

Vorlesung 43

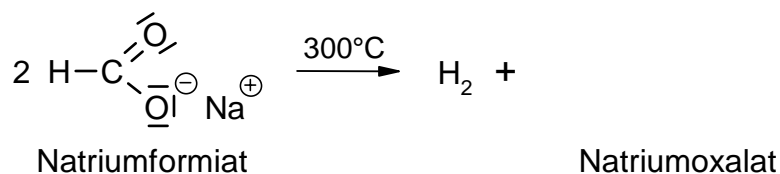
Dicarbonsäuren

Ethandisäure	Oxalsäure
Propandisäure	Malonsäure
Butandisäure	Bernsteinsäure
Pentandisäure	Glutarsäure
Hexandisäure	Adipinsäure

Oxalsäure: Vorkommen als saures Kaliumsalz in Blättern, z.B. Sauerklee (= Oxalis), Rhabarber, Rübenblättern (bis 10%).

Übung A43-1. Oxalsäure dissoziiert in zwei Stufen: $pK_a(I) = 1.23$, $pK_a(II) = 4.19$. Begründen Sie, warum Oxalsäure in der ersten Stufe eine um 3.5 Größenordnungen stärkere Säure als Essigsäure ist!

Versuch: Herstellung der Oxalsäure durch Erhitzen von Natriumformiat.

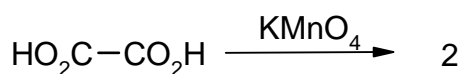


Oxalsäure bildet schwerlösliche Calcium-Salze (Calciumoxalat)

Versuch: Fällung der Calcium-Ionen im Leitungswasser als Calciumoxalat.

Nieren- und Blasensteine können aus reinem Calciumoxalat bestehen.

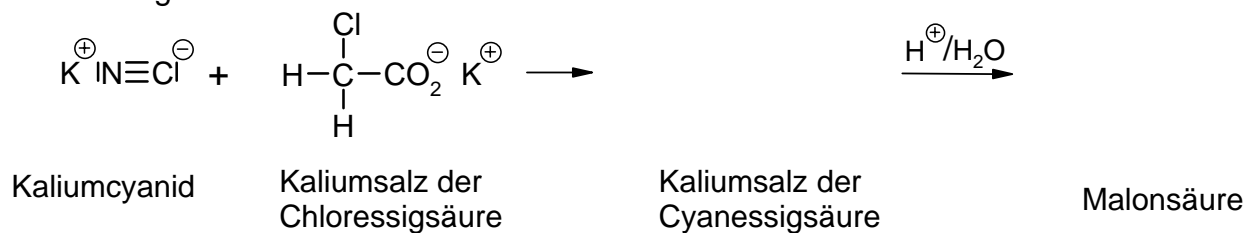
Versuch: Wie Ameisensäure kann auch Oxalsäure durch KMnO_4 zu CO_2 und H_2O oxidiert werden.



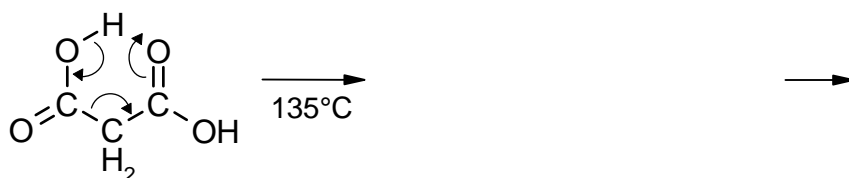
Malonsäure

Der Name rührt von der ersten Isolation der Verbindung nach Oxidation von Äpfelsäure (acidum malicum).

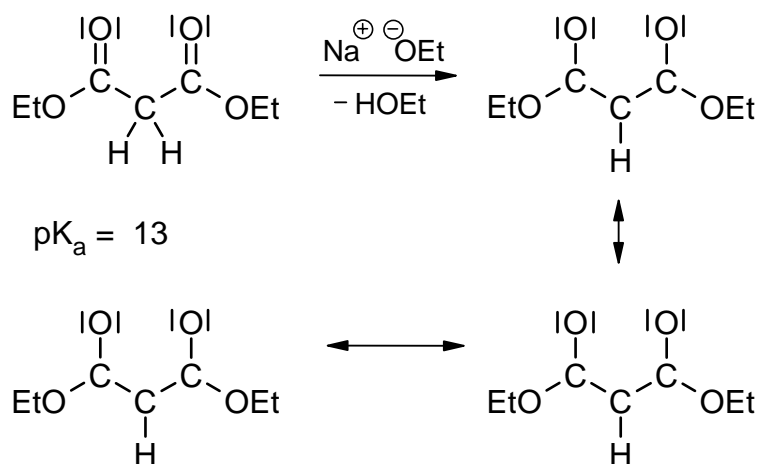
Herstellung



Malonsäure sowie andere Verbindungen mit einer β -Carbonylcarbonsäureeinheit werden leicht decarboxyliert.

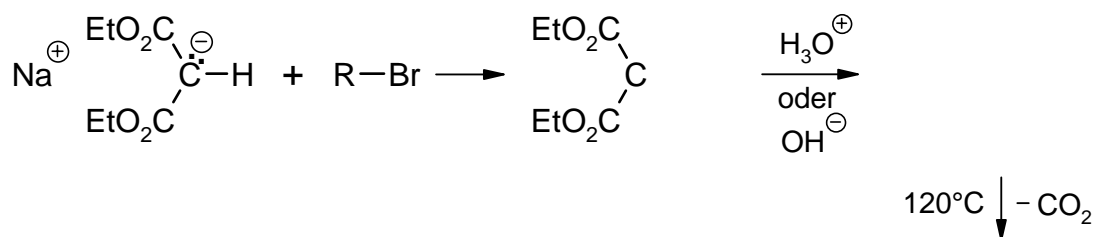


Malonsäure lässt sich wie andere Carbonsäuren verestern. Malonester sind stärkere Säuren als Wasser.



Versuch: Zu einer etherischen Lösung von Malonsäurediethylester wird ein kleines Stück metallisches Natrium gegeben: Wasserstoff-Entwicklung und Bildung des Natriumsalzes des Malonester (Demonstration auf dem Episkop).

Malonester-Synthesen: Gesamtprozess $R-X \rightarrow R-CH_2CO_2H$



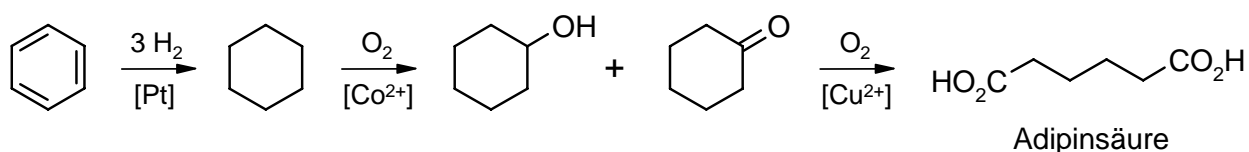
Durch diese Reaktionssequenz lässt sich die Kohlenstoffkette in $R-\text{Br}$ um zwei C-Atome verlängern.

Übung B43-1:

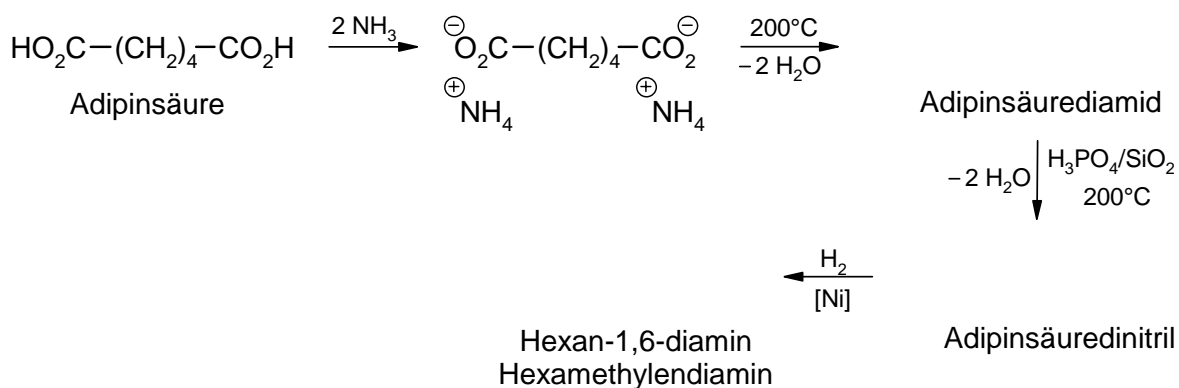
- Stellen Sie, ausgehend von 1-Brombutan, mit Hilfe der Malonester-Synthese Hexansäure her!
- Wenn Sie in diese Synthesesequenz *einen* zusätzlichen Schritt einfügen (Verwendung von Methyljodid), können Sie auch 2-Methylhexansäure herstellen. Formulieren Sie diese Reaktion!

Adipinsäure:

Technische Herstellung

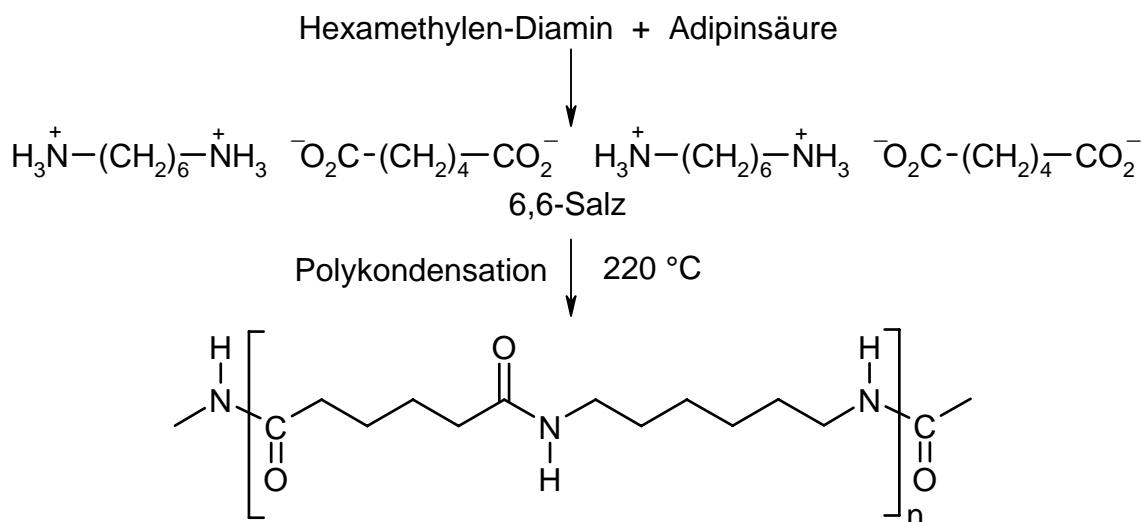


Versuch: Adipinsäure durch Oxidation des Cyclohexanols mit Salpetersäure: Heftige Reaktion, erkennbar an der Freisetzung nitroser Gase und der Abscheidung der kristallinen Adipinsäure.



Nylon:

Adipinsäure und Hexamethyldiamin ergeben zuerst das entsprechende Ammoniumsalz, das beim Erhitzen in das Diamid übergeht.

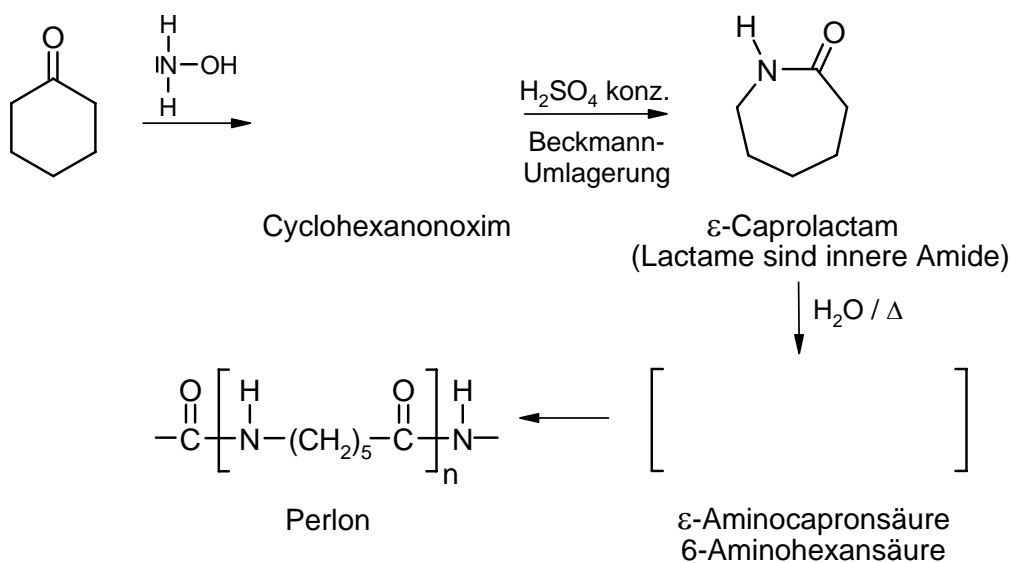


Versuch: Herstellung von Nylon-6,10 aus Sebacinsäuredichlorid (Decandisäuredichlorid) und Hexamethyldiamin (Aufwickeln des Nylon-Fadens, der sich an der Grenzfläche von organischer Phase (Säurechlorid in CCl_4) und wässriger Phase (Diamin) bildet.

Übung A43-2. Aus welchen Komponenten würden Sie Nylon-4,4 herstellen?

Versuch: Das Recken eines Nylonfadens: Die zuerst ungeordneten Makromoleküle werden beim Ziehen parallel zueinander angeordnet, wodurch sich die Festigkeit des Fadens erhöht.

Eine ähnliche Polyamidfaser liegt im Perlon vor, das aus ϵ -Caprolactam hergestellt wird.

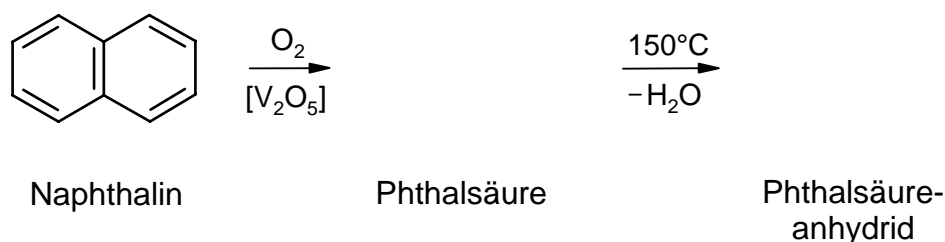


Übung B43-2. Formulieren Sie den Mechanismus der Beckmann-Umlagerung. Hinweis: Es wird zuerst die OH-Gruppe protoniert. Während Wasser abgespalten wird, wandert die trans-ständige Alkylgruppe.

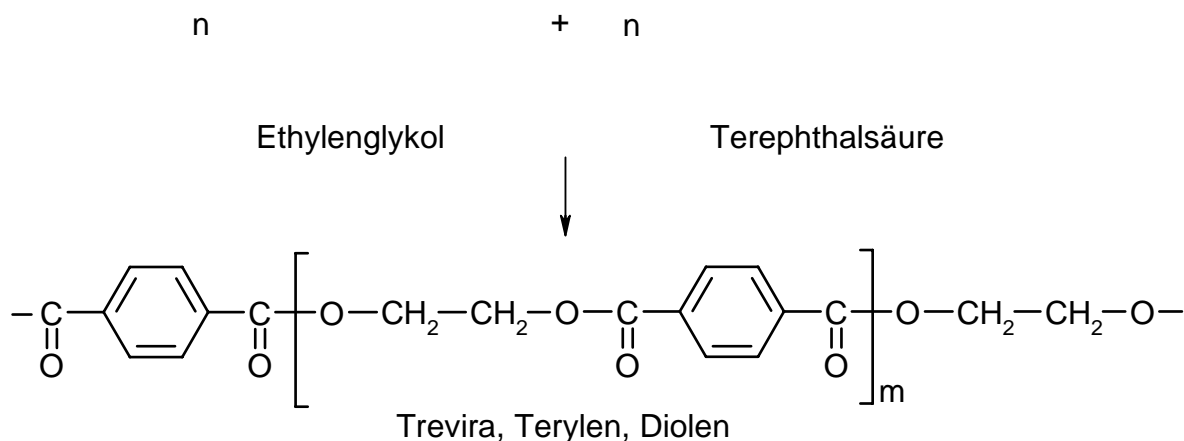
Die Polymerisation des ϵ -Caprolactam in Gegenwart von wenig Wasser verläuft über die 6-Aminohexansäure, die wie bei der Säureamidbildung besprochen, ein Polyamid liefert (Perlon).

Versuch: Ziehen eines Perlonfadens

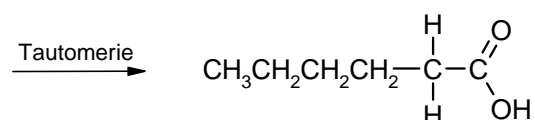
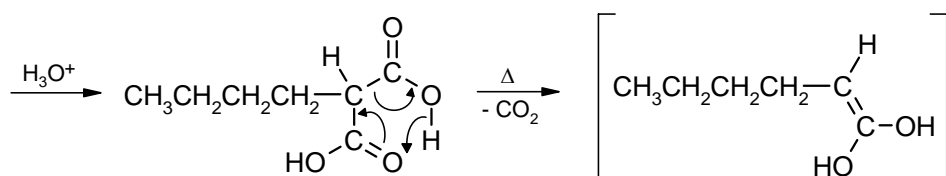
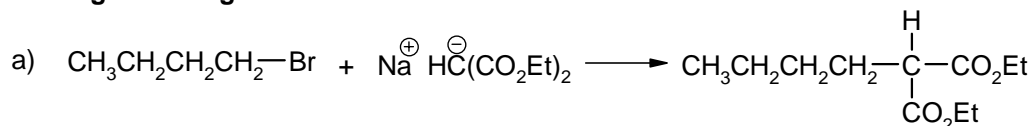
Aromatische Dicarbonsäuren



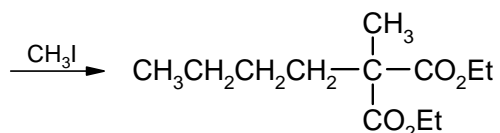
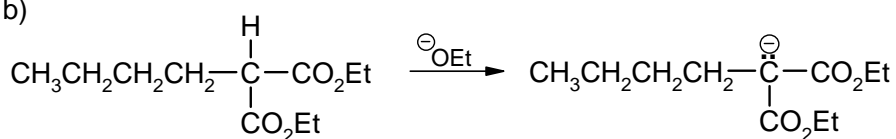
Wichtiger als die Phthalsäure (Benzol-1,2-dicarbonsäure) ist die Terephthalsäure (Benzol-1,4-dicarbonsäure), die das Ausgangsmaterial für Polyester-Fasern ist.



Lösung zu Übung B43-1:

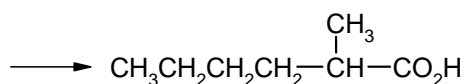


b)



dann weiter wie in Aufgabe a)

1. Hydrolyse (H_3O^+)
2. Decarboxylierung (Δ) mit nachfolgender Tautomerie



Lösung zu B43-2:

