

1 Einleitung

Die Organische Chemie befasst sich mit der *enormen Zahl der chemischen Verbindungen des Elementes Kohlenstoff*.

1.1 Der Begriff der Organischen Chemie

Ursprünglich verdankt die Organische Chemie ihren Namen der Überzeugung, dass bei der Bildung der Stoffe, aus denen die Organismen der Flora und Fauna auf der Erde bestehen, eine geheimnisvolle „vis vitalis“ (lat. Lebenskraft) am Werk sein müsse: Diese Kraft glaubte man vor ungefähr 200 Jahren jedoch an den lebenden Organismus gebunden. Und so ging man davon aus, dass die vielfältigen Stoffkomponenten von Lebewesen nicht von Menschenhand auf dem Weg der chemischen Synthese erschaffen werden könnten.

Im Jahr 1828 war es der deutsche Chemiker *Friedrich Wöhler*, dem mit der Herstellung von *Harnstoff*, so genanntem „cyansaurem Ammoniak“, die erste Synthese einer *organischen Substanz* gelang.

Der Forscher hatte dazu ausdauernd mit flüssigen Ausscheidungen – also Urin! – aller möglichen Lebewesen experimentiert. Man mag die Begeisterung für diese Art von Forschung nicht teilen, doch handelte es sich bei Wöhlers Erkenntnissen um den Auftakt einer Entwicklung, die die Welt umfassend prägen sollte.

1.2 Die Vielfalt organischer Verbindungen

Die Chemie des Kohlenstoffs ist von einer unermesslichen Verbindungszahl geprägt:

Bisher wurden ungefähr 100 Millionen organisch-chemische Verbindungen gefunden und dokumentiert! Erforscht sind bei weitem noch nicht alle.

Eine Vorstellung von der Bedeutung und der Vielzahl der Kohlenstoffverbindungen vermittelt die Aufzählung einiger Stoffgruppen aus den organisch-chemischen Bereichen:

- Stoffwechselverbindungen in allen Lebewesen
- Rohstoffe und Produkte der fossilen Bodenschätze wie Kohle, Erdöl und Erdgas
- Lebensmittel
- Arzneistoffe
- Kunststoffe und textile Fasern
- Farbstoffe und Waschmittel u. v. a.

Seit Friedrich Wöhlers Harnstoffsynthese haben die Lebensgewohnheiten der Menschen grundlegende Veränderungen erfahren: Mobilität, Medizin, Ernährung, Kleidung, Hygiene, Kosmetik und viele andere Lebensbereiche sind von den Errungenschaften der Organischen Chemie geprägt.

1.3 Ordnung in der Vielfalt

100 Millionen Verbindungen! Dem Anfänger mag sich angesichts dieser gewaltigen Zahl ein Gefühl der Mutlosigkeit aufdrängen.

Allerdings ermöglicht eine *systematische Annäherung* an die Komplexität der Materie gerade in der Organischen Chemie die Bildung einer sinnvollen und folgerichtigen Ordnung, die sich tatsächlich dauerhaft im Gedächtnis verankern lässt:

- Die chemische Reaktionsbereitschaft des Elements Kohlenstoff birgt die Möglichkeit, die grundlegenden organischen Verbindungen eindeutig in Stofffamilien mit ähnlichen Eigenschaften einzuordnen.
- Aus den Verbindungen einer Stofffamilie ergeben sich *durch chemische Reaktionen* neue Verbindungen; auf diese Weise entstehen neue Stofffamilien und lassen in der Folge eine Art *Stammbaum* wachsen.

2 Grundlegendes

In dieses Buch können lediglich die für die Belange der Organischen Chemie relevanten Aspekte des Elementes Kohlenstoff und seiner Reaktionsfähigkeit Eingang finden. Für die Wiederholung von allgemeinen Grundlagen, beispielsweise zum Periodensystem der Elemente, zum Aufbau der Elektronenhülle, zur chemischen Bindung oder zum Orbitalmodell, empfiehlt sich das Studium der „Chemie für Ahnungslose“ oder eines anderen Lehrbuches für Einsteiger (siehe Literaturempfehlungen im Anhang).

2.1 „Kohlenstoff hat vier Bindungen“

Diesen griffigen Satz schreiben Sie sich am besten an markanter, häufig frequentierter Stelle auf, denn Anfänger straucheln beim Formelschreiben regelmäßig wegen dieser „Nebensächlichkeit“: Meinen Schülern empfehle ich stets, sich die Worte eintätowieren zu lassen. Gemacht hat das natürlich nie jemand, doch die dauerhafte Platzierung im Gedächtnis funktioniert auf diesem Weg in aller Regel sehr gut!

Also:

Kohlenstoffatome bilden in aller Regel *vier Bindungen* zu weiteren C-Atomen oder zu Atomen anderer Elemente aus.

Vergessen Sie das bitte nie wieder! Sie ersparen sich eine Menge vermeidbarer Fehler.

2.2 Der Kohlenstoff im Periodensystem der Elemente

Im Periodensystem der Elemente (= PSE) werden die bekannten Elemente in einer charakteristischen Art und Weise angeordnet, welche sich aus ihrem atomaren Aufbau und den daraus resultierenden Eigenschaften herleitet. Jedes Element ist in einem Kästchen platziert, dem wichtige Informationen über die Beschaffenheit seiner Atome zu entnehmen sind.

Für das Element Kohlenstoff ist die Darstellung $^{12}_6\text{C}$ (wie in Abb. 2.1) üblich.

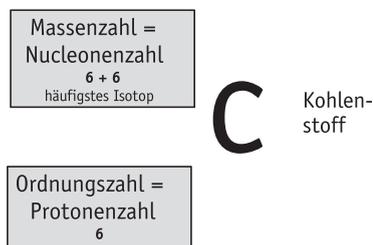


Abb. 2.1
Kennzahlen des Kohlenstoffs – Schreibweise im PSE

- Das *Symbol* für das Element Kohlenstoff ist C.
In den weiteren Ausführungen werden Kohlenstoffatome stets als C-Atome bezeichnet.
- Der Kohlenstoff trägt die *Ordnungszahl 6*.
Damit steht das Element an der sechsten Stelle in der Reihe der Elemente. Die Ordnungszahl gibt an, dass C-Atome 6 positiv geladene *Protonen* in ihrem Kern und 6 negativ geladene *Elektronen* in ihrer Hülle besitzen.
- Im Atomkern gibt es neben den Protonen die elektrisch neutralen *Neutronen*. Man fasst die Kernbestandteile auch unter dem Begriff *Nucleonen* zusammen. Die meisten C-Atome besitzen 6 Protonen und 6 Neutronen.
- Es gibt C-Atome mit mehr oder weniger als 6 Neutronen im Kern. Das sind *Isotope* des Elementes Kohlenstoff, die sich nur in der Zahl der Neutronen unterscheiden. C-Atome mit 6 Neutronen findet man am häufigsten. Das drückt die Sprache der Chemiker in dem Begriff „häufigstes Isotop“ für diese C-Atome aus.
- Die *Massenzahl* ergibt sich aus der Addition der Protonen- und der Neutronenanzahl. Sie hat für das häufigste Isotop des Elements Kohlenstoff den Wert 12, denn in den Kernen der ^{12}C -Atome befinden 6 Protonen und 6 Neutronen.

2.3 Die Elektronenhülle des Kohlenstoffatoms

Die 6 Elektronen des Kohlenstoffatoms befinden sich in der *Elektronenhülle*, die den Atomkern umgibt.

2.3.1 Schalenmodell

Eine einfache Darstellung der Elektronenhülle verwendet im so genannten *Schalenmodell* konzentrisch um den Atomkern gepackte Kugeloberflächen, auf denen die Elektronen ($= e^-$) angeordnet sind. Die 6 Elektronen des C-Atoms verteilen sich auf die ersten beiden *Schalen* der Elektronenhülle (Abb. 2.2). Dabei handelt es sich um eine Modellvorstellung, die nichts mit der räumlichen Realität zu tun hat! Wie jedes Modell stellt es jedoch eine gute Hilfe dar.

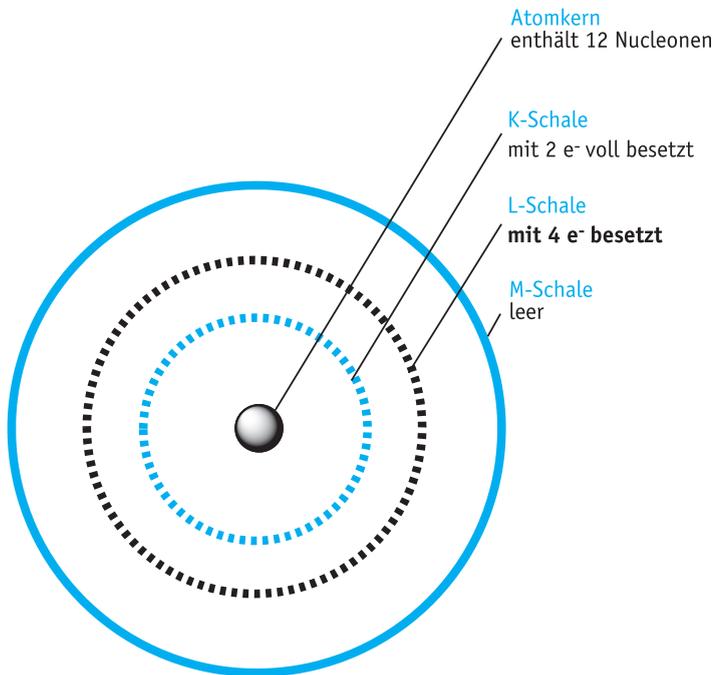


Abb. 2.2:
Beschreibung des C-Atoms durch das Schalenmodell

- Die Elektronen einer bestimmten Schale bewegen sich mit einem *definierten Energieinhalt* um den Atomkern. Die Schalen repräsentieren also unterschiedliche *Energieniveaus*.
- Die auf der äußersten Schale eines Atoms befindlichen e⁻ heißen *Valenzelektronen*. Beim C-Atom sind das die 4 e⁻ auf der außen liegenden L-Schale. Sie sind für die Reaktions- und Bindungsmöglichkeiten des C-Atoms ausschlaggebend. Mittels der 4 Valenzelektronen vermag das C-Atom die oben genannten vier Bindungen zu anderen Atomen auszubilden.

2.3.2 Orbitalmodell

Eine weitaus differenziertere und realistischere Betrachtung der Elektronenhüllen und deren energetischer Eigenschaften bietet das komplexe *Orbitalmodell*, auf das an dieser Stelle nur mit wesentlichen Aussagen eingegangen wird:

- Elektronen bewegen sich mit einer berechenbaren Wahrscheinlichkeit innerhalb bestimmter räumlicher Strukturen um den Atomkern. Diese Räume sind beispielsweise kugel- oder keulenförmig und heißen *Orbitale*.

- Jedes Orbital steht für ein Energieniveau mit charakteristischen Eigenschaften und kann von *maximal* $2 e^-$ besetzt werden: Das Orbitalmodell untergliedert die Schalen, die für die e^- eines Atoms zur Verfügung stehen, also in verschiedene energetische Zustände.
- Die K-Schale weist nur ein Orbital auf. Man nennt es *1s-Orbital*. Folglich fasst die K-Schale maximal $2 e^-$.
- Die L-Schale kann insgesamt $8 e^-$ tragen und untergliedert sich in ein *2s-Orbital*, das $2 e^-$ aufnehmen kann und drei *2p-Orbitale*, die insgesamt $6 e^-$ unterbringen können.
- Bei den schweren Atomen mit sehr vielen e^- sind bis zu vier Orbitaltypen besetzt: s-, p-, d- und f-Orbitale.
- Wichtig:
Einfach mit e^- besetzte Orbitale stehen zur Ausbildung von Bindungen zu anderen Atomen zur Verfügung.

2.3.3 Das C-Atom in der Orbitalvorstellung

Betrachtet man die $6 e^-$ in der Elektronenhülle des C-Atoms unter diesen Voraussetzungen, so lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- $2 e^-$ füllen das 1s-Orbital, das der K-Schale entspricht.
- $2 e^-$ füllen das 2s-Orbital der L-Schale.
- $2 e^-$ sind in den 2p-Orbitalen zu finden.

Zur Beschreibung und Veranschaulichung solcher *Elektronenkonfigurationen* hat sich die Darstellung in der *Kästchenschreibweise* bewährt (Abb. 2.3).

- Ein Kästchen steht für ein Orbital.
- Ein Pfeil symbolisiert ein e^- .

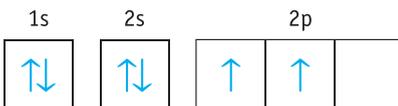


Abb. 2.3

Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms in der Kästchenschreibweise

Beachte:

- Die 2p-Orbitale werden zunächst einzeln besetzt.
- In einem doppelt besetzten (= vollen) Orbital rotieren die e^- mit entgegengesetztem *Spin* (= Drehsinn). Das zeigen die nach oben bzw. unten gerichteten Pfeile an.

2.3.4 Hybridorbitale

„Kohlenstoff hat vier Bindungen!“ (Kap. 2.1)

Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den lediglich zwei einfach besetzten Orbitalen in Abb. 2.3, hatten wir doch für die Ausbildung von Atombindungen, wie sie für C-Atome typisch sind, einfach besetzte Orbitale vorausgesetzt (s. Kap. 2.3.2).

Im modellhaften Vorgang der *Hybridisierung* geht man davon aus, dass sich bei der Bindungsbildung die vier Valenzelektronen in den $2s$ - und $2p$ -Orbitalen energetisch vorteilhaft angleichen und vier *gleichwertige, einfach besetzte $2q$ -Hybridorbitale* ausbilden (Abb. 2.4).

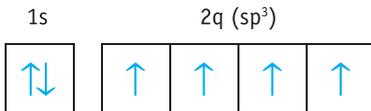


Abb. 2.4

Elektronenkonfiguration des C-Atoms nach der Hybridisierung

In den Hybridisierungsvorgang werden also das $2s$ -Orbital und *alle drei* $2p$ -Orbitale einbezogen. Aus diesem Grund heißen die vier resultierenden, einfach besetzten $2q$ -Orbitale auch *sp^3 -Hybridorbitale*.

Die auf diese Weise vorstellbaren, einfach besetzten Orbitale bilden die Voraussetzung, dass in den Verbindungen des Kohlenstoffs vier Atombindungen zu anderen Atomen möglich sind.

2.3.5 Orbitalformen für die Valenzelektronen des C-Atoms

Aufwändige Berechnungen haben Modellvorstellungen für die dreidimensionalen Formen von Orbitalen ergeben (Abb. 2.5).

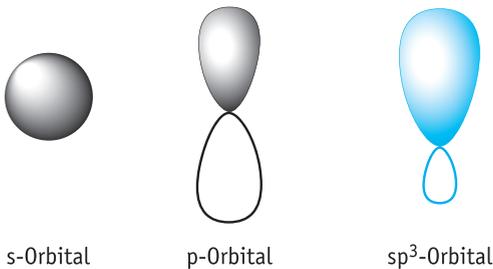


Abb. 2.5

Räumliche Formen der Orbitaltypen $2s$, $2p$, sp^3

Der Atomkern befindet sich im Zentrum des 2s-Orbitals bzw. an den Knotenpunkten der 2p- und sp^3 -Orbitale (Abb. 2.6).

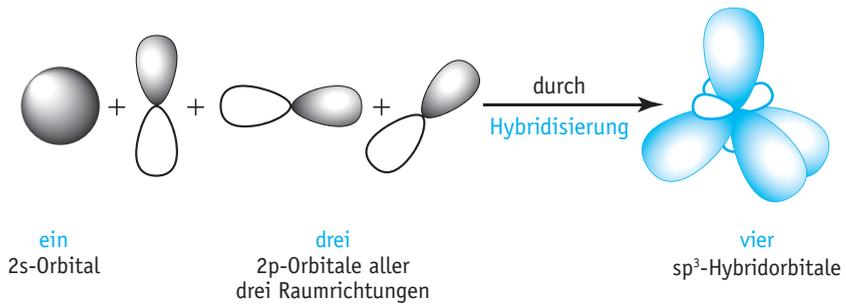


Abb. 2.6
Schematische Darstellung des Hybridisierungsvorgangs

Sehr wichtig:

Die vier sp^3 -Hybridorbitale weisen in die Ecken eines *Tetraeders*.

6 Alkane

Alkane sind Stoffe, die sich im *Erdgas* und im *Erdöl* finden und somit von enormer wirtschaftlicher Bedeutung sind.

6.1 Homologe Reihe

6.1.1 Allgemeine Summenformel

Beim Abzählen der Atome in den Alkanmolekülen fällt auf, dass H-Atome und C-Atome in einem bestimmten numerischen Zusammenhang stehen: Zu jedem C-Atom gehören zwei H-Atome. Die Moleküle bilden zwei zusätzliche H-Atome. Auf diese Weise ergibt sich die *allgemeine Summenformel* für die Alkane. Sie lautet:



6.1.2 Nomenklatur unverzweigter Alkanmoleküle

Alle Alkane tragen in ihrem Namen die *Endungssilbe* „-an“. Trägt eine Verbindung diese Endung, steht fest, dass die zugehörigen Moleküle *nur Einfachbindungen* aufweisen.

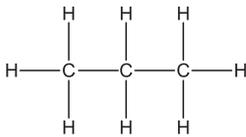
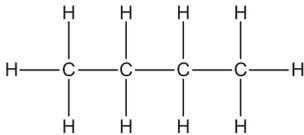
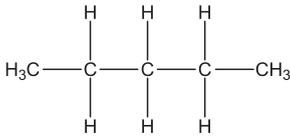
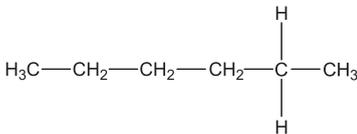
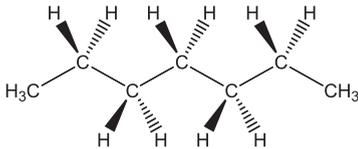
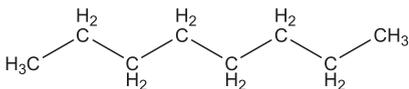
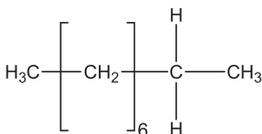
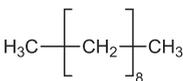
Tab. 6.1
Summenformel und Name für die Alkane C₁ bis C₁₀

Zahl der C-Atome	Summenformel	Name des Alk-ans
1	CH ₄	Methan
2	C ₂ H ₆	Ethan
3	C ₃ H ₈	Propan
4	C ₄ H ₁₀	Butan
5	C ₅ H ₁₂	Pentan
6	C ₆ H ₁₄	Hexan
7	C ₇ H ₁₆	Heptan
8	C ₈ H ₁₈	Octan
9	C ₉ H ₂₀	Nonan
10	C ₁₀ H ₂₂	Decan

6.1.3 Strukturformeln

Mit den Strukturformeln der Alkane Methan CH₄ und Ethan C₂H₆ haben wir uns bereits vertraut gemacht.

Abb. 6.1 zeigt die Alkane von C₃ bis C₁₀ mit den zugehörigen Struktur- und Summenformeln oder in anderen gängigen Darstellungsweisen.

**Propan** C_3H_8 *Strukturformel***Butan** C_4H_{10} *Strukturformel***Pentan** C_5H_{12} *Strukturformel
verkürzt***Hexan** C_6H_{14} *Halbstrukturformel
mit ausformulierter
Methylengruppe***Heptan** C_7H_{16} *Strukturformel
mit Tetraederoptik***Octan** C_8H_{18} *Halbstrukturformel
mit gewinkelter
Kohlenstoffkette***Octan** C_8H_{18} *Skelettformel
ohne Atomsymbole***Nonan** C_9H_{20} *Halbstrukturformel
Klammer verweist
auf wiederholte
Methyleneinheiten***Decan** $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ *Halbstrukturformel
stark verkürzt***Abb. 6.1**

Homologe Reihe der Alkane, 3 bis 10 Kohlenstoffatome, Namen und verschiedene Formeln

Die von den C-Atomen ausgehenden Einfachbindungen weisen alle in die Tetraederecken (siehe Kap. 3.1.1): Auf diese Weise entsteht bei höheren Homologen zwischen den C-Atomen eine *Zick-zack-Kette aus Einfachbindungen*, die das „Rückgrat“ der linearen Alkanmoleküle bildet. Die Ketten liegen jedoch aufgrund der freien Drehbarkeit um die C–C-Verbindungsachsen in der Regel nicht in gestreckter Form vor.

6.2 Verzweigte Alkanmoleküle

Mit der allgemeinen Summenformel lassen sich sowohl *unverzweigte* als auch *verzweigte Alkanmoleküle* beschreiben:

Bereits beim Butan mit vier C-Atomen sind zwei *unterschiedliche Kohlenstoffgerüste* denkbar (Abb. 6.2). Eines davon enthält ein C-Atom, das drei Bindungen zu anderen C-Atomen unterhält. Auf diese Weise entsteht ein verzweigtes Molekül.

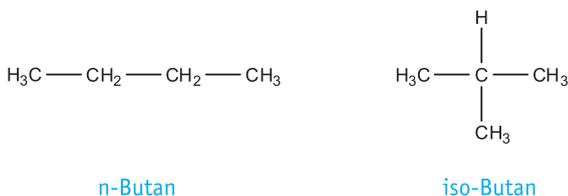


Abb. 6.2
Zwei Formen des Butans

Beide Moleküle kommen im Erdgas vor und besitzen die Summenformel C_4H_{10} , doch sind die Atome im n-Butan (früher: „Normal-Butan“) anders miteinander verknüpft als im iso-Butan!

6.2.1 Isomerie

Moleküle, die bei *gleicher Summenformel räumliche* oder *strukturelle Unterschiede* aufweisen, bezeichnet man als *Isomere*.

Bestehen die Unterschiede in der Abfolge der Atome und Bindungen – der *Konstitution* des Moleküls – so handelt es sich um *Konstitutionsisomere*.

Im Fall der beiden Butane liegt der Unterschied in der Anordnung der Atome und Bindungen: *n-Butan* und *iso-Butan* sind folglich *Konstitutionsisomere*.

Konstitutionsomere besitzen *unterschiedliche chemische* und *physikalische Eigenschaften* und sind aufgrund dessen mit geeigneten Methoden (z. B. Destillation) voneinander *trennbar*.

Nimmt die Zahl der C-Atome in den Alkanmolekülen zu, werden die Ketten länger bzw. es erhöht sich durch die zunehmenden Möglichkeiten, verzweigte Kohlenstoffketten zu bilden, die Anzahl der möglichen Konstitutionsisomere.

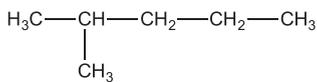
Übung:

Überlegen Sie, wie viele verschiedene Konstitutionsisomere beim Hexan mit der Summenformel C_6H_{14} existieren!

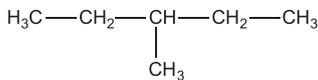
Lösung: Abb. 6.3.



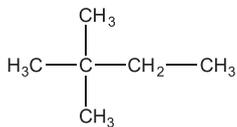
n-Hexan



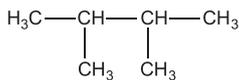
2-Methylpentan



3-Methylpentan



2,2-Dimethylbutan



2,3-Dimethylbutan

Abb. 6.3

Alle Konstitutionsisomere des Hexans C_6H_{14} mit Namen (vgl. Kap. 6.2.3)

Sind beim Butan C_4H_{10} nur zwei solcher Isomere existent, so findet man beim Hexan C_6H_{14} bereits fünf verschiedene Möglichkeiten, die sechs C-Atome zu verknüpfen.

Zur Darstellung mehrerer Konstitutionsisomere (= Strukturisomere) eines Alkans verwendet man in der Regel die Halbstrukturformeln, da sie übersichtlicher sind als die Strukturformeln und weniger Platz beanspruchen.

Für das Decan $C_{10}H_{22}$ kann man übrigens insgesamt 75 Strukturisomere formulieren! Schaffen Sie es, alle einmal aufzuzeichnen?

6.2.2 Alkylgruppen

In verzweigten Alkanen gibt es eine *Hauptkette* aus C-Atomen im Kohlenstoffgerüst des Moleküls. Daran angeschlossen sind die kürzeren *Seitenketten* mit einer geringeren Zahl von C-Atomen.

Schematisch betrachtet ist eine Seitenkette ein *Alkanmolekül*, von dem ein H-Atom entfernt wurde.

Das Resultat ist ein Molekülrest, der als *Alkylrest* oder *Alkylgruppe* bezeichnet wird. Der Rest behält seinen von der Kohlenstoffanzahl abgeleiteten *Stammnamen*, erhält jedoch die *Endung „-yl“* (Tab. 6.2).

Tab. 6.2
Alkane und Alkylgruppen

Alkan Name	Alkylgruppe Name	Halbstruktur- formel
Methan	Methyl-	$\text{H}_3\text{C}-$
Ethan	Ethyl-	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$
Propan	Propyl-	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Butan	Butyl-	$\text{H}_3\text{C}-\left[\text{CH}_2\right]_2-\text{CH}_2-$

6.2.3 Nomenklatur verzweigter Alkanmoleküle

Die Benennung verzweigter Alkanmoleküle folgt den so genannten *IUPAC-Regeln*. Sie erlauben eine systematische Vorgehensweise bei der Entwicklung der korrekten Verbindungsnamen und weisen chemischen Verbindungen *eindeutige, international verständliche Namen* zu.

Die konsequente Anwendung der nachstehenden, allgemein gültigen Regeln ergibt folgerichtig den gesuchten Namen des verzweigten Alkanmoleküls:

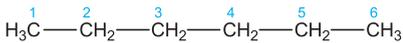
1. Ermittle die längste Kohlenstoffkette (= Hauptkette) und benenne sie entsprechend der Anzahl der C-Atome.
2. Benenne die Alkylgruppen der Seitenketten und ordne sie nach dem Alphabet.
3. Ermittle die Anzahl der gleichen Seitenketten und kennzeichne diese jeweils mit den entsprechenden griechischen Zahlwörtern (di-, tri-, tetra, ...)
4. Nummeriere die Hauptkette so, dass die Verzweigungsstellen zwischen der Hauptkette und den Seitenketten kleinstmögliche Zahlenwerte erhalten. Die Summe der Nummern der C-Atome an den Verzweigungen muss den kleinsten Wert annehmen.

Übung:

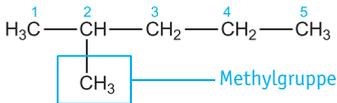
Betrachten Sie die fünf Strukturisomere des Hexans C_6H_{14} .

Versuchen Sie, die Moleküle mittels der IUPAC-Regeln zu benennen!

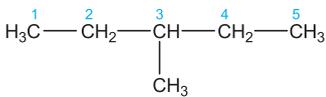
Lösung: Abb. 6.4.



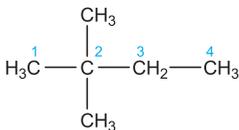
n-Hexan



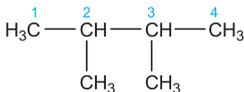
2-Methylpentan



3-Methylpentan



2,2-Dimethylbutan



2,3-Dimethylbutan

Abb. 6.4

Konstitutionsisomere des Hexans C_6H_{14} mit nummerierter Hauptkette

- Die Hauptketten der vier verzweigten, isomeren Hexane (= iso-Hexane) können nach der Nummerierung problemlos benannt werden: Es handelt sich um Pentane und Butane.
- Die Pentane enthalten jeweils nur eine Seitenkette – einen Methylrest. Bei korrekter Nummerierung der Hauptketten heißen die Moleküle 2-Methylpentan und 3-Methylpentan.
4-Methylpentan gibt es nicht!
Letzteres ergäbe sich durch eine Nummerierung der Hauptkette in der falschen Richtung.
- Die Butane erhalten die Vorsilbe „-di“ und den Vornamen „-methyl“ wegen der beiden strukturell übereinstimmenden Methylseitenketten.
Beim 2,3-Dimethylbutan ergäbe eine gegenläufige Nummerierung denselben Molekülnamen. Hier kann man also nichts verkehrt machen.
Eine fehlerhafte Nummerierung ist nur beim 2,2-Dimethylbutan denkbar:
Falsch ist hier der Name 3,3-Dimethylbutan!

20 Carbonsäuren und Carbonsäurederivate

Die aus den Aldehyden durch Oxidation hervorgehende Stoffklasse der *Carbonsäuren* enthält in ihren Molekülen die *Carboxylgruppe* $-COOH$ als funktionelle Gruppe (Abb. 20.1).

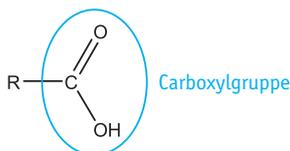


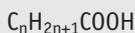
Abb. 20.1
Allgemeine Strukturformel einer Monocarbonsäure

Formal kann die Carboxylgruppe als *Kombination* einer Carbonyl- mit einer Hydroxylgruppe aufgefasst werden. Die besonderen Eigenschaften von Carbonsäuren resultieren aus der *Wechselwirkung* dieser beiden Gruppierungen.

Betrachtet man die gesamte Stoffklasse der Carbonsäuren und ihrer Abkömmlinge, so erscheint eine Systematisierung zunächst schwierig. Einen Überblick über die im Folgenden besprochenen Vertreter dieser umfangreichen Gruppe von Verbindungen gibt Tab. 20.6 am Ende des Kapitels, S. 123.

20.1 Monocarbonsäuren

Carbonsäuren, die nur *eine* Carboxylgruppe enthalten, und deren Rest R aus einem Alkylrest oder einem H-Atom besteht, gehören zu den *Monocarbonsäuren*. In der IUPAC-Nomenklatur bezeichnet man sie als *Alkansäuren*. Entsprechend leiten sich die Namen durch das Anhängen der *Endung -säure* an den jeweiligen Alkannamen ab. Für viele Carbonsäuren werden bevorzugt die traditionellen Trivialnamen verwendet. Monocarbonsäuren (Ausnahme: *Methansäure* $HCOOH$) bilden eine homologe Reihe mit folgender allgemeiner Summenformel:



20.1.1 Homologe Reihe

Einige Monocarbonsäuren spielen in der Organischen Chemie und der Biochemie eine bedeutende Rolle. Die höheren, *langkettigen Homologen* werden aufgrund ihres Vorkommens in Fetten (s. Kap. 25) auch *Fettsäuren* genannt (Tab. 20.1).

In den weiteren Ausführungen des Kap. 20.1 werden Monocarbonsäuren der Einfachheit halber als Carbonsäuren bezeichnet.

Tab. 20.1
Formeln und Namen ausgewählter Alkansäuren

Anzahl C-Atome	Summenformel	Strukturformel	Name	Trivialname
1	HCOOH		Methansäure	Ameisensäure
2	CH ₃ COOH		Ethansäure	Essigsäure
3	C ₂ H ₅ COOH		Propansäure	Propionsäure
4	C ₃ H ₇ COOH		Butansäure	Buttersäure
12	C ₁₁ H ₂₃ COOH		Dodecansäure	Laurinsäure
16	C ₁₅ H ₃₁ COOH		Hexadecan-säure	Palmitinsäure
18	C ₁₇ H ₃₅ COOH		Octadecan-säure	Stearinsäure

20.1.2 Eigenschaften

Niedrige Homologe verfügen über einen ausgeprägten Geruch: Flüssige Carbonsäuren wie Ameisensäure über Essigsäure bis hin zu Buttersäure und Pentansäure entsenden *charakteristisch stechende bis widerwärtig stinkende Aromen*.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Carbonsäuren werden vom Zusammenspiel der *polaren* Carboxylgruppe mit dem *unpolaren* Alkylrest

bestimmt. Mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes schwindet die Auswirkung der Carboxylgruppe, und es erhöht sich stattdessen sein +I-Effekt (s. Kap. 19.4).

Die Löslichkeit in Wasser orientiert sich bei den niedrigen Homologen am Überwiegen des Einflusses der hydrophilen Carboxylgruppe und deren Fähigkeit, *Wasserstoffbrücken* auszubilden: Somit sind die ersten vier Glieder der homologen Reihe in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, die Pentansäure hingegen löst sich darin nur mehr wenig. *Höhere Säuren lösen sich nicht in Wasser*: Die hydrophoben Eigenschaften der Fette gehen folglich auf die Auswirkung der umfangreichen Alkylreste in den Fettmolekülen zurück.

In *unpolaren* Lösungsmitteln wie beispielsweise Benzin lösen sich alle Carbonsäuren.

Niedere Homologe neigen zur *Dimerisierung*. Dabei bilden jeweils zwei Carbonsäuremoleküle über zwei stabile H-Brücken *Doppelmoleküle* aus, in denen die Polarität der Einzelmoleküle quasi aufgehoben ist.

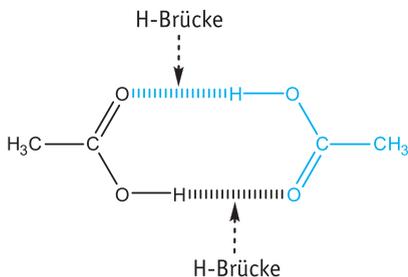


Abb. 20.2
Dimere Essigsäure CH₃COOH

Höhere Homologe sind zwar bei Raumtemperatur fest, lösen sich bei gleichzeitiger Erwärmung jedoch in unpolaren Lösungsmitteln.

Die Siedetemperaturen der Carbonsäuren steigen mit wachsender Kettenlänge: Liegen sie bei der Ameisensäure HCOOH und der Essigsäure CH₃COOH im Bereich von 100 °C, erreichen sie bei den höheren Homologen schnell Werte um 200 °C und mehr. Langkettige Fettsäuren zersetzen sich aufgrund der stark wirkenden Van-der-Waals-Kräfte, nur unter vermindertem Druck kann man sie zum Sieden bringen.

20.1.3 Ameisensäure

Die *Methansäure* oder *Ameisensäure* HCOOH wurde früher tatsächlich durch die grausam anmutende Methode der *trockenen Destillation* von Ameisen gewonnen: Durch Erhitzen geht das Ameisengift in die Gasphase über und kann durch einen Kondensationsprozess aufgefangen werden.

Die *ätzend-schmerzhafte Wirkung* der Ameisensäure bei Hautkontakt kennt jeder, der sich schon mit dem Spritzgift der Ameisen oder auch vielen anderen Verteidigungseinrichtungen von Tieren und Pflanzen körperlich konfrontiert sah: Man findet diese Säure nämlich ebenfalls in den Nesselkapseln der Quallen, im Gift der Bienen und in den Brennhaaren der Brennnesseln.

In der Technik wird Ameisensäure aus Kohlenmonoxid CO und geschmolzenem Ätznatron NaOH hergestellt.

Aufgrund ihrer besonderen Molekülstruktur (s. Tab. 20.1) kann die Ameisensäure sowohl wie ein Aldehyd als auch wie eine Carbonsäure betrachtet werden. Diese „*Doppelnatur*“ zeigt sich auch im Reaktionsverhalten:

Eine Oxidation – typisch für Aldehyde – mit Kaliumpermanganat KMnO_4 erzeugt zunächst Kohlensäure H_2CO_3 , welche dann in Kohlendioxid CO_2 und Wasser zerfällt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 hingegen entstehen durch Dehydratisierung Kohlenmonoxid CO und Wasser.

Ameisensäure wird beispielsweise als *Entkalkungsmittel* und zur *Konservierung* eingesetzt.

20.1.4 Essigsäure

Auch die *Essigsäure* CH_3COOH (s. Tab. 20.1) ist eine ätzende, stechend riechende Flüssigkeit. Reine Essigsäure erstarrt bei 16°C , präsentiert sich unter diesen Bedingungen als eisartiger Feststoff und heißt deswegen auch *Eisessig*.

Essigsäure entsteht von selbst, wenn Wein für einige Zeit offen stehen gelassen wird: Die Flüssigkeit überzieht sich mit einer grauen Haut bestehend aus Essigsäurebakterien, schmeckt sauer und riecht nach Essig. Die Enzyme der Bakterien sorgen zusammen mit dem Luftsauerstoff für eine *Oxidation* des Ethanols $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aus dem Wein zur Ethansäure. Auf diesem Weg entsteht lebensmitteltauglicher *Weinessig*, eine verdünnte Lösung der Ethansäure.

Zur Herstellung von *Haushaltessig* im großen Maßstab wird ethanolhaltige Flüssigkeit wie beispielsweise Fruchtmost über mit Essigbakterien beimpfte Buchenholzspläne geleitet. Der zur Oxidation erforderliche Luftsauerstoff wird über Umwälzpumpen eingeblasen.

Großtechnische Verfahren erzeugen Essigsäure über die Oxidation von Ethanal, welches wiederum aus Ethen hergestellt werden kann.

Im Hausgebrauch wird Essigsäure zum *Würzen* und *Konservieren* von Speisen sowie zum *Entkalken* eingesetzt. Die konservierende Wirkung beruht auf der Tatsache, dass Mikroorganismen in einer 2–3%igen Lösung von Essigsäure nicht mehr lebensfähig sind.

In der chemischen Industrie wird Essigsäure zur Herstellung von *Lösungsmitteln*, *Kunstseide* und *Medikamenten* gebraucht.

20.1.5 Acidität

Die Essigsäure bedingt den sauren Geschmack des Speiseessigs: Diese Eigenschaft verweist auf das Vorhandensein einer auch im chemischen Sinn wirksamen Säure im Lösungsmittel Wasser.

Carbonsäuren sind Brönsted-Säuren und damit in der Lage, Protonen an Moleküle eines geeigneten Gegenübers, einer Brönsted-Base, abzugeben (Abb. 20.3).

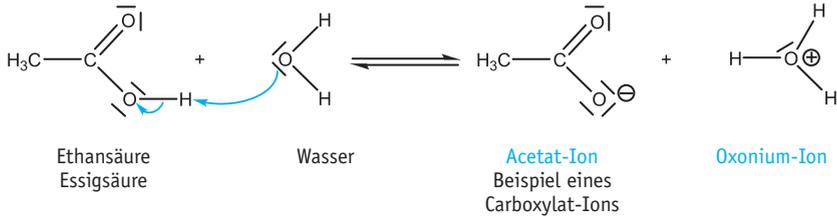


Abb. 20.3
Protolyse von Essigsäure

Die Abgabe von Protonen (= *Protolyse*) aus einer Carbonsäure an Wassermoleküle lässt – neben den positiv geladenen Oxoniumionen H_3O^+ – negativ geladene *Carboxylat-Ionen* entstehen. Im Fall der Essigsäure heißt das Anion *Acetat-Ion* oder *Ethanoat-Ion*. Salze der Essigsäure sind *Acetate* (s. a. Tab. 20.2, S. 107).

Carbonsäuren sind *schwache Säuren*. Im Vergleich mit den Alkoholen (s. Kap. 14.6 Alkoholate) neigen sie zwar wesentlich stärker dazu, Protonen abzugeben, im Vergleich mit Mineralsäuren wie beispielsweise der Schwefelsäure H_2SO_4 ist ihre Neigung zur Protolyse allerdings gering.

Die *Acidität* (= Säureeigenschaft) der Carbonsäuren beruht auf zwei Eigenschaften der Carboxylgruppe:

- Die Carbonylkomponente übt einen *-I-Effekt* (s. Kap. 19.4) aus.
- Die Carboxylat-Ionen sind *mesomeriestabilisiert* (s. a. Kap. 10.4).

Der *-I-Effekt* der Carbonylgruppe – ausgehend vom elektronegativen Carbonyl-O-Atom – verursacht eine *Verschiebung der Bindungselektronen* innerhalb der Carboxylgruppe, die die Ablösung des Protons begünstigt (Abb. 20.4).

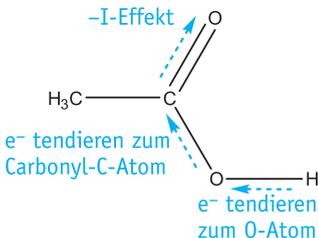


Abb. 20.4
-I-Effekt der Carbonylgruppe im Molekül der Essigsäure

Innerhalb der Säureanionen ist die negative Ladung delokalisiert und es existieren zwei mesomere Grenzstrukturen (Abb. 20.5).

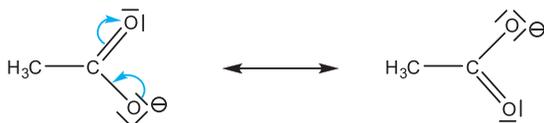


Abb. 20.5
Mesomere Grenzstrukturen des Acetations

Den realen Zustand stellt man sich quasi als „Übereinanderprojektion“ der Grenzformeln vor, in der die negative Ladung über die beiden O-Atome und das C-Atom der Carboxylatgruppe verteilt ist. Dieses Phänomen gilt als *Mesomeriestabilisierung* des Carboxylations und unterstützt die Bildung des Anions (Abb. 20.6).

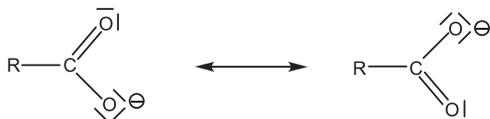


Abb. 20.6
Carboxylation – allgemeine Summenformel und mesomere Grenzstrukturen

20.1.6 Säurestärke

Die *Stärke einer Säure*, bezogen auf ihre Fähigkeit zur Protolyse in Wasser, drückt sich in ihrem so genannten *pK_s-Wert* aus.

pK_s-Werte organischer und anorganischer Säuren gehören wie Schmelz- und Siedepunkte zu den *Kenngößen* dieser Verbindungen.

Der Berechnung des pK_s-Werts liegt das *Massenwirkungsgesetz* zugrunde.

Merken Sie sich einfach:

Je *niedriger* der pK_s-Wert einer Säure ist, desto *stärker* ist die Neigung der Säuremoleküle zur Protolyse.

Für die Essigsäure mit ihrem pK_s-Wert von 4,76 bedeutet das, dass in einer wässrigen Lösung mit der Konzentration $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1\text{mol/l}$ nach Protolyse etwa 1% der Moleküle als Acetat-Ionen vorliegen. Die anderen Moleküle sind *undissoziiert*. Der Doppelpfeil in der Protolysegleichung (s. Abb. 20.3) symbolisiert das *Protolysegleichgewicht*.

In Tab. 20.2 finden sich ausgewählte Beispiele unsubstituierter, substituierter, ungesättigter und aromatischer Monocarbonsäuren. Durch Betrachtung und Vergleich

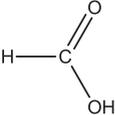
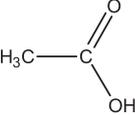
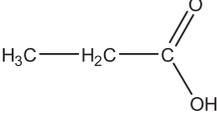
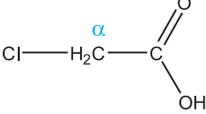
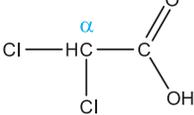
ihrer pK_s -Werte können die *Einflüsse des Molekülteils jenseits der Carboxylgruppe* aufgezeigt und eingeordnet werden.

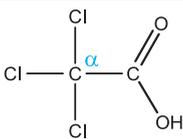
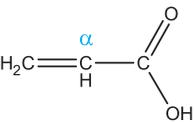
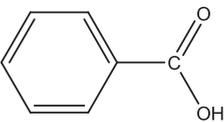
Allgemein gilt:

- *Alkylreste* bewirken einen +I-Effekt (s. Kap. 19.4). Sie drücken Elektronen zur Carboxylgruppe hin und vermögen dadurch die Bindung zum aciden H-Atom zu stärken, welches sich in der Folge schwerer ablöst. Die Tendenz zur Protolyse vermindert sich.
- *Ungesättigte Systeme* ziehen Elektronen aus der Carboxylgruppe ab. Dies wird auf den Elektronensog, der von den sp^2 -hybridisierten C-Atomen ausgeht, zurückgeführt. Die Bereitschaft zur Protolyse steigt.
- *Elektronegative Substituenten* wie Halogenatome – vor allem an dem der Carboxylgruppe benachbarten α -C-Atom – bedingen einen –I-Effekt und erhöhen die Tendenz zur Protonenabspaltung.

Tab. 20.2

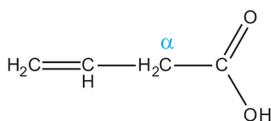
Monocarbonsäuren, Namen ihrer Salze und ihre pK_s -Werte

Formel	Name der Säure Name der Salze	pK_s -Wert Bemerkung zur Säurestärke
	Methansäure, Ameisensäure Methanoate, Formiate	3,74 stärkste, unsubstituierte Alkansäure
	Ethansäure, Essigsäure Ethanoate, Acetate	4,76 +I-Effekt des Methylrests vermindert Protolyse
	Propansäure, Propionsäure Propanoate, Propionate	4,88 +I-Effekt nimmt durch Ethylrest weiter zu, mindert Protolyse
	Monochloressigsäure, Monochlorethansäure Monochloracetate	2,86 elektronegativer Substituent am α -C-Atom bedingt –I-Effekt und fördert Protolyse
	Dichloressigsäure, Dichlorethansäure Dichloracetate	1,30 zwei elektronegative Substituenten bedingen verstärkten –I-Effekt bzw. Protolyse

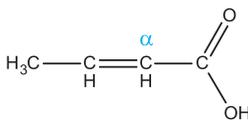
Formel	Name der Säure Name der Salze	pK _s -Wert Bemerkung zur Säurestärke
	Trichloressigsäure, Trichlorethansäure Trichloracetate	0,70 drei elektronegative Substituenten bedingen starken -I-Effekt und hohen Protolysegrad
	Propensäure, Acrylsäure Acrylate	4,26 die sp ² -Hybridisierung am α-C-Atom zieht im Vergleich zur gesättigten Propansäure Elektronen an, Protolyse nimmt zu
	Benzoesäure Benzoate	4,20 der Phenylrest ist elektro- nenziehend, begünstigt Protolyse

Übung:

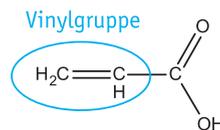
Die drei ungesättigten, aliphatischen Carbonsäuren *Vinyllessigsäure*, *Crotonensäure* und *Acrylsäure* in Abb. 20.7 sollen hinsichtlich ihrer Molekülstruktur betrachtet und die pK_s-Werte verglichen werden.



But-3-en-säure
Vinyllessigsäure
pK_s = 4,35



But-2-en-säure
Crotonensäure
pK_s = 4,70



Propensäure
Acrylsäure
pK_s = 4,26

Abb. 20.7

Beispiele ungesättigter Alkansäuren

Ordnen Sie die drei Säuren nach zunehmender Säurestärke und interpretieren Sie die steigende Tendenz, das H-Atom aus der Carboxylgruppe abzugeben!

Lösung:

Die Säurestärke nimmt von der Crotonensäure (pK_s = 4,70) über die Vinyllessigsäure (pK_s = 4,35) zur Acrylsäure (pK_s = 4,26) zu.

Die Tatsache, dass die meisten Protonen H^+ aus Acrylsäuremolekülen an die Brønsted-Base Wasser abgegeben werden, erklärt sich durch den nicht durch weitere Substituenten beeinträchtigten $-I$ -Effekt der *Vinylgruppe* $-CH=CH_2$ (vgl. auch Propionsäure, $pK_s = 4,88$).

Betrachten wir daneben die Moleküle der Vynlessigsäure mit einer Vinylgruppe und einer Methylengruppe $-CH_2-$ und vergleichen sie mit den Crotonsäure-Molekülen, an deren Doppelbindung auf der Gegenseite zur Carboxylgruppe eine Methylgruppe vorhanden ist:

Erstaunlicherweise nimmt die Säurestärke – vielleicht entgegen einer ersten Annahme – mit der Entfernung der Doppelbindung von der Carboxylgruppe zu! Damit liegt der Schluss nahe, dass der $-I$ -Effekt der Doppelbindung durch die Methylengruppe und die Distanz zur Carboxylgruppe in der Vynlessigsäure weniger gedämpft wird als in der Crotonsäure, in deren Molekülen der $+I$ -Effekt der Methylgruppe vermehrt Elektronen in den Bereich der Doppelbindung verlagert.

Wir halten fest:

Die Auswirkungen Elektronen ziehender oder schiebender Effekte unterschiedlicher Substituenten auf die Stärke organischer Säuren können sich wechselseitig verstärken oder vermindern.

20.2 Nucleophile Substitutionsreaktionen

Das C-Atom der Carboxylgruppe trägt – wie das Carbonyl-C-Atom der Aldehyde und Ketone – eine positive Teilladung (Abb. 20.8).

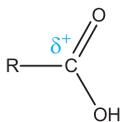


Abb. 20.8

Das C-Atom der Carboxylgruppe als Ziel für einen nucleophilen Angriff

Damit bietet dieses C-Atom eine „Elektronenlücke“ und in der Folge ein Ziel für den Angriff nucleophiler Agenzien (s. a. Kap. 19.3).

Anders als bei den nucleophilen Additionsreaktionen bleibt im Endprodukt die Doppelbindung erhalten!

Deswegen bezeichnet man die Reaktion von Carbonsäuren mit Nucleophilen als *Substitutionsreaktion*, denn im Endeffekt wird die *Hydroxylgruppe* der Carboxylgruppe unter Wasserabspaltung *gegen einen neuen Substituenten ausgetauscht*