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.

NC
$$OC_2H_5$$
 + NH₃ Raumtemp. OC_2H_5 + C_2H_5OH OC_2H_5 + C_2H_5OH OC_2H_5 + OC_2H_5 + OC_2H_5OH

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.

In der Organischen Chemie sind vor allem die Reagenzien interessant, mit denen Redoxreaktionen durchgeführt werden können und weniger die Reaktionsmechanismen der einzelnen Reaktionen.

12.2. Versuch: Tollens-Probe

Die Tollens-Probe ist ein Nachweis für Zucker (den Namen Tollens kennen wir schon von der entsprechenden Schreibweise für Zucker – siehe 12.1).

Durchführung der Reaktion: Silbernitrat wird in Wasser gelöst und unter Rühren mit Ammoniak-Lösung versetzt, bis sich der gebildete Niederschlag gerade wieder auflöst.

Nun wird eine Kaliumhydroxidlösung zu gegeben und anschließend wieder Ammoniak, bis sich der gebildete dunkelbraune bis schwarze Niederschlag wieder aufgelöst hat. Die so hergestellte Lösung ist etwa eine Stunde haltbar. Wird nun eine Zuckerlösung zugegeben, scheidet sich innerhalb von 10 bis 30 Minuten Silber ab, wenn reduzierende Zucker enthalten sind.

$$Ag^+$$
 Ag^0 D -Glucose D -Glucono- δ -lacton

Abb. 202

Durch die Silberabscheidung wird das Reagenzglas von innen verspiegelt. Glukose liegt zwar zum größten Teil in Lösung als Halbacetal vor, aber ein geringer Anteil ist auch in der offenkettigen Form vorhanden (Aldehydfunktion). Die Aldehydgruppe kann zur Carbonsäure oxidiert werden. Die Silber(I)-Ionen wirken dabei als Oxidationsmittel, d. h. sie nehmen die Elektronen auf und werden so zu Silber reduziert, das sich dann auf der Gefäßwand als "Spiegel" abschneidet. Auch andere Zucker, die eine Aldehydgruppe tragen, können leicht zur Säure oxidiert werden. Der ebenfalls häufig angewendete **Fehling-Nachweis** ist analog zur Tollens-Probe, nur dass hier statt Silberionen **Kupferionen als Oxidationsmittel** verwendet werden. Auch hier erhält man eine charakteristische Färbung.

12.3. Oxidationszahlen

Um die Elektronenbilanz für Redox-Reaktionen von organischen Verbindungen berechnen zu können (die benötigt werden um die richtige Menge von Reduktions- und Oxidationsmittel einzusetzen), werden Oxidationszahlen benutzt. Als Bezugssystem für die Oxidationszahlen dient

Wasser (H₂0). Da Wasser nicht geladen ist, muss die Summe der Oxidationszahlen Null sein. Der elektronegativere Sauerstoff trägt die Oxidationszahl –II, der elektropositive Wasserstoff die Zahl +I. Diese Oxidationszahlen tragen sie auch in allen anderen organischen Verbindungen. Für jedes Kohlenstoffatom werden die Oxidationszahlen der Substituenten zusammengezählt und das C-Atom bekommt dann die Oxidationszahl, die nötig ist, um die Summe Null zu ergeben. Ein Kohlenstoffsubstituent wird dabei mit Null gerechnet.

Als Beispiel wollen wir die Oxidationszahlen des Kohlenstoffs in den verschiedenen Oxidationsstufen des Methans berechnen:

Zwischen zwei Oxidationsstufen liegt also immer ein Zwei-Elektronen-Schritt, d. h. um z.B. vom Aldehyd zur Säure zu kommen (Oxidation), müssen zwei Elektronen abgegeben werden. Dieses Prinzip der Oxidationszahlen wollen wir nun auf die Tollens-Probe anwenden. Dabei wird Glucose (Aldehyd) zur Gluconsäure oxidiert.

Die zwei Elektronen, die bei der Oxidation des C-Atoms Nr. 1 von der Oxidationsstufe +I zur Stufe +III pro Molekül Glucose abgegeben werden, werden von Silber (I)-Ionen aufgenommen. Da diese nur jeweils ein Elektron aufnehmen können, werden pro Molekül Glucose zwei Silberionen reduziert.

13.4. Oxidationen

12.4.1. Oxidation von Toluol zu Benzoesäure

Versuch: Als Oxidationsmittel wird hier Kaliumpermanganat verwendet. Die intensiv violette Lösung wird während der Reaktion entfärbt, es entsteht ein brauner, schlammiger Niederschlag von Braunstein (MnO₂).

Bei der Oxidation von Toluol zu Benzoesäure werden pro Molekül 6 Elektronen abgegeben. Ein Molekül MnO₄- kann drei Elektronen aufnehmen:

$$3 e^{\Theta} + 4 H^{\oplus} + MnO_4 \longrightarrow 2H_2O + MnO_2$$

Die Summe dieser beiden Gleichungen ergibt nicht die Reaktionsgleichung, da die Bilanz der Wasserstoff- und Sauerstoffatome noch nicht ausgeglichen ist. Die vollständige Reaktionsgleichung lautet daher:

$$CH_3$$
 + 2 KMnO_4 + 2 MnO_2 + $H_2\text{O}$ + 2 K^{\oplus} + OH^{\ominus}

Wie aus der Gleichung hervorgeht, ist die entstehende Benzoesäure in der alkalischen Lösung zunächst deprotoniert und liegt als Kaliumsalz vor. **Durchführung der Reaktion**: Kaliumpermanganat, Wasser und Toluol werden gemischt und erhitzt. Nach Ende der Reaktion wird Ethanol zugegeben, um überschüssiges KMnO₄ zu entfernen, dann wird der ausgefallene Braunstein heiß abgesaugt. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure (sonst wird das Kaliumsalz der Benzoesäure erhalten) kristallisiert die Benzoesäure aus.

12.4.2. Chromsäure-Oxidation

Im Gegensatz zu den meisten anderen Redoxreaktionen, die in der organischen Chemie angewendet werden, kann die Oxidation mit Chromsäure mechanistisch erklärt werden. Wir wollen die Reaktion von Chromsäure mit Isopropanol (systematischer Name: 2-Propanol) betrachten. Dabei wirkt Chromsäure als Oxidationsmittel, d. h. sie wird bei der Reaktion zu Chromdioxid reduziert, während Isopropanol zu Aceton oxidiert wird. Da die Chromsäure sehr instabil ist, wird sie erst im Reaktionsgefäß aus Chromtrioxid und Schwefelsäure hergestellt.

$$O = Cr + H_2O \qquad \frac{H_2SO_4}{HO} \qquad O Cr OH$$

Abb. 207

Diese Säure, bei der das Metall die Oxidationszahl +VI hat, reagiert mit dem Alkohol unter Wasserabspaltung zu einem Ester.

Abb. 208

Dieser Ester zerfällt, wenn er durch eine Base angegriffen wird. Diese Base kann z.B. Hydrogensulfat (HSO₄⁻) sein. Bei dieser Reaktion verändert Chrom seine Oxidationszahl von +VI nach +IV, wird also reduziert. Cr(VI) reagiert über mehrere Stufen vollständig zu Cr(III) ab. Das C-Atom Nr. 2 des Isopropanols hat die Oxidationszahl 0, die zu +II verändert wird.

12.5. Cannizzaro-Reaktion

Diese Reaktion wurde von S. Cannizzaro 1853 entdeckt. Setzt man Benzaldehyd mit Kalilauge um, entstehen Kalium-Benzoat (Kaliumsalz der Benzoesäure) und Benzylalkohol im Verhältnis 1:1.

2
$$KOH$$
 CH_2OH $CO_2^{\Theta} K^{\oplus}$ $Abb. 209$

Aus Benzaldehyd mit der Oxidationszahl +I entstehen also durch Oxidation Kaliumbenzoat (Oxidationszahl +III) und durch Reduktion Benzylalkohol (Oxidationszahl –I). Eine solche Reaktion, bei der die Ausgangsverbindung sowohl oxidiert als auch reduziert wird, so dass die Gesamtbilanz der Elektronenverschiebungen Null ergibt, heißt **Disproportionierung**. Zuerst reagiert das Hydroxidion mit Benzaldehyd. Dabei ist keine Enolisierung möglich, weil Benzaldehyd am α -C-Atom keine Wasserstoffatome trägt, es kann also nur ein nukleophiler Angriff am Carbonyl-C-Atom erfolgen, wobei das α -C-Atom tetraedrische Konformation einnimmt. Das entstehende Produkt ist ein Hydrat-Analogon.

$$K^{\oplus}$$
 $COOH$
 CH_2OH
 CH_2

Von diesem Hydrat-Analogon kann nun eine **Hydrid-Übertragung** auf ein Benzaldehyd-Molekül stattfinden. Dabei wird ein Wasserstoffatom mit seinem Bindungselektronenpaar (dieses Teilchen heißt Hydridion) übertragen. Das Molekül, von dem das Hydridion abgespalten wird, wird oxidiert; das Molekül, das das Hydridion aufnimmt, wird dagegen reduziert. Im Übergangszustand bilden die beteiligten Atome einen sechsgliedrigen Ring. In diesem Reaktionsschritt entstehen Benzoesäure und Benzylalkoholat. Es findet sehr schnell eine Umprotonierung statt, da Benzylalkohol viel weniger sauer als Benzoesäure ist.

12.6. Reduktionen

12.6.1. Reduktionen mit Hydriden

Die Cannizzaro-Reaktion ist für Synthesen recht uninteressant, da die beiden Produkte immer im Verhältnis von 1:1 entstehen. Aber das Prinzip der Hydrid-Reduktion wird häufig angewendet. Mechanistisch ist dabei allerdings noch nicht geklärt, ob das Hydridion tatsächlich als "H-" übertragen wird, oder ob die Übertragung des Elektronenpaares und des Protons in zwei Schritten abläuft. Wir wollen aber auf diese Feinheiten nicht eingehen und nur von einer Hydridübertragung sprechen. Die bekanntesten Reagenzien sind:

NaBH₄ Natriumborhydrid

LiAlH₄ Lithiumaluminiumhydrid

Sie werden eingesetzt, um Carbonylverbindungen zu reduzieren. Dabei sieht der allgemeine Reaktionsablauf so aus:

Als Zwischenprodukt entsteht das Natrium- bzw. Lithium-Salz des Alkohols, das dann durch Ansäuern zum freien Alkohol umgesetzt wird. Wir wollen die Reduktion von Aceton zu Isopropanol genauer betrachten. Im ersten Schritt wird ein Hydridion auf ein Carbonyl-C-Atom übertragen und die freigewordene Bindungsstelle am Aluminium durch das entstandene Alkoholat eingenommen. Dieser Schritt kann viermal stattfinden, bis alle Hydridionen ausgetauscht sind.

$$4 \quad O \longrightarrow H \quad H \quad \longrightarrow \quad AI \quad \longrightarrow \quad AI \quad \longrightarrow \quad 4 \quad H_{2O} \quad 4 \quad \longrightarrow \quad H \quad \longrightarrow \quad H$$

Abb. 212

Die Aluminiumverbindung bleibt in allen diesen Schritten negativ geladen, das Gegenion ist jeweils Lithium. Dieses Zwischenprodukt wird mit Säure hydrolisiert. Dabei fallen neben dem erwünschten Alkohol große Mengen Aluminiumhydroxid-Gallerte an (*Vorsicht*: LiAlH4 reagiert explosionsartig mit Wasser, d. h. die Lösungsmittel müssen gründlich getrocknet werden).

Etwas weniger reaktiv als LiAIH4 ist NaBH4, es kann auch in Wasser angewendet werden und findet daher auch in der Biochemie Verwendung. Das Sehpigment *Rhodopsin* enthält eine Carbonylgruppe. Diese reagiert mit der Seitenkette einer Aminosäure (Lysin) des Enzyms zu einem Imin. Dieses *Imin* ist nicht so stabil, kann aber wie Carbonyl mit NaBH4 reduziert werden. Das entstehende *Amin* kann untersucht werden, und man kann so feststellen, mit welcher Aminosäure des Enzyms die Reaktion stattfindet.

Rhodopsin
$$H$$
 $Abb, 213$
 $N-R$
 $N-R$

12.6.2. Reduktive Dimerisierung (Acyloin-Kondensation)

Aldehyde und Ketone können außer durch Hydride oder katalytische Hydrierung auch durch Metalle reduziert werden. Der Mechanismus verläuft dabei über einen (Ein-) Elektronen- Übertragungsschritt vom Metall auf die Carbonylgruppe. Zuerst nimmt die Carbonylgruppe unter Bildung eines Radikal-Anions ein Elektron auf, dann kombinieren zwei solcher Radikal-Anionen unter Bildung eines Dianions, das bei der wässrigen Aufarbeitung protoniert wird. Bei dieser Reduktion kommt es also zur Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen zwei Carbonyl-Kohlenstoffatomen.

Bei der Umsetzung von Aceton mit Magnesium in Benzol wird nach einer stark exothermen Reaktion und nach wässriger Aufarbeitung 2,3-Dimethylbutan-2,3-diol (Pinakol) erhalten.

2
$$Mg^0$$
 Mg^{2+} Mg^{2

Wird Ester mit metallischem Natrium in Benzol erhitzt, erfolgt eine reduktive Kupplung, bei dernach Hydrolyse – das entsprechende α -Hydroxyketon (oder "Acyloin") erhalten wird. Auch hier entstehen zunächst die dimeren Dianionen, die aber durch Abspaltung der Alkoholatgruppen (gute Abgangsgruppen!) zum 1,2-Diketon abreagieren, das zwei weitere Elektronen aufnehmen kann. Hydrolyse liefert anschließend das 1,2-Endiol, das sich in sein stabileres Tautomeres, das α -Hydroxyketon (Acyloin) umlagert.

Diese sog. Acyloinkondensation findet synthetische Anwendung bei der Cyclisierung langkettiger Diester H₅C₂OOC–(CH₂)n–COOC₂H₅ zu makrocyclischen Hydroxyketonen.

13. Umlagerungen

13.1. Allgemeines

Formal können alle Umlagerungsreaktionen folgendermaßen dargestellt werden:

"G" steht für die wandernde Gruppe, die vom Zentrum A an das Zentrum B wandert. Dabei kann sie:

- mit Elektronenpaar wandern (als G⁻): Die Umlagerung ist dann **anionisch**
- ohne Elektronenpaar wandern (als G⁺): Die Umlagerung ist dann **kationisch**
- mit einem einzelnem Elektron wandern (als G*): Die Umlagerung ist dann radikalisch
 Die meisten Umlagerungsreaktionen finden nach einem anionischen Mechanismus statt.

Bei unsymmetrisch substituierten Edukten mit mehreren potentiellen "Wandergruppen" ist festzustellen, dass zum einen bevorzugt die jeweils *zur Abgangsgruppe entgegengesetzt* stehende Gruppe wandert und zum anderen aromatische Reste (z.B. Phenylreste) bevorzugt vor aliphatischen (Alkylgruppen) wandern.

13.1.1. Pinakol - Umlagerung

Beim Erhitzen des (durch reduktive Dimerisierung von Aceton erhältlichen) 2,3-Dimethylbutan-2,3-diols (Pinakol, s. vorheriges Kapitel) mit Säure erhält man unter Wasserabspaltung, Wanderung der benachbarten Methylgruppe (einschließlich des Bindungselektronenpaares) und abschließende Deprotonierung 3,3-Dimethylbutan-2-on (Pinakolon).

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_3

Abb. 217

In ähnlicher Weise wie Pinakol selbst reagieren auch andere bis-tertiäre Diole zu tertiären Ketonen, so dass man diesen Typ der Umlagerung verallgemeinert als "Pinakol – Umlagerung", die zugrunde liegenden Diole als "Pinakole" und die gebildeten Ketone als "Pinakolone" bezeichnet.

13.1.2. Beckmann - Umlagerung

Versuch: Cyclohexanon reagiert mit Hydroxylamin zu Cyclohexanonoxim, dieses lagert sich unter sauren Bedingungen zu ε-Caprolaktam um.

Zunächst wollen wir eine einfache Reaktion betrachten, nämlich die analoge Umlagerung von Acetonoxim. In Gegenwart von starken Säuren wird zunächst das Sauerstoffatom protoniert. Nach der anschließenden Abspaltung von Wasser besitzt das Stickstoffatom nur noch 6 statt 8 Elektronen, also energetisch sehr ungünstiges Elektronensextett. Deshalb wandert eine

Abb. 217

Methylgruppe mit ihrem Elektronenpaar zum Stickstoff, um dessen ungünstige Elektronenlücke aufzufüllen, wobei ein Carbokation entsteht.

OH
$$H^{\oplus}$$

$$\begin{array}{c} & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

Die positive Ladung am C-Atom wird durch Anlagerung von Wasser ausgeglichen, es bildet sich ein Enol-Analogon. Nach Umprotonierung bildet sich daraus Essigsäure-Methylamid (N-Methylacetamid).

Diese Reaktionsfolge wenden wir nun auf Cyclohexanon-oxim an. Auch hier wird zuerst die Hydroxygruppe protoniert. Die wandernde Gruppe ist diesmal aber Teil eines Ringes, d.h. bei der Umlagerung wird der Ring geöffnet und unter Einbeziehung des Stickstoffatoms wieder neu verknüpft, dabei entsteht ein siebengliedriger Ring. Durch Wasseranlagerung, Deprotonierung und Umprotonierung entsteht wieder Amid, diesmal ein *cyclisches* Amid, d.h. ein Laktam. Der Buchstabe "ε" in ε-Caprolaktam gibt dabei die Größe des Rings bzw. die Entfernung zwischen Carbonylgruppe und N-Atom an. ε-Caprolaktam ist das Ausgangsmaterial zur Herstellung von Perlon. 1935 wurde Nylon von Carruthers in den USA entdeckt, kurz vor dem zweiten Weltkrieg war dies besonders für die militärische Ausrüstung interessant (z.B. für die Herstellung von besonders leichten und unempfindlichen Fallschirmen). Nylon wird aus zwei Komponenten hergestellt. Unter Wasserabspaltung wird zwischen dem Amin und der Säure eine Amidbindung geknüpft.

$$H_2N$$
 NH_2
 $+$
 HO_2C
 CO_2H
 NH_2
 $+$
 NH_2
 $+$

Da Perlon nur aus einer Komponente hergestellt wird, fällt es nicht unter das amerikanische Nylon-

Patent. Die Herstellung von Polyamiden aus ε-Caprolaktam wurde 1938 von Paul Schlack entwickelt.

Polyamid 6

Abb. 220

Diese Formel stellt Perlon dar. Es heißt auch Polyamid 6, da sich jeweils 6-C-Atome zwischen den Amid-Gruppen befinden.

14. Literatur

Vollhardt, K.P.C; Schore, N.E; Butenschön, H: Organische Chemie

Wiley-VCH, Weinheim

ISBN: 9783527313808 im Set mit Arbeitsbuch 9783527324934 € 124,-

€ 89,90

Becker, H.G.O., Berger, W., Domschke, G.: Organikum 24.Aufl.

Wiley-VCH, Weinheim ISBN: 978357322923 € 69,90

Lüning, U.: Organische Reaktionen Spektrum Akademischer Verlag, 2. Auflage

€ 32,99

Molekülbaukasten Organische Chemie PEARSON STUDIUM ISBN: 3827372631 € 43.-

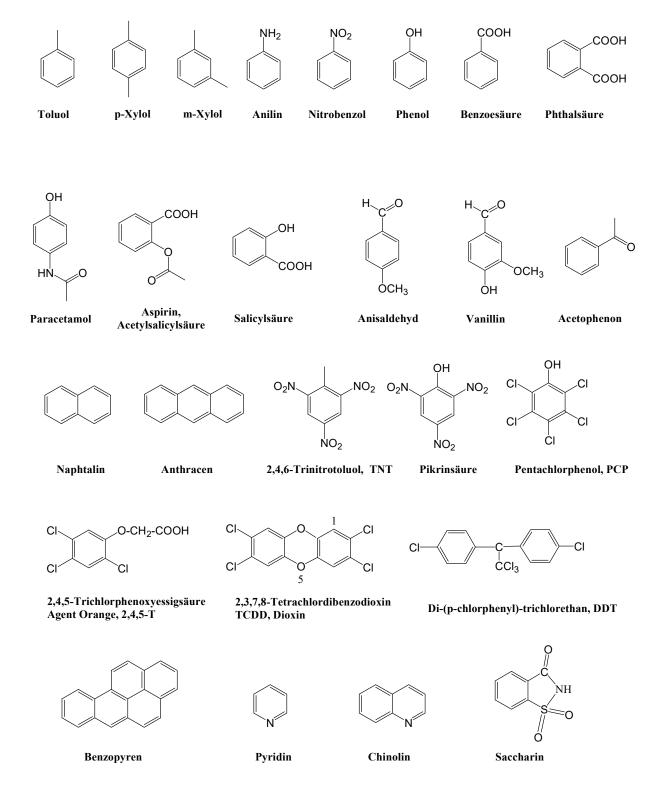
ORBIT Molekülbaukasten Chemie

Wiley-VCH Basisset €19,00; Profiset € 42,00

15. Anhang

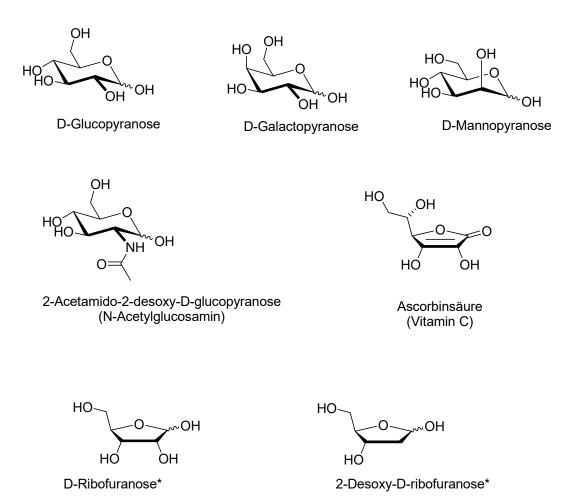
15.1. Benzol (Benzen)derivate und Aromaten

Wichtige Benzolderivate (Aromaten)

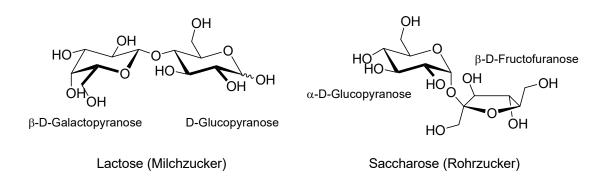


15.2. Kohlenhydrate und Zuckerderivate

Wichtige Kohlenhydrate



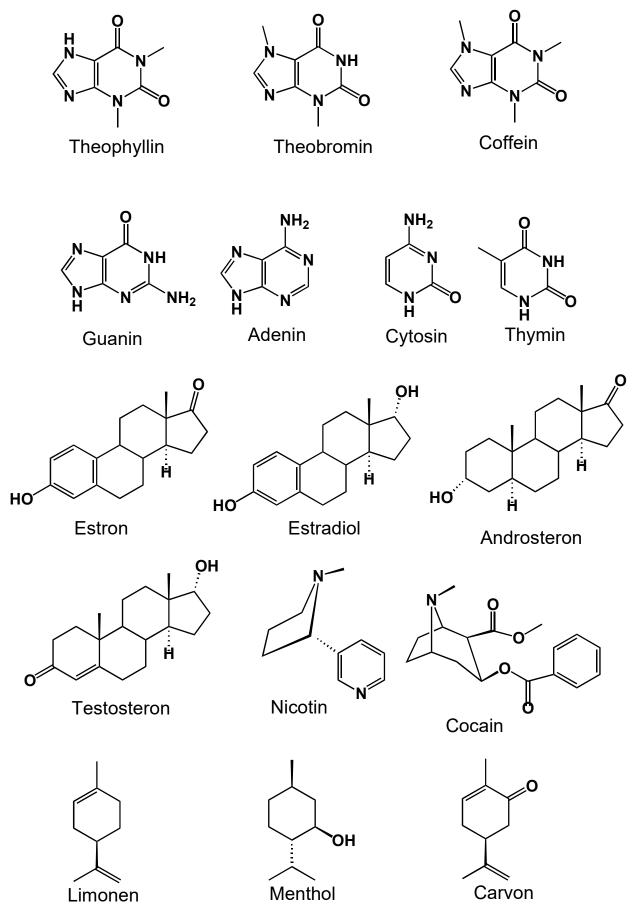
*Gezeigt ist jeweils nur die Furanose-Form, wie sie in DNA bzw. RNA vorkommt. In Lösung liegen freie Ribose und Desoxyribose als Pyranose (Sechsring) vor.



15.3. Aminosäuren

Aminosäuren

15.4. Sonstige Naturstoffe (Auswahl)



Periodensystem der Elemente

