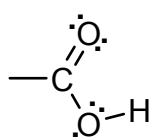


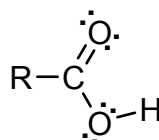
Vorlesung 39

Carbonsäuren (Vollhardt, 3. Aufl., S. 893 ff, 4. Aufl., S. 967 ff; Hart, S. 345 ff; Buddrus, S. 501 ff)

Die funktionelle Gruppe der Carbonsäuren (= Fettsäuren) ist die Carboxyl- (bzw. Carboxy-) Gruppe. In ihr sind Carbonylgruppe und Hydroxylgruppe enthalten.



Carboxyl-Gruppe



bzw. RCOOH bzw. RCO₂H

Schreibweisen für Carbonsäuren

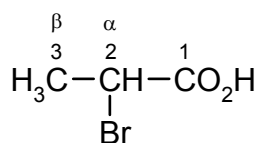
Die systematische Nomenklatur hängt an den Namen des entsprechenden Alkans die Endung „-säure“ an.

Systematisch	Methansäure	Ethansäure	Propansäure	Butansäure
Trivial	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure

Cyclische Derivate werden als Cycloalkancarbonsäuren bezeichnet (Beachten Sie , dass die Bezeichnung „....carbonsäure“ *ein* C-Atom impliziert).

Cyclohexancarbonsäure	Benzolcarbonsäure Benzoessäure	Naphthalin-2-carbonsäure
-----------------------	-----------------------------------	--------------------------

Carbonsäuren haben höhere Priorität als Carbonylverbindungen und Alkohole. Wie bei Aldehyden können zur Positionsbezeichnung Ziffern oder griechische Buchstaben verwendet werden.



2-Brompropansäure
 α -Brompropionsäure

4-Oxo-pentansäure

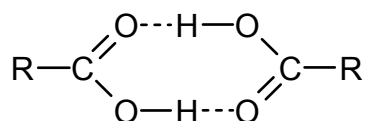
Propensäure
(Acrylsäure)

2-Hydroxybenzoesäure
(Salicylsäure)

5-Butyl-hept-6-en-säure (IUPAC)
5-Vinyl-nonansäure (Autonom)

5-Butyl-6-oxo-heptansäure (IUPAC)
5-Acetyl-nonansäure (Autonom)

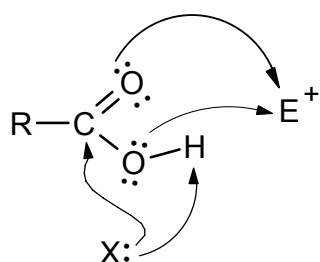
Carbonsäuren liegen als Dimere vor.



Ihre Siedepunkte und Schmelzpunkte sind daher höher als bei vergleichbaren Alkoholen und Aldehyden. Kurzkettige Carbonsäuren (bis C₄) sind vollständig mit Wasser mischbar.

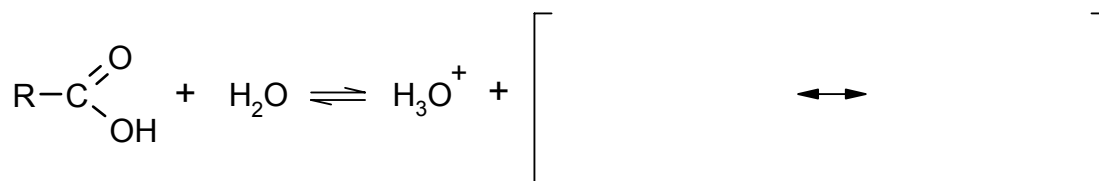
Versuch: Essigsäure erstarrt im Kühlschrank.

	Siedepunkt	Schmelzpunkt
CH ₃ CH ₂ OH	78.5 °C	-114.7 °C
CH ₃ CHO	20.8 °C	-121.0 °C
CH ₃ CO ₂ H	118.2 °C	16.7 °C
<hr/>		
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97.4 °C	-126.5 °C
CH ₃ CH ₂ CHO	48.8 °C	-81.0 °C
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	141.8 °C	-20.8 °C



Reaktionsmöglichkeiten
der Carbonsäuren

Die Acidität der Carbonsäuren ist durch die Resonanzstabilisierung der Carboxylat-
 Ionen bedingt. Elektronenziehende Substituenten erhöhen die Acidität (*Vollhardt*, 3.
 Aufl., S. 900/901, 4. Aufl., S. 974-975).



Versuch: Vergleich der Acidität von Salzsäure, Essigsäure und Trichloressig-
 säure mit Hilfe von Thymolblau als Indikator

	pK_a		pK_a
HCO_2H	3.75	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	4.82
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	4.76	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{Cl} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	2.89
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	2.87	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{Cl} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	4.06
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1.25	$\begin{array}{c} \text{Cl} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	4.52
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0.65		

Aus dem pK_a -Wert der Essigsäure ergibt sich, dass eine wässrige Lösung von
 Natriumacetat alkalisch reagiert.

Versuch: Zugabe von Natriumacetat zu einer schwach sauren roten Lackmus-
 Lösung führt zu Blaufärbung

Übung A39-1. Ordnen Sie die pK_a -Werte 3.41, 4.19 und 4.46 den folgenden Verbindungen zu:
 Benzoesäure, p-Methoxybenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure. Begründen Sie die getroffene Reihung!

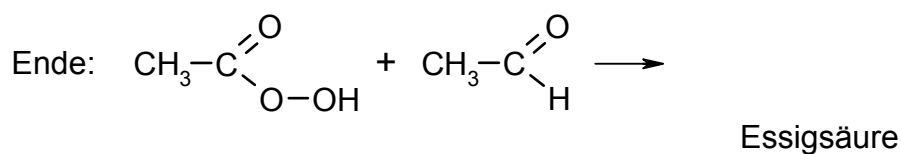
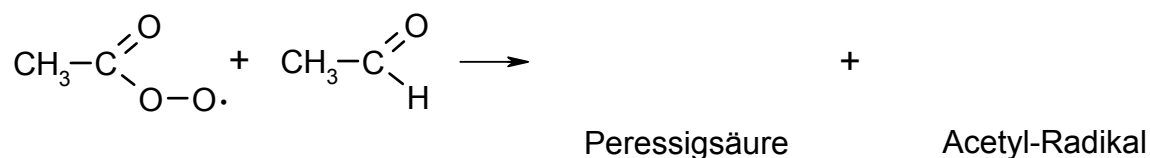
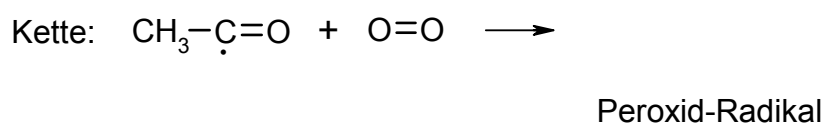
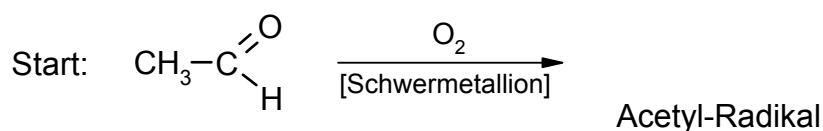
Herstellung von Carbonsäuren

Die **Oxidation von primären Alkoholen und Aldehyden** zu Carbonsäuren wurde bereits besprochen (vgl. Vorlesung 35).

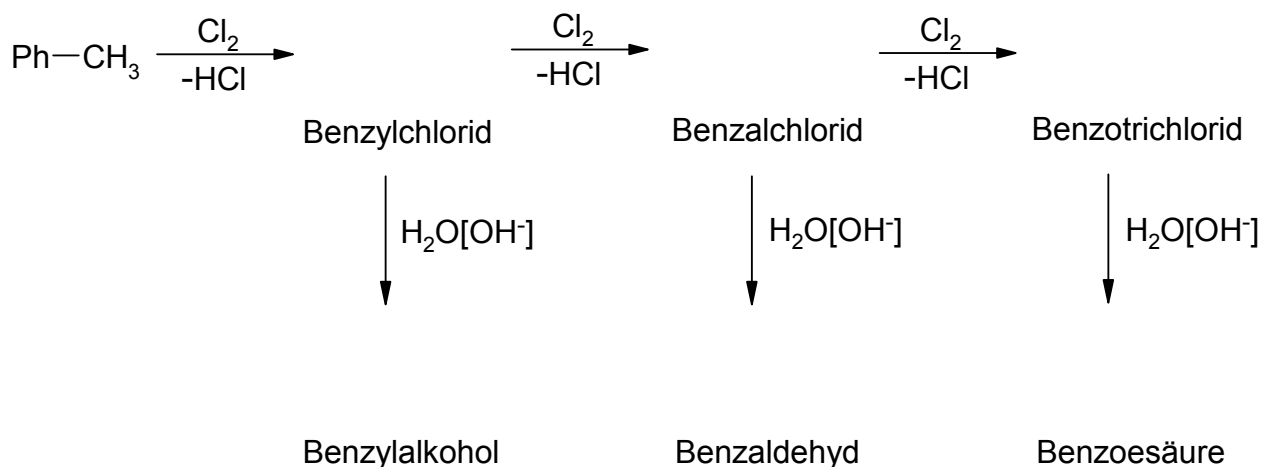
Aldehyde werden durch Luftsauerstoff zu Carbonsäuren oxidiert (Autoxidation).

Versuch: Autoxidation des Benzaldehyds. Ein auf einem Uhrglas ausgestrichener Tropfen Benzaldehyd beginnt bereits nach einigen Minuten zu kristallisieren (→ Bildung von Benzoesäure)

Versuch: Nachweis der bei der Autoxidation von Acetaldehyd intermediär gebildeten Persäure durch Oxidation von KI.



Die radikalische Seitenkettenhalogenierung von Toluol (SSS) führt über Benzylchlorid und Benzalchlorid zu Benzotrichlorid.

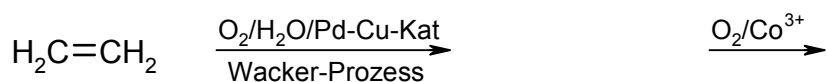


Technische Verfahren: Ameisensäure aus CO und Natronlauge; Essigsäure durch Oxidation von Acetaldehyd oder Carbonylierung von Methanol

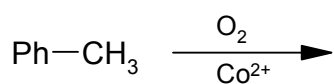
Synthese von Ameisensäure (aus Kohlenmonoxid und Natronlauge)



Synthese von Essigsäure (Oxidation von Acetaldehyd)

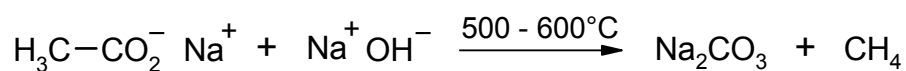


Aromatische Carbonsäuren durch Oxidation der Methyl derivative



Reaktionen der Carbonsäuren

Decarboxylierung von Carbonsäuresalzen beim Erhitzen mit Natriumhydroxid



Versuch: Nachweis des beim Erhitzen von Natriumacetat mit Natriumhydroxid entstehenden Gases.

Versuch: Kolbe-Elektrolyse einer wässrigen Natriumacetat-Lösung.
Nachweis, dass an beiden Elektroden brennbare Gase entwickelt wurden.

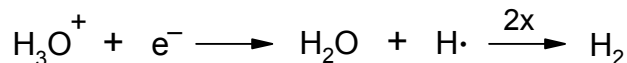
Anode



Acetoxy-Radikal



Kathode



Übung A39-2. Der Kohlenwasserstoff $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{32}\text{CH}_3$ steht als isomerenreine Verbindung im Chemikalienhandel zur Verfügung. Schlagen Sie eine Synthese aus einem preiswert verfügbaren Ausgangsmaterial vor!