

# Carbonsäuren und ihre Derivate

(einschl. Malonsäureester und  
Acetessigsäureester)

# Übersicht und Nomenklatur

Carbonsäuren sind Verbindungen mit der **Carboxylgruppe**  $\text{-COOH}$  ( $\text{-CO}_2\text{H}$ )

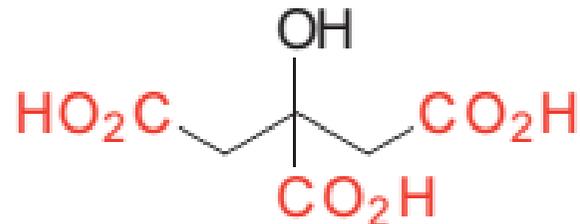
Trivialnamen:



Essigsäure

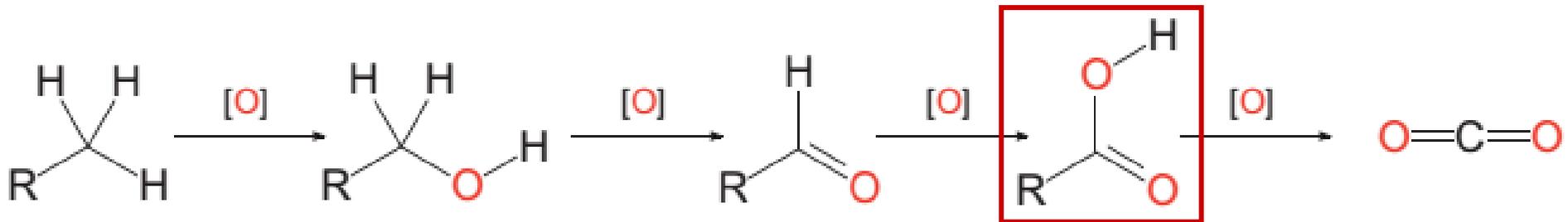


Buttersäure



Zitronensäure

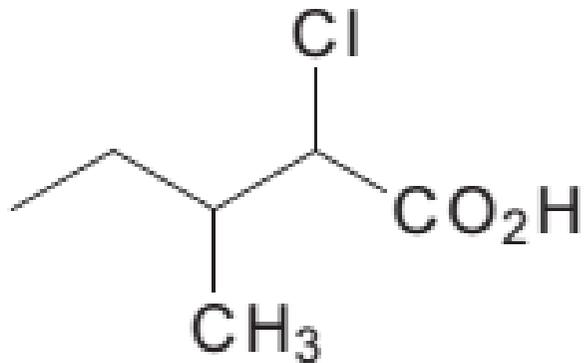
Eine hohe Oxidationsstufe, die nur noch von der des Kohlendioxids übertroffen wird



# Gesättigte Carbonsäuren

| Konstitution   | IUPAC-Name<br>(Trivialname)             | Sdp.<br>in °C | pK <sub>a</sub> <sup>25°C</sup><br>(in Wasser) |
|--|---|---------------|--|
| H—COOH   | Methansäure<br>(Ameisensäure)           | 100           | 3,75   |
| H <sub>3</sub> C—COOH                                  | Ethansäure<br>(Essigsäure)              | 118           | 4,76   |
| H <sub>3</sub> C—H <sub>2</sub> C—COOH                 | Propansäure<br>(Propionsäure)           | 141           | 4,87   |
| H <sub>3</sub> C—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COOH | Butansäure<br>(Buttersäure)             | 163           | 4,81   |
| (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CH—COOH                | 2-Methylpropansäure<br>(Isobuttersäure) | 154           | 4,85   |
| H <sub>3</sub> C—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —COOH | Pentansäure<br>(Valeriansäure)          | 187           | 4,82   |
| H <sub>3</sub> C—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —COOH | Hexansäure<br>(Capronsäure)             | 205           | 4,84   |

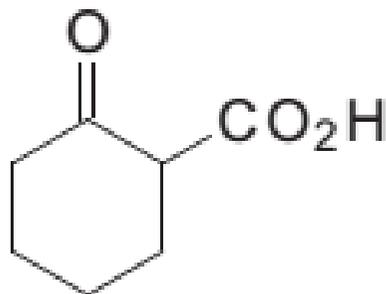
## Nomenklatur: weitere Beispiele



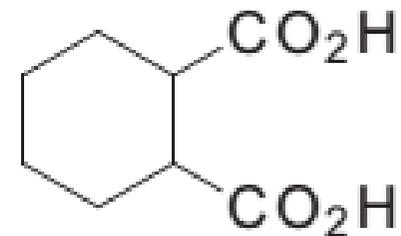
**2-Chlor-3-methylpentansäure**



**Pentandisäure**

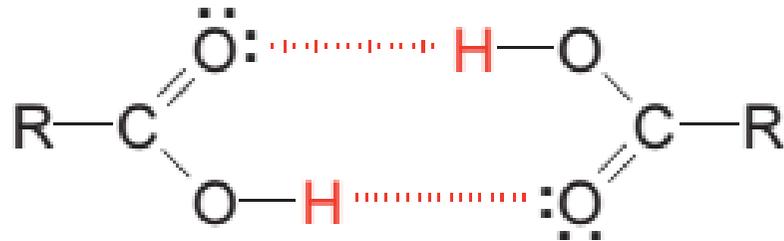


**2-Oxocyclohexancarbonsäure**

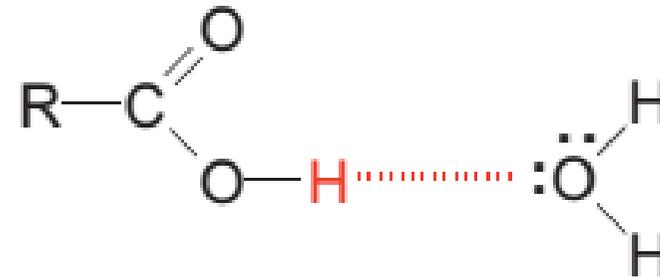


**1,2-Cyclohexandicarbonsäure**

Wasserstoffbrücken. Carbonsäuremoleküle assoziieren zu Dimeren:



H-Brücken zwischen  
2 Carbonsäuremolekülen

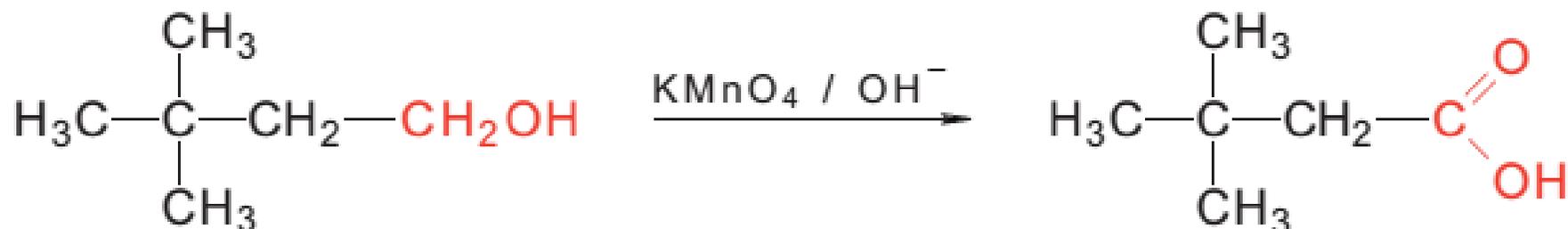


H-Brücke zwischen  
Carbonsäure und Wasser

**Löslichkeit.** Die niedermolekularen Carbonsäuren sind in Wasser gut löslich. Ursache sind **H-Brücken** mit den Wassermolekülen. Höhermolekulare Carbonsäuren wie Palmitinsäure sind in Wasser nur geringfügig löslich, da nunmehr der hydrophobe Charakter der Kohlenwasserstoffkette überwiegt.

# Darstellung

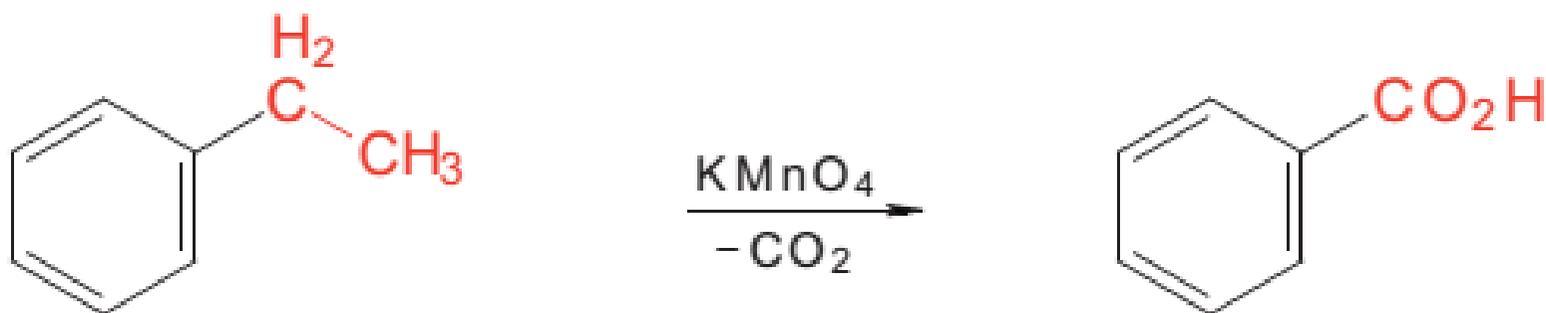
1. Aus primären **Alkoholen** durch Oxidation:



3,3-Dimethyl-1-butanol

3,3-Dimethylbutansäure

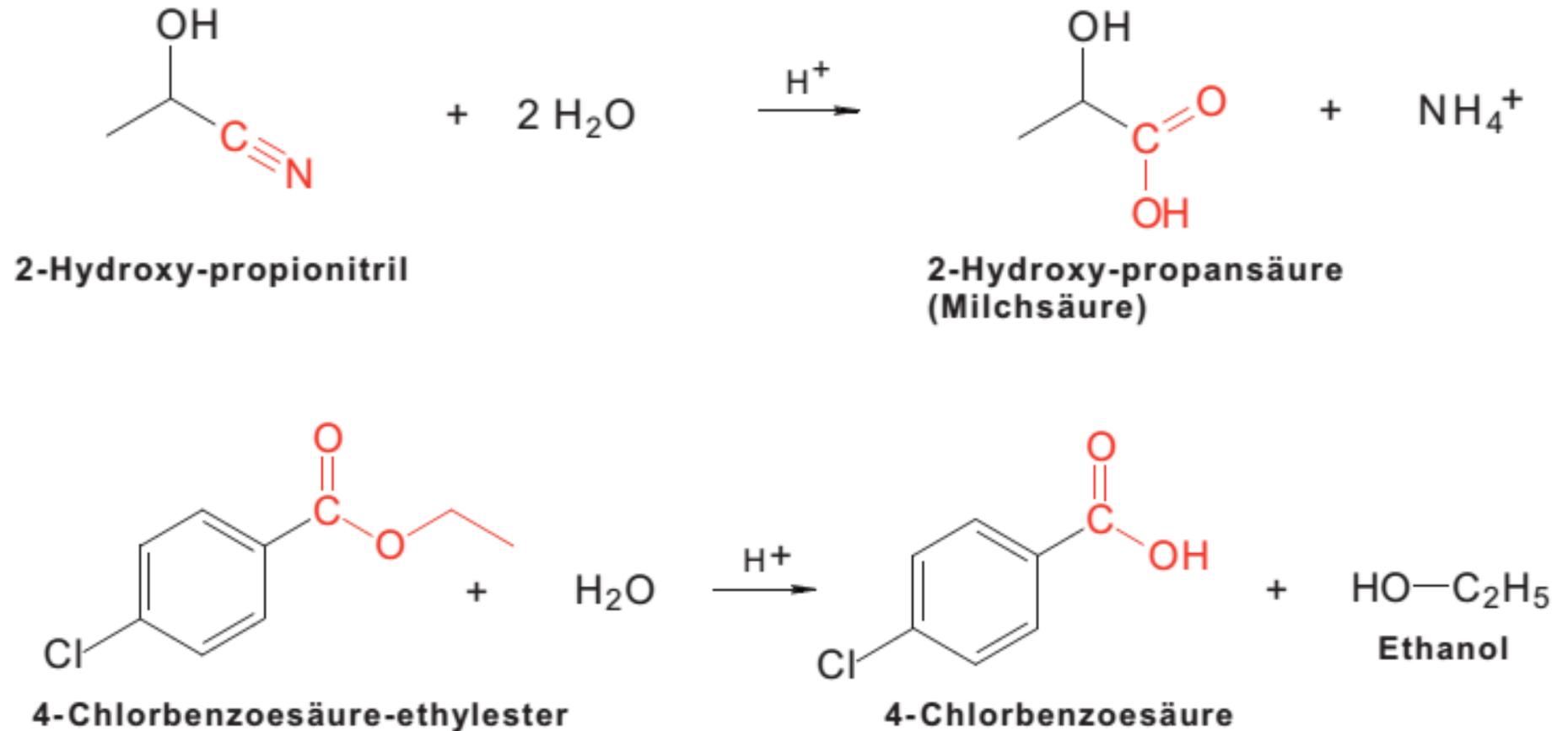
Auch aus **Alkyлароматен** durch Oxidation:



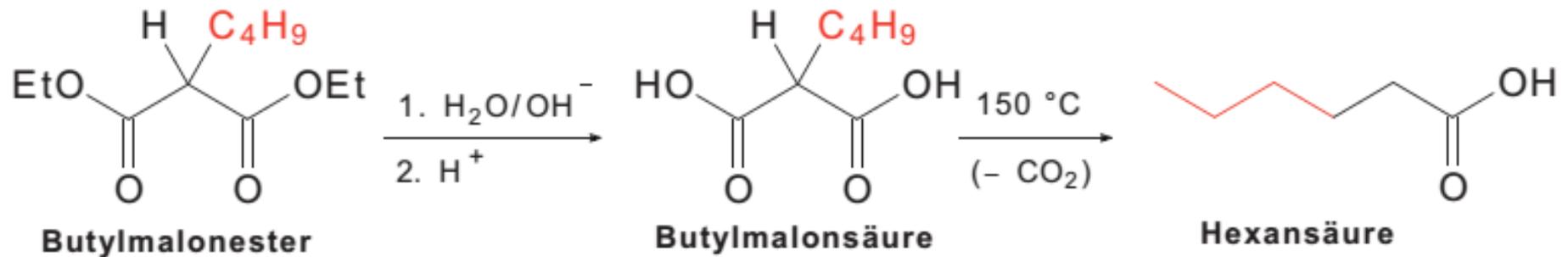
Ethylbenzol

Benzoessäure

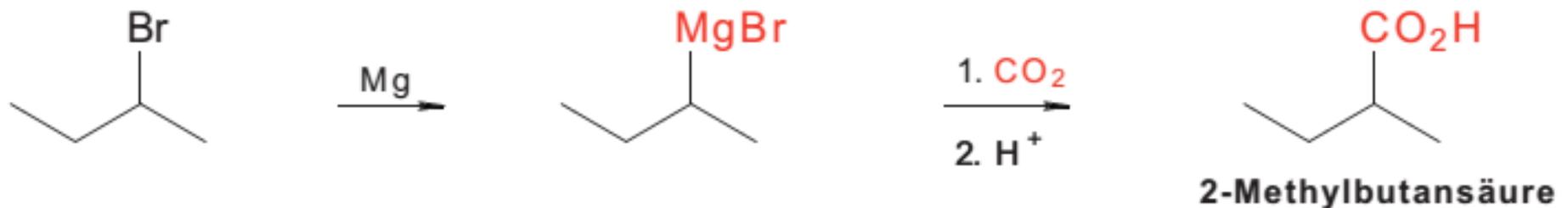
## 2. Aus **Nitrilen** oder **Estern** durch Hydrolyse:



### 3. Aus **alkylierten Malonsäuren** durch Decarboxylierung:

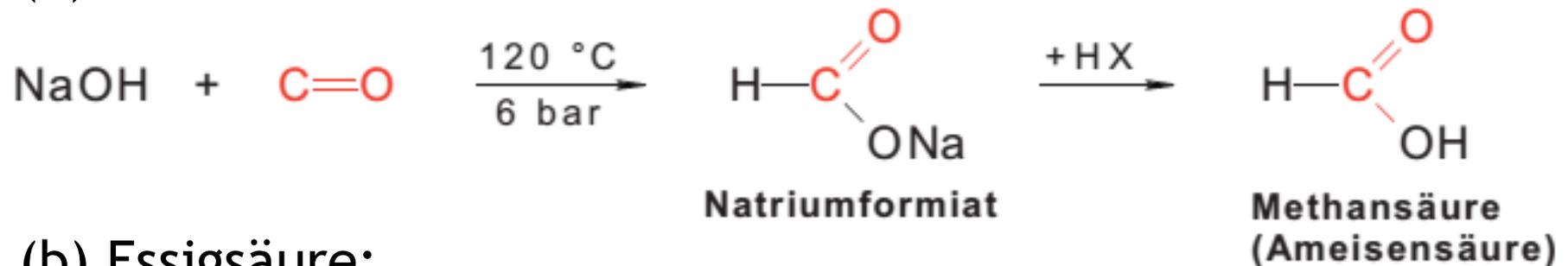


### 4. Aus **Kohlendioxid** und metallorganischen Verbindungen:



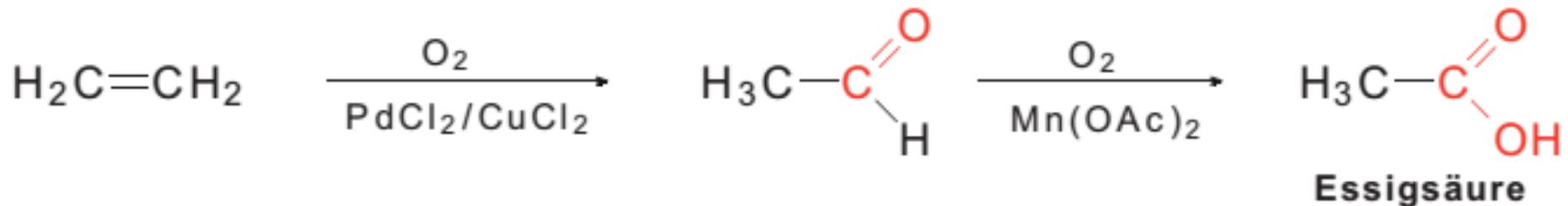
## 5. Synthesen von Carbonsäuren **in technischem Maßstab:**

(a) Ameisensäure:

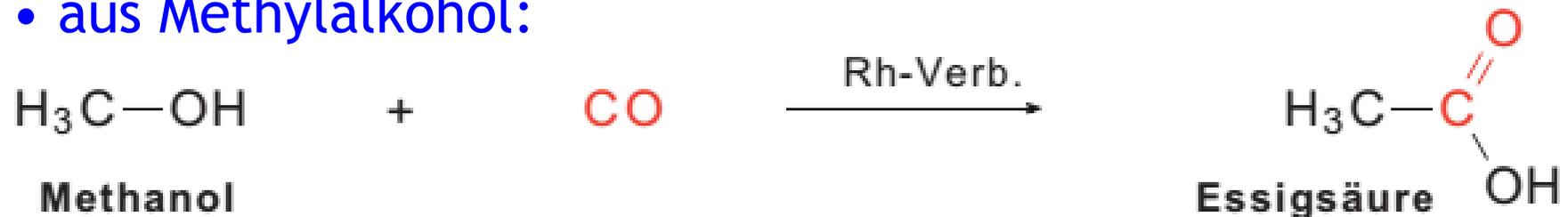


(b) Essigsäure:

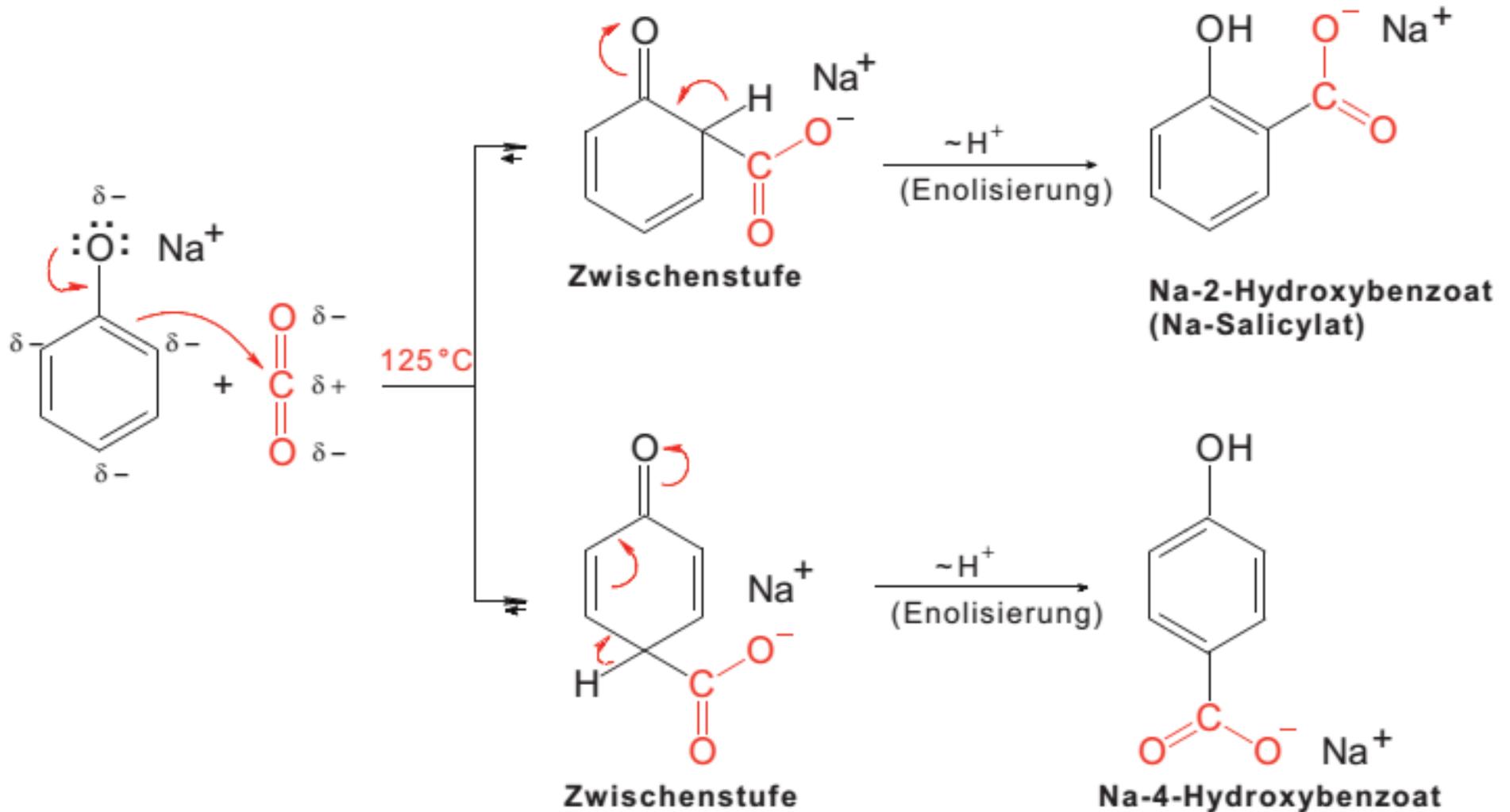
• aus Ethylen:



• aus Methylalkohol:

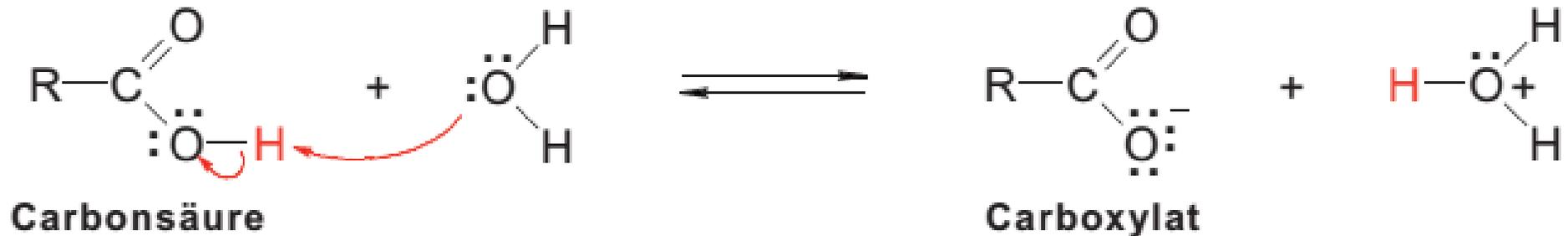


**(c) Salicylsäure** durch Carboxylierung von Natriumphenolat mit  $\text{CO}_2$  (**Kolbe-Schmitt-Reaktion**)



# Reaktionen von Carbonsäuren

## 1. Acidität:

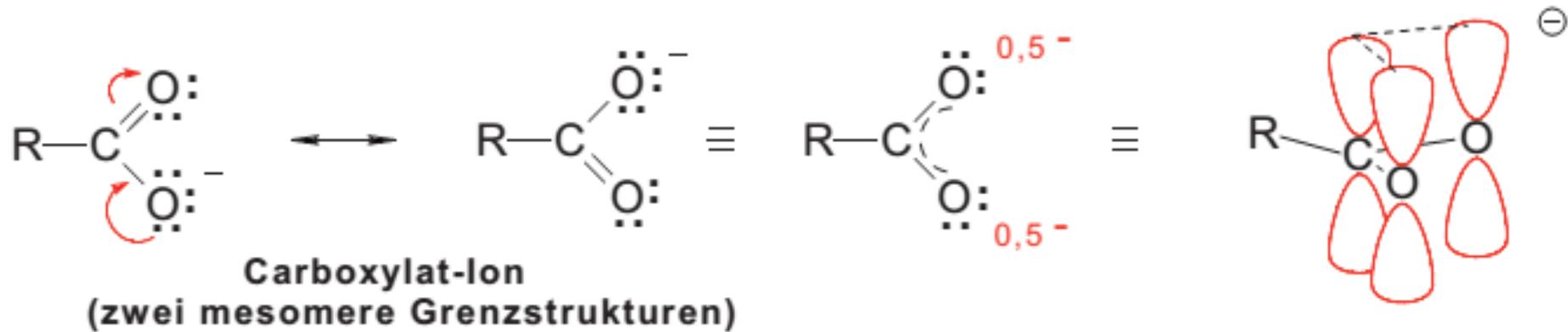


$$K_a = \frac{[\text{R}-\text{CO}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R}-\text{COOH}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

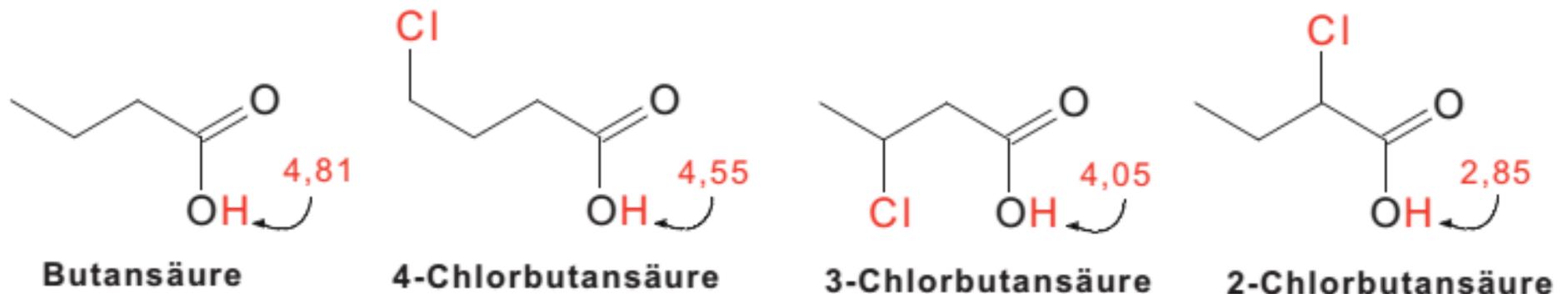
Die Dissoziationskonstante  $K_a$  für **Essigsäure** beträgt  $1,75 \cdot 10^{-5}$ , was einem  $\text{p}K_a$ -Wert von **4,75** entspricht.

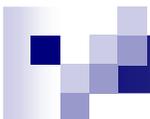
Die Ladung des **Carboxylat-Ions** ist gleichmäßig auf die beiden Sauerstoffatome verteilt:



## Einfluss von Substituenten: –I-Effekt

Zunahme der Acidität

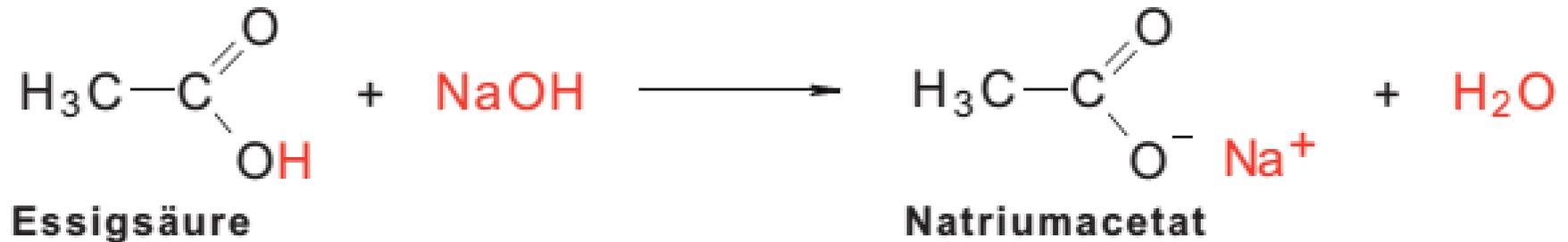




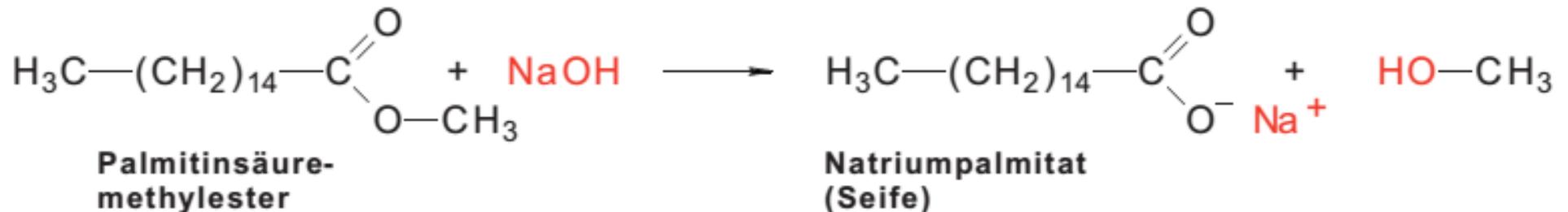
| Konstitution  | Name               | Sdp.<br>in °C | $pK_a^{25^\circ C}$<br>(in Wasser) |
|---------------|--------------------|---------------|------------------------------------|
| $(H_3C-COOH)$ | (Essigsäure)       | (118)         | 4,76                               |
| $ClH_2C-COOH$ | Chloressigsäure    | 189           | 2,86                               |
| $Cl_2CH-COOH$ | Dichloressigsäure  | 194           | 1,48                               |
| $Cl_3C-COOH$  | Trichloressigsäure | 196           | 0,70                               |
| $F_3C-COOH$   | Trifluoressigsäure | 72            | 0,22                               |

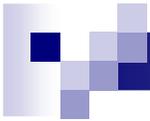
Die Trifluoressigsäure mit einem  $pK_a$  von 0,2 besitzt die Acidität einer Mineralsäure. Zum Vergleich hat Phosphorsäure  $pK_a = 2,16$  und HF-Säure  $pK_a = 3.14$ .

## 2. Salze von Carbonsäuren: Carboxylate

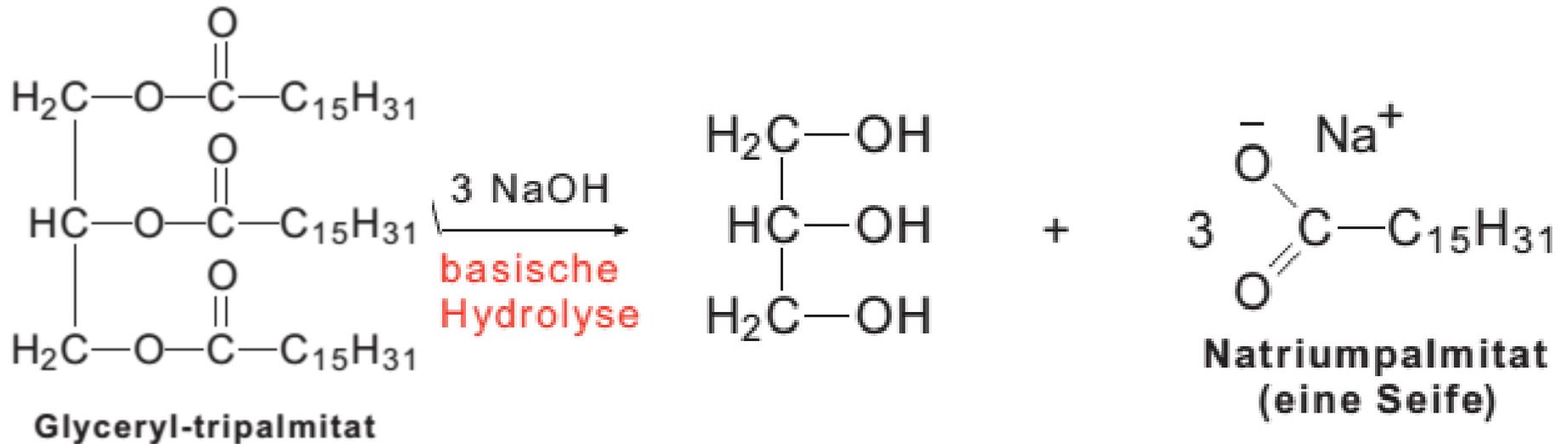


Die Alkalisalze höherer Fettsäuren (ab etwa C<sub>10</sub>) werden **Seifen** genannt:

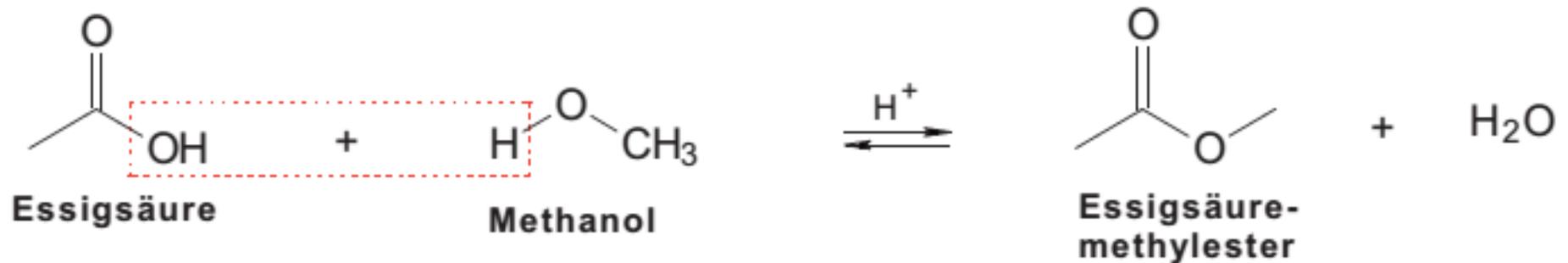




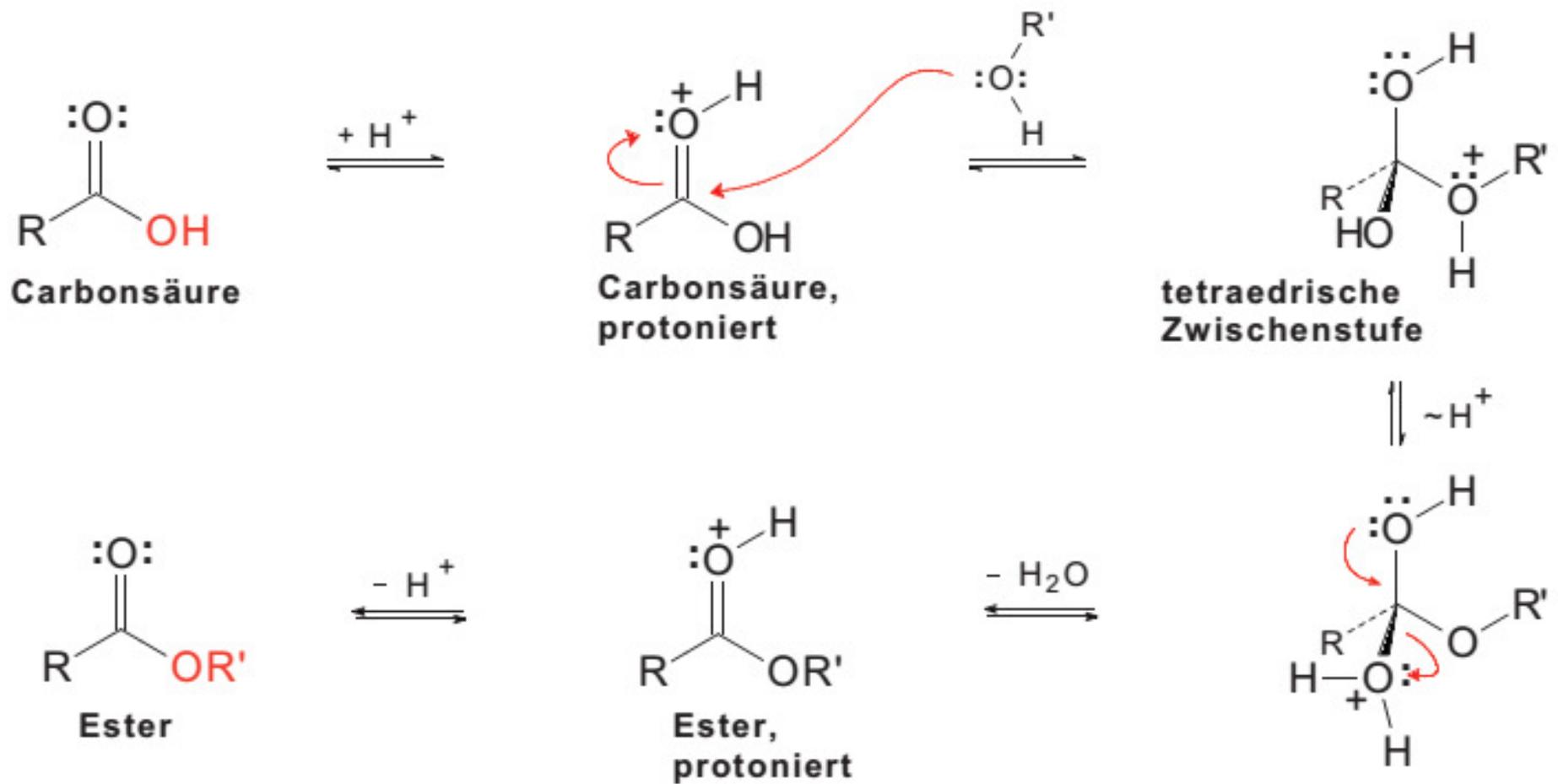
Verseifung von Fetten. **Seifen** gehören zur Gruppe der **Tenside**:



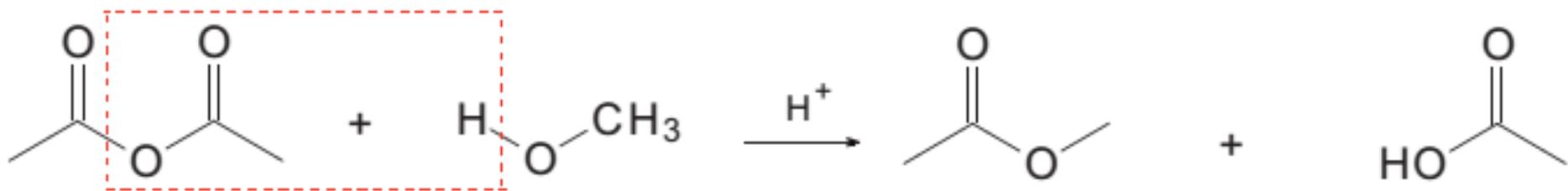
### 3. Veresterung von Carbonsäuren mit Alkohol:



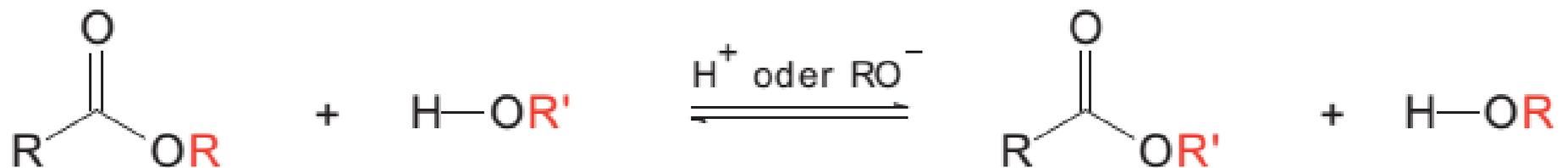
# Mechanismus der Veresterung in Gegenwart einer Säure:



Ester aus **Carbonsäurechloriden** oder **-anhydriden** und Alkoholen:

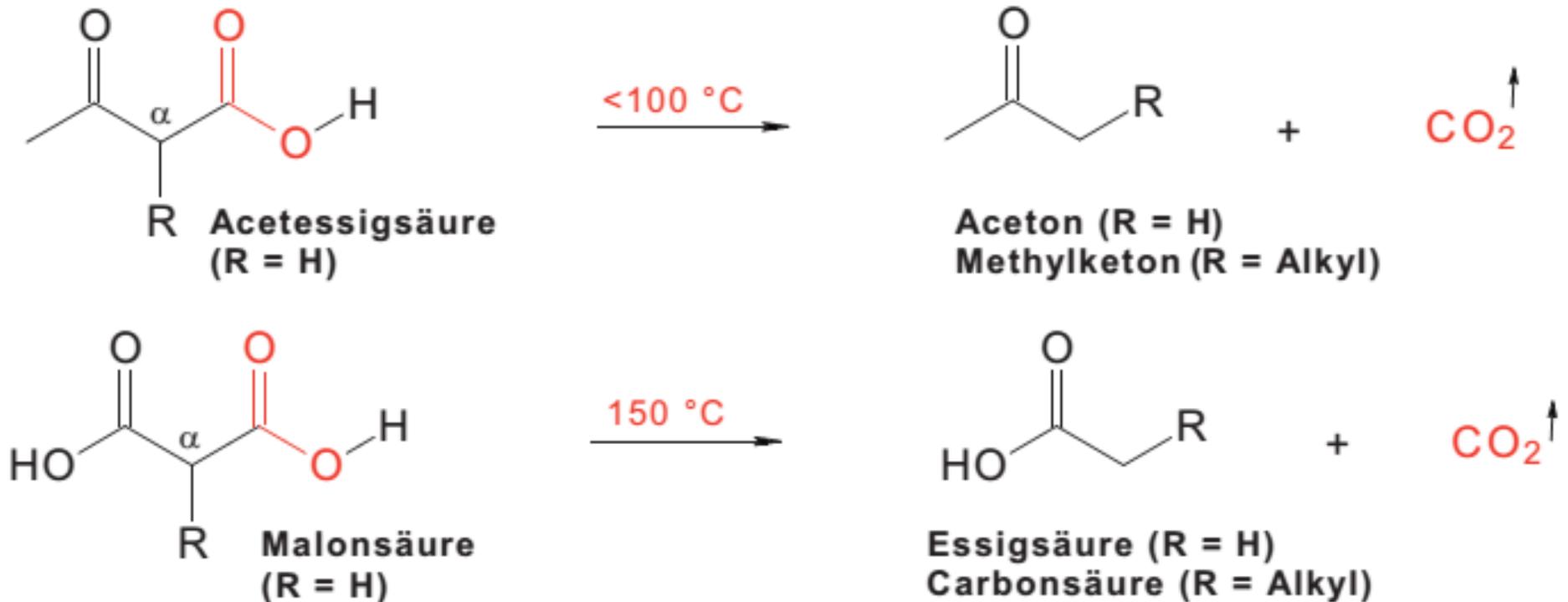


**Umesterung:**



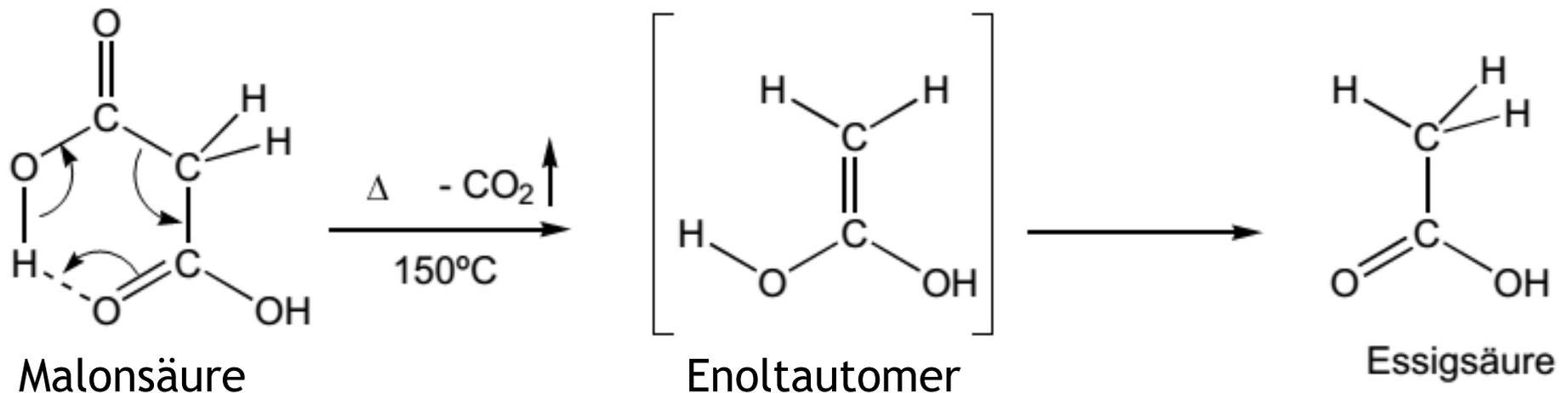
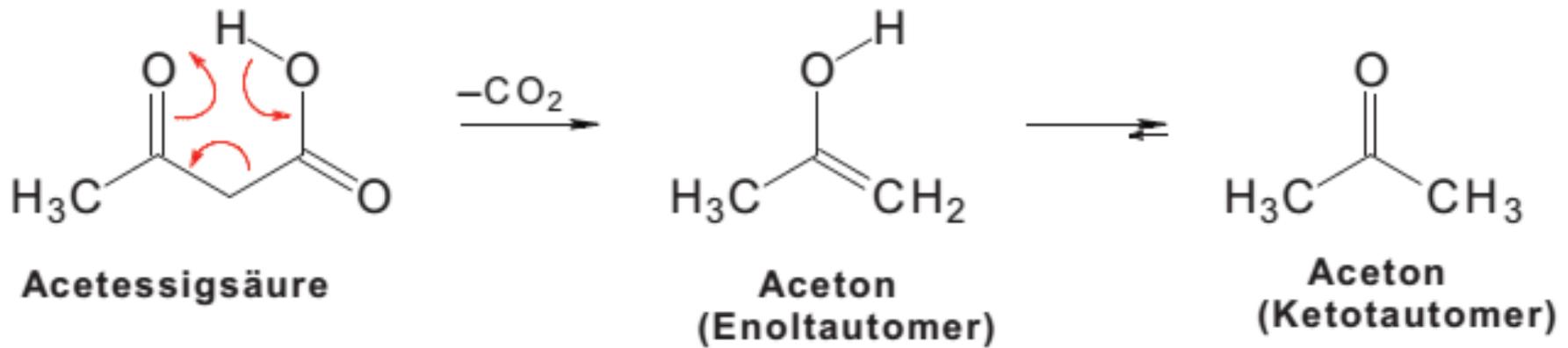


## 6. Decarboxylierung:

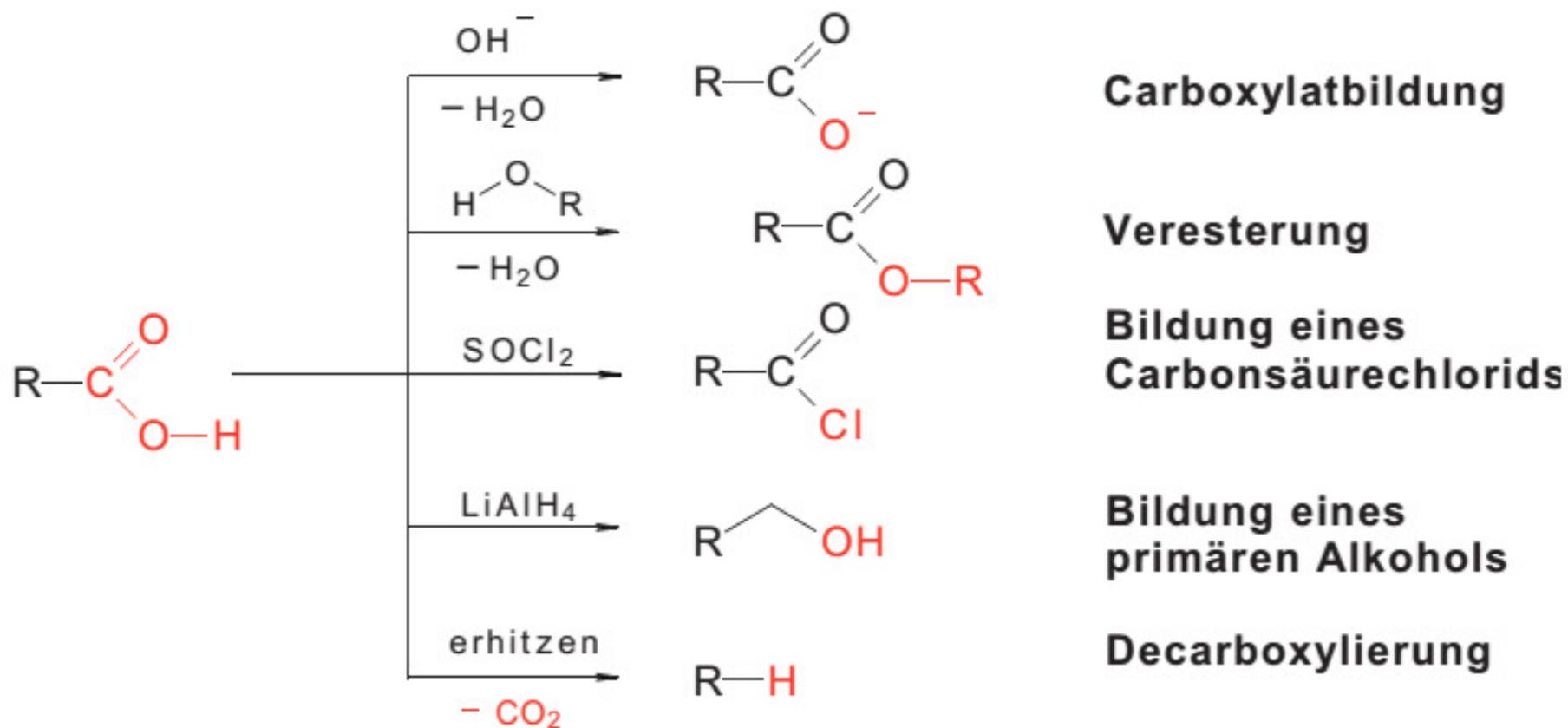


Ähnliches Verhalten zeigen Cyanessigsäure ( $\text{NC-CH}_2\text{-COOH}$ ), Nitroessigsäure ( $\text{O}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$ ) u.a.

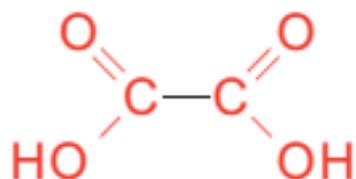
Diese Säuren decarboxylieren unter Einbeziehung des Protons nach einem **cyclischen Mechanismus**:



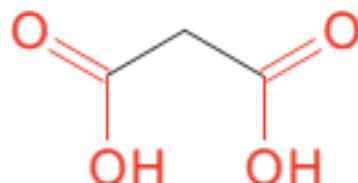
# 7. Zusammenfassung



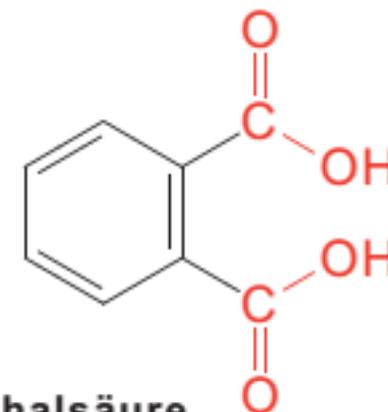
# 8. Dicarbonsäuren



**Ethandisäure  
(Oxalsäure)**



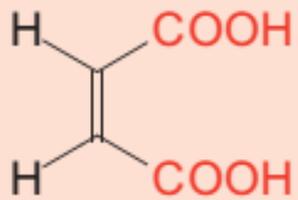
**Propandisäure  
(Malonsäure)**



**Phthalsäure**

| Konstitution   | Trivialname<br>(IUPAC-Name)      | Schmp.<br>in °C | pK <sub>a</sub> <sup>25°C</sup><br>(1.Stufe) | pK <sub>a</sub> <sup>25°C</sup><br>(2.Stufe) |
|--|----------------------------------|-----------------|--|--|
| HOOC—COOH  | Oxalsäure<br>(Ethandisäure)      | 189             | 1,27   | 4,2  |
| HOOC—CH <sub>2</sub> —COOH                                   | Malonsäure<br>(Propandisäure)    | 136             | 2,85   | 5,7  |
| HOOC—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH                  | Bernsteinsäure<br>(Butandisäure) | 185             | 4,18   | 5,6  |
| HOOC—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH | Glutarsäure<br>(Pentandisäure)   | 98              | 4,34   | 5,4  |

**Ungesättigte** Dicarbonsäuren:

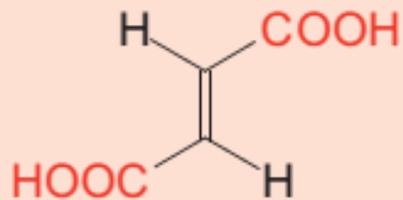


Maleinsäure  
((Z)-Butendisäure)

130

1,92

6,1

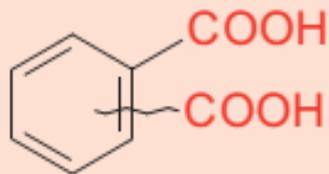


Fumarsäure  
((E)-Butendisäure)

302

3,02

4,4



ortho: Phthalsäure

231

2,95

5,4

meta: Isophthalsäure

348

3,62

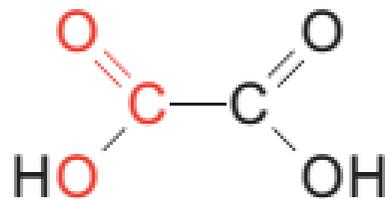
4,6

para: Terephthalsäure

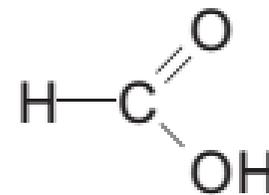
300

3,54

4,8



**Ethandisäure  
(Oxalsäure)**

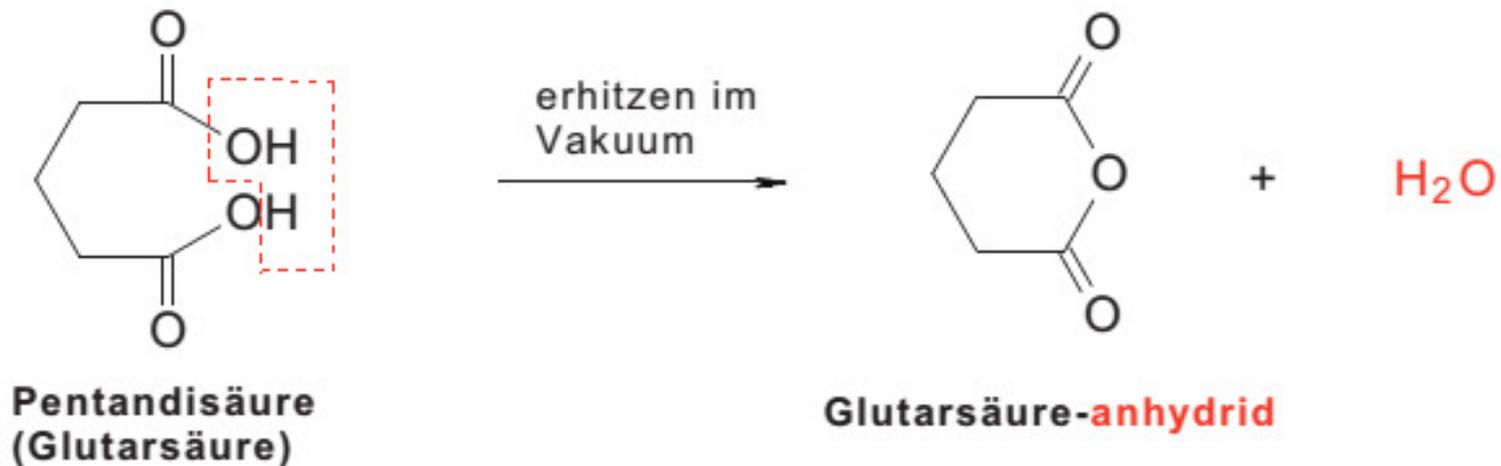
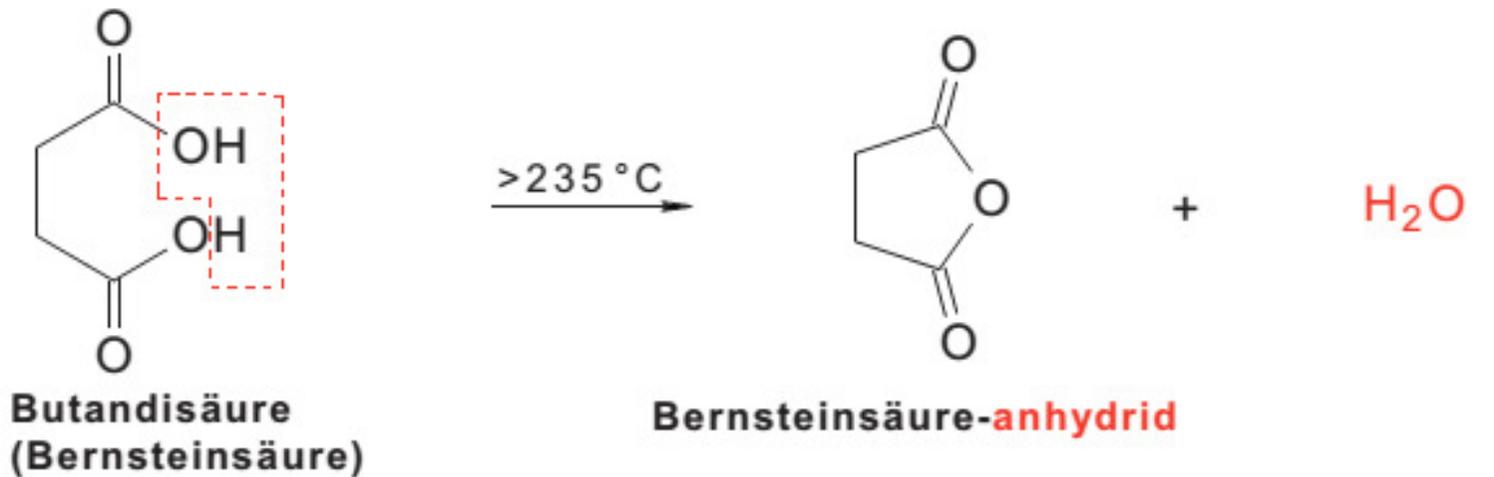


**Ameisensäure**

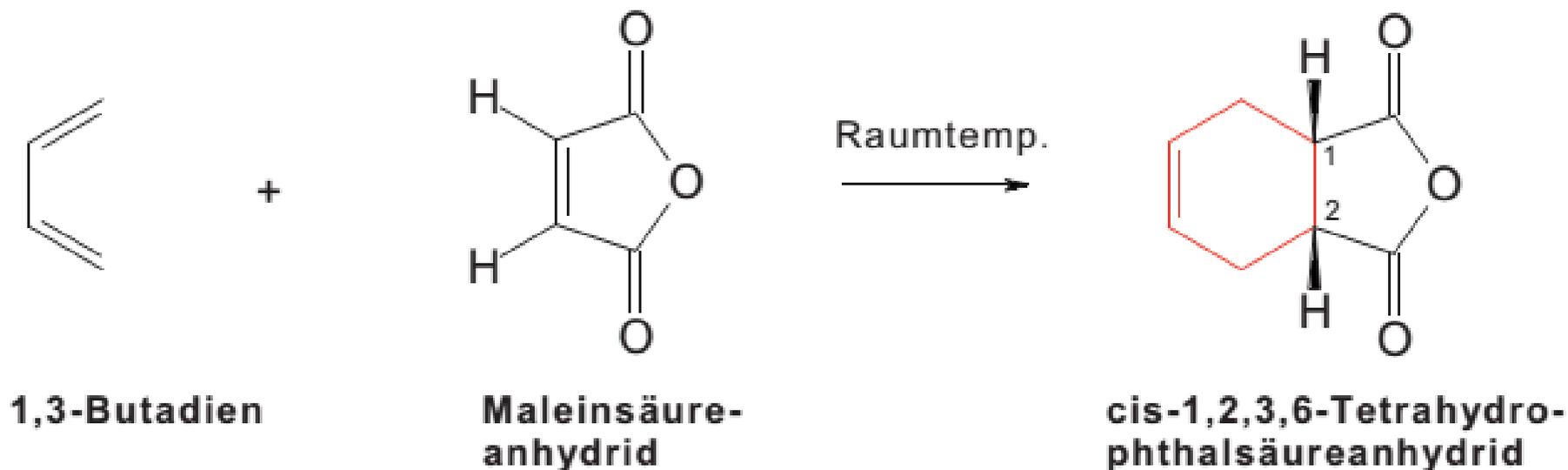
+



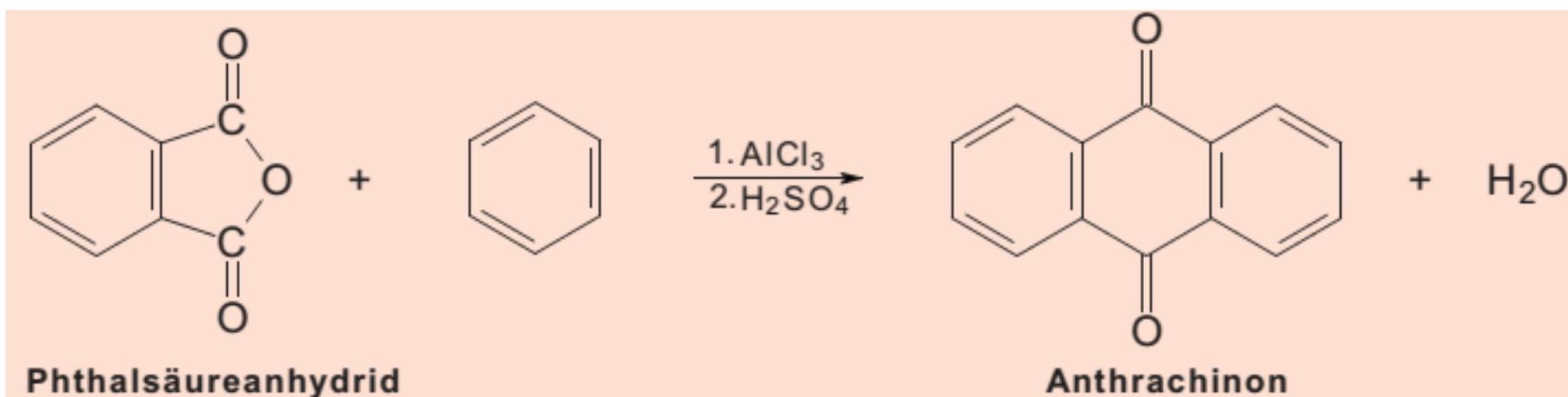
Bernsteinsäure, Glutarsäure und Phthalsäure verlieren beim Erhitzen Wasser, wobei **cyclische Anhydride** entstehen.



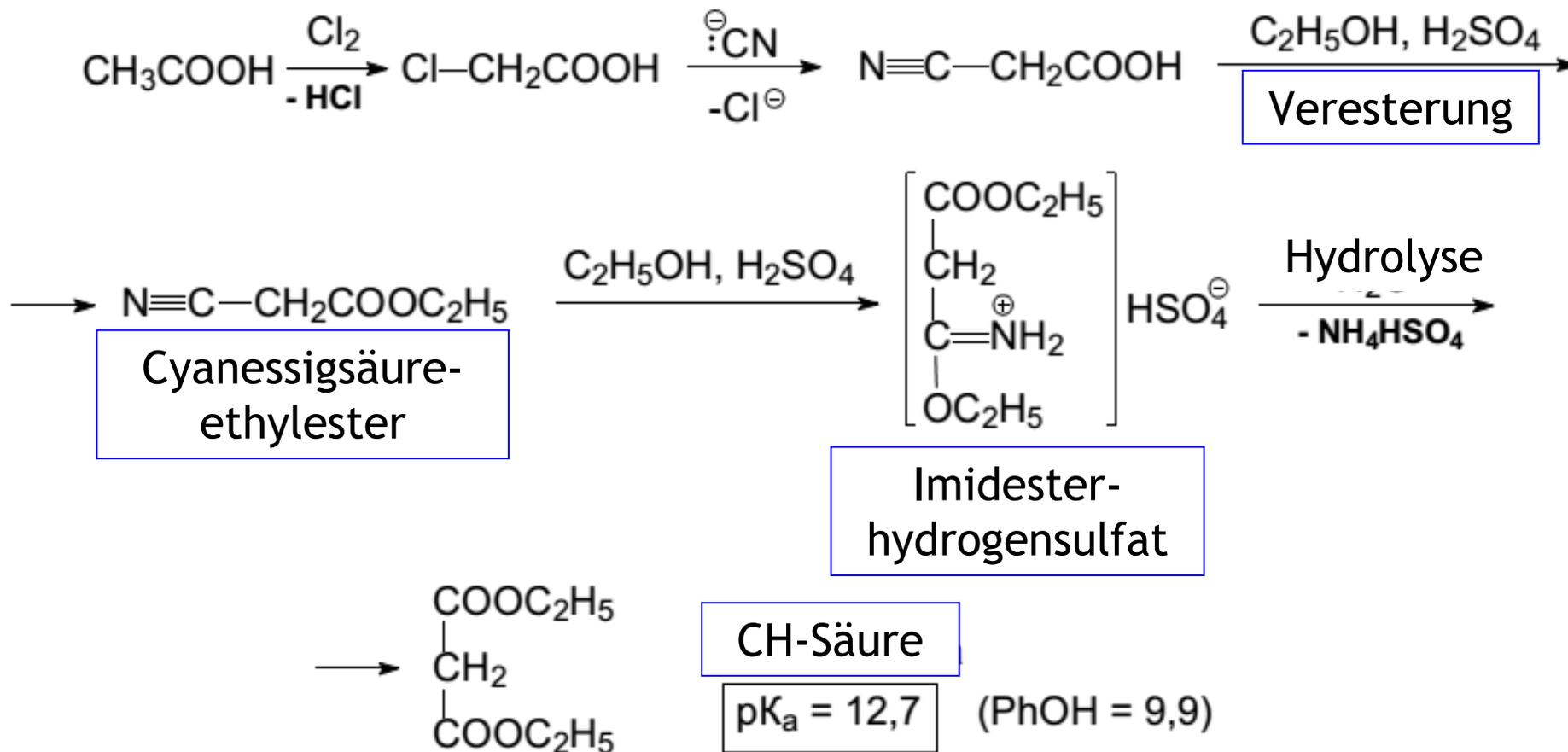
Maleinsäureanhydrid ist ein **Dienophil** in der **Diels-Alder-Reaktion**:



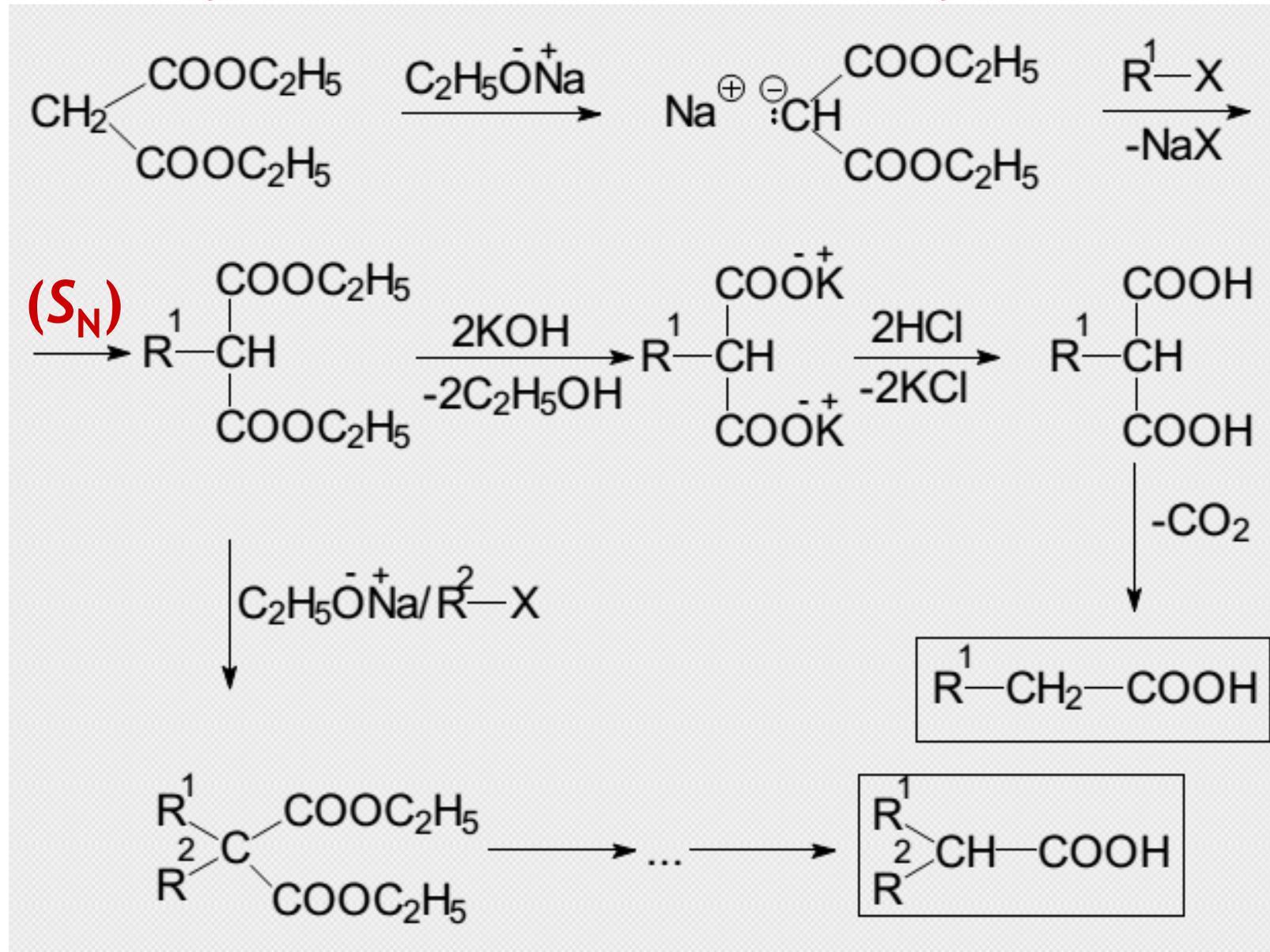
Phthalsäureanhydrid in der **Friedel-Crafts-Synthese**:



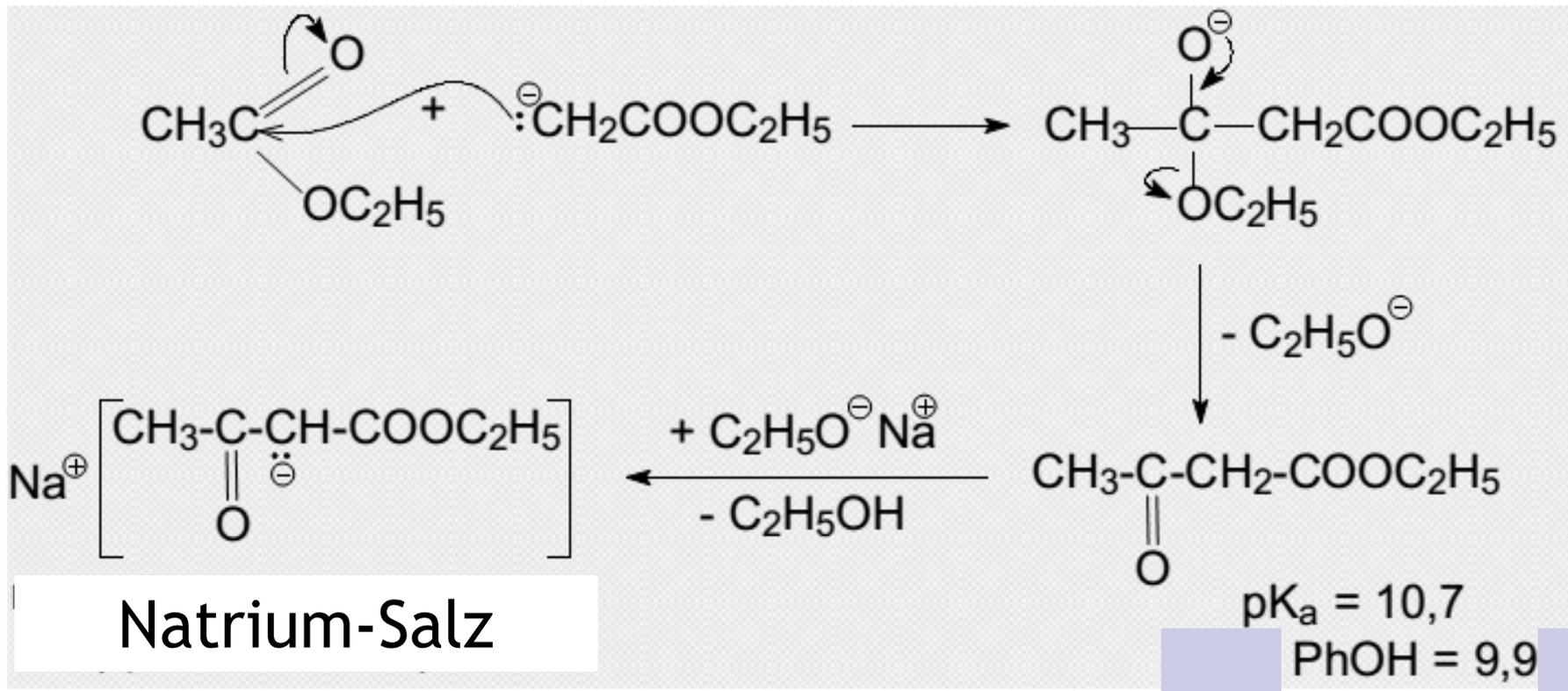
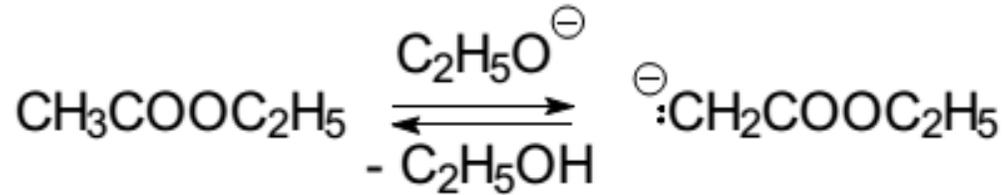
# 9. Darstellung von Malonsäure-ethylester



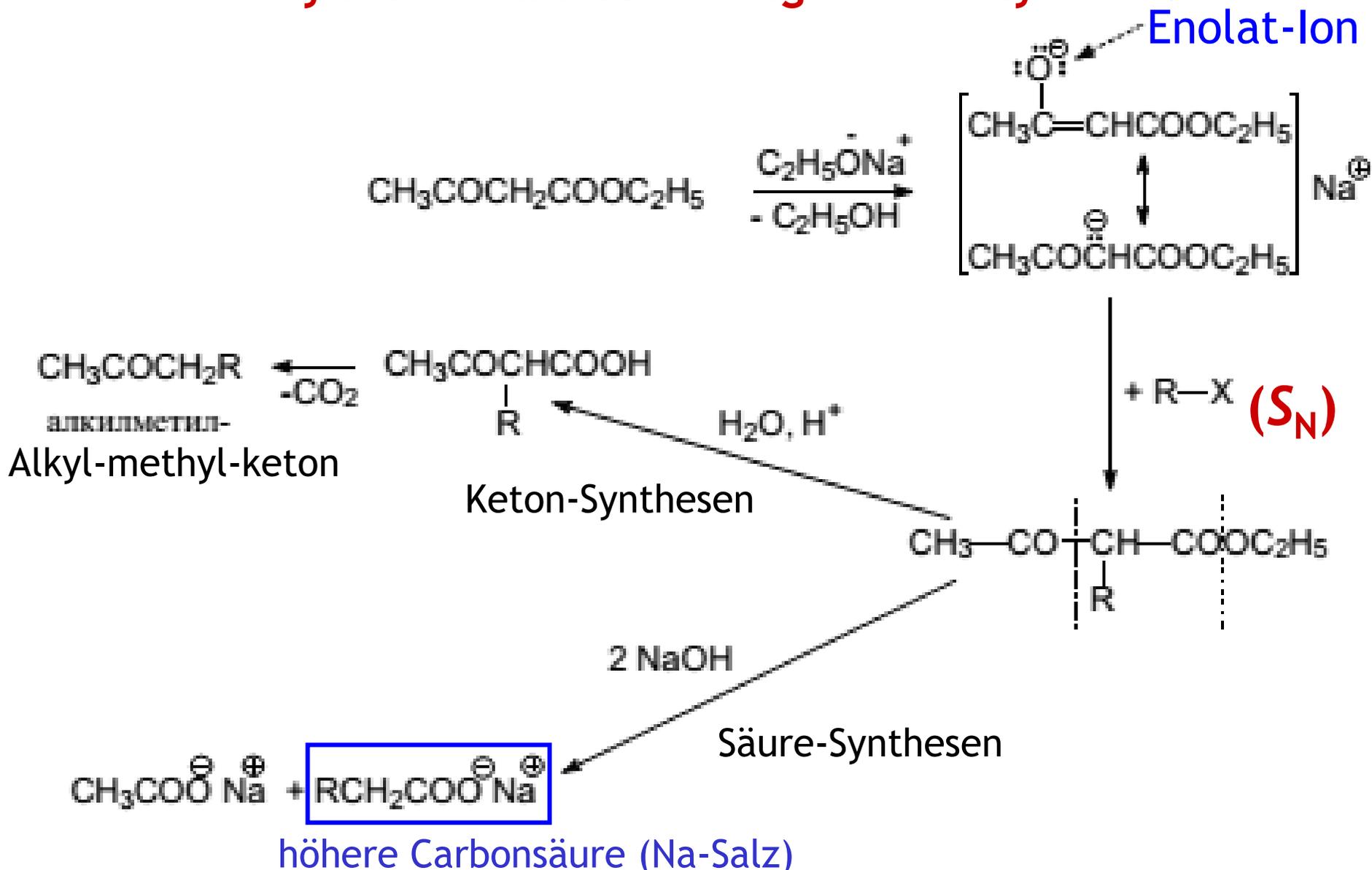
## Synthesen mit Malonsäure-diethylester:



# 10. Claisen-Esterkondensation: Darstellung von **Acetessigsäure- ethylester**



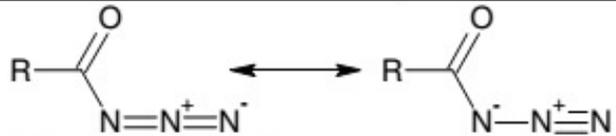
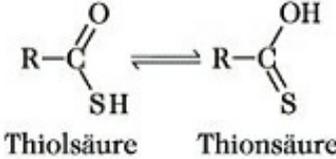
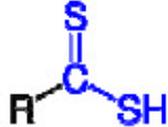
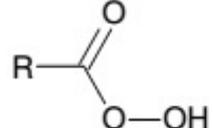
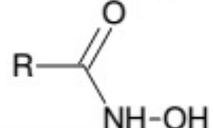
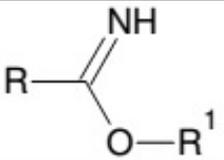
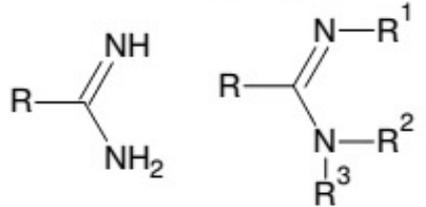
## Synthesen mit Acetessigsäure-ethylester:



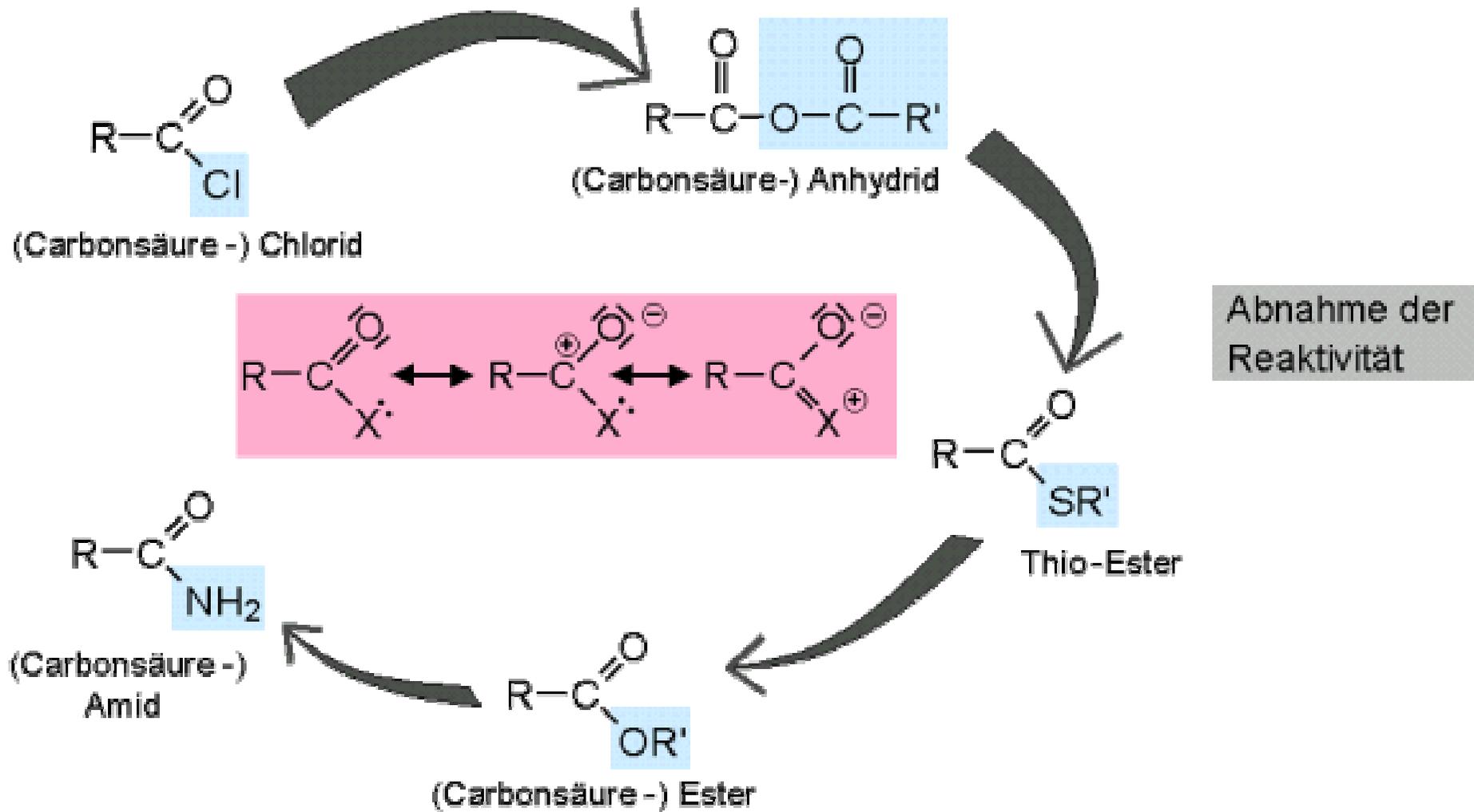
## CARBONSÄUREDERIVATE

Als Carbonsäurederivate bezeichnet man organische Verbindungen, deren funktionelle Gruppe sich formal von einer Carboxylgruppe -COOH ableitet. Dazu zählen:

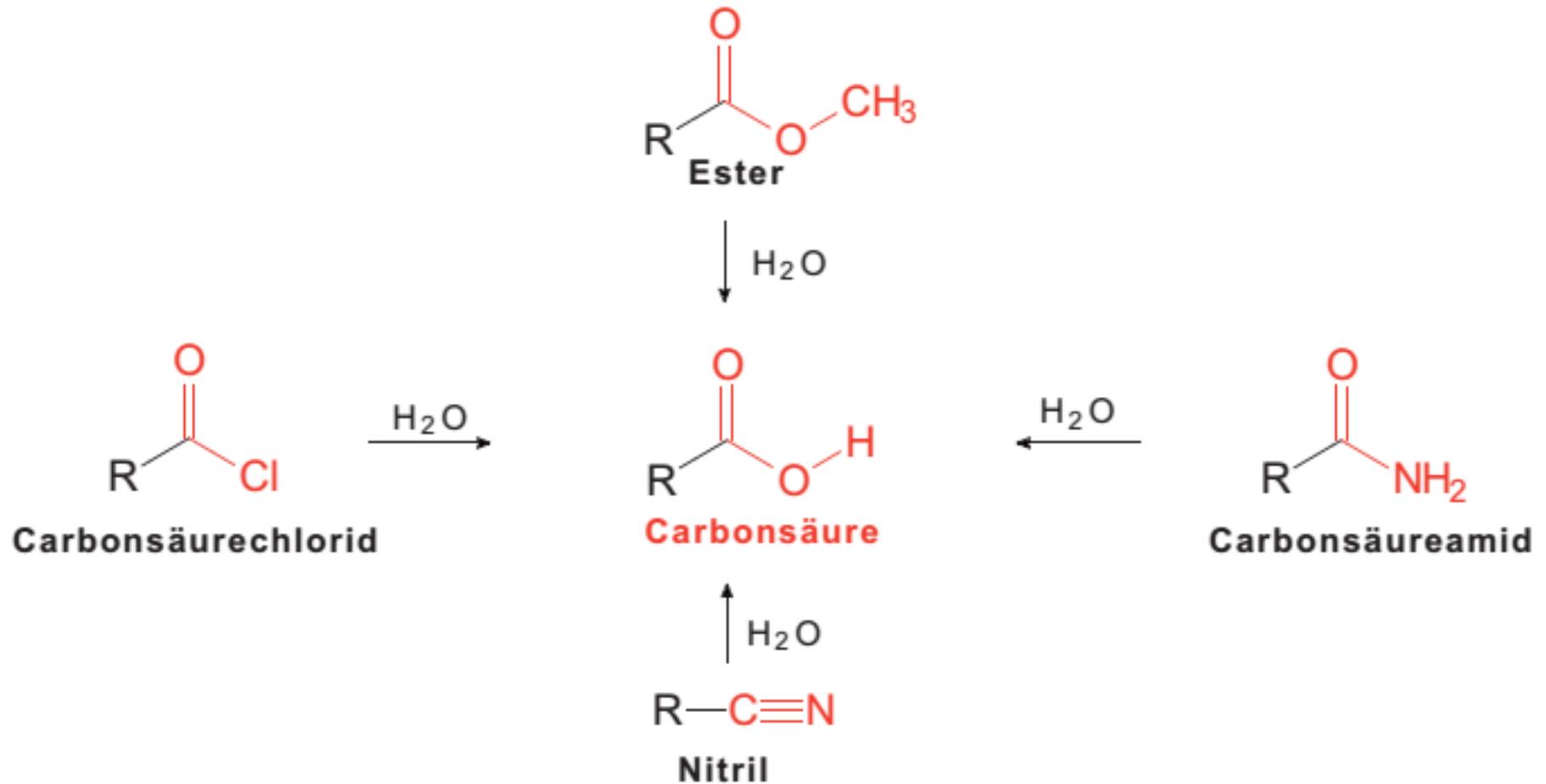
| Carbonsäurederivate<br>Beispiel   | Strukturformel |
|---|----------------|
| Salze von Carbonsäuren<br>$M^{\oplus}$ = Metallkation<br>Natrium-acetat $\text{CH}_3\text{COONa}$                         |                |
| Carbonsäureester<br>Essigsäure-ethylester<br>$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$   |                |
| Carbonsäureamide<br>Acetamid $\text{CH}_3\text{CONH}_2$<br>N,N-Dimethylacetamid<br>$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ |                |
| Carbonsäurehalogenide<br>Hal = F, Cl, Br (selten I)<br>Essigsäurebromid $\text{CH}_3\text{COBr}$                          |                |
| Carbonsäureanhydride<br>Essigsäureanhydrid<br>$\text{CH}_3\text{CO-O-COCH}_3$   |                |
| Carbonsäurehydrazide<br>Formhydrazid<br>$\text{H-CO-NH-NH}_2$   |                |

|  |   |
|--|---|
| Carbonsäureazide<br>Essigsäureazid<br>$\text{CH}_3\text{CON}_3$  |    |
| Thiocarbonsäuren<br>Thioessigsäure<br>$\text{CH}_3\text{CO-SH}$  | <br>Thioessigsäure      Thionsäure      Dithiosäure:  |
| Peroxycarbonsäuren<br>Peroxyessigsäure<br>$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$   |    |
| Hydroxamsäuren<br>Acethydroxamsäure<br>$\text{CH}_3\text{CO-NHOH}$   |    |
| Ketene<br>Keten $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  | $\text{R-CH}=\text{C}=\text{O}$   |
| Iminocarbonsäureester<br>Iminoessigsäure-ethylester-<br>hydrochlorid<br>$\text{CH}_3\text{C(=NH)-OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ |   |
| Amidine<br>Acetamidin $\text{CH}_3\text{C(=NH)NH}_2$   |    |
| Nitrile<br>Acetonitril<br>$\text{CH}_3\text{-CN}$  | $\text{R-C}\equiv\text{N}$  |

# 11. Reaktivität von Carbonsäurederivaten

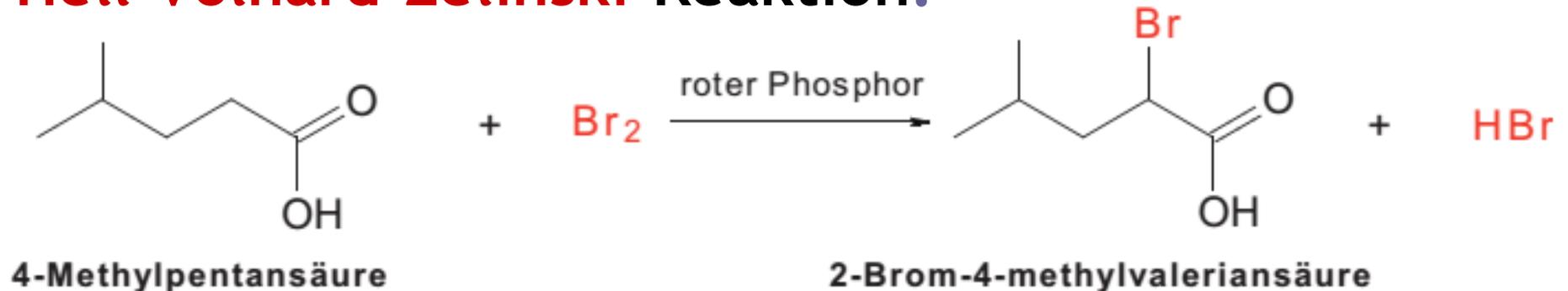


**Carbonsäurederivate** ergeben bei der sauren oder basischen Hydrolyse eine **Carbonsäure**:

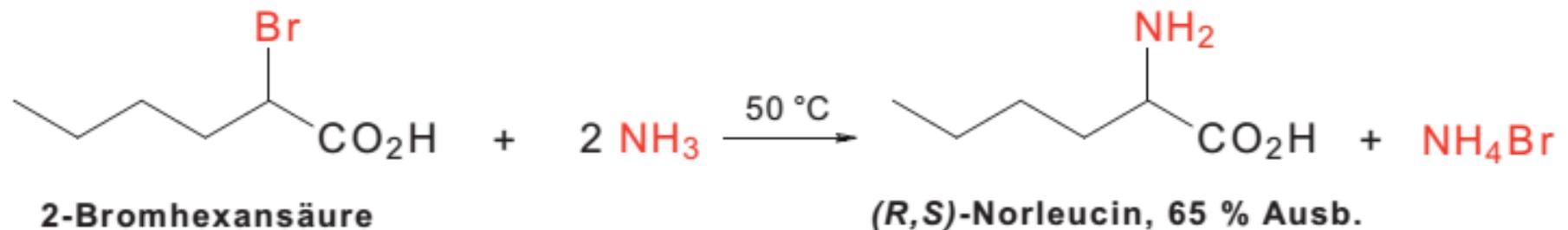


# Halogen-, Hydroxy- und Aminocarbonsäuren

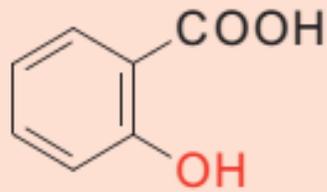
## Hell-Volhard-Zelinski-Reaktion:



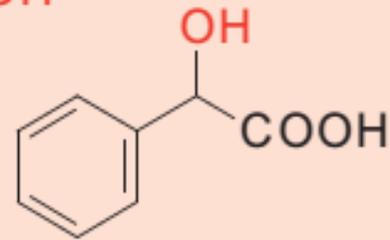
Beispiel zur Anwendung: Die Reaktion von 2-Bromhexansäure mit Ammoniak führt zu der  $\alpha$ -Aminocarbonsäure **Norleucin**:



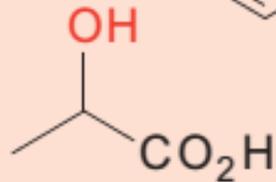
# wichtige Hydroxycarbonsäuren:



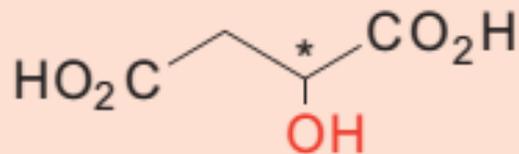
Salicylsäure  
(als Methylester in  
ätherischen Ölen)



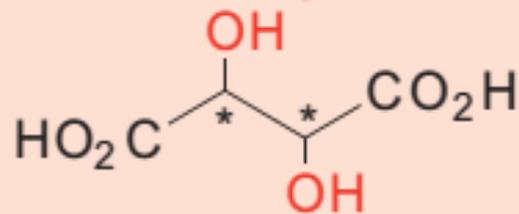
Mandelsäure  
(als Nitril in Mandeln)



Milchsäure (im Sauer-  
kraut, in sauren Gurken)



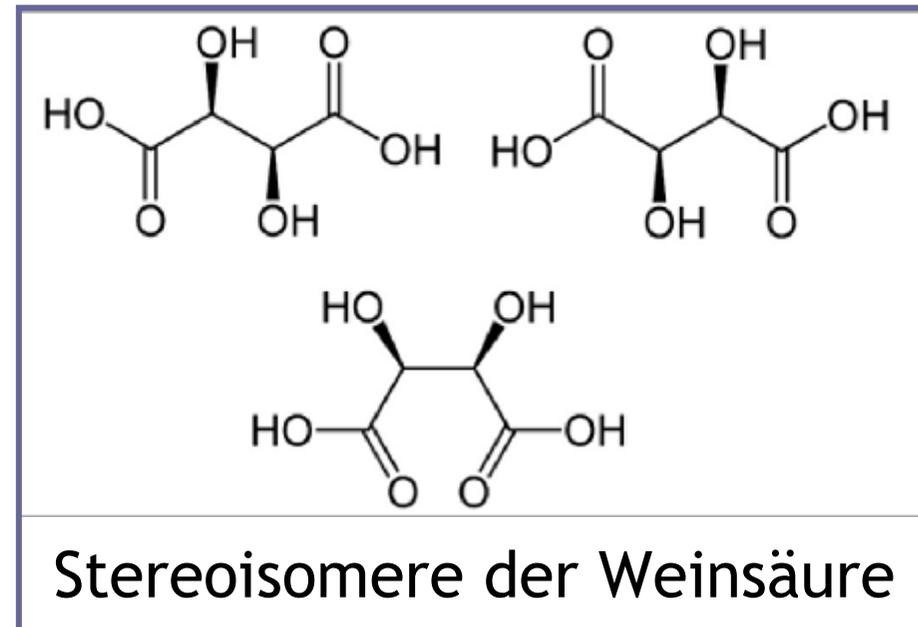
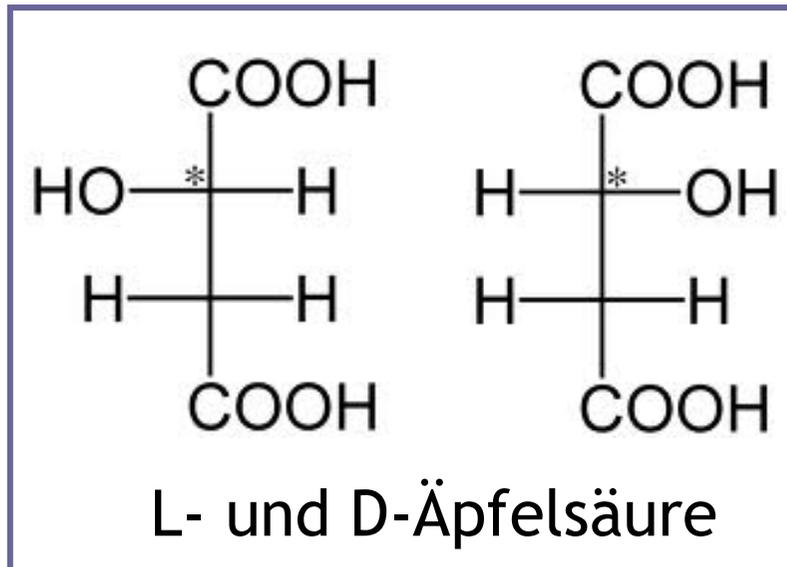
Äpfelsäure  
(in unreifen Äpfeln)



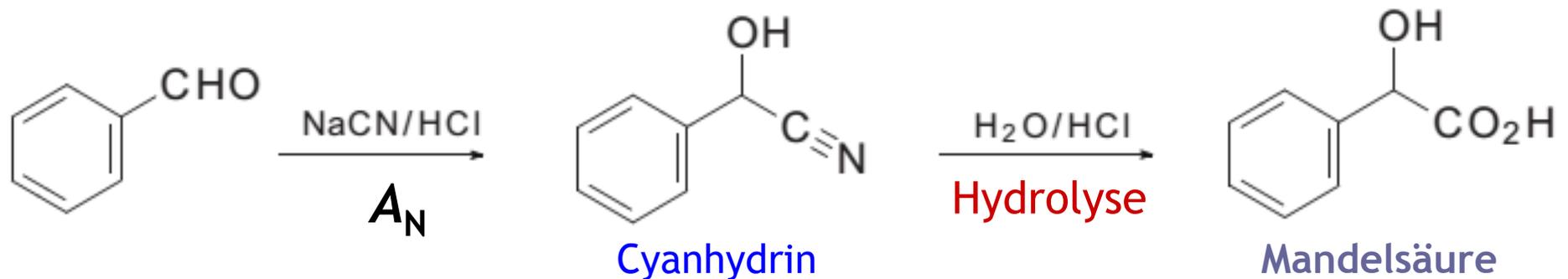
Weinsäure  
(in vielen Früchten)

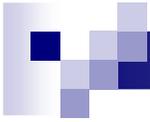


Zitronensäure  
(im Zitronensaft)



## Beispiel: Synthese von Mandelsäure:





E N D E