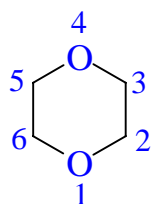
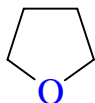


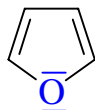
Cyclische Ether



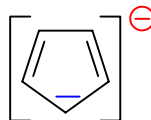
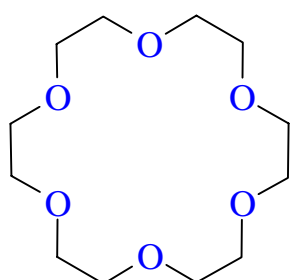
1,4-Dioxan



Tetrahydrofuran (THF)

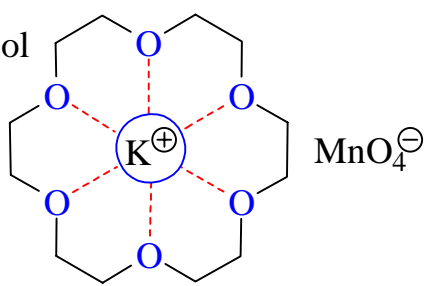


Furan

isoelektronisch
mit dem
Cyclopentadienyl
Anion (6 π -El.)Ethylenoxid
(Oxiran, Epoxid)

[18] Krone-6

unlöslich in Benzol

löslich in Benzol
violett

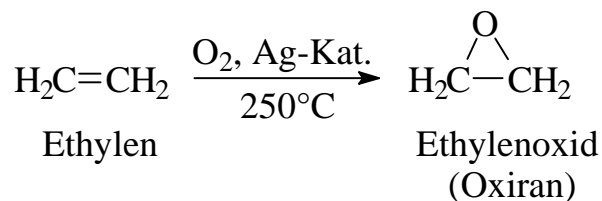
Verwendung von cyclischen Ethern

Tetrahydrofuran (THF): Lösungsmittel für Polymere und Lacke; Zwischenprodukt bei der Nylon-Synthese; Lösungsmittel für Grignard-Reaktionen und LiAlH_4 -Reaktionen

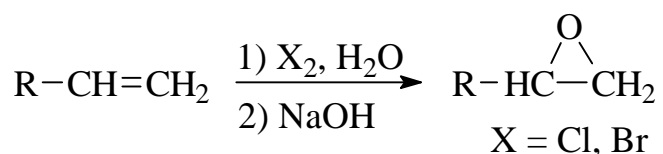
Ethylenoxid (Oxiran): Ausgangsprodukt für Ethylenglykol ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), Dioxan, Polymere, nichtionische Detergenten (Waschmittelindustrie)

Synthese von Epoxiden

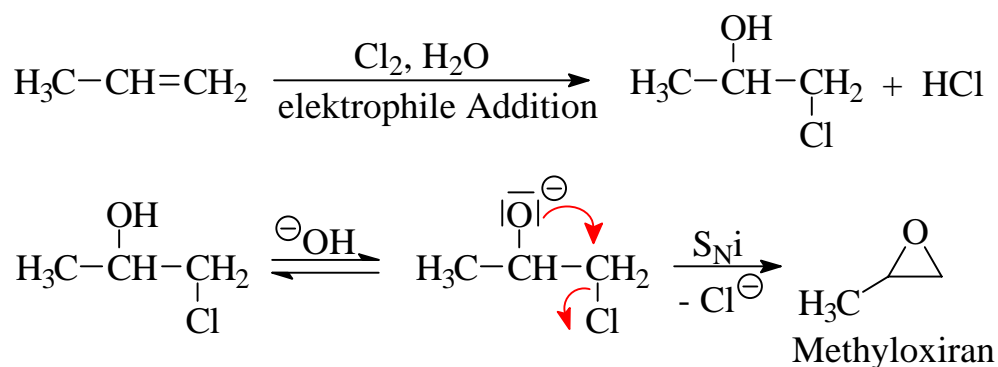
1) Luftoxidation (großtechnisch nur für die Stammverbindung)



2) aus Halogenhydrinen

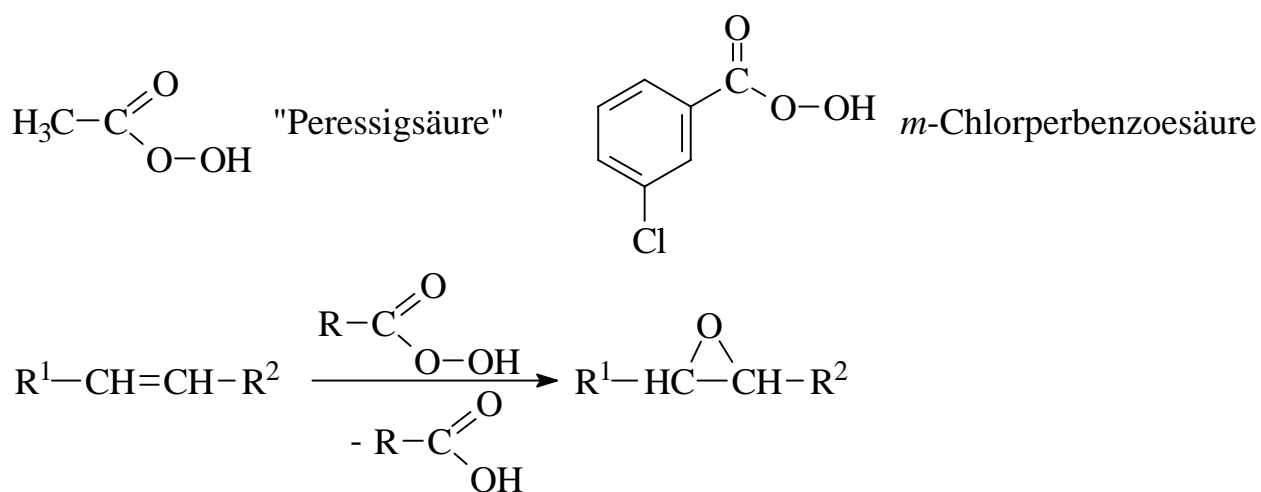


Mechanismus (Beispiel: Propenoxid)

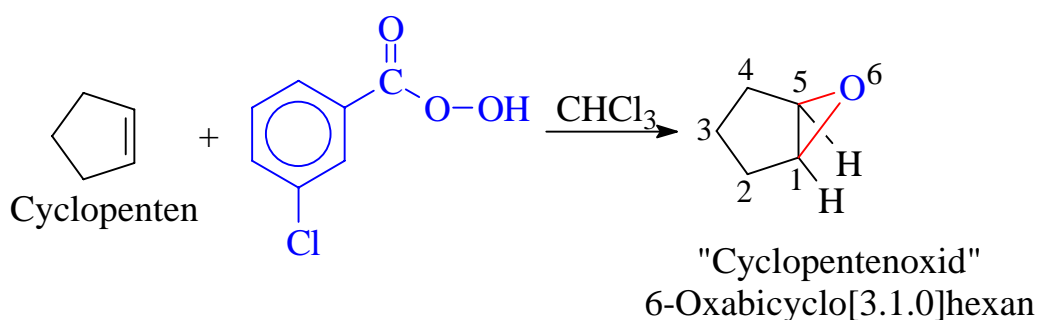


S_{Ni} : Intramolekulare
nucleophile Substitution
(intramolekulare Williamson-Synthese)

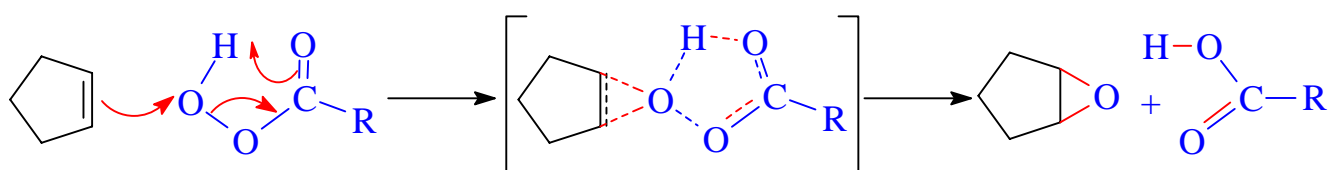
3) Oxidation mit Persäuren



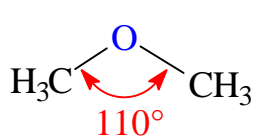
Beispiel:



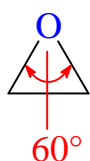
Mechanismus der Oxidation mit "Persäuren"



Eigenschaften der Epoxide



Dimethylether



Ethylenoxid



Cyclopropan

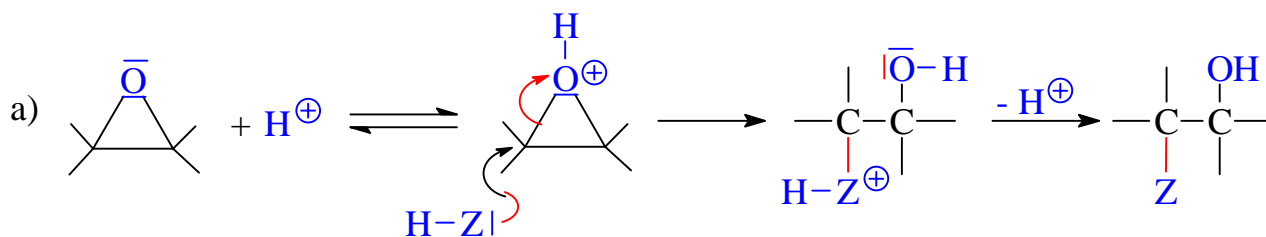
Spannungsenergie:

26.9

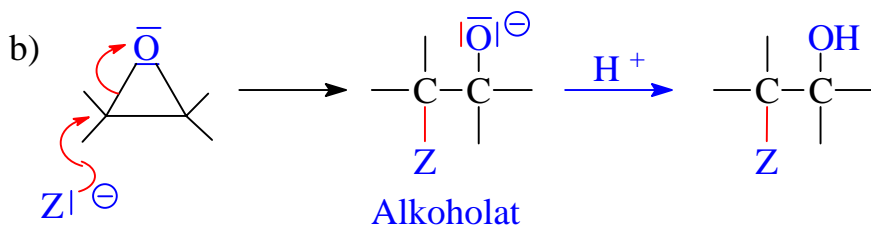
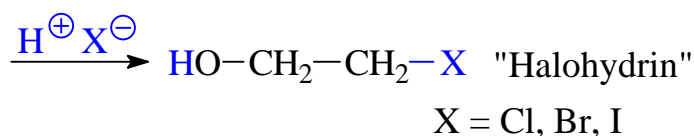
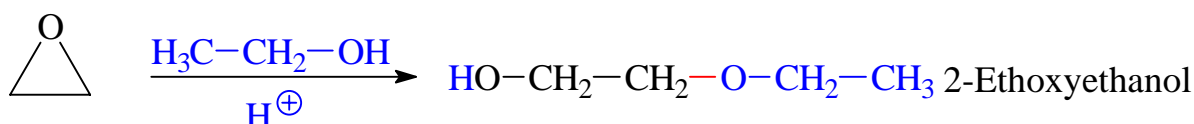
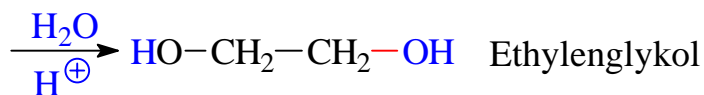
27.6

[kcal/mol]

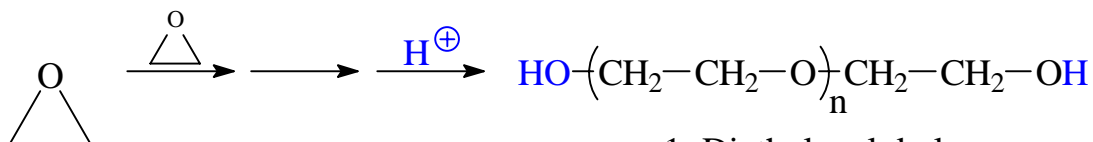
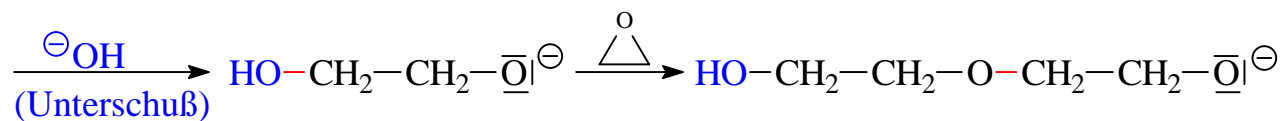
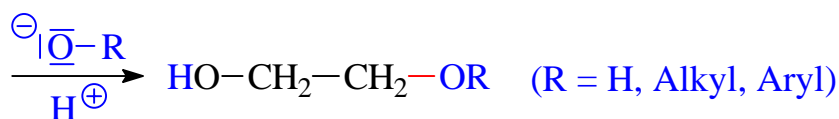
Saure und basische Ringöffnung des Epoxidrings



Beispiele:



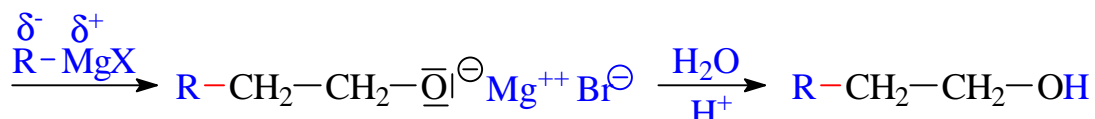
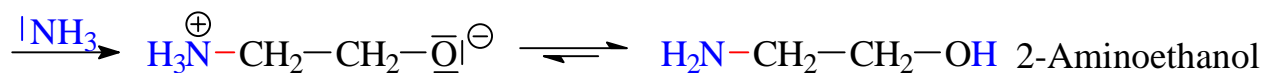
Beispiele:



n = 1: Diethylenglykol

n = 2: Triethylenglykol

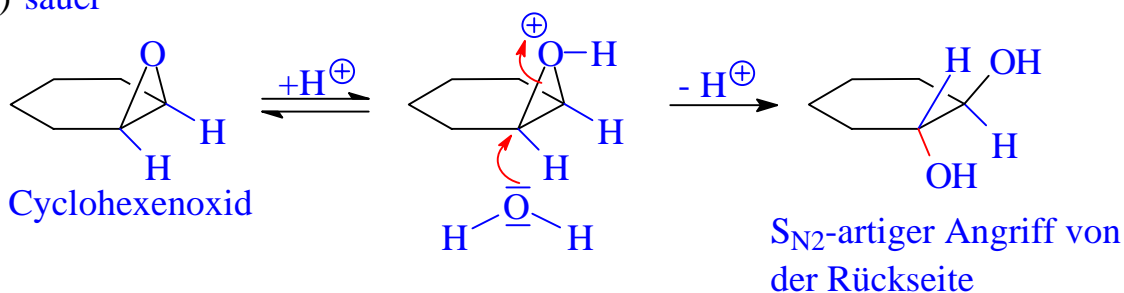
n sehr groß: Polyethylenglykol



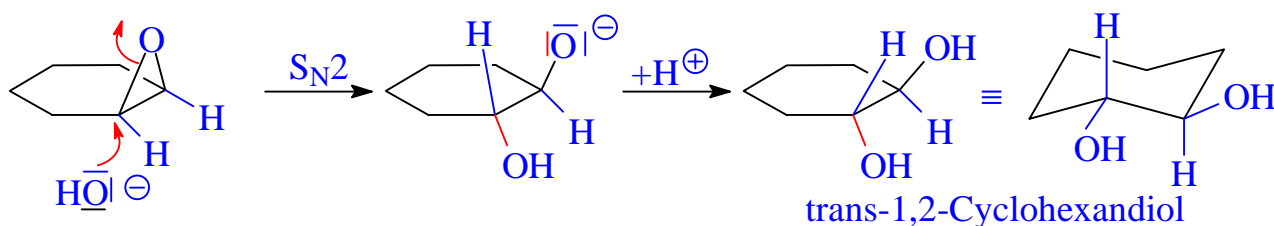
Stereochemie der Ringöffnung

trans-Hydroxylierung

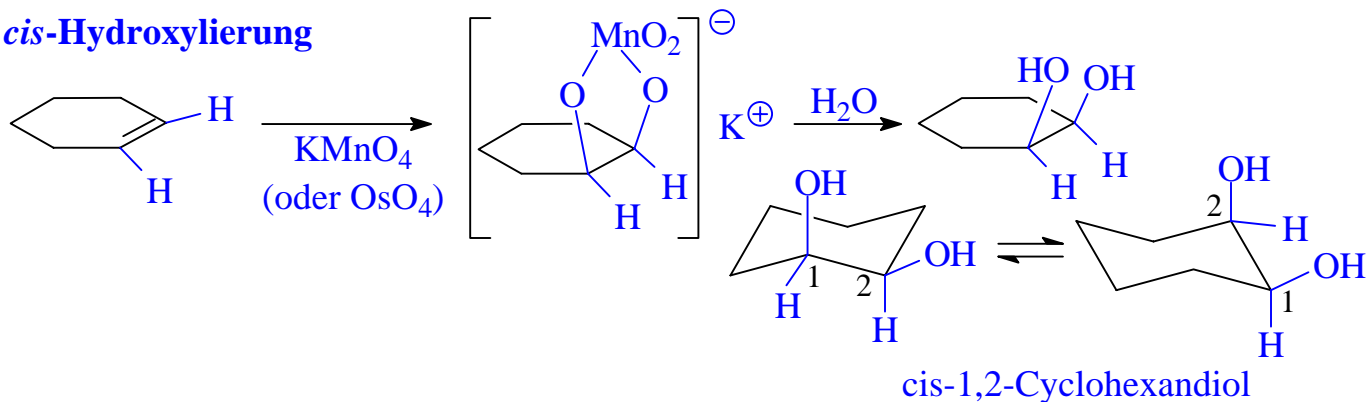
a) sauer



b) basisch

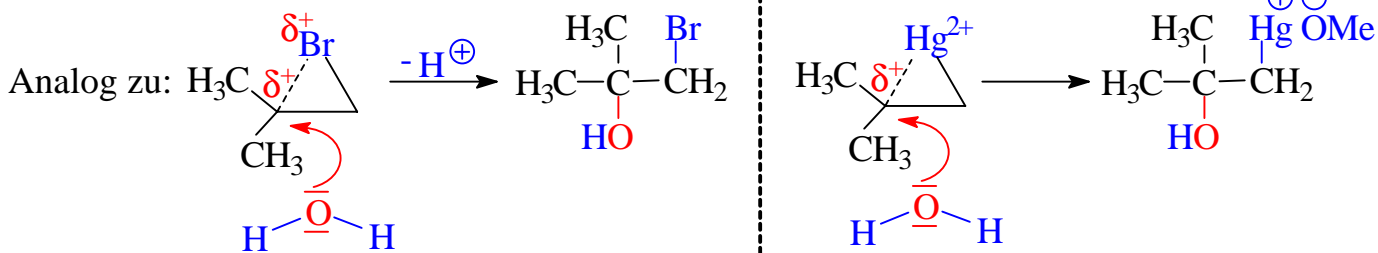
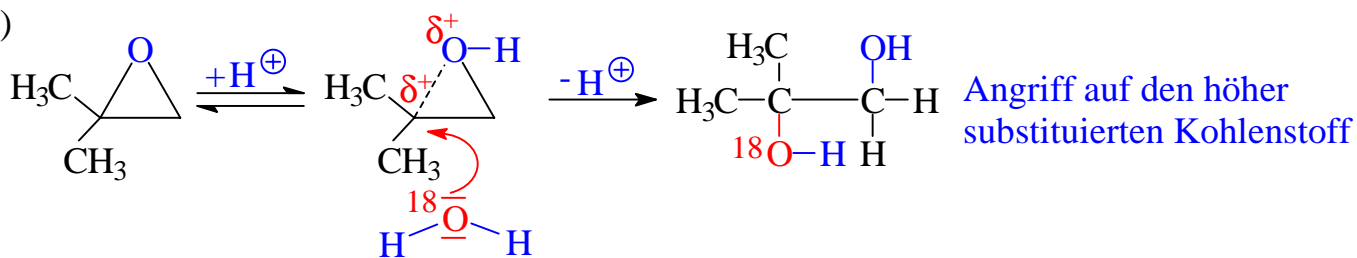


cis-Hydroxylierung

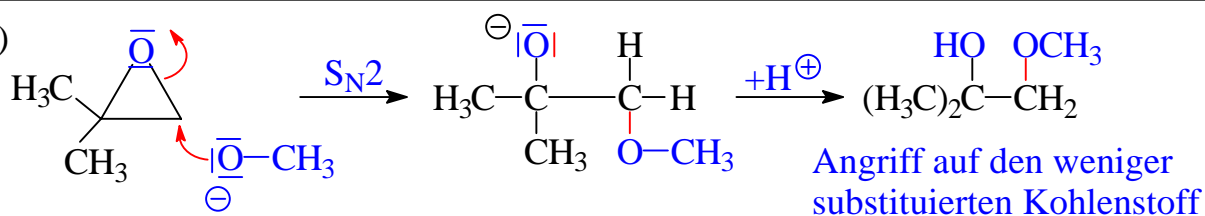


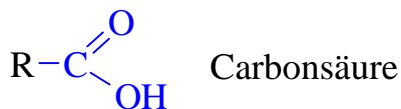
Regioselektivität der Ringöffnung

a)



b)

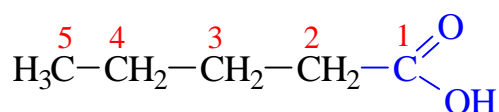




Nomenklatur

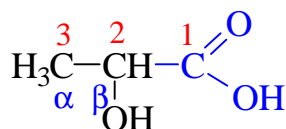
IUPAC-Regel

Als Grundstruktur wird die längste Kohlenstoff-Kette gesucht, an der sich die Carboxy-Funktion befindet. Der Name der Säure ergibt sich aus dem Namen des Alkans mit der Endung -säure.

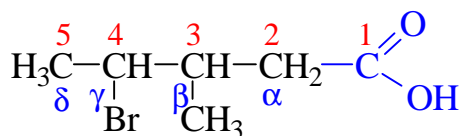


Pentansäure

Beispiele:



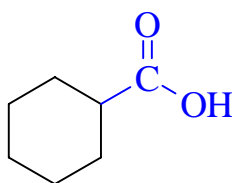
2-Hydroxypropansäure
(α -Hydroxypropionsäure,
Milchsäure, Trivialname)



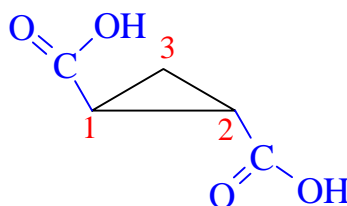
4-Brom-3-methylpentansäure
(γ -Brom- β -methylvaleriansäure)

Außerdem besteht die Möglichkeit die Carboxy-Funktion als -carbonsäure zu bezeichnen, dann wird das Carboxy-C-Atom nicht mitgezählt.

Beispiele:



Cyclohexancarbonsäure



trans-1,2-Cyclopropandicarbonsäure

Aliphatische Carbonsäuren

				Löslichkeit g/100g H ₂ O	pKa
C ₁	Ameisensäure (Methansäure)	$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	(Schmerz beim Biß der Ameise)	∞	3.8
C ₂	Essigsäure (Ethansäure)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	(Haushaltssessig: 5% wässr. Lsg.) Eisessig: Schmp. 16.6°C	∞	4.8
C ₃	Propionsäure (Propansäure)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$		∞	4.9
C ₄	Buttersäure (Butansäure)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	(Geruch nach ranziger Butter)	∞	4.8
C ₅	Valeriansäure (Pentansäure)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	(erstmalig aus der Wurzel des Baldrians isoliert)	3.7	
C ₆	Capronsäure (Hexansäure)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	} (kommen im Ziegenfett vor; charakteristischer Geruch nach Ziege)	1.0	
C ₈	Caprylsäure (Octansäure)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$		0.7	
C ₁₀	Caprinsäure (Decansäure)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$		0.2	
C ₁₂	Laurinsäure (Dodecansäure)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	} (Gesättigte Fettsäuren)	unlöslich	
C ₁₄	Mystinsäure (Tetradecansäure)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$		unlöslich	
C ₁₆	Palmitinsäure (Hexadecansäure)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$		unlöslich	
C ₁₈	Stearinsäure (Octadecansäure)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$		unlöslich	

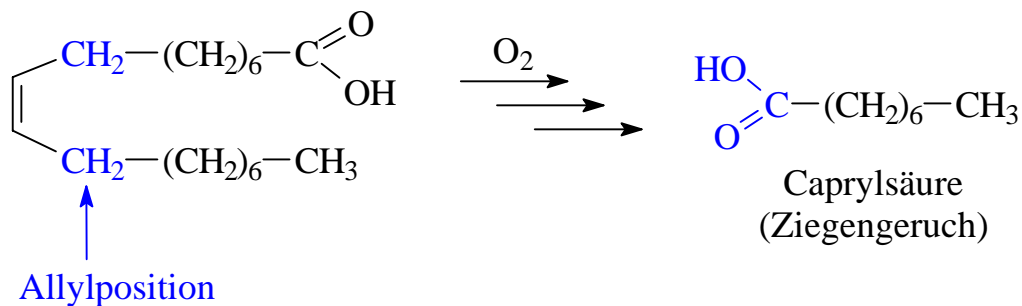
Ungesättigte Fettsäuren

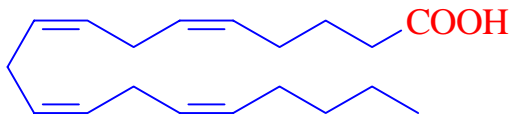
		Schmp.
Ölsäure (Z)-9-Octadecensäure		+ 16°C
Linolsäure (Z,Z)-9,12-Octadecadiensäure		- 5°C
Linolensäure (Z,Z,Z)-9,12,15-Octadecatriensäure		- 11°C
Stearinsäure Octadecansäure		+70°C

Die katalytische Hydrierung der C=C-Doppelbindungen im Öl führt zu einem Fett fester Konsistenz \Rightarrow Margarine-Herstellung (Fett-Härtung)

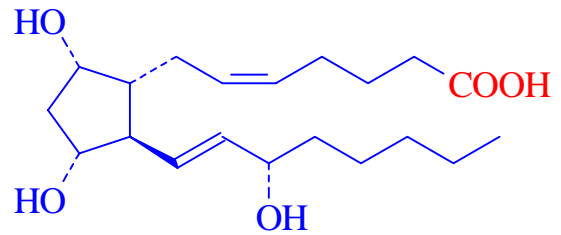
Ungesättigte Fette werden schneller ranzig

\Rightarrow Luft-Sauerstoff-Oxidation in der Allylposition



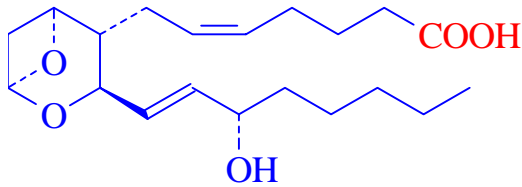


Arachidonsäure



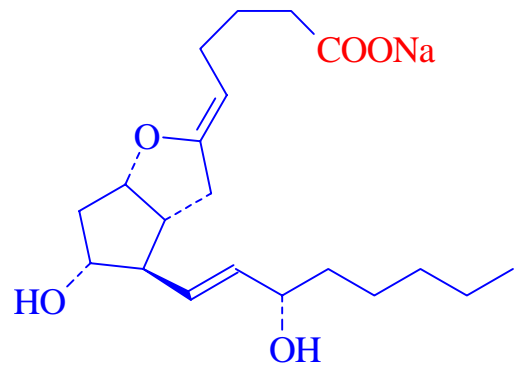
Prostaglandin F_{2α}

(löst Wehen, Fehlgeburten und Menstruation aus)



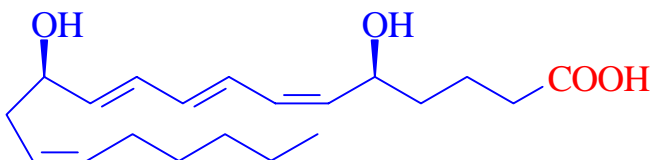
Thromboxan A₂

(bewirkt die Kontraktion der glatten Muskulatur und die Blutgerinnung)



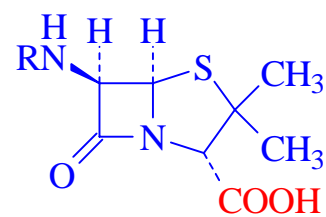
Prostacyclin 1₂, Natriumsalz

(stärkster natürlicher Inhibitor der Blutgerinnung; gefäßerweiternd, wird bei Bypass-Operationen am Herzen, bei Nierenpatienten usw. eingesetzt)



Leukotrien B₄

(wichtiger chemotaktischer Faktor; bewirkt z. B. Zellwanderung)

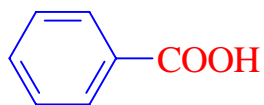


Penicilline

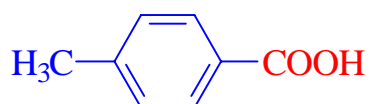
(R steht für unterschiedliche Gruppen)

Aromatische Carbonsäuren ArCOOH (nur wenig löslich in H₂O)

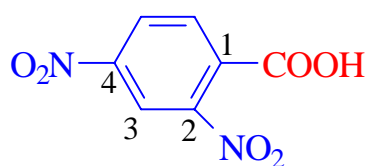
Benzoessäure



p-Toluylsäure

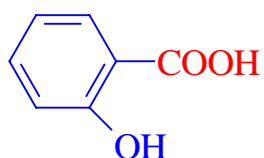


2,4-Dinitrobenzoessäure



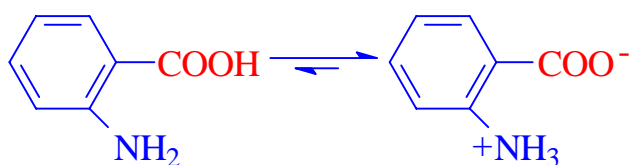
Salicylsäure

(o-Hydroxybenzoessäure)



Anthranilsäure

(o-Aminobenzoessäure)



Dicarbonsäuren

Oxalsäure $\text{HOOC}-\text{COOH}$

Malonsäure $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
(Propandisäure)

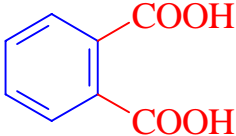
Bernsteinsäure $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
(Butandisäure)

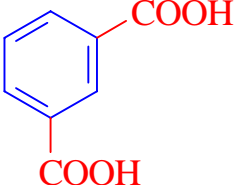
Glutarsäure $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
(Pentandisäure)

Adipinsäure $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \longrightarrow$ Nylon 66
(Hexandisäure) Polyamid

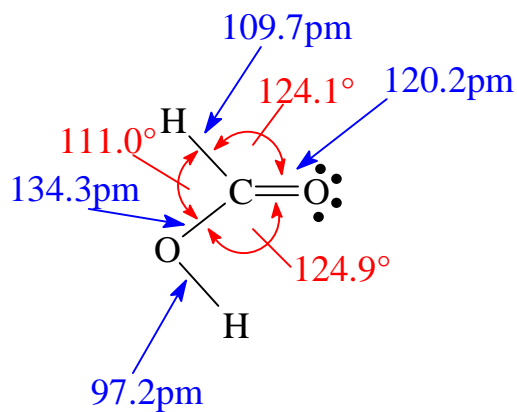
Maleinsäure $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$
(Z)-2-Butendisäure

Fumarsäure $\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array}$
(E)-2-Butendisäure

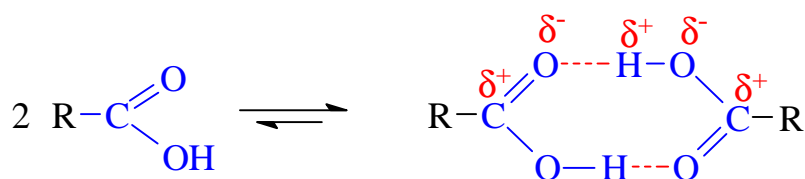
Phthalsäure  + $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \longrightarrow$ Polyester
(Alkydharz verzweigt)
Glycerin

Isophthalsäure 

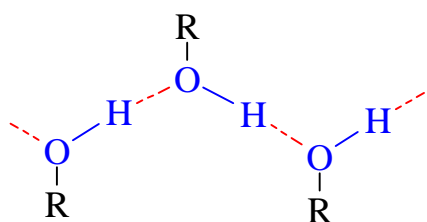
Terphthalsäure $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH} \longrightarrow$ Polyester
(linear) Diolen-Faser
Ethylenglykol



Molekülstruktur von Ameisensäure



Carbonsäure-Dimeres \Rightarrow zwei Wasserstoffbrückenbindungen



Alkohol \Rightarrow eine Wasserstoffbrückenbindung

		Sdp.	Löslichkeit g/100g H ₂ O
H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	(C ₅ H ₁₀)	36 °C	unlöslich
n-Pentan	MG: 72		
H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	(C ₄ H ₁₀ O)	118 °C	7.9
1-Butanol	MG: 74		
H ₃ C-CH ₂ -COOH	(C ₃ H ₆ O ₂)	141 °C	∞
Propionsäure	MG: 74		

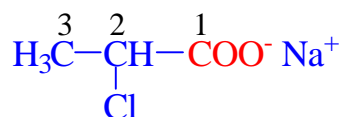
Nomenklatur der Salze

Name des Kations

IUPAC: **-säure** durch **-oat** ersetzen

Beispiele: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^- \text{K}^+$

Kaliumhexano**at**



Natrium-2-chlor-propano**at**

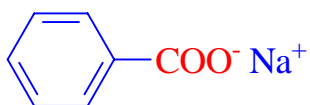
Trivialnamen: Lateinischer Wortstamm der Carbonsäure + Endung **-at**

Beispiele: $\text{H}-\text{COO}^- \text{NH}_4^+$

Ammonium**formiat**



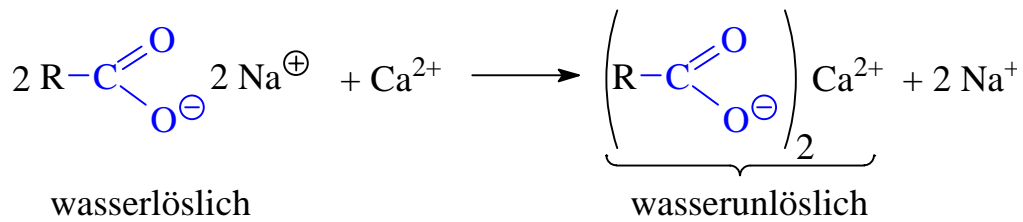
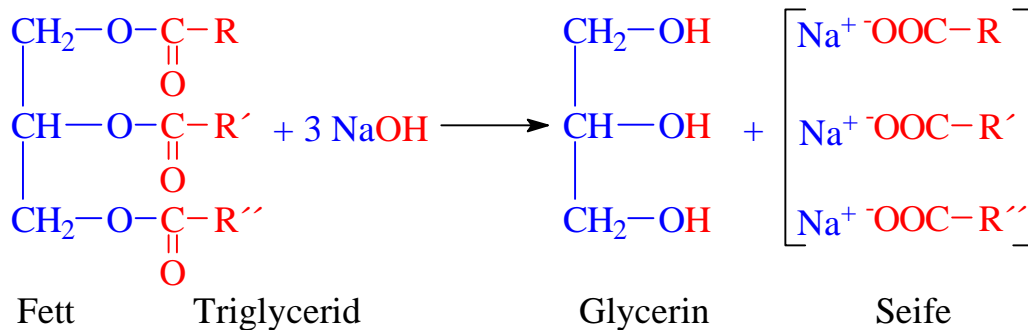
Calcium**acetat**



Natrium**benzoat**

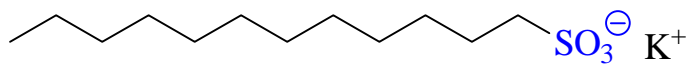


Kalium**lactat**

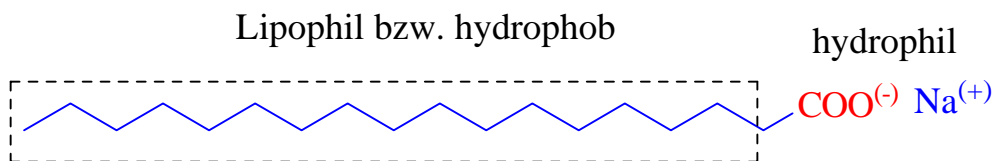


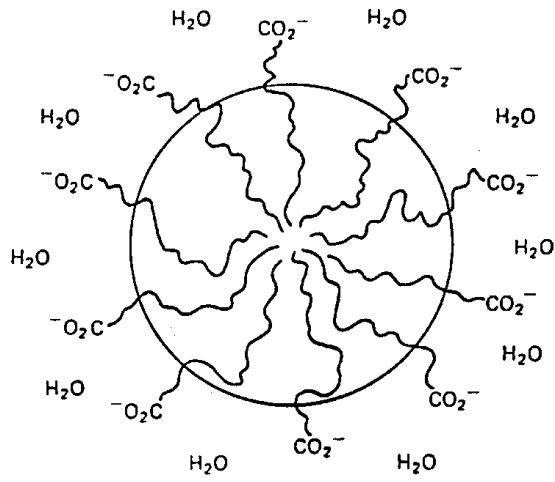
Moderne Detergentien enthalten lineare, unverzweigte Alkansulfonate, die biologisch abbaubar sind.

Die Salze reagieren neutral \Rightarrow Neutralseife

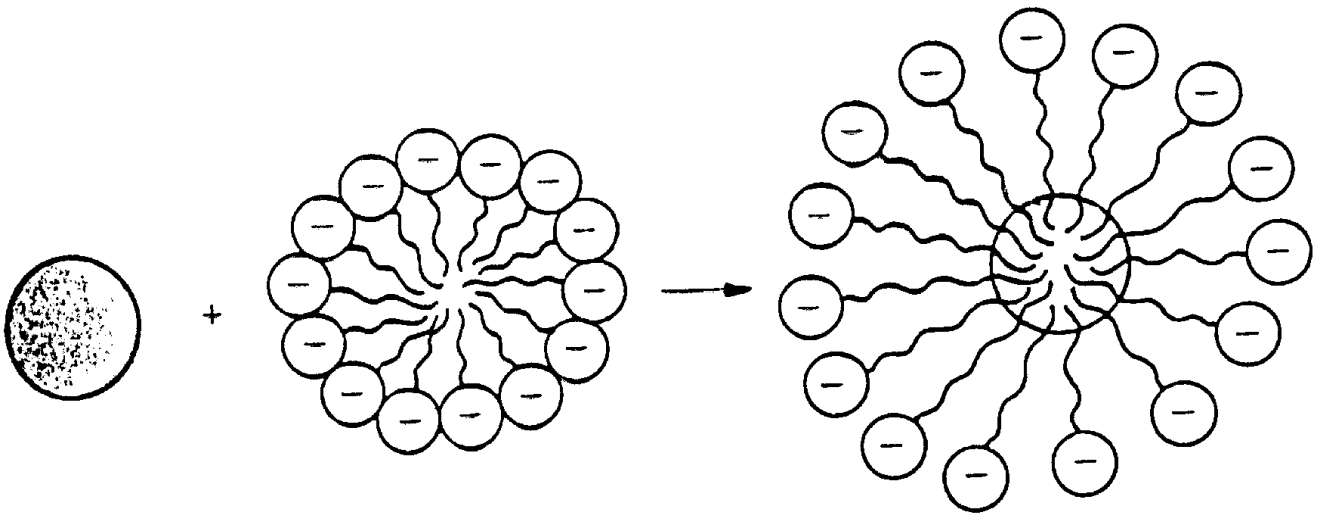


Ca^{2+} - und Mg^{2+} - Salze sind wasserlöslich





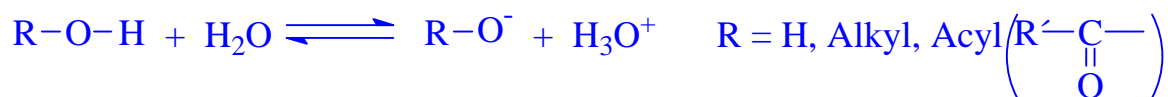
Micelle



Fett
unlöslich in H_2O

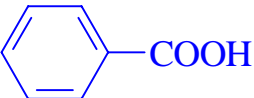
Seife
löslich in H_2O

Fett
löslich gemacht mit Seife in H_2O

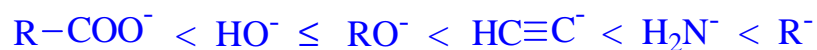


Aciditätskonstante $K_a = \frac{[RO^-][H_3O^+]}{[ROH]}$ $pK_a = -\log K_a$

	$(H_3C)_3COH$	CH_3CH_2OH	CH_3OH	HOH
K_a :	10^{-18}	$1.2 \cdot 10^{-16}$	$3.2 \cdot 10^{-16}$	$1.8 \cdot 10^{-16}$
pK_a	18	15.9	15.5	15.7

	$H_3C-COOH$		$H-COOH$
K_a :	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
pK_a	4.8	4.2	3.8

————> abnehmende Acidität



————> zunehmende Basizität

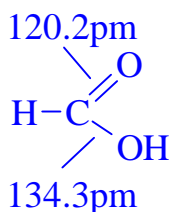
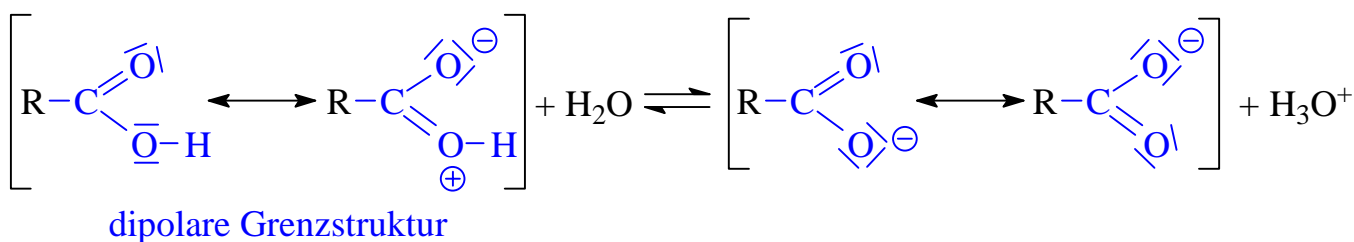
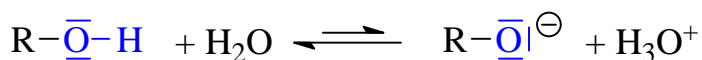
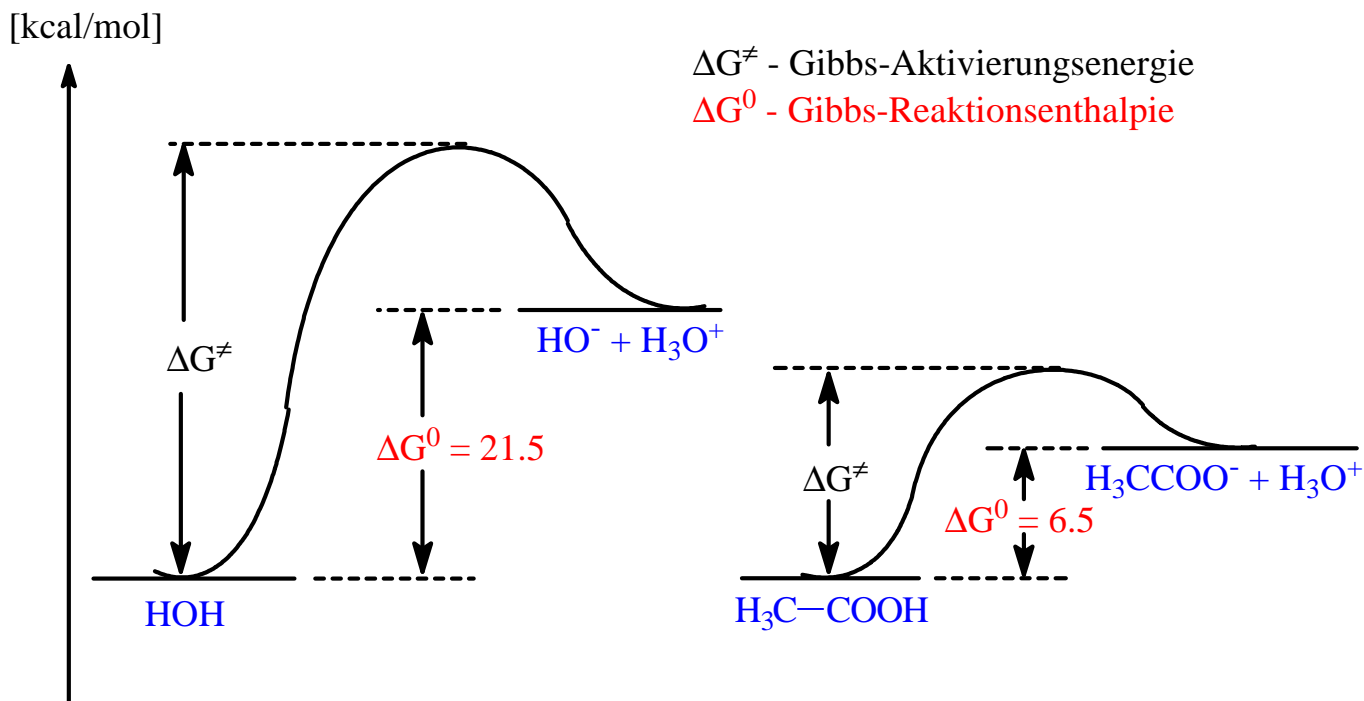
molare Gibbs-Reaktionsenthalpie: $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$

25°C:

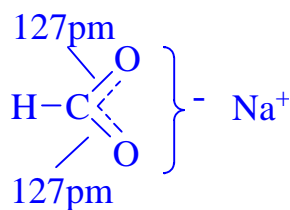
$$\Delta G^0_{H_2O} = 1.987 \cdot 298.15 \cdot \ln(1.8 \cdot 10^{-16}) = 21500 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^0_{CH_3COOH} = 1.987 \cdot 298.15 \cdot \ln(1.8 \cdot 10^{-5}) = 6500 \text{ cal/mol}$$

Energiediagramm

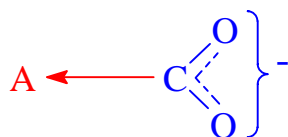


Ameisensäure

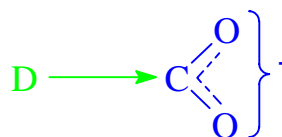


Natriumformiat

Substituenteneinfluß auf die Acidität von Carbonsäuren

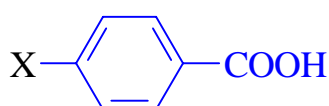


A – Elektronenakzeptor:
verteilt die Ladung,
stabilisiert das Anion,
erhöht die Acidität



D - Elektronendonator:
verstärkt die Ladung,
destabilisiert das Anion,
verringert die Acidität

		$K_a \cdot 10^5$ [M]
Ameisensäure	$\text{H}-\text{COOH}$	18
Essigsäure	$\text{H}_3\text{C} \longrightarrow \text{COOH}$	1.8
Chloressigsäure	$\text{Cl}-\text{CH}_2 \longleftarrow \text{COOH}$	136
Dichloressigsäure	$\text{Cl}_2\text{CH} \longleftarrow \text{COOH}$	5530
Trichloressigsäure	$\text{Cl}_3\text{C} \longleftarrow \text{COOH}$	23200
α -Chlorbuttersäure	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	139
β -Chlorbuttersäure	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	8.9
γ -Chlorbuttersäure	$\underset{\text{Cl}}{\text{H}_2\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	3.0
Buttersäure	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\gamma}{\text{CH}_2}-\underset{\beta}{\text{CH}_2}-\underset{\alpha}{\text{CH}_2}-\text{COOH}$	1.5

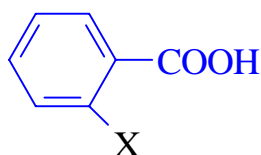


$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_2$

erhöhen die Acidität

$\text{X} = \text{CH}_3, \overline{\text{O}}\text{CH}_3, \overline{\text{O}}\text{H}, \overline{\text{N}}\text{H}_2$

verringern die Acidität



mit Ausnahme von $\text{X} = \text{NH}_2$ erhöhen alle

Substituenten die Acidität

ortho-Effekt