

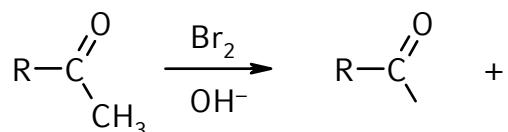
# 8 Carbonsäuren und Derivate

## 8.1 Allgemeine Darstellungsverfahren

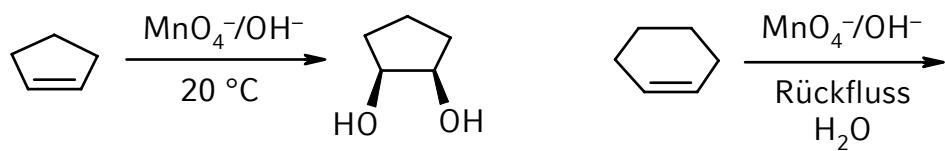
Oxidation primärer Alkohole und Aldehyde (s. Kap. 6)



Haloform-Reaktion (s. Kap. 9)

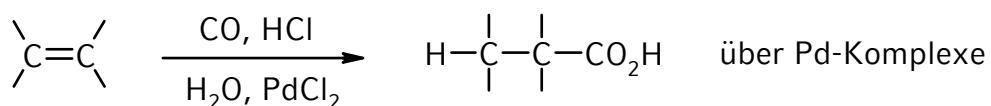


Oxidation von Alkenen (s. Kap. 2) und Alkylbenzolen (s. Kap. 5)

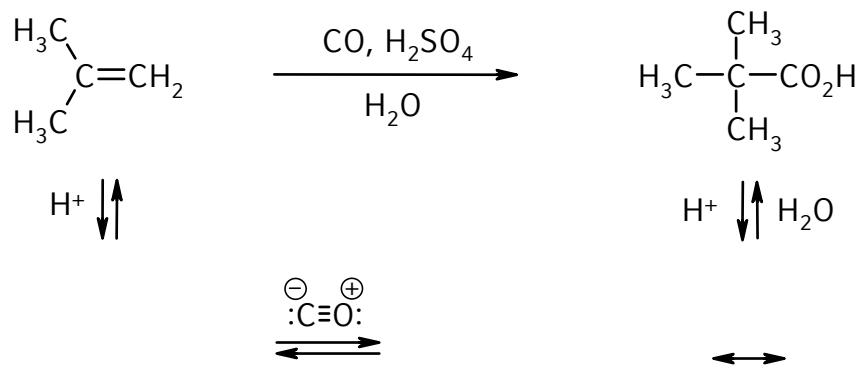


Hydrocarboxylierung von Alkenen

- nach Reppe



- Koch-Haaf-Synthese



## Hydrolyse von Nitrilen



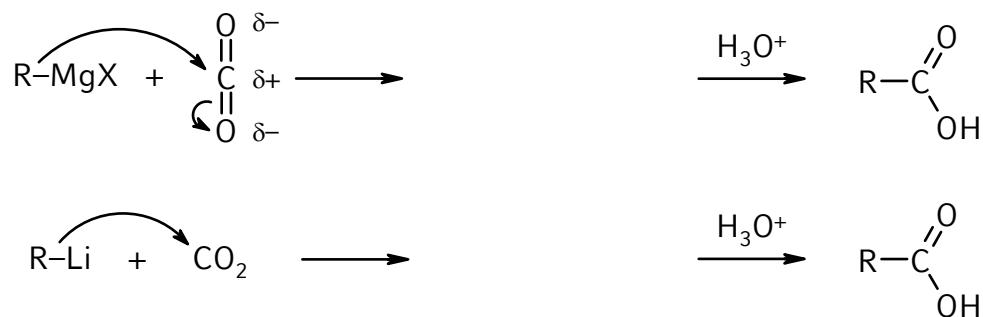
Die Hydrolyse erfordert langzeitiges Erhitzen mit starker Säure oder Base. Die Isolierung der intermediären Amide ist nicht erforderlich.

Nitrile sind aus Alkylhalogeniden leicht zugänglich.



verwandt: Strecker-Synthese von Aminosäuren (s. Kap. 7)

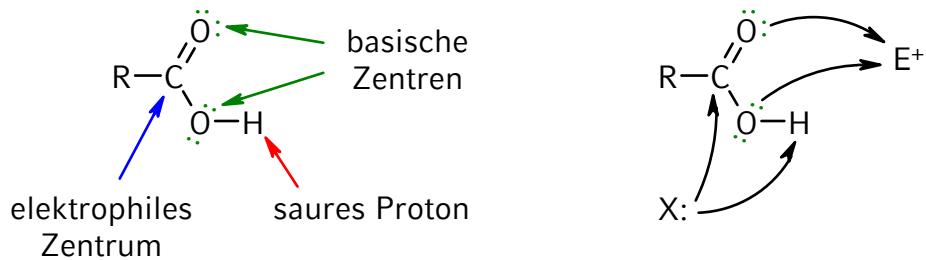
## Carboxylierung metallorganischer Verbindungen



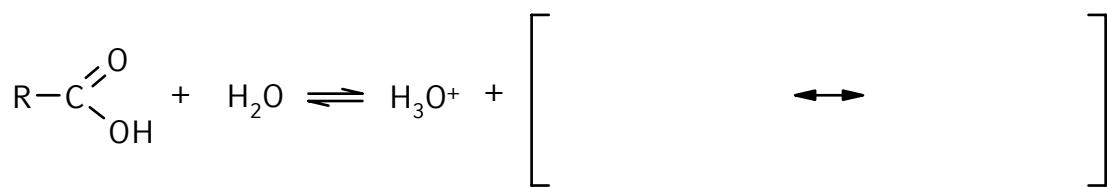
R-Hal kann somit auf zwei verschiedene Weisen in R-CO<sub>2</sub>H überführt werden. Meist ist der Weg über R-MgX einfacher.

Mechanistisch verwandt: Carboxylierung nach Kolbe (vgl. Kap. 5)

## 8.2 Reaktionsmöglichkeiten der Carbonsäuren



Die Acidität der Carbonsäuren ist durch die Resonanzstabilisierung der Carboxylat-Ionen bedingt. Elektronenziehende Substituenten erhöhen die Acidität.

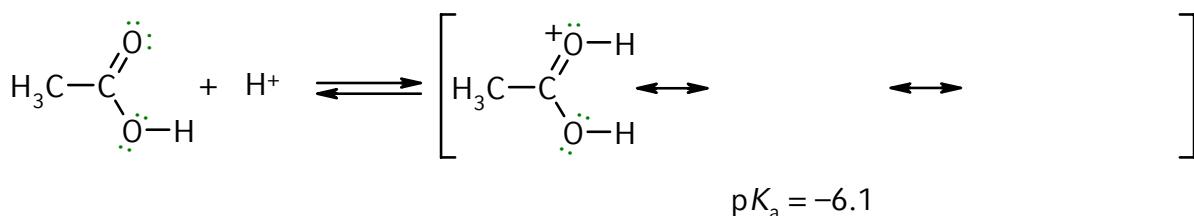


$$K_a = \text{_____} ; \quad pK_a = -\lg K_a$$

$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 3.75$	$\text{F}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 2.59$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 4.82$	$\text{CCl}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 1.25$
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 4.76$	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 2.86$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 2.89$	$\text{C}(\text{Cl}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 0.65$
$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 4.87$	$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 2.90$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 4.06$	$\text{C}(\text{F}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 0.23$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 4.82$	$\text{I}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 3.18$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 4.52$	$\text{CN}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	$\text{p}K_a = 2.46$
						$\text{Ph}-\text{CO}_2\text{H}$	$\text{p}K_a = 4.22$

Dicarbonsäuren sind acider als Monocarbonsäuren (induktive Effekte bzw. Stabilisierung der Anionen durch intramolekulare H-Brücken).

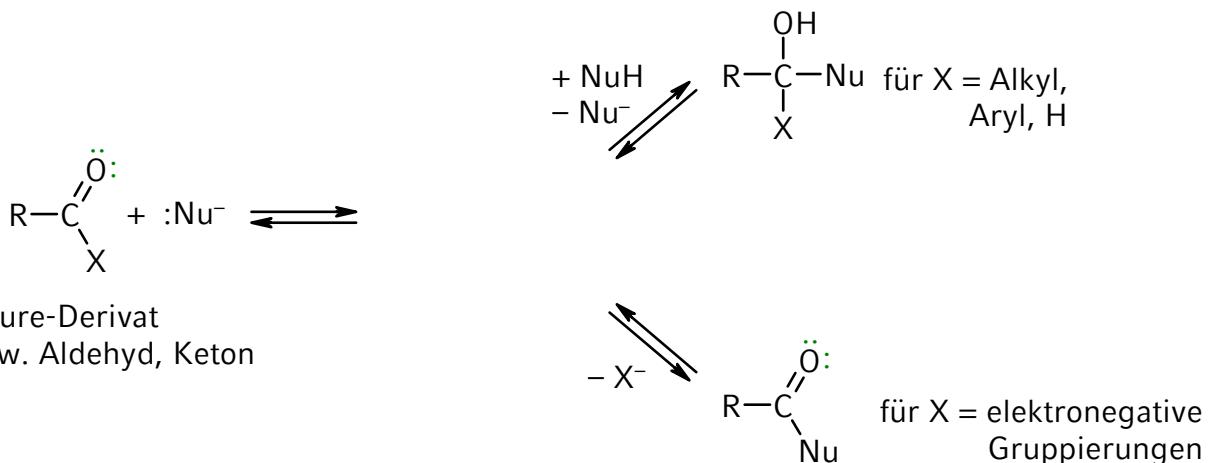
Carbonsäuren sind weniger basisch als Alkohole



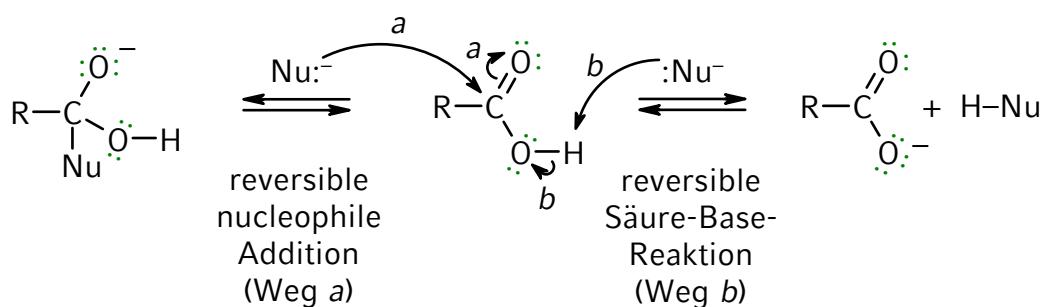
Die Protonierung unter Ausbildung von  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{:O:}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}^+-\text{O-H}$  ist weniger günstig.

### 8.3 Herstellung und Reaktionen von Carbonsäurederivaten mit Nucleophilen

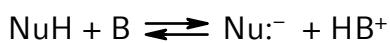
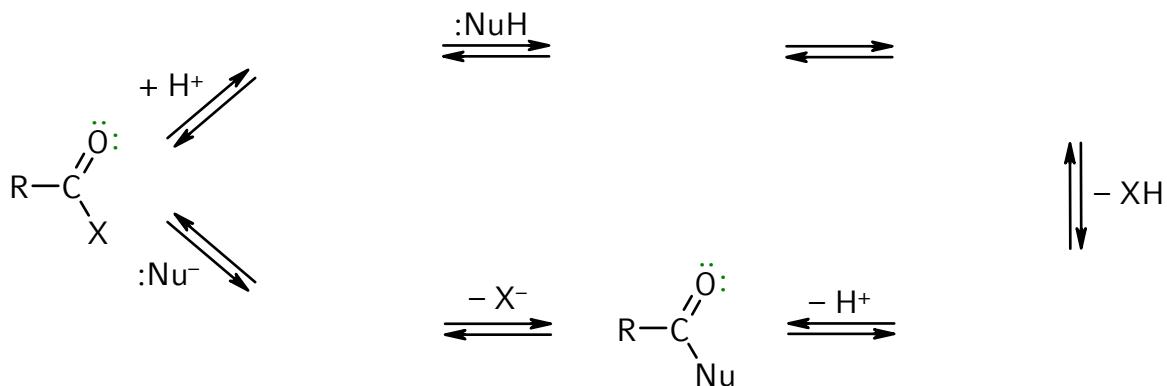
Allgemeines Reaktionsmuster



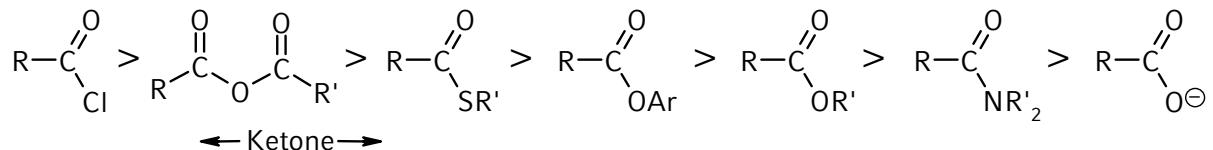
Bei Reaktionen mit der Carbonsäure ( $X = \text{OH}$ ) konkurriert die Deprotonierung der Carboxy-Gruppe mit dem Angriff des Nucleophils am Carboxy-Kohlenstoff.



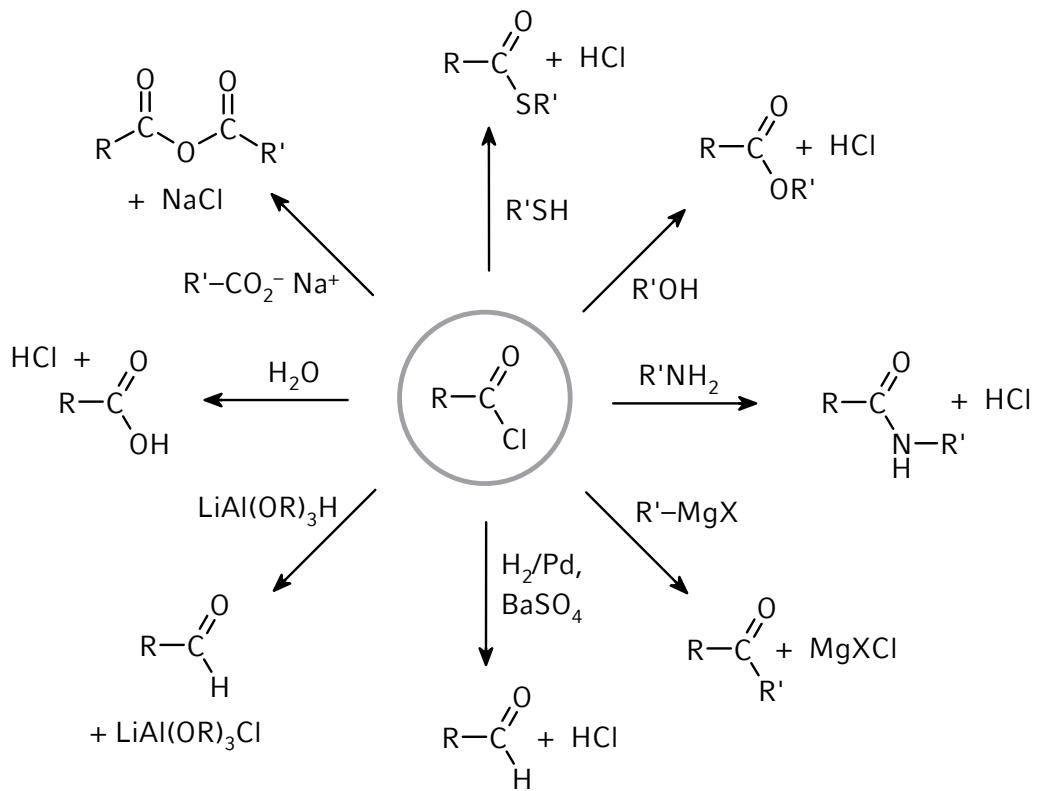
**Additions-Eliminierungs-Reaktionen** können durch Säuren oder Basen katalysiert werden.



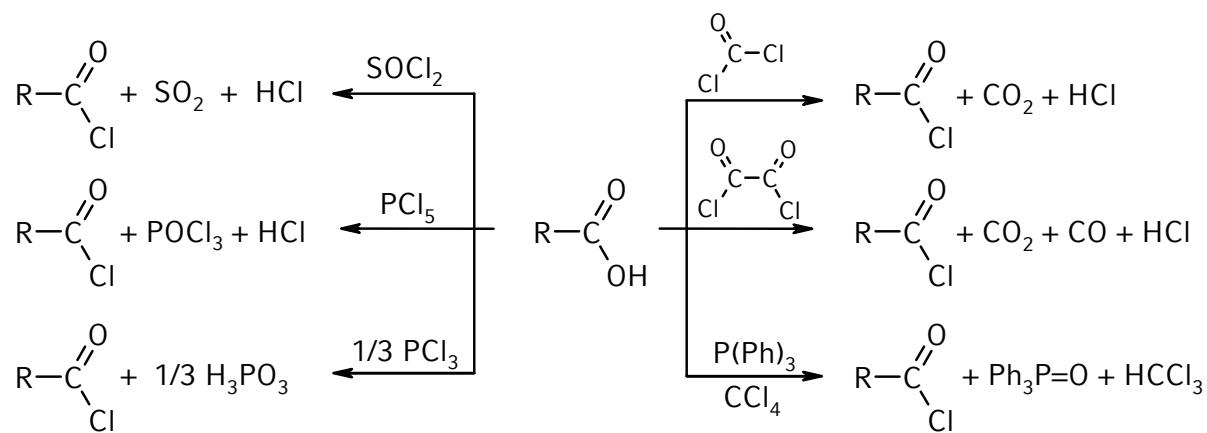
### Reaktivitätsreihung gegenüber Nucleophilen



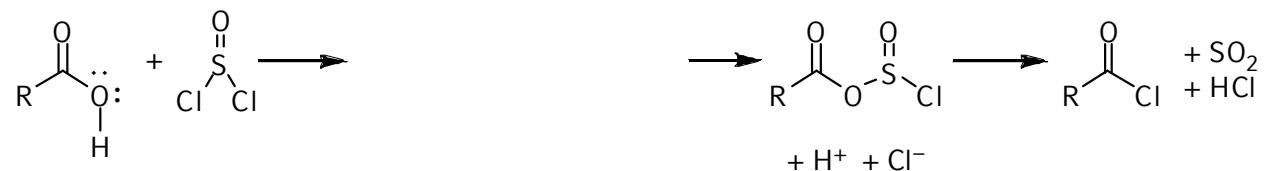
Wegen der hohen Reaktivität von Säurechloriden können aus diesen alle genannten Carbonsäure-Derivate sowie Aldehyde und Ketone hergestellt werden.



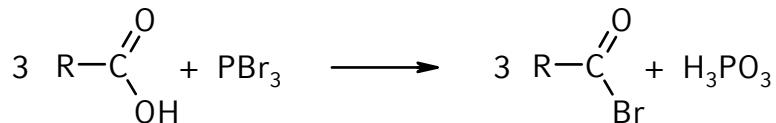
## Darstellung von Carbonsäure-halogeniden



Mechanismus:



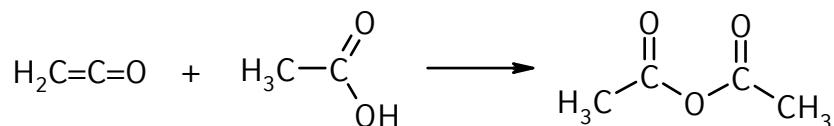
Darstellung von Carbonsäure-bromiden:



## Carbonsäureanhydride

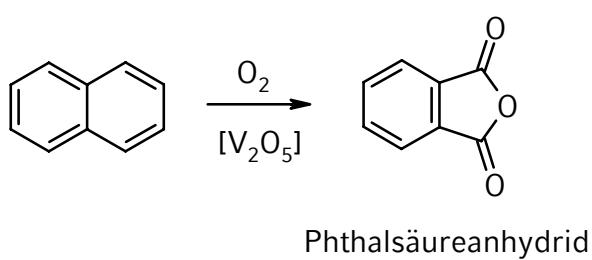
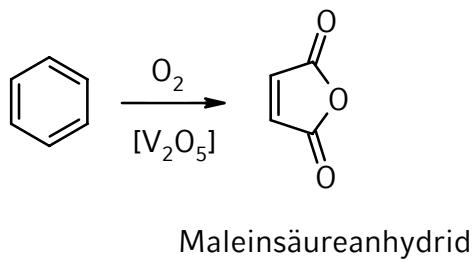
- Herstellung im Labor aus  $\text{RCOCl}$ : s. oben
- Cyclische Carbonsäureanhydride werden auch aus Dicarbonsäure + Anhydrid oder durch Erhitzen der Dicarbonsäure hergestellt.
- Technisch:

### Wacker-Verfahren



**Hoechst-Knapsack-Verfahren:** Oxidation von Acetaldehyd ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) mit  $\text{O}_2$  (Luft)

## Oxidation von Benzol bzw. Naphthalin



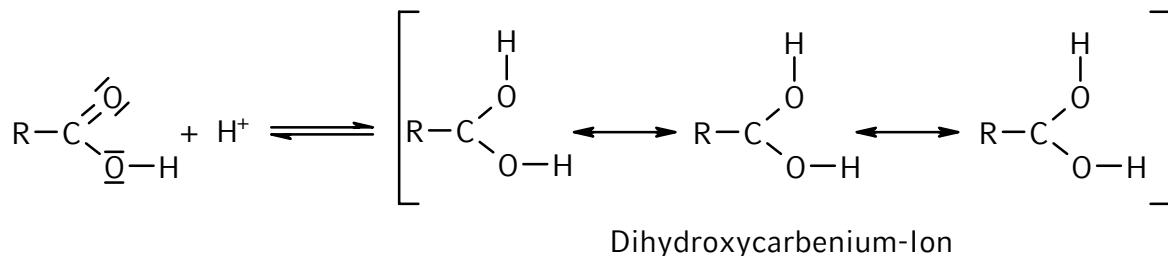
- Etwas weniger reaktive Acylierungsmittel als Carbonsäurechloride
- Umsetzungen mit Alkoholen, Aminen und Wasser möglich.

## Carbonsäureester

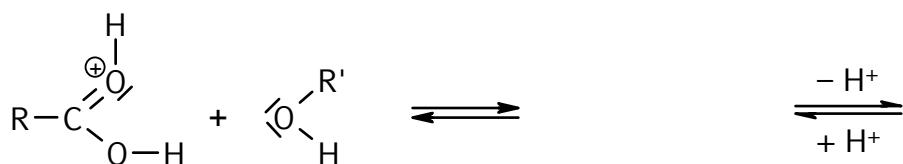
- Veresterung von Carbonsäuren unter  $H^+$ -Katalyse. Basen-Katalyse nicht möglich, weil dabei  $RCO_2^-$  gebildet wird.

Mechanismus (bei primären und sekundären Alkoholen):

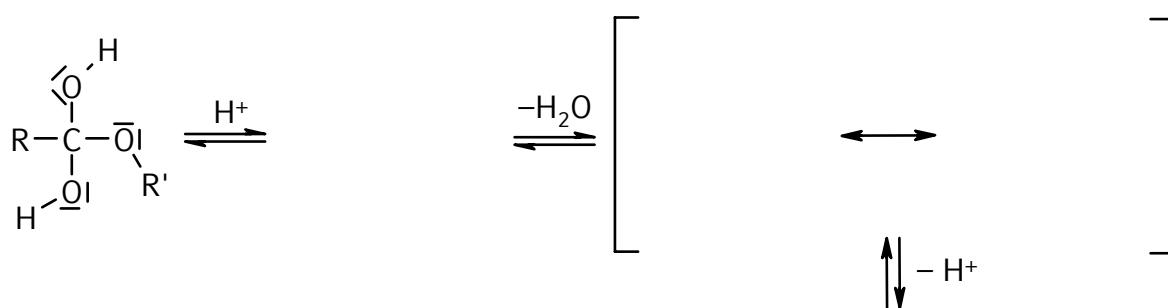
Schritt 1: Protonierung der Carboxylgruppe



Schritt 2:



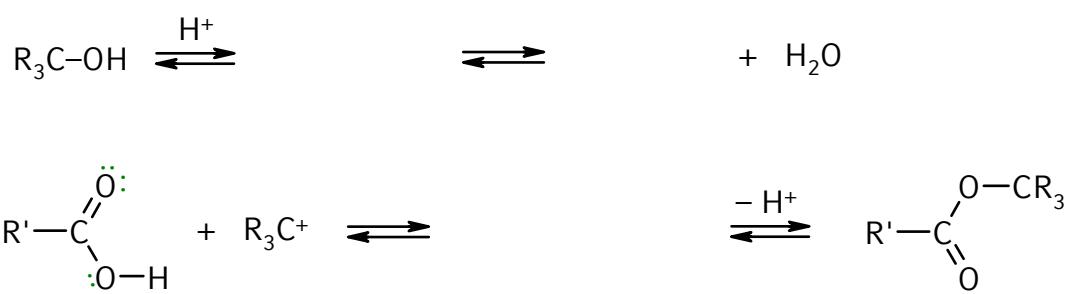
Schritt 3:



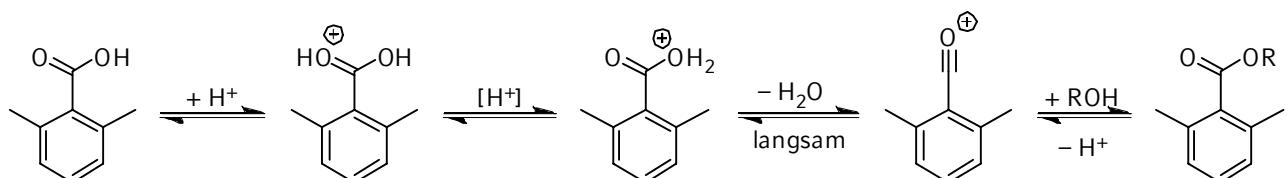
Alles Gleichgewichtsreaktionen:

$$K = \frac{[\text{Ester}][\text{Wasser}]}{[\text{Carbonsäure}][\text{Alkohol}]}$$

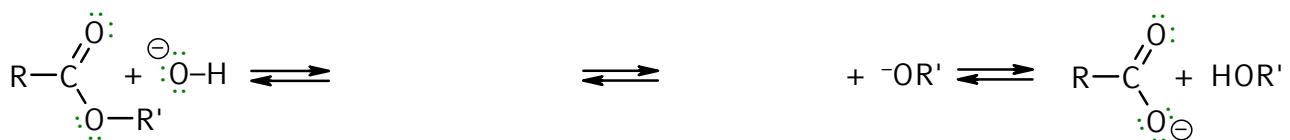
- Umkehr: **Säure-katalysierte Esterhydrolyse**
- Mechanismus im Einklang mit dem Befund, dass  $^{18}\text{O}$ -markiertes Methanol  $^{18}\text{O}$ -markierten Ester ergibt.
- Bei tertiären Alkoholen verläuft die Reaktion über tert.-Alkyl-Kationen.**



- Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität verläuft die  $\text{H}^+$ -katalysierte Hydrolyse von tert.-Alkylestern ebenfalls über eine O-Alkyl-Spaltung (*t*Boc-Schutzgruppe).
- Die Veresterung sterisch anspruchsvoller Carbonsäuren verläuft über **Acylium-Ionen**, die in einem langsamen Schritt gebildet werden und anschließend rasch mit Alkoholen weiter reagieren.



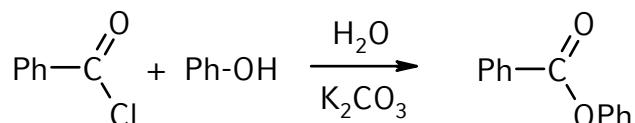
- Basische Ester-Hydrolyse (Verseifung)**



Da equimolare Mengen an  $\text{OH}^-$  verbraucht werden, handelt es sich hier um eine „basische“, nicht „basen-katalysierte“ Ester-Hydrolyse.

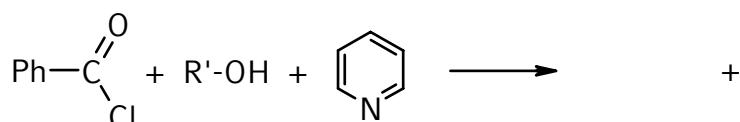
- Herstellung von Estern aus Alkoholen und Carbonsäurechloriden bzw. -anhydriden: s. oben

Arbeitsweise nach Schotten-Baumann



Der Alkohol bzw. Phenol wird durch das in  $H_2O$  unlösliche  $PhCOCl$  aus der wässrigen Lösung extrahiert, sodass es zur Veresterung, nicht zur Hydrolyse kommt. Die Hydrolyse findet nur an der Phasengrenze statt.

**Arbeitsweise nach Einhorn:** wasserfrei



Pyridin fungiert oft nicht nur als Base (um HCl zu binden), sondern auch als nucleophiler Katalysator. Als nucleophiler Katalysator besonders aktiv ist 4-Dimethylamino-pyridin (**DMAP**, Steglich-Base), sodass sich in gleicher Weise auch Carbonsäure-anhydride für die Estersynthese nutzen lassen (Zusatz einer kostenqünstigen Hilfsbase).

