

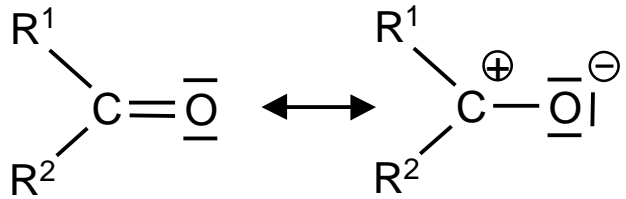
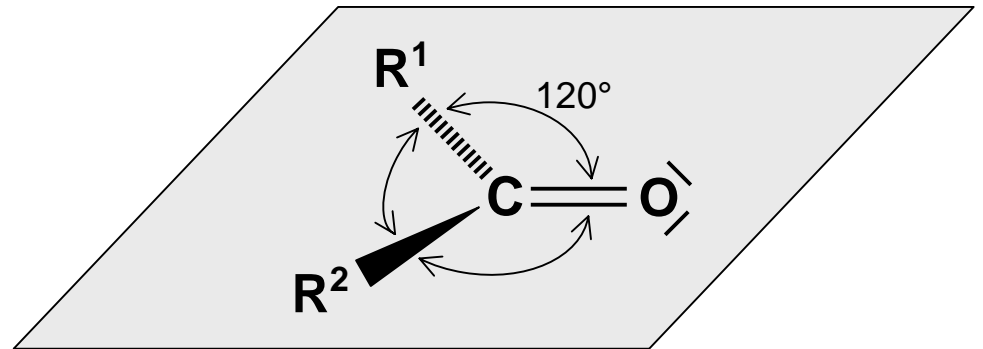
# Carbonylverbindungen



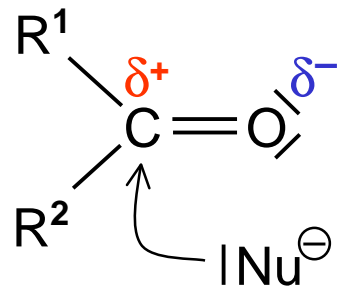
# Carbonylverbindungen

Carbonylgruppe:

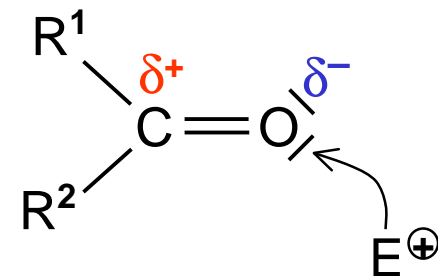
- $sp^2$ -C-Atom  $\Rightarrow$  planar
- C = O - Doppelbindung stark polarisiert:



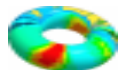
Reaktivität:



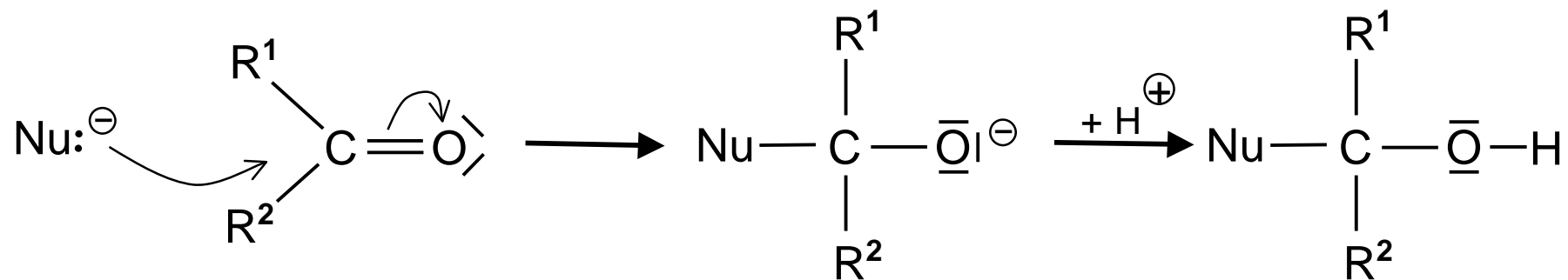
C-Atom von Nucleophil angegriffen  
↑  
elektrophiles Zentrum



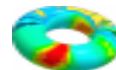
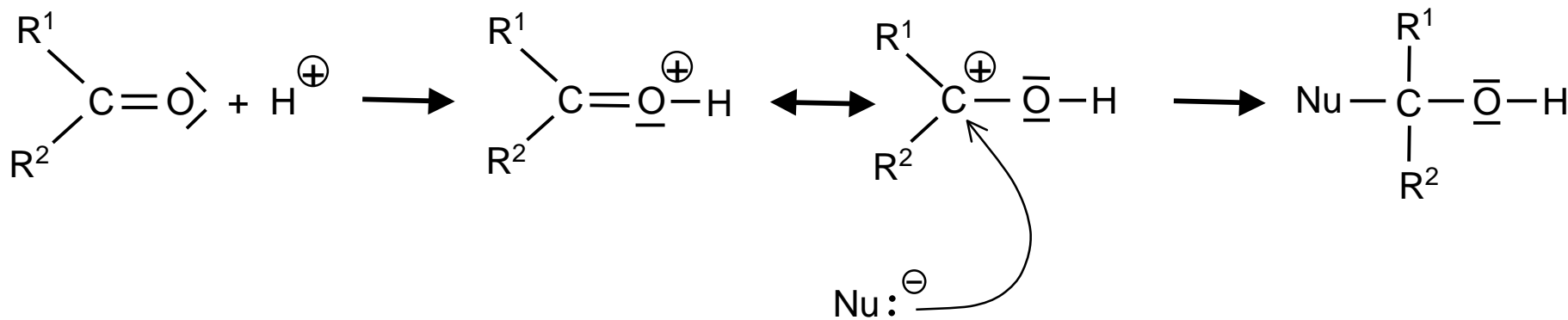
O-Atom von Elektrophil angegriffen  
↑  
nucleophiles Zentrum



# Verlauf eines nukleophilen Angriffs

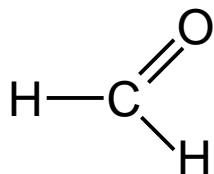


katalytische Wirkung starker Säuren:



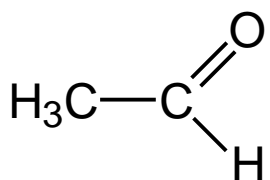
# Beispiele für Verbindungen mit Carbonylgruppen I

## Aldehyde:



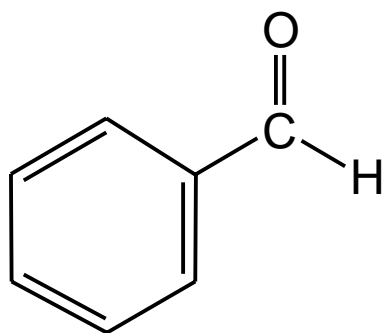
Formaldehyd

(Methan**al**)

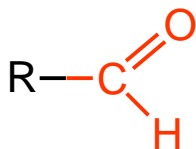


Acetaldehyd

(Ethan**al**)



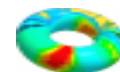
Benzaldehyd



allgemeine Formel

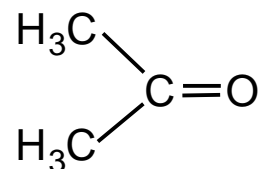
(... **-al**)

mindestens ein  
H-Atom am  
Carbonyl-C-Atom



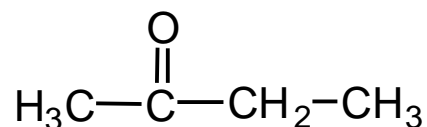
# Beispiele für Verbindungen mit Carbonylgruppen II

## Ketone:



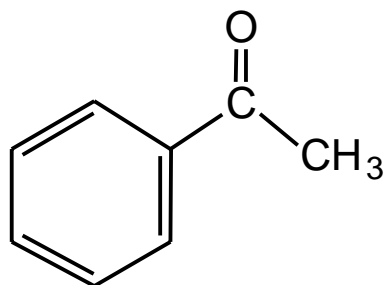
Aceton

(Propanon)



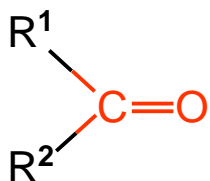
Methyl-ethyl-keton

(Butanon)



Acetophenon

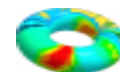
(Methyl-phenyl-keton)



allgemeine Formel

(... -on)

zwei organische  
Reste am  
Carbonyl-C-Atom

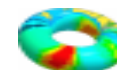


# Physikalische Eigenschaften

Einige Daten zur Illustration:

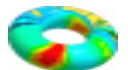
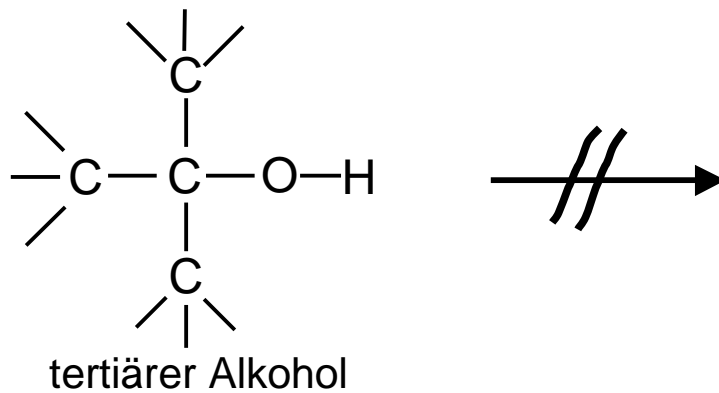
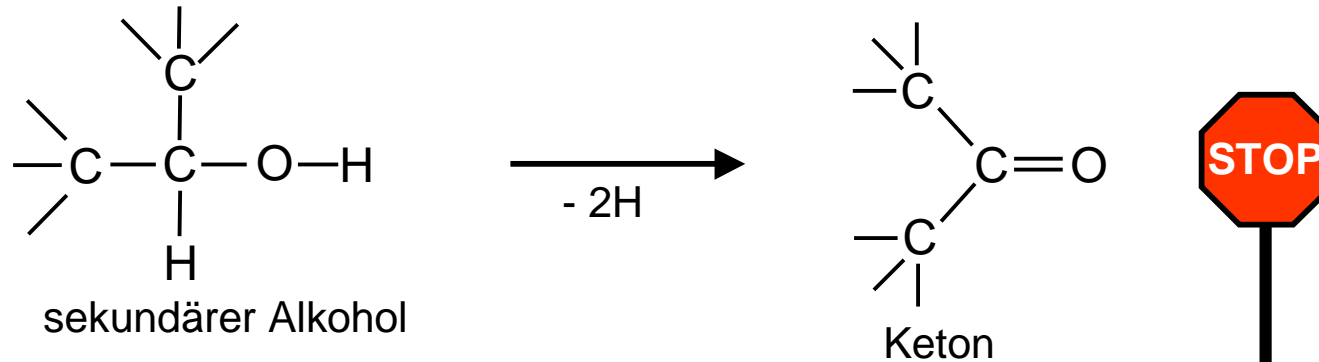
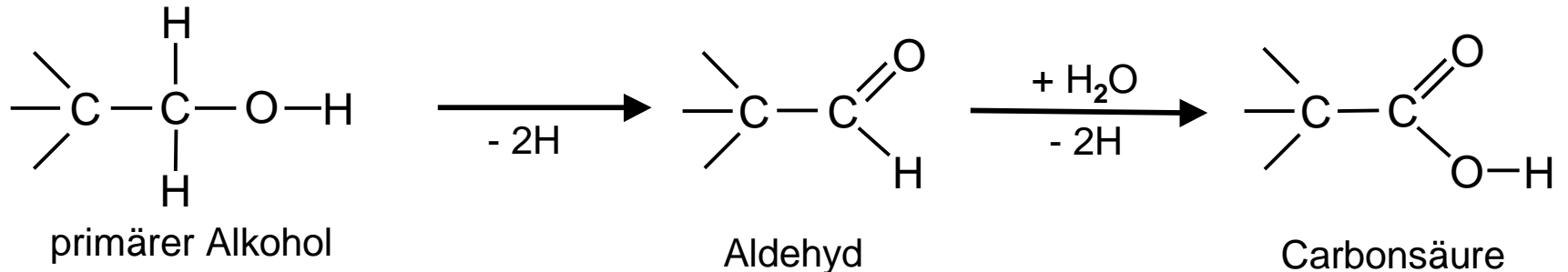
Verbindung	Butan	Propanal	Propanon (Aceton)	n-Propanol
	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Molare Masse	58	58	58	60
Wasserlöslichkeit [mol/l]	0,003	1,3	13,5	beliebig mischbar
Siedepunkt [°C]	-42	49	56	97

- Aldehyde und besonders Ketone weisen eine gute Wasserlöslichkeit auf (solange der Kohlenwasserstoffrest klein ist)  $\implies$  Carbonyl-O-Atom bildet H-Brücken mit Wasser
- untereinander bilden sie keine H-Brücken  $\implies$  Siedepunkte der reinen Stoffe niedriger als bei Alkoholen ähnlicher Masse

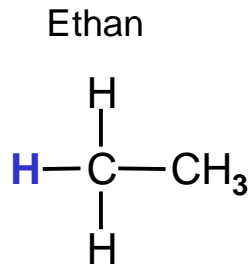


# Darstellung

Herstellung durch milde Oxidation von Alkoholen:

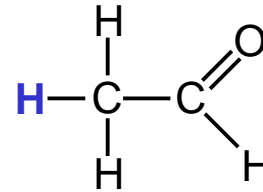


# Acidität verschiedener H-Atome



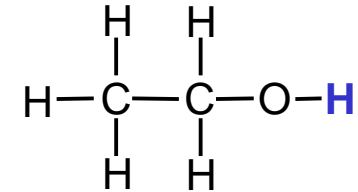
$\text{pK}_s > 40$

Ethanal (H-Atom am  $\alpha$ -C)



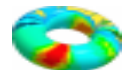
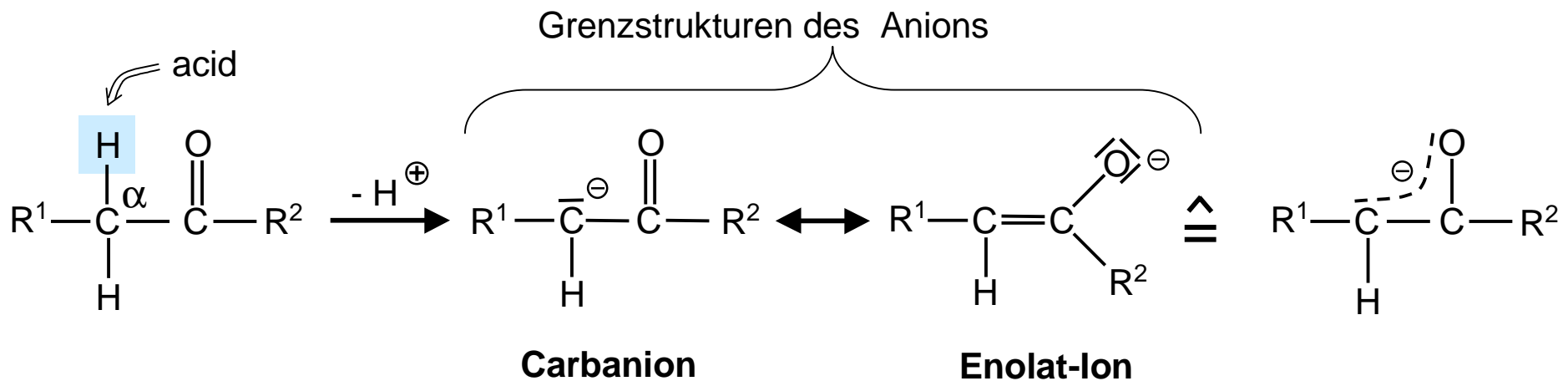
20

Ethanol



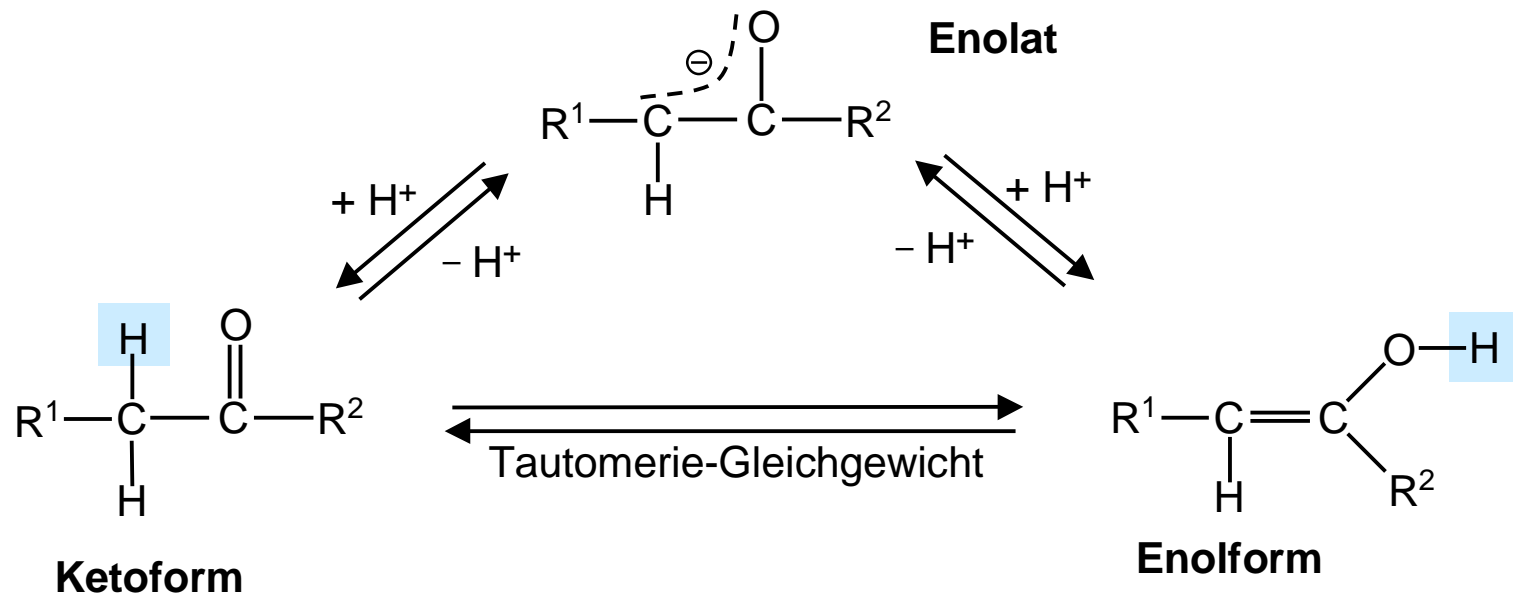
16

Acidität des  $\alpha$ -C-Atoms ist bedingt durch die Stabilisierung des Anions  $\Rightarrow$



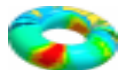
# Keto-Enol-Tautomerie

zwei Möglichkeiten,  $H^+$  wieder an das Enolatanion anzulagern



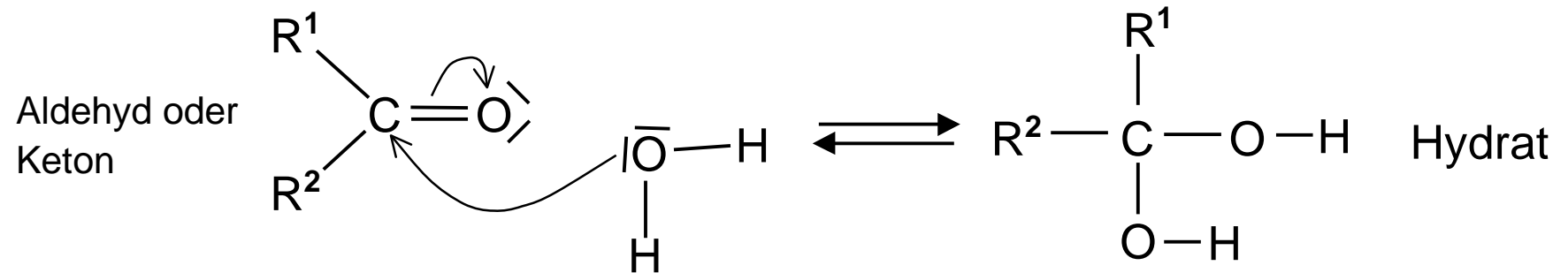
**Tautomerie:** Eine Substanz liegt in zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Molekülformen vor, die sich reversibel durch Verschieben eines H-Atoms ineinander umlagern können.

**Vorsicht:** Tautomerie  $\neq$  Mesomerie !! (bei Mesomerie liegt nur eine Molekülform vor, welche durch verschiedene Strukturformeln als "Grenzformeln" beschrieben wird)

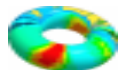
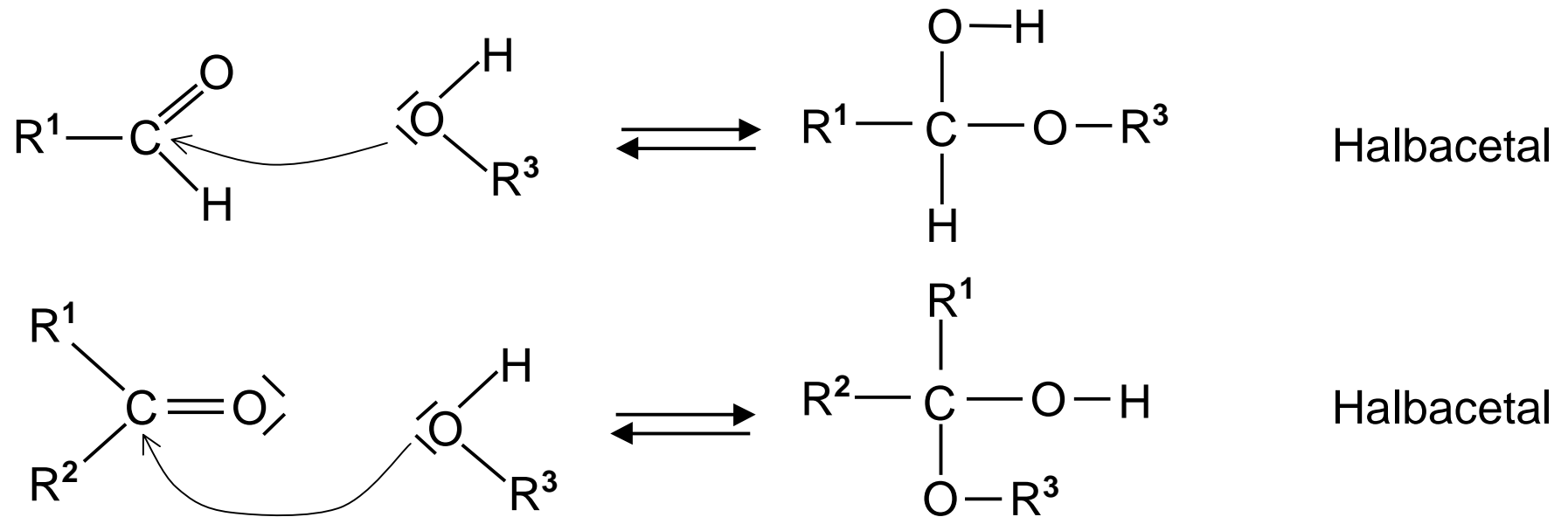


# Addition von Wasser und Alkoholen I

Wasser kann das Carbonyl-C-Atom als Nucleophil angreifen:

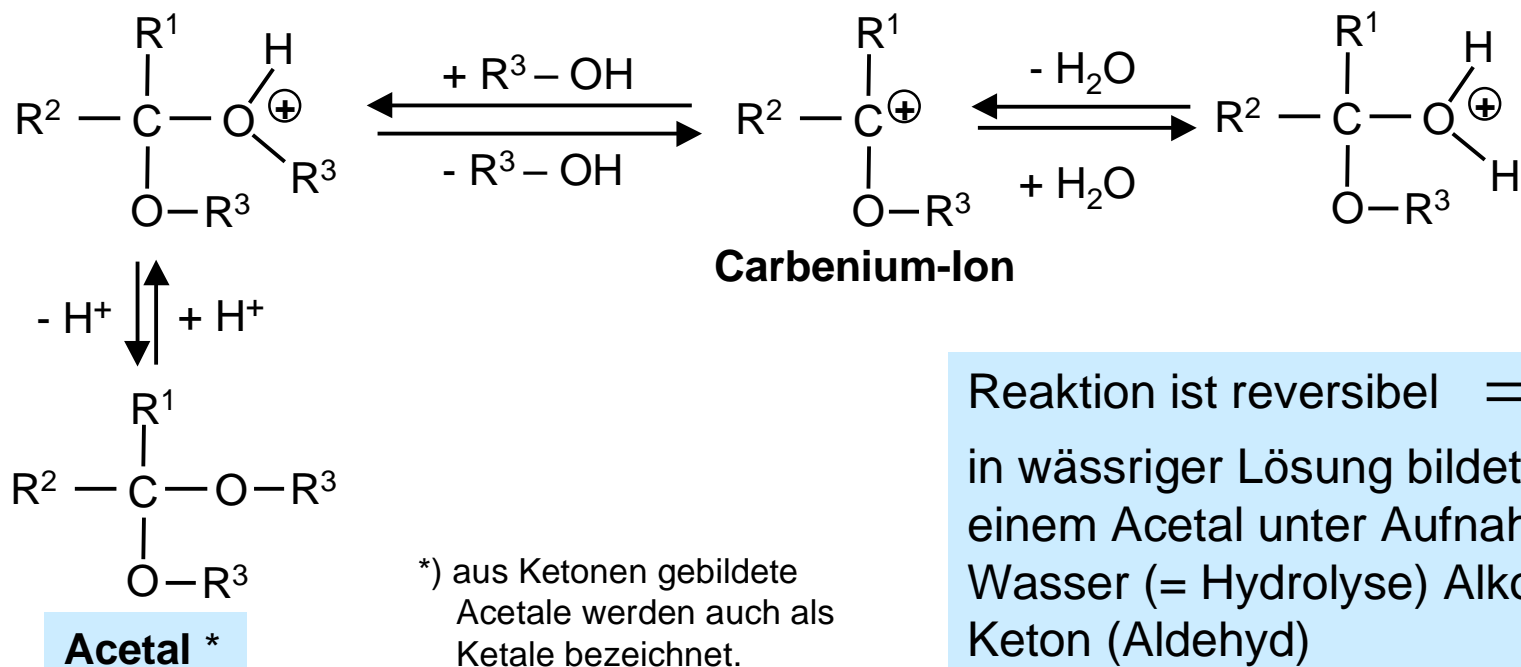
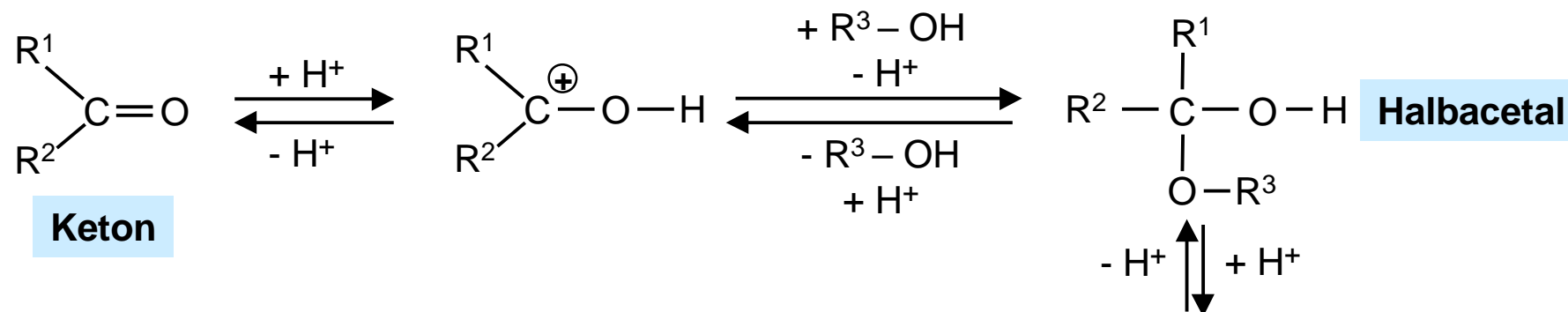


derselbe Vorgang lässt sich mit Alkoholen beobachten:

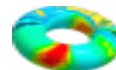


# Säurekatalysierte Addition von Alkoholen

einer Mischung aus Keton (oder Aldehyd) und Alkohol wird starke Säure zugegeben:

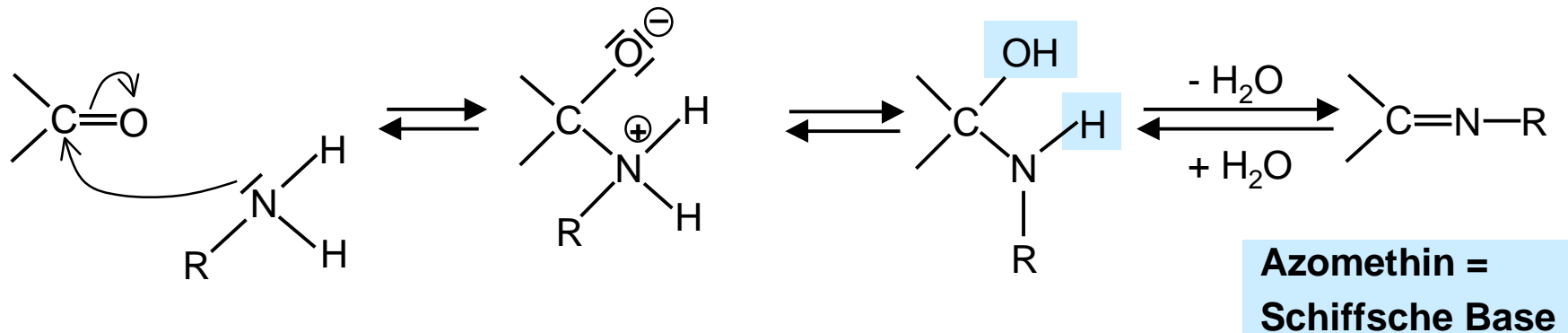


Reaktion ist reversibel  $\rightleftharpoons$   
 in wässriger Lösung bildet sich aus einem Acetal unter Aufnahme von Wasser (= Hydrolyse) Alkohol und Keton (Aldehyd)

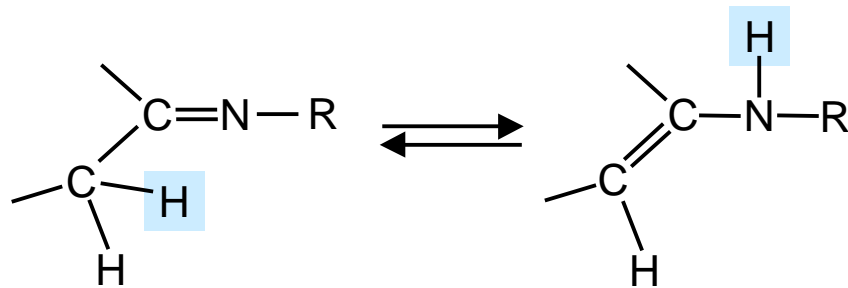


# Addition primärer Amine

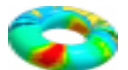
auch Ammoniak und Amine sind gute Nucleophile:



Azomethine weisen Tautomeriegleichgewichte auf (analog dem Keto-Enol-Gleichgewicht):

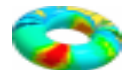
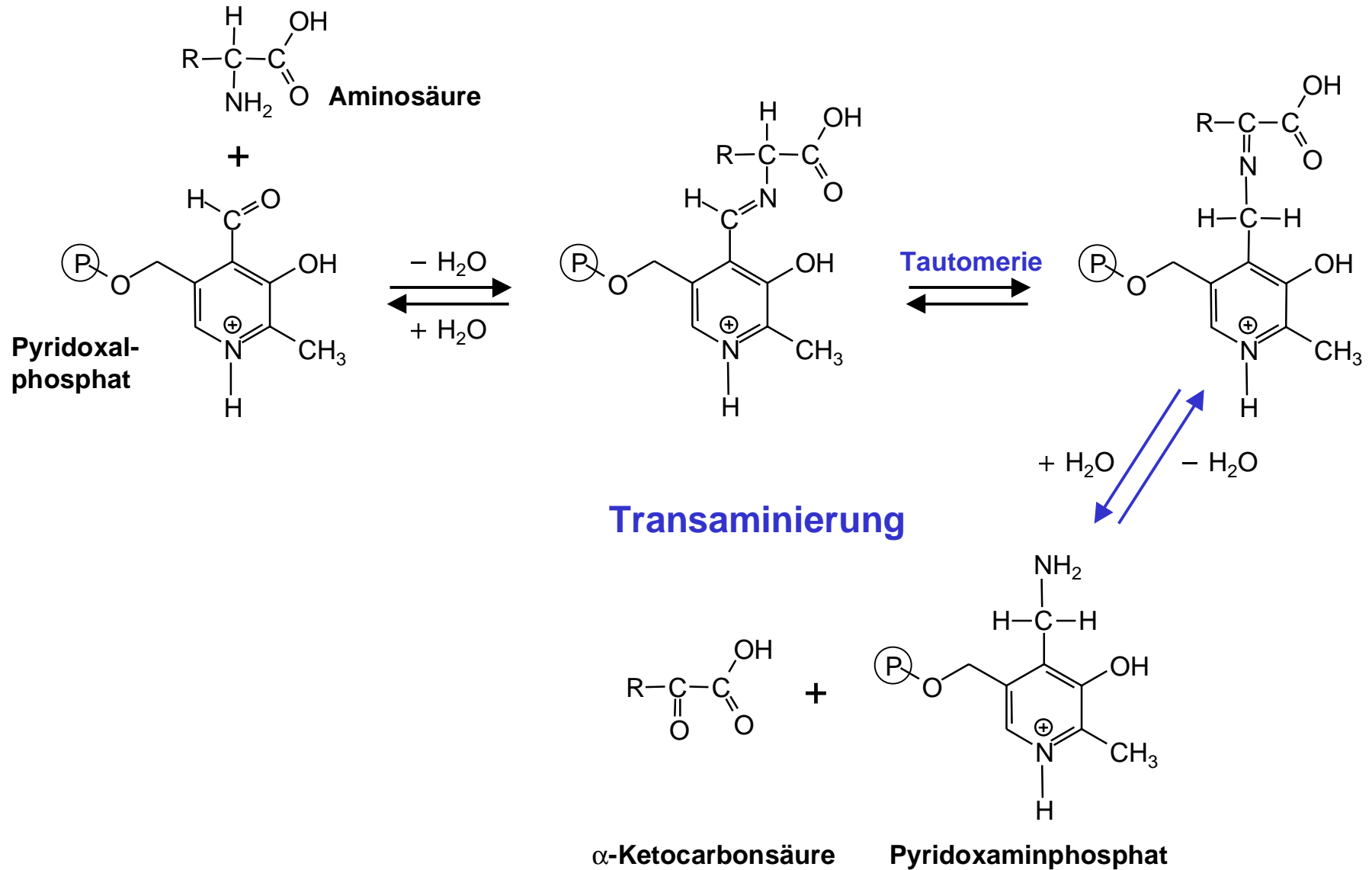


Azomethine sind Schlüsselverbindungen beim enzymatischen Auf- und Abbau der Aminosäuren in der Zelle (Transaminierung).



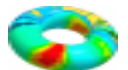
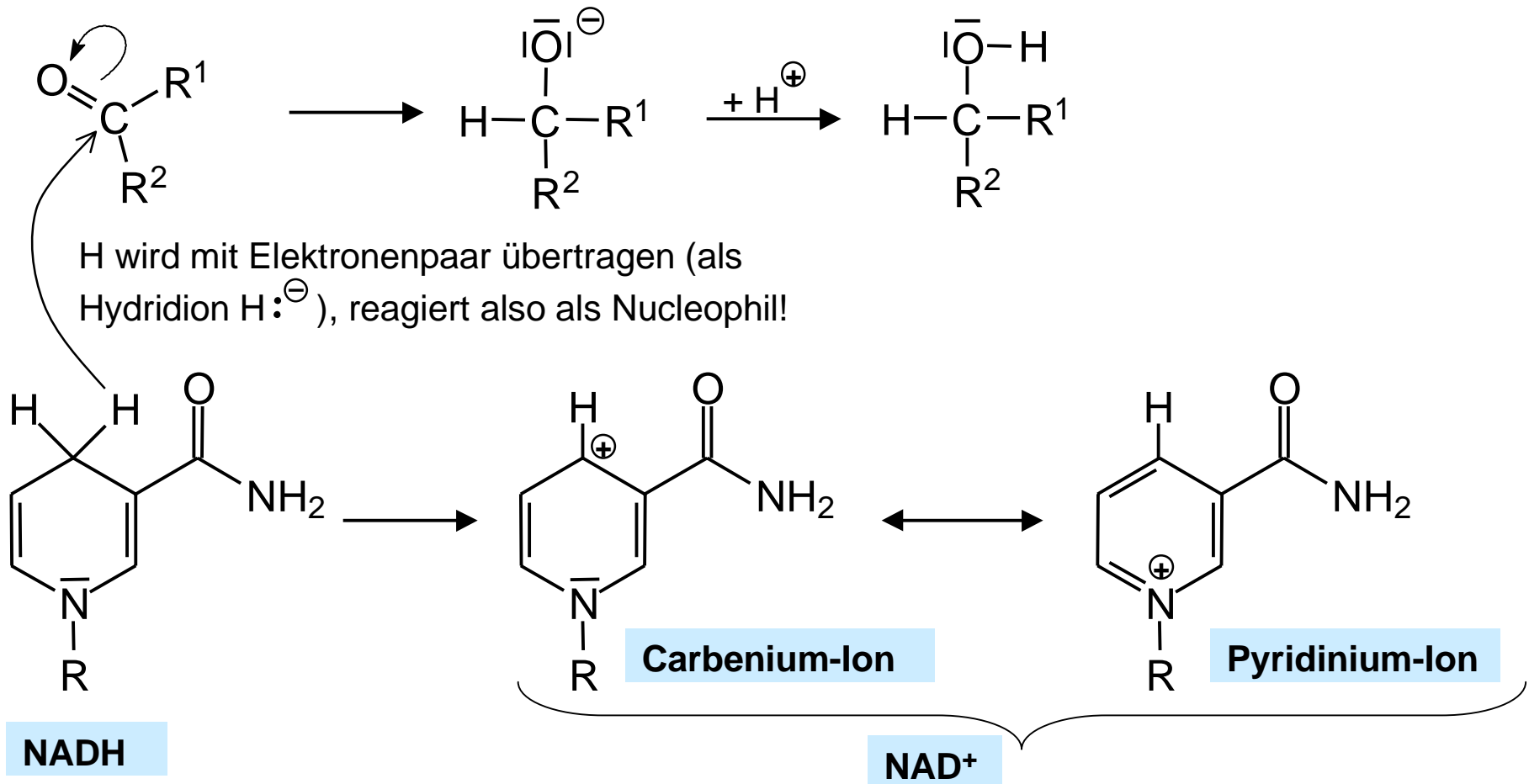
# Pyridoxalphosphat

Exkurs



# Reduktion

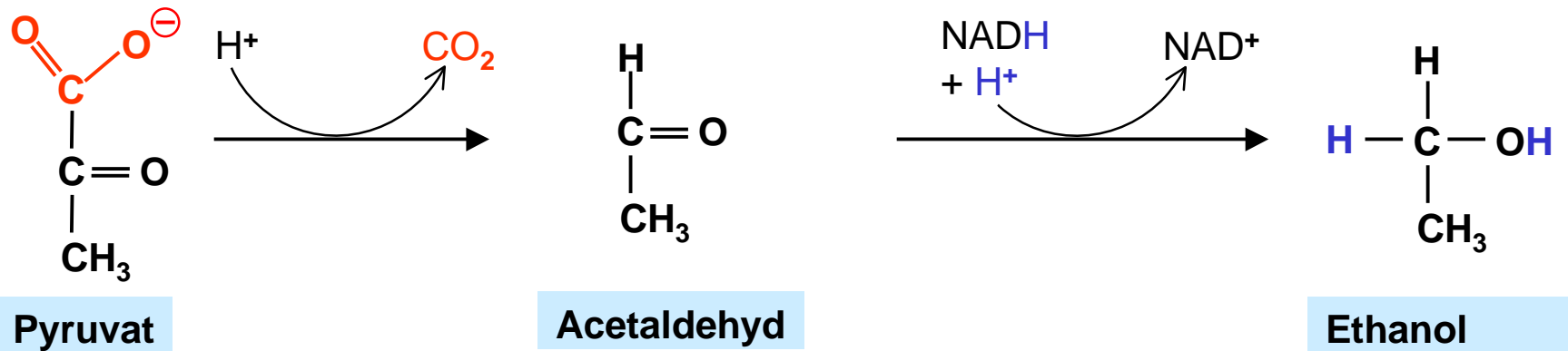
Umkehr der Bildung von Aldehyden und Ketonen  $\Rightarrow$  Reduktion zu Alkoholen. Beispiel aus dem Stoffwechsel: enzymatisch gesteuerte Reduktion mit NADH als Co-Enzym



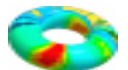
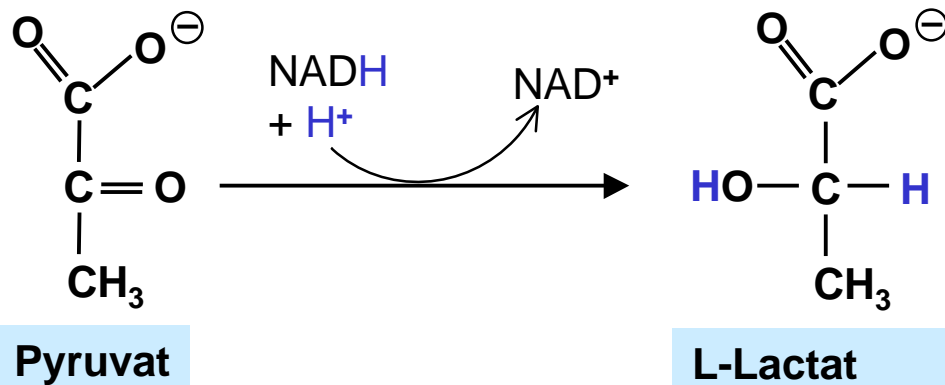
# Reduktion

*Exkurs*

Reduktion von Pyruvat zu Ethanol in Hefepilzen:

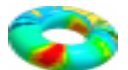
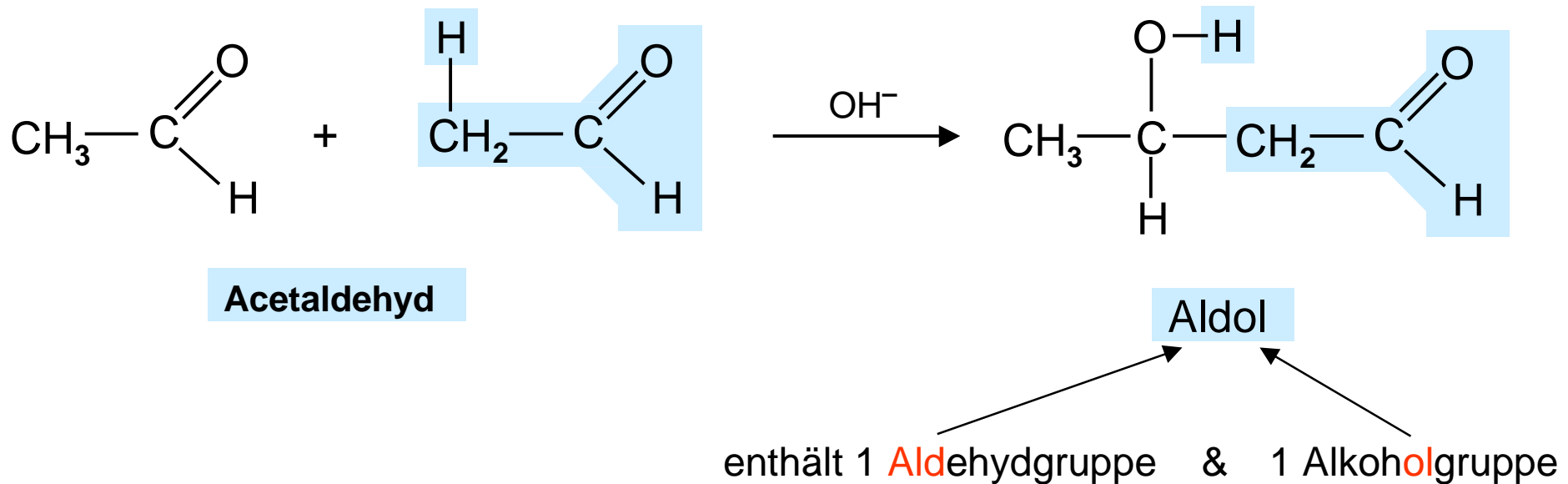


Reduktion von Pyruvat zu Lactat im Muskel (bei intensiver Beanspruchung):



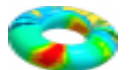
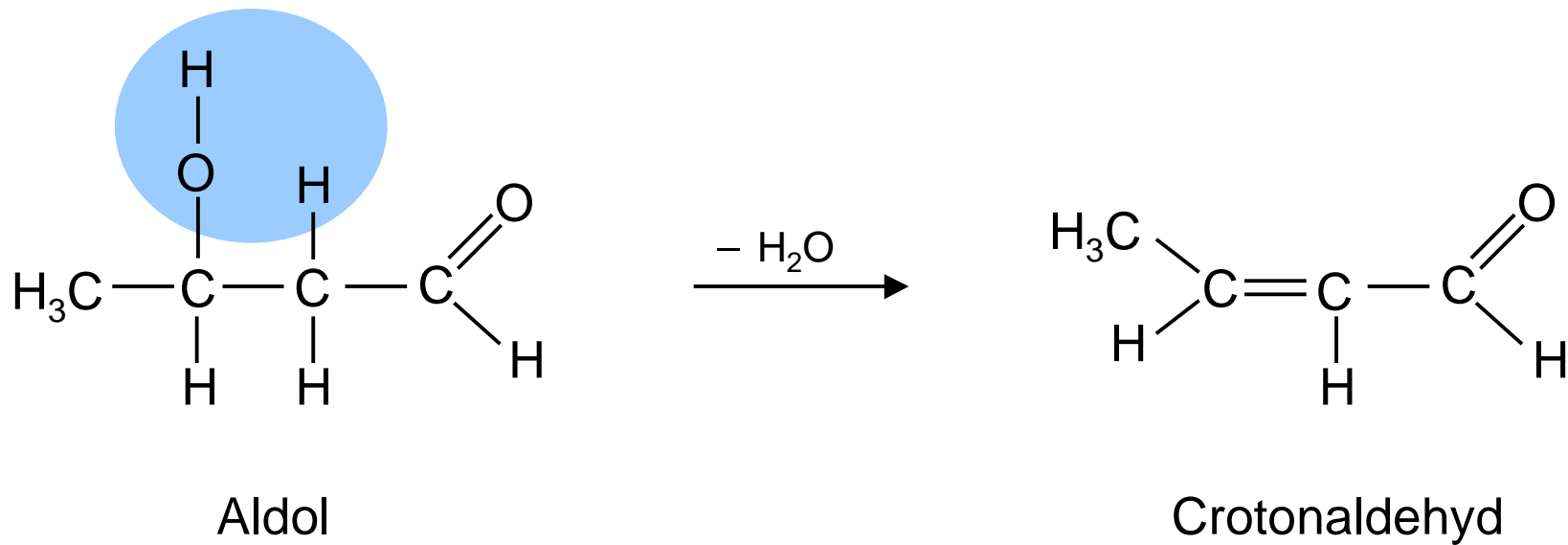
# Aldol-Kondensation 1

- formal: **Addition** eines Aldehyds unter Spaltung einer C-H-Bindung an C=O-Gruppe eines anderen Aldehyds
- Reaktion ist basenkatalysiert

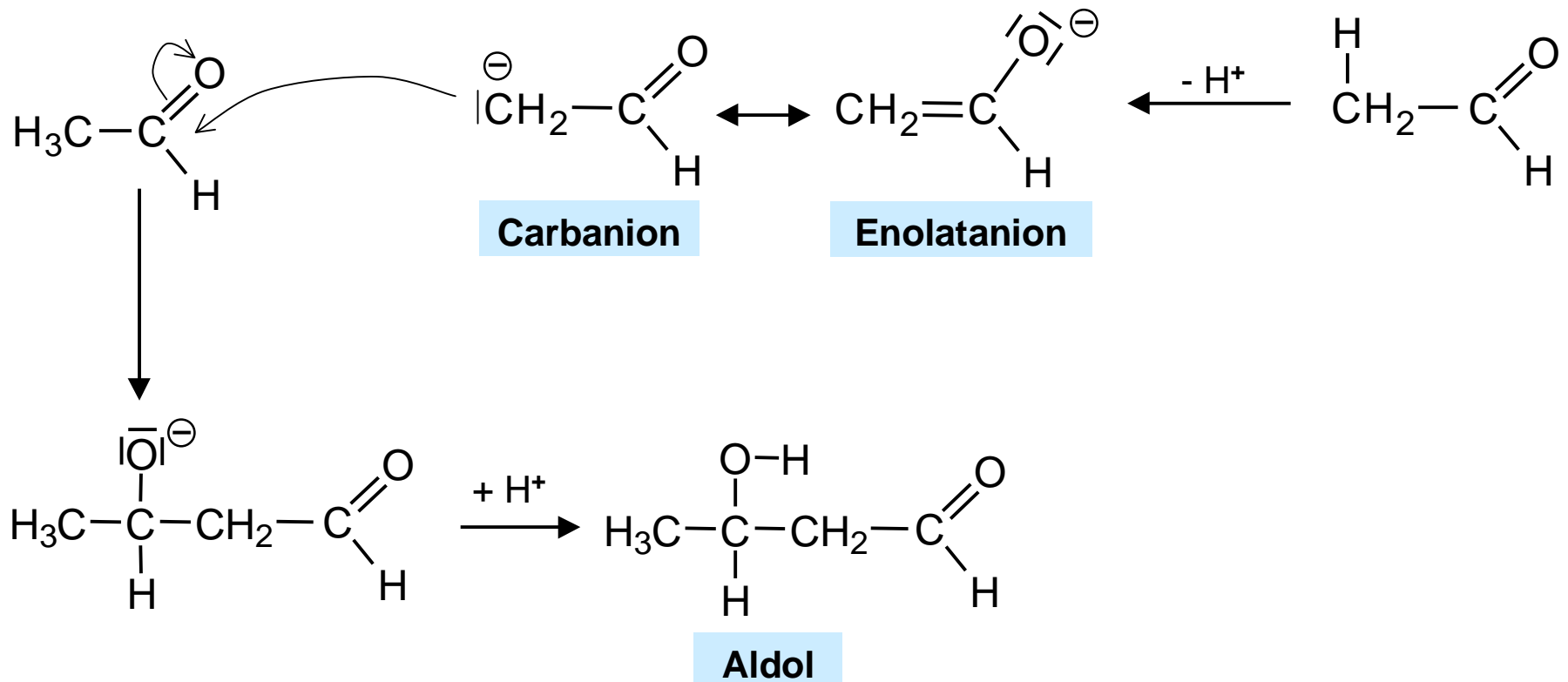


## Aldol-Kondensation 2

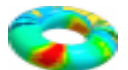
- Abspaltung von Wasser



# Aldol-Kondensation: Ablauf am Beispiel Acetaldehyd

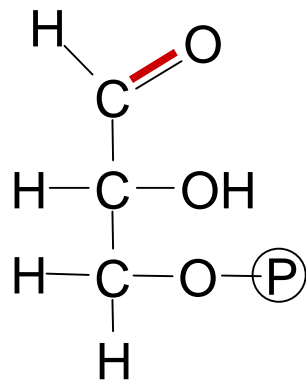
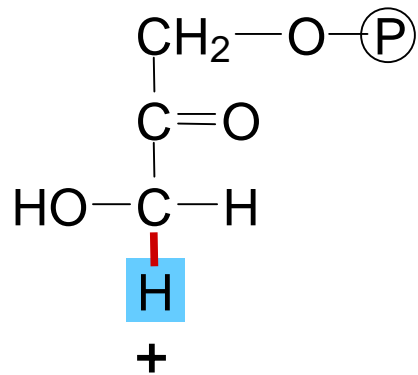


In Natur und Stoffwechsel ist die Aldol-Kondensation eine wichtige Reaktion, um aus kürzeren Kohlenstoffketten längere zu erhalten.

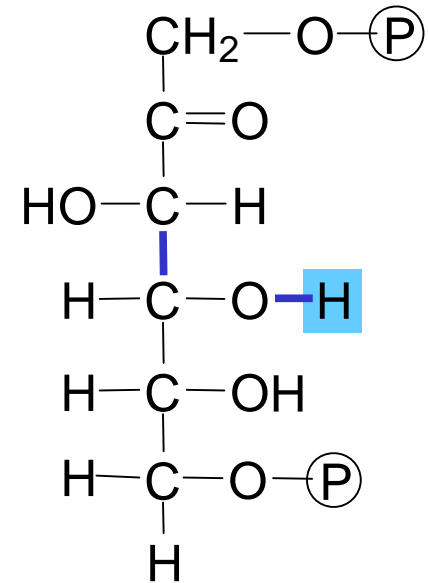
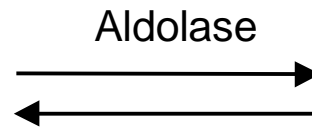


## C-C-Verknüpfung durch Aldol-Addition

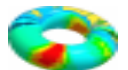
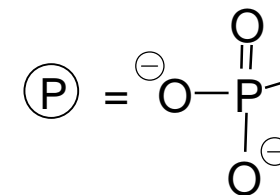
Dihydroxyacetonphosphat



Glycerinaldehyd-3-phosphat

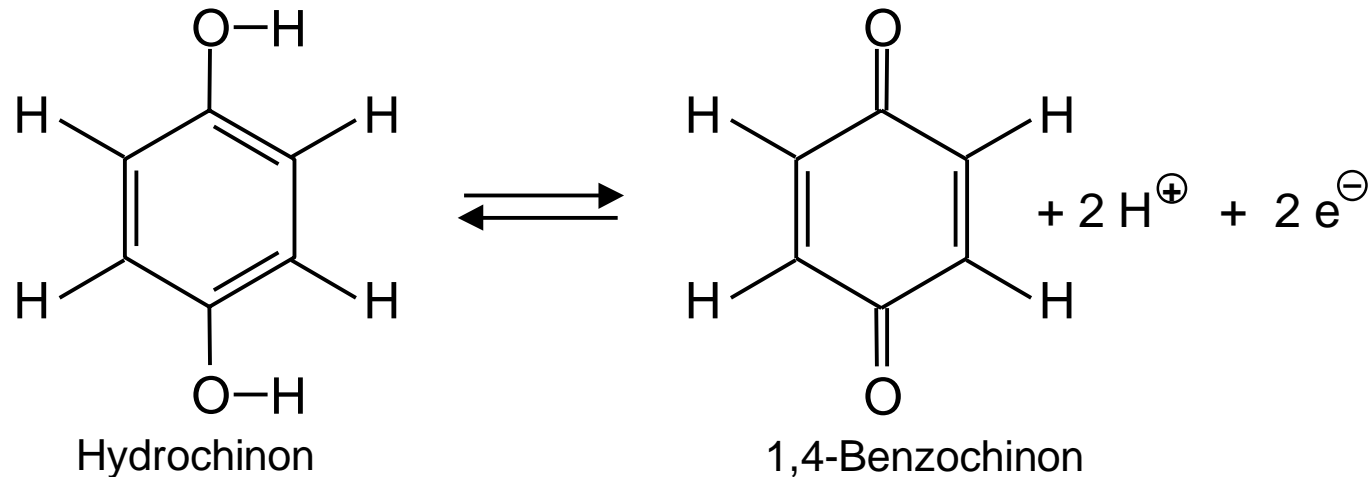


Fructose-1,6-diphosphat



# Chinone: Aufbau

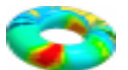
Oxidationsprodukte von Aromaten



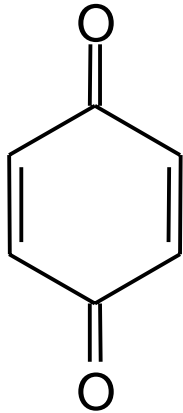
Anstelle des delokalisierten Systems eines Aromaten tritt ein **chinoides System**.

Das Redox-Gleichgewicht Hydrochinon  $\rightleftharpoons$  Chinon + 2 H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> lässt sich mit der Nernstschen Gleichung beschreiben. Redoxpotential E:

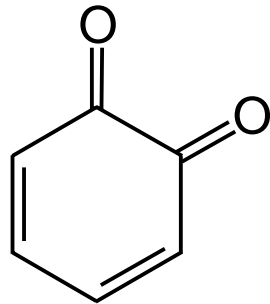
$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[\text{Chinon}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Hydrochinon}]} = E^0 + 0,03 \cdot \log \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} - 0,06 \text{ pH}$$



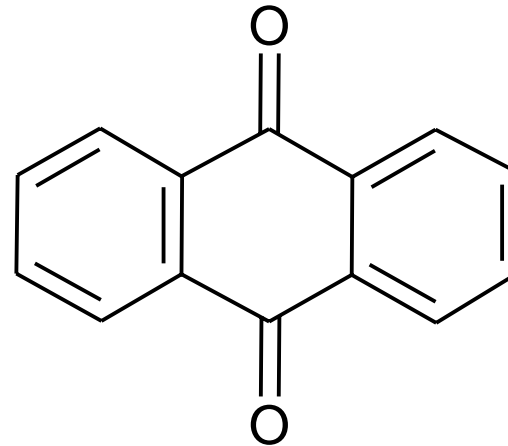
# Chinone: Beispiele



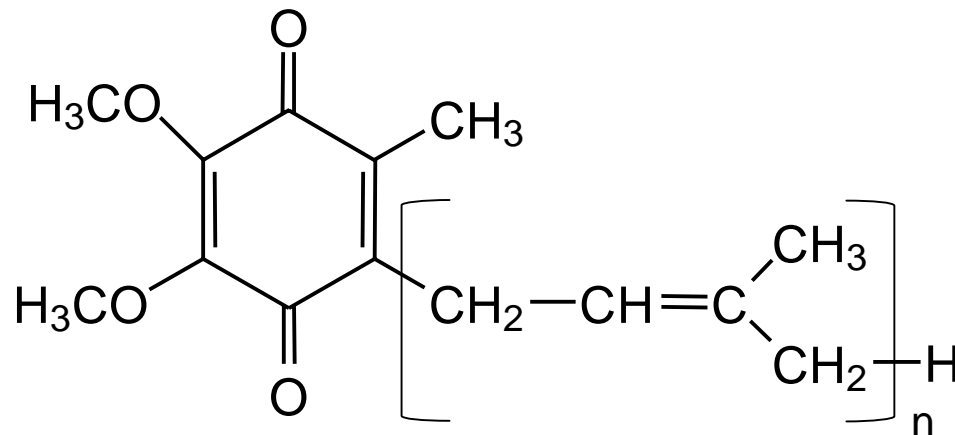
p-Chinon  
(1,4-Benzochinon)



o-Chinon

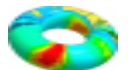


Anthrachinon



## Ubichinon (Coenzym Q):

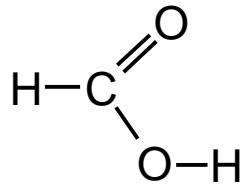
- dient in fast allen biologischen Systemen (**ub**iquitär = überall vorkommend) zur Elektronenübertragung in der Atmungskette
- beim Menschen überwiegend  $n = 10$



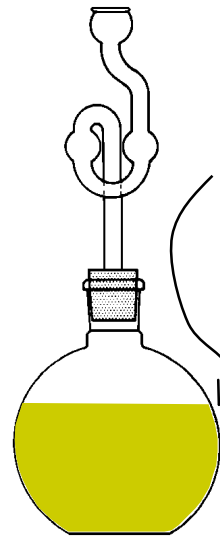
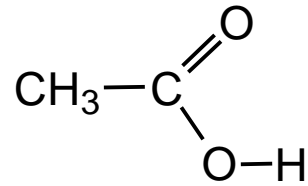
# Carbonsäuren



Ameisensäure  
(Methansäure)

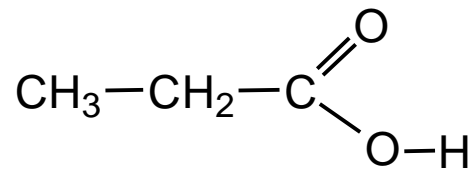


Essigsäure  
(Ethansäure)

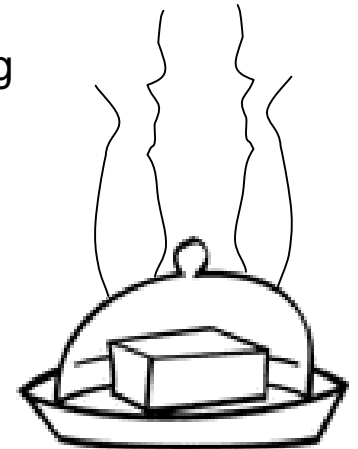


mikrobielle Gärung  
(meistens nur  
Nebenprodukt)

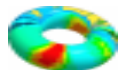
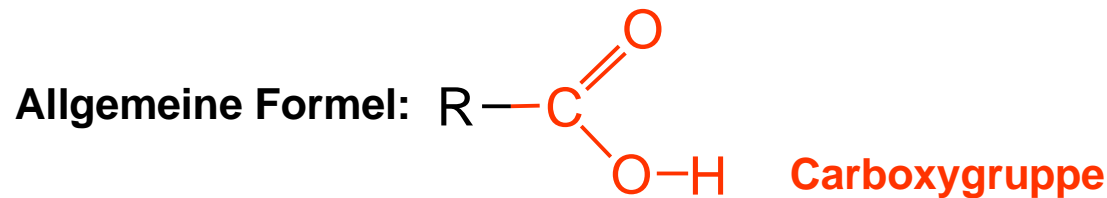
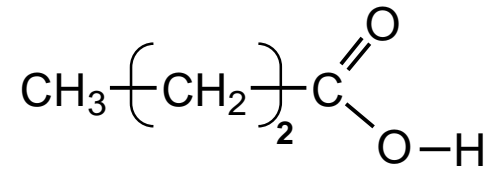
Propionsäure  
(Propansäure)



ranziger Geruch  
der Butter

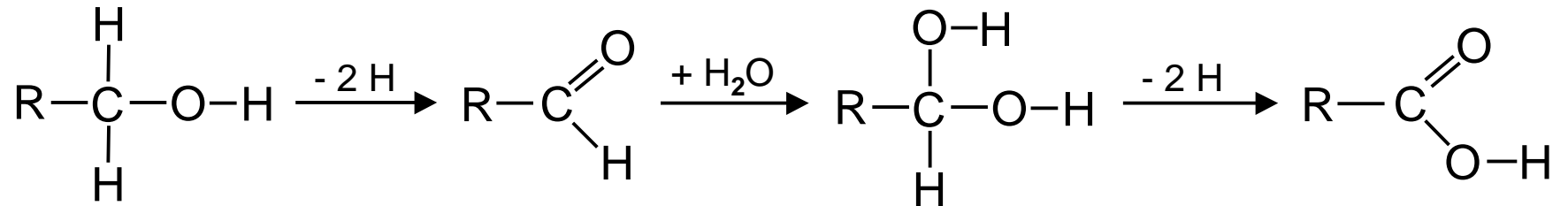


n-Buttersäure  
(n-Butansäure)

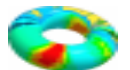
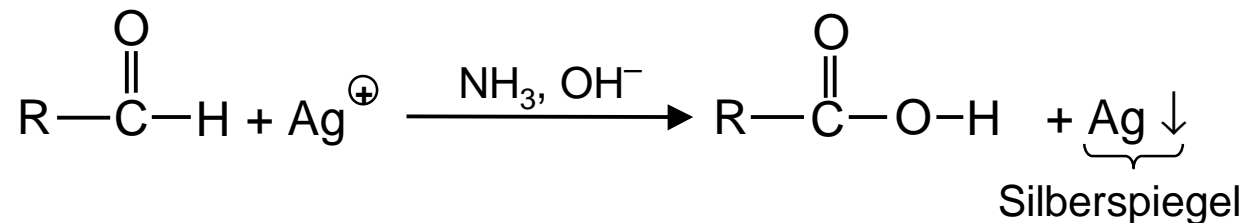


# Darstellung

Durch Oxidation einer Aldehydgruppe oder eines primären Alkohols



Beispiel: Oxidation eines Aldehyds zu einer Carbonsäure in einer ammoniakalischen Silber Salzlösung

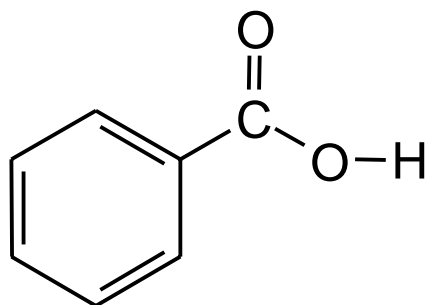


## weitere Carbonsäuren

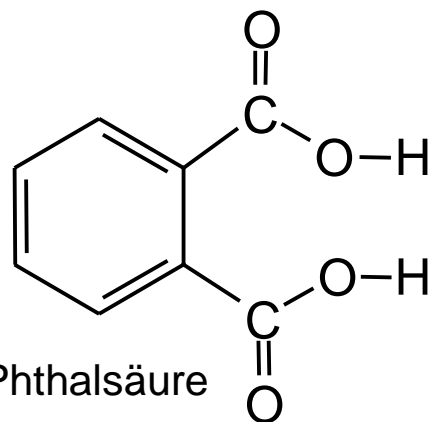
Name	Anion	Formel	Kettenlänge
Ameisensäure	Formiat	$\text{H}-\text{COOH}$	$\text{C}_1$
Essigsäure	Acetat	$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	$\text{C}_2$
Palmitinsäure	Palmitat	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	$\text{C}_{16}$
Stearinsäure	Stearat	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	$\text{C}_{18}$
Oxalsäure	Oxalat	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	$\text{C}_2$
Malonsäure	Malonat	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{C}_3$
Bernsteinsäure	Succinat	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{C}_4$

} Dicarbonsäuren

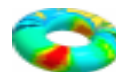
### Aromatische Säuren



Benzoessäure

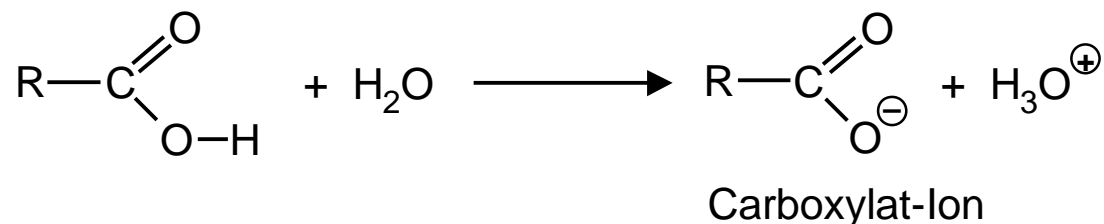


Phthalsäure



# Eigenschaften der Carbonsäuren

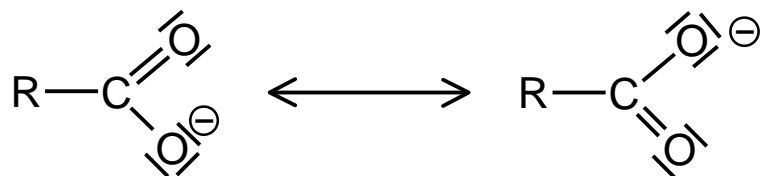
Carbonsäuren reagieren viel saurer als Alkohole, Aldehyde und Ketone. Dissoziationsreaktion:



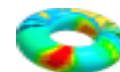
**pK<sub>s</sub> zwischen 1 und 5**

vgl. H<sub>3</sub>C-O-H : pK<sub>s</sub> = 16

Grund der vergleichsweise hohen Acidität ist die Stabilisierung des Carboxylat-Anions durch Mesomerie:



der Grad der Stabilisierung (und somit auch der pK<sub>s</sub>) ist abhängig von der Struktur des Restes R



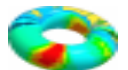
# Strukturelle Einflüsse bei Carbonsäuren

$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Essigsäure	$\text{pK}_s$ 4,8	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Propionsäure	$\text{pK}_s$ 4,9
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Chlor-essigsäure	2,9	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\alpha$ -Chlor-propionsäure	2,8
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Dichlor-essigsäure	1,5	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	$\beta$ -Chlor-propionsäure	4,1
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Trichlor-essigsäure	0,7			

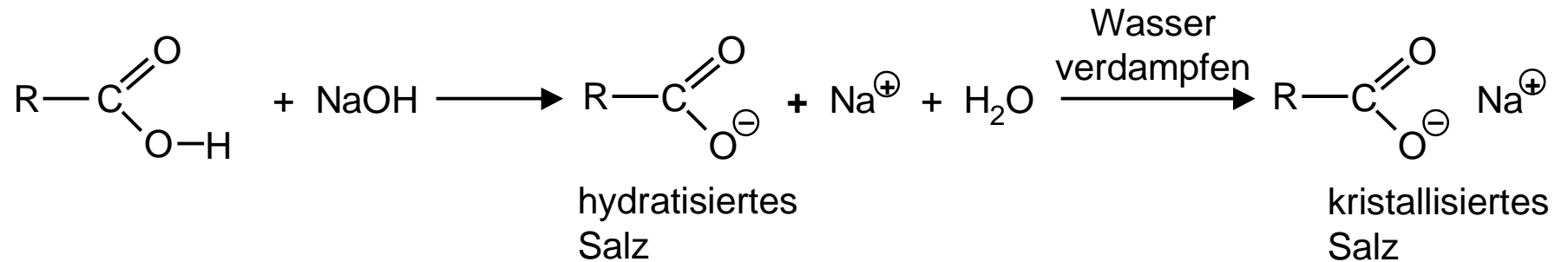
Elektronendichte wird über Einfachbindung hinweg beeinflusst (induktiver Effekt)  $\implies$

Cl-, HO- und HOOC-Substituenten wirken elektronenziehend ( $\text{pK}_s$  sinkt = Säurestärke steigt)

CH<sub>3</sub>- bzw. -CH<sub>2</sub>- Gruppen wirken (schwach) elektronenliefernd ( $\text{pK}_s$  steigt)

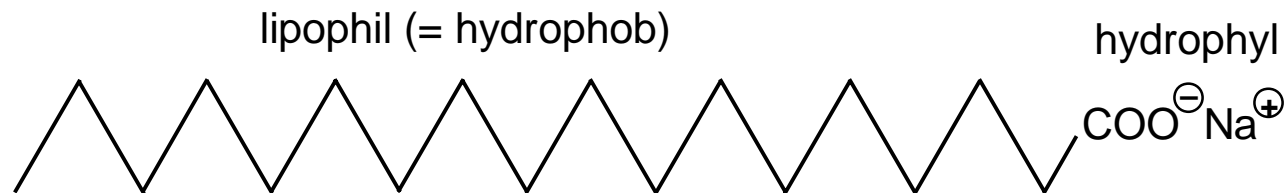


# Salzbildung

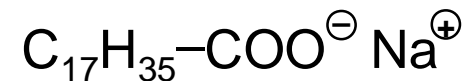


Ist R langkettig, dann handelt es sich bei den entstandenen Salzen um Seifen, z.B. Natriumstearat aus Stearinsäure und NaOH.

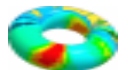
Typischer Aufbau einer Seife:



Natriumstearat

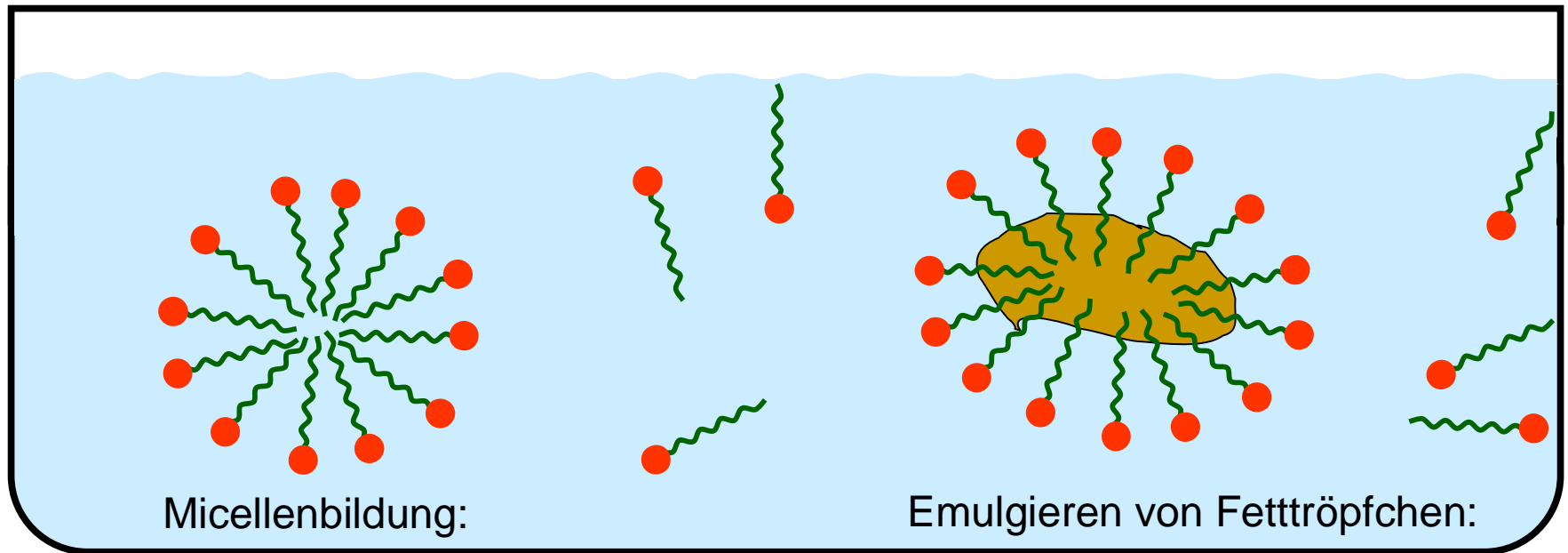


schematische Darstellung des Anions:

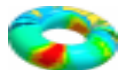


# Eigenschaften von Seifen

Der Aufbau aus hydrophilem Kopf und hydrophobem Rest führt in wässrigen Lösungen zu den typischen Eigenschaften der Seifen:

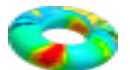
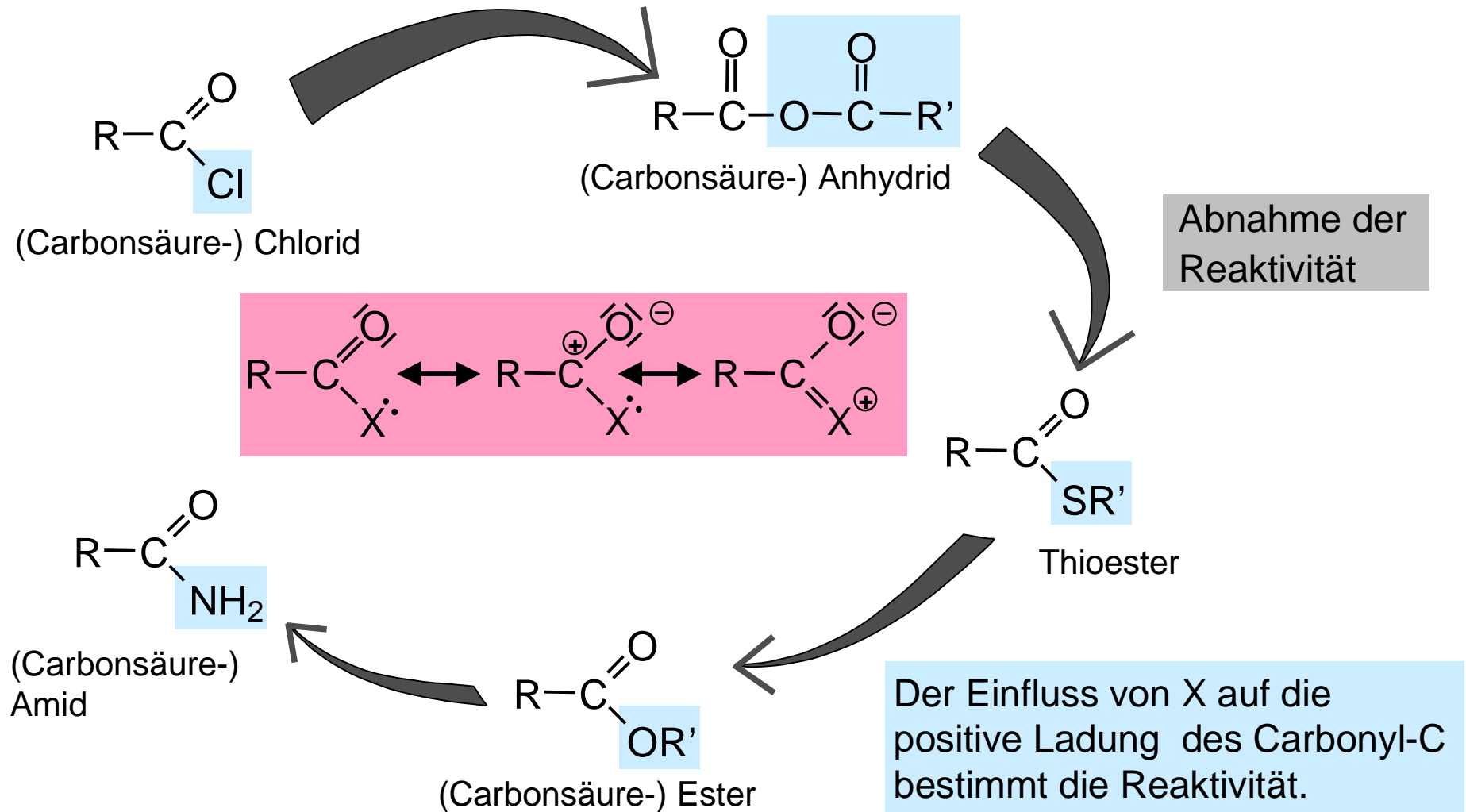


- Gründe:
1. van der Waals-Anziehung zwischen den Kohlenstoff-Ketten
  2. Wiederherstellung von Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen, die durch die organischen Moleküle getrennt wurden.



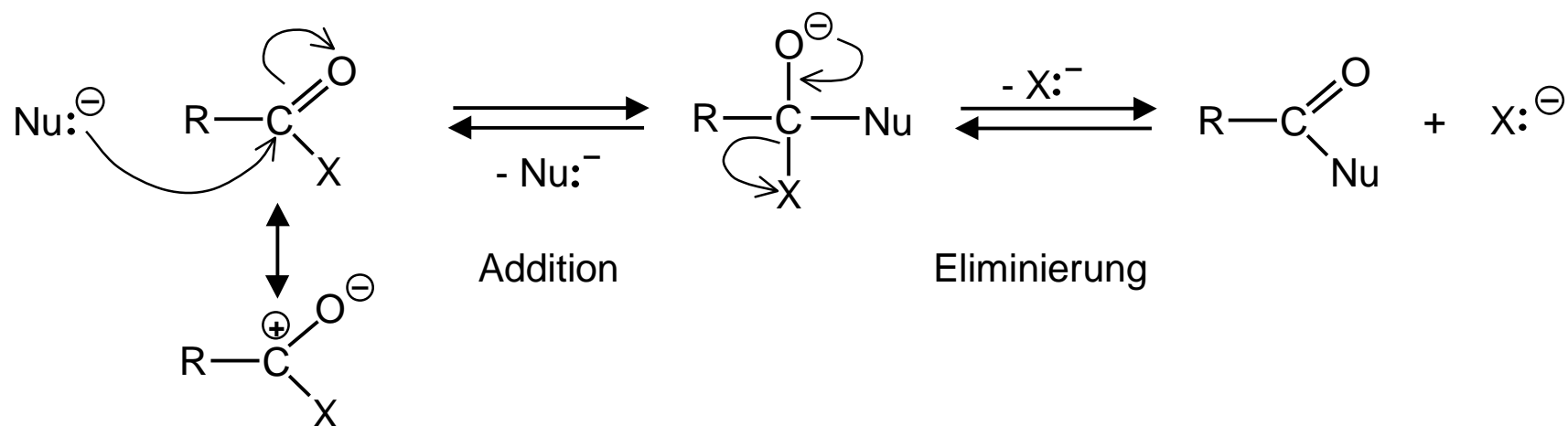
# Carbonsäurederivate

OH-Gruppe der Carboxylgruppe lässt sich durch andere polare Reste ersetzen.



# Reaktivität der Carbonsäurederivate

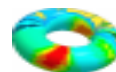
nucleophiler Angriff am Carbonyl-C-Atom:



- wie stark das Gleichgewicht rechts liegt, hängt für ein bestimmtes Nucleophil Nu davon ab, wie leicht sich X eliminieren lässt.

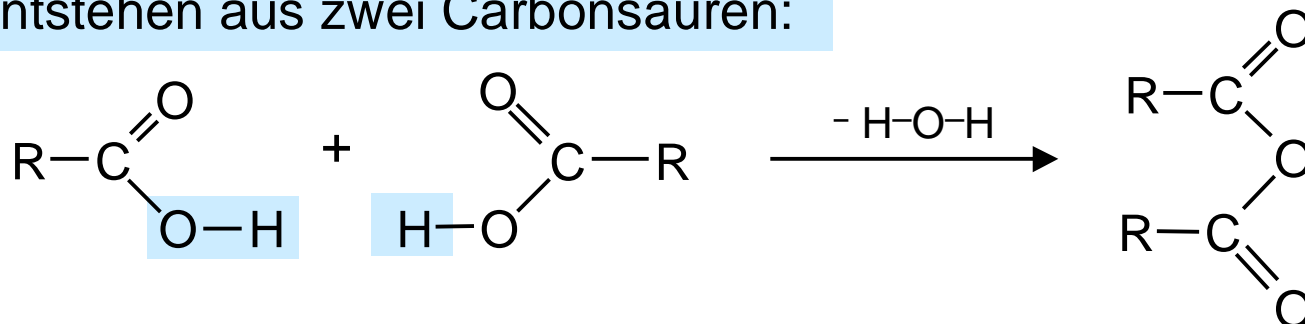
Reihenfolge der Eliminierbarkeit:  $-\text{Cl} > -\text{OCOR}' > -\text{SR}' > -\text{OR}' > -\text{NH}_2$

- der nucleophile Angriff ist säurekatalysiert
- Mechanismus analog zu den Reaktionen der Aldehyde und Ketone, jedoch bei diesen keine Eliminierung ( $-\text{H}$  und  $-\text{CH}_2\text{-R}$  lassen sich nicht eliminieren)



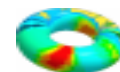
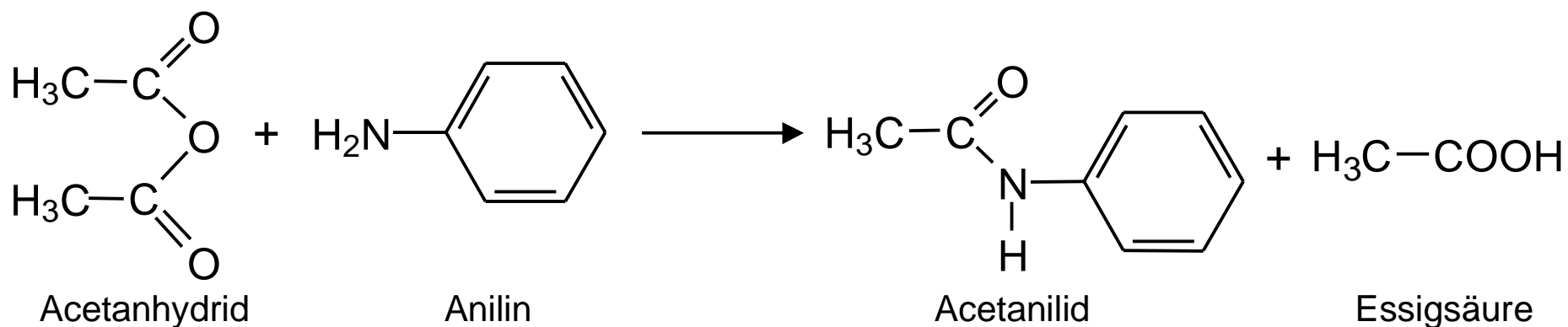
# Carbonsäure-anhydride

entstehen aus zwei Carbonsäuren:



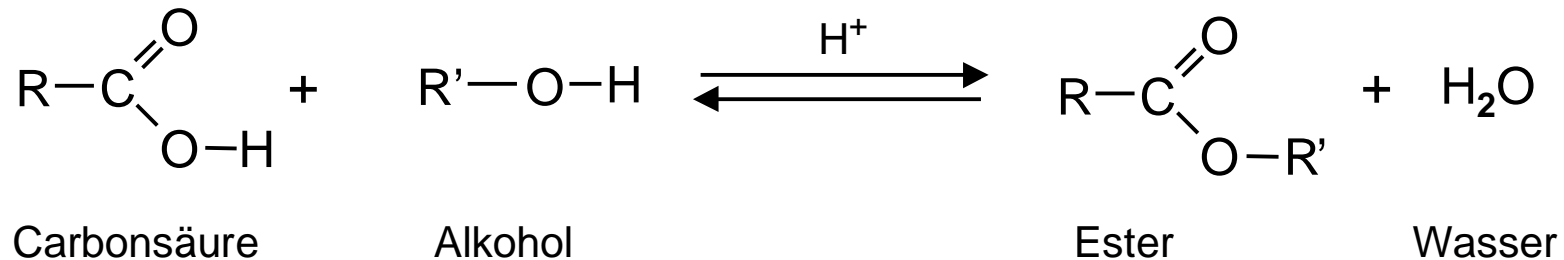
Rückreaktion mit: Wasser  $\longrightarrow$  2x Carbonsäure  
Amin  $\longrightarrow$  Amid + Carbonsäure  
Alkohol  $\longrightarrow$  Ester + Carbonsäure

Beispiel: Reaktion von Acetanhydrid mit Anilin:



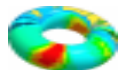
# Carbonsäure-ester

- Entstehen aus:
- Säurechloriden und Alkohol
  - Anhydriden und Alkohol
  - säurekatalysiert direkt aus Carbonsäure und Alkohol:



$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}] \cdot [\text{Alkohol}]}$$

- Ausbeute an Ester wird erhöht wenn:
- das gebildete Wasser gebunden oder abdestilliert wird
  - Alkohol im Überschuss vorhanden ist



# Carbonsäure-ester: Vorkommen

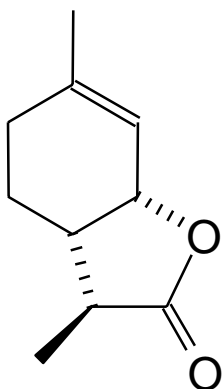


Aromastoffe



## Aroma in Früchten und Aromastoffe in Nahrungsmitteln

niedere Carbonsäuren mit niedrigen Alkoholen verestert.  
Keine H-Brücken  $\implies$  relativ flüchtig



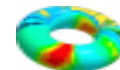
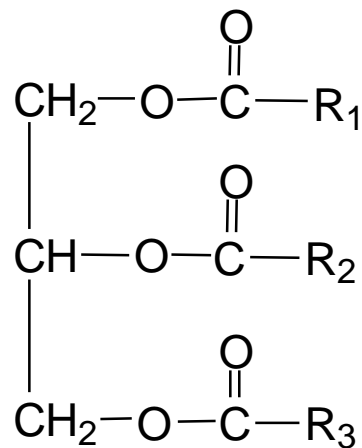
z.B. **Weinlacton**: hält den Rekord für den niedrigsten Geruchsschwellenwert ( $10^{-14}$  g/L Luft)



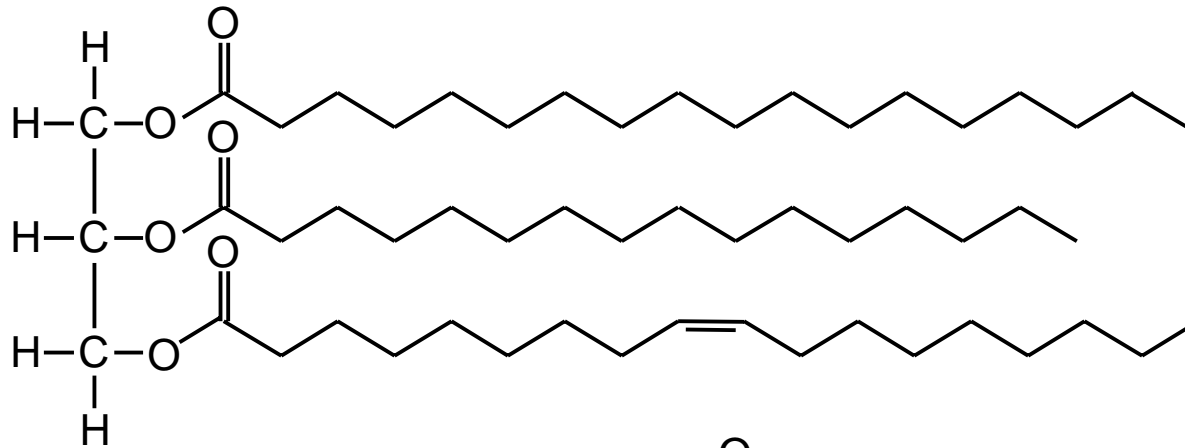
Fette, Öle

## Speicherfette pflanzlicher und tierischer Zellen

Glycerin mit langkettigen Carbonsäuren (>15 C-Atome) verestert

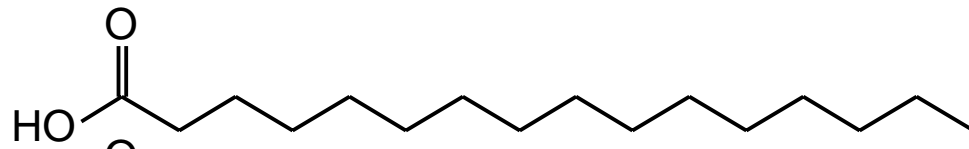


# Fettsäuren



Triacylglycerid

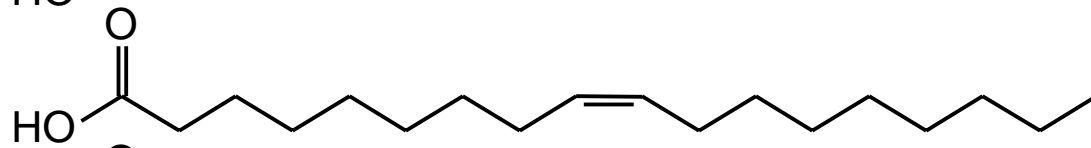
Palmitinsäure



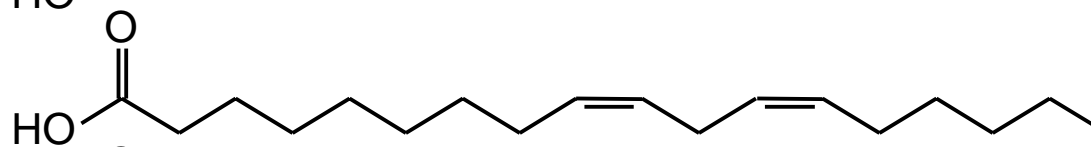
Stearinsäure



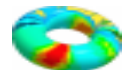
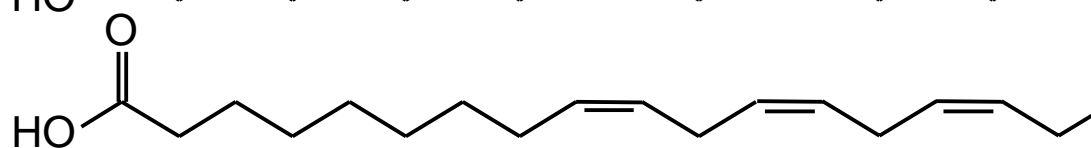
Ölsäure



Linolsäure

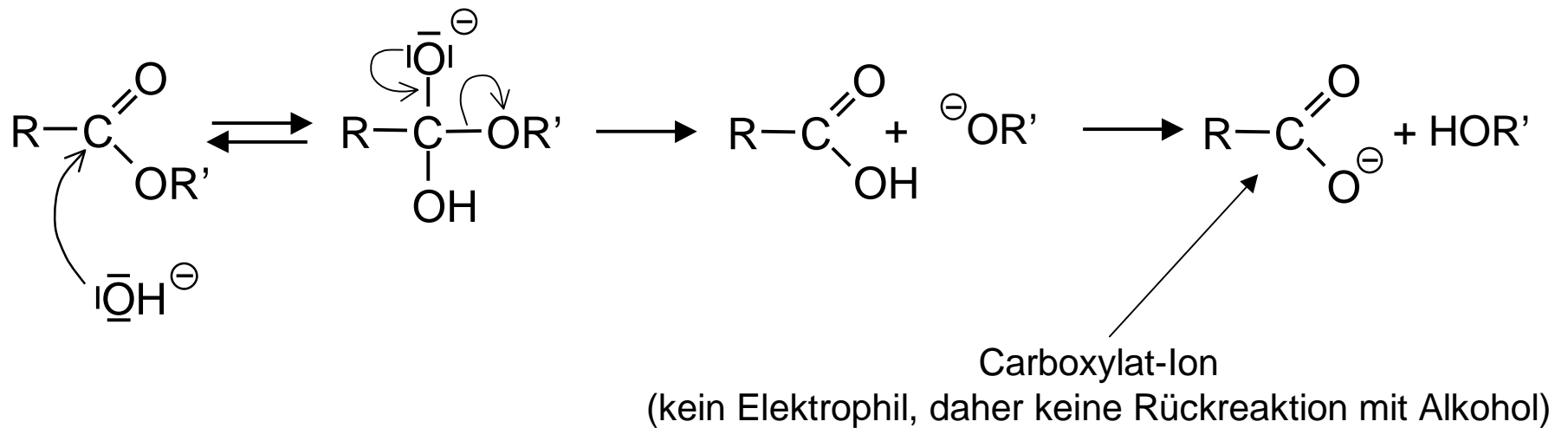


Linolensäure



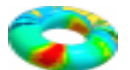
# Alkalische Esterhydrolyse

in wässriger alkalischer Lösung werden Ester irreversibel gespalten:

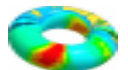
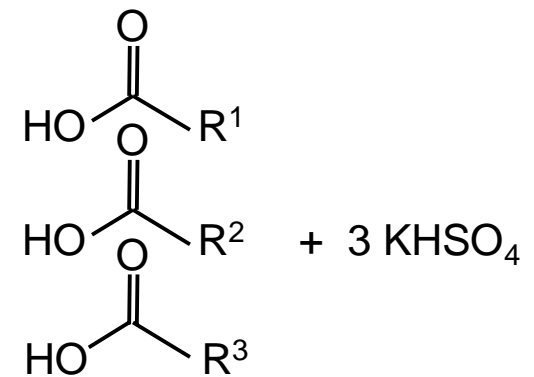
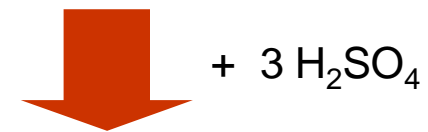
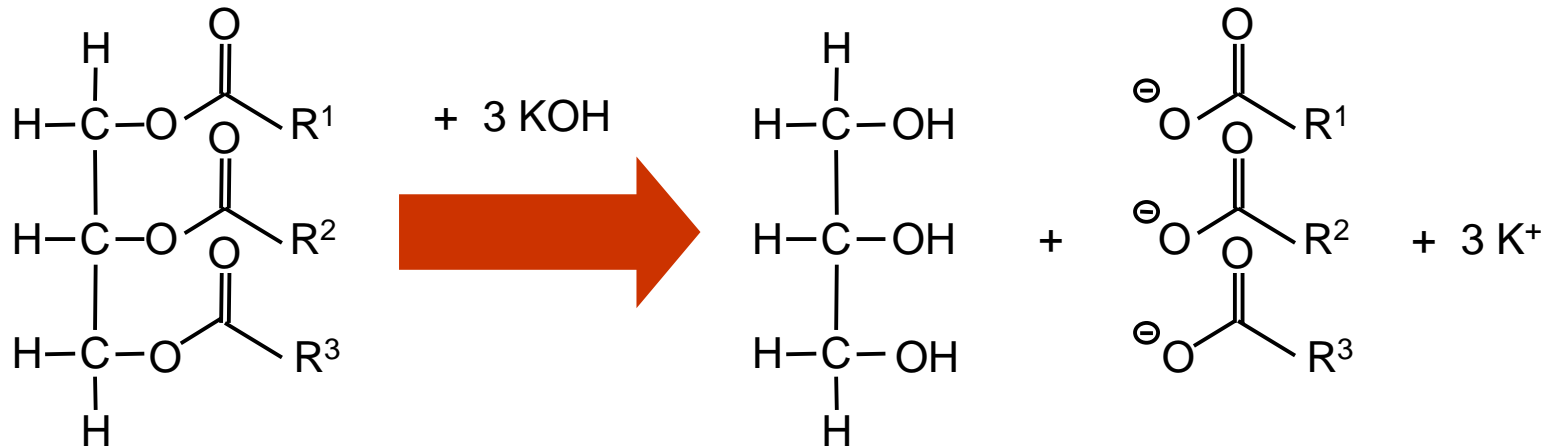


alkalische Esterhydrolyse wird bei der Gewinnung von Seife aus Fetten genutzt.

$\text{OH}^-$  ist in dieser Reaktion kein Katalysator, sondern wird verbraucht!

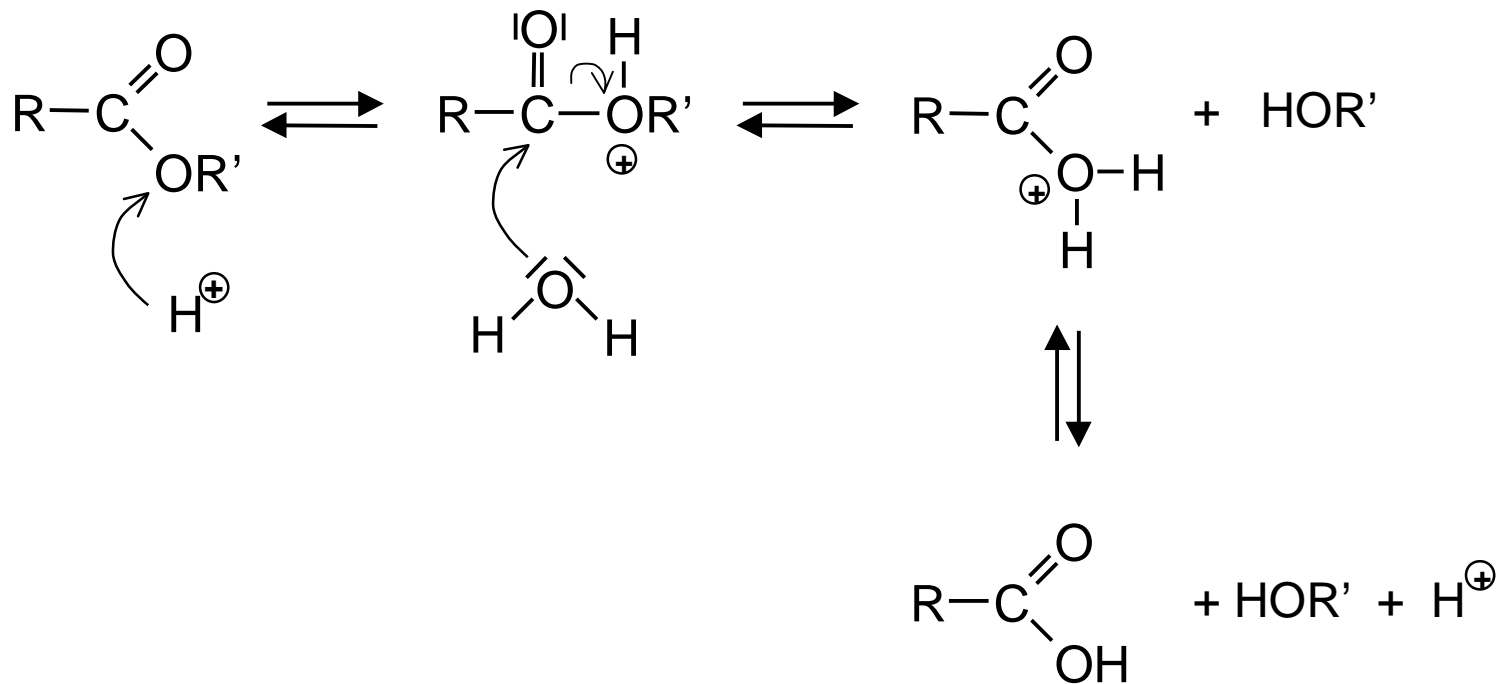


# Praktikumsversuch: Hydrolyse eines Fettes

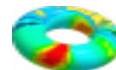


# Saure Esterhydrolyse

In verdünnten Säuren werden Ester reversibel gespalten:

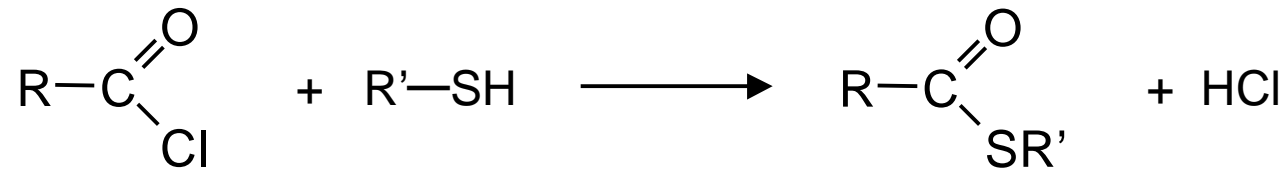


$H^+$  ist bei dieser Reaktion ein Katalysator!

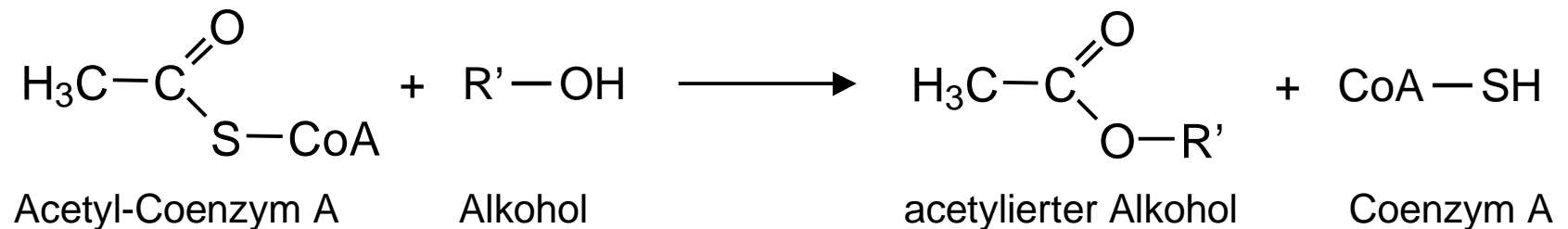


# Thioester

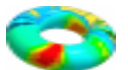
Thioalkohole bilden mit Carbonsäuren analog den Alkoholen Thioester. Bei der Synthese wird vom reaktiveren Säurechlorid ausgegangen:



Ein wichtiger Thioester in Stoffwechselreaktionen ist Acetyl-Coenzym A

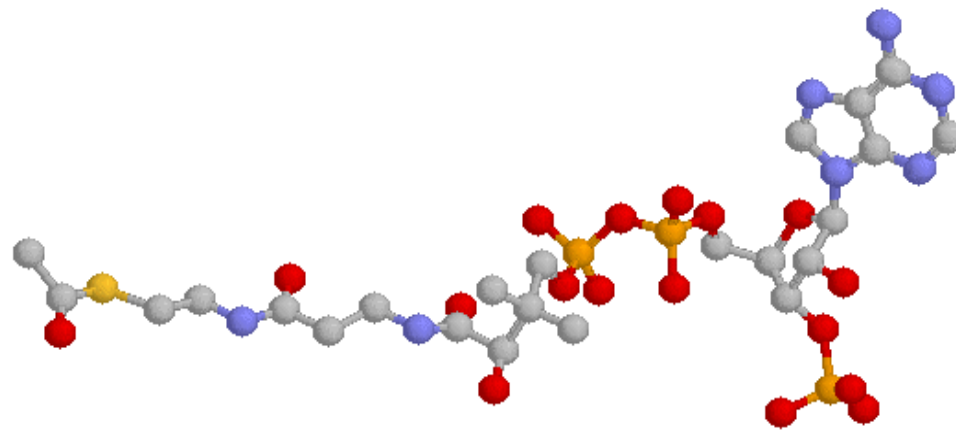
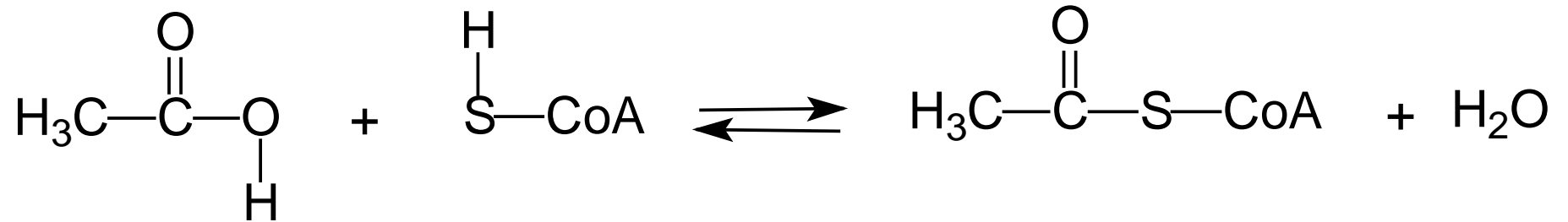


mit Acetyl-Coenzym A können Alkohole enzymatisch acetyliert werden (Reaktion analog zur Reaktion von Acetanhydrid mit Alkoholen)

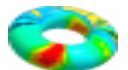


# Thioester: Beispiel

Bildung von Acetyl-CoA

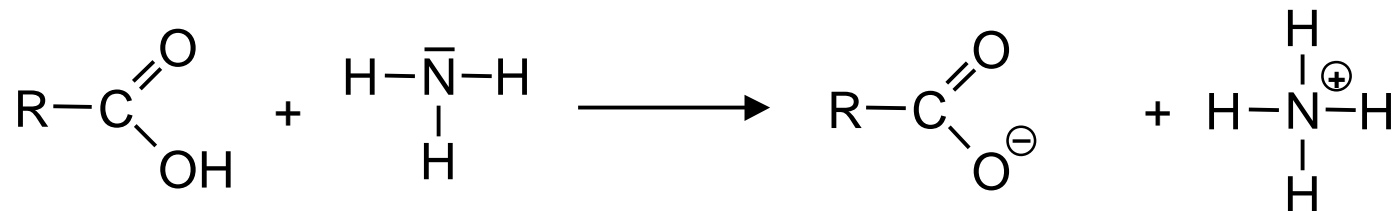


Acetyl-CoA

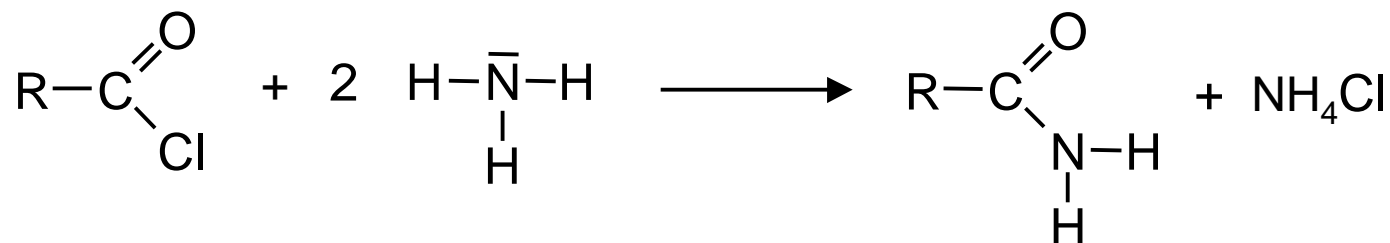


# Carbonsäure-amide

Versetzt man Carbonsäuren mit Ammoniak oder Aminen, dann bildet sich das Ammoniumsalz und es entsteht kein Amid.

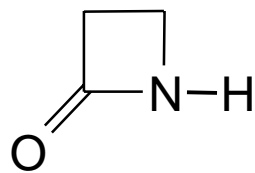


Bei der Synthese wird vom reaktiveren Säurechlorid ausgegangen:

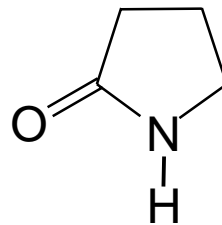


Cyclische Amide  
heissen Lactame

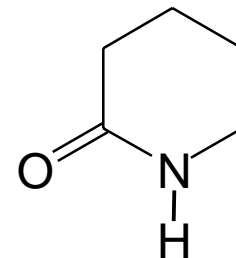
Vorkommen:  
z.B.  $\beta$ -Lactam im  
Grundgerüst der  
Penicilline



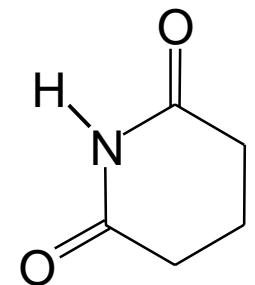
$\beta$ -Lactam



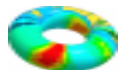
$\gamma$ -Lactam



$\delta$ -Lactam

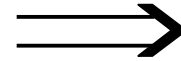
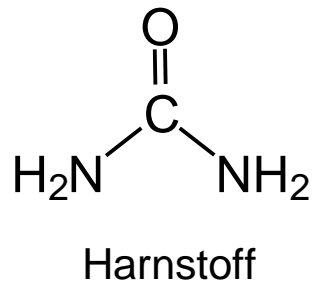
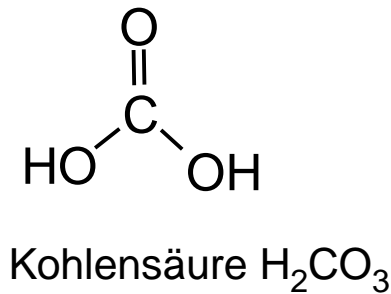


Imid

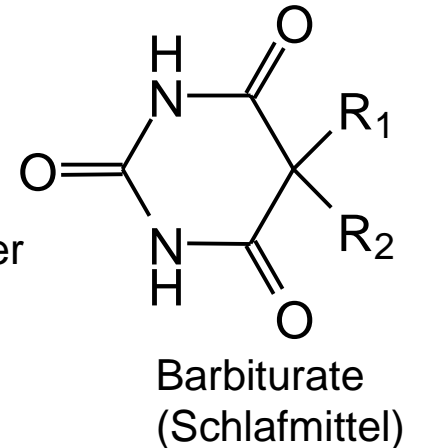


# Derivate anorganischer Säuren I: Kohlensäurederivate

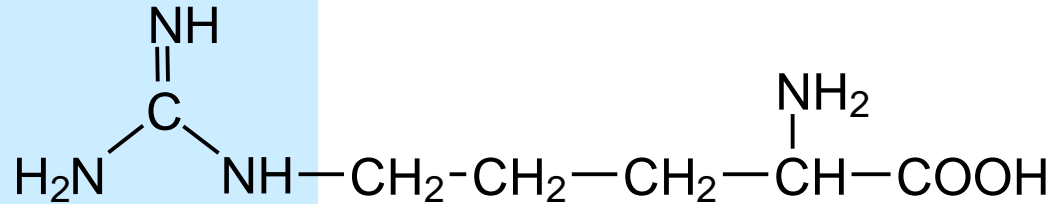
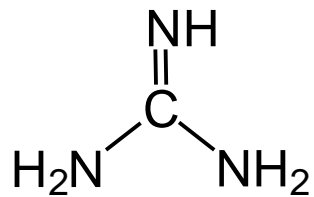
wichtigstes Kohlensäurederivat ist der Harnstoff:



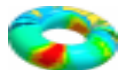
Harnstoff ist ein wichtiger  
Synthesebaustein für  
Arzneimittel wie z.B.:



Guanidin ein Iminoderivat des Harnstoffs:

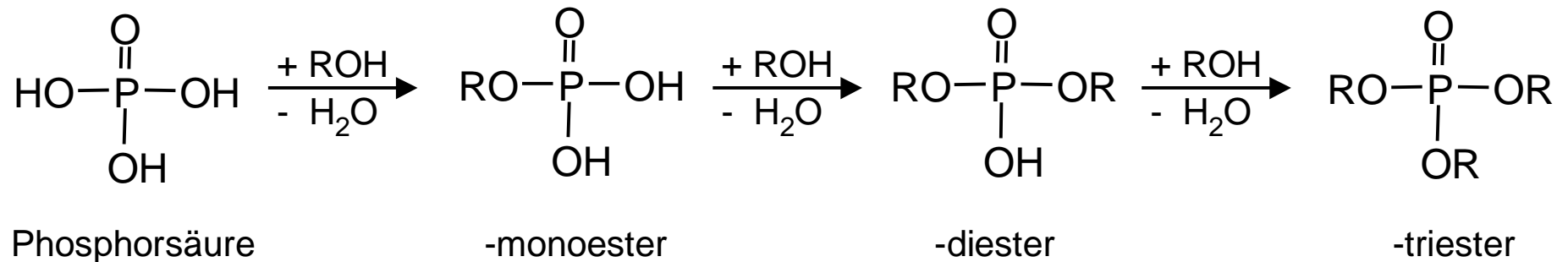


Bei Hydrolyse des Arginins wird Harnstoff frei (letzter Schritt beim Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen im Körper). Harnstoff ist wasserlöslich und neutral  $\Rightarrow$  Harnstoff = Möglichkeit Stickstoff auszuscheiden, ohne dass der Säure/Base-Haushalt der Zelle gestört wird (wie es bei  $\text{NH}_3$ -Bildung der Fall wäre).

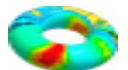


## Derivate anorganischer Säuren II: Phosphorsäureester

- Entstehen durch Veresterung der Phosphorsäure mit Alkoholen:



- liegen meist als Anionen vor  $\implies$  keine nucleophilen Angriffe durch  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{OH}^-$

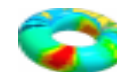
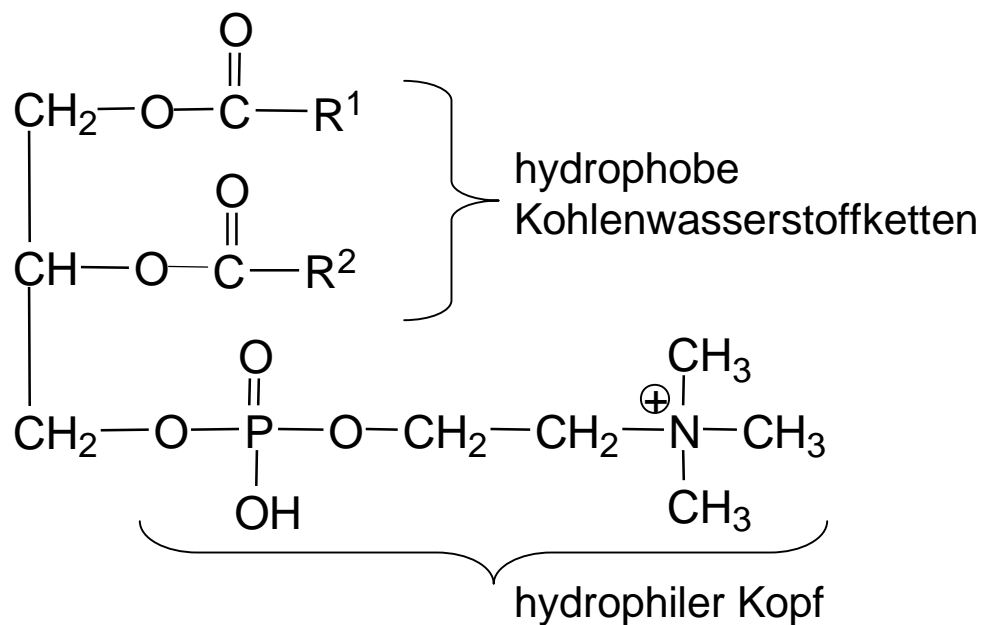


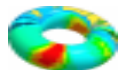
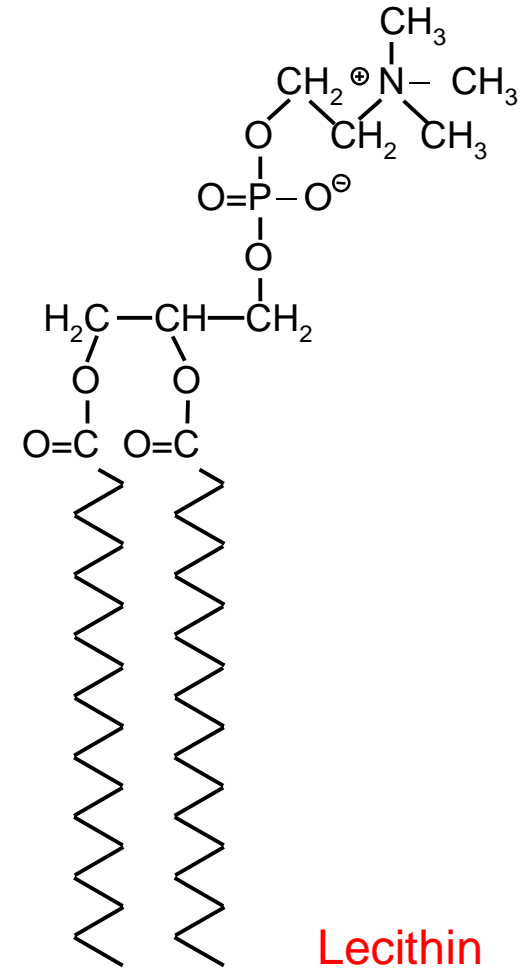
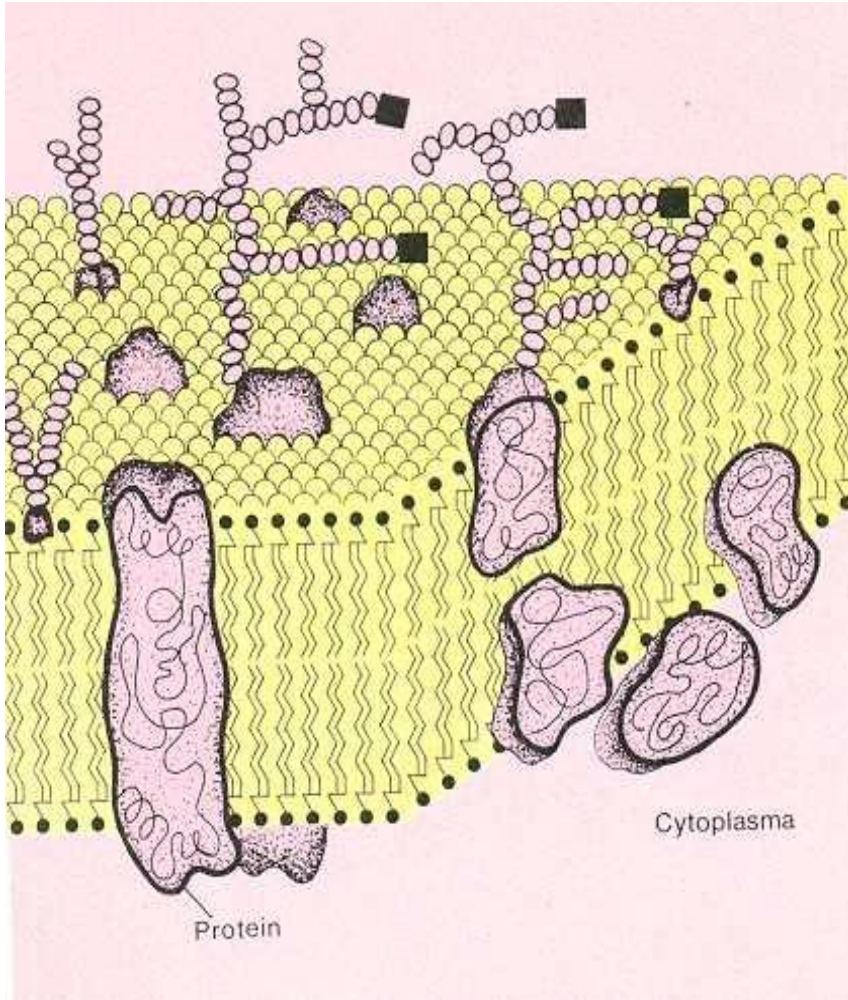
# Phosphorsäureester: Beispiel Lecithin

*Exkurs*

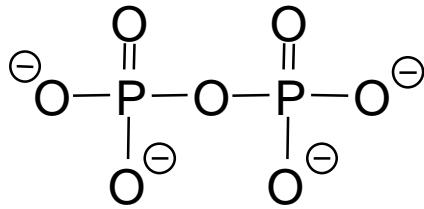
Lecithin, ein wichtiger Phosphorsäureester:

bildet in wässrigen Lösungen Doppelschichtmembranen (nicht Micellen wie die Seifen)

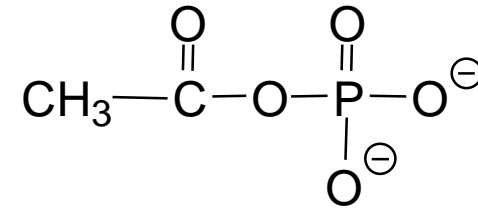




## Derivate anorganischer Säuren III: Phosphorsäureanhydride *Exkurs*

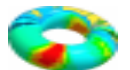
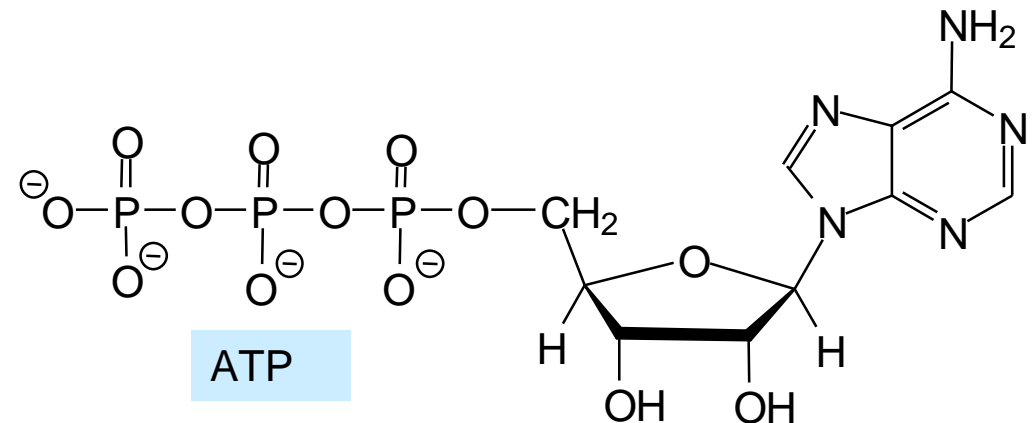


Phosphorsäureanhydrid  
(Pyrophosphat)  
Phosphorsäure mit sich selbst verbunden



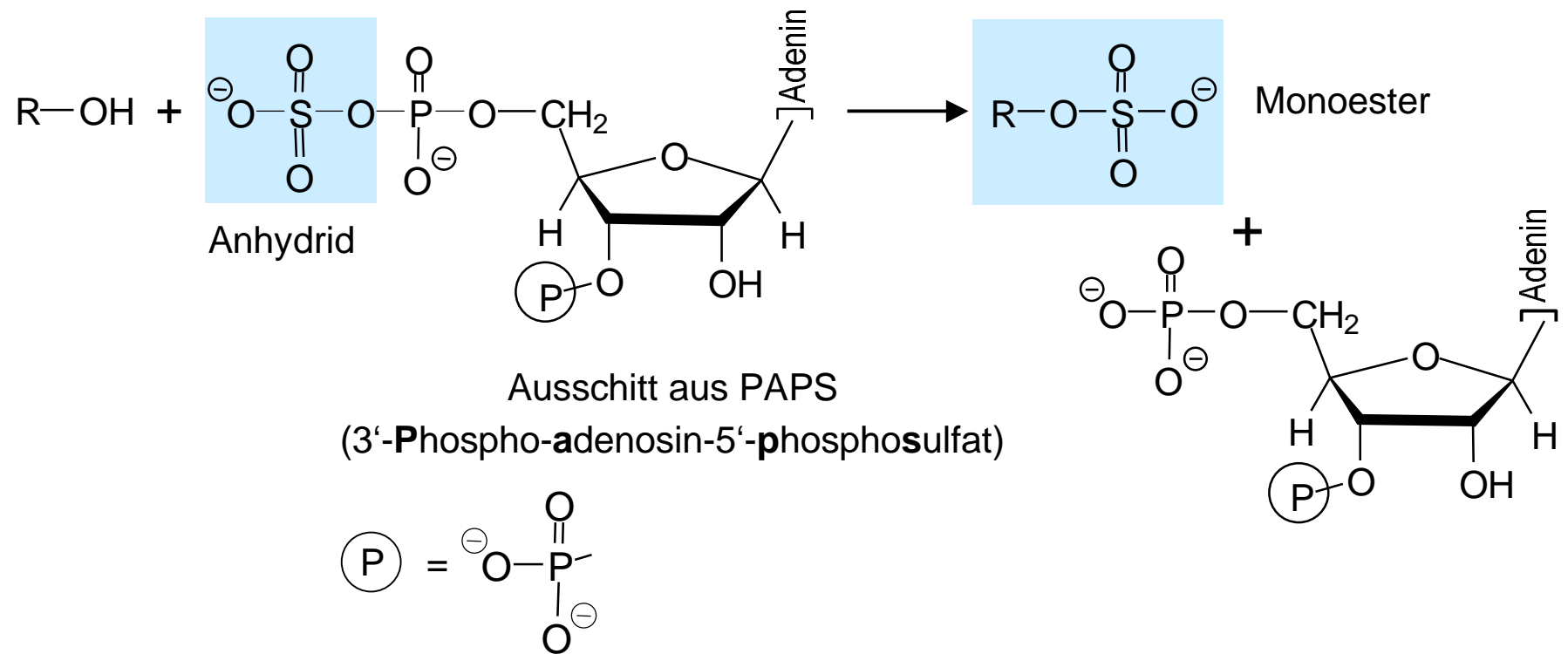
Gemischtes Anhydrid  
(Acetylphosphat)  
Phosphorsäure mit Carbonsäure verbunden

- Phosphorsäureanhydride auf Pyrophosphatbasis in Natur häufig angekoppelt an Zuckerbausteine, z.B. Ribose
- die Bindungen der (organischen *und* anorganischen) Säurederivate enthalten Energie, die bei Hydrolyse frei wird
- zentrale Bedeutung hat ATP (Adenosintriphosphat):  
ATP = universale Energiewährung biologischer Systeme



# Derivate anorganischer Säuren IV: Schwefelsäurederivate

Beispiel: Schwefelsäuremonesterbildung



Schwerlösliche Alkohole (mit langen Kohlenwasserstoffresten) können durch Veresterung mit PAPS löslich gemacht werden und über die Niere ausgeschieden werden.

