

Organische Chemie I – Teil 15

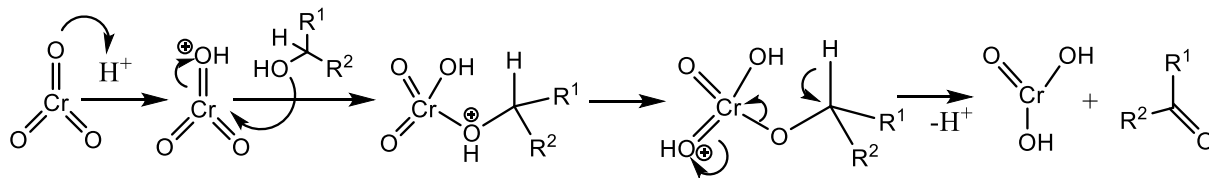
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

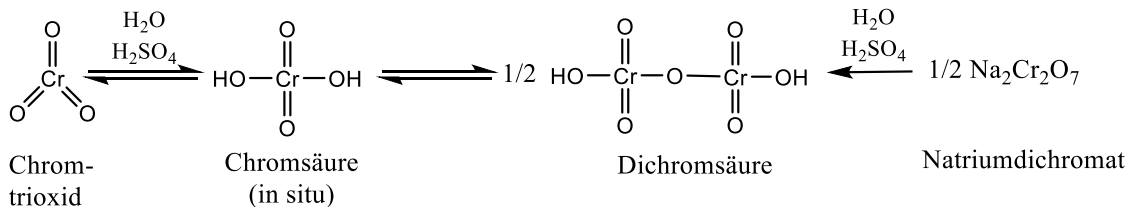
Jones Oxidation

Nachtrag

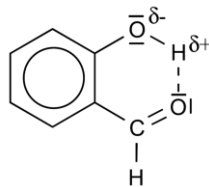
- Substrate: Alkohole, Aldehyde
- Oxidationsmittel:
 - Chrom(VI)-oxid $\rightarrow$ Chrom(IV)
 - Disproportionierung zu Chrom(III) und Chrom(VI)
- In konzentrierter Schwefelsäure meist in Anwesenheit von Aceton (Jones-Reagenz)



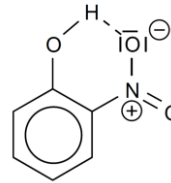
Jones-Reagenz



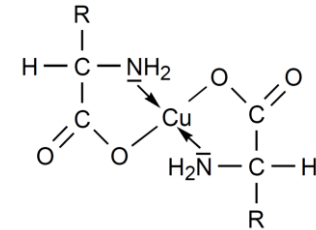
- Griechisch: chele = Krepsschere
- ...wenn bei einer Verbindung mit einer N–H- oder O–H-Bindung mit Hilfe einer intramolekularen Wasserstoffbrücke oder bei einem Metallkation durch eine Komplexbindung (Wechselwirkung zwischen freiem Elektronenpaar eines Atoms und dem Metallkation) ein Ring gebildet wird
- Das Wasserstoffatom mit der positiven Teilladung oder das Metallkation werden „in die Zange genommen“



Chelat des
Hydroxybenzaldehyds



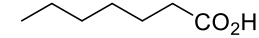
Chelat des
o-Nitrophenols



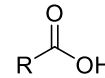
Chelatkomplex von Kuper
und Aminosäuren

Funktionelle Gruppe und Nomenklatur

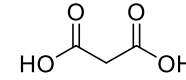
- Funktionelle Gruppe:
 - -COOH
 - Carboxygruppe
- Nomenklatur:
 - Alkanstamm
 - Endung: „-säure“ (C der COOH-Funktion wird mitgezählt)
 - Oder Stamm der um eins reduzierten C-Anzahl + „-carbonsäure“
- Mono-, Di-, Trisäuren
- Salze der Carbonsäuren: Metallalkanoate



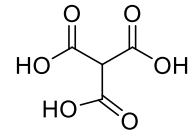
Heptansäure (oder
Hexancarbonsäure)



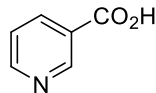
Monocarbonsäure



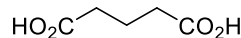
Propandisäure
Malonsäure



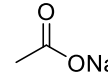
Methanetricarbonsäure



3-Pyridincarbonsäure

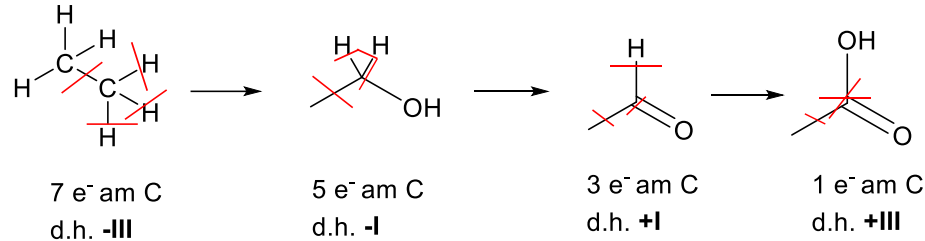


Pentandisäure

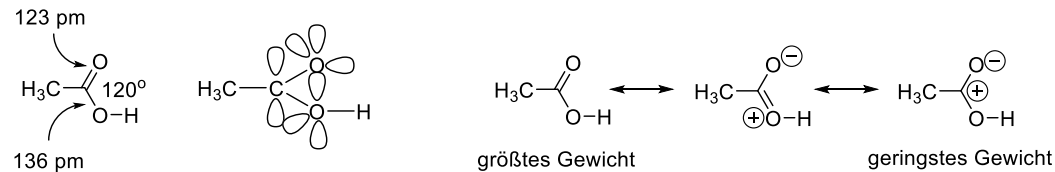


Natriumethanoat (oder
Natriumacetat)

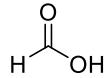
Oxidationszahlen und Hybridisierung



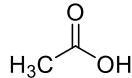
■ Kohlenstoff und beide Sauerstoffe sp^2 :



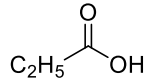
Wichtigste Carbonsäuren I



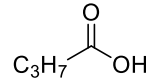
Ameisensäure



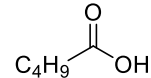
Essigsäure



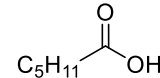
Propionsäure



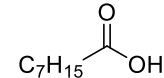
Buttersäure



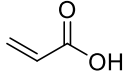
Valeriansäure



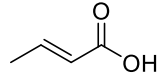
Capronsäure



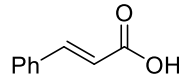
Caprylsäure



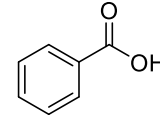
Acrylsäure



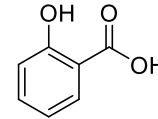
Crotonsäure



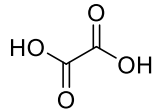
Zimtsäure



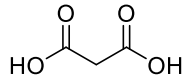
Benzoessäure



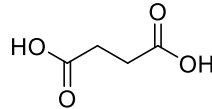
Salicylsäure



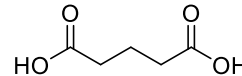
Oxalsäure



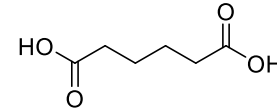
Malonsäure



Bernsteinsäure

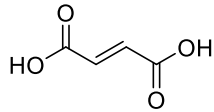


Glutarsäure

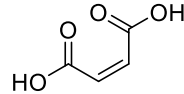


Adipinsäure

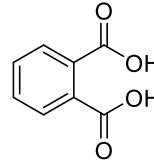
Wichtigste Carbonsäuren II



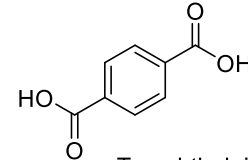
Fumarsäure



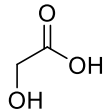
Maleinsäure



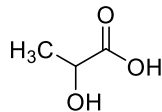
Phthalsäure



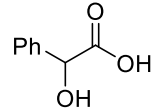
Terephthalsäure



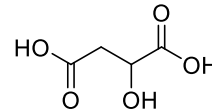
Glycolsäure



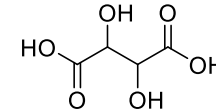
Milchsäure



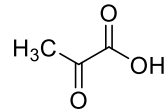
Mandelsäure



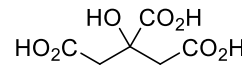
Äpfelsäure



Weinsäure (*R,R*) oder (*S,S*)
Traubensäure (*R,S*, also *meso*)



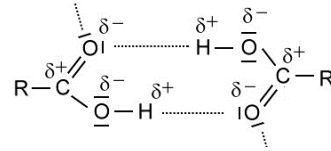
Brenztraubensäure



Zitronensäure

Physikalische Eigenschaften

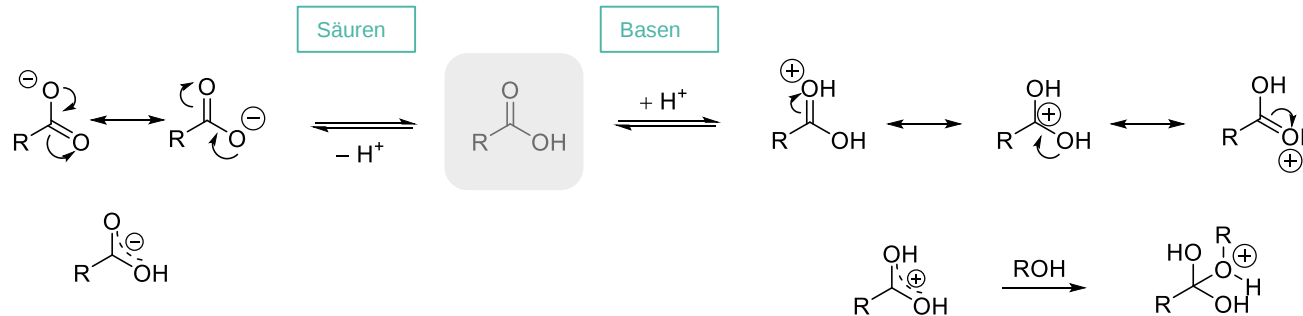
- Dipol, polare Moleküle
- Polarität nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrests ab
- Wasserstoffbrücken



	Verbindung	Smp.	Sdp.
Wasserstoffbrücken	Ameisensäure	86 °C	100,6 °C
	Methanol	-98 °C	65 °C
Keine Wasserstoffbrücken	Formaldehyd	-117 °C	-19 °C
	Methan	-182 °C	-162 °C

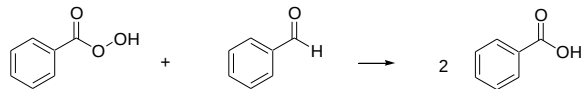
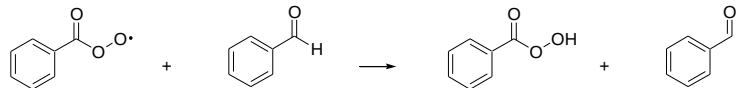
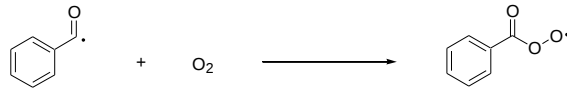
Reaktivität

- Säuren: $pK_a = 4.75$
- Basen: $pK_a = -6$
- Elektrophilie (Carbonylaktivität):
 - Meist erst dann hoch genug für einen elektrophilen Angriff, wenn durch Protonierung (oder Lewis-Säure-Aktivierung) der Ladungsanteil am Kohlenstoff erhöht wird.



Synthese I

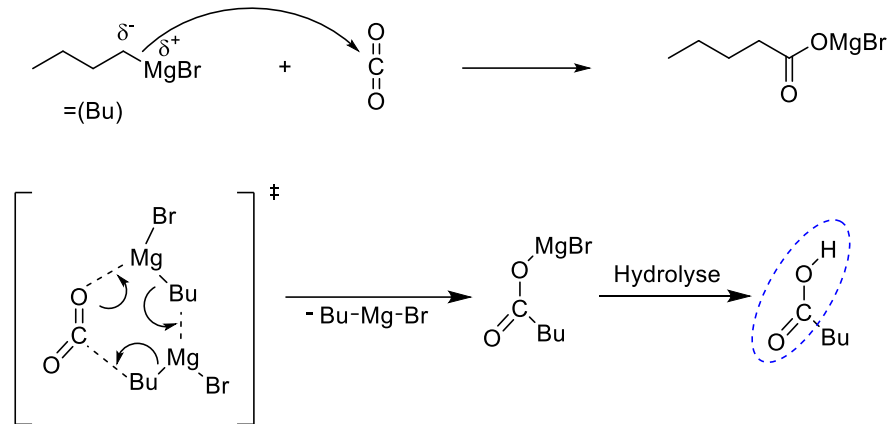
- Oxidation der entsprechenden (primären) Alkohole oder Aldehyde (Jones Oxidation)
- Hydrolyse von Carbonsäurederivaten (z.B. aus Carbonsäurechloriden)
- Autoxidation von aromatischen Aldehyden:



Synthese II

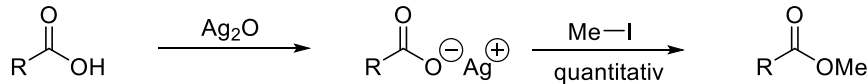
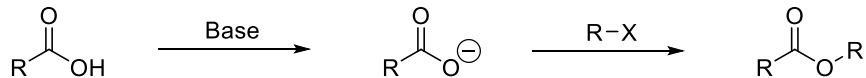
■ Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit Kohlendioxid

- Grignard-Verbindungen
- lithiumorganische Verbindungen



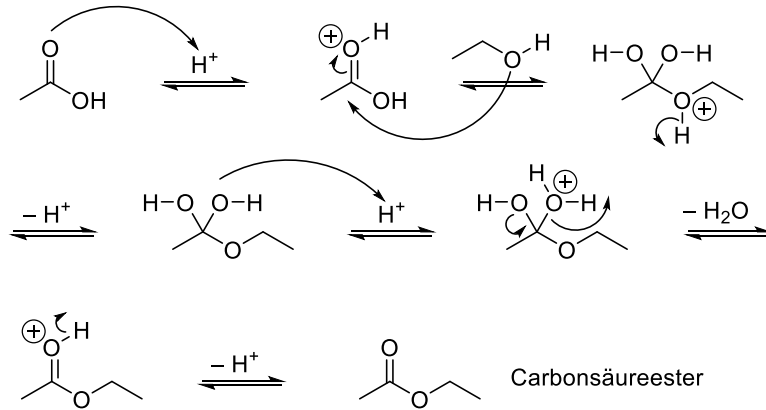
Reaktionen I

- Carbonsäuren: wenig nucleophil
- Als Anion (Acylat oder Alkanoat): nucleophil
 - Reaktion mit Elektrophilen, z. B. Alkylhalogeniden
 - Synthese von Carbonsäureestern
 - Einsatz von Silberalkanoaten
 - Triebkraft z. T. aus der Gitterenergie des Silberhalogenids

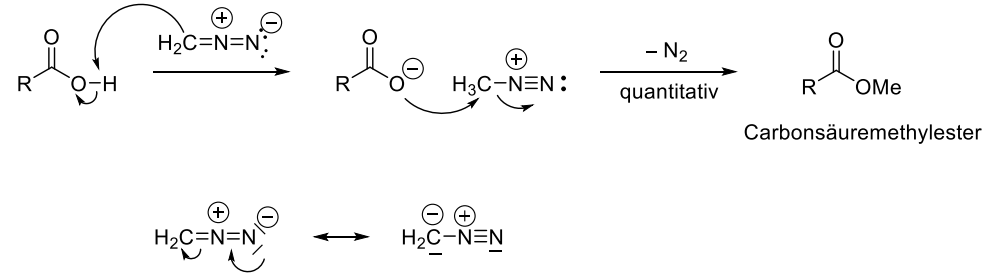


Reaktionen II

Synthese von Carbonsäureestern



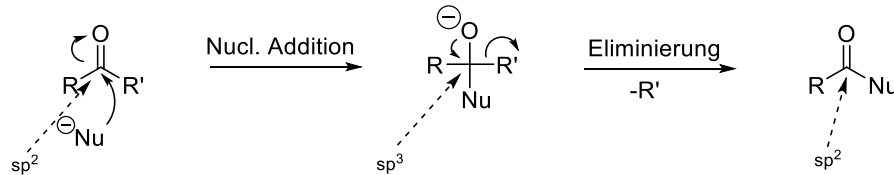
Synthese von Methylestern



Carbonsäure-Derivat

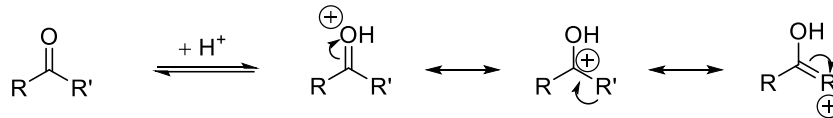
Reaktionen III

■ Nucleophiler Angriff an Carbonsäurederivaten

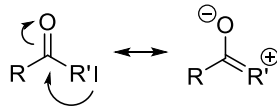


- R' mit -I-Effekt, um als gute Abgangsgruppe zu fungieren

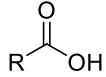
■ Erleichterter Angriff mit positiver Partialladung



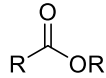
■ Verringerte Reaktivität (+M-Effekt):



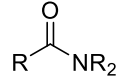
Derivate der Carbonsäuren



Carbonsäure



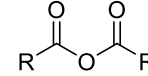
Carbonsäureester



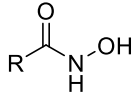
Carbonsäureamid



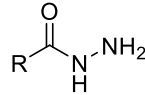
Carbonsäurechlorid



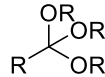
Carbonsäureanhydrid

Carbonitril
(Nitril)

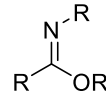
Hydroxamsäure



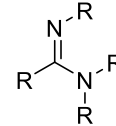
Säurehydrazid



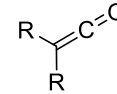
Orthoester



Imidoester



Amidin



Keten

Fragen?