache Ether:

$H_3C – O – CH_3$	Methoxymethan = Dimethylether
$H_5C_2 – O – C_2H_5$	Ethoxyethan = Diethylether

gemischte Ether:

$H_3C – O – C_2H_5$	Methoxyethan = Ethylmethylether
$H_3C – O – C_3H_7$	Methoxypropan = Methylpropylether

Ether und einwertige Alkohole mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen sind isomer (z.B. $H_3C–O–CH_3$ und H_5C_2OH). Man bezeichnet eine solche durch unterschiedliche funktionelle Gruppen bedingte Isomerie als Funktionsisomerie. - Isomer sind aber z.B. auch die beiden Ether Ethoxyethan und Methoxypropan: Stellungsisomerie.

Isomere der Summenformel $C_4H_{10}O$:

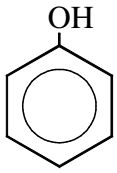
a) $H_5C_2–O–C_2H_5$	b) $H_3C–O–C_3H_7$	c) C_4H_9OH
Ethoxyethan	Methoxypropan	Butanol

a) und b): Stellungsisomerie
a) und c) bzw. b) und c): Funktionsisomerie

(Zur Unterscheidung zwischen Ethern und mit ihnen isomeren Alkoholen können außer den physikalischen Kennwerten auch chemische Reaktionen dienen. So hat z.B. das Methoxymethan eine Siedetemperatur von -23 °C und reagiert nicht mit Natrium, während Ethanol eine Siedetemperatur von 78 °C hat und mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung Natriumethanolat bildet.)

3.1.3 Phenole

Verbindungen, in denen Hydroxylgruppen direkt an Kohlenstoffatome des Benzolrings gebunden sind, nennt man Phenole.



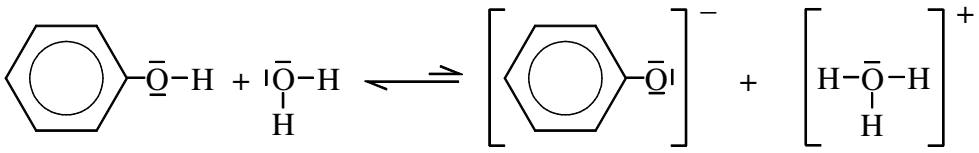
Phenol = Hydroxybenzol

Phenol bildet farblose, nadelförmige Kriställchen, die scharf nach Teer riechen [Geruch vom Zahnarzt bekannt: benutzt zum Unempfindlichmachen der Pulpa!] und sich an der Luft rötlich verfärben. Sie ziehen rasch Wasser an und zerfließen zu einer öligen, die Haut stark ätzenden Flüssigkeit („Karbolsäure"). In Wasser ist Phenol nur wenig löslich. Eine Lösung von 2 g Phenol in 98 g Wasser heißt „Karbolwasser" und wirkt stark antiseptisch (Wundbehandlung: Lister 1867!) und desinfizierend.

Versuch 28

Das Phenol wurde 1835 von Runge im Steinkohlenteer entdeckt. Auch heute noch wird Phenol aus dem Steinkohleteer gewonnen, zum Teil wird es aber auch aus Benzol synthetisiert. Phenol dient zur Herstellung von Kunststoffen („Bakelite", benannt nach dem Belgier Baekeland) und synthetischen Lacken, ferner zur Herstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln.

Phenol spaltet in wässriger Lösung in geringem Maße Protonen ab und besitzt daher den Charakter einer sehr schwachen Säure:



elektrolytische Dissoziation des Phenols

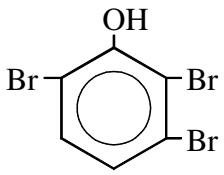
Phenol bildet mit Laugen lösliche Salze, die Phenolate. Diese werden aber bereits durch die schwache Kohlensäure wieder unter Phenolabscheidung zersetzt:

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

$$2\,C_6H_5ONa + H_2CO_3 \longrightarrow 2\,C_6H_5OH + Na_2CO_3$$

Anmerkung 17:

Phenol gibt in wässriger Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine charakteristische Blauviolettfärbung. Mit konzentriertem Bromwasser gibt Phenol auch ohne Katalysator einen weißen Niederschlag von 2,4,6-Tribromphenol:



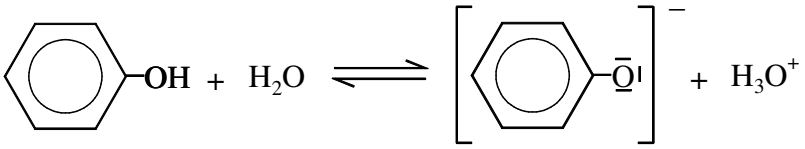
2,4,6-Tribromphenol

Phenol ist also Substitutionsreaktionen viel leichter zugänglich als das Benzol.

.....

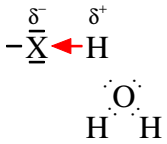
Vergleich der Acidität von Alkanolen und Hydroxybenzolen

$$H_3C{-}OH + H_2O \rightleftharpoons \left[H_3C{-}\bar{\underline{O}}\right]^- + H_3O^+ \qquad pK_S \approx 17$$

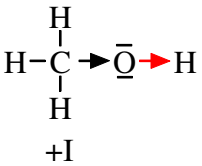


$pK_S \approx 10$

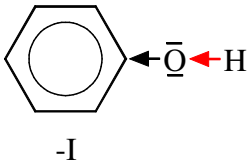
Anmerkung 18:



Je stärker die Polarität ist, umso näher liegt der Schwerpunkt der bindenden Ladung zum Atomrumpf von X hin, d.h. umso leichter kann das Proton an den Träger einer negativen Ladung gebunden werden.



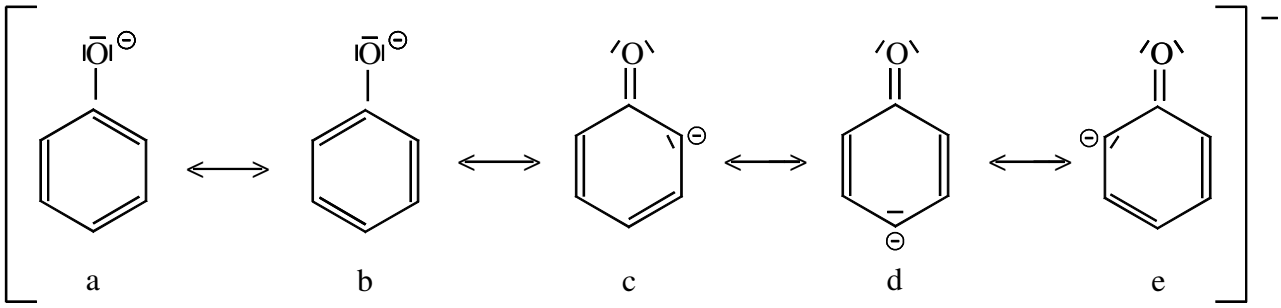
Das Elektronenpaar in der OH-Gruppe wird zum Wasserstoffatom geschoben; die Polarität zwischen O und H wird geringer: Das Proton wird fester gebunden!



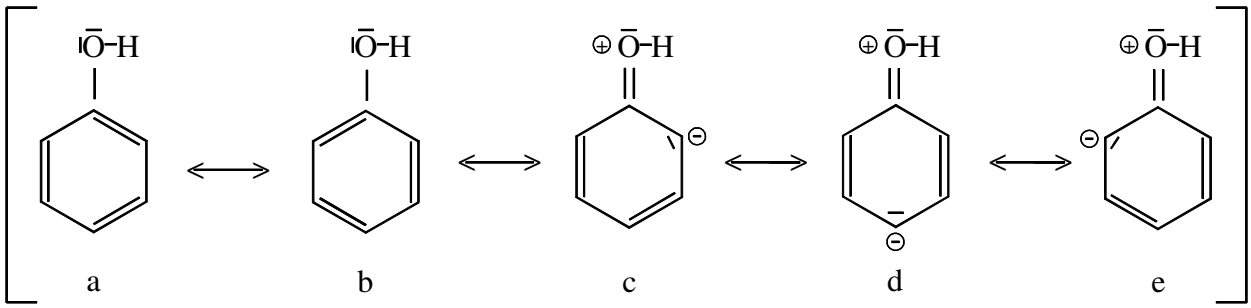
Das Elektronenpaar in der OH-Gruppe wird näher an das Sauerstoffatom herangezogen; die Polarität zwischen O und H wird größer: Das Proton kann leichter abgespalten werden!

.....

Die im Vergleich zu den Alkanolen größere Acidität der Hydroxybenzole beruht **erstens** darauf, dass - wie in Anmerkung 18 erläutert - bei den Alkanolen durch den +I-Effekt der Alkylgruppen die Polarität der Bindung O – H abgeschwächt, also die Abspaltung des Protons der Hydroxylgruppe erschwert wird, während durch den -I-Effekt des Benzolrings die Bindung O – H polarer wird, also das Proton leichter abgespalten werden kann.
Zweitens ist das Phenolat-Anion durch Mesomerie stabilisiert (ein einsames Elektronenpaar am Sauerstoffatom wird in das System der delokalisierten Elektronen einbezogen):



[Zwar weist auch das Phenol bereits Mesomeriestabilisierung auf:



Da beim Phenol aber die Grenzstrukturen c) bis e) eine Ladungstrennung aufweisen und stets Energie aufgewendet werden muss, um entgegengesetzte Ladungen voneinander zu trennen, sind die Strukturen des Phenols instabiler als die entsprechenden Strukturen des Phenolat-Ions, d.h. die Mesomeriestabilisierung ist beim Phenolat-Ion größer als beim Phenol. Dies bedeutet aber, dass die Bildung des Phenolat-Ions unter Abspaltung eines Protons begünstigt ist.]

Steht an einem Benzolring ein Substituent, so beeinflusst dieser Substituent die Geschwindigkeit und den Ort einer Zweitsubstitution. Dies sei am Beispiel des Phenols erläutert:

Die Hydroxylgruppe am Benzolring bewirkt
a) dass die Zweitsubstitution erleichtert wird,
b) dass der Zweitsubstituent bevorzugt in ortho- und para-Stellung eintritt.

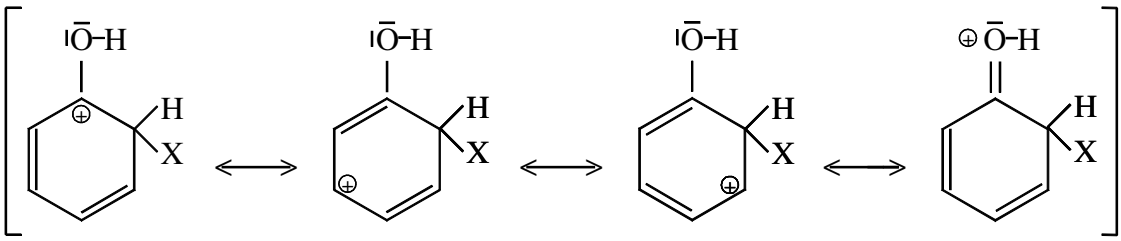
<u>Erklärung:</u>

zu a) Die Hydroxylgruppe übt einen +M-Effekt und einen -I-Effekt aus. Dabei <u>überwiegt der +M-Effekt den -I-Effekt</u>.

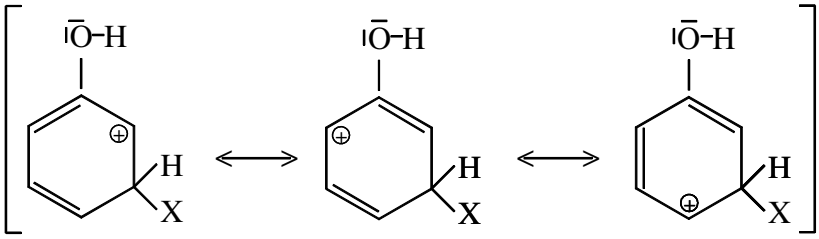
Alle elektrophilen Substitutionen am Benzolring verlaufen über einen positiv geladenen σ-Komplex als Zwischenstufe. Ist eine Hydroxylgruppe als Erstsubstituent vorhanden, so <u>erhöht</u> sie durch den +M-Effekt die <u>Elektronendichte</u> am Benzolring, übt einen <u>stabilisierenden</u> Einfluss auf den sich bildenden Sigma-Komplex aus und <u>erleichtert</u> damit die Zweitsubstitution gegenüber der Erstsubstitution. Sie <u>aktiviert</u> den aromatischen Ring.

zu b)

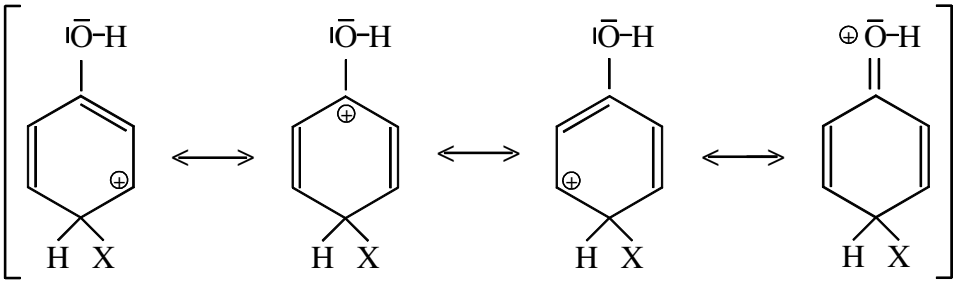
σ-Komplex für o-Stellung:



σ-Komplex für m-Stellung



σ-Komplex für p-Stellung



In den Übergangszuständen (σ-Komplexen) der o- und p-Substitution ist auch der Substituent in das konjugierte System einbezogen, d.h. diese Übergangszustände werden stärker stabilisiert als der Übergangszustand der m-Substitution, bei der der Substituent isoliert ist. Die o- und p-Positionen werden also leichter angegriffen als die m-Positionen.

Anmerkung 19:

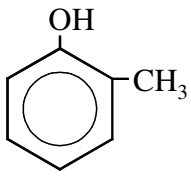
Ein Erstsubstituent Y, der durch einen –I-Effekt und (oder) einen –M-Effekt die Elektronendichte im Ring erniedrigt, destabilisiert einen sich bildenden Sigma-Komplex und erschwert damit die Zweitsubstitution, verglichen mit dem Angriff des gleichen elektrophilen Teilchens auf das unsubstituierte Benzol. Er deaktiviert den aromatischen Ring.

Bei Halogenatomen als Substituenten überwiegt der –I-Effekt den +M-Effekt, daher wird der Ring deaktiviert und die Zweitsubstitution erschwert.

.....

Anmerkung 20: Derivate des Phenols

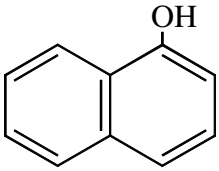
Methylphenole = Kresole



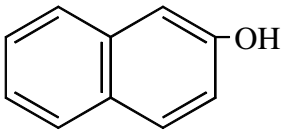
o-Kresol

Das Isomerengemisch des Kresols (Rohkresol) ist eine ölige, braune, teerig riechende Flüssigkeit, die in Seifenwasser emulgiert unter dem Namen Lysol als Desinfektionsmittel Verwendung findet.

Naphthole



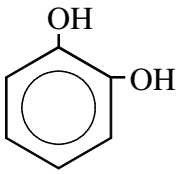
α-Naphthol



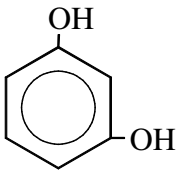
β-Naphthol

Die Naphthole sind feste Substanzen, die zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

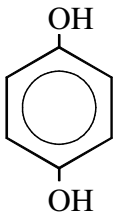
Zweiwertige Phenole



1,2-Dihydroxybenzol
o-Hydroxybenzol
Brenzcatechin



1,3-Dihydroxybenzol
m-Hydroxybenzol
Resorcin

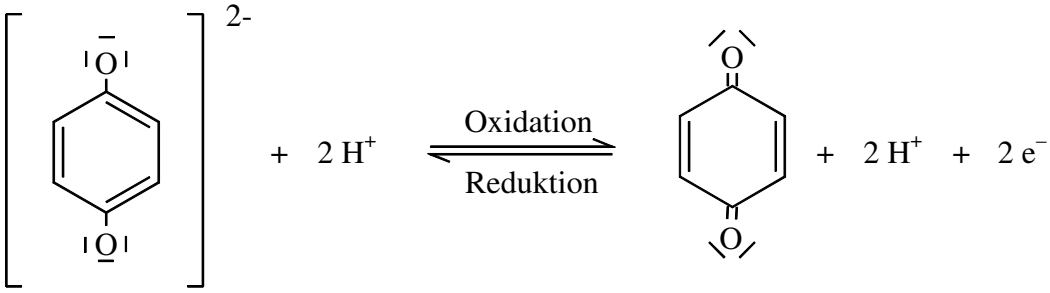


1,4-Dihydroxybenzo
p-Hydroxybenzol
Hydrochinon

Hydrochinon wirkt auf Silberverbindungen stark reduzierend und findet deswegen in der Fotografie als Entwickler Verwendung.

Versuch 29

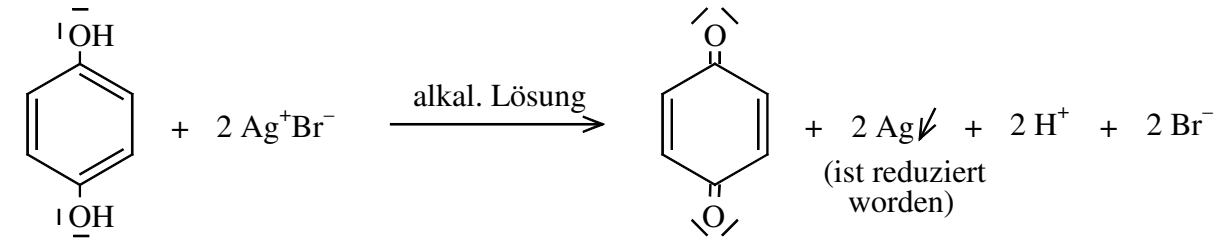
ohne AgBr:



Hydrochinon
farblos

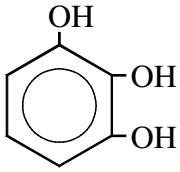
Chinon
gelb

mit AgBr:

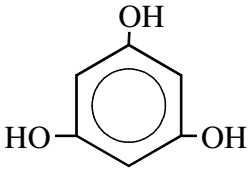


Hydrochinon Chinon (ist oxidiert worden)

Dreiwertige Phenole



1,2,3-Trihydroxybenzol
Pyrogallol



1,3,5-Trihydroxybenzol
Phloroglucin
[phloios, gr. = Rinde; glycis, gr. = süß

1,2,3-Trihydroxybenzol dient in der Gasanalyse zur quantitativen Adsorption von Luftsauerstoff.

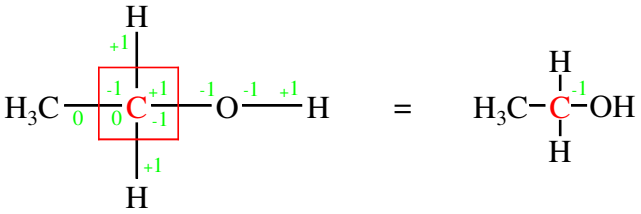
.....

3.2 Alkanale = Aldehyde und Alkanone = Ketone

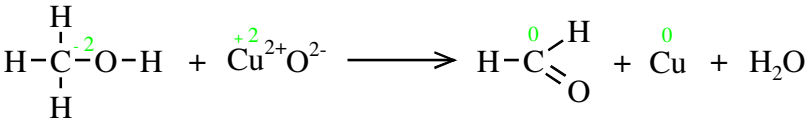
Vorbemerkung: Ermittlung der Oxidationszahlen von Kohlenstoffatomen in organischen Verbindungen

Die Bindungselektronen der Atombindungen werden formal dem elektronegativeren Element zugeteilt und durch Addition der so erhaltenen Werte die Oxidationszahl des Kohlenstoffatoms errechnet. Die Kohlenstoffatome einer C-C-Bindung erhalten immer den Wert 0 zugewiesen, da in diesem Fall kein Elektronegativitätsunterschied besteht.

z.B.

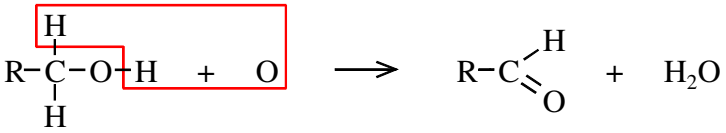


Versuch 30: Taucht man ein erhitztes Kupferdrahtnetz (schwarzes CuO!) in Methanol, so entsteht blankes Kupfer und ein stechend riechendes Gas.



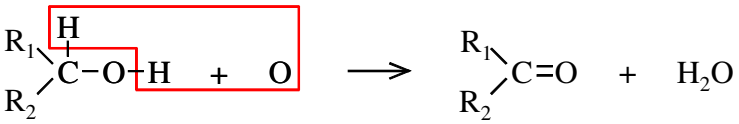
Methanol Methanal

Merke: Einwirkung von Oxidationsmitteln auf Alkohole



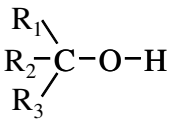
primärer Alkohol

Aldehyd
(von alcoholus dehydrogenatus
= „entwasserstoffter Alkohol")



sekundärer Alkohol

Keton



tertiärer Alkohol

beständig gegen mittelstarke Oxidationsmittel:
keine Oxidationsprodukte mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen (bei Oxidation mit starken Oxidationsmitteln: Spaltung der Kohlenstoffatom-Kette)

Redoxgleichungen für die milde Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung:

(Aus dem orangefarbenen $Cr_2O_7^{2-}$-Ion entsteht das grüne Cr^{3+}-Ion: Alcotest-Röhrchen!)

Oxidation von 1-Propanol:

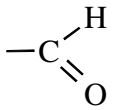
Oxidation	$H_3C\text{-}CH_2\text{-}\overset{-1}{C}H_2OH$	$\longrightarrow$	$H_3C\text{-}CH_2\text{-}\overset{+1}{C}(=O)H + 2\,e^- + 2\,H^+ \mid \cdot 3$
Reduktion	$\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-} + 6\,e^- + 14\,H^+$	$\longrightarrow$	$2\,\overset{+3}{Cr^{3+}} + 7\,H_2O$
Gesamtgleichung	$3\,H_3C\text{-}CH_2\text{-}\overset{-1}{C}H_2OH + \overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-} + 14\,H^+$	$\longrightarrow$	$3\,H_3C\text{-}CH_2\text{-}\overset{+1}{C}HO + 6\,H^+ + 2\,\overset{+3}{Cr^{3+}} + 7\,H_2O$
	$3\,H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + Cr_2O_7^{2-} + 8\,H^+$	$\longrightarrow$	$3\,H_3C\text{-}CH_2\text{-}CHO + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$
Gegenionen	$2\,K^+ \quad 4\,SO_4^{2-}$		$3\,SO_4^{2-} \qquad 2\,K^+\ SO_4^{2-}$
Stoffgleichung	$3\,H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4$	$\longrightarrow$	$3\,H_3C\text{-}CH_2\text{-}CHO + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7\,H_2O$

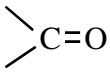
Oxidation von 2-Propanol:

Oxidation $\quad H_3C\text{-}\overset{0}{C}HOH\text{-}CH_3 \longrightarrow H_3C\text{-}\overset{+2}{C}(=O)\text{-}CH_3 + 2\,e^- + 2\,H^+$

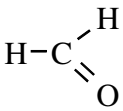
weiter wie beim 1-Propanol!

Merke:


Aldehydgruppe


Carbonylgruppe

wichtige Aldehyde und Ketone:



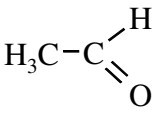
Methanal (Formaldehyd)
(weil die Verbindung leicht in Methansäure übergeht, die auch Ameisensäure = acidum formicium genannt wird, von formica, lat. = Ameise)

Methanal (Formaldehyd) ist ein stechend riechendes, die Schleimhäute stark reizendes, brennbares Gas. Lösungen von Methanal in Wasser mit Massenanteilen bis zu 38 % kommen unter dem Namen Formalin oder Formol in den Handel. Formalin wirkt desinfizierend und bringt Eiweiß zum Gerinnen. Es findet Verwendung zum Gerben von Häuten sowie als Konservierungs- und Härtungsmittel für anatomische Präparate. „Lysoform“ (Formalin und Seifenlösung) dient zur Desinfektion von Wohnräumen.
Große Mengen Methanal werden zur Herstellung von Kunststoffen, Farbstoffen und Arzneimitteln verbraucht.

Versuch 31

Technisch wird Methanal hergestellt, indem man ein Gemisch von Methanol und Luft über glühendes Metall leitet:

$$2\,CH_3OH + O_2 \xrightarrow[\text{Fe/Mo oder Cu oder Pt}]{600\,°C} 2\,HCHO + 2\,H_2O \mid \Delta H = -159\ KJ$$



Ethanal (Acetaldehyd)
(weil die Verbindung leicht übergeht in
Ethansäure = Essigsäure = acidum aceticum)

Ethanal ist eine farblose, sehr flüchtige (Siedetemperatur 21 °C), feuergefährliche Flüssigkeit von kratzend-betäubendem Geruch, der in starker Verdünnung an den Geruch unreifer Äpfel erinnert.

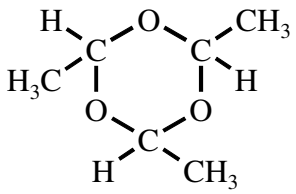
Versuch 32

Anmerkung 21: Polymerisation von Aldehyden
Methanal verwandelt sich in wässriger Lösung in eine feste, weiße Masse (Paraformaldehyd oder Polyoxymethylen), wobei sich etwa 12 bis 30 Moleküle (als Monomere) jeweils über das Sauerstoffatom zu langen Ketten verknüpfen. [Manche Lehrbücher der Organischen Chemie (Beyer, Fieser) unterscheiden den niedrigmolekularen Paraformaldehyd und das höhermolekulare Polyoxymethylen.] Der Kettenabbruch erfolgt durch Anlagerung der Bestandteile des Wassers an die Endgruppen.

$$n\ H_2C{=}O \xrightarrow{+\,H_2O} HO{-}CH_2{-}O{-}[CH_2{-}O]_{n-2}{-}CH_2{-}OH$$

Durch Erhitzen entsteht aus dem Polymerisat wieder das monomere, gasförmige Methanal.

Ethanal polymerisiert auf Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure unter Erwärmung zu einer geruchlosen, bei 124 °C siedenden Flüssigkeit von der Molekülmasse 132 u, dem trimeren Paraldehyd. Da dieser weder reduzierend wirkt noch freie Hydroxylgruppen aufweist, schreibt man ihm Ringstruktur zu:

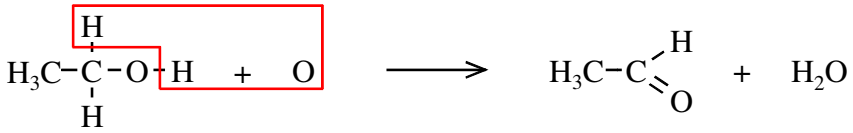


Findet dieselbe Reaktion bei etwa 0 °C statt, so entsteht ein fester Stoff, der tetramere Metaldehyd $(CH_3CHO)_4$, der als „Hart- oder Trockenspiritus“ Verwendung findet.

. . . . . .

Ethanal entsteht durch Dehydrierung von Ethanol mittels Sauerstoff („vorsichtige Oxidation“):

Versuche 33 und 34

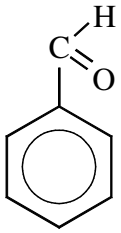


Technisch wird Ethanal durch Anlagerung von Wasser an Ethin gewonnen:

$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{85\ °C} H_3C\text{-}CHO$$

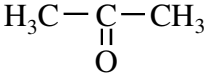
Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Ethanal beruht auf der Oxidation von Ethen.

Ein aromatischer Aldehyd ist der Benzaldehyd:



Benzaldehyd
(ölige Flüssigkeit; marzipanähnlicher Geruch: „Bittermandelöl“; als Duftstoff in vielen Parfum- und Toilettenartikeln verwandt)

Unter den Ketonen ist das Propanon von besonderer Bedeutung:



Propanon = Dimethylketon = Aceton
(farblose, brennbare Flüssigkeit von würzigem Geruch; findet als Lösemittel vielfache Verwendung, u.a. als Lösemittel für Ethin in Druckgasflaschen)

Reaktionen der Aldehyde

Die Aldehyde sind eine äußerst reaktionsfreudige Stoffklasse.

a) Reduzierende Wirkung:

Silberspiegelprobe (Tollens-Probe):

Versuch 35

Gibt man zu verdünnter Silbernitrat-Lösung Natronlauge, so entsteht ein bräunlicher Niederschlag von Ag_2O, der sich bei Zugabe von Ammoniakwasser unter Bildung von Diamminsilber(I)-hydroxid $[Ag(NH_3)_2]OH$ auflöst. Erwärmt man die Lösung mit einigen Tropfen Aldehyd, so bildet sich metallisches Silber, das sich z.T. an der Wand des Reagenzglases als Spiegel abscheidet, z.T. in kolloider Verteilung die Flüssigkeit dunkel färbt.

Oxidation: $R\text{-}\overset{+1}{C}(=O)H + 2\,OH^- \longrightarrow R\text{-}\overset{+3}{C}(=O)OH + 2\,e^- + H_2O$

Reduktion: $[\overset{+1}{Ag}(NH_3)_2]^+ + e^- \longrightarrow \overset{0}{Ag}\downarrow + 2\,NH_3\uparrow \quad | \cdot 2$

Gesamtgleichung: $R\text{-}\overset{+1}{C}HO + 2\,OH^- + 2\,[\overset{+1}{Ag}(NH_3)_2]^+ \longrightarrow R\text{-}\overset{+3}{C}OOH + 2\,\overset{0}{Ag}\downarrow + H_2O + 4\,NH_3\uparrow$

Stoffgleichung: $R\text{-}CHO + 2\,[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow R\text{-}COOH + 2\,Ag\downarrow + H_2O + 4\,NH_3\uparrow$

[Verspiegelung in früherer Zeit: auf Zinnfolie Quecksilber gegeben, mit einer Hasenpfote verrührt und in das zunächst noch weiche Amalgam eine gereinigte Glasscheibe gedrückt]

Fehling-Probe:

Versuch 36

Fehling A: Lösung von $CuSO_4$
Fehling B: Lösung von NaOH + „Seignettesalz“ (ein Kalium-natrium-tartrat, d.h. ein K-Na-Salz der Weinsäure)

Beim Zusammengeben der beiden Lösungen bildet sich ein tiefblaues Kupfer(II)-Komplexsalz. Beim Kochen mit einigen Tropfen Aldehyd entsteht ein ziegelroter Niederschlag.

Oxidation: $R\text{-}\overset{+1}{C}(=O)H + 2\,OH^- \longrightarrow R\text{-}\overset{+3}{C}(=O)OH + 2\,e^- + H_2O$

Reduktion: $\overset{+2}{Cu}^{2+} + e^- \longrightarrow \overset{+1}{Cu}^{+} \quad | \cdot 2$

Gesamtgleichung: $R\text{-}\overset{+1}{C}HO + 2\,OH^- + 2\,\overset{+2}{Cu}^{2+} \longrightarrow R\text{-}\overset{+3}{C}OOH + H_2O + 2\,\overset{+1}{Cu}^{+}$

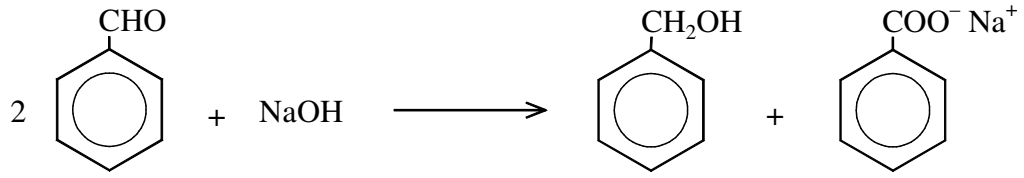
Gegenionen: $2\,OH^-$ $\qquad$ $2\,OH^-$

Stoffgleichung: $R\text{-}CHO + 2\,Cu(OH)_2 \longrightarrow R\text{-}COOH + 2\,CuOH + H_2O$

Das CuOH bildet beim Erwärmen unter Wasserabspaltung einen rotbraunen („ziegelroten“) Niederschlag von Kupfer(I)-oxid Cu_2O.

Hinweis: Der Reaktionsverlauf ist in Wirklichkeit sehr viel komplizierter! - Bisweilen geht die Reaktion bis zur Abscheidung eines Kupferspiegels weiter.

Anmerkung 22: Die Fehling-Probe mit Benzaldehyd verläuft negativ. Ursache dafür ist die Disproportionierung des Benzaldehyds zu Benzylalkohol und Benzoat, u.a. durch den Einfluss der in Fehling B enthaltenen Lauge:



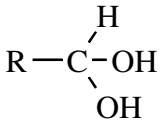
.....

b) Addition:
Die Doppelbindung in der Carbonylgruppe C=O besteht wie die Doppelbindung in der Atomgruppe C=C aus einem σ- und einem π -Elektronenpaar und besitzt ebenfalls eine Neigung zu Additionsreaktionen: nucleophile Addition (siehe Anhang 7, Seite 6).

Addition von Hydrogensulfit: erläutert in Anhang 7, Seite 6

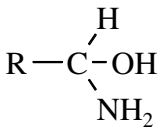
Versuch 37

Addition von Wasser: führt zur Bildung von Hydraten



Die meisten Hydrate existieren nur in wässriger Lösung. Das Hydrat des Trichlorethanals, das auch Chloralhydrat genannt wird, kann jedoch als weiße, kristalline Substanz erhalten werden, da Substituenten mit -I-Effekt in der Alkylgruppe die positive Aufladung am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe erhöhen, dadurch die Hydratisierung erleichtern und ein einmal gebildetes Hydrat stabilisieren. Chloralhydrat fand früher als Schlaf- und Beruhigungsmittel Verwendung.

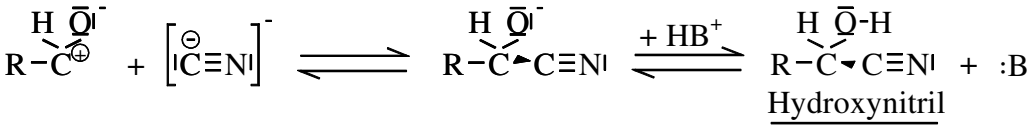
Addition von Ammoniak: führt zur Bildung von 1-Amino-1-hydroxy-Verbindungen:



Versuch 38

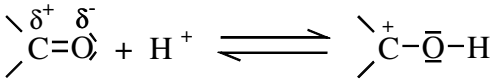
Addition von Cyanid-Ionen:
Die Umsetzung mit Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) wird durch Säuren verhindert, jedoch durch Basen (z.B. NH_3) positiv beeinflusst. Also ist nicht die Cyanwasserstoffsäure, sondern das Cyanid-Ion das nucleophile Agens!

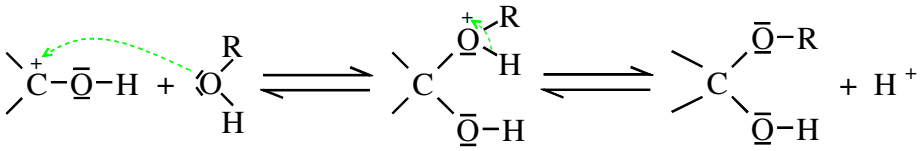
$$HCN + :B \rightleftharpoons HB^+ + CN^-$$



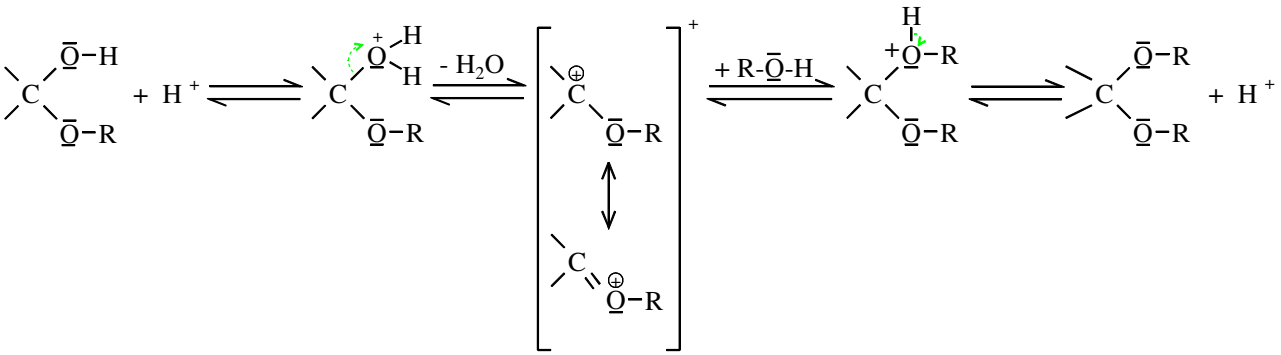
Addition von Alkoholen:

Aldehyde (bzw. Ketone) reagieren mit Alkoholen unter Bildung von Halbacetalen (bzw. Halbketalen), wenn geringe Mengen von „Wasserstoffionen“ als Katalysatoren vorhanden sind.





In einem zweiten Reaktionsschritt kann sich durch eine nucleophile Substitution (!) ein Vollacetal (bzw. Vollketal) bilden: Nach der Protonierung der Hydroxylgruppe spaltet sich leicht ein Molekül Wasser ab (günstige Abgangsgruppe!). Das sich bildende, mesomeriestabilisierte Carbokation kann nun ein weiteres Molekül Alkohol addieren:



Carbokation

Zum Nachweis von Aldehyden dient eine durch Schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung: Schiff-Reagenz. Durch Aldehyde wird die farblose Lösung violettrot gefärbt, während die meisten Ketone keine Farbreaktion ergeben. (Mit Propanon erfolgt allerdings eine Farbreaktion!) Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch weitgehend ungeklärt.

Reaktionen der Ketone

Ketone sind weniger reaktionsfähig als Aldehyde. Sie wirken nicht reduzierend, d.h. sie können nicht zu Carbonsäuren mit unveränderter Anzahl von Kohlenstoffatomen oxidiert werden. Bei energischer Oxidation erfolgt eine Spaltung der Kohlenstoffatom-Kette:

z.B. $H_3C-CO-CH_3 + 2\,O_2 \longrightarrow H_3C-COOH + H_2O + CO_2$

Versuch 39

Die Ketone zeigen Additionsreaktionen, allerdings ist die Additionsbereitschaft der Ketone schwächer als die der Aldehyde.

Versuch 40

Leicht erfolgen bei den Ketonen Substitutionsreaktionen (elektrophile Substitution):

z.B. $H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + Br_2 \longrightarrow H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2Br + HBr$

Versuch 41

Das Monobrompropanon findet als Tränengas Verwendung.

[C_6H_5-CO-CH_2Cl = 2-Chloracetophenon: farblose Kristalle, in Alkohol und Ether leicht löslich; „Weißkreuz-Gift“ = „chemische Keule“]

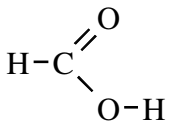
Keto-Enol-Tautomerie: siehe Anhang 10

3.3 Carbonsäuren und Ester

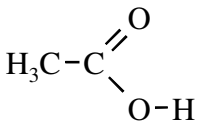
Durch Oxidation von Methanal entsteht eine Flüssigkeit von stark saurem Charakter: Methansäure (Ameisensäure).
Ethanal wird durch Luftsauerstoff langsam, durch Oxidationsmittel rasch in eine Verbindung übergeführt, die in reinem Zustand eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit darstellt: Ethansäure (Essigsäure).

Versuch 42

In wasserfreiem Zustand erstarrt Ethansäure bei rund 17 °C zu einer eisartigen Masse, weswegen man konzentrierte Ethansäure auch als Eisessig bezeichnet.



Methansäure



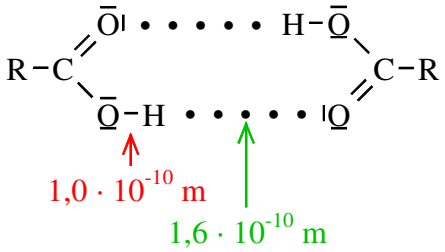
Ethansäure

Methansäure und Ethansäure sind die beiden ersten Glieder der homologen Reihe der Carbonsäuren. Die funktionelle Gruppe der Carbonsäuren ist die Carboxylgruppe -COOH.

Formel	Name der Säure	Name der Salze
HCOOH	Methansäure (Ameisensäure)	Methanoate (Formiate)
CH_3COOH	Ethansäure (Essigsäure)	Ethanoate (Acetate)
C_2H_5COOH	Propansäure (Propionsäure)	Propanoate (Propionate)
C_3H_7COOH	Butansäure (Buttersäure)	Butanoate (Butyrate)
⋮		
$C_{15}H_{31}COOH$	Hexadecansäure (Palmitinsäure)	Hexadecanoate (Palmitate)
$C_{17}H_{35}COOH$	Octadecansäure (Stearinsäure)	Octadecanoate (Stearate)

(Worterklärungen: Ameisensäure = acidum formicium; Essigsäure = acidum aceticum; protos, gr. = der Erste; pion, gr. = Fett; Buttersäure = acidum butyricum; palma, lat. = Palme; stear, gr. = Fett)

Die ersten 3 Carbonsäuren sind stechend riechende, leicht bewegliche Flüssigkeiten. Die mittleren Glieder (von der Butansäure bis zur Nonansäure) haben einen ranzigen Geruch und sind von öliger Beschaffenheit. Die höheren Glieder sind geruchlose Feststoffe. Die auffallend hohen Siedetemperaturen der Carbonsäuren sind darauf zurückzuführen, dass sich jeweils 2 Säuremoleküle unter Ausbildung von 2 Wasserstoffbrückenbindungen aneinanderlagern:



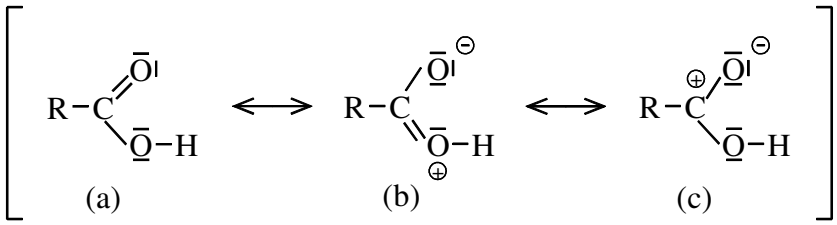
Nur die ersten 4 Glieder der homologen Reihe der Carbonsäuren sind mit Wasser unbegrenzt mischbar. Mit zunehmender Länge des hydrophoben (= lipophilen) Kohlenwasserstoffrestes nimmt die Wasserlöslichkeit schnell ab.
Man bezeichnet die Carbonsäuren auch als Fettsäuren, weil einige höhere Carbonsäuren Bestandteile der Fette sind. Die natürlich vorkommenden höheren Fettsäuren weisen fast stets eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf.

[In der Technik gewinnt man die zur Herstellung von Seife benötigten Carbonsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen durch Spaltung von Fetten oder durch direkte Oxidation von Paraffinen mit Luftsauerstoff. Hierzu wird ein Gemisch halbfester, unverzweigter Alkane mit mindestens 30 Kohlenstoffatomen in hohen Zylindern bei 110 °C in Gegenwart von Kaliumpermanganat als Katalysator mit Luft „verblasen“. Dabei entsteht durch Sprengung der langen Kohlenstoffatomketten und Oxidation der Endgruppen hauptsächlich ein Gemisch von Monocarbonsäuren mittlerer Kettenlänge (10 bis 20 Glieder), aus dem die zur Seifenherstellung benötigten abgetrennt werden.]

Acidität von Carbonsäuren

Die Abgabe eines Protons aus der Carboxylgruppe an eine Base, wie z.B. Wasser, wird erleichtert:

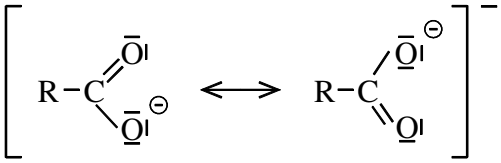
a) durch den -I-Effekt der Carbonylgruppe (und zugleich -M-Effekt des Sauerstoffatoms der Carbonylgruppe):



Aus der Struktur (b) wird ersichtlich, wie der -I-Effekt der Carbonylgruppe das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe positiviert und somit die Abspaltung des Protons erleichtert.
Da bei den Strukturen (b) und (c) Ladungstrennung auftritt, ist die Mesomeriestabilisierung nur gering (Mesomerieenergie ca. 29 kJ · mol^{-1}).

Je länger der Alkylrest ist, umso größer ist der durch ihn bewirkte +I-Effekt, d.h. umso weniger polar ist die Bindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Wasserstoffatom, umso weniger leicht wird also das Wasserstoffatom als Proton abgegeben. Je länger der Alkylrest einer Carbonsäure ist, umso geringer ist demnach die Säurestärke.

b) durch die Mesomeriestabilisierung des Carboxylat-Anions:



(zwei energiegleiche Grenzformeln; Mesomerieenergie ca. 50 kJ · mol^{-1})

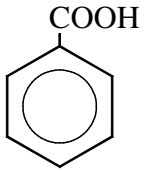
Im Vergleich zu den Mineralsäuren sind die Carbonsäuren nur schwache Säuren.

Ungesättigte Monocarbonsäuren

C_2H_3COOH	CH_2=CH–COOH	Propensäure (Acrylsäure)
$C_{17}H_{33}COOH$	(1 Doppelbindung)	9-Octadecensäure (Ölsäure)
$C_{17}H_{31}COOH$	(2 Doppelbindungen)	9,12-Octadecadiensäure (Linolsäure)
$C_{17}H_{29}COOH$	(3 Doppelbindungen)	9,12,15-Octadecatriensäure (Linolensäure)

Die mehrfach ungesättigten Fettsäuren nennt man auch essenzielle Fettsäuren, weil sie für den Menschen unentbehrliche Nahrungsbestandteile sind.

Aromatische Monocarbonsäuren



Benzolcarbonsäure (Bénzoesäure)
(kristallisiert in feinen, weißen Blättchen; in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich; Dämpfe wirken stark hustenreizend; ihre Säurestärke [pK_S-Wert: 4,22] liegt zwischen den Säurestärken von Methansäure und Ethansäure)

Die Benzoesäure und ihr Natriumsalz (Natriumbenzoat) werden in der Lebensmittelindustrie als Konservierungsstoffe verwandt.

Gesättigte Dicarbonsäuren

HOOC–COOH	Ethandisäure (Oxalsäure oder Kleesäure)
HOOC–CH_2–COOH	Propandisäure (Malonsäure)
HOOC–$(CH_2)_2$–COOH	Butandisäure (Bernsteinsäure)
HOOC–$(CH_2)_3$–COOH	Pentandisäure (Glutarsäure)
HOOC–$(CH_2)_4$–COOH	Hexandisäure (Adipinsäure)

(Worterklärungen: oxalis, lat. = wissenschaftlicher Name für den Sauerklee; malum, lat. = Apfel; gluten, lat. = Leim; adeps, lat. = Fett)

Die Ethandisäure ist die stärkste (nicht substituierte) organische Säure (pK_S = 1,46). Ihre Salze heißen Ethandioate = Oxalate. Ethandisäure ist eine der verbreitetsten Pflanzensäuren. Calciumethandioat-Kristalle finden sich in den Zellen des Rhabarbers und des Spinats, Kaliumhydrogenethandioat ist gelöst im Zellsaft des Sauerklees und Sauerampfers enthalten.
Wegen der Schwerlöslichkeit des Calciumethandioats verwendet man das Ethandioat-Ion zum Nachweis von Ca^{2+}-Ionen. Das schwer lösliche, giftige Kaliumhydrogenethandioat wird als Kleesalz bezeichnet und dient zur Entfärbung von Rostflecken (Bildung eines wasserlöslichen Eisenkomplexes).

Alle Alkandicarbonsäuren sind farblos kristallisierende Feststoffe mit kräftig saurem Geschmack und einer im Vergleich zu den entsprechenden Monocarbonsäuren stärkeren Acidität.

Ethansäure	pK_S = 4,76	Ethandisäure	pK_S = 1,46
Propansäure	pK_S = 4,88	Propandisäure	pK_S = 2,83
Butansäure	pK_S = 4,82	Butandisäure	pK_S = 4,19

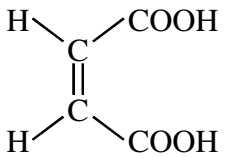
Der Vergleich der pK_S-Werte von Mono- und Dicarbonsäuren mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen zeigt, dass die Unterschiede in der Säurestärke nur zu einem geringen Teil darauf beruhen, dass die Moleküle der Dicarbonsäuren zwei Protonen abspalten können. Entscheidend ist vielmehr die wechselseitige Auswirkung des -I-Effekts der beiden Carboxylgruppen, die mit steigendem Abstand dieser beiden Gruppen in den Molekülen der Dicarbonsäuren schnell abnimmt.

Der Kohlenstoff im Ethandioat-Ion (Oxalat-Ion) wird durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu CO_2 oxidiert. Diese Reaktion wird zur Einstellung einer Permanganat-Lösung für Redoxtitrationen verwendet. (Man kann z.B. den Eisengehalt in einem Eisenerz bestimmen, indem man das Erz löst, das gesamte Eisen in Fe^{2+}-Ionen überführt und die Lösung dann mit der Lösung eines Oxidationsmittels, dessen Konzentration bekannt ist, titriert. Als Oxidationsmittel können z.B. $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ oder $Ce(SO_4)_2$ verwandt werden.)

Redoxgleichung für die Oxidation des Ethandioat-Ions durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung (bei Erwärmen):

Oxidation	$\overset{+3}{C_2}O_4^{2-}$	$\longrightarrow$	$2\,\overset{+4}{C}O_2\uparrow + 2\,e^- \mid \cdot 5$
Reduktion	$\overset{+7}{Mn}O_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+$	$\longrightarrow$	$\overset{+2}{Mn}^{2+} + 4\,H_2O \mid \cdot 2$
Gesamtgleichung	$5\,\overset{+3}{C_2}O_4^{2-} + 2\,\overset{+7}{Mn}O_4^- + 16\,H^+$	$\longrightarrow$	$2\,\overset{+2}{Mn}^{2+} + 8\,H_2O + 10\,\overset{+4}{C}O_2\uparrow$
Gegenionen	$(10\,H^+)$ $2\,K^+$ $6\,Cl^-$		$4\,Cl^-$ $2\,K^+$ $2\,Cl^-$
Stoffgleichung	$5\,H_2C_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 6\,HCl$	$\longrightarrow$	$2\,MnCl_2 + 2\,KCl + 8\,H_2O + 10\,CO_2\uparrow$

Ungesättigte Dicarbonsäuren

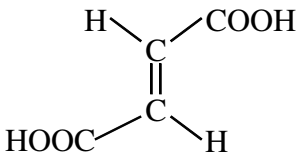


cis-Butendisäure
(Maleinsäure)

[malum, lat. = Apfel]

bildet ein Anhydrid

und



trans-Butendisäure
(Fumarsäure)

[nach der Pflanze Erdrauch
= Fumaria officinalis]

bildet kein Anhydrid

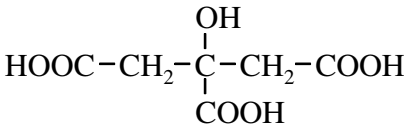
Hydroxycarbonsäuren

HOCOOH	Hydroxymethansäure; identisch mit der Kohlensäure H_2CO_3
CH_3–CHOH–COOH	2-Hydroxypropansäure (Milchsäure) als „Gärungsmilchsäure“ in der Sauermilch, in der Sauerkraut- und Salzgurkenflüssigkeit sowie in eingesäuerten Futtermitteln; als „Fleischmilchsäure“ bildet sie sich im arbeitenden Muskel und verursacht dessen Ermüdung; die Salze der Milchsäure heißen Lactate (lac, lat. = Milch) Milchsäure dient u.a. zur Herstellung von Limonaden. - Durch Oxidation von Milchsäure (z.B. mit H_2O_2) entsteht die Propanonsäure (Brenztraubensäure), die beim Kohlenhydratabbau als Stoffwechselzwischenprodukt eine wichtige Rolle spielt.

HOOC–CHOH–CHOH–COOH	Dihydroxybutandisäure (Weinsäure) die Salze heißen Tartrate (tartarus, lat. = Weinstein); bei der Weingärung scheidet sich Kalium-hydrogentartrat als „Weinstein“ ab Die kristalline Weinsäure dient in Mischung mit $NaHCO_3$ zur Herstellung von Back- und Brausepulvern.

Milchsäure und Weinsäure sind „optisch aktive Verbindungen“: siehe Anhang 9

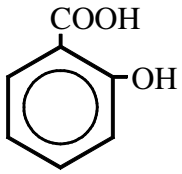
Anmerkung 23: Eine Hydroxytricarbonsäure ist die Citronensäure:



Citronensäure

Die Citronensäure, deren Salze Citrate heißen, spielt eine große Rolle im tierischen Stoffwechsel beim oxidativen Abbau der Kohlenhydrate, Fette und Eiweißstoffe („Citronensäurecyclus“).

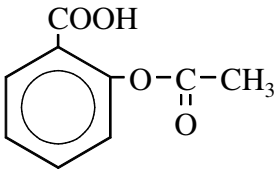
Eine aromatische Hydroxycarbonsäure ist die o-Hydroxybenzoesäure = Salicylsäure:



Salicylsäure

Die Salicylsäure kommt in den Blättern der Weide (salix) vor. Sie bildet weiße, geruchlose Kristallnadeln, wirkt gärungshemmend bzw. fäulniswidrig und wird daher in Form ihres Natriumsalzes als Konservierungsmittel verwandt.

Der Ethansäuresalicylester (Salicylsäure ist ein Alkohol!) kommt unter der Bezeichnung Acetylsalicylsäure (ASS) in den Handel.



Acetylsalicylsäure

ASS ist ein weit verbreiteter schmerzstillender, blutgerinnungs- und entzündungshemmender sowie fiebersenkender Wirkstoff. ASS wurde insbesondere unter dem Markennamen „Aspirin“ bekannt. [Name abgeleitet von „Acetyl“ und „Spire“, einer Bezeichnung für ein salicylathaltiges Rosengewächs, das Echte Mädesüß] Die korrekte IUPAC-Bezeichnung für ASS ist 2-Acetoxybenzoesäure.

.....

Halogencarbonsäuren

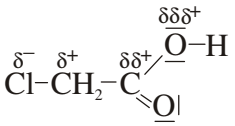
Werden Wasserstoffatome im Kohlenwasserstoffrest einer organischen Säure durch Halogenatome ersetzt, so erhält man die Halogencarbonsäuren, z.B. die feste Monochlorethansäure CH_2Cl-COOH. Die Darstellung der Halogencarbonsäuren erfolgt gewöhnlich durch Einwirkung von Halogenen auf die freien Säuren, wobei Schwefel oder roter Phosphor als Katalysator dienen. Die Substitution erfolgt dabei in Nachbarstellung zur Carboxylgruppe:

$$H_3C\text{-}CH_2\text{-}COOH + Cl_2 \longrightarrow H_3C\text{-}CHCl\text{-}COOH + HCl$$

Propansäure 2-Chlorpropansäure

Ein Überschuss an Halogen führt zu mehrfach halogenierten Säuren, z.B. zu der festen Trichlorethansäure CCl_3-COOH.

Acidität der Halogencarbonsäuren



Die Säurestärke nimmt zu

1.) mit der Elektronegativität der Substituenten:

Ethansäure	$pK_S = 4{,}76$
Monofluorethansäure	$pK_S = 2{,}66$
Monochlorethansäure	$pK_S = 2{,}81$
Monobromethansäure	$pK_S = 2{,}87$
Monoiodethansäure	$pK_S = 3{,}13$

2.) mit der Anzahl der Halogenatome:

Monochlorethansäure	$pK_S = 2{,}81$	
Dichlorethansäure	$pK_S = 1{,}30$	
Trichlorethansäure	$pK_S = 0{,}89$	[Trifluorethansäure $pK_S = 0$]

3.) mit abnehmender Entfernung des Substituenten von der Carboxylgruppe:

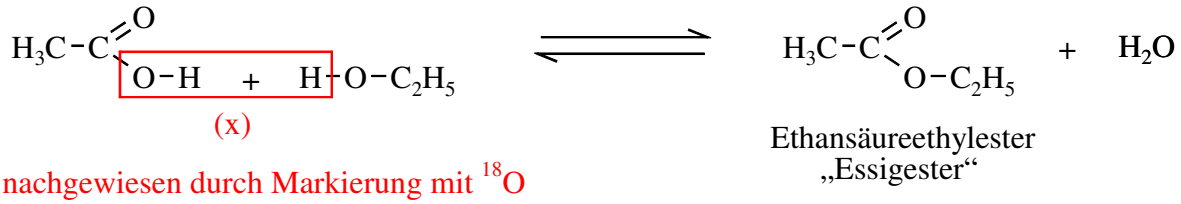
Butansäure	$pK_S = 4{,}82$
2-Chlorbutansäure	$pK_S = 2{,}84$
3-Chlorbutansäure	$pK_S = 4{,}06$
4-Chlorbutansäure	$pK_S = 4{,}52$

Salze der Carbonsäuren

Die Alkalisalze der Carbonsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bezeichnet man als Seifen. (Im weiteren Sinn versteht man unter Seifen alle Salze der höheren Carbonsäuren!) Schmierseifen sind Kaliseifen; sie sind meist bräunlich gefärbt. Kernseifen sind Natronseifen. Die wässrigen Lösungen der Alkalisalze von Carbonsäuren reagieren infolge der Protolyse alkalisch.

Die bei Körpertemperatur klebenden Bleisalze der höheren Carbonsäuren nennt man Pflaster. (Medizinische „Pflaster“ sind streichbare Medikamente: Bleiseife wird mit Fett, Öl, Wachs, Harz, Terpentin und dem Arzneimittel gemischt und in Stangen erstarren gelassen. Zur Anwendung wird ein Stück davon im Wasserbad wieder erweicht, als warmer Brei auf eine Stoffunterlage gestrichen und auf die Wunde gelegt. - Moderne Heftpflaster werden dagegen hauptsächlich aus Kautschuk und Zinkoxid hergestellt, die z.B. auf Zellwollgewebe oder eine Folie aufgetragen werden. Wundschnellverbände werden noch mit einer Wundauflage und Folienstreifen darüber versehen.)

Ester der Carbonsäuren



(x) nachgewiesen durch Markierung mit ^{18}O

Ethansäureethylester
„Essigester“

(farblose, angenehm erfrischend riechende, brennbare Flüssigkeit; als Lösemittel verwandt)

Versuch 43

[In biologischen Versuchen gelangen häufig schwere, stabile Isotope von Sauerstoff (^{18}O) bzw. Stickstoff (^{15}N) zur Anwendung, da hier keine radioaktiven Isotope von geeigneter Halbwertszeit und Strahlenstärke herstellbar sind. Man erkennt dann die markierte Substanz mit Hilfe des Massenspektrometers an dem verschobenen Isotopenverhältnis.]

allgemein:

$$\text{Säure} + \text{Alkohol} \underset{\text{Verseifung}}{\overset{\text{Veresterung}}{\rightleftharpoons}} \text{Ester} + \text{Wasser}$$

(Anwendung des MWG!)

Die Ester niedriger und mittlerer Carbonsäuren mit einfachen primären Alkoholen sind leichtflüchtige, angenehm duftende Flüssigkeiten, die sich in der Natur vielfach als Geruchs- und Geschmacksstoffe in reifen Früchten und edlen Weinen finden und als Aromastoffe für die Lebens- und Genussmittelindustrie künstlich hergestellt werden.

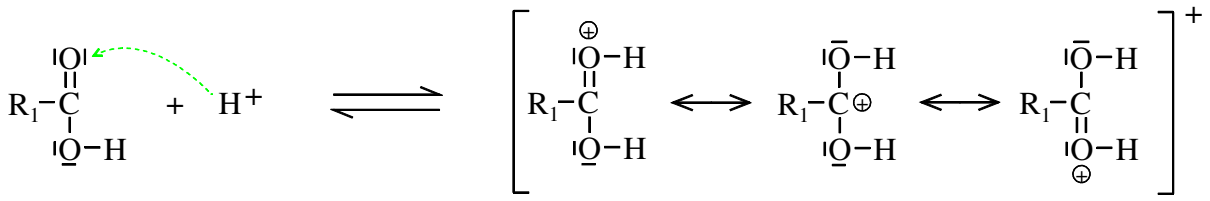
z.B.	Ethansäurepentylester	$CH_3COOC_5H_{11}$	Geruch nach Birnen
	Butansäureethylester	$C_3H_7COOC_2H_5$	Geruch nach Ananas
	[Methansäureethylester	Geruch nach Arrak	
	Benzoesäureethylester	Geruch nach Pfefferminz]	

Die Fette sind Ester des Propantriols mit meist langkettigen Monocarbonsäuren. Die Bezeichnung „Verseifung“ für die hydrolytische Spaltung eines Esters ist darauf zurückzuführen, dass auch das „Seifensieden“ von Fetten mit Laugen eine Esterspaltung ist.

Wachse sind Fettsäureester, in denen höhere Carbonsäuren nicht mit Propantriol, sondern mit höheren, primären, einwertigen Alkoholen verestert sind (z.B. im Bienenwachs mit Myricylalkohol, einem Gemisch von $C_{30}H_{61}OH$ und $C_{32}H_{65}OH$ [im Walrat mit Hexadecanol = Cetylalkohol]).

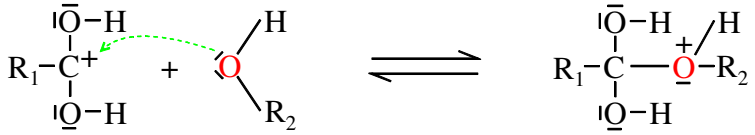
Mechanismus der protonenkatalysierten Esterbildung:

1.) Protonierung der Carbonylgruppe der Carbonsäure:

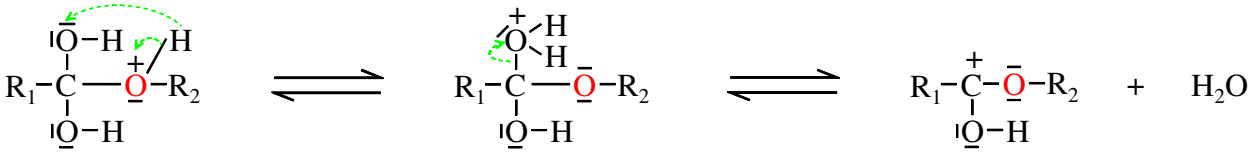


Carbokation I

2.) nucleophiler Angriff durch den Alkohol:

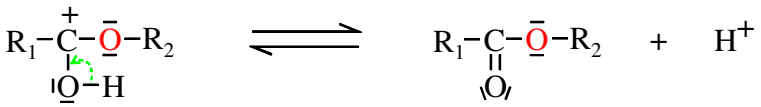


3.) intramolekulare Protonenwanderung und Austritt von Wasser:



Carbokation II

4.) Austritt eines Protons (Rückbildung des Katalysators H^+):



Ester

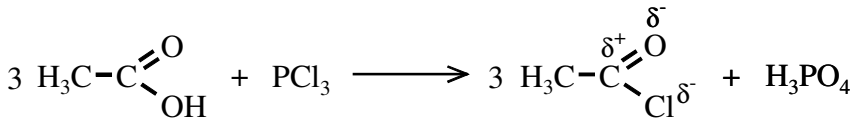
(Die Carbokationen I <u>und II</u> sind mesomeriestabilisiert und haben deshalb eine relativ große Bildungstendenz.)

Da es sich um eine reversible Reaktion handelt, sind alle Teilschritte umkehrbar, d.h. <u>die Esterspaltung verläuft über die gleichen Zwischenstufen</u>.

(<u>Hinweis:</u> Außer der protonenkatalysierten gibt es auch eine basenkatalysierte Esterspaltung.)

Carbonsäurehalogenide

Wird in organischen Säuren das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Halogen ersetzt, so entstehen die Carbonsäurehalogenide, zum Beispiel:

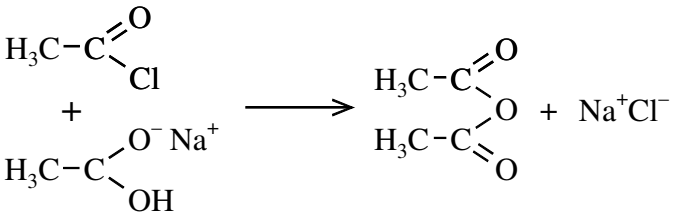


Ethansäurechlorid
(„Acetylchlorid")

Ethansäurechlorid ist eine farblose Flüssigkeit mit stechendem Geruch, die an feuchter Luft stark nebelt. - Alle Säurechloride sind sehr reaktionsfähig. Sie werden schon von kaltem Wasser sofort zersetzt.

Carbonsäureanhydride

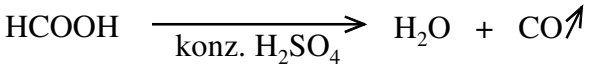
Denkt man sich aus den Carboxylgruppen zweier Carbonsäuremoleküle ein Molekül Wasser abgespalten, so erhält man die Säureanhydride. Ihre Darstellung erfolgt jedoch meist so, dass man das Halogenid und das Alkalisalz der Säure aufeinander einwirken lässt. Zum Beispiel bildet sich aus Ethansäurechlorid und Natriumethanoat das Ethansäureanhydrid, eine Flüssigkeit, deren Geruch zu Tränen reizt:



Sonderstellung der Methansäure

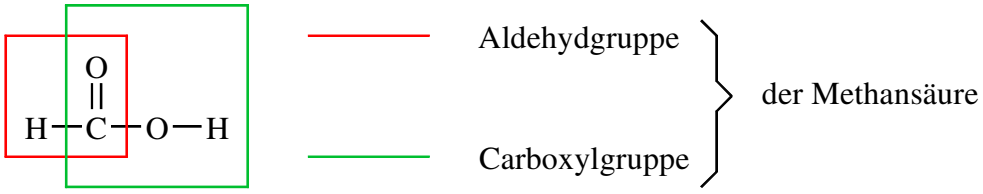
Als erstes Glied der homologen Reihe der Monocarbonsäuren zeigt die Methansäure Besonderheiten in ihren Eigenschaften und chemischen Reaktionen, die bei ihren Homologen, und zwar bereits bei der Ethansäure, fehlen:

1.) Methansäure zerfällt leicht. Sie wird z.B. beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Wasser und Kohlenstoffmonooxid zerlegt:



Versuch 44

2.) Methansäure wirkt stark reduzierend, da sie die Aldehydgruppe enthält:



Versuch 45

Redoxgleichung für die Reduktion einer schwefelsauren Kaliumpermanganat-Lösung durch warme Methansäure:

Oxidation	$\overset{+2}{H}COOH$	$\longrightarrow$	$\overset{+4}{C}O_2\uparrow + 2\,e^- + 2\,H^+$	$\mid \cdot 5$
Reduktion	$\overset{+7}{Mn}O_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+$	$\longrightarrow$	$\overset{+2}{Mn}^{2+} + 4\,H_2O$	$\mid \cdot 2$
Gesamtgleichung	$5\,\overset{+2}{H}COOH + 2\,\overset{+7}{Mn}O_4^- + 16\,H^+$	$\longrightarrow$	$5\,\overset{+4}{C}O_2\uparrow + 10\,H^+ + 2\,\overset{+2}{Mn}^{2+} + 8\,H_2O$	
	$5\,HCOOH + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+$	$\longrightarrow$	$2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,CO_2\uparrow$	
Gegenionen	$2\,K^+ \quad 3\,SO_4^{2-}$		$2\,SO_4^{2-}$	$2\,K^+ \; SO_4^{2-}$
Stoffgleichung	$5\,HCOOH + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4$	$\longrightarrow$	$2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O + 5\,CO_2\uparrow$	

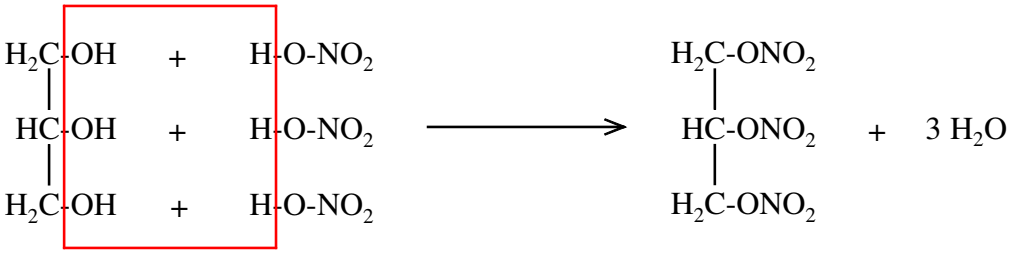
Redoxgleichung für die Reduktion von ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung durch Methansäure:

Oxidation	$\overset{+2}{H}COOH + 2\,OH^-$	$\longrightarrow$	$\overset{+4}{C}O_2\uparrow + 2\,e^- + 2\,H_2O$	
Reduktion	$[\overset{+1}{Ag}(NH_3)_2]^+ + e^-$	$\longrightarrow$	$\overset{0}{Ag}\downarrow + 2\,NH_3\uparrow$	$\mid \cdot 2$
Gesamtgleichung	$\overset{+2}{H}COOH + 2\,OH^- + 2\,[\overset{+1}{Ag}(NH_3)_2]^+$	$\longrightarrow$	$2\,\overset{0}{Ag}\downarrow + 2\,H_2O + \overset{+4}{C}O_2\uparrow + 4\,NH_3\uparrow$	
Stoffgleichung	$HCOOH + 2\,[Ag(NH_3)_2]OH$	$\longrightarrow$	$2\,Ag\downarrow + 2\,H_2O + CO_2\uparrow + 4\,NH_3\uparrow$	

4 Stickstoffhaltige und schwefelhaltige Verbindungen

4.1 Salpetersäureester

Lässt man in Nitriersäure (ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure im Volumenverhältnis 1 : 2) unter starker Kühlung in kleinen Mengen Propantriol (Glycerin) einfließen, so entsteht der Trisalpetersäureester des Propantriols („Glycerintrinitrat“), fälschlich auch Nitroglycerin genannt:



Versuch 46

Der Trisalpetersäureester des Propantriols ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die beim Anzünden gefahrlos abbrennt, auf Schlag oder Stoß aber mit furchtbarer Gewalt explodiert („Sprengöl“), wobei nur gasförmige Verbrennungsprodukte entstehen:

$$4\ C_3H_5(ONO_2)_3 \longrightarrow 12\ CO_2 + 10\ H_2O + 5\ N_2 + 2\ NO \mid \Delta H = -x\ kJ$$

1866 entdeckte Alfred Nobel, dass durch Aufsaugen von „Nitroglycerin“ in Kieselgur eine nicht mehr stoßempfindliche und daher transportsichere Masse entsteht, das Dynamit (dynamis, gr. = Kraft). Dynamit kann nur noch durch einen Initialsprengstoff zur Detonation gebracht werden. In verbesserter Form (z.B. Verwendung eines Gemisches von Kalisalpeter und Holzmehl statt Kieselgur) ist Dynamit ein wichtiger Sprengstoff, der überall dort eingesetzt werden kann, wo eine weitgehende Zersplitterung des Materials nicht von Nachteil ist, also z.B. bei Unterwassersprengungen, beim Tunnelbau und bei der Trümmerbeseitigung.

[Beispiele für Initialsprengstoffe:

Knallquecksilber = Quecksilberfulminat $Hg(CNO)_2$: ein Salz der Knallsäure HCNO

Bleiazid $Pb(N_3)_2$: ein Salz der Stickstoffwasserstoffsäure H–N=N≡N]

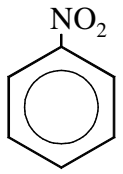
4.2 Nitroverbindungen

Nitroverbindungen enthalten die einwertige Nitrogruppe $–NO_2$, bei der das Stickstoffatom unmittelbar an das Kohlenstoffatom gebunden ist.

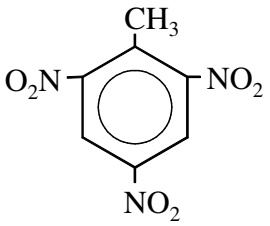
Unterscheide:

Salpetersäureester Nitroverbindung

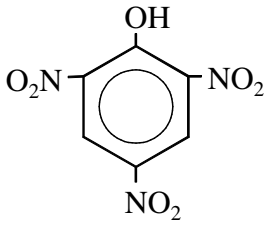
Beispiele für Nitroverbindungen:



Nitrobenzol
(schwach gelbliche, schwere, ölige Flüssigkeit mit kräftig bittermandelartigem Geruch; die Dämpfe wirken als Blut- und Nervengift; Nitrobenzol wird zu Anilin weiterverarbeitet)
Bei der Nitrierung von Benzol handelt es sich um eine elektrophile Substitution durch das aus der Nitriersäure entstehende Nitronium-Kation NO_2^+ (siehe Anhang 7, Seite 4).

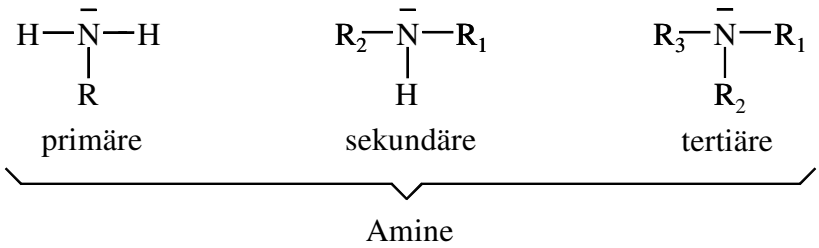


1-Methyl-2,4,6-trinitrobenzol = Trinitrotoluol
(fest; unter dem Namen Trotyl oder TNT bekannter Sprengstoff; schmilzt bereits bei 81 °C und wird in geschmolzenem Zustand in die Sprengkörper eingefüllt)

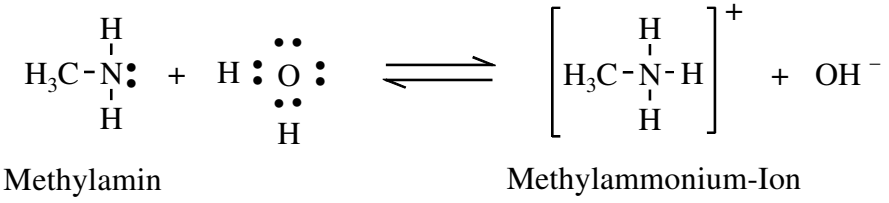


1-Hydroxy-2,4,6-trinitrobenzol = Trinitrophenol = Pikrinsäure
(pikros, gr. = bitter)
(hellgelbe Kriställchen, die beim Erhitzen oder auf Schlag verpuffen; sie haben einen bitteren Geschmack und sind in heißem Wasser löslich)

4.3 Amine



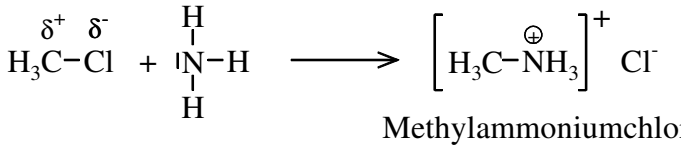
Ebenso wie Ammoniak reagieren auch die Amine als schwache Basen und bilden mit Säuren Salze:



Salzbildung: $H_3C-NH_2 + HCl \longrightarrow H_3C-NH_3^+Cl^-$

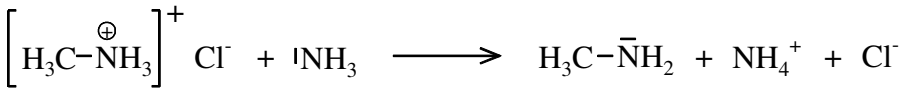
Methylammoniumchlorid

[Diese alkylsubstituierten Ammoniumhalogenide entstehen auch durch Umsetzung von Halogenalkanen mit Ammoniak bzw. Aminen (nucleophile Substitution: das NH_3 als Nucleophil greift das Substrat an, und ein Halogenid-Ion wird abgespalten):

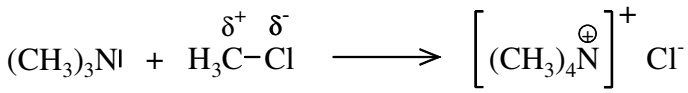


Methylammoniumchlorid

In Anwesenheit einer starken Base - auch schon durch überschüssiges Ammoniak - wird das Amin aus seinem Salz in Freiheit gesetzt:

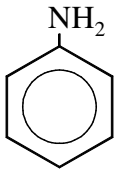


Mit weiterem Chlormethan kann sich die Reaktion fortsetzen und führt dann über das Dimethylamin zum Trimethylamin. Auch dieses tertiäre Amin kann mit Chlormethan weiterreagieren unter Bildung eines <u>quartären Ammoniumsalzes</u>:



Tetramethylammoniumchlorid]

Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin sind bei Zimmertemperatur gasförmig. Sie sind in der Heringslake enthalten. Trimethylamin bedingt den typischen Geruch von Seefischen und Hummern.



Aminobenzol = Phenylamin = <u>Anilin</u>
(anil, span. = Indigo, da Anilin erstmals aus diesem natürlichen Farbstoff hergestellt worden ist; farblose, ölige, in Wasser schwerlösliche Flüssigkeit von eigentümlich „dumpfem“ Geruch; an der Luft und im Licht verfärbt sich Anilin rasch rotbraun; Anilindämpfe sind giftig)

Wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit ist Anilin eine wichtige Zwischenverbindung bei der Herstellung von Farbstoffen („Anilinfarben“), Arzneimitteln und fotografischen Entwicklern.
Technisch wird Anilin durch Reduktion von gasförmigem Nitrobenzol mit Wasserstoff unter Verwendung von Kupfersalzen als Katalysatoren hergestellt. Ein weiteres technisches Verfahren zur Gewinnung von Anilin ist das Erhitzen von Monochlorbenzol mit Ammoniak (340 °C; 340 bar; Cu_2O als Katalysator):

$$C_6H_5\text{-}Cl + 2\,NH_3 \longrightarrow C_6H_5\text{-}NH_2 + NH_4Cl$$

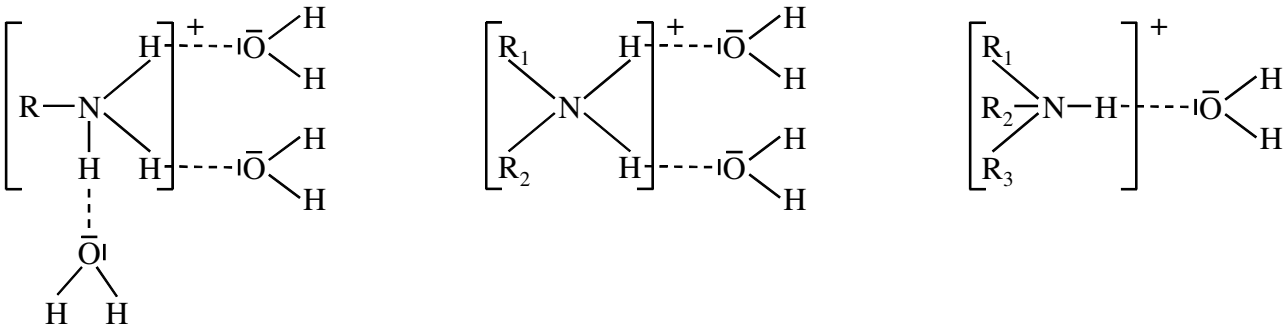
<u>Basizität von Aminen</u>

Aliphatische Amine sind erwartungsgemäß stärker basisch als Ammoniak (+I-Effekt der Alkylgruppe, d.h. elektronenabstoßende Wirkung).

<u>pK_B-Werte</u>

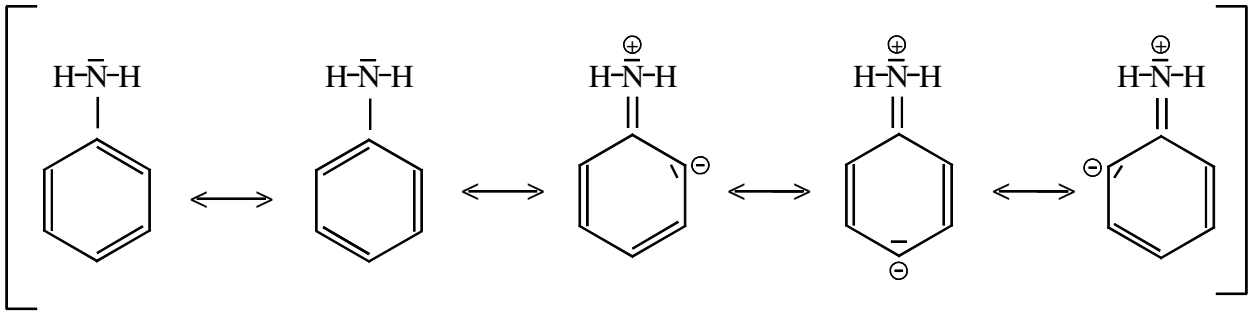
NH_3 4,75;	$CH_3\text{-}NH_2$ 3,36;	$(CH_3)_2NH$ 3,29;	$(CH_3)_3N$ 4,26 (!)
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ 3,25;	$(CH_3\text{-}CH_2)_2NH$ 3,02;	$(CH_3\text{-}CH_2)_3N$ 3,24 (!)	

Die in wässriger Lösung teilweise vorliegenden Alkylammoniumhydroxide, z.B. $[RNH_3]^+OH^-$, sind wie das Ammoniumhydroxid nur in Lösung beständig. Die Basizitätsabnahme bei den tertiären Aminen zeigt, dass die Basenstärke eines Amins in Wasser nicht nur durch die Elektronendichte am Stickstoffatom bedingt wird. Sie hängt auch davon ab, wie weitgehend sich das gebildete Alkylammoniumion hydratisieren und damit stabilisieren kann. Je mehr Wasserstoffatome noch am Stickstoffatom des Kations sitzen, desto mehr Wasserstoffbrücken können sich mit den Molekülen des Lösemittels Wasser ausbilden:

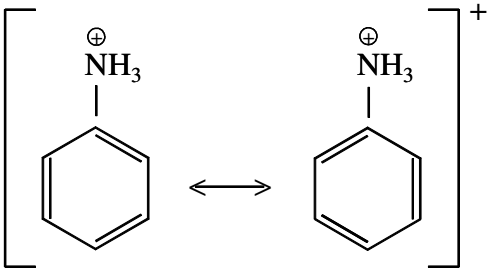


In der Reihe NH_3, RNH_2, R_2NH, R_3N wird zwar durch den +I-Effekt der Alkylgruppen die Elektronendichte am Stickstoffatom immer größer, doch wird zugleich die Stabilisierung des Kations durch Hydratisierung immer geringer.

Anilin ist bedeutend schwächer basisch als aliphatische primäre Amine (pK_B-Wert: 9,42), da die Phenylgruppe einen -I-Effekt ausübt und das Anilinmolekül durch Mesomerie stabilisiert ist:



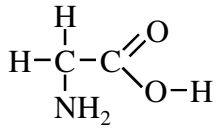
Nach Aufnahme eines Protons sind dagegen nur 2 mesomere Grenzformeln für das Aniliniumkation (Phenylammoniumion) möglich:



4.4 Aminosäuren

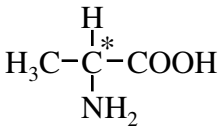
Die Aminocarbonsäuren (kurz: „Aminosäuren“ genannt) leiten sich von den Carbonsäuren durch Ersatz von Wasserstoffatomen des Kohlenwasserstoffrestes durch die Aminogruppe $-NH_2$ ab.

Die einfachste Aminosäure ist die Aminoethansäure = Glycin = Glykokoll:

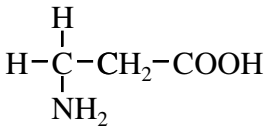


Die Aminoethansäure bildet weiße, süß schmeckende Kristalle.

Bei der Aminopropansäure gibt es 2 Stellungsisomere:



2-Aminopropansäure
(α-Aminopropansäure)
Alanin



3-Aminopropansäure
(β-Aminopropansäure)

Die 2-Aminocarbonsäuren sind die Bausteine der Eiweißstoffe:

2 bis 9 Aminosäuren:	Oligopeptide
10 bis 100 Aminosäuren:	Polypeptide
über 100 Aminosäuren:	Makropeptide = Proteine

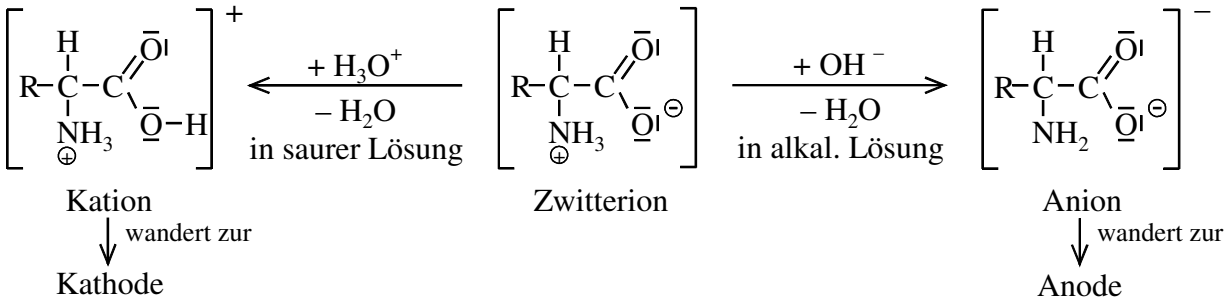
Außer der Aminoethansäure sind alle 2-Aminocarbonsäuren optisch aktiv. Die natürlich vorkommenden Aminosäuren gehören fast alle der l-Reihe an.

Aminosäuren können auch mehrere Aminogruppen enthalten, aber auch andere funktionelle Gruppen, wie z.B. -OH oder -SH. Man kennt heute rund zwanzig 2-Aminocarbonsäuren, die am Aufbau der Eiweißstoffe beteiligt sind. (Ferner sind rund 240 „non-protein Aminosäuren“ nachgewiesen, z.B. als Zwischenprodukte des Stoffwechsels oder als giftige „Schutzstoffe“ in Pflanzensamen.) Diejenigen Aminosäuren, die vom Organismus nicht selbst hergestellt werden können, bezeichnet man als essenzielle Aminosäuren.

[Bedeutung der Aminosäuren für die Ernährung
Für den Menschen sind 8 Aminosäuren essenziell, d.h. sie müssen in der Nahrung enthalten sein: Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Tryptophan und Valin. Für das Kleinkind ist außerdem das Histidin eine essenzielle Aminosäure. Eine spezielle Stellung nehmen die Aminosäuren Cystein und Tyrosin ein. Cystein wird im Stoffwechsel aus Methionin gebildet. Enthält die Nahrung eine ausreichende Menge Cystein oder Cystin, so kann ein Teil des Methionins eingespart werden. Gleiches gilt für Tyrosin, das aus Phenylalanin synthetisiert wird und einen Teil des Phenylalanins ersetzen kann. Da bei Neugeborenen die zur Umwandlung notwendigen Enzyme noch nicht voll funktionsfähig sind, gelten Cystein bzw. Cystin und Tyrosin in den ersten Lebenstagen als essenziell. Für den Erwachsenen sind Arginin und Histidin semiessenziell. Das bedeutet, dass die Syntheseleistung in extremen Stoffwechsellagen, z.B. bei schweren Verletzungen, nicht ausreicht, um den Bedarf zu decken.

Der Bedarf an einzelnen essenziellen Aminosäuren ist sehr unterschiedlich. Er hängt außerdem vom Lebensalter ab. In der stärksten Wachstumsphase, beim Säugling, werden pro kg Körpergewicht am Tag ca. 2,5 g essenzielle und nichtessenzielle Aminosäuren benötigt. Für den Erwachsenen wird am Tag ca. 1 g pro kg Körpergewicht veranschlagt.]

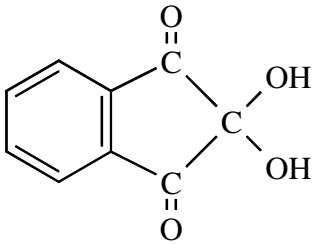
Das chemische Verhalten der Aminosäuren wird durch das gleichzeitige Vorhandensein von basischen ($-NH_2$) und von sauren (-COOH) funktionellen Gruppen bestimmt. Aminosäuren liegen als Zwitterionen vor und können daher sowohl mit starken Säuren als auch mit starken Basen Salze bilden: Aminosäuren sind Ampholyte. Die hierbei entstehenden Kationen bzw. Anionen machen sich durch die in verschiedenen pH-Bereichen unterschiedliche Wanderung in einem elektrischen Feld bemerkbar. Zwischen beiden Bereichen liegen bei einem ganz bestimmten pH-Wert praktisch alle Aminosäuremoleküle als Zwitterionen vor. Diese Dipolmoleküle können im elektrischen Feld nicht mehr wandern. Diesen für jede Aminosäure charakteristischen pH-Wert, bei dem die Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld ein Minimum erreicht, nennt man den isoelektrischen Punkt. (Für die Aminoethansäure liegt er bei pH = 5,97.)



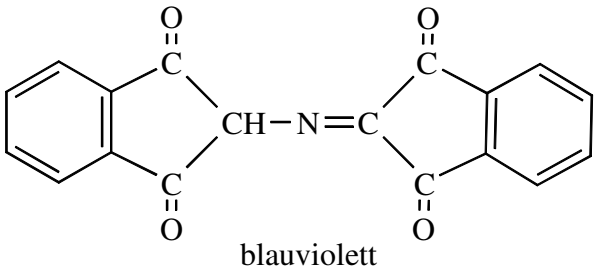
Die Zwitterionen bedingen den „salzartigen Charakter“ der Aminosäuren: Aminosäuren sind farblose, kristallisierte Feststoffe, deren Schmelztemperaturen relativ hoch liegen (über 230 °C), sodass sie nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden können. - Vor allem die Glieder mit kurzer Kohlenstoffatomkette sind in Wasser gut löslich, in unpolaren Lösemitteln dagegen praktisch unlöslich.

Eine besonders empfindliche Nachweisreaktion für Aminosäuren ist die Ninhydrinprobe: Beim Kochen von Aminosäuren mit Ninhydrin entsteht ein blauer bis blauvioletter Farbstoff.

Anmerkung 24: Ninhydrin ist 2,2-Dihydroxy-1,3-indandion:



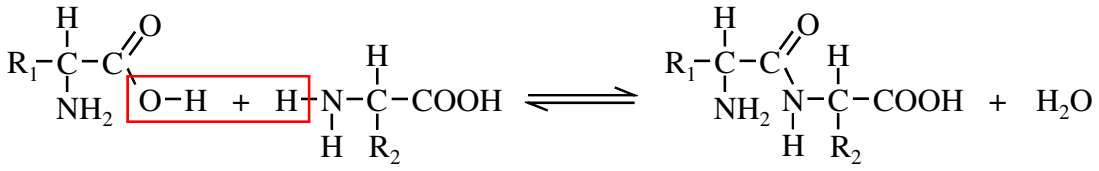
Endprodukt der Reaktion mit Aminosäuren:



blauviolett

. . . . . .

Wird die Carboxylgruppe einer Aminosäure mit der Aminogruppe einer zweiten Aminosäure unter Wasserabspaltung verknüpft, so entsteht die Peptidbindung:

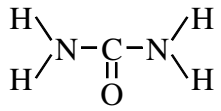


weitere Angaben über Eiweißstoffe: siehe die Ausarbeitung „Naturstoffe“!

http://www.lpm.uni-sb.de/chemie/begleitmaterial/Naturstoffe.pdf

4.5 Säureamide

Säureamide sind Verbindungen, in denen der Hydroxylteil der Carboxylgruppe durch die Aminogruppe ersetzt ist. Zu den Säureamiden gehört der Harnstoff, das Diamid der Kohlensäure:

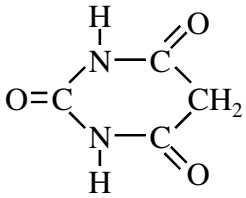


Kohlensäurediamid
(Harnstoff)

Harnstoff ist eines der Endprodukte des Eiweißabbaus im Säugetierkörper. Durch Bakterien wird Harnstoff in NH_3 und CO_2 zersetzt. Das Ammoniak wird dann durch die Nitrifikationsbakterien der Ackererde zu Salpetersäure oxidiert. Harnstoff ist daher ein wertvoller Stickstoffdünger und wird heute großtechnisch hergestellt, z.B. aus NH_3 und CO_2 bei 150 bis 250 °C und 100 bis 300 bar. (1928 hat Friedrich Wöhler mit der Synthese des Harnstoffs durch eine beim Eindampfen einer wässrigen Lösung von Ammoniumcyanat NH_4OCN erfolgende intramolekulare Umlagerung zum ersten Mal eine bis dahin nur beim Stoffwechsel von Mensch und Tier nachgewiesene Substanz künstlich hergestellt.)

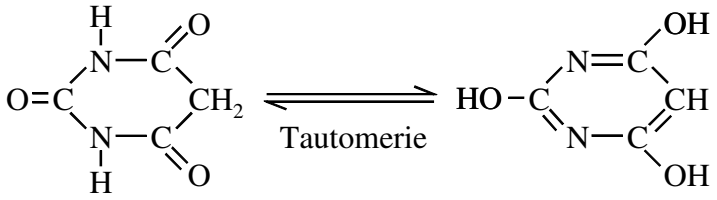
Harnstoff ist nicht nur ein wichtiges Düngemittel, sondern dient auch als Ausgangsmaterial für Kunststoffe, Klebstoffe (z.B. Kauritleim zur Herstellung von Sperrholz und Spanplatten) und Schlafmittel (z.B. die Barbitursäurederivate Veronal, Evipan und Luminal).

Anmerkung 25: „Barbitursäure“ (Name nach einer Jugendfreundin Adolf von Bayers namens Barbara) ist ein ringförmiges Kondensationsprodukt aus Harnstoff und Propandisäure = Malonsäure:



In den genannten Schlafmitteln sind Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt.

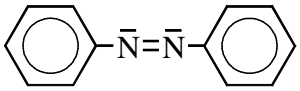
Barbitursäure zeigt saure Reaktion:



.....

4.6 Azoverbindungen

Azoverbindungen enthalten die Azogruppe -N=N-, beiderseits mit Kohlenwasserstoffresten verbunden. Der einfachste aromatische Vertreter der Azoverbindungen ist das Azobenzol:



(cis-trans-Isomerie!)

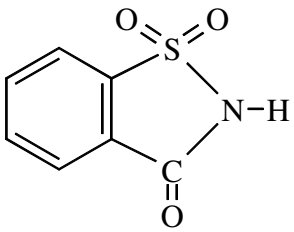
Azobenzol

Azoverbindungen spielen in der Farbstoffchemie eine große Rolle.

4.7 Sulfonsäuren

Sulfonsäuren enthalten die einwertige Sulfogruppe $-SO_3H$. Sulfonsäuren zeichnen sich durch sehr gute Wasserlöslichkeit aus. Als Derivate der Schwefelsäure sind sie starke Säuren.
Von den Sulfonsäuren $R-SO_3H$ leiten sich die als Heilmittel gegen bakterielle Infektionen verwandten Sulfonsäureamide $R-SO_2-NH_2$ ab. Für zahlreiche Bakterien ist die 4-Aminobenzoesäure $H_2N-C_6H_4-COOH$ unentbehrlich. Wird von diesen Bakterien eine Verbindung ähnlicher Struktur aufgenommen, z.B. das Amid der 4-Aminobenzolmonosulfonsäure („Sulfanilsäureamid“), so wird ihr Stoffwechsel blockiert. Die Sulfonsäureamide sind bereits in Verdünnungen von 1 : 150 Millionen wirksam. Das erste im Jahre 1933 mit Erfolg eingesetzte „Sulfonamid“ war das „Prontosil rubrum“.

Anmerkung 26:
Ein Sulfonimid ist der Süßstoff Saccharin:

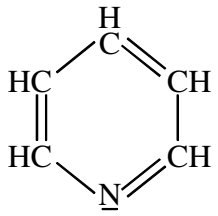


Imide sind Verbindungen mit der Gruppe $>N-H$

.....

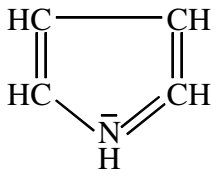
4.8 Heterocyclische Verbindungen

Heterocyclische Verbindungen (kurz „Heterocyclen“ genannt) sind cyclisch gebaute Verbindungen, die außer Kohlenstoff noch andere Elemente als Ringglieder enthalten, vor allem Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome. Viele heterocyclische Verbindungen finden sich im Steinkohlenteer. Grundgerüste von Heterocyclen sind Bestandteile vieler pflanzlicher und tierischer Naturstoffe.



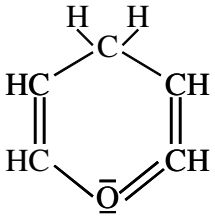
Pyridin

(farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit; mit Wasser mischbar)

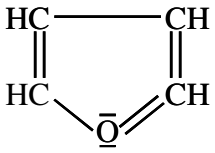


Pyrrol

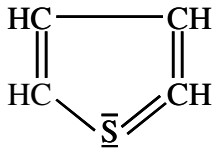
(Jeweils 4 Pyrrolringe sind im Fe-haltigen Häm und im Mg-haltigen Chlorophyll durch 4 Methinbrücken -CH= zu einem Porphingerüst verknüpft.)



Pyran



Furan



Thiophen

4.9 Tenside und Waschmittel

Tenside sind wasserlösliche Substanzen, die die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen und daher eine starke Netzwirkung haben.

Versuche 47 bis 50

Die Moleküle der Tenside bestehen aus einem hydrophoben (= lipophilen) und einem hydrophilen (= lipophoben) Teil:

z.B. $H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\bullet\bullet\bullet\text{-}CH_2\text{-}COO^-$ Na^+

hydrophob = lipophil

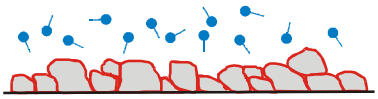
hydrophil = lipophob

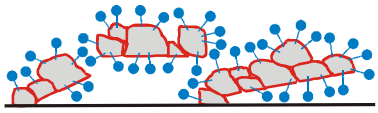
Tenside können Fette emulgieren und so Schmutzflecke entfernen.

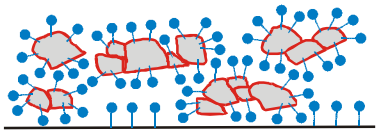
Versuch 51

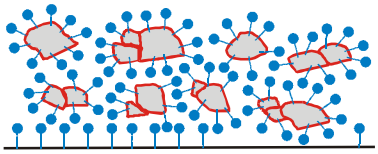
Vorgänge bei der Schmutzentfernung:

a zusammenhängende Schmutzschicht

b  Tenside dringen zur Schmutzschicht vor.

c  Die Schmutzschicht wird in mehrere Stücke aufgebrochen, da die lipophilen Teile der Tensidmoleküle sich gegenseitig abstoßen.

d  verstärkte Tensidadsorption

e  Stabilisierung von abgelösten Schmutz-pigmenten durch Tensidadsorption

f an schmutzfreier Faser adsorbierte Tenside

Die Verwendung von Seifen - d.h. von Natrium oder Kaliumsalzen höherer Fettsäuren - als Tenside hat mehrere Nachteile:

a) Wässrige Lösungen von Seifen reagieren alkalisch (pH-Werte zwischen 10 und 11), da die Seifen-Anionen die korrespondierenden Basen schwacher Säuren sind. Häufiges Waschen kann zur Reizung der Haut führen.

$$H_{35}C_{17}COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_{35}C_{17}COOH + OH^-$$

b) Durch stärkere Säuren werden die Seifen-Anionen in freie Fettsäuren übergeführt, die nicht mehr reinigen, sondern schmieren, sodass Seife in Lösungen mit pH-Werten unter 6 nur noch schlecht oder gar nicht mehr wirksam ist.

Versuch 52

c) In hartem Wasser verliert Seife ihre Waschwirkung, da die unlöslichen Calcium- und Magnesiumsalze der Fettsäuren ausfallen:

z.B. $2\ H_{35}C_{17}COO^{-}\ Na^{+} + Ca^{2+} \longrightarrow (H_{35}C_{17}COO)_2Ca\downarrow + 2\ Na^{+}$

kolloid wasserlöslich
Waschwirkung!

wasserunlöslich
keine Waschwirkung!

Versuch 53

Die in den synthetischen Waschmitteln (Detergentien, von detergēre, lat. = reinigen) enthaltenen Tenside sind meist

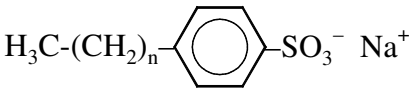
Fettalkoholsulfate
(Salze der sauren Schwefelsäureester von Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen)

$$H_3C\text{-}(CH_2)_n\text{-}O\text{-}SO_3^{-}\ Na^{+}$$

oder Alkylsulfonate

$$H_3C\text{-}(CH_2)_n\text{-}SO_3^{-}\ Na^{+}$$

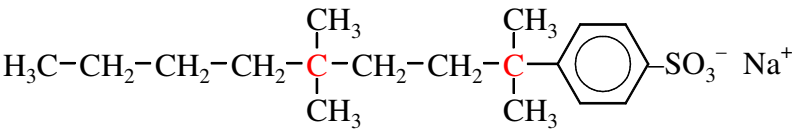
oder Alkylbenzolsulfonate



Die synthetischen Tenside reagieren als Alkalisalze starker Säuren praktisch neutral, werden in schwach sauren Lösungen nicht ausgefällt und bilden keine schwerlöslichen Calcium- bzw. Magnesiumsalze. Nach dem „Detergentiengesetz“ (1964 in Kraft getreten!) müssen anionenaktive Tenside zu mindestens 80 % biologisch abbaubar sein. Sie dürfen daher keine quartären Kohlenstoffatome besitzen, da diese die biologische Oxidation unmöglich machen.

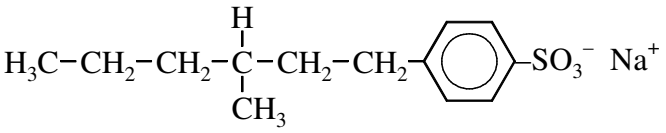
Tenside in Detergentien alten Typs:

z.B.



Tenside in Detergentien neuen Typs:

z.B.



Die neuen synthetischen Tenside (z.B. Alkylsulfonate und Alkylbenzolsulfonate) sind zwar biologisch gut abbaubar, haben jedoch ab einer Kettenlänge von 11 Kohlenstoffatomen eine zunehmende Giftwirkung auf Fische.

Vollwaschmittel (auch Kochwaschmittel genannt): für alle Temperaturbereiche (30 bis 95 °C) und die meisten Textilien
Buntwaschmittel: für Waschtemperaturen von 30 bis 60 °C
Feinwaschmittel: für eine Waschtemperatur von 30 °C und Handwäsche (Feinwaschmittel enthalten verstärkt Enzyme und Seife, dafür aber keine Bleichmittel und optischen Aufheller.)
Spezialwaschmittel: z.B. für Seide, Daunen usw.

Beispiel für die Zusammensetzung eines pulverförmigen Vollwaschmittels:

Versuche 54 bis 57

1.) 30-40 % Komplexbildner zur Beseitigung der Wasserhärte, z.B. Pentanatriumtriphosphat $Na_5P_3O_{10}$
(Nachteilig ist die durch Phosphate bewirkte Eutrophierung, was ein verstärktes Wachstum der Algen zur Folge hat. Deswegen werden in Kläranlagen durch eine dritte Reinigungsstufe die Phosphate durch Al^{3+}-, Fe^{3+}- und/oder Ca^{2+}-Ionen ausgefällt.) [In modernen Waschmitteln werden andere Wasserenthärter eingesetzt, z.B. der aus Aluminiumhydroxid und Natronwasserglas hergestellte mikroporöse „Zeolith A“.]
2.) 20-30 % Bleichmittel, z.B. Natriumperborat $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3\ H_2O$ (zur oxidativen Zerstörung von farbigen Verschmutzungen)
3.) 10-15 % Tenside
4.) 3-5 % Korrosionsinhibitoren, z.B. Wasserglas (zum Schutz der Waschmaschinenteile, die mit der Waschlauge in Berührung kommen)
5.) 2-3 % Schaumregulatoren [Starkes Schäumen ist nur beim Badeschaum erwünscht: Wärmedämmung!]
6.) 0,5-2 % Vergrauungsinhibitoren (verhindern, dass sich der von der Faseroberfläche abgelöste Schmutz wieder auf der Wäsche absetzt)
7.) 0,2-2 % Stabilisatoren (verhindern die durch Schwermetallspuren bewirkte Zersetzung des Perborats)
8.) 0,1-0,3 % Optische Aufheller (absorbieren UV-Licht und strahlen es als sichtbares blaues Licht wieder aus; das blaue Licht kompensiert den Gelbstich der Wäsche)
9.) Enzyme (z.B. Proteasen zur Entfernung eiweißhaltiger Flecken)

[Stellmittel, wie z.B. Natriumsulfat, halten pulverförmige Waschmittel während der Lagerung rieselfähig und dienen als „Streckmittel“ zur Gewinnsteigerung. Waschmittel mit der Bezeichnung „Konzentrat“ enthalten weniger Streckmittel.]

Anhang 1

Ermittlung der Formel einer organischen Verbindung

1.) qualitative Analyse

z.B. Nachweis von C-Atomen: Verbrennen der Substanz und Einleiten der Verbrennungsgase in Kalkwasser
CO_2 bewirkt eine Trübung.
Nachweis von H-Atomen (bei gleichzeitiger Anwesenheit von O-Atomen): Auftreten von kondensierten Wassertröpfchen bei der trockenen Destillation
(Das Erhitzen erfolgt hierbei praktisch unter Luftabschluss.)
Nachweis von Halogen-Atomen: Durch thermische Zersetzung der Substanz bei Berühren mit einem erhitzten Kupferdraht entstehen Halogenid-Ionen, die mit den vorhandenen Cu^{2+}-Ionen (aus dem CuO!) leichtflüchtiges Kupfer(II)-halogenid ergeben: Grün- bis Blaufärbung der Bunsenflamme (Beilsteinprobe).

2.) quantitative Analyse zur Ermittlung der Bruttoformel

z.B. 1 g Substanz:

	400 mg C		67 mg H	533 mg O
	400 : 12 = 33		67 : 1 = 67	533 : 16 = 33
Atomverhältnis:	1	:	2	: 1

Bruttoformel: $(CH_2O)_n$

3.) Bestimmung der molaren Masse (z.B. durch Ermittlung der Gefriertemperaturerniedrigung oder der Siedetemperaturerhöhung: Raoult-Formeln) zur Aufstellung der Summenformel

z.B. $M = 180\ g \cdot mol^{-1} \Rightarrow n = 6$

Summenformel: $C_6H_{12}O_6$

4.) Ermittlung der Struktur (vergl. zum Beispiel die Strukturaufklärung des Benzols)

Aufgabe 1: 5 g der Verbindung $C_4H_6Cl_4$ werden in die Elemente zerlegt. Wie viel Gramm erhält man von jedem der 3 Elemente?

Aufgabe 2: Die quantitative Analyse von 5 g eines Reinstoffes liefert 1,89 g Kohlenstoff, 0,31 g Wasserstoff und 2,80 g Chlor. Der Reinstoff hat die molare Masse $127\ g \cdot mol^{-1}$. Wie lautet die Summenformel?

Anhang 2

Die wichtigsten Nomenklaturregeln für aliphatische Verbindungen

(aufgestellt von der IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry)

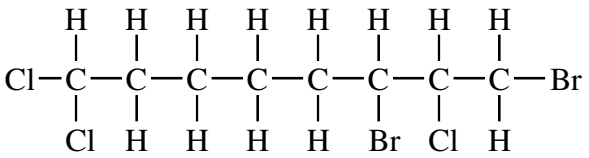
(1) Die längste Kohlenstoffatomkette gibt dem Molekül den Namen.

(2) Kommen mehrere Ketten gleicher Länge als Hauptkette in Frage, so wählt man die Kette mit den meisten Seitenketten.

(3) Die Substituenten werden in alphabetischer Reihenfolge genannt, wobei die Nummer desjenigen C-Atoms, das den Substituenten trägt, vorangestellt wird (vergl. Regel 4!). Die Vorsilben di-, tri- usw. geben die Anzahl gleicher Substituenten an.
Bei einem zusammengesetzten Rest ist der erste Buchstabe seines vollständigen Namens (d.h. einschließlich einer vervielfachenden Vorsilbe) ausschlaggebend für die Anordnung (z.B. dimethylpentyl).
Die Anwesenheit gleicher Reste, von denen jeder in gleicher Weise substituiert ist, wird durch die Vorsilben bis, tris, tetrakis, pentakis usw. angezeigt und die Bezeichnung für die Seitenkette in Klammern gesetzt.

(4) Die C-Atome werden derart nummeriert, dass möglichst niedrige Nummern auftreten. (Die niedrigste Nummer erkennt man durch einen Vergleich der verschiedenen möglichen Nummerierungen: Man vergleicht die verschiedenen möglichen Nummerierungen unabhängig von der Art der Substituenten Zahl für Zahl und sieht diejenige Nummerierung als die niedrigste an, bei der die erste unterschiedliche Zahl kleiner ist.)

z.B.



a) 1 1 6 7 8 niedrigere Nummer
b) 1 2 3 8 8 höhere Nummer, obwohl kleinere Summe!

<u>also:</u> 6,8-Dibrom-1,1,7-trichloroctan

(5) Bei Alkylgruppen erhält das C-Atom mit der freien Valenz die Nummer 1.

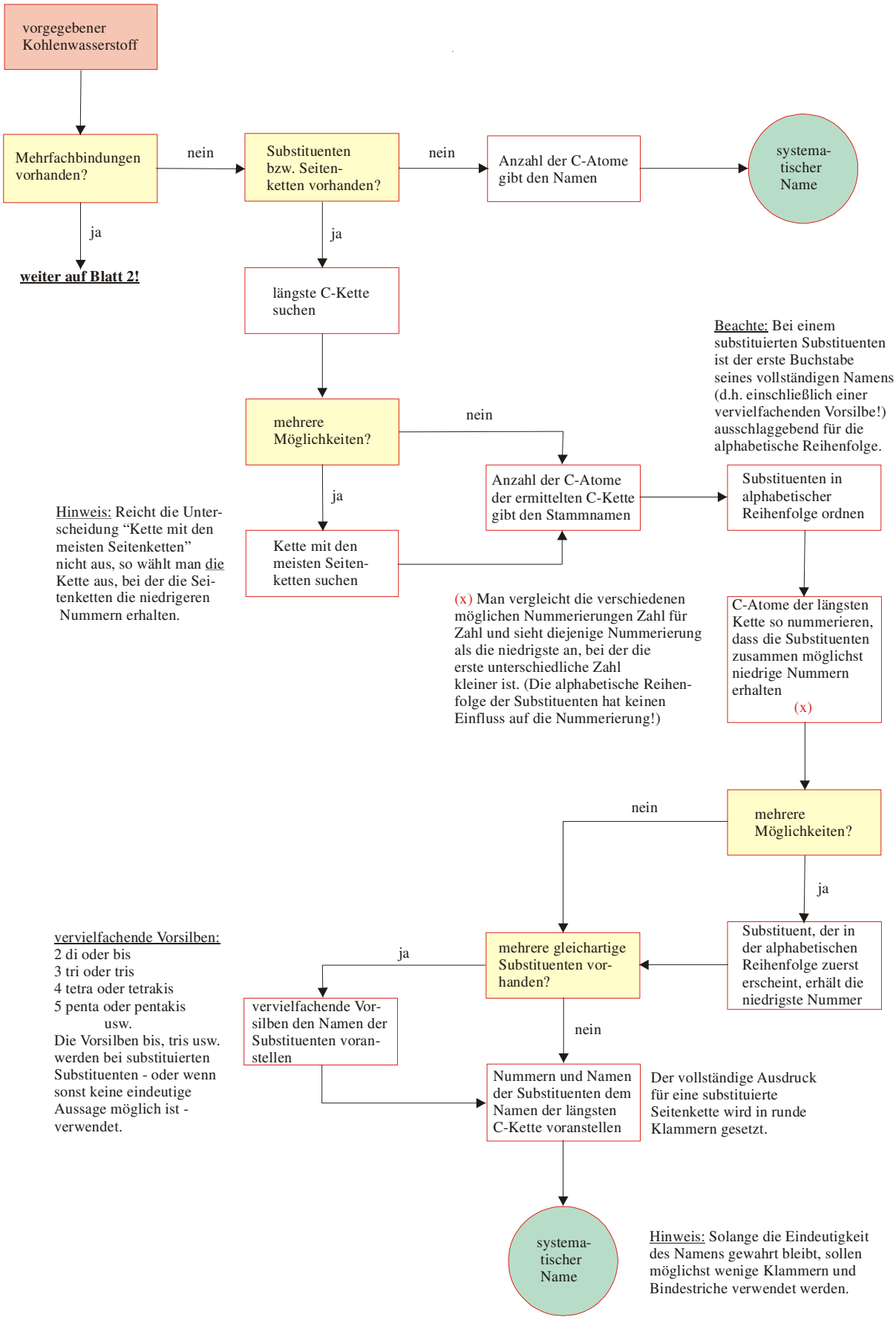
(6) Enthält das Molekül ein oder mehrere Doppel- bzw. Dreifachbindungen, so erfolgt die Nummerierung derart, dass alle Atome, von denen Doppel- oder Dreifachbindungen ausgehen, möglichst niedrige Nummern erhalten. Führt dies zu zwei Möglichkeiten, so erhalten die Doppelbindungen die niedrigsten Nummern:

$$\overset{1}{C}=C-C=C-C-C=C-C\equiv C$$

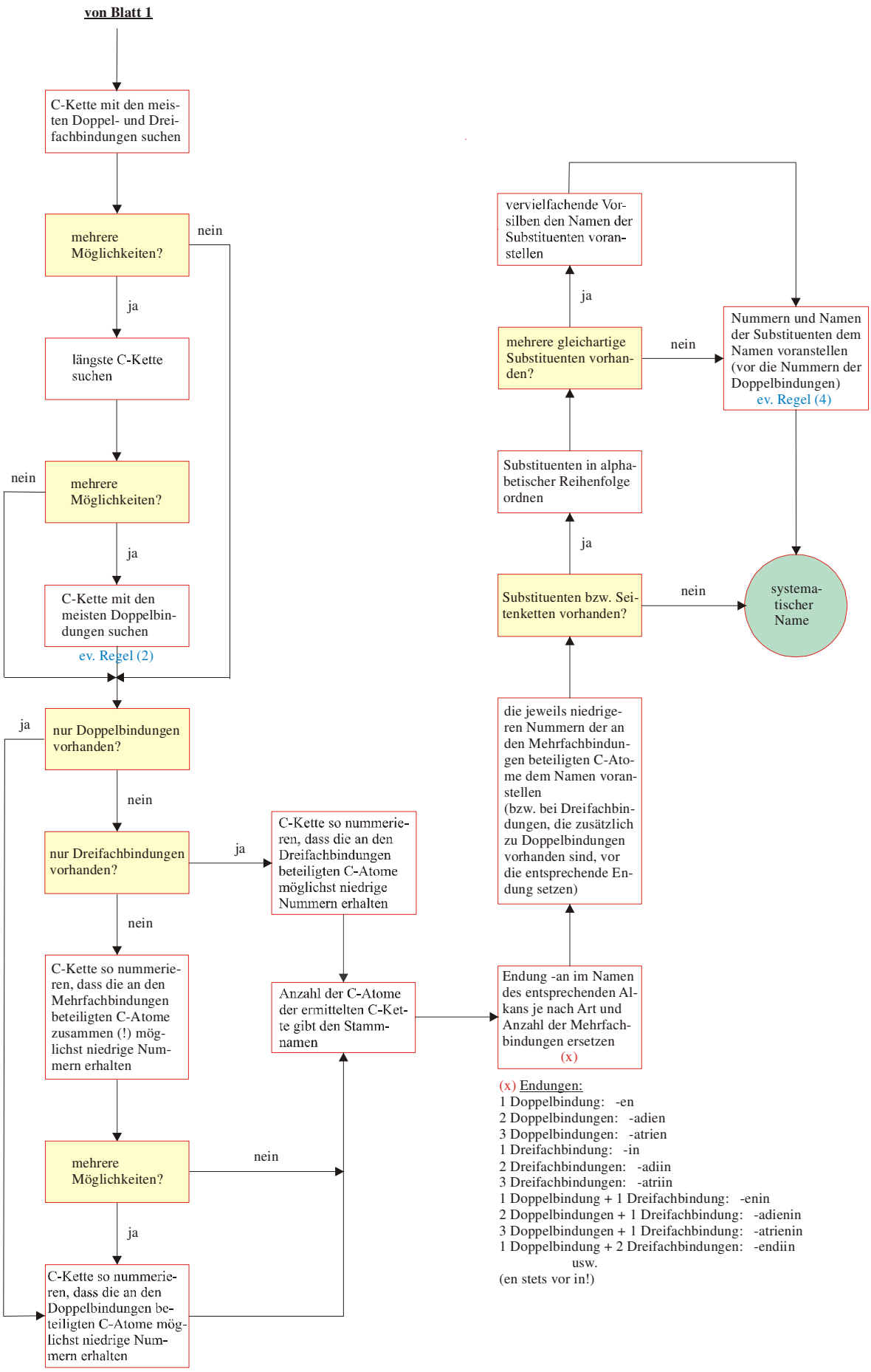
Bei verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffen gibt diejenige unverzeigte Kohlenstoffatomkette den Namen, die möglichst viele Doppel- und Dreifachbindungen enthält. (Bestehen mehrere Möglichkeiten, wählt man die mit der längsten Kette oder - wenn die Ketten gleich lang sind - die, bei der die Kette die größte Anzahl von Doppelbindungen aufweist.) **oder Regel (2)**
Substituenten werden in Übereinstimmung mit der Bezifferung der Mehrfachbindungen in alphabetischer Reihenfolge in den Namen eingefügt. **ev. Regel (4)**

Nomenklatur der gesättigten und ungesättigten acyclischen Kohlenwasserstoffe

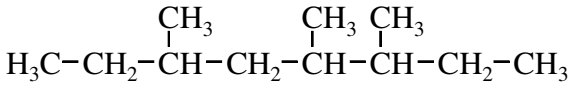
Blatt 1

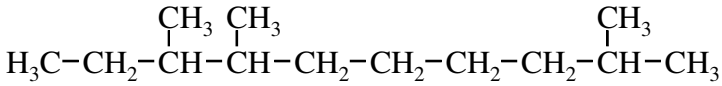


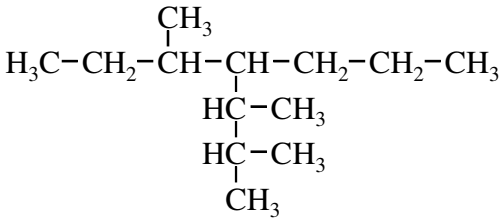
Blatt 2

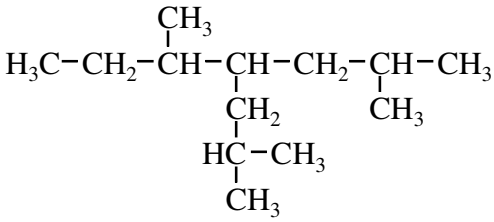

von Blatt 1
C-Kette mit den meisten Doppel- und Dreifachbindungen suchen
mehrere Möglichkeiten?
nein
ja
längste C-Kette suchen
mehrere Möglichkeiten?
nein
ja
C-Kette mit den meisten Doppelbindungen suchen
ev. Regel (2)
nur Doppelbindungen vorhanden?
ja
nein
nur Dreifachbindungen vorhanden?
ja
C-Kette so nummerieren, dass die an den Dreifachbindungen beteiligten C-Atome möglichst niedrige Nummern erhalten
nein
C-Kette so nummerieren, dass die an den Mehrfachbindungen beteiligten C-Atome zusammen (!) möglichst niedrige Nummern erhalten
mehrere Möglichkeiten?
nein
ja
C-Kette so nummerieren, dass die an den Doppelbindungen beteiligten C-Atome möglichst niedrige Nummern erhalten
Anzahl der C-Atome der ermittelten C-Kette gibt den Stammnamen
Endung -an im Namen des entsprechenden Alkans je nach Art und Anzahl der Mehrfachbindungen ersetzen
(x)
(x) Endungen:
1 Doppelbindung: -en
2 Doppelbindungen: -adien
3 Doppelbindungen: -atrien
1 Dreifachbindung: -in
2 Dreifachbindungen: -adiin
3 Dreifachbindungen: -atriin
1 Doppelbindung + 1 Dreifachbindung: -enin
2 Doppelbindungen + 1 Dreifachbindung: -adienin
3 Doppelbindungen + 1 Dreifachbindung: -atrienin
1 Doppelbindung + 2 Dreifachbindungen: -endiin
usw.
(en stets vor in!)
die jeweils niedrigeren Nummern der an den Mehrfachbindungen beteiligten C-Atome dem Namen voranstellen
(bzw. bei Dreifachbindungen, die zusätzlich zu Doppelbindungen vorhanden sind, vor die entsprechende Endung setzen)
Substituenten bzw. Seitenketten vorhanden?
nein
systematischer Name
ja
Substituenten in alphabetischer Reihenfolge ordnen
ja
mehrere gleichartige Substituenten vorhanden?
nein
Nummern und Namen der Substituenten dem Namen voranstellen (vor die Nummern der Doppelbindungen)
ev. Regel (4)
ja
vervielfachende Vorsilben den Namen der Substituenten voranstellen

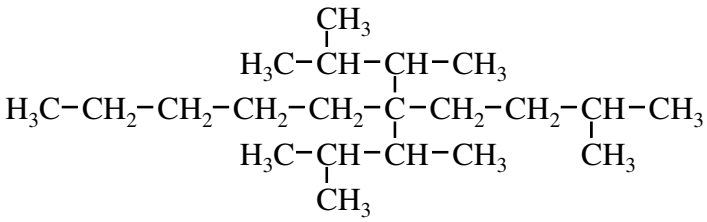
Übungen zu den Nomenklaturregeln für aliphatische Verbindungen:

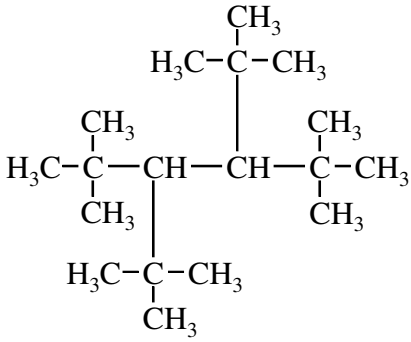
(1) 

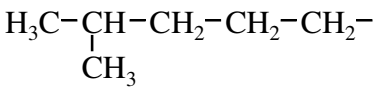
(2) 

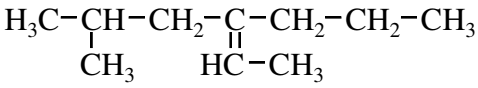
(3) 

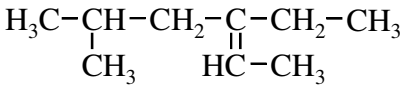
(4) 

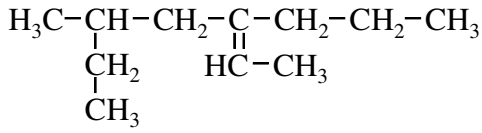
(5) 

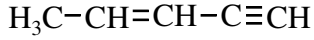
(6) 

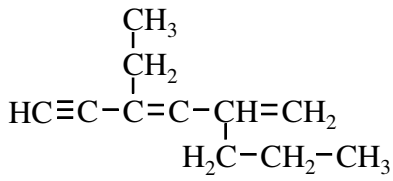
(7) 

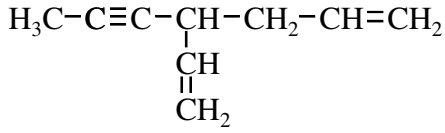
(8) 

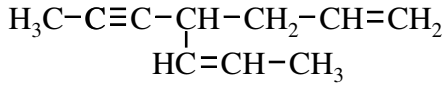
(9) 

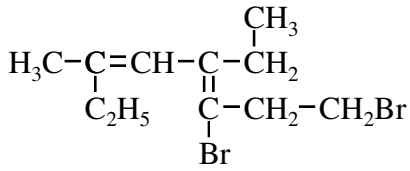
(10) 

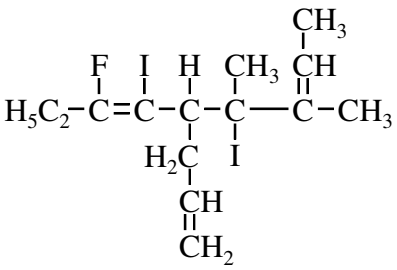
(11) 

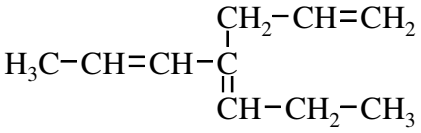
(12) 

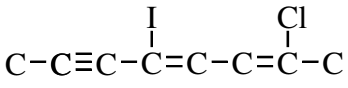
(13) 

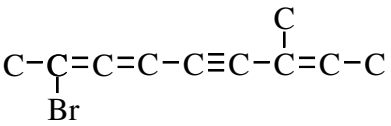
(14) 

(15) 

(16) 

(17) 

(18)  Ergänze die fehlenden Wasserstoffatome!

(19)  Ergänze die fehlenden Wasserstoffatome!

(20) 2,3-Dimethylbutan

(21) 3-Ethyl-2,3,5-trimethylhepta

(22) 4-Ethyl-6-methylnony

(23) 1-Buten

(24) 1,4-Hexadien

(25) 2-Methyl-2-penten

Ergänzungen zu den Nomenklaturregeln:

$H_2C=$	Methylen (Ausnahme!)
$H_3C-CH=$	Ethyliden
$H_3C-CH_2-CH=$	Propyliden
$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}=$	1-Methylethyliden
$H_2C=C=$	Ethenyliden
$HC\equiv$	Methylidin
$H_3C-C\equiv$	Ethylidin

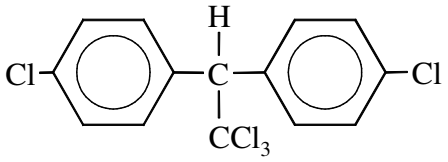
Beispiel:

$$\overset{8}{C}=\overset{7}{C}-\overset{6}{C}-\overset{5}{C}-\overset{4}{\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{CH}{\vert\vert}}{C}}}-\overset{3}{C}=\overset{2}{C}=\overset{1}{C}$$

4-Ethyliden-1,2,7-octatrien

Anmerkung

Das Insektenvernichtungsmittel DDT ist Dichlordiphenyltrichlorethan. Die exakte Bezeichnung ist 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-ethan:

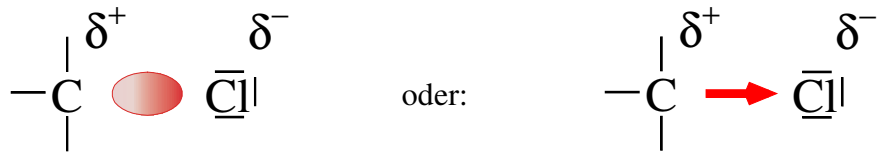


Anhang 3

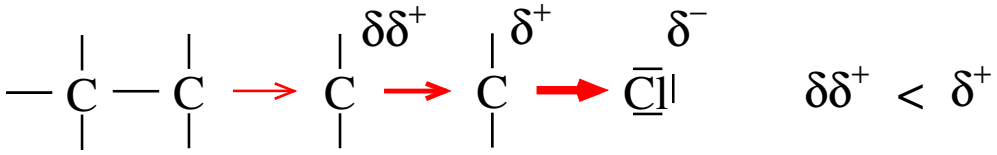
Die Elektronenverteilung in Molekülen organischer Verbindungen (I-Effekt und M-Effekt)

1.) Der induktive Effekt (I-Effekt)

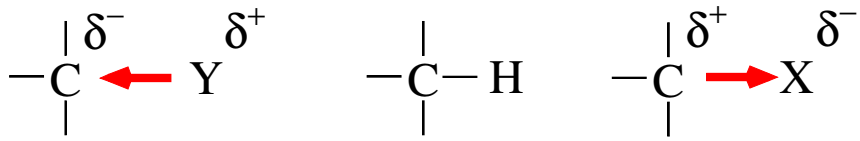
In einer polarisierten Atombindung zieht das Atom mit der größeren Elektronegativität die bindende Elektronenwolke stärker zu sich herüber und erhält so eine negative Partialladung (δ^-). Das Atom mit der geringeren EN erhält eine positive Partialladung (δ^+).



Diese permanente Verschiebung der Bindungselektronen wirkt sich auch auf benachbarte Bindungen aus. Da - wie die Physik beweisen kann - das elektrische Feld eines Dipols [keine punktförmige Ladung, sondern eine Fläche!] mit der dritten Potenz der Entfernung abnimmt, ist in einer Kohlenstoffatomkette der von einem „Schlüsselatom“ bewirkte polarisierende Effekt („induktiver Effekt“) in der Regel jenseits des dritten Kohlenstoffatoms nicht mehr feststellbar.



Merke:
Als induktiver Effekt bezeichnet man den von einem Schlüsselatom ausgehenden polarisierenden Einfluss.



+I-Effekt ←	I = 0	→ -I-Effekt
elektronenschiebend	(willkürlicher Standard; eigentlich +I, da C elektronegativer!)	elektronenanziehend

(Der I-Effekt erhält also das Vorzeichen der vom Substituenten angenommenen Ladung!)

Nach der Richtung und Stärke des ausgelösten I-Effekts lassen sich die Substituenten in einer Reihe anordnen (Auswahl!):

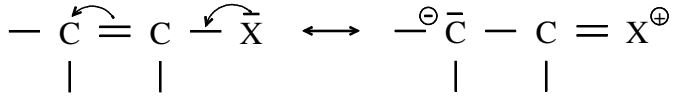
$-C(CH_3)_3$ $-CH(CH_3)_2$ $-C_2H_5$ $-CH_3$ $-H$ $-C_6H_5$ $-OH$ $-I$ $-Br$ $-Cl$ $-SO_3H$ $-NO_2$ $-F$

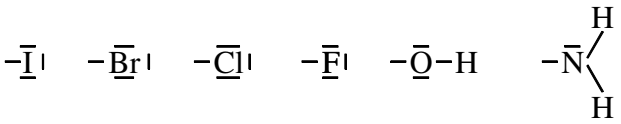
+I ⟵⟶ -I

2.) Der mesomere Effekt (M-Effekt)

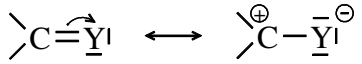
Die Elektronenverteilung in einem Molekül kann auch durch Substituenten mit einem einsamen Elektronenpaar oder durch Substituenten mit einer Elektronenpaarlücke beeinflusst werden.

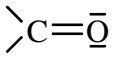
Besitzt ein Substituent X mindestens 1 einsames Elektronenpaar und ist das Kohlenstoffatom, an dem X sitzt, mit dem folgenden Kohlenstoffatom durch eine π-Bindung verknüpft, so kann der Substituent dem übernächsten Kohlenstoffatom negative Ladung zuschieben, wobei er selbst eine positive Ladung erhält: +M-Effekt.



Beispiele: 

Besitzt ein Substituent Y eine Elektronenpaarlücke, so kann er aus einer direkt benachbarten π-Bindung Elektronen zu sich hinziehen, wodurch sich der Substituent negativ auflädt: -M-Effekt.



Beispiel: Sauerstoffatom in der Carbonylgruppe 

(Die Bezeichnung „mesomerer Effekt“ rührt daher, dass man in diesen Fällen verschiedene Grenzformeln schreiben kann, da eine Delokalisation von Elektronen auftritt.

Hinweise:

a)

+I	**-I**	**+M**	**-M**
$-CH_3$	$-C_6H_5$	-Hal	>C=O
$-C_2H_5$	-OH	-OH	
usw.	-Hal	$-NH_2$	
	$-SO_3H$		
	$-NO_2$		

Viele Substituenten haben sowohl einen induktiven als auch einen mesomeren Effekt, manchmal mit entgegengesetzten Vorzeichen (z.B. die Halogenatome und die Hydroxylgruppe). Bei solchen Substituenten - aber auch bei mehrfach substituierten Verbindungen - müssen die einzelnen Effekte gegeneinander abgewogen werden.

b) Während I-Effekte in den Atomketten nur über relativ kurze Entfernungen fortgeleitet werden, können sich die M-Effekte über große Molekülbereiche erstrecken, insbesondere bei konjugierten Doppelbindungen.

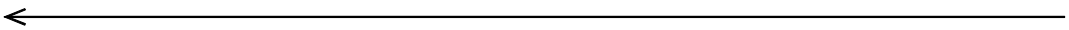
Anhang 4

Ort für den Eintritt eines zweiten Substituenten in einen Benzolring

Die Stellung, in der ein zweiter Substituent in einen Benzolring eintreten kann, hängt von der Art des ersten Substituenten ab:

Substituenten 1. Ordnung (enthalten meist keine Doppelbindungen; ferner –CH=CHR) **dirigieren vorwiegend in o- und p-Stellung:**

-I +M überwiegt	-I +M überwiegt	+I (+M?)	-I überwiegt +M
NH_2	OH	CH_3	Halogen



zunehmende Substitutionsgeschwindigkeit

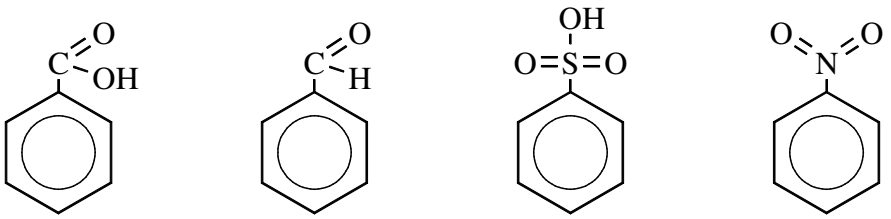
Beispiel: Nitrierung von Methylbenzol

	o	**m**	**p**
theoretisch zu erwarten:	$66\frac{2}{3}$ %	0 %	$33\frac{1}{3}$ %
wirklich erhalten:	56,5 %	3,5 %	40 %

(Es ist zu beachten, dass durch Halogen als Erstsubstituent die Zweitsubstitution im Vergleich zum Eintritt des Erstsubstituenten erschwert ist!)

Substituenten 2. Ordnung (enthalten meist zumindest eine Doppelbindung; ferner $–N^+R_3$) **dirigieren vorwiegend in m-Stellung:**

-I -M	-I -M	-I -M	-I -M

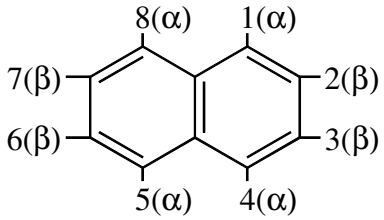


abnehmende Substitutionsgeschwindigkeit

Anhang 5

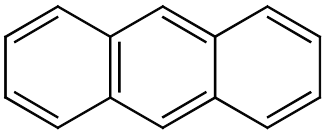
Kondensierte Ringsysteme

Aromatische Kohlenwasserstoffe, in deren Molekül Benzolringe so miteinander verknüpft sind, dass sie benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam haben, bezeichnet man als „kondensierte Ringsysteme“.



$C_{10}H_8$

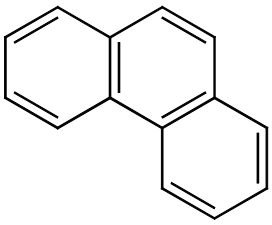
Naphthalin: weiße, glänzende Schuppen von teerigem Geruch (Mottenkugeln!)



$C_{14}H_{10}$

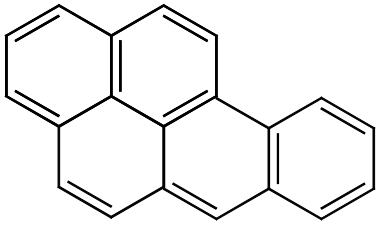
Anthracen: farblose oder schwach gelbliche, violett fluoreszierende, geruchlose Täfelchen [anthrax, gr. = Kohle]

Anthracen ist **linear** gebaut, Phenanthren dagegen **angular**:

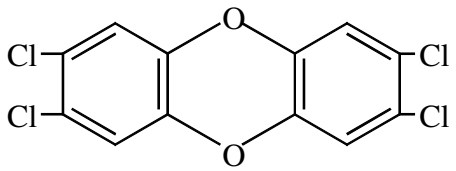


Hydrierte Phenanthrensysteme finden sich z.B. in den Steroiden (hierher gehören z.B. Geschlechtshormone, Cortison, Gallensäuren, manche Vitamine und einige Pflanzen- und Tiergifte) und in den Morphinalkaloiden.

Erwähnt sei noch das krebserregende Benzpyren:



Bei der Herstellung des zur Unkrautvernichtung benutzten Hexachlorbenzols entsteht in geringen Mengen das „Seveso-Gift“ **Dioxin**:



2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxi
TCDD

Anhang 6

Reaktionstypen in der organischen Chemie

Nach dem Endergebnis kann man die Reaktionen organischer Verbindungen in 4 Gruppen einteilen:

Substitutionsreaktionen
Additionsreaktionen
Eliminationsreaktionen
Umlagerungsreaktionen

Bei Reaktionen von Molekülen müssen stets Atombindungen getrennt und neu gebildet werden. Nach dem Mechanismus dieser Reaktionen trifft man folgende Unterscheidung:

1.) Radikalische Reaktion (bei unpolaren oder wenig polaren Bindungen)

$$A:B \rightleftharpoons A^{\bullet} + {}^{\bullet}B$$ homolytische Spaltung = Homolyse

Merke: Radikale sind Teilchen mit einzelnen („ungepaarten“) Elektronen.

2.) Ionische oder polare Reaktion (bei polaren Bindungen; das bindende Elektronenpaar verbleibt dem elektronegativeren Atom)

$$A:B \rightleftharpoons A^{+} + :B^{-}$$ heterolytische Spaltung = Heterolyse

Wenn durch eine polare Reaktion eine Bindung neu gebildet wird, so stellt der eine Reaktionspartner ein Elektronenpaar für die Bindung zur Verfügung. Man bezeichnet ihn als nucleophil, weil er sich an ein positiv geladenes oder wenigstens positiv polarisiertes Teilchen anlagert. Nucleophile Teilchen sind z.B. H_2O- und NH_3-Moleküle, ferner OH^--Ionen. Der andere Reaktionspartner ist elektrophil, d.h. er lagert sich an ein freies Elektronenpaar an. Elektrophile Teilchen sind z.B. das Oxonium-Ion H_3O^+ und das Nitryl-Ion NO_2^+ (auch Nitronium-Ion genannt).

Strukturformel des Nitryl-Ions: $[\bar{O}=\underset{\oplus}{N}=\bar{O}]^+$

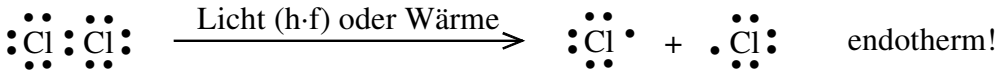
Anhang 7

Die wichtigsten Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie

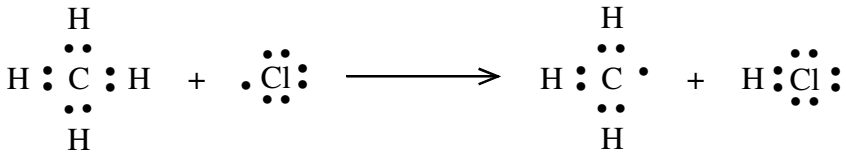
1.) radikalische Substitution (S_R-Reaktion)

z.B. Reaktion von Methan und Chlor unter Lichteinwirkung

a) Startreaktion



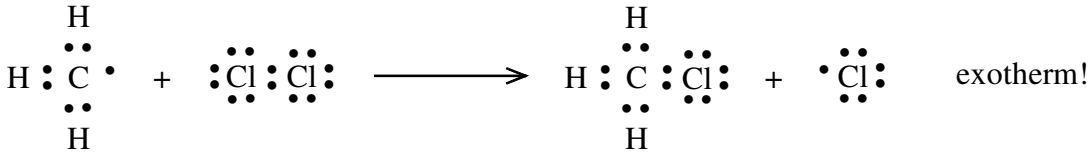
b) Kettenreaktion



Die Bindungsenergie der Bindung C–H ist 411 kJ mol^{-1}.

Die Bindungsenergie der Bindung H–Cl ist 432 kJ mol^{-1}.

Die Reaktion ist also exotherm!



(Auch die übrigen Wasserstoffatome können substituiert werden.)

c)Abbruchreaktion:

z.B.: $Cl^{\bullet} + {}^{\bullet}Cl \longrightarrow Cl-Cl$

oder: $H_3C^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow H_3C-CH_3$

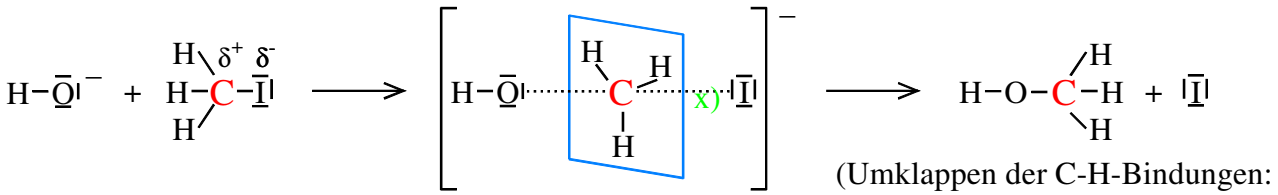
oder: $H_3C^{\bullet} + {}^{\bullet}Cl \longrightarrow H_3C-Cl$

(oder Zugabe von Stoffen, die einen Abbruch der Kettenreaktion bewirken, z.B. von molekularem Sauerstoff)

2.) nucleophile Substitution (S_N-Reaktion)

z.B. Bildung von Alkoholen aus Halogenalkanen und KOH

Die kleinen H-Atome schirmen z.B. in der Verbindung CH_3I das C-Atom nicht vollständig ab, sodass sich das nucleophile OH^--Ion dem polarisierten Molekül von der dem Iod abgewandten Seite nähern kann. Falls der Zusammenstoß genügend energiereich ist, kann es zu folgendem Reaktionsablauf kommen:



energiereicher Übergangszustand („Dreierkomplex")

(Umklappen der C-H-Bindungen: „Walden-Umkehr")

x) niedrigere Bindungsenergie!

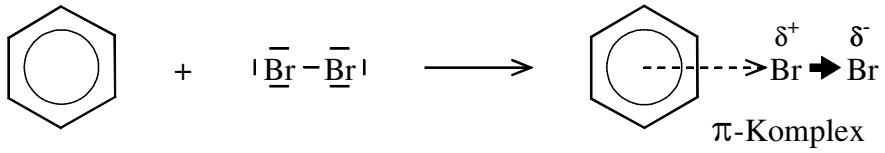
3.) elektrophile Substitution (S_E-Reaktion)

z.B. Bromierung von Benzol

Die Bromierung von Benzol gelingt bei Gegenwart eines Katalysators (z.B. Eisen) schon in der Kälte. Das Eisen bildet zunächst mit einem Teil des Broms $FeBr_3$.

a) Bildung eines π-Komplexes:

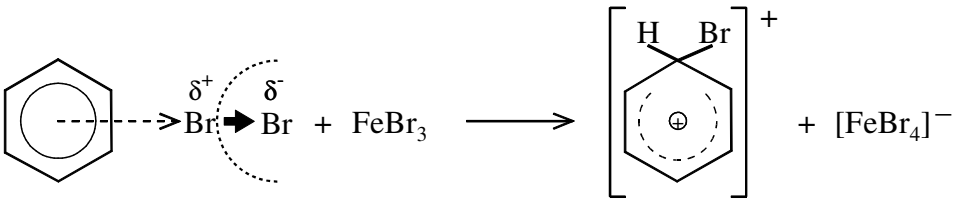
Das Benzolmolekül besitzt oberhalb und unterhalb der Ebene aus den 6 Kohlenstoffatomen eine hohe Elektronendichte. Nähert sich ein Brommolekül den delokalisierten π-Elektronen, so kommt es zu einer losen Wechselwirkung:



π-Komplex

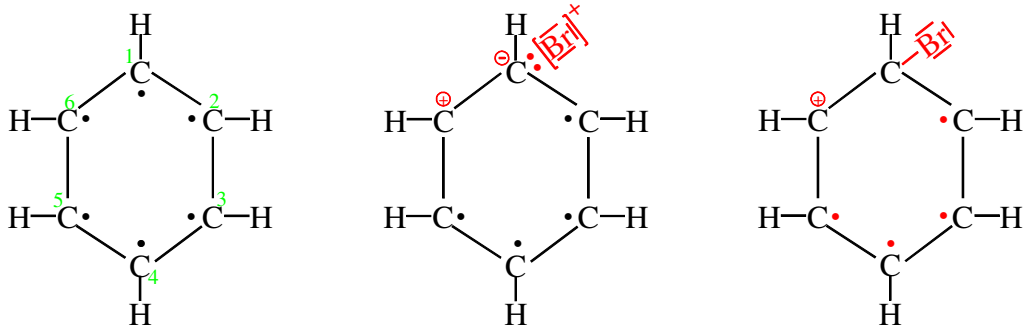
b) Bildung eines σ -Komplexes und gleichzeitige heterolytische Spaltung des Brommoleküls (hohe Aktivierungsenergie!):

Der Katalysator Eisenbromid (eine Lewis-Säure)!) verstärkt die Polarisierung des Brommoleküls, und das positivierte Ende des Brommoleküls lagert sich schließlich unter Ausbildung einer σ-Bindung an ein Kohlenstoffatom an. Für die neue Bindung werden 2 Elektronen des π-Elektronensextetts benötigt:



σ-Komplex

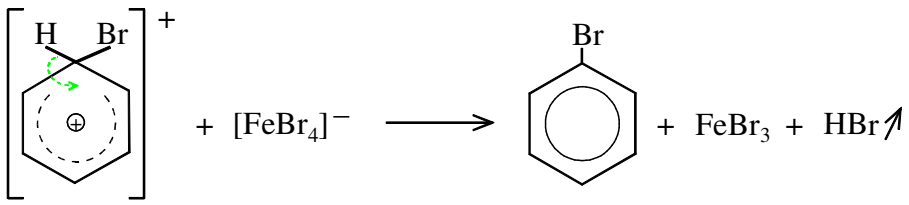
[Von den 6 π-Elektronen werden 2 abgezogen zur Bindung des Br^+-Ions. Von der neu entstehenden Atombindung C–Br zählt 1 Elektron weiter zum C-Atom Nr.1, d.h. nur das C-Atom Nr.6 hat 1 Elektron zu wenig (trägt also eine positive Partialladung). Allerdings kann durch Verschiebung der 4 verbliebenen π-Elektronen die positive Ladung auch an jedem anderen C-Atom (außer Nr.1) sitzen. Man schreibt daher das Zeichen ⊕ in die Mitte des Sechserringes und symbolisiert die 4 verbliebenen π-Elektronen durch einen unterbrochen gezeichneten, offenen Kreis.



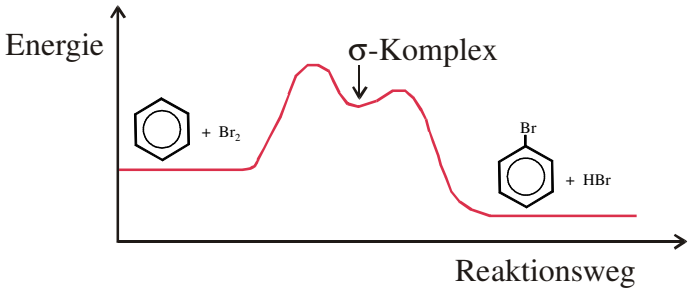
Also: Zur neuen σ-Bindung werden nur 2 Elektronen von den 6 π-Elektronen abgezogen, aber der Ring der Kohlenstoffatome trägt nur 1 positive Ladung!]

c) Abspaltung eines Protons (geringe Aktivierungsenergie!):

Im σ-Komplex ist das für die Stabilität des Benzolmoleküls verantwortliche π-Elektronensextett gestört. Die Stabilität wird durch die Abspaltung eines Protons wiederhergestellt. Das Proton wird von dem komplexen Anion gebunden. Unter Abspaltung von Bromwasserstoff wird der Katalysator $FeBr_3$ zurückgebildet:



Energiediagramm:



Aufgabe:

Welches Halogenbenzol erhält man durch Einwirkung von Bromchlorid BrCl auf Benzol?

(Lösung der Aufgabe: siehe Anhang 11, Seite 5)

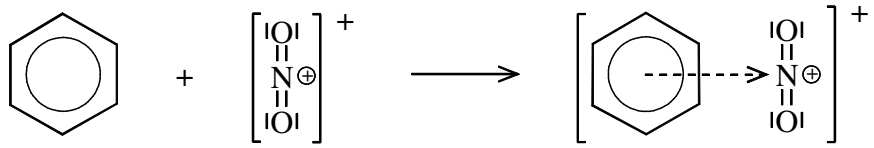
weiteres Beispiel für eine elektrophile Substitution: Nitrierung von Benzol

In der Nitriersäure wird die Salpetersäure durch die konzentrierte Schwefelsäure protoniert. Es entsteht das Nitryl-Kation NO_2^+ (auch Nitronium-Kation genannt):

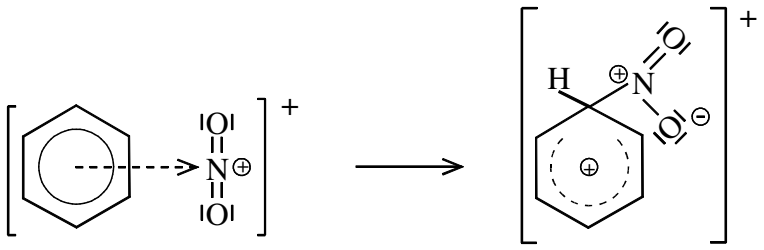
$$H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons HSO_4^- + \cancel{H_2NO_3^+}$$
$$\cancel{H_2NO_3^+} \rightleftharpoons NO_2^+ + \cancel{H_2O}$$
$$H_2SO_4 + \cancel{H_2O} \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+$$

$$2\,H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2\,HSO_4^-$$

a) Bildung eines π-Komplexes:

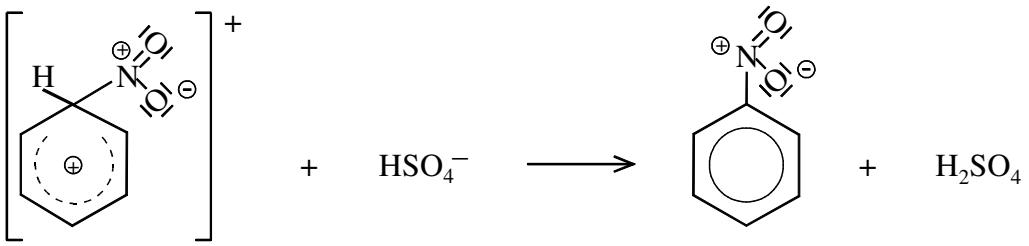


b) Bildung eines σ-Komplexes:



(mit „Ladungstrennung“ formuliert, da das Sauerstoffatom elektronegativer ist als das Stickstoffatom)

c) Abspaltung eines Protons (Rearomatisierung):



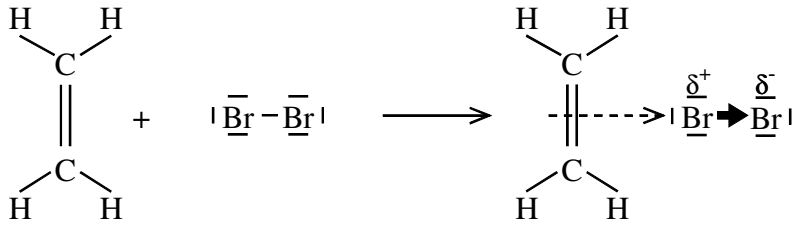
(Hinweis: Beim Benzol gelingt die Nitrierung bereits mit nur mäßig konzentrierter Salpetersäure.)

4.) elektrophile Addition (A_E-Reaktion)

z.B. Addition von Brom an Ethen (mit Wasser als Lösemittel)

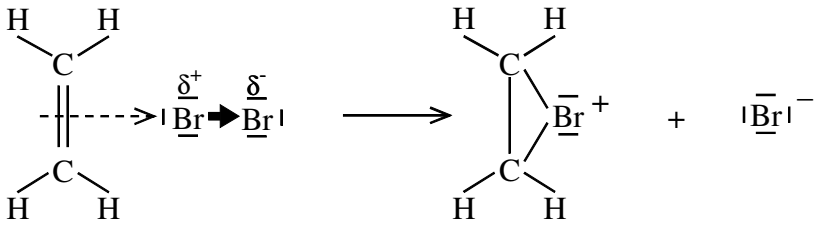
Wenn Wasser als Lösemittel vorhanden ist, wird Brom auch in der Dunkelheit von Ethen addiert. Das lässt darauf schließen, dass die Dipolmoleküle des Wassers einen Einfluss auf die Reaktion ausüben.

a) Bildung eines π-Komplexes:
Die Doppelbindung stellt ein Gebiet hoher Elektronendichte dar. Bei genügender Annäherung eines Brommoleküls an ein Ethenmolekül kann es zu einer lockeren Bindung zwischen beiden Reaktionspartnern kommen:

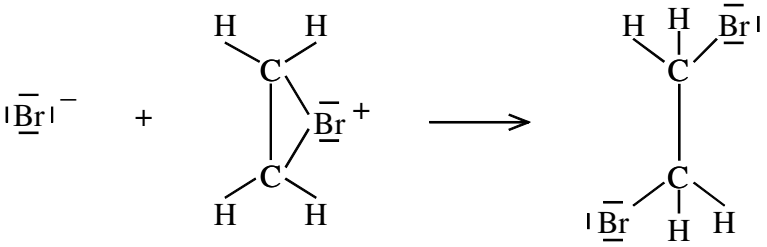


(Die Polarisierung des Brommoleküls wird durch polare Lösemittel, z.B. Wasser, verstärkt.)

b) Bildung eines cyclischen Bromonium-Kations:



c) nucleophiler Angriff durch das Bromid-Anion:
Aus räumlichen Gründen (großer Atomdurchmesser des Broms!) erfolgt dieser nucleophile Angriff an der dem bereits gebundenen Bromatom abgekehrten Seite:

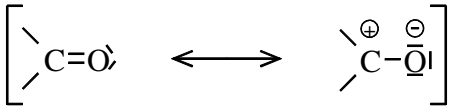


Hinweis: Die Addition an die Doppelbindung $>C=C<$ kann auch nach einem radikalischen Mechanismus verlaufen. Der radikalische Mechanismus überwiegt in unpolaren Lösemitteln, bei Lichteinwirkung und bei hoher Temperatur.

5.) nucleophile Addition (A_N-Reaktion)

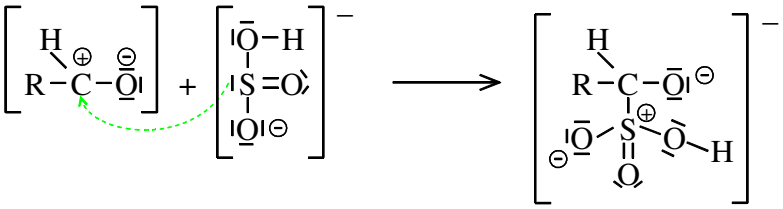
z.B. Addition von Hydrogensulfit an die Carbonylgruppe

Die C=O-Doppelbindung besteht wie die C=C-Doppelbindung aus einem σ-Elektronenpaar und einem π-Elektronenpaar. Die π-Elektronenwolken verschieben sich wegen der starken elektronenanziehenden Wirkung des Sauerstoffs in Richtung auf das Sauerstoffatom:

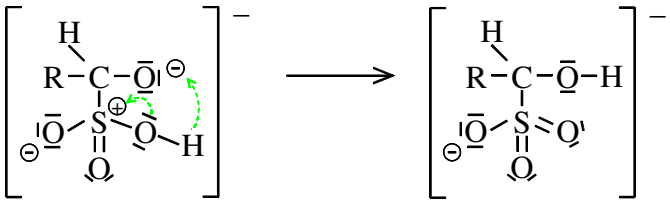


a) nucleophiler Angriff auf das eine positive Partialladung tragende C-Atom der Carbonylgruppe:

(Nicht das die negative Formalladung tragende Sauerstoffatom, sondern das Schwefelatom mit seinem freien Elektronenpaar hat die größere nucleophile Tendenz!)



b) Stabilisierung des Zwitterions durch eine intramolekulare Protonenwanderung:



Anion einer Hydroxysulfonsäure

[Die Bindung C–O–H ist stabiler als die Bindung S–O–H!]

Manche Hydrogensulfit-Additionsverbindungen fallen kristallin aus und können so aus Reaktionsgemischen abgetrennt werden.

(Hinweis: Es kann nur eine Addition von Hydrogensulfitionen erfolgen, nicht aber von Hydrogensulfationen, da bei diesen das S-Atom kein freies Elektronenpaar besitzt!)

Anhang 8

Zuordnung der in dieser Ausarbeitung behandelten Reaktionen zu den einzelnen Reaktionsmechanismen

1.) radikalische Substitution (S_R)
   a) Halogenierung von Alkanen unter Lichteinwirkung Anhang 7, Seite 1
   b) Eintritt eines Halogenatoms in die Seitenkette einer aromatischen Verbindung (S-S-S) Seite 23

2.) nucleophile Substitution (S_N)
   a) Bildung von Alkoholen aus Halogenalkanen und KOH Anhang 7, Seite 2

   Reaktionen mit einer nucleophilen Substitution als Teilschritt:
   b) Bildung eines Esters aus Alkohol und starker Mineralsäure (erst Protonierung des Alkohols, dann nucleophile Substitution) Seite 35
   c) Bildung von Ethern durch Destillation eines Gemisches von Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (erst Protonierung des Alkohols, dann nucleophile Substitution, dann Abspaltung eines Protons) Seite 36
   d) Bildung eines Esters aus Alkohol und Carbonsäure (erst Protonierung der Carbonylgruppe der Carbonsäure, dann nucleophiler Angriff durch den Alkohol, intramolekulare Protonenwanderung mit Austritt von Wasser, Austritt eines Protons) Seite 59

3.) elektrophile Substitution (S_E)
   a) Bromierung von Benzol Anhang 7, Seiten 2 und 3
   b) Nitrierung von Benzol Anhang 7, Seite 4
   c) Eintritt eines Halogenatoms in den Kern einer aromatischen Verbindung (K-K-K) Seite 24
   d) bei Ketonen Ersatz von Wasserstoffatomen in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe durch Halogenatome Seite 51

4.) elektrophile Addition (A_E)
   Addition von Brom an Ethen (mit Wasser als Lösemittel) Anhang 7, Seite 5

5.) nucleophile Addition (A_N)
   Additionen an der Carbonylgruppe
   z.B. Addition von Hydrogensulfit-Ionen Anhang 7, Seite 6
   Addition von Wasser $\longrightarrow$ Hydrate Seite 49
   Addition von Cyanid-Ionen $\longrightarrow$ Hydroxynitrile Seite 49
   Addition von Alkoholen (mit H^+ als Katalysator) $\longrightarrow$ Halbacetale bzw. Halbketale (ergeben mit Alkoholen durch nucleophile Substitution (!) Vollacetale bzw. Vollketale) Seite 50

Anhang 9

Die optische Aktivität organischer Verbindungen

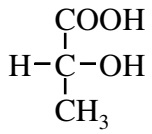
Die Lösungen vieler organischer Naturstoffe drehen die Ebene des polarisierten (d.h. nur noch in einer Ebene schwingenden) Lichtes. Man nennt solche Stoffe „optisch aktive Verbindungen“ und diese Erscheinung „optische Aktivität“.
Von jeder optisch aktiven Verbindung gibt es 2 entgegengesetzt drehende Formen: Die eine dreht die Ebene des polarisierten Lichtes um einen bestimmten Winkel nach rechts (vom Beobachter aus gesehen im Uhrzeigersinn), die andere dreht die Ebene des polarisierten Lichtes um denselben Betrag nach links. (Hierbei werden gleiche Konzentrationen vorausgesetzt.) Außer diesen beiden optischen „Antipoden“ gibt es noch das Racemat (von racēmus, lat. = Traube, weil die Traubensäure ein Racemat ist), das ein Gemisch aus gleich viel Molekülen der Rechts- und Linksform darstellt und optisch inaktiv ist, weil sich in der Lösung die von den beiden Antipoden bewirkten Drehungen gegenseitig aufheben.
Die weitaus meisten optisch aktiven Verbindungen der organischen Chemie enthalten mindestens 1 „asymmetrisches“ (eigentlich: asymmetrisch substituiertes) Kohlenstoffatom, d.h. ein Kohlenstoffatom mit 4 verschiedenen Substituenten. Diese sind nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet. Zwei solcher Tetraeder mit verschiedener Anordnung der Substituenten um das zentrale Kohlenstoffatom lassen sich durch Drehung nie zur Deckung bringen, sondern verhalten sich zueinander wie Bild und Spiegelbild. Man sagt auch, sie sind chiral (cheir, gr. = Hand).

Merke: Unter einem chiralen Körper (z.B. einem Molekül) versteht man einen Körper, der mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann.

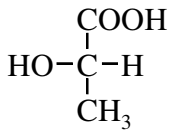
Statt vom „asymmetrischen Kohlenstoffatom“ spricht man auch vom „Chiralitätszentrum“. Es gibt aber auch chirale Moleküle ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom (z.B. auch anorganische Verbindungen), andererseits sind Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen nicht immer chiral.

Die Raumformeln optisch aktiver Verbindungen werden in geeigneter Weise auf die Zeichenebene projiziert und flächenhaft geschrieben.

(„Fischer-Projektion“: Die Kette der Kohlenstoffatome wird vertikal angeordnet und das Kohlenstoffatom mit der höchsten Oxidationsstufe nach oben gerichtet. Dann wird das Molekül in die Zeichenebene projiziert. Das asymmetrische Kohlenstoffatom liegt in der Zeichenebene. Die horizontalen Valenzstriche stellen Bindungen dar, die zum Betrachter aus der Zeichenebene herauszeigen. Die vertikalen Valenzstriche sind dagegen Bindungen, die vom Betrachter weg hinter die Zeichenebene zeigen.)

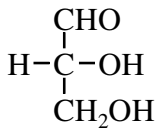


D-(–)-2-Hydroxypropansäure
D-(–)-Milchsäure

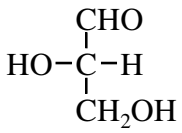


L-(+)-2-Hydroxypropansäure
L-(+)-Milchsäure
Fleischmilchsäure

Die Zeichen (+) und (–) geben die Drehrichtung an. Die Bezeichnungen D und L (dexter, lat. = rechts; laevus, lat. = links) weisen auf die Konfiguration des Moleküls hin. D und L sagen also nichts über die Drehrichtung aus, sondern über eine bestimmte Struktur der optisch aktiven Substanz. Als Bezugsmolekül dient 2,3-Dihydroxypropanal (Glycerinaldehyd):



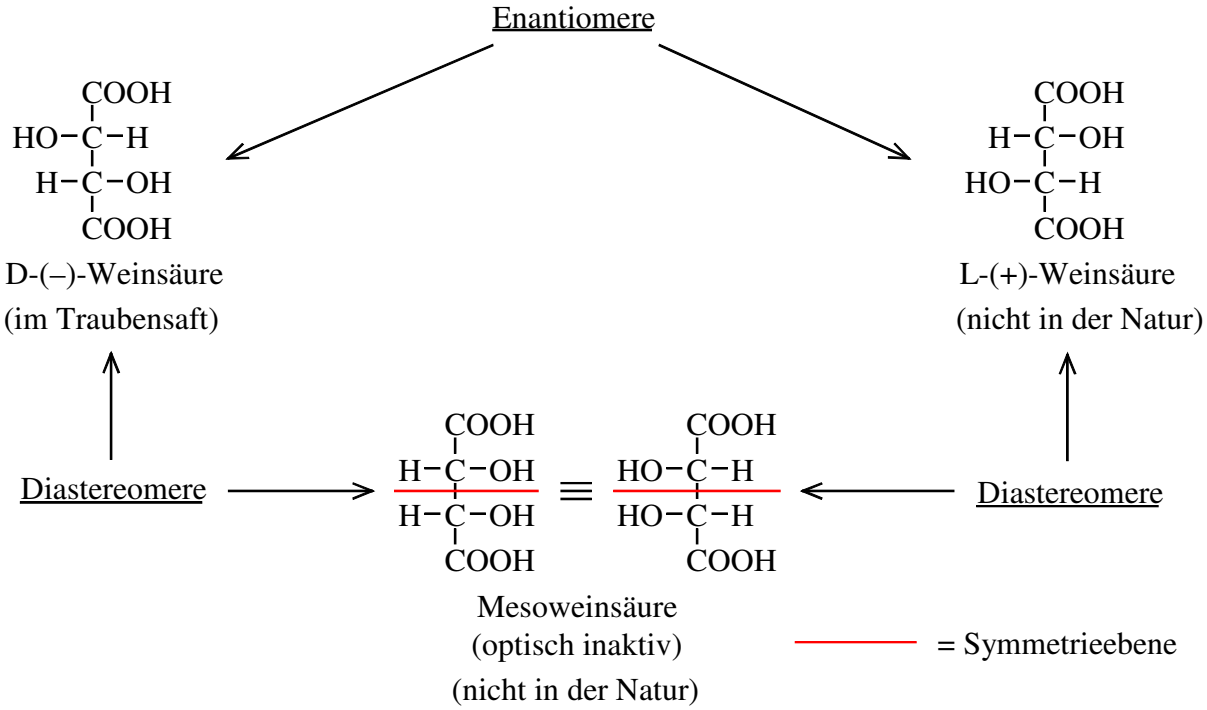
D-(+)-2,3-Dihydroxypropanal
D-(+)-Glycerinaldehyd



L-(–)-2,3-Dihydroxypropanal
L-(–)-Glycerinaldehyd

Die beiden optisch aktiven Antipoden einer organischen Verbindung sind isomer, und zwar spricht man in diesem Fall von Spiegelbildisomerie, einem Spezialfall der Stereoisomerie. Isomere Verbindungen, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten, bezeichnet man als Enantiomere (enantios, gr. = gegensätzlich, entgegengesetzt).

Eine Verbindung mit 2 asymmetrischen (und strukturell gleichartigen) Kohlenstoffatomen ist die Dihydroxybutandisäure = Weinsäure. Hier gibt es neben den beiden optischen Antipoden der Rechts- und Linksweinsäure (beide „Molekülhälften“ rechts- bzw. beide linksdrehend) und dem Racemat, der so genannten Traubensäure (Gemisch von gleich viel Molekülen Rechts- und Linksweinsäure), auch noch die optisch inaktive und nicht spaltbare Mesoweinsäure, bei der der Drehsinn der beiden Molekülhälften „intramolekular kompensiert“ ist. (Das Molekül der Mesoweinsäure ist nicht chiral gebaut!)



Die Zuordnung zur D- oder L-Reihe erfolgt nach der Konfiguration des unteren der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome.

Merke:
Enantiomere sind Stereoisomere, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten, also optische Antipoden darstellen. Enantiomere besitzen die gleichen physikalischen Konstanten und zeigen die gleiche chemische Reaktionsfähigkeit.
Diastereomere sind Stereoisomere, die sich zueinander nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten, also keine optischen Antipoden darstellen. Diastereomere unterscheiden sich in ihren physikalischen und in ihren chemischen Eigenschaften.

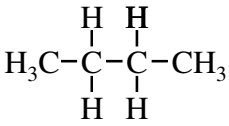
Anhang 10

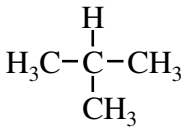
Zusammenstellung der verschiedenen Isomeriearten

Unter Isomerie versteht man die Erscheinung, dass sich Substanzen gleicher Summenformel in ihren physikalischen und (meistens auch) in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden. Die Isomerie kann nur durch einen verschiedenen Aufbau der Moleküle erklärt werden.

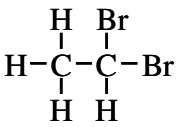
1.) Konstitutionsisomerie (früher als Strukturisomerie bezeichnet)
Die Moleküle unterscheiden sich in der Konstitution, d.h. in der Aufeinanderfolge der Atome.

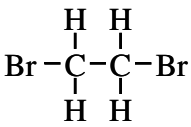
a) Gerüstisomerie (Ursache: Vorhandensein von Seitenketten)

z.B. 
n-Butan

und 
Methylpropan

b) Stellungsisomerie oder Ortsisomerie (Ursache: verschiedene Stellung von Substituenten oder verschiedene Lage von Doppel- bzw. Dreifachbindungen)

z.B. 
1,1-Dibromethan

und 
1,2-Dibromethan

$H_3C-CH_2-CH_2OH$
1-Propanol

und

$H_3C-CHOH-CH_3$
2-Propanol

$H_3C-CH_2-CH=CH_2$
1-Buten

und

$H_3C-CH=CH-CH_3$
2-Buten

$H_5C_2-O-C_2H_5$
Ethoxyethan

und

$H_3C-O-C_3H_7$
Methoxypropan

ortho, meta und para bei Disubstitution am Benzolring

vicinal, symmetrisch und asymmetrisch bei Trisubstitution am Benzolring

c) Funktionsisomerie (Ursache: unterschiedliche funktionelle Gruppen)

(Beachte: Funktionelle Gruppen sind auch $>C=C<$ und $-C\equiv C-$!)

z.B. $H_2C=CH-CH=CH_2$ und $H_3C-C\equiv C-CH_3$

1,3-Butadien 2-Butin

$H_3C-O-CH_3$ und H_5C_2-OH

Methoxymethan Ethanol

Hinweis: Von einer Tautomerie (tautos, gr. = derselbe) spricht man dann, wenn zwei konstitutionsisomere Verbindungen miteinander in einem dynamischen Gleichgewicht stehen.

z.B. „Keto-Enol-Tautomerie“

$$H_3C-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftharpoons H_3C-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

2,4-Pentandion (Acetylaceton) 2-Hydroxy-2-penten-4-on

(Ketoform) (Enolform)

Versuch 58

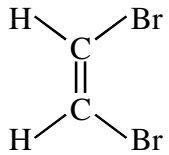
(Beachte: Von der Tautomerie ist die Mesomerie zu unterscheiden. Mesomere Grenzformeln unterscheiden sich nicht in der Anordnung der Atome, sondern nur in der Verteilung der Elektronen!)

2.) Stereoisomerie

Die Moleküle unterscheiden sich in der Konfiguration, d.h. in der räumlichen Anordnung der Atome.

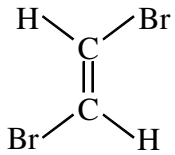
a) cis-trans-Isomerie (Ursache: Fehlen der freien Drehbarkeit um die Doppelbindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen)

z.B.

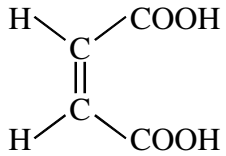


cis-1,2-Dibromethen

und



trans-1,2-Dibromethen

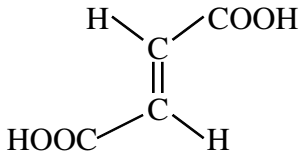


cis-Butendisäure
(Maleinsäure)

[malum, lat. = Apfel]

bildet ein Anhydrid

und

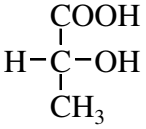


trans-Butendisäure
(Fumarsäure)

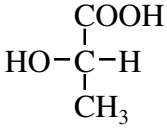
[nach der Pflanze Erdrauch
= Fumaria officinalis]

bildet kein Anhydrid

b) Spiegelbildisomerie oder optische Isomerie (Ursache: ein oder mehrere Chiralitätszentren)



D-(–)-2-Hydroxypropansäure
D-(–)-Milchsäure



L-(+)-2-Hydroxypropansäure
L-(+)-Milchsäure
Fleischmilchsäure

Anhang 11

Lösungen zu den Aufgaben aus Anhang 1 und 2

Aufgaben aus Anhang 1:

Aufgabe 1:

$$M(C_4H_6Cl_4) = 196\ g \cdot mol^{-1}$$

196 g der Verbindung $C_4H_6Cl_4$ enthalten 4 · 12 g = 48 g Kohlenstoff, 6 · 1 g = 6 g Wasserstoff und 4 · 35,5 g = 142 g Chlor.

$$w(C) = \frac{m(C)}{m(C_4H_6Cl_4)} = \frac{48\ g}{196\ g} \approx 0{,}245 = 24{,}5\ \%$$

Es sind 5 g der Verbindung $C_4H_6Cl_4$ vorhanden.

$$m(C) = m(C_4H_6Cl_4) \cdot w(C)$$

$$m(C) = 5\ g \cdot \frac{48\ g}{196\ g} \approx \underline{1{,}224\ g}$$

Entsprechend erhält man:

$$m(H) \approx \underline{0{,}153\ g}$$

$$m(Cl) \approx \underline{3{,}622\ g}$$

Aus 5 g der Verbindung $C_4H_6Cl_4$ erhält man rund 1,224 g Kohlenstoff, rund 0,153 g Wasserstoff und rund 3,622 g Chlor.

Aufgabe 2:

	C	:	H	:	Cl
Massenanteil	1,89	:	0,31	:	2,80
Atomanteil	1,89 : 12	:	0,31 : 1	:	2,80 : 35,5
	0,158	:	0,31	:	0,08
	2	:	4	:	1

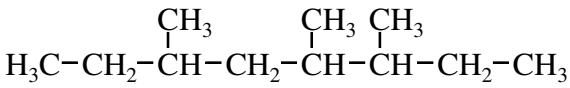
Bruttoformel: $(C_2H_4Cl)_n$

für n = 1 ist M = 63,5 g · mol^{-1}
für n = 2 ist M = 127 g · mol^{-1}

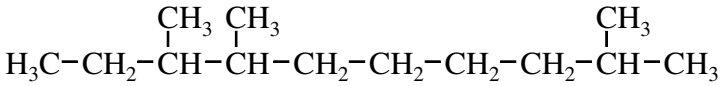
Die Summenformel des Reinstoffes ist also $C_4H_8Cl_2$.

<u>Aufgaben aus Anhang 2:</u>

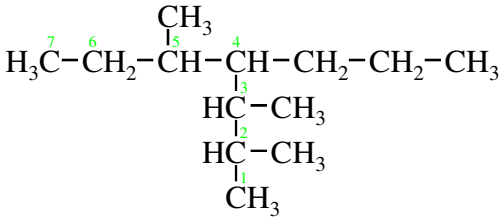
Übungen zu den Nomenklaturregeln für aliphatische Verbindungen:

(1) 

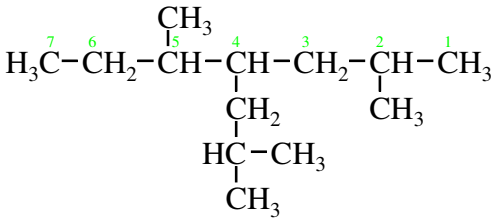
3,4,6-Trimethyloctan (nicht: 3,5,6-Trimethyloctan)

(2) 

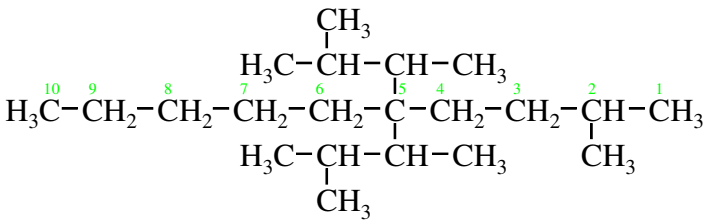
2,7,8-Trimethyldecan (nicht: 3,4,9-Trimethyldecan)

(3) 

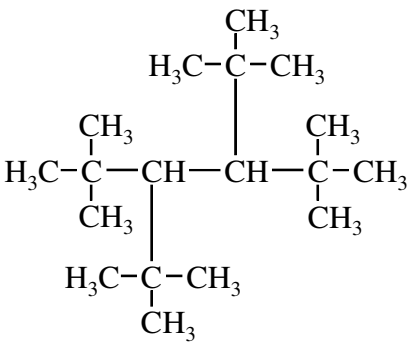
2,3,5-Trimethyl-4-propylheptan

(4) 

2,5-Dimethyl-4-(2-methylpropyl)heptan

(5) 

5,5-Bis(1,2-dimethylpropyl)-2-methyldecan

(6) 

3,4-Bis(dimethylethyl)-2,2,5,5-tetramethylhexar

(7) $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-$

4-Methylpentyl-

(8) $H_3\overset{6}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{5}{C}H}-\overset{4}{C}H_2-\underset{\underset{HC}{\overset{2}{\|}}}{\overset{3}{C}}-\overset{1}{C}H_2-CH_2-CH_3$

5-Methyl-3-propyl-2-hexen

(9) $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{HC}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$

3-Ethyl-5-methyl-2-hexen

(10) $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_2}{|}}{CH}}-CH_2-\underset{\underset{HC}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$

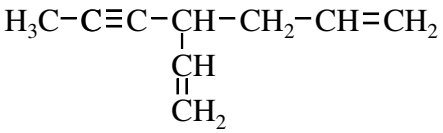
5-Methyl-3-propyl-2-hepten

(11) $H_3C-CH=CH-C\equiv CH$

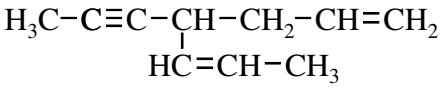
3-Penten-1-in (nicht: 2-Penten-4-in !!)

(12) $HC\equiv C-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_2}{|}}{C}}=C-\underset{\underset{H_2C-CH_2-CH_3}{|}}{CH}=CH_2$

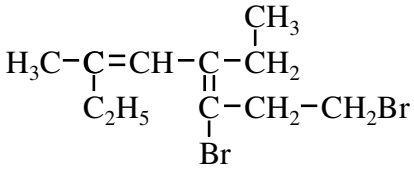
4-Ethyl-3-propyl-1,3-hexadien-5-in !

(13) 

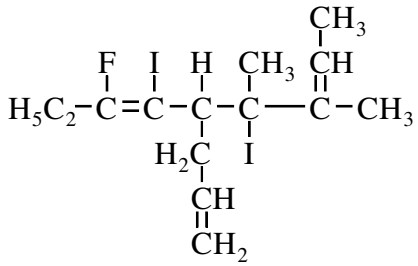
4-Ethenyl-1-hepten-5-in (oder: 4-Vinyl-1-hepten-5-in)

(14) 

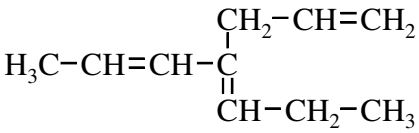
4-(1-Propinyl)-1,5-heptadien

(15) 

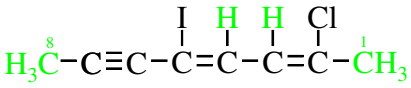
1,3-Dibrom-4-ethyl-6-methyl-3,5-octadien

(16) 

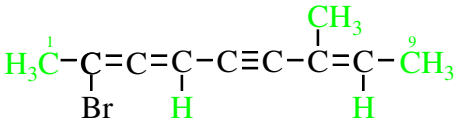
7-Fluor-4,6-diiod-3,4-dimethyl-5-(2-propenyl)-2,6-nonadien

(17) 

4-(1-Propenyl)-1,4-heptadien

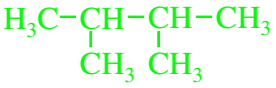
(18) 

2-Chlor-5-iod-2,4-octadien-6-in

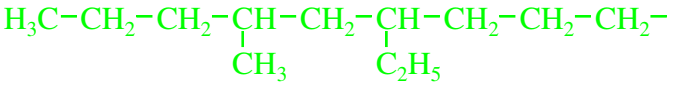
(19) 

2-Brom-7-methyl-2,3,7-nonatrien-5-in

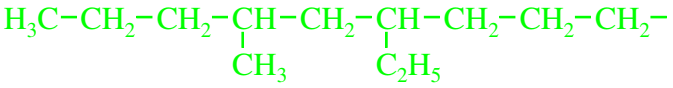
(20) 2,3-Dimethylbutan



(22) 4-Ethyl-6-methylnonyl



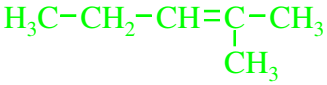
(22) 4-Ethyl-6-methylnonyl



(23) 1-Buten

(24) 1,4-Hexadien

(25) 2-Methyl-2-penten



<u>Lösung der Aufgabe von Anhang 7, Seite 4:</u> **Brombenzol**

Anhang 12

Zusammenstellung der Versuche zur Organischen Chemie

Versuch 1: Nachweis von Kohlenstoffdioxid als Verbrennungsprodukt organischer Verbindungen
Versuch 2: Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen
Versuch 3: Explosion eines Methan-Luft-Gemisches
Versuch 4: Bromierung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs (radikalische Substitution)
Versuch 5: Nachweis von Halogenatomen in organischen Verbindungen (Beilstein-Probe)
Versuch 6: Bindung der Chloratome in Halogenalkanen
Versuch 7: Eigenschaften von Triiodmethan
Versuch 8: Tetrachlormethan als Lösemittel für Fette
Versuch 9: Eigenschaften von Chlorethan
Versuch 10: Addition von Brom an Alkene (elektrophile Addition)
Versuch 11: Nachweis des Chlors im PVC durch die Beilsteinprobe
Versuch 12: Herstellung von Polystyrol (radikalische Polymerisation)
Versuch 13: Darstellung von Ethin
Versuch 14: Verbrennung von Ethin
Versuch 15: Löslichkeit von Ethin in Propanon
Versuch 16: Vergleich der Reaktion von Cyclohexen und Benzol mit Bromwasser
Versuch 17: Bromierung von Benzol (elektrophile Substitution)
Versuch 18: Vergleich der Reaktionsfähigkeit von Benzol und Methylbenzol
Versuch 19: Katalytisches Cracken von Dieselkraftstoff oder Heizöl
Versuch 20: Eigenschaften von Ethanol
Versuch 21: Bereitung eines Obstweines
Versuch 22: Schnapsbrennen
Versuch 23: Selbstentzündung eines Gemisches von Propantriol und Kaliumpermanganat
Versuch 24: Löslichkeit von Alkoholen in Wasser
Versuch 25: Entstehung und Eigenschaften eines Alkoholats
Versuch 26: Darstellung von Ethoxyethan
Versuch 27: Dichte und Brennbarkeit von Ethoxyethan
Versuch 28: Nachweis von Phenol mit Eisen(III)-chlorid-Lösung (bzw. mit Bromwasser)
Versuch 29: Hydrochinon in der Fotografie
Versuch 30: Darstellung von Methanal
Versuch 31: Polymerisation des Methanals
Versuch 32: Kondensation von Ethanal
Versuch 33: Darstellung von Ethanal durch Einwirkung von heißem CuO auf Ethanol
Versuch 34: Darstellung von Ethanal durch Einwirkung von Kaliumdichromat auf Ethanol
Versuch 35: Silberspiegelprobe mit Aldehyden
Versuch 36: Fehling-Reaktion mit Aldehyden
Versuch 37: Addition von Natrium-hydrogensulfit an Benzaldehyd
Versuch 38: Addition von Ammoniak an Ethanal
Versuch 39: Vergleich der Einwirkung von Kaliumpermanganat-Lösung auf Ethanal und Propanon
Versuch 40: Addition von Natrium-hydrogensulfit an Propanon
Versuch 41: Umsetzung von Propanon mit Brom (Herstellung von Tränengas)
Versuch 42: Darstellung von Ethansäure
Versuch 43: Darstellung von Estern
Versuch 44: Darstellung von Kohlenstoffmonooxid aus Methansäure
Versuch 45: Reduzierende Wirkung der Methansäure

Versuch 46: Herstellung von „Nitroglycerin“
Versuch 47: Nachweis der Oberflächenspannung des Wassers
Versuch 48: Belegung einer Wasseroberfläche durch Seifenanionen
Versuch 49: Demonstration der Grenzflächenspannung Öl/Wasser und ihrer Herabsetzung durch Seife
Versuch 50: Vergleich von Oberflächenspannungen mit einem Messring
Versuch 51: Emulgiervermögen einer Seifenlösung
Versuch 52: Spaltung von Seifen durch starke Säuren
Versuch 53: Reaktion von Seife mit hartem Wasser
Versuch 54: Wirkungsweise von Komplexbildnern bzw. Ionenaustauschern als Enthärter
Versuch 55: Wirkungsweise des Pentanatriumtriphosphats: Komplexbildung mit Kalkseife
Versuch 56: Phosphatnachweis
Versuch 57: Wirkungsweise von Weißtönern in Waschmitteln
Versuch 58: Keto-Enol-Tautomerie