Carbonsäuren, Fette und Seifen – Organische Stickstoffverbindungen*

Patrick Bucher

13. August 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Carbonsäuren		1
	1.1	Einteilung und Benennung der Carbonsäuren	2
	1.2	Beispiele von Carbonsäuren	2
	1.3	Physikalische Eigenschaften der Carbonsäuren	3
	1.4	Chemische Eigenschaften und Reaktionen der Carbonsäuren	3
2	Carbonsäureester		4
	2.1	Gleichgewichtsreaktion	5
	2.2	Beispiele von Estern	5
3	Fette		5
	3.1	Eigenschaften von Fetten	6
4	4 Seifen		6
5 Amine		7	

1 Carbonsäuren

Carbonsäuren besitzen die Carboxy-Gruppe (-COOH) als funktionelle Gruppe. Sie entstehen bei der Oxidation von Aldehyden. Durch die Abgabe eines Protons (H^+) der funktionellen Gruppe können Carbonsäuren Carboxylat-Ionen $(RCOO^-, R)$ steht für die Restgruppe) bilden. Dadurch reagieren Carbonsäuren in wässrigen Lösungen sauer.

^{*}AKAD-Reihe CH 205, ISBN: 3-7155-2166-X

1.1 Einteilung und Benennung der Carbonsäuren

Die Einteilung und Benennung der Carbonsäuren erfolgt analog zu den bisher behandelten Kohlenstoffverbindungen, dabei sind jedoch noch einige zusätzliche Regeln zu beachten:

- Anhand ihrer Restgruppe werden Carbonsäuren in gesättigte, ungesättigte und aromatische Carbonsäuren eingeteilt. Anhand der Zahl der Carboxygruppen unterscheidet man zwischen *Monocarbosäuren* (eine Carboxygruppe) und *Dicarbosäuren* (zwei Carboxygruppen).
- Mehrfunktionelle Carbonsäuren verfügen neben der Carboxygruppe noch über weitere funktionelle Gruppen. Hydroxysäuren verfügen zusätzlich über eine oder mehrere Hydroxy-Gruppe(n) (-OH), Ketosäuren über eine oder mehrere Keto-Gruppe(n) (> C = O) und Aminosäuren über eine oder mehrere Amino-Gruppe(n) $(-NH_2)$.
- Bei der Benennung (genauer der Nummerierung der Kohlenstoffatome) ist zu beachten, dass die Carboxy-Gruppe Priorität gegenüber den anderen funktionellen Gruppen und Doppel- oder Dreifachbindungen hat. Die Nummerierung beginnt stets am Kohlenstoff-Atom der Carboxy-Gruppe. Der Name der Carbonsäure setzt sich dann einfach aus dem Namen des Kohlenwasserstoffs und der Endung «-säure» zusammen.
- Verfügt eine Carbonsäure über mehr als zwei Carboxy-Gruppen oder über einen cyklischen Rest, lautet die Endung «-carbonsäure». Die Kohlenstoff-Atome der Carboxy-Gruppen dürfen dabei nicht mitgezählt werden!
- Bei Carboxylat-Ionen (Carbonsäure-Moleküle nach der Abgabe eines Protons) und Carbonsäuresalzen (Verbindungen von Carboxylat-Ionen mit Kationen) wird die Endung «säure» durch «-oat» ersetzt.

1.2 Beispiele von Carbonsäuren

- Methansäure (HCOOH, Trivialname: Ameisensäure) ist die stärkste Monocarbonsäure. Aufgrund ihrer Aldehyd-Gruppe (HCO) wirkt sie als Reduktionsmittel und wird zur unstabilen Kohlensäure (H₂CO₃) oxidiert, welche wiederum in CO₂ und H₂O zerfällt.
- Essigsäure (CH₃COOH) lässt sich durch zwei verschiedenen Verfahren gewinnen:
 - 1. Biotechnisch, durch die Oxidation von Ethanol in Bioreaktoren:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

2. Synthetisch, aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid:

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

Reine Essigsäure (*Eisessig*) ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die knapp unter Raumtemperatur erstarrt. Die Salze der Essigsäure sind *Ethanoate* (Trivialname: Acetate).

- *Fettsäuren* sind Carbonsäuren mit acyclischem Rest. Durch die Veresterung bilden höhere Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoff-Atomen mit Glycerin die Fette.
- Dicarbosäuren verfügen über zwei Carboxy-Gruppen. Sie entstehen durch die Oxidation zweiwertiger, primärer Alkohole. Dicarbosäuren sind bei Raumtemperatur fest und zersetzen sich beim Erhitzen. *Ethandisäure* (Trivialname: Oxalsäure) ist der einfachste Vertreter der Dicarbosäuren.

1.3 Physikalische Eigenschaften der Carbonsäuren

- Die Moleküle der Alkansäuren bestehen aus zwei Teilen: Aus einem *lipophilen Kohlen-wasserstoffrest* und einer *hydrophilen Carboxy-Gruppe*, die sich an Wasserstoffbrücken beteiligen kann.
- Niedere Carbonsäuren bis zu vier Kohlenstoffatomen (C_4) sind beliebig wasserlöslich. Ihr Verhalten wird durch die Carboxy-Gruppe bestimmt. Der Einfluss der Restgruppe nimmt jedoch mit steigender Anzahl der Kohlenstoff-Atome zu, sodass Alkansäuren mit mehr als fünf Kohlenstoff-Atomen im Wasser praktisch unlöslich sind.
- Durch ihre starken Wasserstoffbrücken untereinander bilden die Moleküle der Alkansäuren Dimere. Die Siedetemperaturen der Alkansäuren liegen darum höher als diejenigen von Alkanolen ähnlicher Massen.

1.4 Chemische Eigenschaften und Reaktionen der Carbonsäuren

- Der Elektronensog der Carbonyl-Gruppe (> C = O) erhöht die Polarität der O H-Bindung derart stark, dass Carbonsäuren ein H^+ -Ion abgeben und dadurch als Säure reagieren können. Wird ein H^+ -Ion abgegeben, verbleibt die Gruppe COO^- . Die beiden C O-Bindungen sind gleich lang. Es liegt *Mesomerie* vor: Beide Sauerstoff-Atome sind einfach an das Kohlenstoffatom gebunden, ein weiteres Bindungselektron sorgt aber für eine *partielle Doppelbindung* einmal O = C O, dann wieder O C = O. Dadurch wird die verbleibende *Carboxylat-Gruppe* (COO^-) stabilisiert.
- Die Atome der Alkyl-Restgruppe üben eine Anziehungskraft auf die Atome der Carboxy-Gruppe aus. Je grösser die Anzahl der Kohlenstoff-Atome einer Alkansäure, desto grösser ist dieser *positive induktive Effekt* (+I-Effekt). Dadurch wird die Abgabe des H^+ -Protons erschwert. Die Säurestärke nimmt also mit steigender Anzahl Kohlenstoff-Atome ab.
- Halogene (Brom, Chlor, Fluor), Hydroxy- und Carbonylgruppen haben einen negativen induktiven Effekt (-I-Effekt). Sie erhöhen die Acidität (Säurestärke) einer Carbonsäure, wenn sie als Substituenten anstelle eines Wasserstoff-Atoms mit dem Kohlenstoffrest verbunden sind. Je kleiner ihr Abstand zur Carboxy-Gruppe, je grösser ihre Zahl und je höher die Elektronegativität ihrer Atome ist, desto stärker ist der negativ induktive Effekt und desto grösser ist somit auch die Polarität der O H-Bindung. Bei Dicarbonsäuren ist die Acidität aufgrund des negativ induktiven Effekts der zweiten Carboxy-Gruppe grösser als bei Monocarbonsäuren mit der gleichen Anzahl Kohlenstoff-Atome.

- Bei der *Protolyse* (der Abgabe eines H⁺-Ions) einer Carbonsäure entstehen *Carboxylat-Ionen*. Hierbei handelt es sich um eine Base, die desto stärker ist, je schwächer die Ausgangssäure vor der Reaktion war. Carbonsäuren reagieren mit den Salzen schwächerer Säuren. Dabei übertragen sie ihr Proton auf den Säurerest des Salzes. Mit unedlen Metallen reagieren Carbonsäuren unter Bildung von Wasserstoff zum entsprechenden Carboxylat.
- Bestimmte Carbonsäuren und Säurenderivate behindern die Entwicklung von Pilzen und Bakterien. Sie sind darum zur Konservierung von Nahrungsmitteln geeignet.

2 Carbonsäureester

• Bei der Kondensation aus einer Säure und einem Alkohol entsteht Ester, man bezeichnet diesen Kondensationsvorgang darum als Veresterung. Die Säure (R – COOH) mit ihrer funktionellen Carboxy-Gruppe (COOH) gibt das Sauerstoff-Atom mit dem daran verbundenen Wasserstoff-Atom ab. Das Alkohol (R – OH) gibt nur das Wasserstoff-Atom seiner funktionellen Hydroxy-Gruppe (OH) ab. Im Ester ist somit das Sauerstoffatom des Alkohols, und nicht etwa dasjenige der Säure enthalten. Das doppelt gebundene Sauerstoff-Atom der Carboxy-Gruppe verbleibt beim Säuremolekül (O = C – O – H wird zu O = C, wobei die Restgruppe an C gebunden ist – siehe Hervorhebung in der Reaktionsgleichung). Aus den abgegebenen Sauerstoff- und Wasserstoff-Atomen entsteht Wasser (H₂O).

$$\underline{RCO}\overline{OH} + \overline{H}\underline{OR} \xrightarrow{\text{Kondensation}} \underline{RCOOR} + \overline{H_2O}$$

- Ester werden mit dem Säurenamen, dem Namen des Alkoholrests und der Endung «ester» benannt.
 - Ethansäure und Methanol reagieren zu Ethansäuremethylester (und Wasser):

$$\underline{CH_3CH_2CO}\overline{OH} + \overline{H}\underline{OCH_3} \xrightarrow{\text{Kondensation}} \underline{CH_3CH_2COOCH_3} + \overline{H_2O}$$

- Methansäure und Ethanol reagieren zu *Methansäureethylester* (und Wasser):

$$\underline{HCO}\overline{OH} + \overline{H}OCH_2CH_3 \xrightarrow{\hspace*{1cm}} \underline{HCOOCH_2CH_3} + \overline{H_2O}$$

• Durch die *Hydrolyse*, die Spaltung mit Wasser, können Carbonsäureester wieder zurück in Alkohol und Carbonsäure aufgespalten werden.

$$RCOOR' + H_2O \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} RCOOH + HOR'$$

• Bei der *Verseifung*, der Esterhydrolyse mit einer Lauge, wird die Carbonsäure neutralisiert. Es entsteht ein Alkohol und das Salz der Carbonsäure.

$$\begin{array}{c} \text{Verseifung} \\ RCOOR' + NaOH \xrightarrow{\hspace*{1cm}} RCOONa + HOR' \end{array}$$

2.1 Gleichgewichtsreaktion

• Bildung (Kondensation) und Spaltung (Hydrolyse) des Esters führen zu einem Gleichgewicht. Die Edukte können nicht vollständig zu Produkten umgesetzt werden.

$$RCOOH + HOR \Longrightarrow RCOOR + H_2O$$

• Die Gleichgewichtslage lässt sich durch die Zugabe und Entnahme von Stoffen beeinflussen. Durch die Entfernung von Produkten (Abdestillierung des Esters, Bindung des Wassers mit konzentrierter Schwefelsäure) und die Zugabe von Edukten (Säure und Alkohol zutropfen) lässt sich bei der Esterbildung die Ausbeute erhöhen. Bei der Verseifung des Esters wird die anfallende Säure durch die Neutralisation mit einer Lauge laufend entfernt, sodass die Hydrolyse praktisch vollständig abläuft.

2.2 Beispiele von Estern

- *Einfache Ester* von niederen, einprotonigen Carbonsäuren und Alkoholen sind technisch wichtige Lösemittel. Auch sind sie als Duft- und Aromastoffe (fruchtiger Geschmack) weit verbreitet. Die *Acetylsalicylsäure* (Essigsäureester der Salicylsäure 2-Hydroxybenzoesäure) ist ein vielseitiger Wirkstoff, der vorallem als Schmerzmittel unter dem Namen Aspirin bekannt ist.
- Mehrwretige Carbonsäuren (z.B. Disäuren) und Alkohole können durch die *Polykondensation* zu makromolekularen Polyestern reagieren.

$$\underline{HOOCRCOOH} + H\overline{OR'OH} \longrightarrow \underline{HOOCRCOOR'OH} + H_2O$$

Da dieses Ester-Molekül immer noch über eine Carboxy- und eine Hydroxy-Gruppe verfügt, kann es mit weiteren Carbonsäure- oder Alkoholmolekülen reagieren. Sind diese ebenfalls zweiwertig, kann die Kondensation zu einer Polykondensation fortgesetzt werden, sodass ein Riesenmolekül – *Polyester* – entsteht.

$$HO - (OCRCO - OR'O)_n - H$$

3 Fette

• Fette gehören ebenfalls zu den Estern. Mit ihrem hohen Energiewert sind sie für viele Lebewesen wichtige Nährstoffe. Sie dienen auch als Energiespeicher und zur Isolation. Fette liefern dem Menschen essentielle Fettsäuren und ermöglichen die Aufnahme fettlöslicher Vitamine. Auch in der Industrie werden Fette als Rohstoffe verwendet, so z.B. in der Seifenproduktion.

• Ein Fettmolekül entsteht bei der Veresterung des dreiwertigen Alkohols *Glycerin* mit drei (meist verschiedenen) *Fettsäuren*. Die Fettsäuren haben eine gerade Anzahl von Kohlenstoff-Atomen und sind meistens unverzweigt. Ungesättigte Fettsäuren haben aufgrund ihrer Doppelbildung *cis-Konfiguration*.

3.1 Eigenschaften von Fetten

- Aufgrund der langen, unpolaren Kohlenwasserstoffreste der Fettsäuren sind Fette hydrophob und lipophil. Sie lösen sich somit nicht im Wasser, sondern in unpolaren Lösemitteln wie Benzin und anderen Kohlenwasserstoffen.
- Da Fettmoleküle aus meist verschiedenen Fettsäuren zusammengesetzt sind, haben sie keine exakte Schmelztemperatur, sondern einen *Schmelzbereich*.
- Bei Fettmolekülen mit ungesättigten Fettsäuren liegen die Atome aufgrund der cis-Konfiguration weniger nah beisammen als bei gesättigten Fettsäuren. Die zwischenmolekularen Kräfte zwischen ungesättigten Fettsäuren sind also tiefer als zwischen gesättigten Fettsäuren. Aus diesem Grund schmelzen ungesättigte Fettsäuren bei tieferen Temperaturen als gesättigte Fettsäuren. Pflanzliche Fette, die viele ungesättigte Fettsäuren enthalten, sind darum bei Raumtemperatur in der Regel flüssig. (Bei der Herstellung von Margarine müssen die Pflanzenöle zuerst gehärtet werden, was mit der selektiven katalytischen Hydrierung geschieht.)
- Fettmoleküle können durch Luft- und Licht- oder Bakterieneinwirkung hydrolytisch in Glycerin und Fettsäuren gespalten werden. Die Fettsäuren können wiederum durch Luftsauerstoff oxidiert und gespalten werden. Aus diesem Grund sind Fette nur beschränkt haltbar. Niedere Fettsäuren wie die *Butansäure* (Trivialname: Buttersäure) verursachen den unangenehmen Geruch ranziger Fette.

4 Seifen

- Seifen entstehen bei der alkalischen Hydrolyse («Verseifung») von Fetten mit Laugen. Bei der klassischen Seifensiederei werden Fette mit Natron- oder Kalilauge gekocht, bei modernen Verfahren werden Fette mit Wasserdampf hydrolisiert und mit einer entsprechenden Lauge (z.B. NaOH) neutralisiert, wobei auch Wasser entsteht.
- Seifen-Anionen bestehen aus einem unpolaren, lipophilen Kohlenwasserstoffrest und einer polaren, hydrophilen Carboxylat-Gruppe. Seifen sind anionische Tenside: Sie sammeln sich in Seifenlösungen an der Grenzfläche zwischen Luft und Wasser und bilden dort eine monomolekulare Schicht (eine Schicht mit der Dicke eines einzigen Moleküls). Die Oberflächenspannung des Wassers wird dadurch vermindert.
- Beim Waschen mit Seife kann das Wasser besser in die verschmutzte Oberfläche eindringen. Zusätzlich trennen die Seifen-Anionen die festen Schmutzteilchen von unpolaren Oberflächen und Fasern, indem sie sich an beide anlagern und sie negativ aufladen, sodass

es zu einer Abstossung zwischen Schmutzteilchen und Faser kommt. Seifen-Anionen umhüllen und zerkleinern Fetttröpfchen und Schmutzteilchen. Hydrophobe Stoffe werden emulgiert bzw. suspendiert.

• Die Nachteile der Verwendung von Seife ist deren alkalische Wirkung. Seifen reagieren empfindlich auf Säuren und Kalke, indem sie unlösliche Fettsäuren und Kalkseifen bilden.

5 Amine

- Amine enstehen durch die formale Ableitung von Ammoniak (NH_3) . Dabei werden die Wasserstoff-Atome durch Kohlenwasserstoffreste substituiert. Anhand der Zahl der Reste unterscheidet man zwischen primären (RNH_2) , sekundären (RR'NH) und tertiären (RR'R''N) Aminen.
- Amine können basisch reagieren, da ihre Moleküle am Stickstoff-Atom über ein freies Elektronenpaar verfügen, mit welchem sie ein Proton binden können. Mit Säuren bilden sie Ammoniumsalze (z.B. primäre RNH_3Cl oder sekundäre R_2NH_2Cl).
- Ersetzt man bei Carbonsäuren die OH- durch NH_2 -Gruppen, lassen sich daraus Amide mit der funktionellen Gruppe $-CONH_2$ ableiten. Die Kunstfaser Nylon zählt zu den makromolekularen Polyamiden. Sie wird mittels *Polykondensation* hergestellt.