

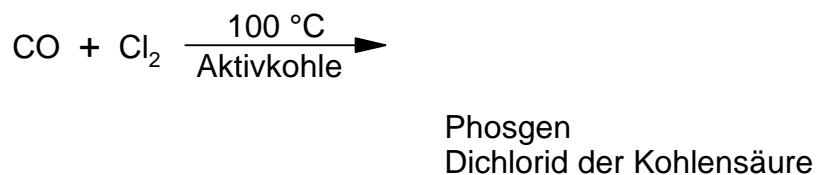
Vorlesung 44

Kohlensäure und ihre Derivate



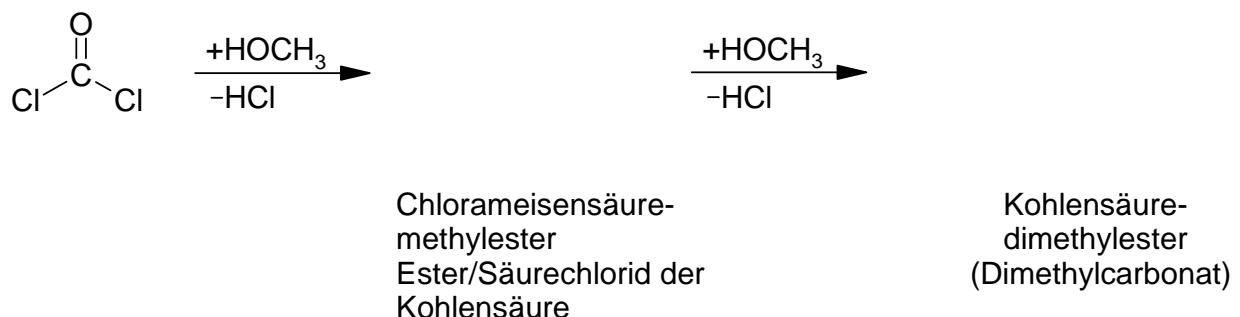
Phosgen (Der Name verweist auf die erste Herstellung: COCl_2 wurde aus CO und Cl_2 durch Licht erzeugt)

Technische Herstellung



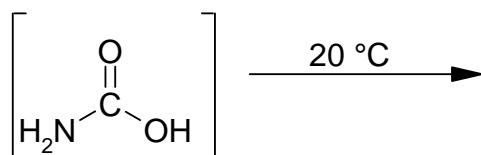
Wegen seiner hohen Reaktivität ist das gasförmige Phosgen (Sdp. 8 °C) außerordentlich giftig.

Ester der Kohlensäure

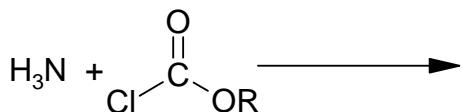


Übung B44-1. Formulieren Sie die Reaktion von Dimethylcarbonat mit überschüssigem Ethylmagnesiumbromid.

Amide der Kohlensäure



Carbamidsäure
instabil

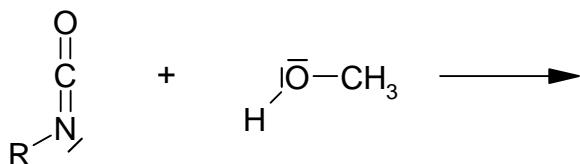


Urethan
= Carbamidsäureester
= Ester/Amid der Kohlensäure

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



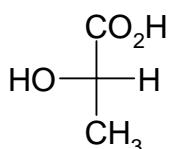
Isocyanat
(Heterocumulen)

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

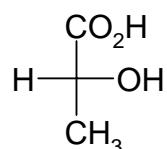
Übung B44-2. Formulieren Sie die Bildung eines Polyurethans aus Hexamethylen-diisocyanat und Butan-1,4-diol! Der Grund für das Schäumen ist die Anwesenheit geringer Mengen an Wasser im Diol. Formulieren sie die dabei eintretende Reaktion!

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

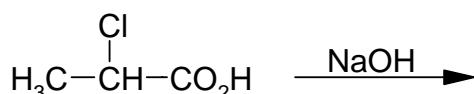


D(-)-Milchsäure
wird zusammen mit L(+)-Milchsäure durch Milchsäuregärung aus Stärke erzeugt (Lactobacillus), liegt in Sauermilch vor

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)

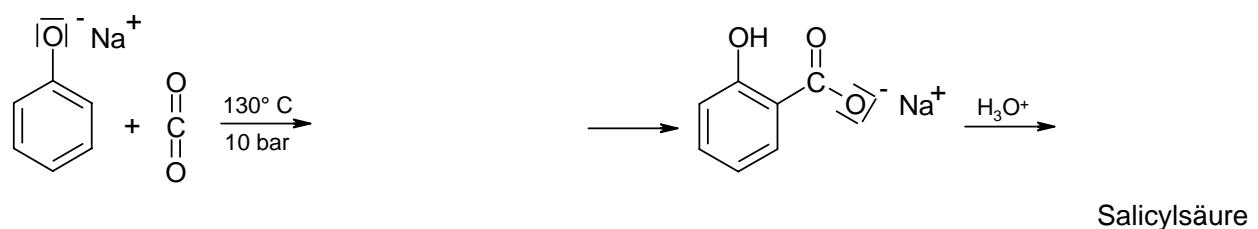
Das Racemat (D,L-Milchsäure) kann durch Chlorierung von Propionsäure und anschließende Behandlung mit NaOH hergestellt werden (S_N2 -Reaktion).



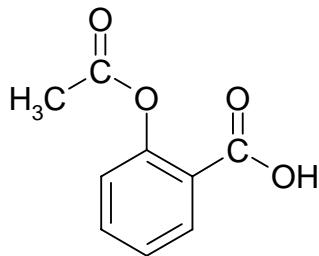
Übung B44-3. Zur Herstellung von 2-Hydroxy-2-phenylessigsäure (Mandelsäure, Racemat) werden als Ausgangsstoffe Benzaldehyd und Blausäure verwendet. Formulieren Sie die zweistufige Reaktionsfolge!

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

Herstellung nach Kolbe (elektrophile aromatische Substitution)



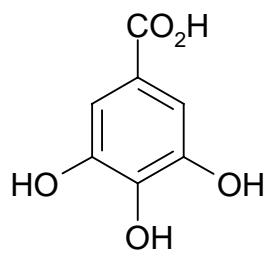
Versuch: Nachweis der Enolstruktur durch violettrote Farbreaktion mit FeCl_3



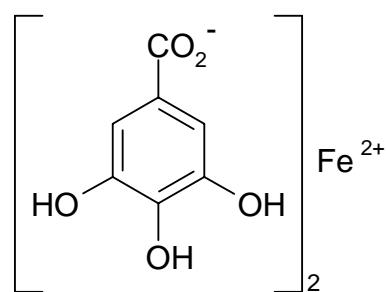
Aspirin (Acetylsalicylsäure): Das Jahrhundertpharmakon
(Vollhardt, 3. Aufl., S. 1099, 4. Aufl. S. 1176)
 Schmerzmittel (Analgetikum)
 fiebersenkendes Mittel (Antipyretikum)
 Senkung des Herzinfarkt-Risikos

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

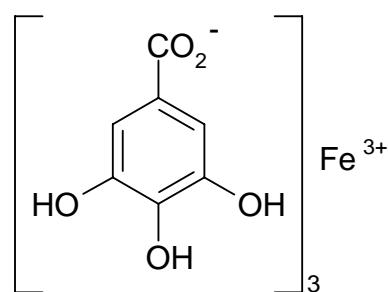
Gallussäure



Gallussäure
 (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure)



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.

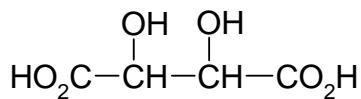
Versuche: FeCl_3 gibt mit Gallussäure einen blauschwarzen unlöslichen Komplex. FeSO_4 gibt einen farblosen löslichen Komplex, der durch Luftoxidation in das blauschwarze unlösliche $\text{Fe(III)}\text{-gallat}$ übergeht.

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

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

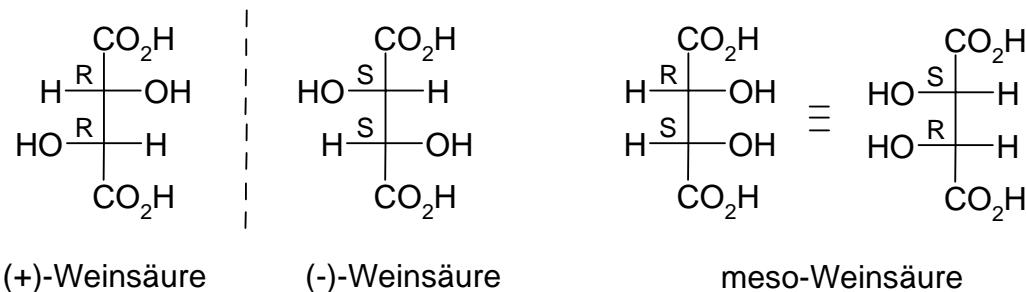
Versuch: Beim Versetzen einer Weinsäurelösung mit Kaliumhydroxid entsteht der schwerlösliche Weinstein. Weinsäure haben Sie früher bereits als Bestandteil der Fehling-Lösung kennengelernt. Durch Komplexierung der Cu^{++} -Ionen verhindert Weinsäure (eingesetzt als KNa-tartrat = Seignette-Salz) die Ausfällung 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 Titanatetraisopropoxid 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)



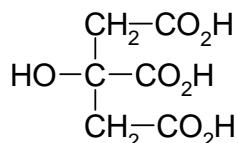
Schmp.	170 °C	140 °C
$[\alpha]_D$ in H_2O	+12°	inaktiv
Dichte	1,7598 g/cm ³	1,6666 g/cm ³
Löslichkeit in 100 g H_2O	139 g	125 g

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 .

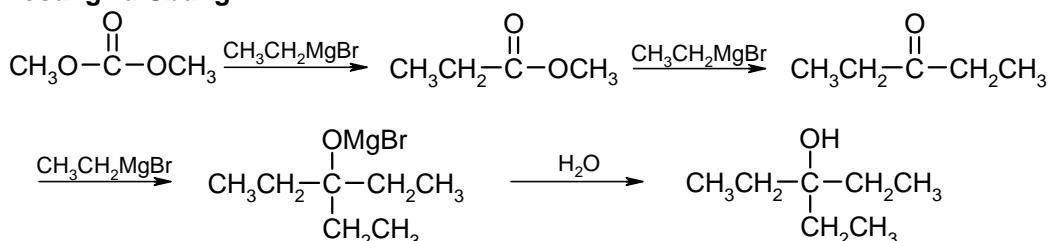
Übung B44-4. Zeichnen Sie jedes der folgenden Moleküle, wobei Sie den Ring planar darstellen. Welche sind chiral? Welche sind meso-Formen? Zeichnen Sie bei jeder meso-Form die Symmetrieebene ein.

- 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;

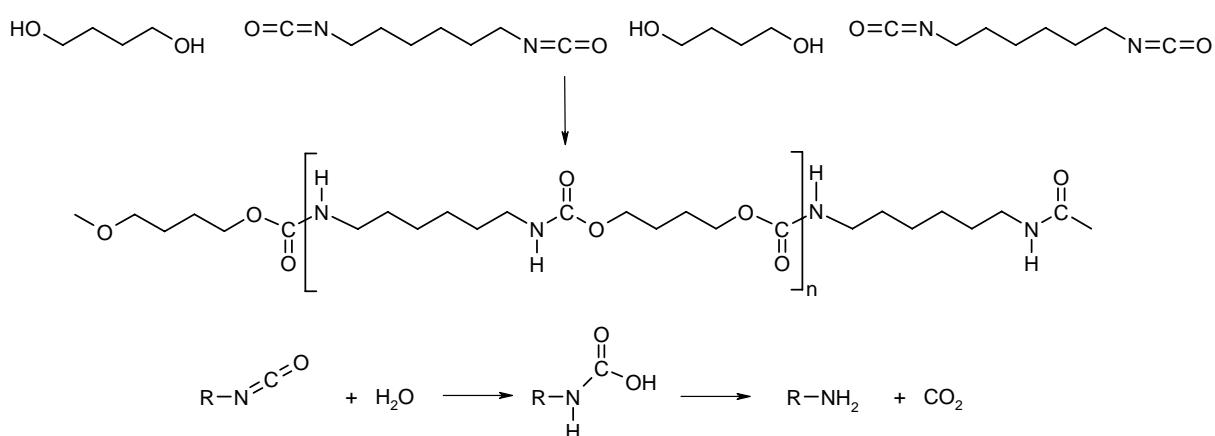
Citronensäure kommt in Zitronen, Orangen, Beeren und vielen anderen Früchten vor. Ihre zentrale Rolle als Zwischenprodukt im Stoffwechsel wird in Vorlesungen der Biochemie besprochen.



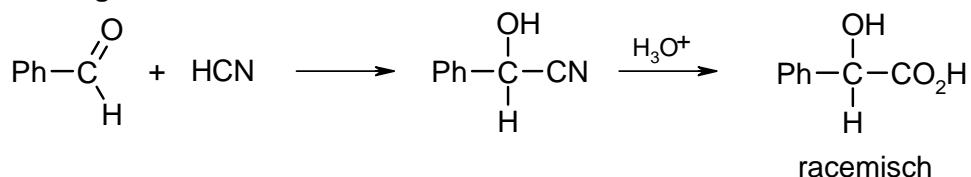
Lösung zu Übung B44-1:



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