

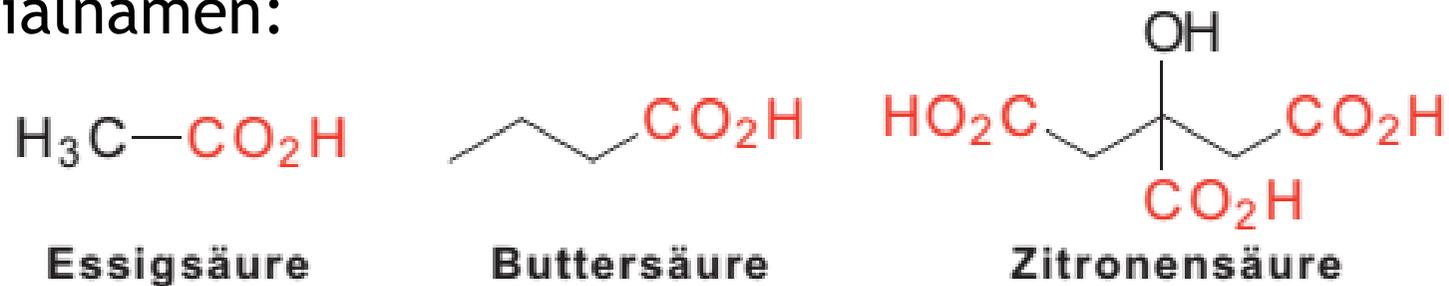
Carbonsäuren und ihre Derivate

(einschl. Malonsäureester und
Acetessigsäureester)

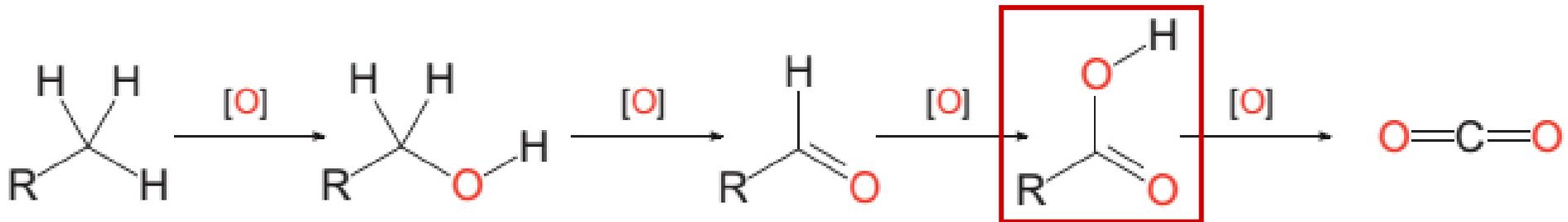
Übersicht und Nomenklatur

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

Trivialnamen:



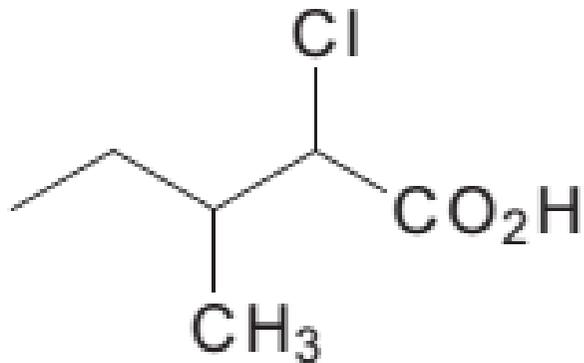
Eine hohe Oxidationsstufe, die nur noch von der des Kohlendioxids übertroffen wird



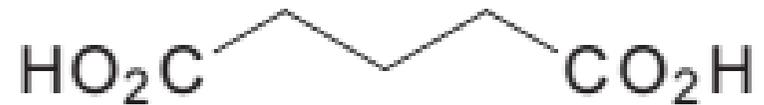
Gesättigte Carbonsäuren

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

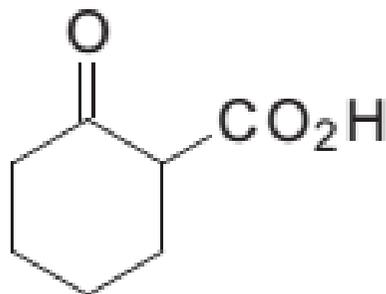
Nomenklatur: weitere Beispiele



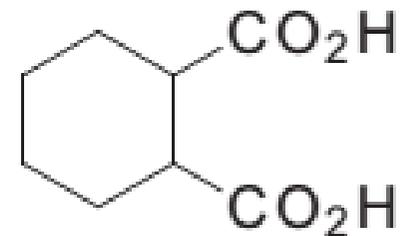
2-Chlor-3-methylpentansäure



Pentandisäure

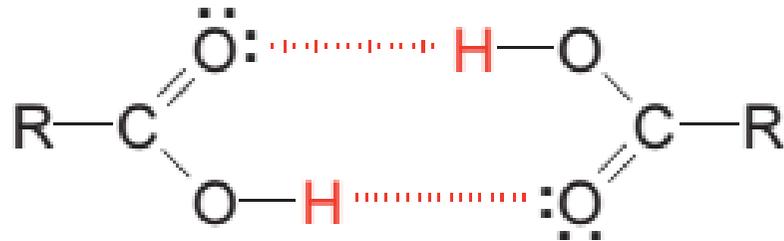


2-Oxocyclohexancarbonsäure

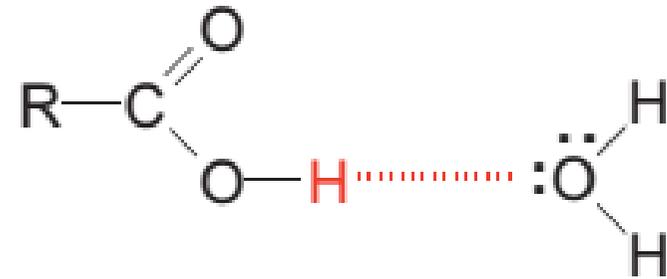


1,2-Cyclohexandicarbonsäure

Wasserstoffbrücken. Carbonsäuremoleküle assoziieren zu Dimeren:



**H-Brücken zwischen
2 Carbonsäuremolekülen**

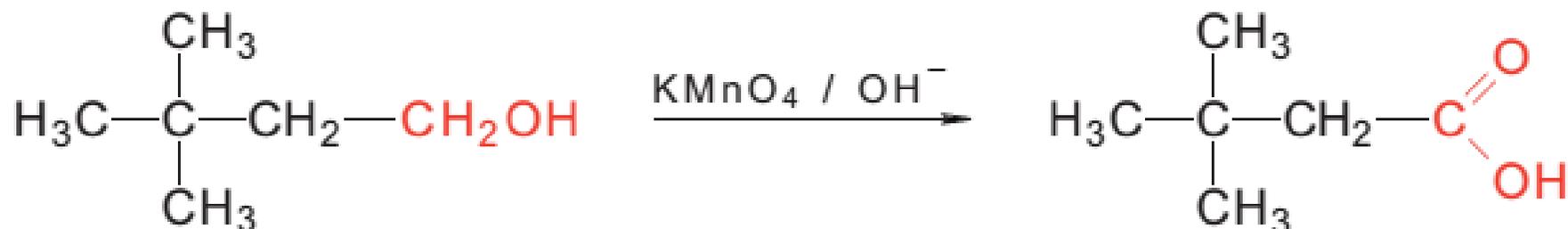


**H-Brücke zwischen
Carbonsäure und Wasser**

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

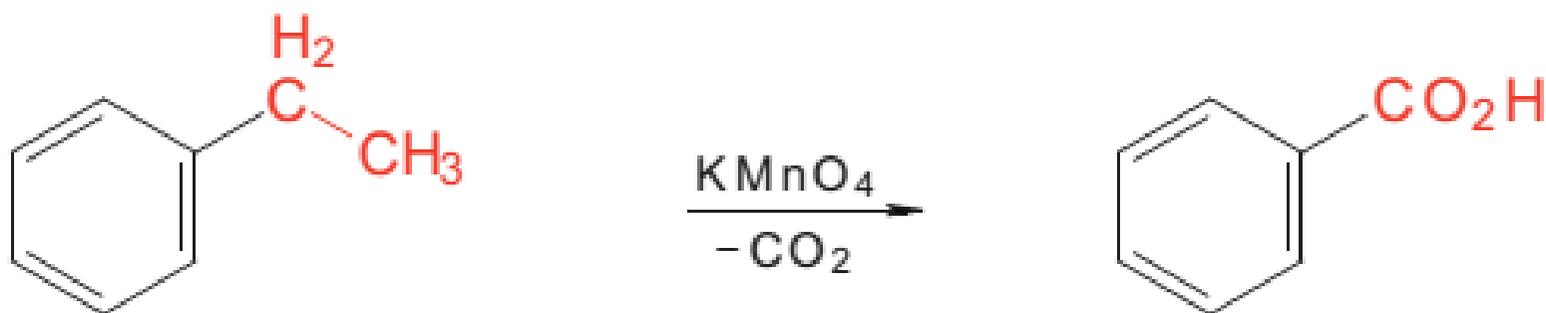
1. Aus primären **Alkoholen** durch Oxidation:



3,3-Dimethyl-1-butanol

3,3-Dimethylbutansäure

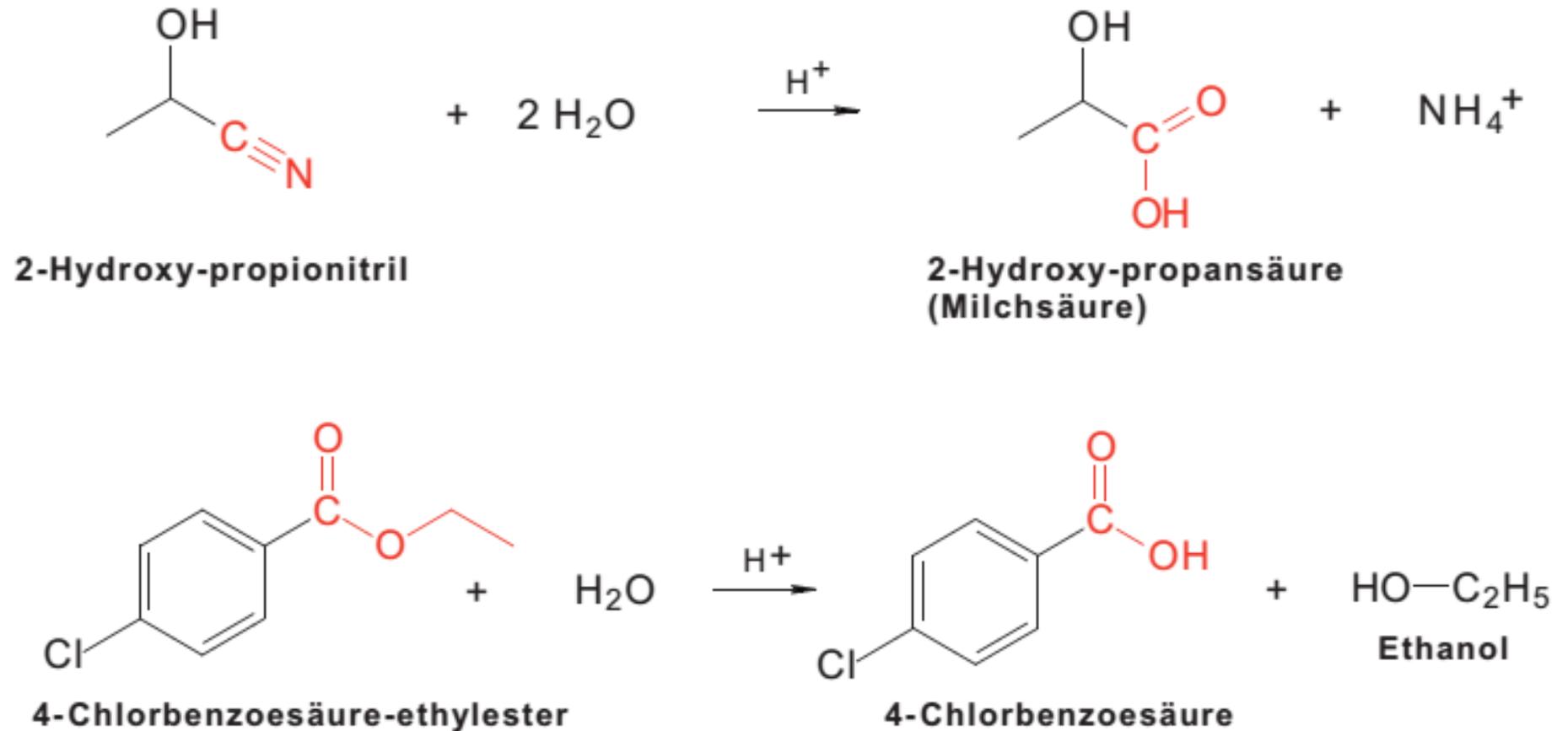
Auch aus **Alkyлароматен** durch Oxidation:



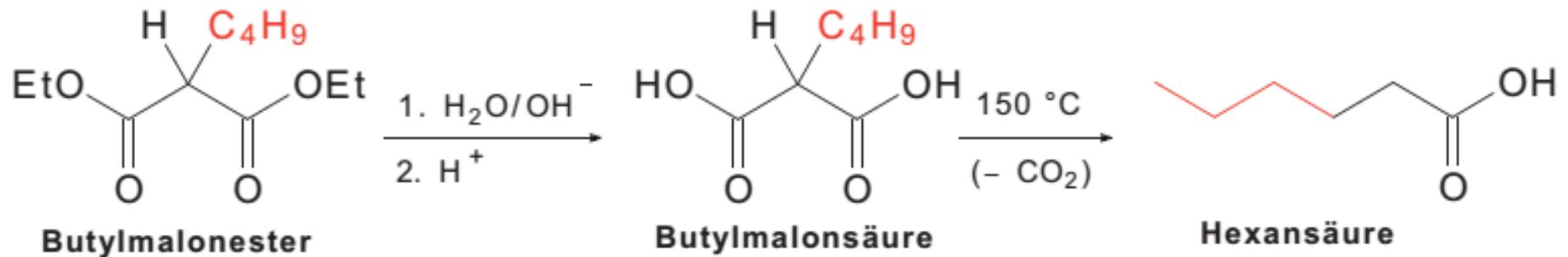
Ethylbenzol

Benzoessäure

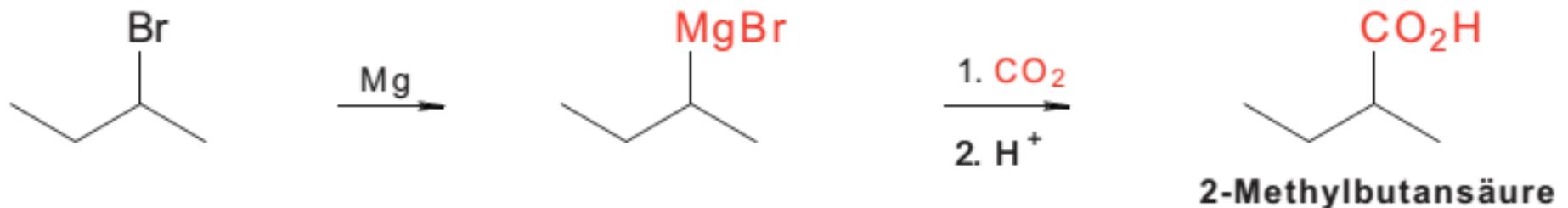
2. Aus **Nitrilen** oder **Estern** durch Hydrolyse:



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

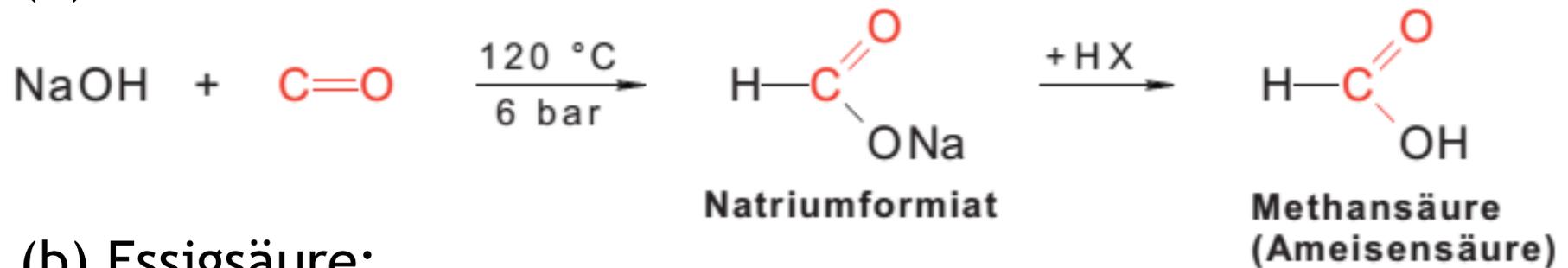


4. Aus **Kohlendioxid** und metallorganischen Verbindungen:



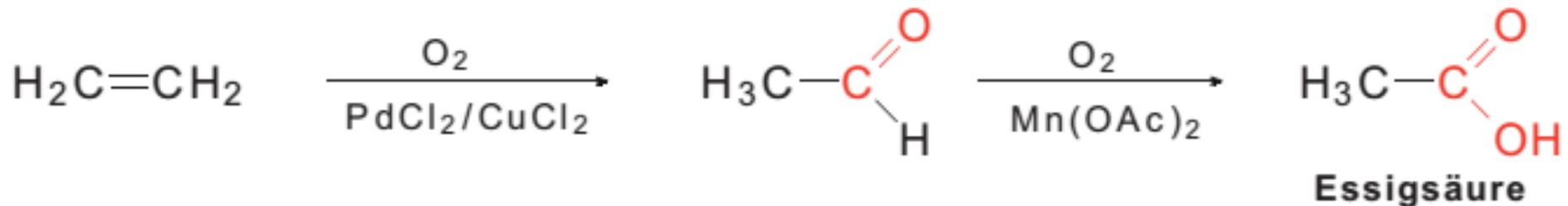
5. Synthesen von Carbonsäuren **in technischem Maßstab**:

(a) Ameisensäure:

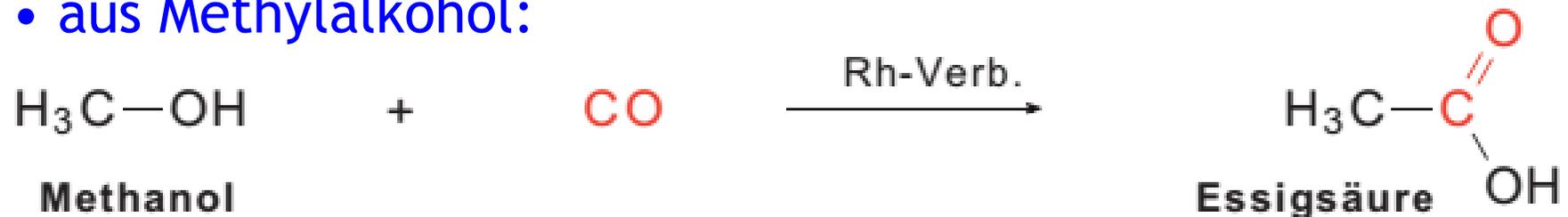


(b) Essigsäure:

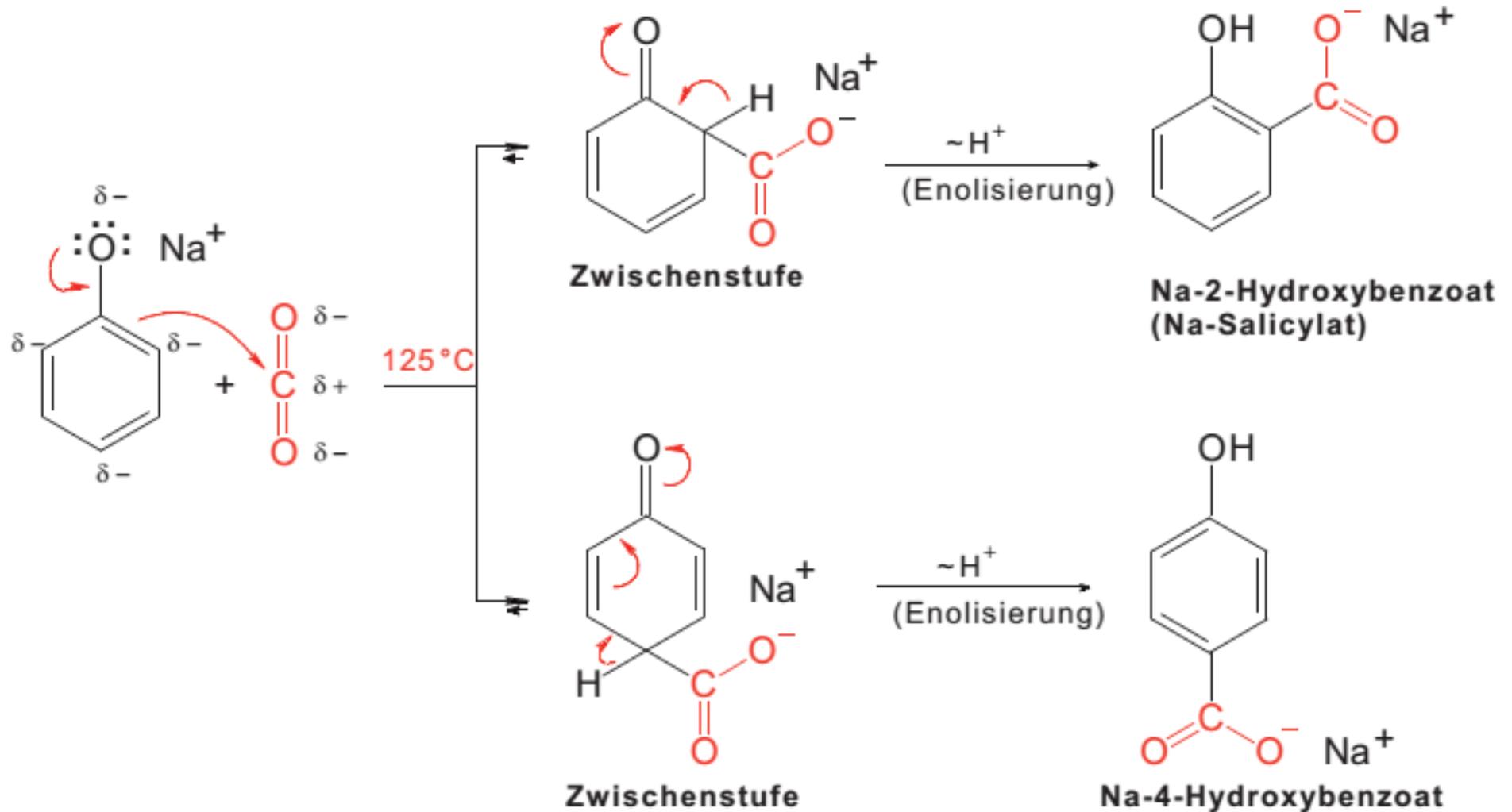
- aus Ethylen:



- aus Methylalkohol:

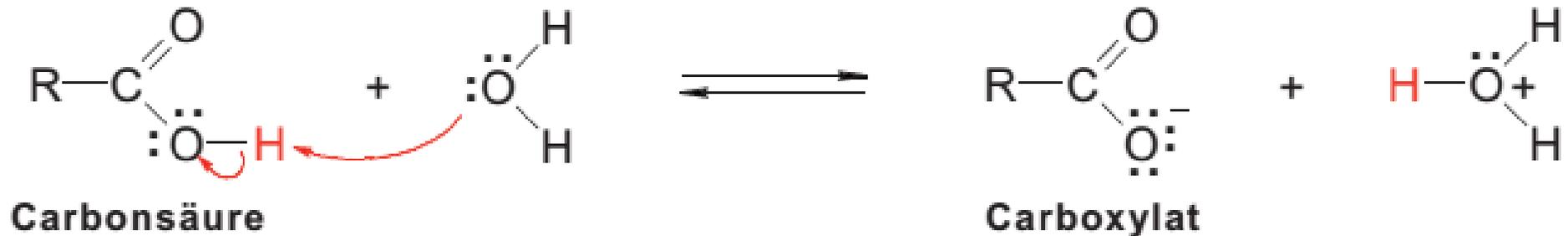


(c) Salicylsäure durch Carboxylierung von Natriumphenolat mit CO_2 (**Kolbe-Schmitt-Reaktion**)



Reaktionen von Carbonsäuren

1. Acidität:

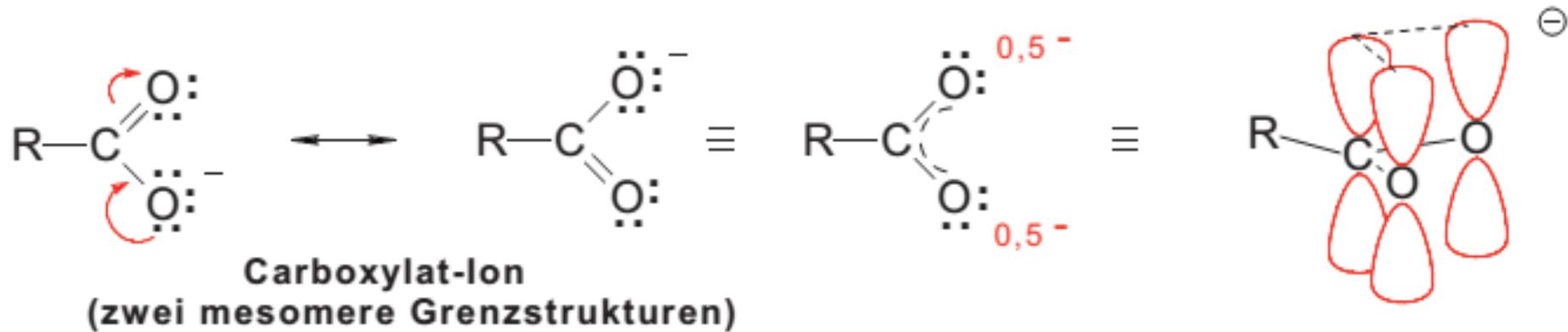


$$K_a = \frac{[\text{R}-\text{CO}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R}-\text{COOH}]}$$

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

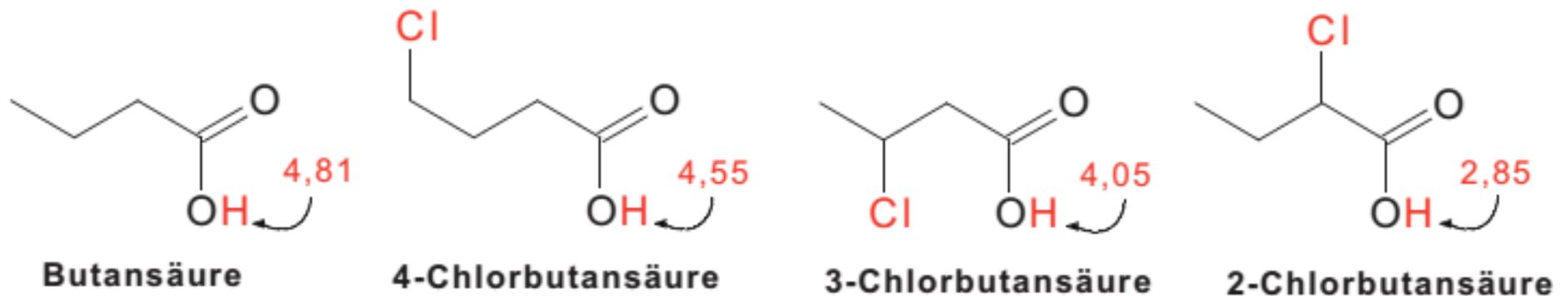
Die Dissoziationskonstante K_a für **Essigsäure** beträgt $1,75 \cdot 10^{-5}$, was einem $\text{p}K_a$ -Wert von **4,75** entspricht.

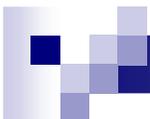
Die Ladung des **Carboxylat-Ions** ist gleichmäßig auf die beiden Sauerstoffatome verteilt:



Einfluss von Substituenten: –I-Effekt

Zunahme der Acidität

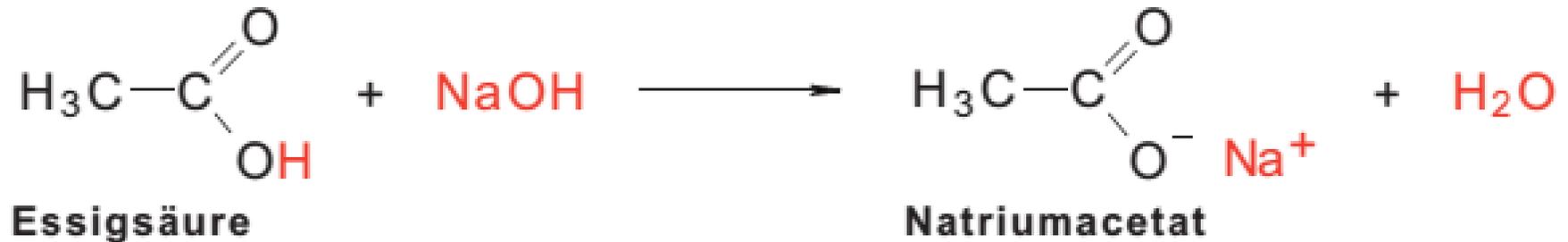




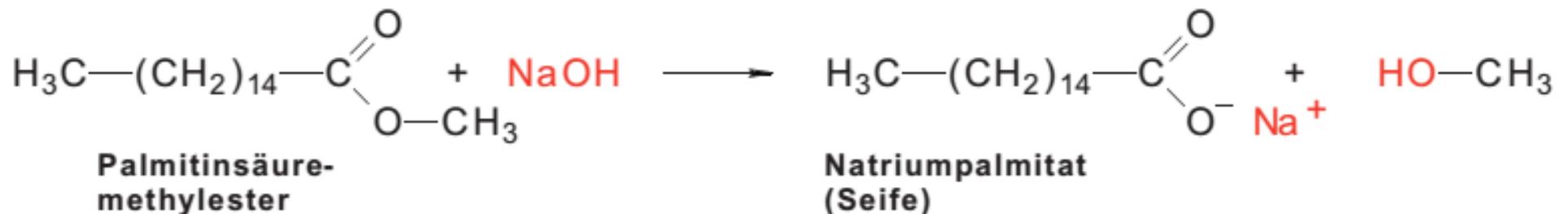
Konstitution	Name	Sdp. in °C	$pK_a^{25^\circ C}$ (in Wasser)
$(H_3C-COOH)$	(Essigsäure)	(118)	4,76
$ClH_2C-COOH$	Chloressigsäure	189	2,86
$Cl_2CH-COOH$	Dichloressigsäure	194	1,48
$Cl_3C-COOH$	Trichloressigsäure	196	0,70
$F_3C-COOH$	Trifluoressigsäure	72	0,22

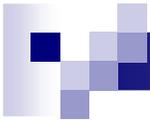
Die Trifluoressigsäure mit einem pK_a von 0,2 besitzt die Acidität einer Mineralsäure. Zum Vergleich hat Phosphorsäure $pK_a = 2,16$ und HF-Säure $pK_a = 3.14$.

2. Salze von Carbonsäuren: Carboxylate

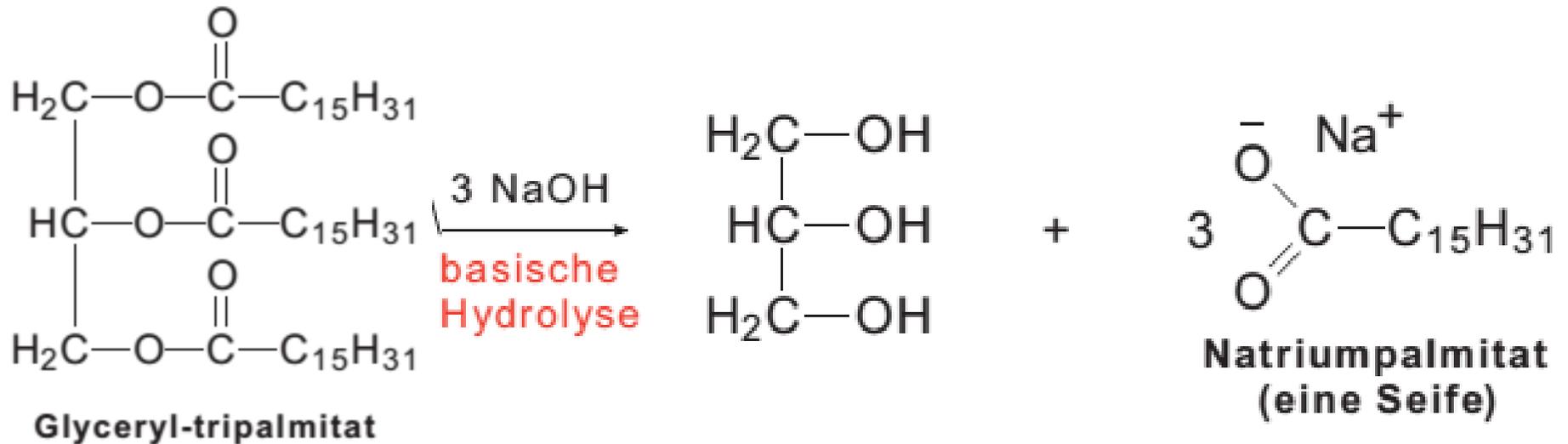


Die Alkalisalze höherer Fettsäuren (ab etwa C₁₀) werden **Seifen** genannt:

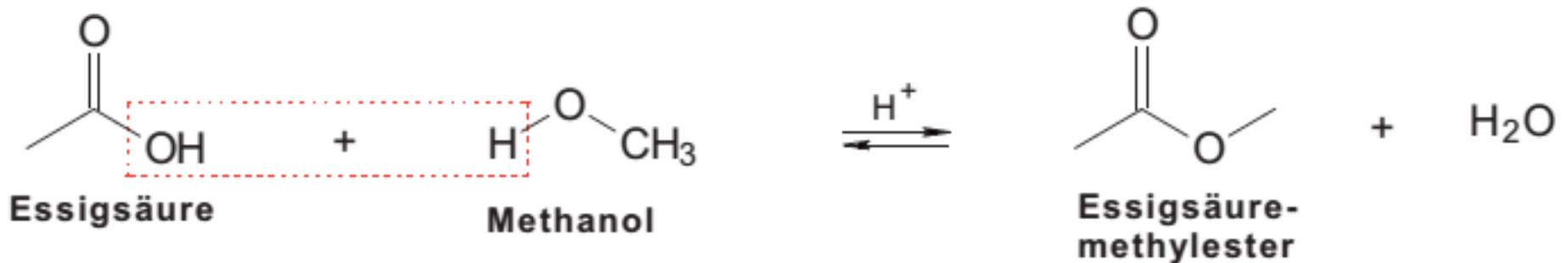




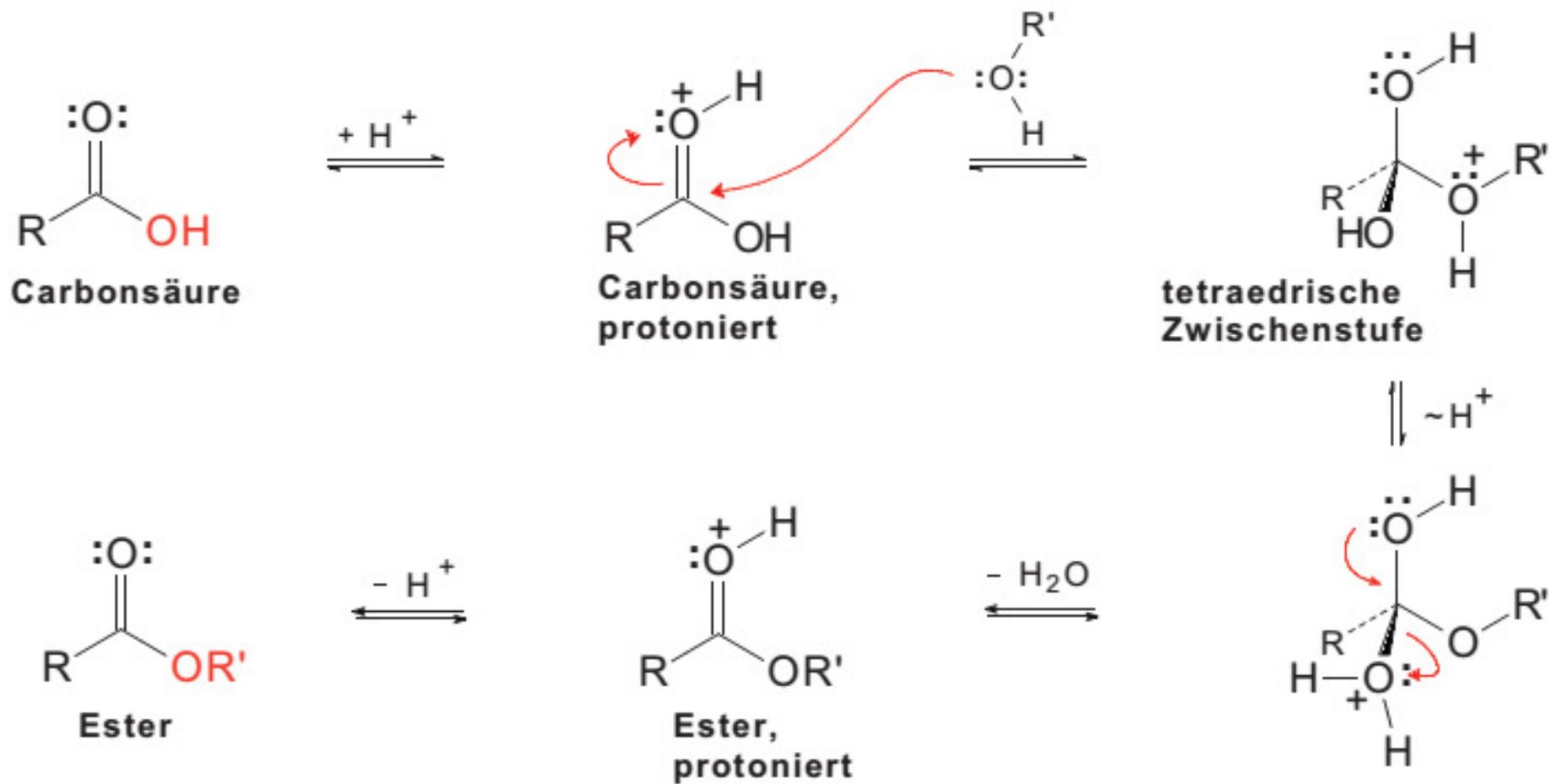
Verseifung von Fetten. **Seifen** gehören zur Gruppe der **Tenside**:



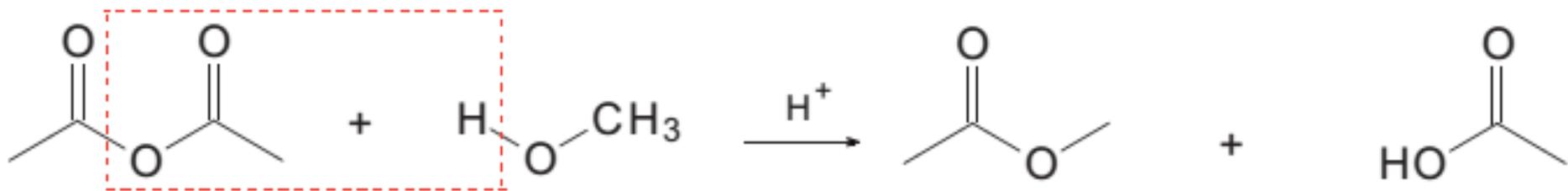
3. Veresterung von Carbonsäuren mit Alkohol:



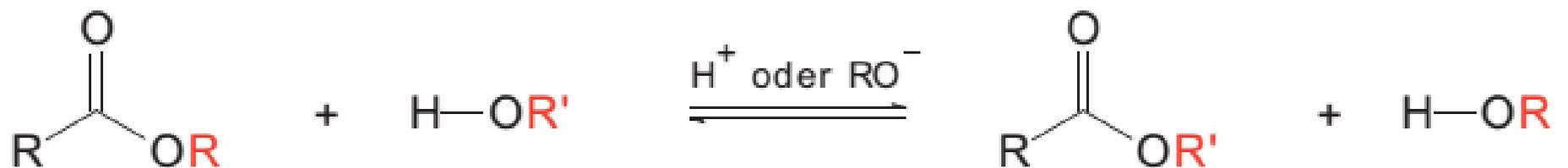
Mechanismus der Veresterung in Gegenwart einer Säure:



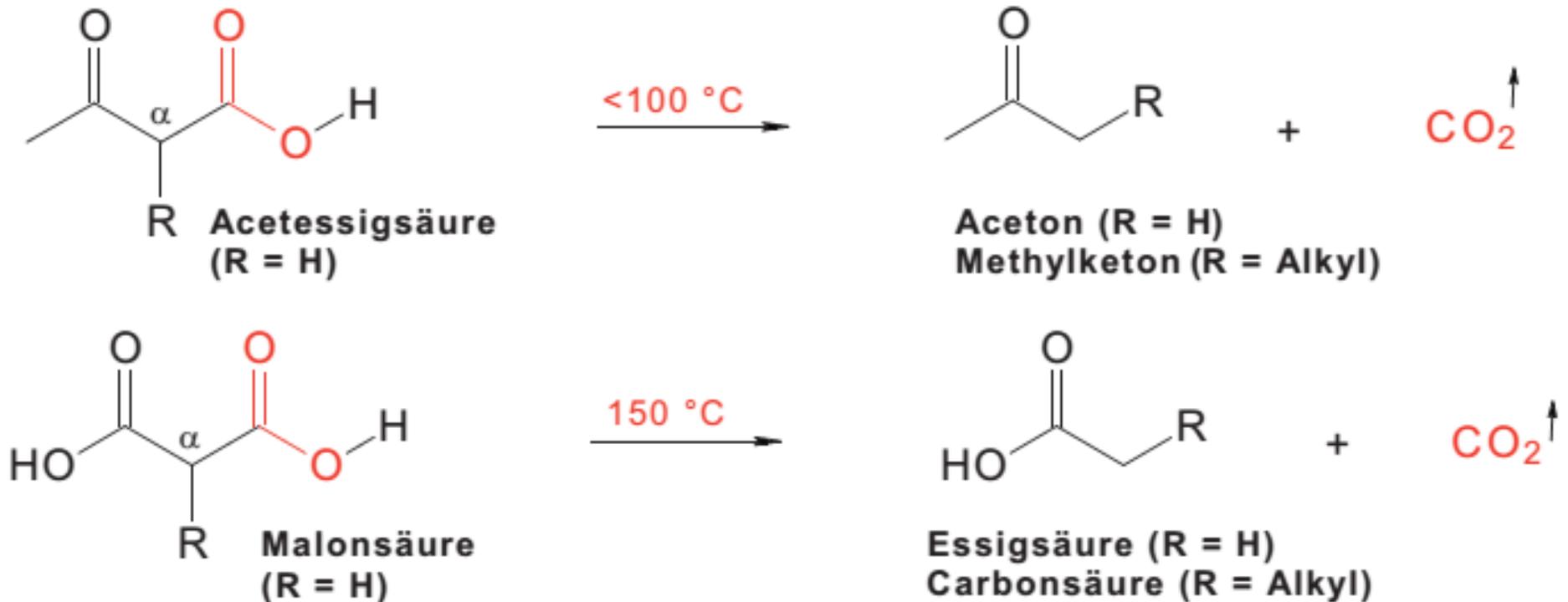
Ester aus **Carbonsäurechloriden** oder **-anhydriden** und Alkoholen:



Umesterung:

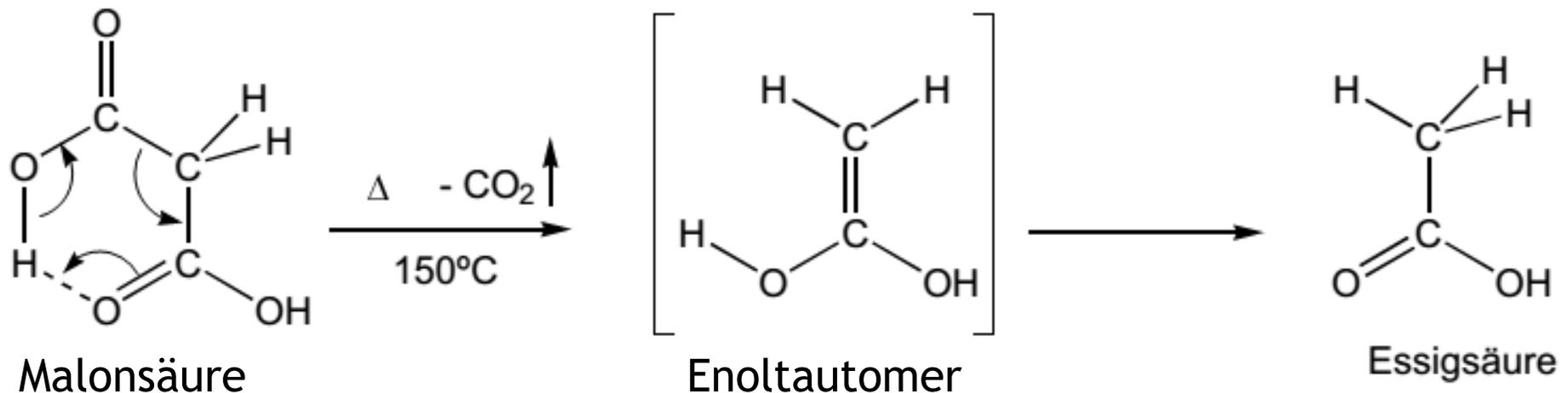
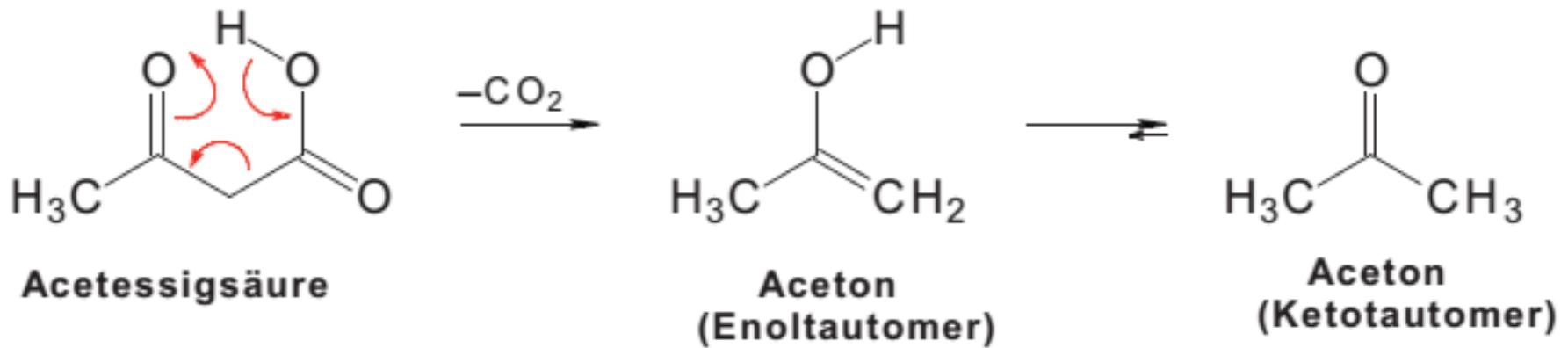


6. Decarboxylierung:

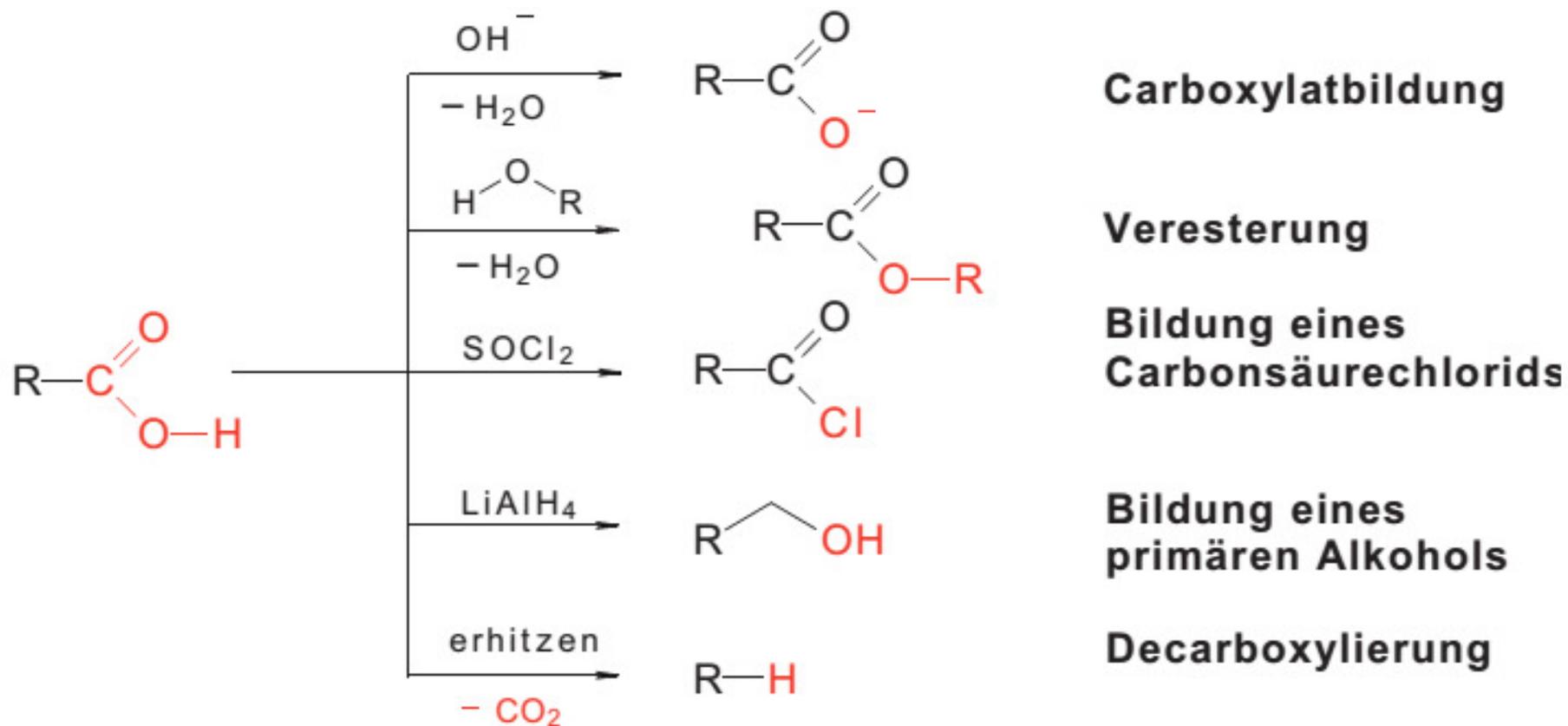


Ähnliches Verhalten zeigen Cyanessigsäure (NC-CH₂-COOH), Nitroessigsäure (O₂N-CH₂-COOH) u.a.

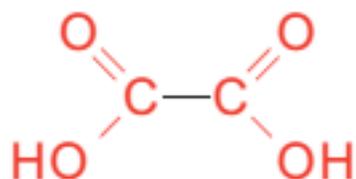
Diese Säuren decarboxylieren unter Einbeziehung des Protons nach einem **cyclischen Mechanismus**:



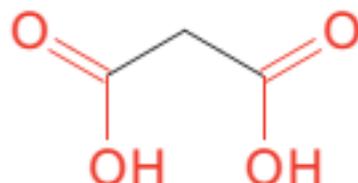
7. Zusammenfassung



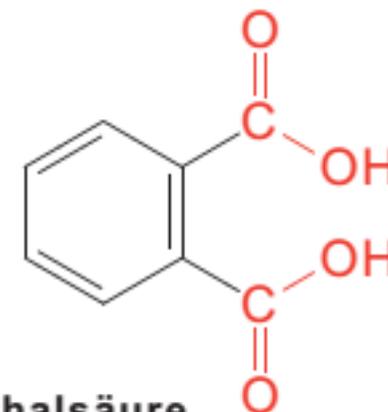
8. Dicarbonsäuren



**Ethandisäure
(Oxalsäure)**



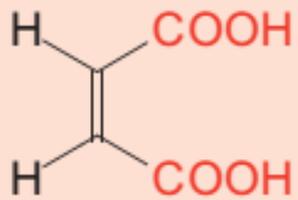
**Propandisäure
(Malonsäure)**



Phthalsäure

Konstitution	Trivialname (IUPAC-Name)	Schmp. in °C	pK _a ^{25°C} (1.Stufe)	pK _a ^{25°C} (2.Stufe)
HOOC—COOH	Oxalsäure (Ethandisäure)	189	1,27	4,2
HOOC—CH ₂ —COOH	Malonsäure (Propandisäure)	136	2,85	5,7
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —COOH	Bernsteinsäure (Butandisäure)	185	4,18	5,6
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	Glutarsäure (Pentandisäure)	98	4,34	5,4

Ungesättigte Dicarbonsäuren:

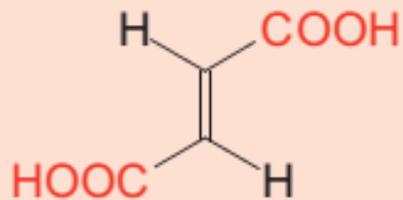


Maleinsäure
((Z)-Butendisäure)

130

1,92

6,1

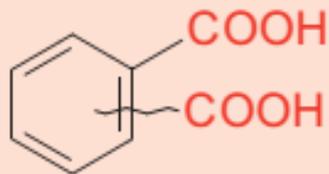


Fumarsäure
((E)-Butendisäure)

302

3,02

4,4



ortho: Phthalsäure

231

2,95

5,4

meta: Isophthalsäure

348

3,62

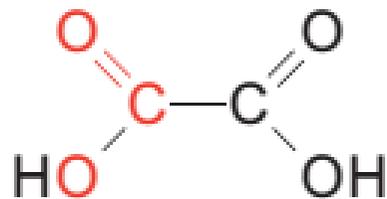
4,6

para: Terephthalsäure

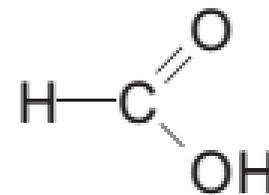
300

3,54

4,8



**Ethandisäure
(Oxalsäure)**

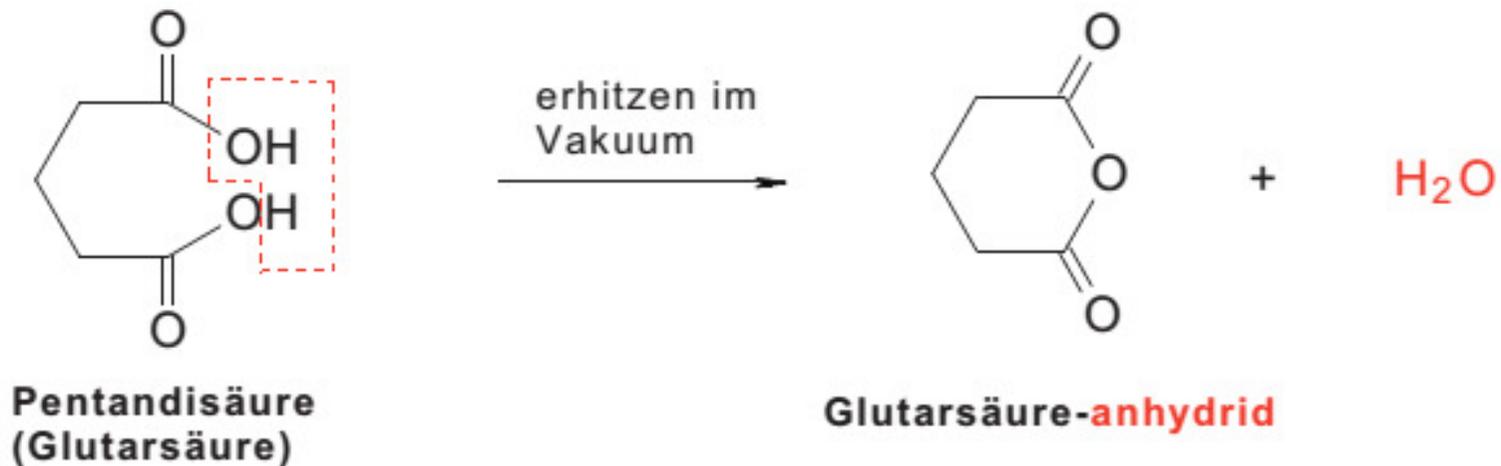
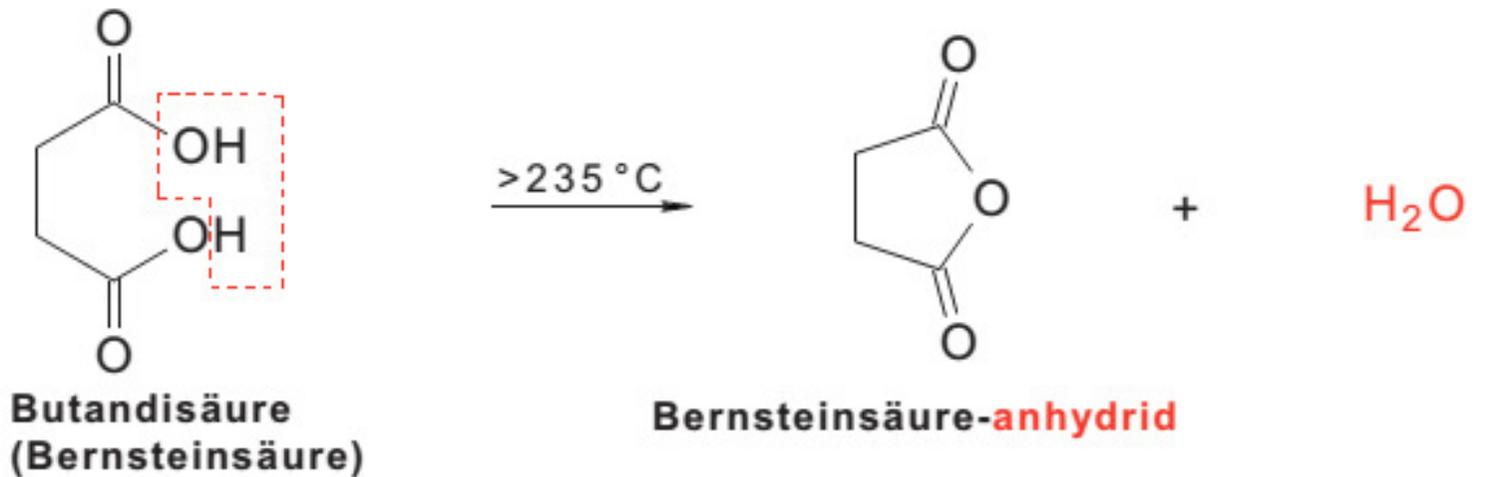


Ameisensäure

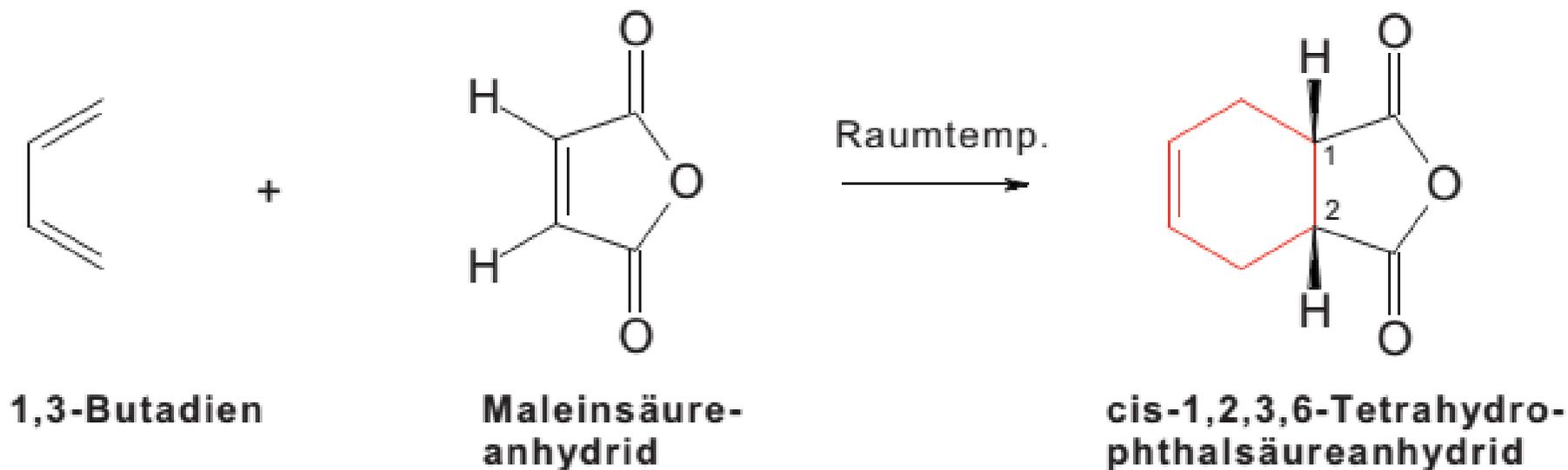
+



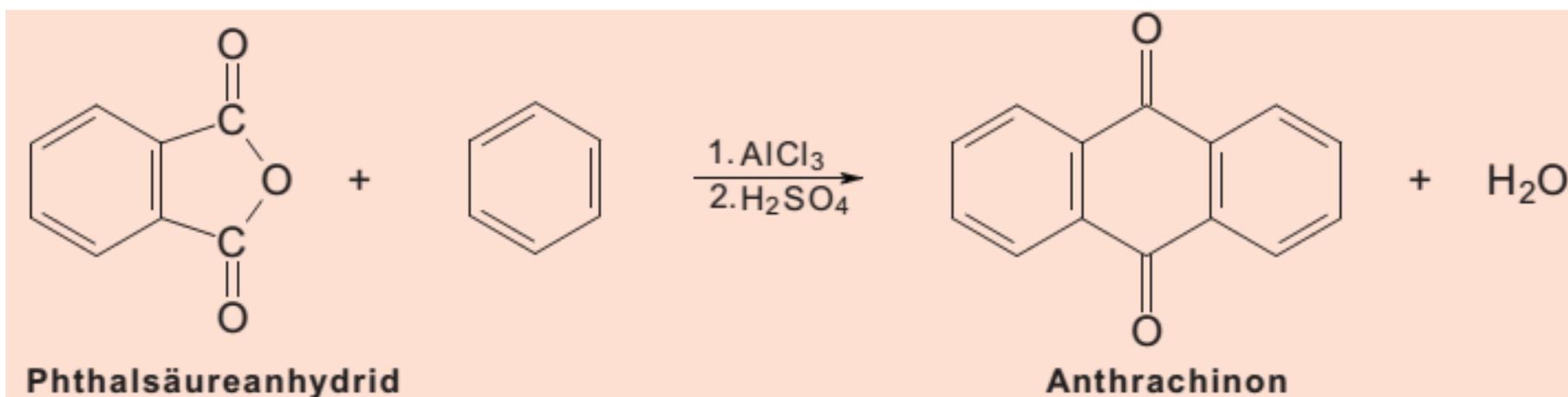
Bernsteinsäure, Glutarsäure und Phthalsäure verlieren beim Erhitzen Wasser, wobei **cyclische Anhydride** entstehen.



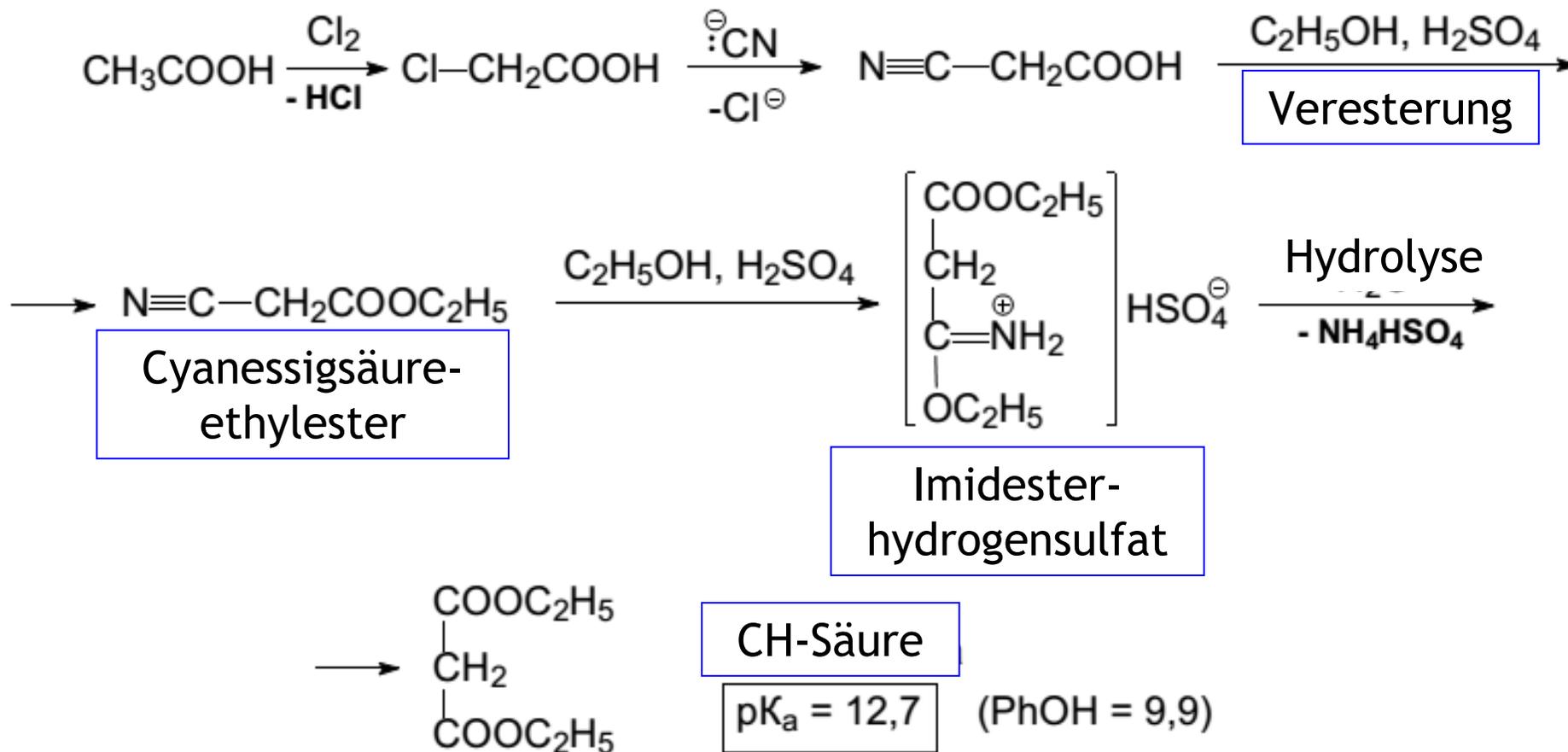
Maleinsäureanhydrid ist ein **Dienophil** in der **Diels-Alder-Reaktion**:



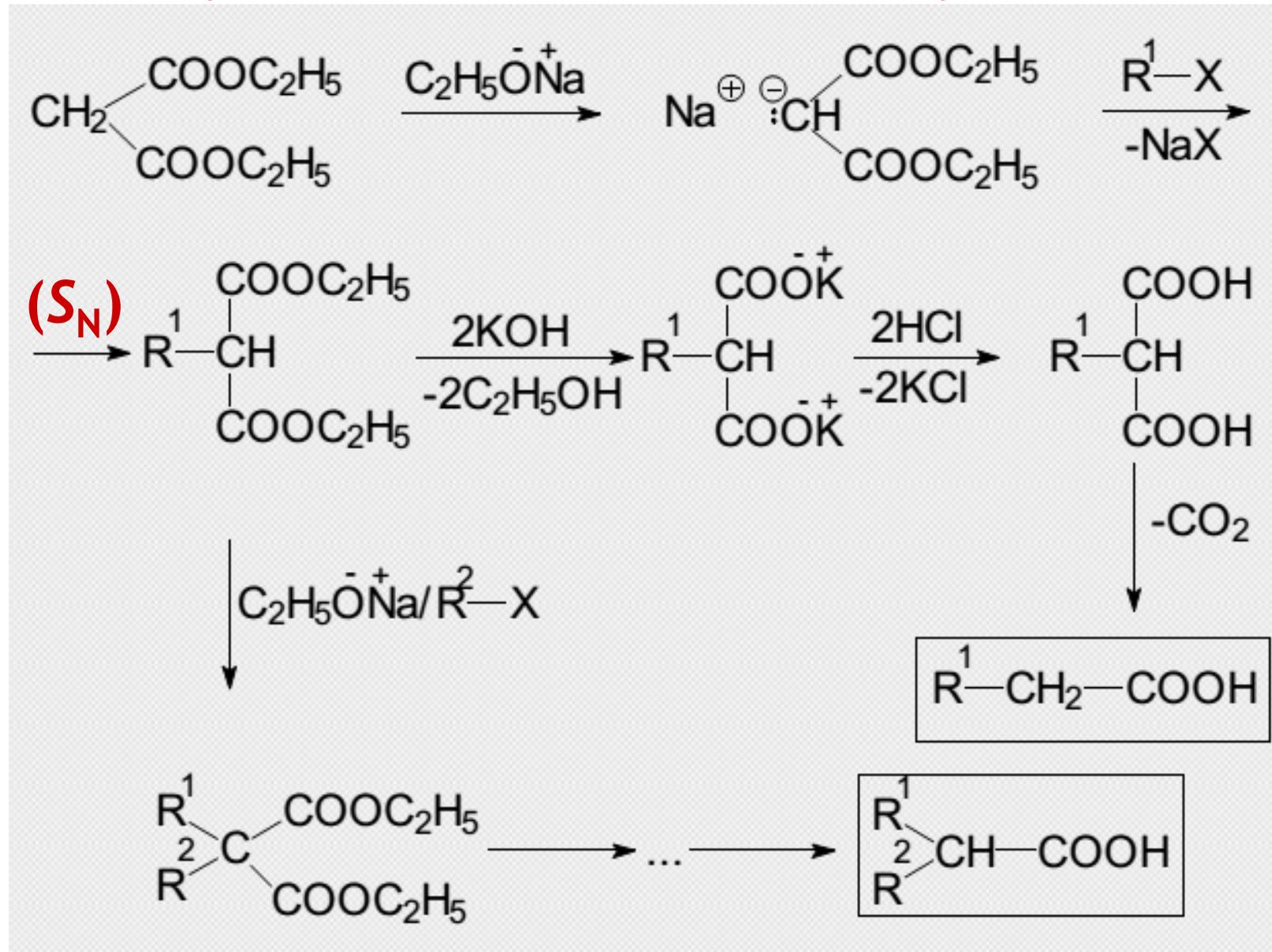
Phthalsäureanhydrid in der **Firedel-Crafts-Synthese**:



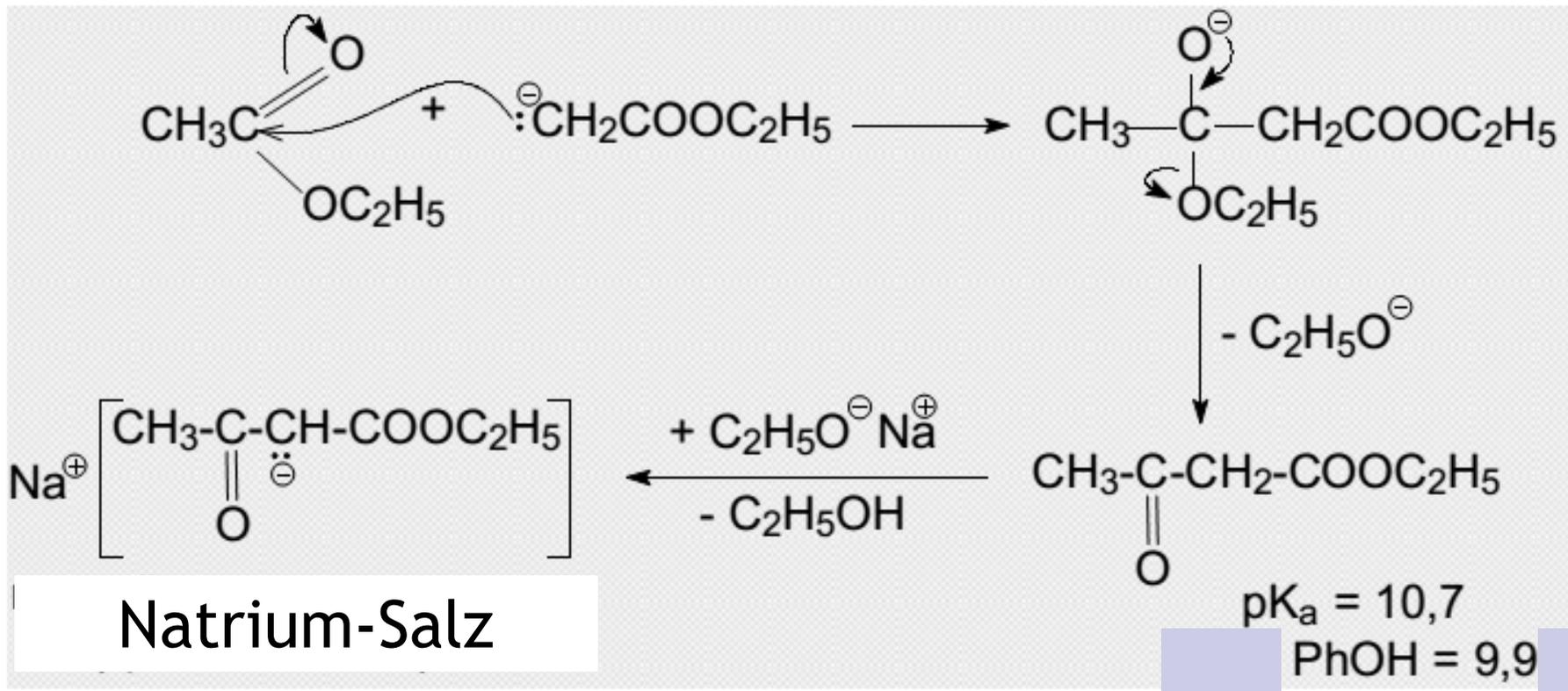
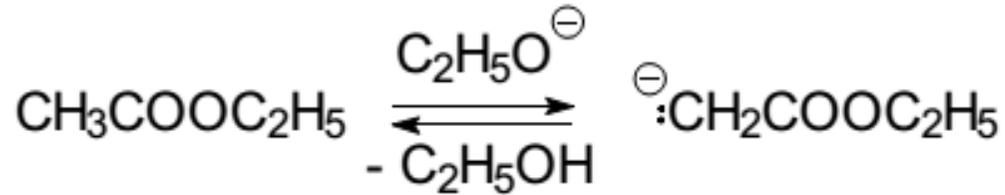
9. Darstellung von Malonsäure-ethylester



Synthesen mit Malonsäure-diethylester:

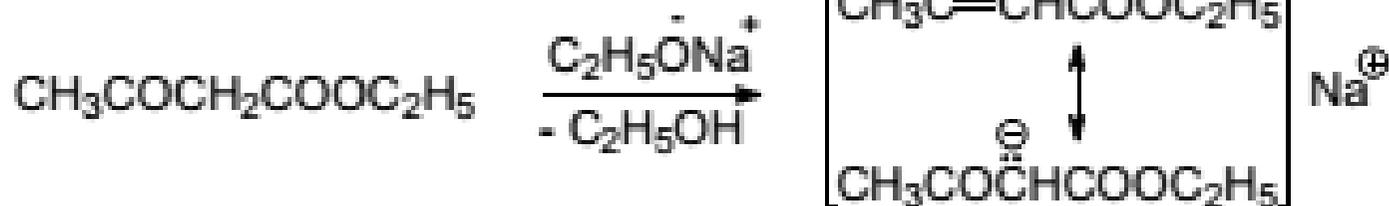


10. Claisen-Esterkondensation: Darstellung von **Acetessigsäure- ethylester**



Synthesen mit Acetessigsäure-ethylester:

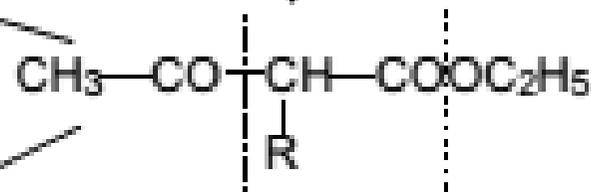
Enolat-Ion



$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{R} \xleftarrow{-\text{CO}_2} \text{CH}_3\text{COCH}(\text{R})\text{COOH}$
 алкилметил-
 Alkyl-methyl-keton

Keton-Synthesen

+ R-X (S_N)



2 NaOH

Säure-Synthesen



höhere Carbonsäure (Na-Salz)

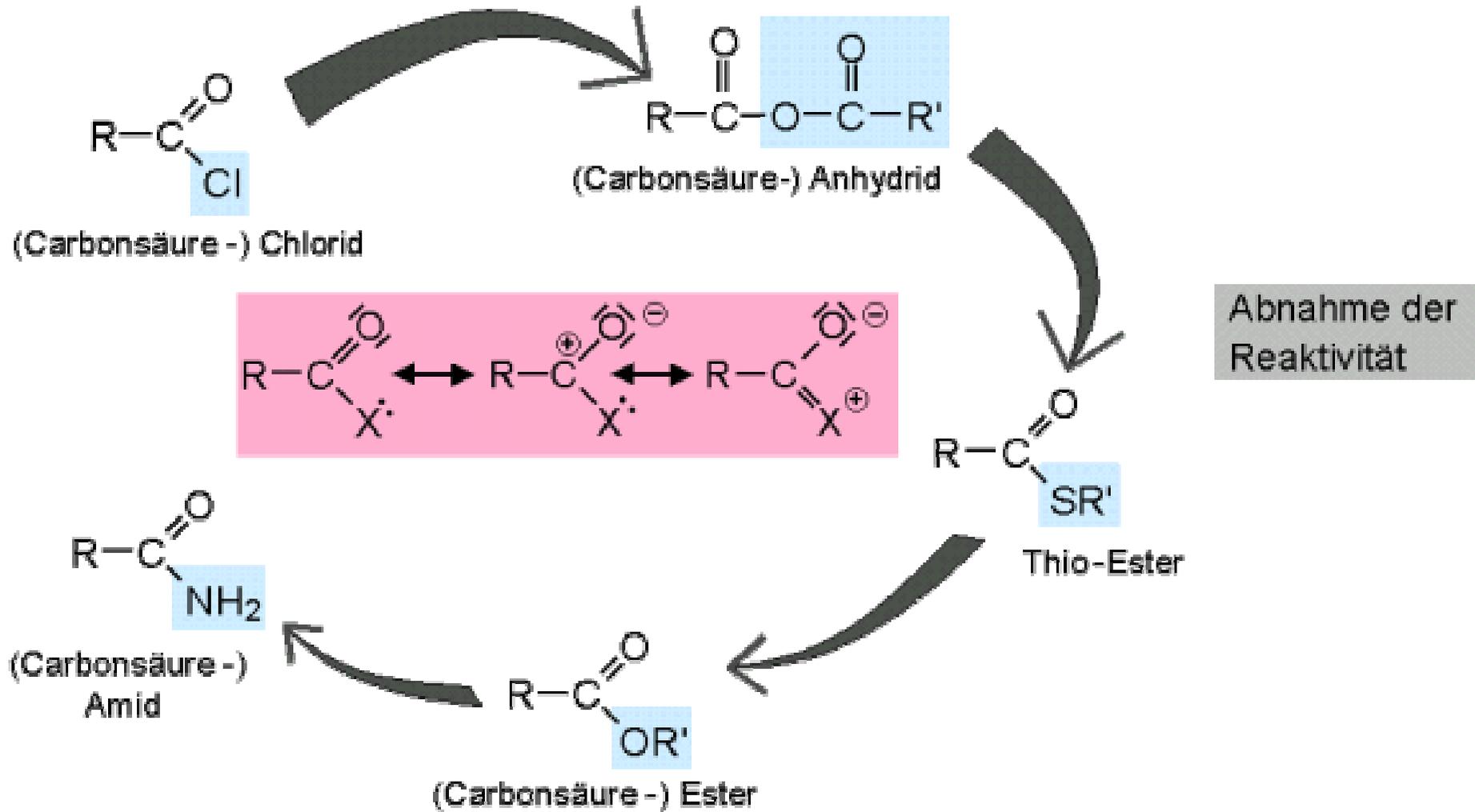
CARBONSÄUREDERIVATE

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

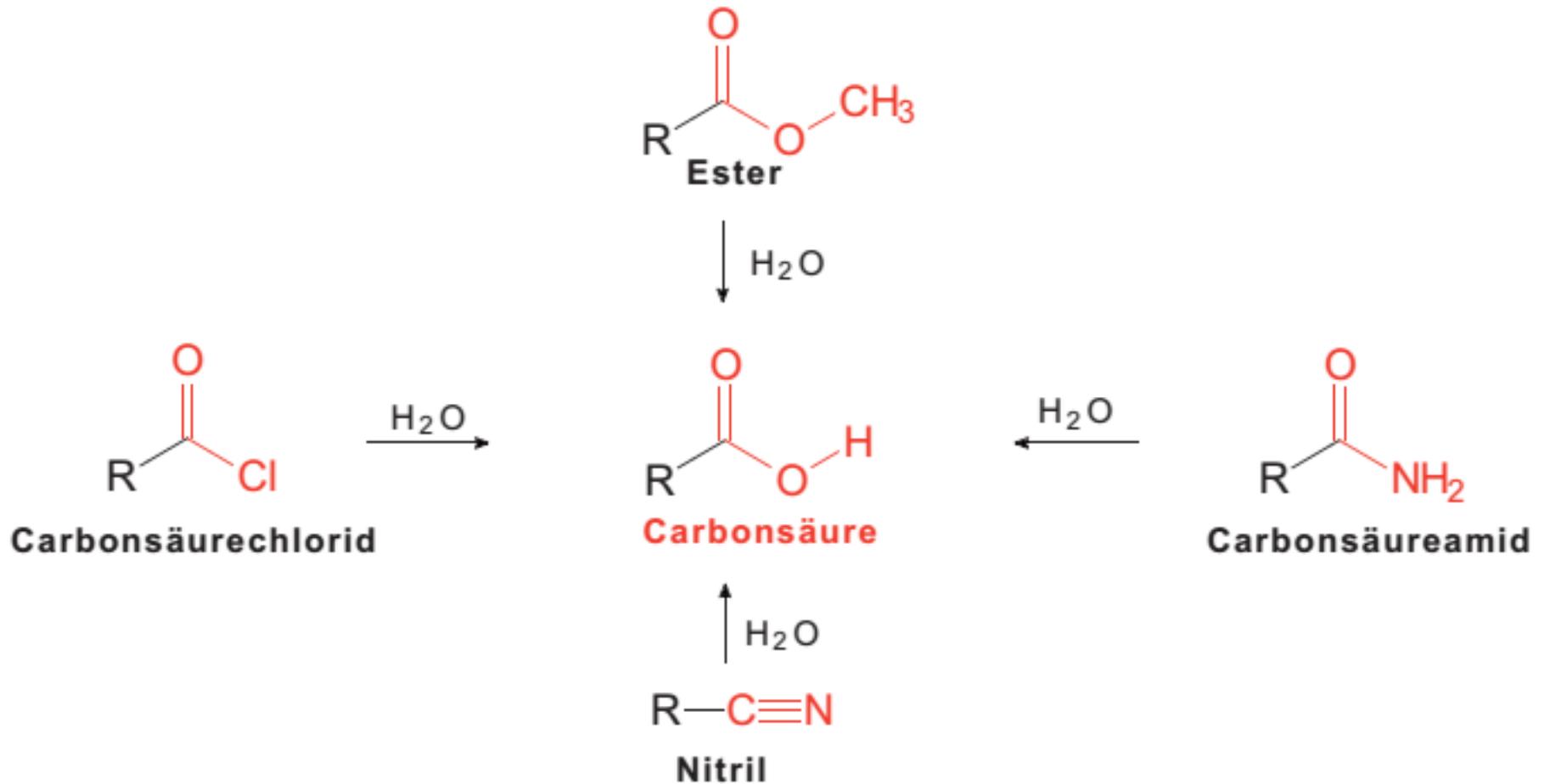
Carbonsäurederivate Beispiel	Strukturformel
Salze von Carbonsäuren M^{\oplus} = Metallkation Natrium-acetat CH_3COONa	
Carbonsäureester Essigsäure-ethylester $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	
Carbonsäureamide Acetamid CH_3CONH_2 N,N-Dimethylacetamid $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	
Carbonsäurehalogenide Hal = F, Cl, Br (selten I) Essigsäurebromid CH_3COBr	
Carbonsäureanhydride Essigsäureanhydrid $\text{CH}_3\text{CO-O-COCH}_3$	
Carbonsäurehydrazide Formhydrazid H-CO-NH-NH_2	

Carbonsäureazide Essigsäureazid CH_3CON_3	
Thiocarbonsäuren Thioessigsäure $\text{CH}_3\text{CO-SH}$	
Peroxycarbonsäuren Peroxyessigsäure $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	
Hydroxamsäuren Acethydroxamsäure $\text{CH}_3\text{CO-NHOH}$	
Ketene Keten $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$	$\text{R-CH}=\text{C}=\text{O}$
Iminocarbonsäureester Iminoessigsäure-ethylester- hydrochlorid $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NH})\text{-OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$	
Amidine Acetamidin $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NH})\text{NH}_2$	
Nitrile Acetonitril $\text{CH}_3\text{-CN}$	$\text{R-C}\equiv\text{N}$

11. Reaktivität von Carbonsäurederivaten

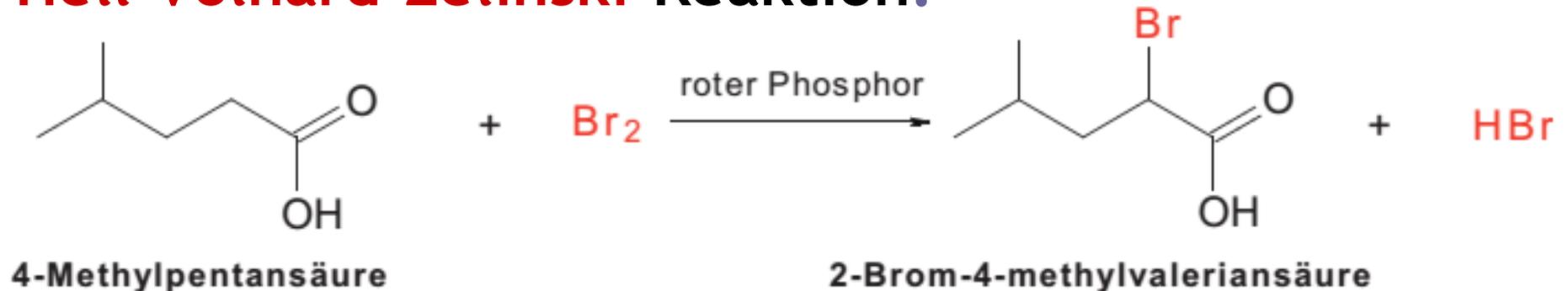


Carbonsäurederivate ergeben bei der sauren oder basischen Hydrolyse eine **Carbonsäure**:

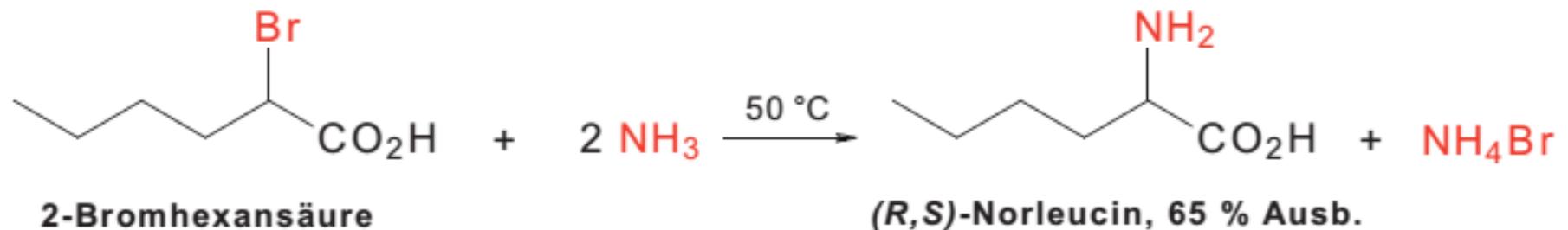


Halogen-, Hydroxy- und Aminocarbonsäuren

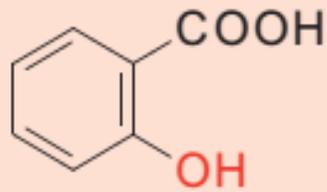
Hell-Volhard-Zelinski-Reaktion:



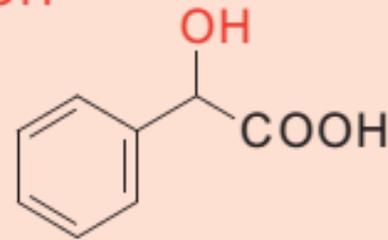
Beispiel zur Anwendung: Die Reaktion von 2-Bromhexansäure mit Ammoniak führt zu der α -Aminocarbonsäure **Norleucin**:



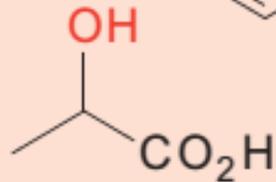
wichtige Hydroxycarbonsäuren:



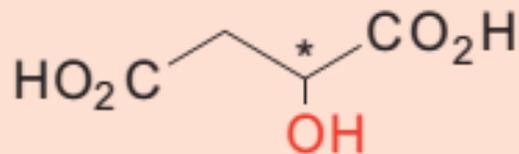
Salicylsäure
(als Methylester in
ätherischen Ölen)



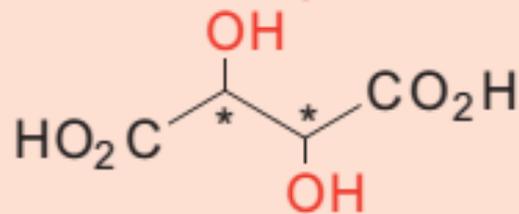
Mandelsäure
(als Nitril in Mandeln)



Milchsäure (im Sauer-
kraut, in sauren Gurken)



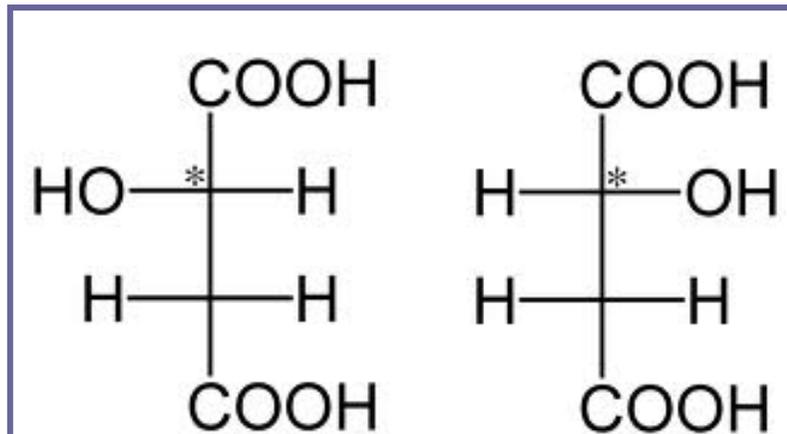
Äpfelsäure
(in unreifen Äpfeln)



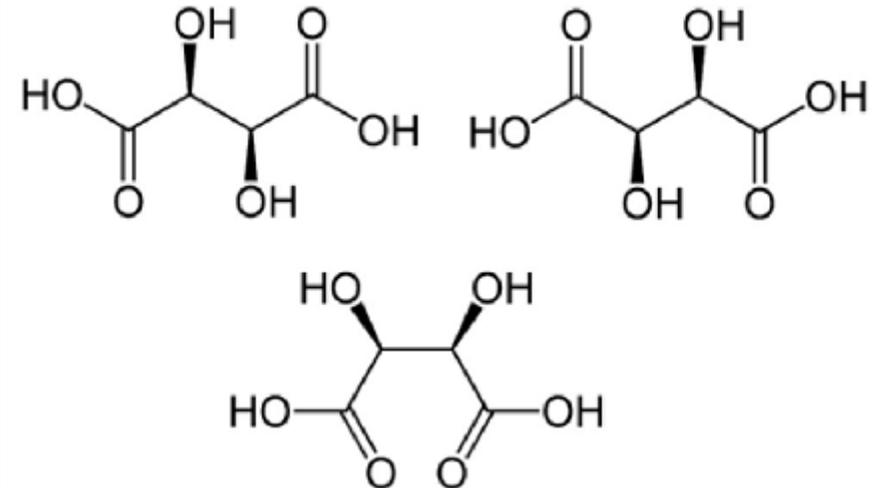
Weinsäure
(in vielen Früchten)



Zitronensäure
(im Zitronensaft)

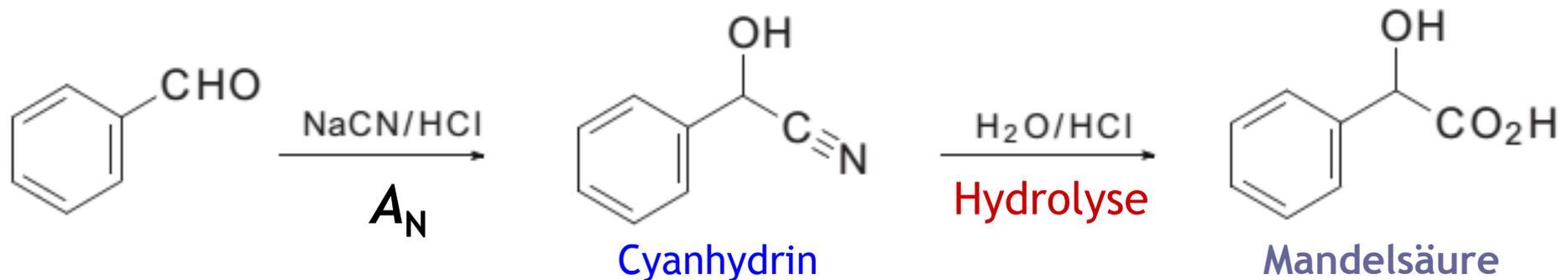


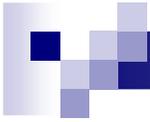
L- und D-Äpfelsäure



Stereoisomere der Weinsäure

Beispiel: Synthese von Mandelsäure:





E N D E