

Substanz	pK <sub>a</sub> -Wert
Phenol	9.9
<i>para</i> -Nitrophenol	7.14
Pikrinsäure	1.02

Tab. 22

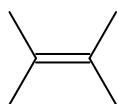
Vergleicht man die pK<sub>a</sub>-Werte dieser Verbindungen, dann erkennt man den Einfluss der Nitrogruppen am Benzolring. Durch ihren elektronenziehenden Einfluss wird die  $\pi$ -Elektronenwolke aus dem Ring herausgezogen. Je mehr Nitrogruppen sich also am Ring befinden, desto günstiger wird die negative Ladung des Phenolats. Da Pikrinsäure so sauer ist, wirkt sie sehr korrosiv. Deshalb wird heute meist TNT verwendet, obwohl es etwas weniger wirksam ist (Explosionswärme: 950 kcal/mol).

## 11. Carbonylverbindungen

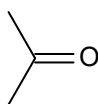
### 11.1. Allgemeines

#### 11.1.1. Struktur

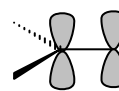
Carbonylverbindungen besitzen als Strukturmerkmal eine C-O-Doppelbindung. Diese besteht wie die C-C-Doppelbindung der Alkene aus einer  $\sigma$ -Bindung und einer  $\pi$ -Bindung, das Kohlenstoffatom ist auch hier sp<sup>2</sup>-hybridisiert.



Alken



Carbonylverbindung



MO-Modell

Abb. 150

Da Sauerstoff elektronegativer als Kohlenstoff ist, zieht er einen Teil der Elektronen der Doppelbindung zu sich, die Elektronenverteilung ist also unsymmetrisch. Dies kann mit Hilfe des Valence-Bond-Modells (VB-Modell) ausgedrückt werden, indem eine mesomere Grenzstruktur gezeichnet wird, die diesen Zustand übertrieben darstellt; alternativ dazu können die Partialladungen, die mit einem  $\delta$  gekennzeichnet werden, an das Kohlenstoff- und das Sauerstoffatom geschrieben werden:

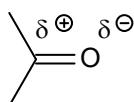
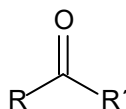


Abb. 151

Da das Kohlenstoffatom eine positive Teilladung besitzt, können hier Nukleophile angreifen, das negativ polarisierte Sauerstoffatom reagiert dagegen mit Elektrophilen.

### 11.1.2. Klassen von Carbonylverbindungen

Je nachdem, welche Reste sich an dem Carbonylkohlenstoffatom befinden, werden die Carbonylverbindungen in verschiedene Klassen eingeteilt. Alle können durch die gemeinsame Schreibweise dargestellt werden.



R	R'	Klassenname	Beispiel
H	C	Aldehyd	Acetaldehyd
C	C	Keton	Aceton
C	OH	Carbonsäure	Essigsäure
C	OC	Carbonsäureester	Essigsäureethylester
H,C	NR <sub>2</sub>	Carbonsäureamid	Acetamid
C	Halogen	Carbonsäurehalogenid	Acetylchlorid
C	SH	Thiocarbonsäure	Thioessigsäure

Tab. 23

## 11.2. Addition von Nukleophilen

### 11.2.1. Addition von Wasser

Bei dieser Reaktion wird ein so genanntes Hydrat gebildet, d. h. eine Verbindung, die kovalent-gebundenes Wasser enthält.

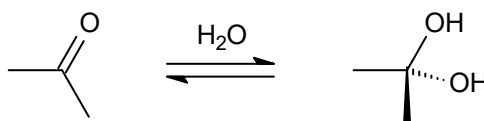


Abb. 152

Diese Reaktion sieht zwar einfach aus, aber wir können an ihr die Grundlagen der Reaktion von Nukleophilen mit Carbonylverbindungen lernen. Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion. Je nach Carbonylverbindung liegt das Gleichgewicht mehr auf der einen oder der anderen Seite. Liegt es auf der Seite des Hydrates, kann dieses einfach isoliert und identifiziert werden. Liegt das Gleichgewicht dagegen auf der anderen Seite der Carbonylverbindung, müssen besondere Methoden angewandt werden, um die intermediäre Bildung des Hydrates nachzuweisen. Dazu wird Isotopenmarkierung benutzt. Dabei wird der Versuch mit Wasser durchgeführt, das ein

anderes Sauerstoffisotop als das normalerweise vorkommende Isotop  $^{16}\text{O}$  enthält. Das nun entstehende Hydrat enthält 2 Sauerstoffatome mit verschiedenen Massen.

Bei der Rückreaktion zur Carbonylverbindung werden sie mit gleicher Wahrscheinlichkeit abgespalten, etwa die Hälfte der Carbonylmoleküle enthält also nach einer gewissen Zeit ein schwereres Sauerstoffatom. Durch Massenspektroskopie können beide Molekülsorten nach ihrem Molekulargewicht getrennt und ihr Verhältnis zueinander bestimmt werden. Diese Methode der Isotopenmarkierung ist auch wichtig bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen von Enzymen.

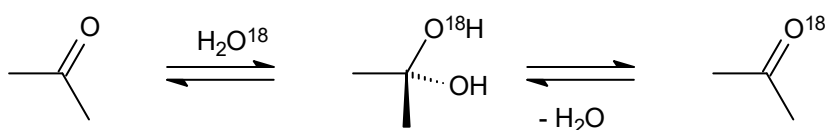


Abb. 153

Nun wollen wir den Mechanismus dieser Hydratbildung betrachten: Das Wasser lagert sich als Nukleophil an das positiv polarisierte Carbonyl-Kohlenstoffatom an.

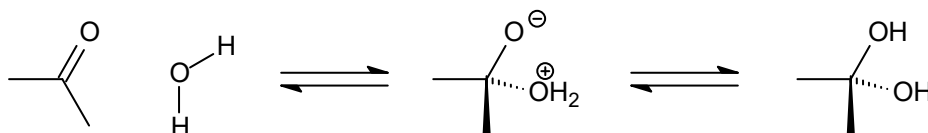


Abb. 154

Für das entstehende Zwischenprodukt ist der Zustand der Protonierung besonders wichtig, der Reaktionsmechanismus hängt also sehr stark vom pH-Wert der Lösung ab. Da die Reaktion nur durch die Anzahl der vorhandenen Protonen beeinflusst wird, wird von einer allgemeinen Säure/Base-Katalyse gesprochen. Ist dagegen die Art der Säure oder Base wichtig, handelt es sich um eine spezielle Katalyse.

### 11.2.2. Säurekatalyse

Säuren können allgemein so dargestellt werden:



Die Säure dissoziiert in ein Proton und das Anion  $A^-$  der Säure. Das Proton kann sich an das negativ polarisierte Sauerstoffatom der Carbonylverbindung anlagern.

Dadurch werden noch mehr Elektronen aus der Doppelbindung abgezogen und so die Polarisation noch verstärkt. Auch hier hat der Übergangszustand eine sehr kurze Lebensdauer und wird sehr schnell durchschritten.

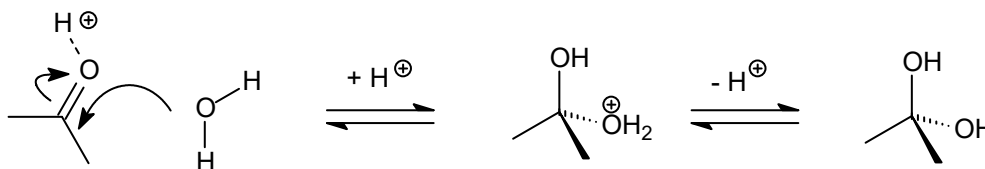


Abb. 155

Die sonst sehr langsame Wasseranlagerung wird durch Säuren stark beschleunigt, da die Protonenübergabe erleichtert wird. Die Esterhydrolyse durch Enzyme läuft analog ab. Sie ist  $10^5$  bis  $10^6$ mal schneller als in Wasser, da die Anordnung im Zentrum des Enzyms optimal ist, um den Übergangszustand zu bilden.

### 11.2.3. Basenkatalyse

Die Base greift an dem Wassermolekül an und erleichtert so die Abspaltung eines Protons. Die Base macht also aus dem Wasser ein gutes Nukleophil vom Typ  $OH^-$ . Außerdem tritt bei der Basenkatalyse die sehr ungünstige positive Ladung am Sauerstoffatom im Übergangszustand nicht auf. Bei der Wahl der Base muss darauf geachtet werden, dass sie bevorzugt mit dem Wasser reagiert und nicht am Carbonyl-Kohlenstoffatom angreift. Auch durch die Basenkatalyse wird die Reaktion erheblich beschleunigt.

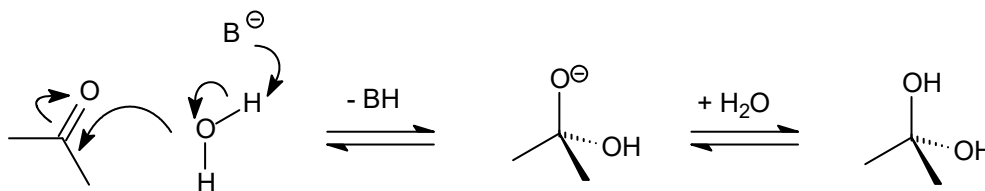


Abb. 156

Das Proton, das im letzten Schritt angelagert wird, stammt z.B. aus dem Wasser. Die Säurekatalyse beruht also auf einer Aktivierung der Carbonylgruppe, während die Basenkatalyse auf einer Aktivierung des Wassers beruht.

#### 11.2.4. Stabilität des Produktes

Lage des Gleichgewichts bei einigen Carbonylverbindungen:

Verbindung		Hydrat
Formaldehyd	H <sub>2</sub> CO	99.99%
Acetaldehyd	CH <sub>3</sub> CHO	58%
Aceton	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	0%
Chloral	Cl <sub>3</sub> CCHO	100%
Benzaldehyd	PhCHO	gering

Tab. 24

„0% Hydrat“ bei Aceton bedeutet, dass zwar der Austausch mit Wasser durch Isotopenmarkierung, aber kein Produkt nachgewiesen werden kann. Durch die oben angegebenen Zahlen wird die Regel von Erlenmeyer bestätigt.

**Regel von Erlenmeyer:** Je mehr elektronegative Substituenten sich an einem C-Atom befinden, desto instabiler ist diese Verbindung.

Bildlich kann man sich das z.B. für Chloral so vorstellen: der Substituent CCl<sub>3</sub> zieht die Elektronen stark vom Carbonylkohlenstoff ab. Dieser Elektronenmangel kann teilweise durch die OH-Gruppe ausgeglichen werden. Aceton ist dagegen nur von elektronenschiebenden Gruppen umgeben, eine Hydratbildung ist also ungünstig. Wir können die Regel von Erlenmeyer noch einmal anders formulieren: Elektronenakzeptoren als Substituenten an einer Carbonylgruppe führen dazu, dass die Hydratbildung beschleunigt wird. Auch bei Cyclobutanon liegt das Gleichgewicht zu 100 % auf der Seite des Hydrates.

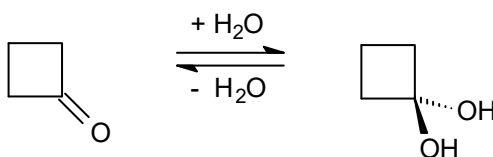


Abb. 157

Am Modell kann gezeigt werden, dass der Vierring durch die planare Carbonylgruppe mit Bindungswinkeln von 120° sehr gespannt und fast planar ist. Im tetraedrischen Hydrat ist der Ring wesentlich weniger gespannt und die Kohlenstoffatome des Rings können ihre „normale“ tetraedrische Konformation einnehmen. Dies ist energetisch so günstig, dass die ungünstige elektronische Situation des Hydrates ausgeglichen wird.

### 11.2.5. Formaldehyd

Formaldehyd ist der Aldehyd der Ameisensäure, die im Englischen *formic acid* heißt (daher der Name). Der IUPAC-Name ist Methanal (typische Endung für Aldehyde: -al) Formaldehyd kann in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden. Hier einige Luft-Konzentrationen:

Konzentration (ppm)	Charakterisierung
0.0005 – 0.002	„saubere Luft“
0.004 – 0.05	Stadtluft
bis 0.8	Räume mit Spanplatten
0.2 – 0.8	stechender Geruch
2 – 3	leichte Reizerscheinungen
4 – 5	starke Reizerscheinungen
6 – 15	ruft bei Ratten und Mäusen, die über 2 Jahre dieser Dosis ausgesetzt werden, Nasenkarzinome hervor

Tab. 25

In der Anatomie wird eine 8%ige Formalin-Lösung verwendet. Formaldehyd liegt zwar in der wässrigen Lösung zu 99.99% als Hydrat vor, aber die sehr geringen Mengen der freien Form können in die Gasphase übertreten.

### 11.3. Addition von Alkoholen

Während die Bildung von Hydraten chemisch relativ uninteressant ist, da sie in eine „Sackgasse“ führt, wird die Addition von Alkoholen häufiger durchgeführt. Wie bei der Wasseranlagerung ist eine Katalyse nötig, meist wird Säurekatalyse angewandt. Wir wollen in diesem Beispiel p-Toluolsulfonsäure verwenden, da sie auch im Praktikum benutzt wird. Besonders günstig an dieser starken Säure ist, dass sie sich gut in organischen Lösemitteln löst. Zunächst wird ein Molekül Ethanol angelagert. Nach einer Reaktion, die wir analog schon von der Wasseranlagerung kennen, bildet sich ein Halbacetal. Halbacetale und –ketale (die analogen Verbindungen der Ketone) kommen häufig in der Natur vor, so liegen Glukose und Ribose natürlich als Halbacetale vor. In einem zweiten Schritt wird nun die Hydroxygruppe des Halbacetals protoniert, dann tritt eine Dissoziation in ein Molekül Wasser und ein Carbeniumion ein. Dieses hat eine gewisse Lebensdauer, da die positive Ladung durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs zum Teil ausgeglichen werden kann. An das Carbeniumion lagert sich dann ein zweites Ethanolmolekül an. Das Produkt heißt Acetal (bzw. Ketal).

Eine Acetalisierung (Ketalisierung) tritt nur dann ein, wenn zwei Äquivalente Alkohol vorhanden sind.

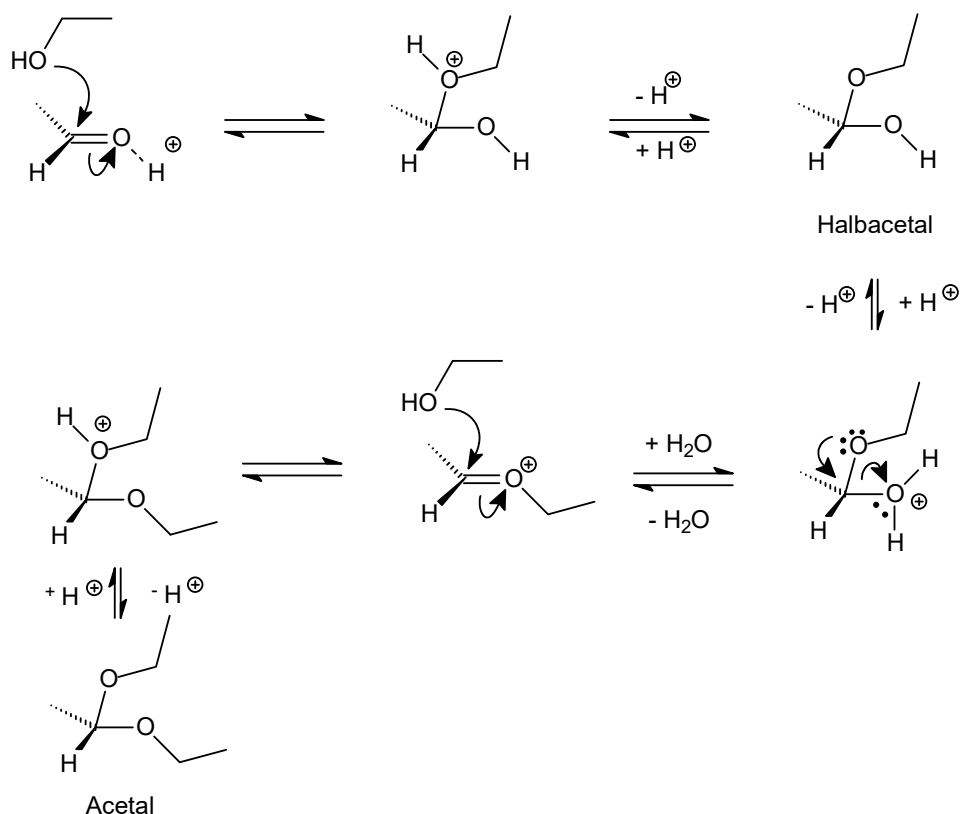


Abb. 158

Da die OH-Gruppe des Halbacetals durch Protonierung in eine Abgangsgruppe verwandelt werden muss, ist hier nur eine saure Katalyse möglich. Weil die Umwandlung vom Halbacetal in das Acetal eine Gleichgewichtsreaktion ist, kann die Lage dieses Gleichgewichts durch Entfernen des Wassers aus dem System auf die Seite des Acetals verschoben werden. Umgekehrt bildet sich bei Zugabe von Wasser bevorzugt das Halbacetal. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, Wasser aus einem System zu entfernen:

### 1. Möglichkeit:

Zugabe eines Trockenmittels (z.B. CaCl<sub>2</sub> oder PCl<sub>5</sub>), das eine hohe Affinität zu Wasser hat und dieses bindet.

### 2. Möglichkeit:

Es wird ein Lösungsmittel verwendet, das mit Wasser ein Azeotrop bildet (azeotrope Destillation). Beim Sieden verdampft ein Wasser-Lösungsmittelgemisch. Zwischen Vorlage und Rückflusskühler wird ein Wasserabscheider befestigt, in dem sich das kondensierte, zurücklaufende Gemisch in zwei Phasen trennt. Die schwerere wässrige Phase kann unten mit einem Hahn abgelassen werden, die leichtere organische Phase läuft in den Kolben zurück.

Da im Acetal das Kohlenstoffatom weniger stark polarisiert ist, reagiert es nicht so gut mit Nukleophilen wie die Carbonylverbindung. Deshalb kann eine Carbonylgruppe in ein Acetal überführt werden, um sie bei einer Reaktion mit einem Nukleophil an einer anderen Stelle des Moleküls zu schützen. Anschließend kann die Carbonylgruppe wieder regeneriert werden. Das Acetal dient als eine **Schutzgruppe** für die Carbonylgruppe.

Die Reaktionen von Aldehyden mit Alkoholen zu Halbacetalen bzw. Acetalen laufen auch mit Ketonen ab. Hierbei bilden sich die analogen Halbketale bzw. Ketale aus. In Gegenwart von wässrigen Säuren ist die beschriebene Reaktion reversibel. Die Umwandlung eines Ketons über sein Halbketal in ein Ketal verläuft entsprechend den Reaktionen bei Aldehyden. Die Ketalisierung kann genau wie die Acetalisierung zum Schutz von Aldehyden bzw. Ketonen bei chemischen Reaktionen verwendet werden. Dazu werden häufig vicinale Diole wie Ethylenglykol eingesetzt. Bei dieser Reaktion bilden sich dann cyclische Acetale bzw. Ketale aus, die am Ende einer Reaktion leicht mit etwas Säure hydrolysiert werden können.

### 11.3.1. Reaktion von Cyclohexanon mit Ethylenglykol

In einer Reaktionsapparatur mit Wasserabscheider wird Ethylenglykol und p-Toluolsulfonsäure in Benzol vorgelegt. Die Lösung wird anschließend so lange erhitzt, bis sich kein zusätzliches Wasser im Messkopf des Wasserabscheiders nachweisen lässt. Die Mischung sollte an diesem Punkt also wasserfrei geworden sein. Nach Zugabe von Cyclohexanon wird weiter erhitzt, bis sich ebenfalls kein zusätzliches Wasser mehr azeotrop abscheiden lässt. Nach Beendigung der Reaktion kann mit der Produktaufarbeitung (z.B. Destillation) begonnen werden.

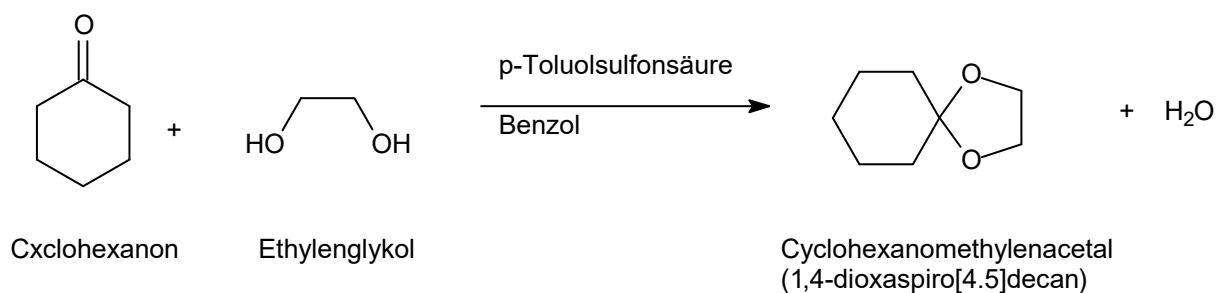


Abb. 159

### 11.3.2. Kohlenhydrate

#### Allgemeines

Kohlenhydrate haben ihren Namen bekommen, weil sie nur die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (zusammen: Wasser, deshalb „Hydrat“) enthalten. Ein besonders bekanntes Kohlenhydrat ist die Glucose.



Es handelt sich um einen Zucker mit sechs Kohlenstoffatomen, d. h. eine Hexose, mit der Summenformel  $C_6H_{12}O_6$ . Sie besitzt vier asymmetrische C-Atome, es gibt also  $2^4 = 16$  Stereoisomere von ihr.

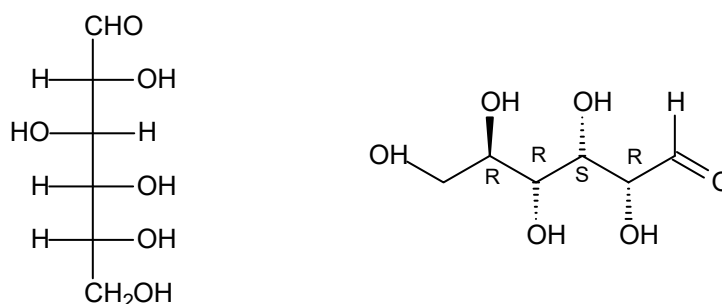


Abb. 160

Die hier gezeichnete Formel stellt die D-Glucose dar, da die OH-Gruppe am untersten asymmetrischen C-Atom (C-Atom Nr. 5), nach rechts zeigt. Damit D/L richtig bestimmt werden kann, muss der Zucker in der Fischer-Projektion gezeichnet werden (wie oben). Dabei zeigt das am höchsten oxidierte C-Atom nach oben („nach Norden“), dieses ist hier das C-Atom, das die Aldehyd-Funktion trägt. Die längste Kette wird in Nord-Süd-Richtung geschrieben. Die Substituenten in Ost/West-Richtung zeigen dann nach vorne. Mit der Nummerierung der Kette wird am obersten C-Atom begonnen. Tatsächlich liegt Glucose in wässriger Lösung nur zu einem sehr geringen Anteil in offenkettiger Form, sondern hauptsächlich als Ring vor. Das weiss man z.B. aus der Röntgenstruktur des Kristalls.

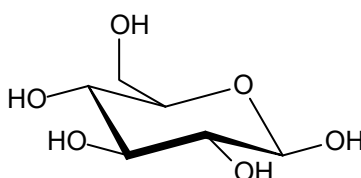
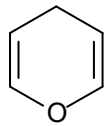


Abb. 161

Die hier gezeichnete  $\beta$ -D-Glucose, bei der alle Substituenten des Sechsrings äquatorial stehen, ist die stabilste Form der Glucose. Der Ring ist recht flach und kann deshalb gut gestapelt werden. Die Sechsring-Form der Glucose wird auch als Glucopyranose bezeichnet, da ihre Struktur von Pyran abgeleitet werden kann. Zucker, die einen Fünfring bilden heißen auch Furanosen, weil sie von Furan abgeleitet werden können.



Pyran



Furan

Abb. 162

Wie wird aus der offenkettigen Form der Ring erhalten? Wir erkennen das Strukturmerkmal des Halbacetals als Bestandteil des Rings.

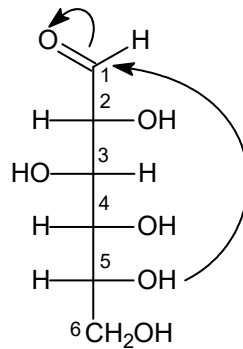


Abb. 163

Es wird gebildet durch den Angriff der OH-Gruppe des C-Atoms Nr. 5 (die hier die Alkohol-Komponente darstellt) an der Aldehydfunktion. Da die Carbonylfunktion planar ist, kann dieser Angriff von oben oder unten stattfinden; die Kette der C-Atome ist lang genug, um die dafür nötigen Bewegungen zu ermöglichen. Durch diese beiden Möglichkeiten ergeben sich zwei Stellungen der OH-Gruppe am C-Atom Nr. 1: steht die Hydroxyfunktion, die aus dem Aldehyd gebildet wurde äquatorial, so ist die  $\beta$ -Form der D-Glukose entstanden, steht sie dagegen axial, ist die  $\alpha$ -Form entstanden.

In der folgenden Zeichnung ist die Halbacetalfunktion markiert.

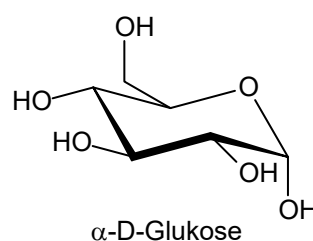
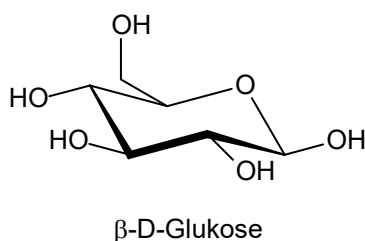


Abb. 164

Obwohl die Sesselschreibweise die vollständigste Art ist, den Zuckerring darzustellen, gibt es noch andere Möglichkeiten.

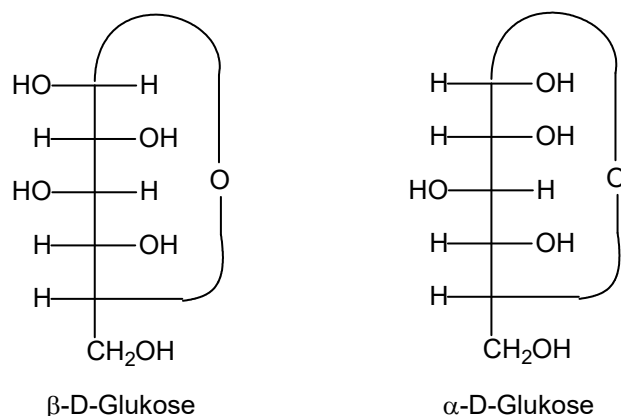


Abb. 165: Formeln von Tollens

Bei dieser Art der Zeichnung kann der Zusammenhang mit den offenkettigen Formeln gut erkannt werden. Es muss aber unbedingt beachtet werden, dass die absichtlich rund gezeichneten Linien zum Ring-Sauerstoffatom keine Kohlenstoffatome enthalten! Hier wird die tatsächliche Struktur der Glukose am schlechtesten wiedergeben.

Bei der zweiten Darstellungsvariante (siehe unten) wird der Ring flach gezeichnet, dadurch kann die Stellung der Substituenten zueinander besser erkannt werden. Mit den Formeln von Haworth kann die Entstehung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form der Glucose gut dargestellt werden:

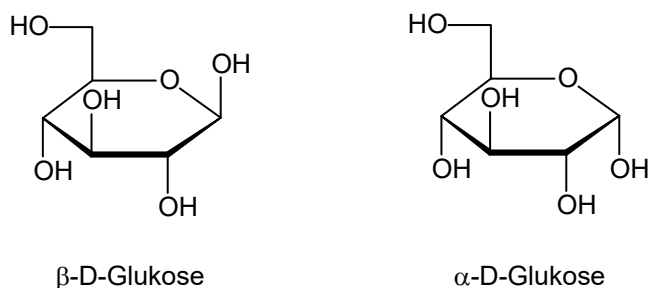


Abb. 166: Formeln von Haworth (1930)

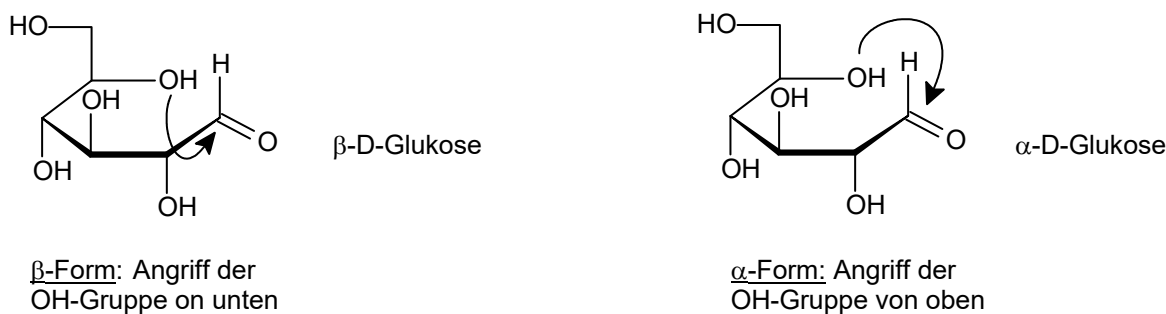


Abb. 167

Schließlich hat sich in den letzten Jahren noch die "Mills"-Schreibweise etabliert, bei der sowohl die absolute Konfiguration an den einzelnen C-Atomen als auch die relative Position der Substituenten zueinander besonders übersichtlich zu erkennen ist.

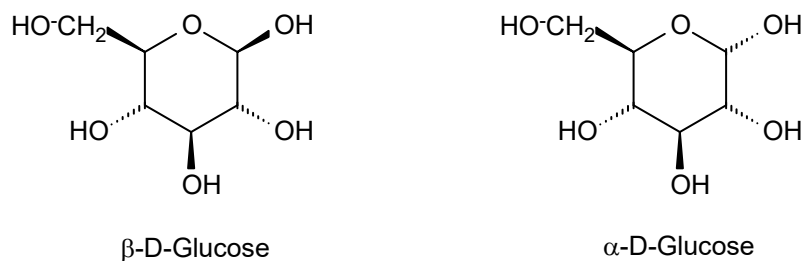


Abb. 168

	$\alpha$ -D-Glucose	$\beta$ -D-Glucose
Schmelzpunkt	146°	150°
Drehwert $\alpha_D$	+112°	+18,7°

Tab. 26

Da Enantiomere immer den gleichen Betrag des Drehwertes nur mit unterschiedlichen Vorzeichen haben, können  **$\alpha$ - und  $\beta$ -D-Glukose keine Enantiomere** sein. Sie unterscheiden sich nur durch die Konfiguration an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, nämlich am C-Atom Nr. 1, sie sind **Epimere**. Das **Enantiomere** der **D-Glukose** ist die **L-Glukose**. Wird der Drehwert einer Lösung von  $\alpha$ -D-Glukose oder  $\beta$ -D-Glukose in Abhängigkeit der Zeit beobachtet, so wird festgestellt, dass dieser sich bei beiden Lösungen verändert und schließlich bei den beiden denselben Wert annimmt ( $\alpha_D = +52,50$ ). Dieses Phänomen heißt Mutarotation.

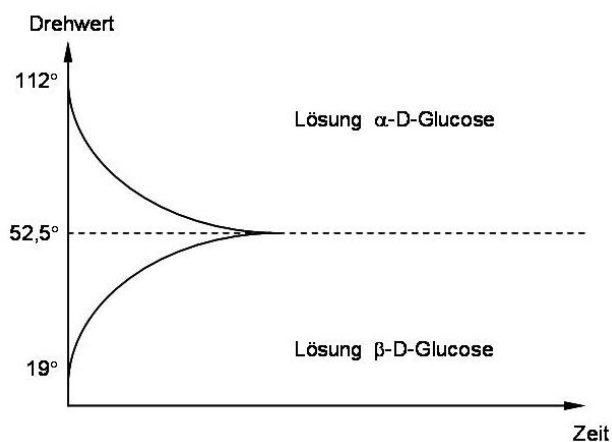


Abb. 169

Aus dem Drehwert kann abgeleitet werden, dass die entstehende Mischung 64%  $\beta$ - und 36%  $\alpha$ -D-Glukose enthält. Die Umwandlung von  $\alpha$  in  $\beta$ -D-Glukose kann nicht durch ein „Umklappen“ des Sechsrings geschehen, da dabei die relative Stellung der OH-Gruppen zueinander nicht verändert wird. Die Umwandlung muss über die offenkettige Form stattfinden, die zu 0,02% in wässriger Lösung vorliegt.

Warum reagiert bei der Bildung des Halbacetals nur die Hydroxyfunktion am C-Atom Nr. 5, d.h. warum entsteht nur ein sechsgliedriger Ring? Da dieselbe Frage auch bei vielen Reaktionen wichtig ist, bei denen Ringe entstehen, die nur aus C-Atomen aufgebaut sind, stellte Adolf von Bayer bereits 1880 die sog. Spannungstheorie auf. Dazu berechnete er die Winkel für verschiedene Ringgrößen unter der Annahme, dass die Ringe eben sind.

Ringgröße	3	4	5	6	7
Winkel	60°	90°	108°	120°	128,5°

Tab. 27

Diese Winkel verglich Bayer nun mit dem Tetraederwinkel (109°). Damit müsste die Spannung im Fünfring also am geringsten sein. Da die Ringe (außer dem Dreiring) aber nicht wirklich eben sondern gewellt sind, gibt die sog. Bayerspannung, die durch Deformation des Tetraederwinkels entsteht, allein den tatsächlichen Sachverhalt nicht ganz richtig wieder. K. Pitzer betrachtete die Stellung der Substituenten am Ring (normalerweise H) zueinander. Im Vierring stehen sie ekliptisch, während sie im Sechsring die optimale gestaffelte Konformation einnehmen können. Die Pitzerspannung entsteht also dadurch, dass die Substituenten ekliptisch zueinander stehen.

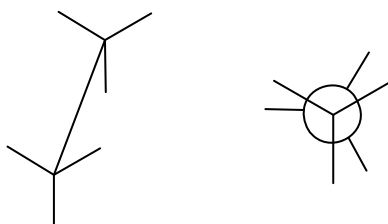


Abb. 170

Im Sechsring ist keiner der Tetraederwinkel deformiert und alle Wasserstoffatome stehen auf Lücke (gestaffelt). Ein Fünfring dagegen hat die Form eines Briefumschlages, die H-Atome stehen dann nicht in der optimalen gestaffelten Anordnung. Auch an den Verbrennungsenergien der entsprechenden Cycloalkane erkennt man, dass die Verbindung mit dem Sechsring den geringsten Energieinhalt hat.

Ringgröße	Verbrennungsenergie	Pro CH <sub>2</sub> -Gruppe	Energiedifferenz
3	2092.7 kJ/mol	697.6	115.4
4	2745.7 kJ/mol	686.4	109.3
5	3322.3 kJ/mol	664.5	26.8
6	3954.3 kJ/mol	659.1	0
7	4639.8 kJ/mol	662.8	26.1

Tab. 28

Die letzte Spalte gibt an, um wie viel die entsprechende Verbindung energiereicher ist, als eine theoretische Verbindung, die nur aus spannungsfreien CH<sub>2</sub>-Einheiten des Sechsrings aufgebaut ist. Bei Drei- und Vierringen liefert die Bayerspannung den wesentlichen Anteil zum Energieeinhalt, beim Fünf- und Siebenring ist die Stellung der Substituenten zueinander ungünstig. Die energetisch ungünstigen Ringgrößen können nur mit Reaktionen hergestellt werden, bei denen nur diese eine Ringgröße entstehen kann. Gibt es mehrere Möglichkeiten, entsteht die energetisch günstigste Ringgröße – deshalb entsteht bei der Glucose meist nur der energiearme Sechsring. In der Natur kommen häufig Glycoside vor. Diese sind keine Halbacetale wie die cyclische Form der Glucose, sondern Acetale, da die Hydroxygruppe am C-Atom Nr. 1 durch eine Alkoxygruppe ersetzt ist. Wie alle anderen Acetale ist das Glycosid stabil gegen Basen, aber labil gegen Säuren. An der OH-Gruppe des C-Atoms Nr. 1 findet auch z.B. bei Zellulose oder Stärke die Verknüpfung zum nächsten Zuckerring statt.

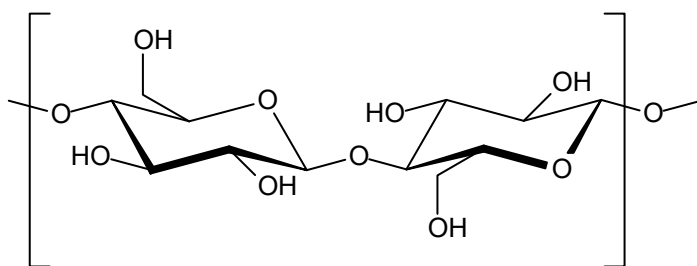


Abb. 171: Ausschnitt aus einer Zellulosekette

#### 11.4. Umsetzung von Cyclohexanon mit Hydroxylamin-Hydrochlorid

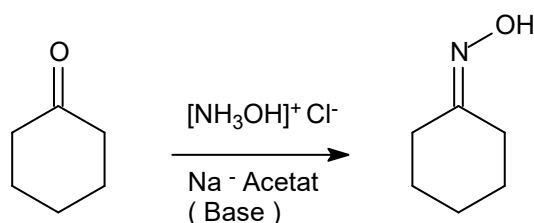


Abb. 172

Bei dieser Reaktion ist das Säure/Base-Gleichgewicht besonders wichtig, es muss genügend Base vorhanden sein, damit das Stickstoffatom durch Abgabe eines Protons ein freies Elektronenpaar besitzt und dann als Nukleophil das Keton angreifen kann.

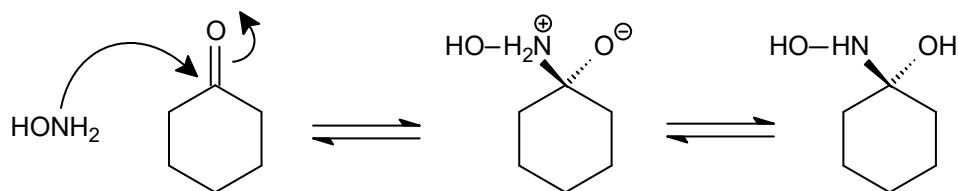


Abb. 173

Die zunächst entstehende doppelt geladene Verbindung ist sehr ungünstig, deshalb werden die Protonen gleich wieder umverteilt.

Aber auch die so entstehende Verbindung ist nicht stabil, nach Protonierung durch eine Säure spaltet sie Wasser ab, Cyclohexanonoxim wird erhalten.

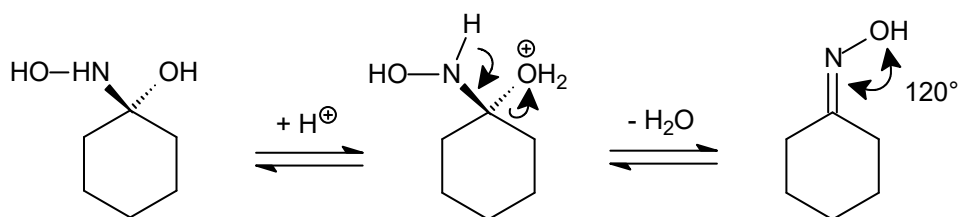


Abb. 174

Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, ist das Oxim gewinkelt, der Winkel am N-Atom beträgt  $120^\circ$ .

Trägt der Ring noch einen Substituenten, gibt es zwei verschiedene Stellungen der OH-Gruppe zum Rest. Die beiden Isomere werden wie die Alkene nach der E/Z-Nomenklatur benannt.

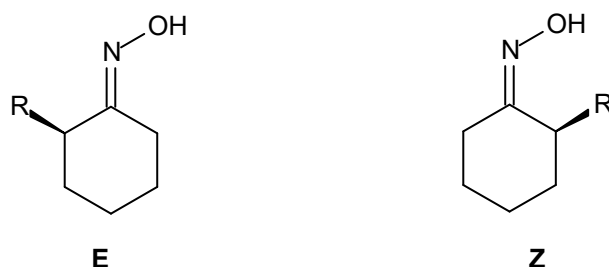


Abb. 175

Da bei einem Reaktionsschritt (zur Deprotonierung des Stickstoffatoms im Edukt) Base, in einem anderen aber Säure (zur Protonierung der Hydroxygruppe des Zwischenproduktes) nötig ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert der Lösung abhängig.

Wird die Reaktionsgeschwindigkeit gegen den pH-Wert aufgetragen, sieht man, dass es einen optimalen pH-Wert gibt, ist die Lösung saurer oder basischer, wird die Reaktion langsamer.

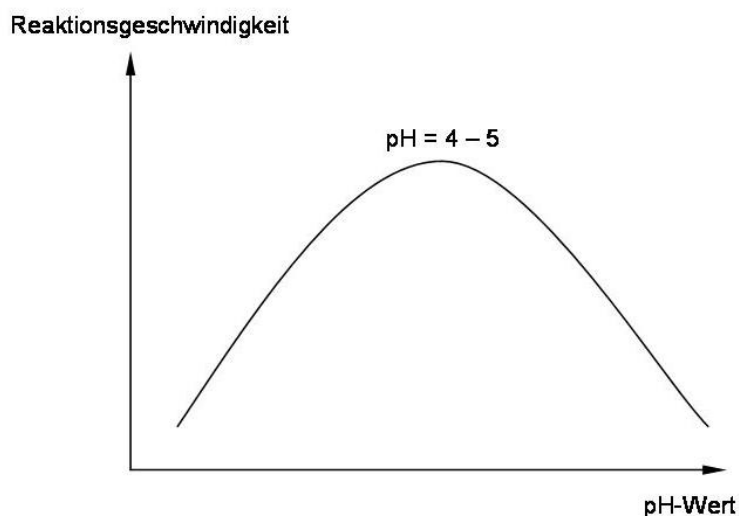


Abb. 176

Die Kurve heißt nach ihrer Form Glockenkurve. Eine ähnliche Kurve wird häufig für Reaktionen erhalten, bei denen sowohl Base als auch Säure benötigt wird. Hier ist das pH-Optimum etwas ins Saure verschoben, da die Protonierung etwas schwieriger als die Deprotonierung ist. Eine Glockenkurve wird auch für enzymatische Reaktionen erhalten. Hier liegt das Optimum in der Nähe des physiologischen pH-Wertes; meist ist das der Neutralpunkt, aber z.B. Verdauungsenzyme wie Trypsin arbeiten bei einem pH-Wert von 1-2 am besten, dies entspricht dem pH-Wert des Magens.

Ähnlich verlaufen die Reaktionen von Ketonen mit anderen Stickstoffnukleophilen. Wird statt Hydroxylamin ein gewöhnliches Amin eingesetzt, wird als Produkt ein Imin erhalten, mit Hydrazin erhält man ein Hydrazon.

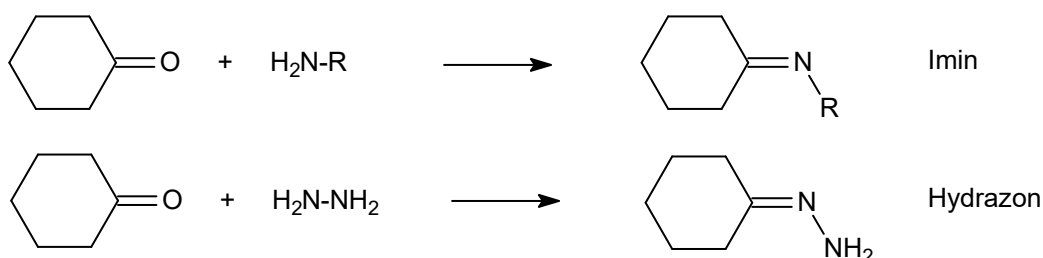


Abb. 177



## 11.5. Haloform-Reaktion

### 11.5.1. Umsetzung von Aceton mit Iod

**Versuch:** Drei Flaschen werden mit einer Lösung von Iod in Aceton gefüllt. Zu dieser braunen Lösung wird entweder Wasser, Natronlauge oder Phosphorsäure gegeben. Die Iodlösung mit dem Wasser entfärbt sich nicht, Säure führt zu einer langsamen Entfärbung. Die Lösung mit dem Natronlaugezusatz entfärbt sich dagegen schnell. Die entstehende farblose Flüssigkeit ist durch fein verteilten Feststoff leicht getrübt. Da die braune Farbe der Lösung durch Iod hervorgerufen wird, zeigt eine Entfärbung, dass Iod abreagiert hat. Hier findet die Reaktion an der Methylgruppe statt.

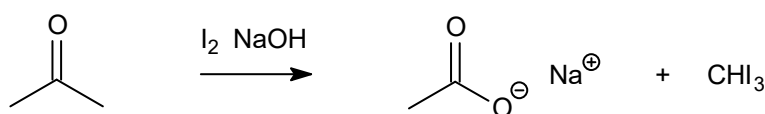


Abb. 178

Es entstehen Natriumacetat und Iodoform, das als Feststoff anfällt und so die Trübung der Lösung hervorruft. Analog zu dieser "Iodoformreaktion" verläuft auch die Umsetzung von Aceton und ähnlichen Methylketonen mit Brom oder Chlor unter dem allgemeinen Namen "Haloform-Reaktion".

### 11.5.2. Keto-Enol-Gleichgewicht

Befindet sich ein Wasserstoffatom an dem zur Carbonylgruppe benachbarten " $\alpha$ "-C-Atom, kann sich ein Gleichgewicht zwischen Keto- und Enol-Form einstellen.

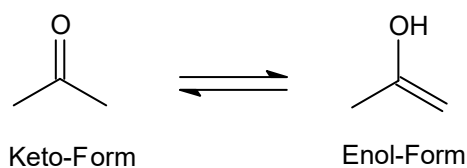


Abb. 179

Tatsächlich findet die Reaktion bei Aceton kaum statt. Dies stimmt mit unserer Beobachtung überein, denn falls eine Doppelbindung vorhanden wäre, müsste sich sofort Iod addieren. Wir haben gesehen, dass sich die neutrale Lösung nicht entfärbt. Je nach Carbonylverbindung liegt das Gleichgewicht mehr oder weniger stark auf der Seite des Enols:

Substanz	Aceton	Cyclohexanon	2,4-Pentandion	Acetessigester
% Enol	0.0002	0.02	80	7.5

Tab. 29

Für den besonders hohen Anteil der Enol-Form im Gleichgewicht bei 1,3-Dicarbonylverbindungen gibt es mehrere Gründe:

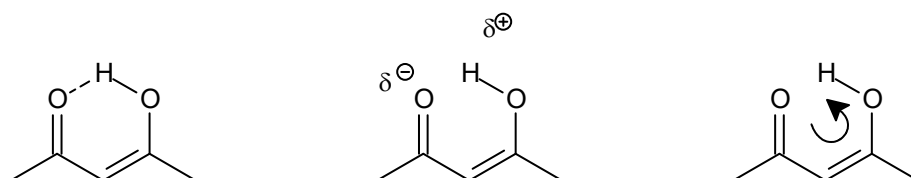


Abb. 180

- Durch den induktiven Effekt der Carbonylgruppen werden Elektronen aus der Doppelbindung abgezogen und die Polarisierung der Carbonylgruppe so ausgeglichen.
- C-C- und C-O-Doppelbindung sind konjugiert zueinander, das bedeutet eine Stabilisierung durch den mesomeren Effekt.
- Durch eine Wasserstoffbrückenbindung von der Hydroxy- zur Carbonylgruppe entsteht ein sechsgliedriger Ring, dieser ist besonders günstig.

Bei den 1,3-Dicarbonylverbindungen ist der Anteil an Enol so hoch, dass mit Iod in neutraler Lösung sofort Entfärbung eintritt. Bei z.B. Aceton ist die Base nötig, um die Abspaltung des Protons vom  $\alpha$ -C-Atom (dem der Carbonylgruppe benachbarten C-Atom) zu erleichtern. Dabei entsteht das Anion des Enols, das sog. Enolat. Das Enolat reagiert sehr schnell mit Iod. Der Mechanismus entspricht der Reaktion von Iod als Elektrophil mit einer Doppelbindung. Beim Enolat wird die Elektronendichte der Doppelbindung durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms erhöht, so dass die Reaktion noch schneller ist.

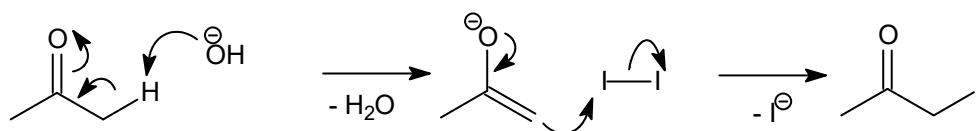


Abb. 181

Insgesamt wird also ein Wasserstoffatom am  $\alpha$ -C-Atom der Carbonylgruppe gegen ein Iodatomb ausgetauscht. Da dieses Iodatomb elektronegativer als das H-Atom ist, wird durch den Austausch die Bildung des Enolats beschleunigt, da  $\pi$ -Elektronen aus der Doppelbindung abgezogen werden können. Die Reaktion findet also ein zweites Mal statt, dabei entsteht Diiodacetone.

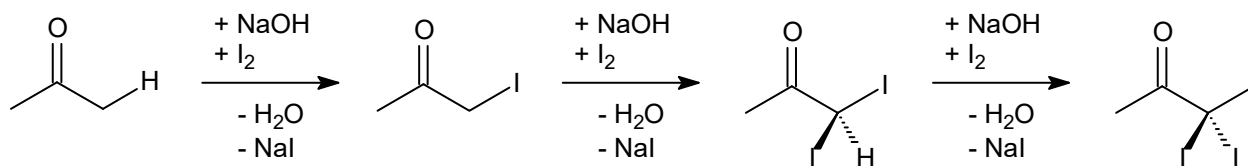


Abb. 182

Durch die zwei Iodatome wird die Bildung des Enolats nochmals beschleunigt, es entsteht Triiodoacetone. Bei einem nukleophilen Angriff eines Hydroxidions am stark positiv polarisierten C-Atom der Carbonylgruppe kann nun  $\text{CI}_3^-$  als Abgangsgruppe abgespalten werden, da die negative Ladung durch den induktiven Einfluss der drei Iodatome ausgeglichen werden kann. Da die entstehende Essigsäure viel saurer als  $\text{CHI}_3$  ist, findet nun noch eine Umprotonierung statt. Iodoform ( $\text{CHI}_3$ ) fällt als gelber, kristalliner Niederschlag aus.

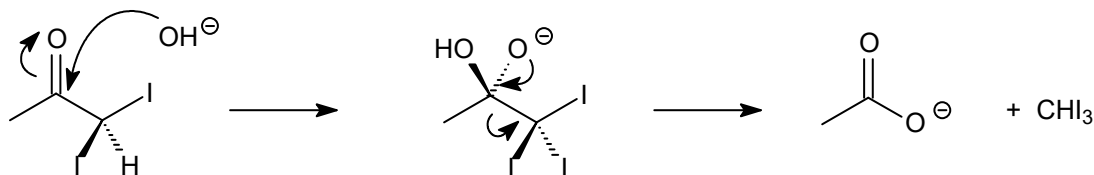


Abb. 183

Insgesamt erfolgt die Iodoformreaktion also nach dieser Summenformel:



Der langsamste Reaktionsschritt ist die erste Enolatbildung. Die folgenden Enolatbindungen sind schneller, da sie durch den induktiven Einfluss der Iodatome beschleunigt werden. Alle Verbindungen, die eine Acetylgruppe ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) enthalten, können auf diese Weise mit Iod und Natronlauge reagieren. Deshalb kann die Bildung von Iodoform (das nach seiner Isolierung durch Farbe und Schmelzpunkt identifiziert werden kann) in der organischen Analyse zum Nachweis einer Acetylgruppe in einer unbekannten Verbindung benutzt werden.

### 11.6. Aldol-Reaktion

Wichtiger als Reaktionen, bei denen Verbindungen abgebaut werden (wie z.B. bei der Iodoformreaktion) sind Reaktionen, bei denen neue C-C-Bindungen geknüpft werden. Ketone und Aldehyde sind dabei häufig Ausgangsverbindungen. Auch bei der Aldol-Reaktion wird zunächst eine Carbonylverbindung durch die Einwirkung von Base in ihr Enolat überführt:

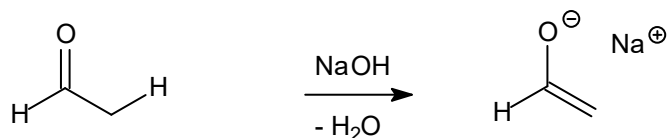


Abb. 184

Im Gleichgewicht ist sowohl Enolat als auch Ketoform vorhanden. Das  $\alpha$ -C-Atom des Enolats ist durch den „Elektronenschub“ des negativ geladenen Sauerstoffatoms negativ polarisiert. Es kann von hier aus ein nukleophiler Angriff auf das positiv polarisierte Carbonyl-C-Atom eines noch nicht enolisierten Acetaldehydmoleküls stattfinden. Auch diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion.

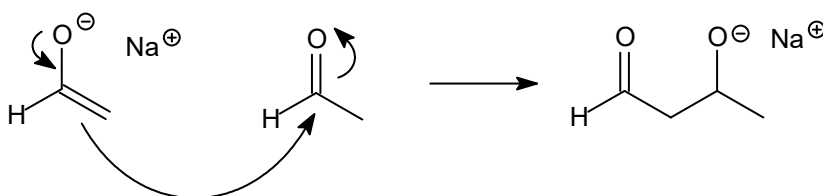


Abb. 185

Das negativ geladene Sauerstoffatom des Produktes wird schließlich durch das vorhandene Wasser protoniert. Da das so entstandene Produkt (systematischer Name: 3-Hydroxybutanal) eine Aldehyd- und eine Alkohol-Funktion enthält, heisst die Reaktion **Aldol-Reaktion**.

Wie alle Produkte einer Aldol-Reaktion besitzt 3-Hydroxybutanal in 1,3-Stellung ( $\beta$ -Stellung) zur Carbonylgruppe eine Hydroxyfunktion, gehört also zur Klasse der  **$\beta$ -Hydroxy-Carbonylverbindungen**. Das angegriffene Carbonyl-C-Atom geht bei der Reaktion von der vorher planaren Geometrie in einen Tetraeder über. In unserem Beispiel bildet dieses Kohlenstoffatom ein asymmetrisches Zentrum. Weil die Carbonylgruppe planar ist, kann der Angriff des Enolats von oben und von unten mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen, deshalb entstehen die beiden Enantiomeren des Produktes in gleichem Ausmaß (*Racemat*).



Abb. 186

In vielen Arbeiten wird versucht, eine Seite des Carbonyls „zuzubauen“, um so den Angriff aus einer Richtung zu erschweren und als Produkt nur eines der Enantiomeren zu erhalten. Die oben gezeigte  $\beta$ -Hydroxy-Carbonyl-Verbindung ist meist nicht das Endprodukt der Reaktion. Bei höherer Temperatur kann die Hydroxygruppe (unter Säure- oder Basenkatalyse) leicht eliminiert

werden, es entsteht dann eine  $\alpha,\beta$ -**ungesättigte Carbonylverbindung**. Wenn also nach dem Additionsschritt, der **Aldol-Addition**, noch Wasser aus dem Molekül abgespalten wird, bezeichnet man die gesamte Reaktionsfolge als **Aldol-Kondensation**.

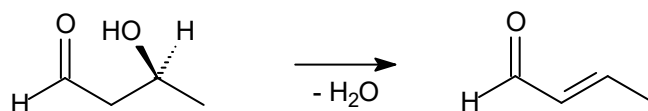


Abb. 187

Bei unserem Beispiel entsteht so But-2-enal. Die Eliminierung von Wasser geschieht bei  $\beta$ -Hydroxyverbindungen deshalb so einfach, weil im Produkt die  $\pi$ -Systeme der beiden Doppelbindungen miteinander wechselwirken können: Die Bindungslänge der C-C-Bindung zwischen den Doppelbindungen ist kürzer als eine „normale“ C-C-Einfachbindung, also ein Teil der  $\pi$ -Elektronen ist delokalisiert. Man sagt, die beiden Doppelbindungen sind „konjugiert“, dadurch ist das Produkt, die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung, energetisch besonders günstig. Dieser günstige energetische Aspekt bildet die Triebkraft der Reaktion. Dazu kommt, dass das Proton in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe durch den Elektronenzug der Carbonylgruppe leichter abspaltbar, d. h. acider ist.

Durch die Addition einer CH-aciden Verbindung an eine Carbonylgruppe können ausgehend von einfachen kleinen Verbindungen großen Moleküle aufgebaut werden. Dieses Prinzip der Aldol-Reaktion wird auch im Stoffwechsel häufiger angewendet.

### 11.7. Esterkondensation

Auch Ester bilden alkylierbare bzw. acylierbare Enolate. Die Acidität eines  $\alpha$ -Wasserstoffatoms ist bei Estern groß genug, um beim Behandeln mit starker Base bei niedrigen Temperaturen zur Bildung von Ester-Enolaten zu führen. **Ester-Enolate reagieren wie die Enolate von Ketonen.**

Der  $pK_a$  von Estern ist um fünf Einheiten größer als der von Aldehyden und Ketonen. Ester-Enolate sind also basischer als die Enolate von Ketonen. Sie zeigen daher die typischen Nebenreaktionen starker Basen: E2 Prozesse (insbesondere bei sekundären, tertiären und verzweigten Halogeniden) und Deprotonierungen. Ester-Enolate greifen nicht nur die Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen, sondern auch die von Estern an. Bei dieser Umsetzung, die als **Claisen-Kondensation** (Ludwig Claisen, 1851 – 1930; Professor an der Universität Berlin) bekannt ist, reagiert das Enolat-Ion über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus mit der Esterfunktion, wobei ein 3-Ketoester entsteht. Das Enolat muss nicht in stöchiometrischen Konzentrationen vorliegen, es genügt, wie bei der Aldolkondensation, eine

Gleichgewichtskonzentration. Sowohl das Alkoxid wie der Ester sollten sich von demselben Alkohol ableiten, um zu verhindern, dass **Nebenprodukte durch Umesterung** entstehen.

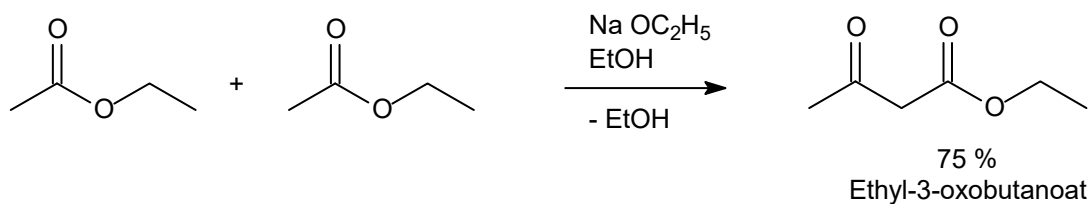


Abb. 188

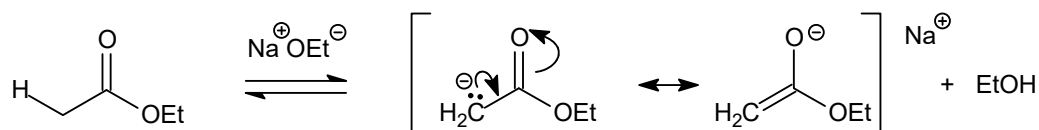
### 11.7.1. Mechanismus der Claisen-Kondensation

Die Claisen-Kondensation ist das Ester-Analogon der Aldolkondensation. Sie ist eine Gleichgewichtsreaktion, die auf der Stufe der Bildung des 3-Ketoesters endotherm ist.

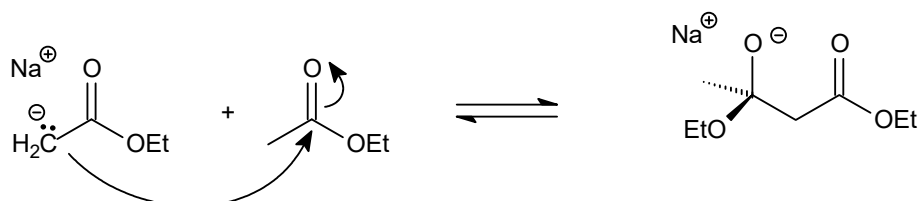
Das Gleichgewicht wird durch irreversible Überführung des 3-Ketoesters in das entsprechende Enolat-Ion auf die Seite der Produkte verschoben. Dieser letzte Schritt ist energetisch begünstigt, da die Acidität des Protons, das von den beiden Carbonylgruppen umgeben ist, durch Resonanzstabilisierung des Anions stark erhöht ist ( $pK \approx 11$ ). Bei der Claisen-Kondensation isoliert man den freien Ketoester daher erst bei der anschließenden sauren Aufarbeitung. Hierdurch ergibt sich, dass 3-Ketoester und  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen ganz allgemein wichtige Zwischenstufen bei Synthesen sind.

Exkurs: Die Chemie der Ester ist stark von der Carbonylfunktion geprägt. Mit wässriger Säure oder Base hydrolysieren sie zu den entsprechenden Carbonsäuren oder Carboxylaten, mit Alkoholen erfolgt eine Umesterung, mit Aminen reagieren sie bei erhöhten Temperaturen zu Amiden. Erhitzt man Ester auf über 300 °C, pyrolysieren sie (Esterpyrolyse) in einem konzertierten Eliminierungsprozess zu Alkenen und Carbonsäuren.

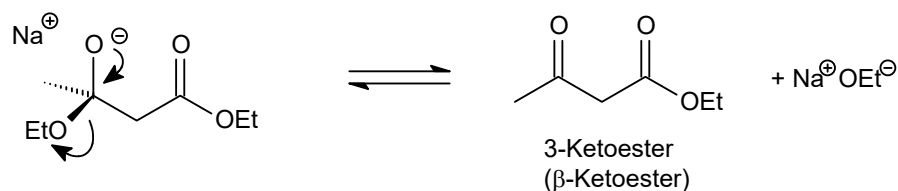
**1. Schritt:** Bildung des Ester-Enolats



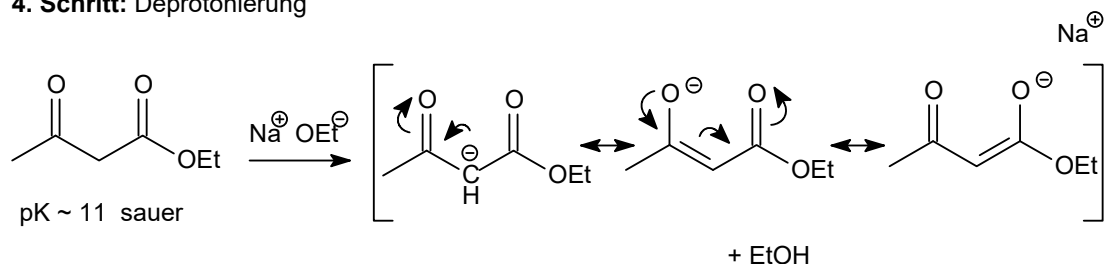
**2. Schritt:** Nucleophile Addition



**3. Schritt:** Eliminierung



**4. Schritt:** Deprotonierung



**5. Schritt:** Protonierung bei der Aufarbeitung

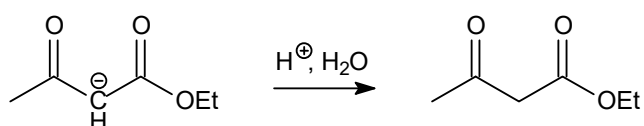


Abb. 189

**11.7.2. Reaktionen mit Acetessigester**

Ludwig Knorr führte 1883 die folgende Reaktion von Acetessigester mit Phenylhydrazin durch. Phenylhydrazin ist ein Stickstoffnukleophil, das mit seinem freien Elektronenpaar die Carbonylfunktion angreifen kann, ähnlich wie wir es in 12.2. für die Reaktion von Hydroxylamin mit Cylohexanon gesehen haben. Acetessigester besitzt zwei Carbonylgruppen, aber nur eine

reagiert leicht mit dem Hydrazin, da das C-Atom der zweiten durch den elektronenschiebenden Einfluss der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-Gruppe weniger stark positiv polarisiert ist.

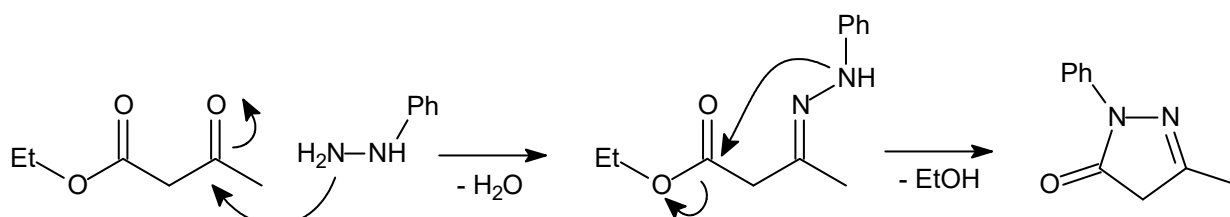
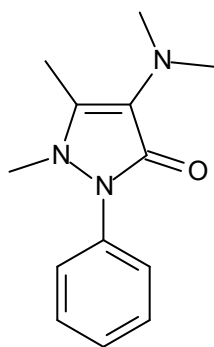


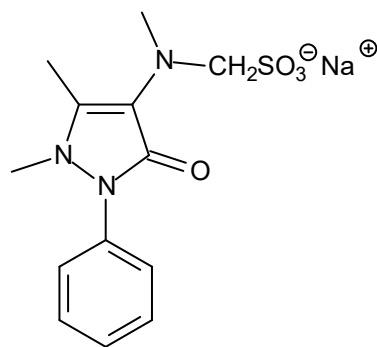
Abb. 190

Als Produkt dieser Wasserabspaltung wird ein Hydrazone erhalten. Dieses Hydrazone reagiert nun weiter, indem das freie Elektronenpaar des Stickstoffs die noch vorhandene Carbonylgruppe des Esters angreift, ein Fünfring wird erhalten, und schließlich wird Ethanolat aus dem Molekül abgespalten. Die so hergestellte Verbindung heißt Antipyrin und gehört zur Klasse der **Pyrazolone**. Die Gruppe hat ihren Namen nach dem Fünfring mit zwei Stickstoffatomen (**Pyrazol**) und der Carbonylgruppe (**-on**), die als Strukturmerkmal vorhanden sind.

Pyrazol gehört zur Gruppe der **Heterocyclen**, einer Verbindungsklasse, die innerhalb ihres Ringsystems andere Atome als Kohlenstoff besitzen. Die häufigsten dieser Heteroatome sind Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. 80% aller pharmazeutischen Wirkstoffe enthalten Heterocyclen. Pyrazolone wirken fiebersenkend und werden auch als *Antirheumatika* eingesetzt. Stoffe dieses Typs sind z.B. in *Pyramidon* (nicht mehr im Handel) und *Novalgin* (gegen Schmerzen) enthalten.



Pyramidon



Novalgin

Abb. 191

Durch die **Sulfonsäuregruppe** liegt Novalgin als Natrium-Salz vor, was die Wasserlöslichkeit steigert und so die Bioverfügbarkeit und das Wirkprofil des Moleküls günstig beeinflussen.



## 11.8. Michael-Addition

Dieser Reaktionstyp ist von besonderer, präparativer Bedeutung. Bei den Edukten sind viele Variationen möglich, aber immer wird eine „**CH-acide Verbindung**“ – d. h. eine Verbindung, der durch eine (starke) Base ein Proton entzogen werden kann, und die auch **Michael-Donor** genannt wird – an eine vinyloge, also eine  **$\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung (Michael-Akzeptor)** addiert. In unserem Beispiel wird eine 1,3-Dicarbonyl-Verbindung als Michael-Donor eingesetzt. Sie wird zunächst in das Enolat-Ion überführt, das sich dann als Elektronenpaar-„Spender“ (lat. Donor) an den Akzeptor addiert. Alle Teilschritte sind Gleichgewichtsreaktionen, bei günstigen Reaktionsbedingungen kann die Rückreaktion aber vernachlässigt werden.

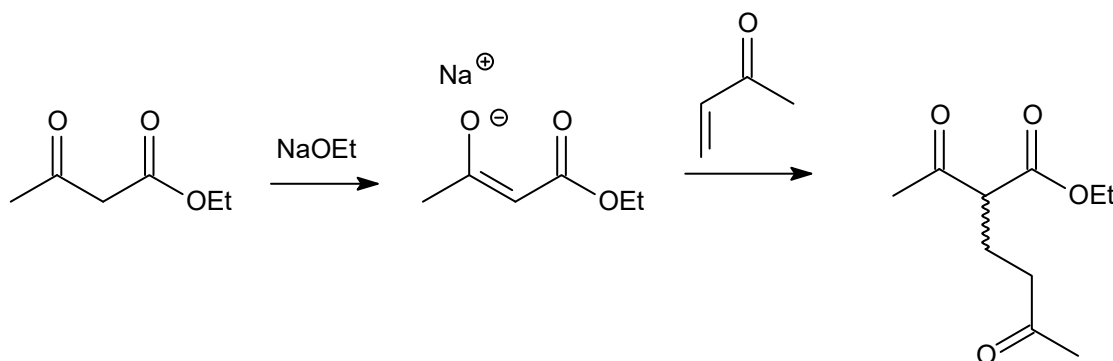
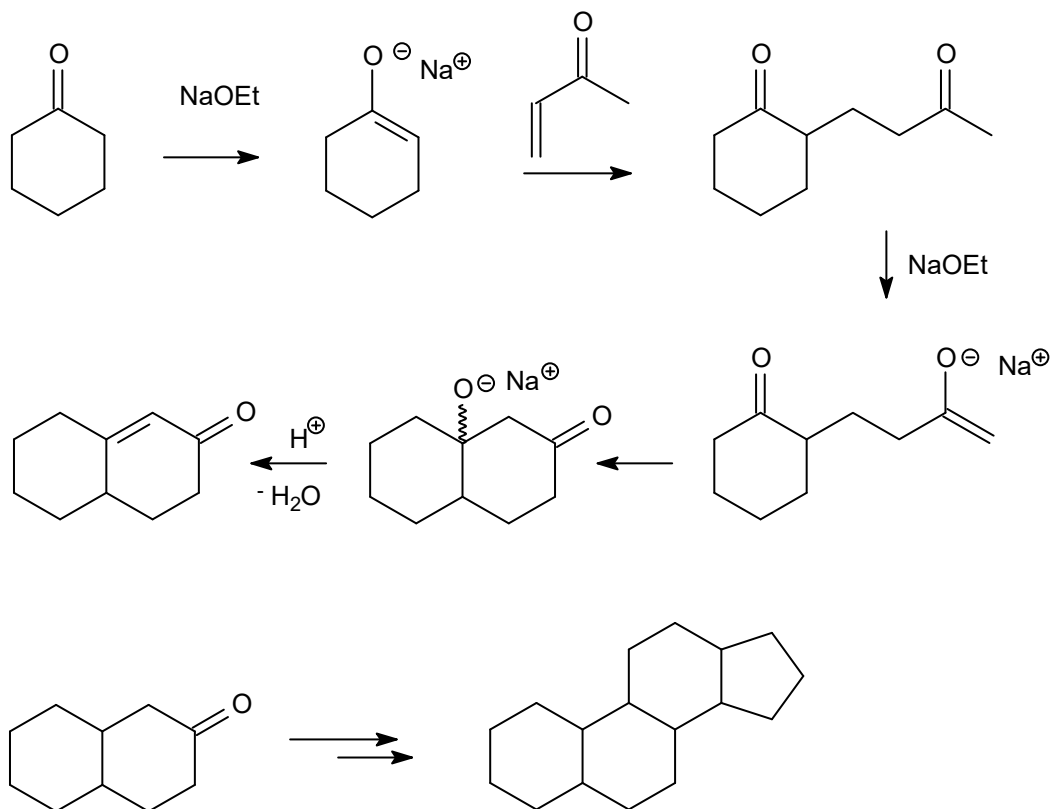


Abb. 192



Grundgerüst der Steroide (Gonan oder Steran)

Abb. 193

Eine **Kombination** von **Michael-Addition** und **intramolekularer Aldolkondensation** heißt **Robinson-Annelierung** und ist zum Aufbau cyclischer Verbindungen (vorallem von 5- und 6-Ringen) sehr wichtig.

Das auf diese Weise entstandene bicyclische System ist ein Bestandteil des Kohlenstoffgerüsts der Steroide, einer Verbindungsklasse, zu der zahlreiche biochemisch sehr interessante Naturstoffe gehören (z.B. Cholesterin, Gallensäure, Sexualhormone usw.).

## 11.9. Carbonyl-Reaktionen an Carbonsäure-Derivaten

### 11.9.1. Mechanismus

Durch einen nukleophilen Angriff eines Alkohol-Moleküls am positiv polarisierten C-Atom der Carbonylgruppe einer Carbonsäure entsteht ein tetraedrischer Übergangszustand. Durch Wasserabspaltung reagiert dieser zum Carbonsäureester weiter. Da die Veresterung eine Gleichgewichtsreaktion ist, kann durch Reaktion des Esters mit Wasser die umgekehrte Reaktion, die Verseifung, eintreten.

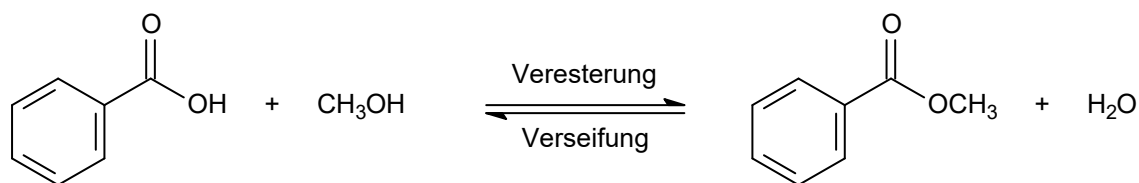


Abb. 194

Bei der Veresterung findet zunächst eine Addition des Alkohols an die Carbonylgruppe und dann eine Eliminierung von Wasser statt.

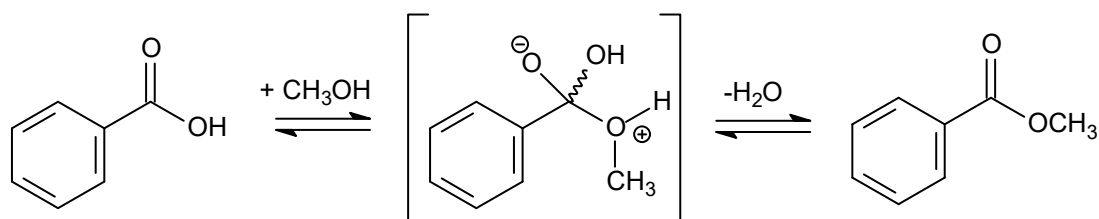


Abb. 195

Die Veresterung wird durch Säure erheblich beschleunigt. Wie bei der Hydratbildung handelt es sich hier um eine allgemeine Säurekatalyse (siehe 10.2.1). Auch hier wird durch Protonierung der Carbonylgruppe der Elektronenzug auf das Carbonyl-C-Atom verstärkt.

### 11.9.2. Synthese von Essigsäure-1-butylester

**Versuch:** 0.3 mol Eisessig (konz. Essigsäure) und 0.25 mol 1-Butanol werden mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol am Rückflusskühler mit Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Wenn die berechnete Menge Wasser (0.25 mol = 4,5 ml) durch diese azeotrope Destillation abgetrennt ist, wird (nach dem Abkühlen) mit Wasser und Natriumcarbonat-Lösung (zum Neutralisieren der überschüssigen Säure) ausgeschüttelt. Durch Destillation erhält man den Ester.

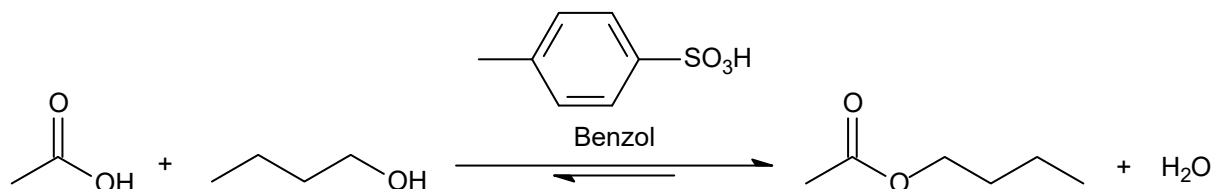


Abb. 196

Die hier verwendete Methode (Säure und Alkohol in Gegenwart von Säure als Katalysator miteinander umzusetzen) heißt **Fischer-Veresterung**.

### 11.9.3. Verseifung

Dieser Begriff ist historisch begründet, da die alkalische Hydrolyse (Kochen mit konzentrierter Natronlauge) von Fetten die als Seife verwendeten Natrium-Salze der Fettsäuren ergibt. Viele der in der Natur vorkommenden Fette bestehen aus langkettigen Carbonsäuren (Fettsäuren), die mit Glycerin verestert sind.

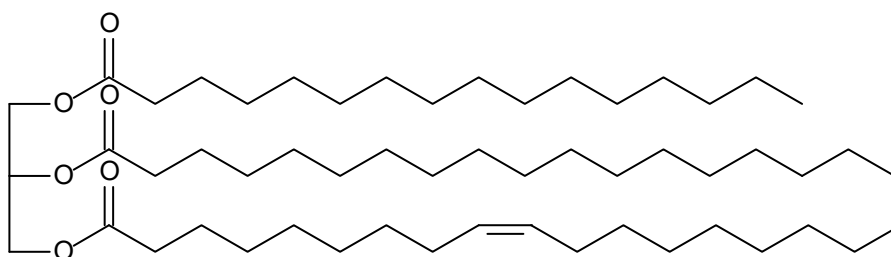


Abb. 197

Im hier gezeigten Beispiel sind häufig vorkommende Fettsäuren mit Glycerin verestert. Von oben nach unten: Palmitinsäure (gesättigte Kette von 16-C-Atomen). Stearinsäure (gesättigte Kette von 18-C-Atomen) und Ölsäure (18-C Atome mit einer Doppelbindung zwischen den C-Atomen 9 und 10, sie hat cis-Konfiguration, wie alle Doppelbindungen in natürlichen Fettsäuren). Da es sehr ungünstig ist, wenn Wassermoleküle, die ja Dipole sind, in die sehr unpolare Umgebung der Alkylketten der Fettsäuren kommen, sind Fette nicht in Wasser löslich.

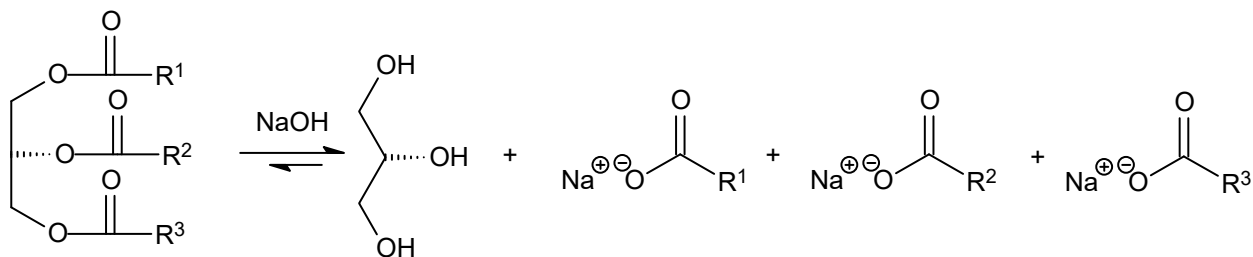


Abb. 198

Die Ketten richten sich so aus, dass sie nebeneinander liegen. Diese **Wechselwirkung** der **Alkylketten** untereinander, die nur in wässriger (oder allgemein: polarer) Umgebung auftritt, heißt **hydrophobe Wechselwirkung**. Bei der Hydrolyse mit Natronlauge greift ein Hydroxidion als Nukleophil am Carbonyl-C-Atom an, im nächsten Schritt wird die Alkoholgruppe des Glycerins vom Carbonyl-C-Atom abgespalten. Die technische Seifenherstellung erfolgt folgendermaßen: In einem offenen Kessel werden Rindertalg bzw. Pflanzenöle mit wenig Wasser und konzentrierter Alkalilauge gekocht. Das entstehende Glycerin sammelt sich in der Wasserphase, die Seife schwimmt oben auf. Sie muss nicht extra ausgefällt werden. Um eine bessere Trennung der Phasen zu erreichen (geschmolzene Seife und Glycerinphase, „Unterlauge“ genannt) wird Kochsalzlösung zugesetzt („Aussalzen“). Verseifung mit Natronlauge liefert feste Seife („Kernseife“), die zu Feinseife verarbeitet wird, die Verseifung mit Kalilauge führt zur Schmierseife. Auch Lithiumhydroxid kann zur Verseifung verwendet werden. Mit Stearin umgesetzt entsteht Lithiumstearat, das z.B. in der Technik als Schmiermittel eingesetzt wird. Seifen gehören zur großen Gruppe der Detergenzien oder **Tensiden**.

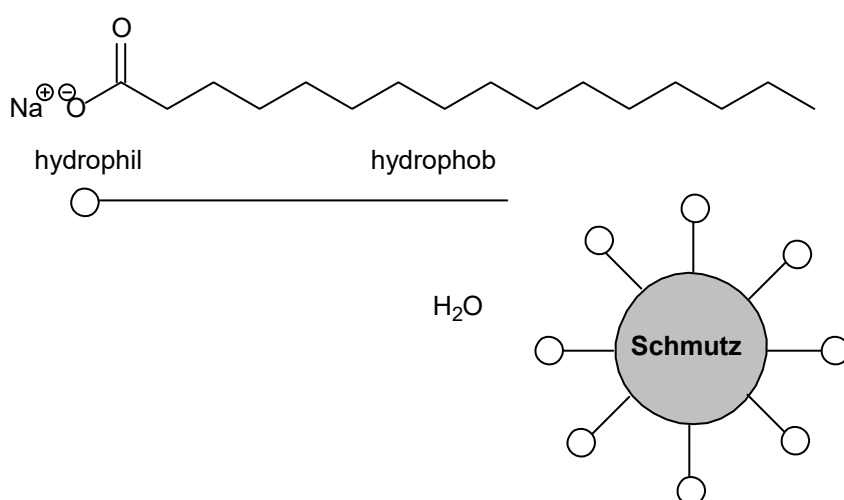


Abb. 199

Allen ist gemeinsam, dass sie auf der einen Seite eine hydrophile Kopfgruppe tragen, die die Löslichkeit in Wasser vermittelt (bei den Fettsäuren ist das die negativ geladene Carboxylat-Gruppe), und auf der anderen Seite einen hydrophoben Schwanz (meist eine lange Alkylkette), an

den sich fettige (hydrophobe) Schmutzpartikel anlagern können. In wässriger Lösung organisieren sich die Fettsäuren zu Micellen, wobei sich die unpolaren, hydrophoben Schwänze im Inneren zusammenlagern ("hydrophobe Wechselwirkung") und die polaren, hydrophilen Köpfe in das umgebende Wasser hineinragen. Durch die gleichsinnige Ladung stoßen sich die einzelnen Micellen ionischer Tenside gegenseitig ab, wodurch die im Inneren der Micellen eingeschlossenen Schmutzpartikel emulgiert und in der Schwebelage gehalten werden.

Umgekehrt lagern sich die Moleküle bei Öl-in-Wasser-Emulsionen so zusammen, dass die polaren Köpfe einen Hohlraum einschließen, der mit Wasser und den Gegenionen (z.B.  $\text{Na}^+$ ) gefüllt ist und die unpolaren Schwänze dicht gepackt in das umgebende Öl ragen.

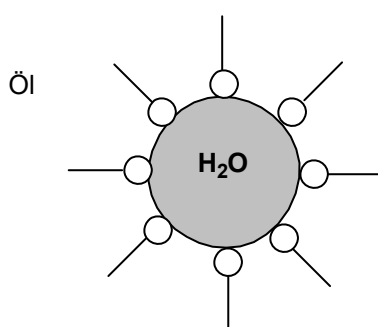


Abb. 200

Eine andere Möglichkeit ist die Bildung einer Doppelschicht, bei der zwei Schichten so angeordnet sind, dass die Schwänze in das Innere der Doppelschicht, die polaren Köpfe aber nach außen in das Wasser zeigen. Dies ist die Grundstruktur von allen in der Natur vorkommenden Membranen. Ihre Entwicklung war bei der Entstehung des Lebens ein besonders wichtiger Schritt, da so eine Abgrenzung der (Ur-) Zelle von der Umgebung möglich war. Dieser Vorgang heißt **Kompartimentierung**. Seifen gehören zur Klasse der **anionenaktiven Detergenzien**. Es gibt auch **Detergenzien** mit **positiv geladenen Kopfgruppen**, man verwendet hier meist (quartäre) **Ammoniumgruppen**. Diese kationenaktiven Substanzen wirken zusätzlich **desinfizierend (bakterizid)**, da sie mit den Membranen der Mikroorganismen wechselwirken und von ihnen nicht abgebaut werden können. Bei Neutralseifen vermitteln OH-Gruppen die Wasserlöslichkeit.

#### 11.9.4. Aminolyse von Carbonsäurederivaten

Nach dem gleichen Prinzip wie bei der Veresterung und Esterhydrolyse reagieren Carbonsäuren und Carbonsäurederivate mit primären und sekundären Aminen unter Addition an die Carbonylgruppe und nachfolgender Abspaltung der vorhandenen Abgangsgruppe zu Carbonsäureamiden. Allerdings erhält man bei der Umsetzung von Carbonsäuren mit Aminen

zunächst nur die entsprechenden Ammoniumsalze, die erst unter verschärften Bedingungen (Erhitzen, ggf. unter Druck) in die Amide übergehen. Reaktivere Carbonsäurederivate wie Carbonsäurechloride, -anhydride und -ester reagieren dagegen oft schon bei Raumtemperatur glatt zu Amiden.

**Versuch:** 0.1 Mol Cyanessigsäureethylester werden mit 30 ml konz. Ammoniak-Lösung für 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Das beim Abkühlen des Reaktionsgemischs auf 0 °C abgeschiedene Reaktionsprodukt wird abfiltriert und aus wenig Ethanol umkristallisiert. Man erhält so etwa 80 % Cyanacetamid.

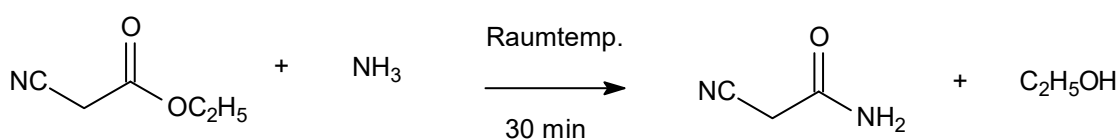


Abb. 201

Amide sind neutrale, wenig reaktive und daher meist recht stabile Carbonsäurederivate, die z.B. in Form der Polyamide (Kapitel 14) technisch und insbesondere in Form der Peptide und Proteine physiologisch von eminenter Bedeutung sind. In den Peptiden und Proteinen sind die Aminosäuren über Peptidbindungen (= Amidbindungen zwischen Carboxyl- und Aminogruppen benachbarter Aminosäuren) zu Makromolekülen verknüpft, die im Organismus aufgrund ihrer enormen strukturellen Vielfalt die unterschiedlichsten Aufgaben erfüllen können.

## 12. Redoxreaktionen

### 12.1. Allgemeines

Die Mechanismen der bisher betrachteten Reaktionen können alle durch Addition oder Eliminierung oder eine Kombination aus beiden (wie z.B. bei der Substitution) erklärt werden. Bei den Redoxreaktionen ist es wichtig, dass Reduktion und Oxidation immer gleichzeitig auftreten, d. h. wird die Substanz oxidiert, wird gleichzeitig eine andere reduziert und umgekehrt. Wird eine Verbindung **oxidiert**, **gibt** sie **Elektronen ab**. Bei einer **Reduktion** werden **Elektronen aufgenommen**.

Oxidationsmittel sind Substanzen, die andere Verbindungen oxidieren, sie selbst werden bei der Reaktion reduziert, nehmen also Elektronen auf. Umgekehrt reduzieren Reduktionsmittel andere Verbindungen und werden dabei selbst oxidiert, geben also Elektronen ab.