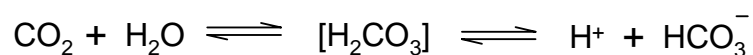


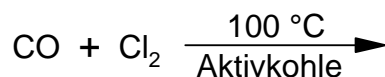
Vorlesung 44

Kohlensäure und ihre Derivate



Phosgen (Der Name verweist auf die erste Herstellung: COCl_2 wurde aus CO und Cl_2 durch *Licht* erzeugt)

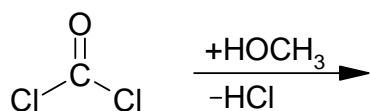
Technische Herstellung



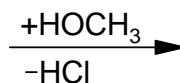
Phosgen
Dichlorid der Kohlensäure

Wegen seiner hohen Reaktivität ist das gasförmige Phosgen (Sdp. 8 °C) außerordentlich giftig.

Ester der Kohlensäure



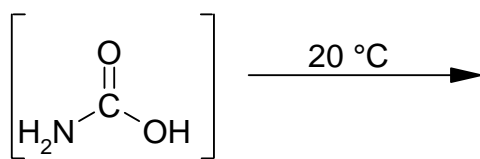
Chlorameisensäure-
methylester
Ester/Säurechlorid der
Kohlensäure



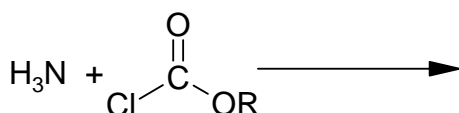
Kohlensäure-
dimethylester
(Dimethylcarbonat)

Übung B44-1. Formulieren Sie die Reaktion von Dimethylcarbonat mit überschüssigem Ethylmagnesiumbromid.

Amide der Kohlensäure



Carbaminsäure
instabil

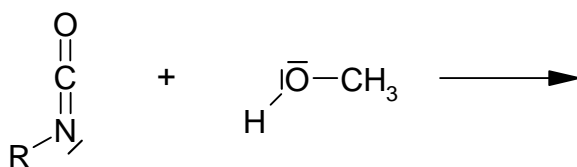


Urethan
= Carbaminsäureester
= Ester/Amid der Kohlensäure

Harnstoff,
Diamid der
Kohlensäure
(Technisch aus CO_2
und NH_3 bei $150\text{ }^\circ\text{C}$
hergestellt)

Übung A44-1. Die Benzyloxycarbonylgruppe wird als Schutzgruppe am Stickstoff verwendet. Formulieren Sie die Umsetzung eines primären Amins mit Chlorameisensäurebenzylester!

Alternative Herstellung von Urethanen aus Isocyanaten



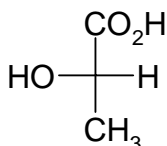
Isocyanat
(Heterocumulen)

Versuch: Herstellung eines Polyurethans aus einem Diisocyanat (Desmodur) mit einem Diol (Desmophen).

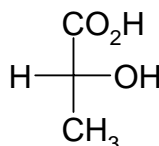
Übung B44-2. Formulieren Sie die Bildung eines Polyurethans aus Hexamethyldiisocyanat und Butan-1,4-diol! Der Grund für das Schäumen ist die Anwesenheit geringer Mengen an Wasser im Diol. Formulieren Sie die dabei eintretende Reaktion!

Hydroxycarbonsäuren

Milchsäure ist die α -Hydroxypropionsäure (2-Hydroxypropansäure). Beide Enantiomeren kommen in der Natur vor.



L(+)-Milchsäure
Fleischmilchsäure
findet sich in verschiedenen
tierischen Organen sowie im
Muskelsaft

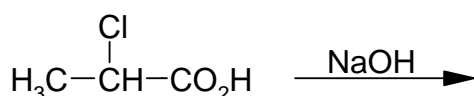


D(-)-Milchsäure
wird zusammen mit L(+)-Milchsäure
durch Milchsäuregärung aus Stärke
erzeugt (Lactobacillus),
liegt in Sauermilch vor

Ihre Entstehung aus Brenztraubensäure bei Stoffwechselprozessen und ihr enzymatischer Abbau werden in biochemischen Vorlesungen besprochen.

Übung A44-2. Bestimmen Sie die absolute Konfiguration der beiden enantiomeren Milchsäuren nach der CIP-Nomenklatur (Cahn-Ingold-Prelog R,S-Nomenklatur)

Das Racemat (D,L-Milchsäure) kann durch Chlorierung von Propionsäure und anschließende Behandlung mit NaOH hergestellt werden ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion).



Übung B44-3. Zur Herstellung von 2-Hydroxy-2-phenylelessigsäure (Mandelsäure, Racemat) werden als Ausgangsstoffe Benzaldehyd und Blausäure verwendet. Formulieren Sie die zweistufige Reaktionsfolge!

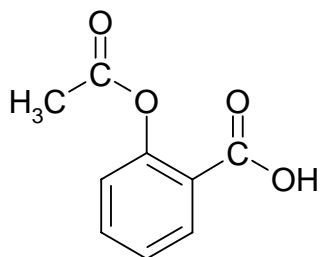
Salicylsäure ist der Abbaustoff des Saligenins, eines glykosidischen Inhaltsstoffes der Weide (lat.: salix)

Herstellung nach Kolbe (elektrophile aromatische Substitution)



Salicylsäure

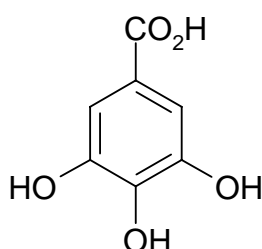
Versuch: Nachweis der Enolstruktur durch violettrote Farbreaktion mit FeCl_3



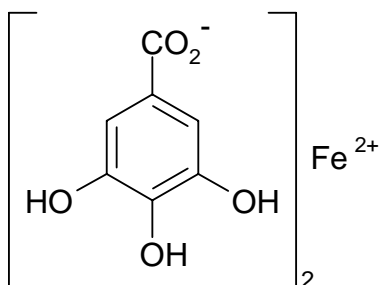
Aspirin (Acetylsalicylsäure): Das Jahrhundertpharmakon
(Vollhardt, 3. Aufl., S. 1099, 4. Aufl. S. 1176)
Schmerzmittel (Analgetikum)
fiebersenkendes Mittel (Antipyretikum)
Senkung des Herzinfarkt-Risikos

Übung A44-3. Schlagen Sie ein Verfahren vor, um Aspirin aus Salicylsäure herzustellen.

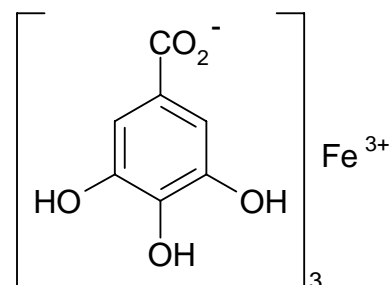
Gallussäure



Gallussäure
(3,4,5-Trihydroxy-
benzoesäure)



Fe(II)-gallat
farblos
löslich



Fe(III)-gallat
blau-schwarz
unlöslich

Gallussäure findet man frei im Tee, in der Eichenrinde sowie als Glycosid in den Tanninen (Gerbstoffen) der Galläpfel. Tannine dienen der Abwehr von Fressfeinden: Akazienblätter werden ungenießbar.

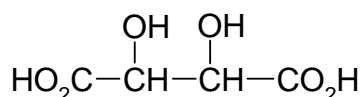
Versuche: FeCl_3 gibt mit Gallussäure einen blauschwarzen unlöslichen Komplex. FeSO_4 gibt einen farblosen löslichen Komplex, der durch Luftoxidation in das blauschwarze unlösliche Fe(III)gallat übergeht.

Tinte ist eine wässrige Lösung des farblosen Fe(II)gallats, dem etwas Indigosulfonat zugesetzt wird, damit die Schrift sofort sichtbar wird. An der Luft entsteht unlösliches tiefgefärbtes Fe(III)gallat.

Versuch: Beim Behandeln von Fe(III)gallat mit einem stärkeren Komplexbildner (z.B. Weinsäure) kommt es zur Entfärbung, weil Fe^{3+} aus dem Fe(III)gallat entfernt wird.

Anwendung: Entfernen von Tintenflecken mit wässriger Weinsäure.

Weinsäure = 2,3-Dihydroxybernsteinsäure; ihre Salze heißen Tartrate.



Kristalle in Weinflaschen und Weinfässern (Weinstein) bestehen aus dem schwerlöslichen Kaliumhydrogentartrat.

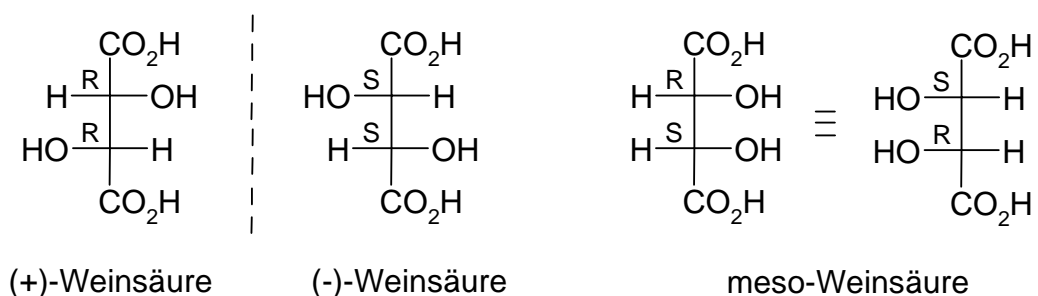
Versuch: Beim Versetzen einer Weinsäurelösung mit Kaliumhydroxid entsteht der schwerlösliche Weinstein. Weinsäure haben Sie früher bereits als Bestandteil der Fehling-Lösung kennengelernt. Durch Komplexierung der Cu^{++} -Ionen verhindert Weinsäure (eingesetzt als KNa-tartrat = Seignette-Salz) die Ausfällung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, wenn CuSO_4 -Lösung mit Natronlauge versetzt wird.

Versuch: Versetzen von CuSO_4 -Lösung (ohne und mit Seignette-Salz-Zusatz) mit Natronlauge: Nur bei Abwesenheit von Weinsäure blauer Niederschlag.

Die **Sharpless-Epoxidierung** von Allylalkoholen mit *tert*-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Titan-tetraisopropoxid und (+)- oder (-)-Weinsäurediethylester wird in Fortgeschrittenen-Vorlesungen im Detail behandelt.

Erste Enantiomerentrennung durch Pasteur durch Aussuchen der spiegelbild-isomeren Kristalle der NaNH_4 -tartrate.

Stereoisomere der Weinsäure (Vollhardt, 3. Aufl., S. 184, 4. Aufl., S. 209; Hart, S. 201-203; Buddrus, S. 112-118)



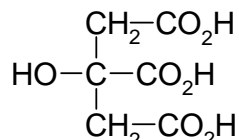
Schmp.	170 °C	140 °C
$[\alpha]_D$ in H_2O	+12°	inaktiv
Dichte	1,7598 g/cm ³	1,6666 g/cm ³
Löslichkeit in 100 g H_2O	139 g	125 g

Das Racemat aus (+)- und (-)-Weinsäure wird als Traubensäure (acidum racemicum) bezeichnet $[\alpha]_D = 0^\circ$; Schmp. 206 °C; Löslichkeit 21 g pro 100 g H_2O .

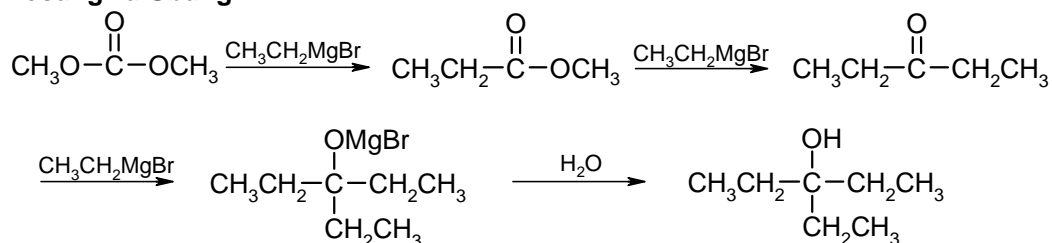
Übung B44-4. Zeichnen Sie jedes der folgenden Moleküle, wobei Sie den Ring planar darstellen. Welche sind chiral? Welche sind meso-Formen? Zeichnen Sie bei jeder meso-Form die Symmetrieebene ein.

- a) *cis*-1,2-Dichlorcyclopentan; b) dessen *trans*-Isomer;
 c) *cis*-1,3-Dichlorcyclopentan; d) dessen *trans*-Isomer;
 e) *cis*-1,2-Dichlorcyclohexan; f) dessen *trans*-Isomer;
 g) *cis*-1,3-Dichlorcyclohexan; h) dessen *trans*-Isomer;

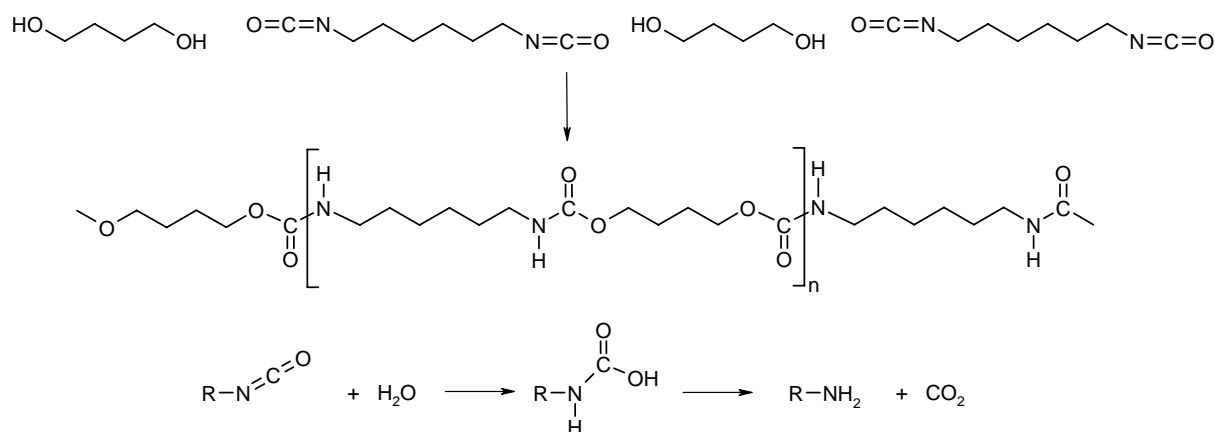
Citronensäure kommt in Zitronen, Orangen, Beeren und vielen anderen Früchten vor. Ihre zentrale Rolle als Zwischenprodukt im Stoffwechsel wird in Vorlesungen der Biochemie besprochen.



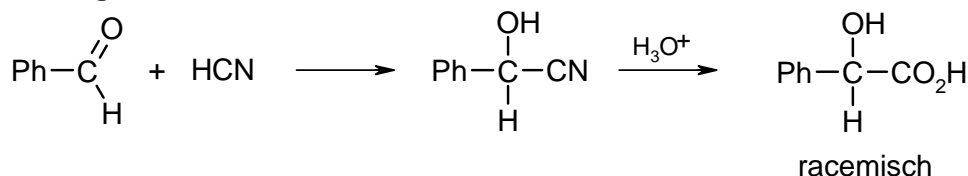
Lösung zu Übung B44-1:



Lösung zu Übung B44-2:



Lösung zu Übung B44-3:



Lösung zu Übung B44-4:

siehe Vollhardt, 3. Aufl., Nr. 5-19, S. 1348, 4. Aufl., S. 1443, Nr. 5-19