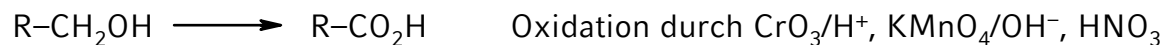


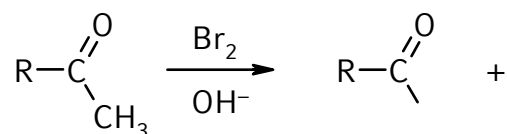
8 Carbonsäuren und Derivate

8.1 Allgemeine Darstellungsverfahren

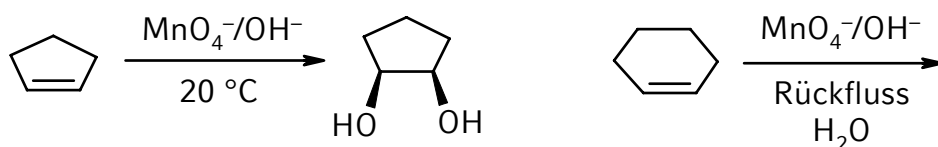
Oxidation primärer Alkohole und Aldehyde (s. Kap. 6)



Haloform-Reaktion (s. Kap. 9)

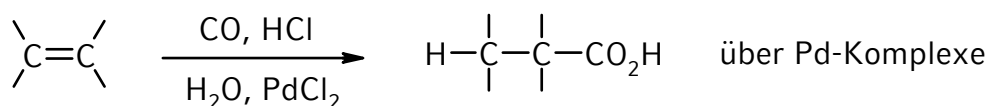


Oxidation von Alkenen (s. Kap. 2) **und Alkylbenzolen** (s. Kap. 5)

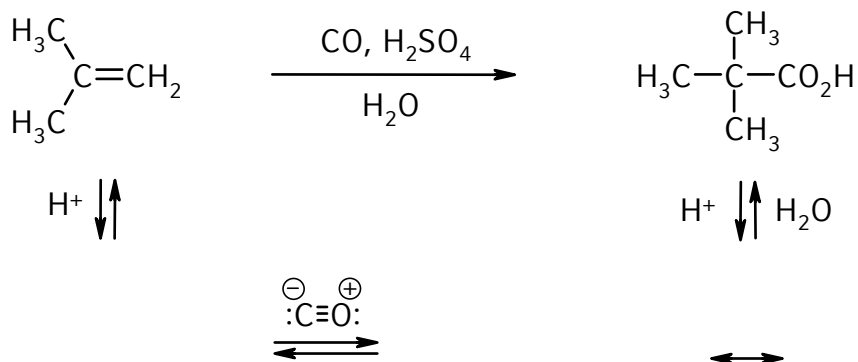


Hydrocarboxylierung von Alkenen

- nach Reppe



- Koch-Haaf-Synthese



Hydrolyse von Nitrilen



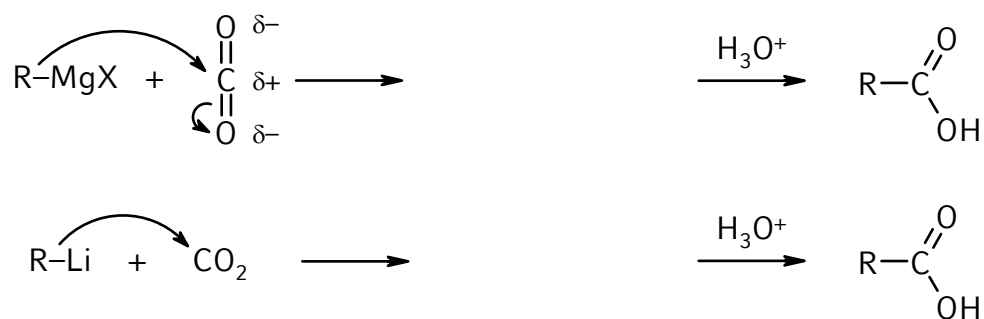
Die Hydrolyse erfordert langzeitiges Erhitzen mit starker Säure oder Base. Die Isolierung der intermediären Amide ist nicht erforderlich.

Nitrile sind aus Alkylhalogeniden leicht zugänglich.



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

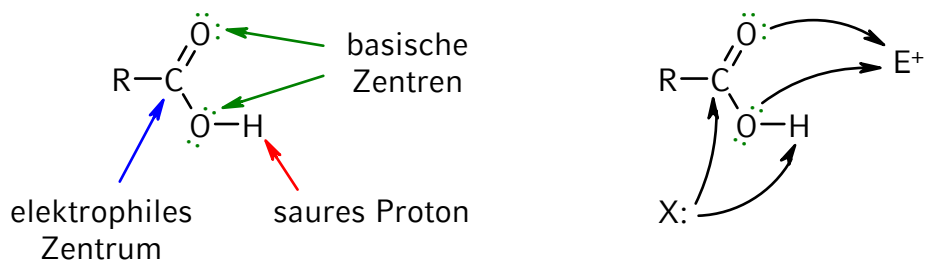
Carboxylierung metallorganischer Verbindungen



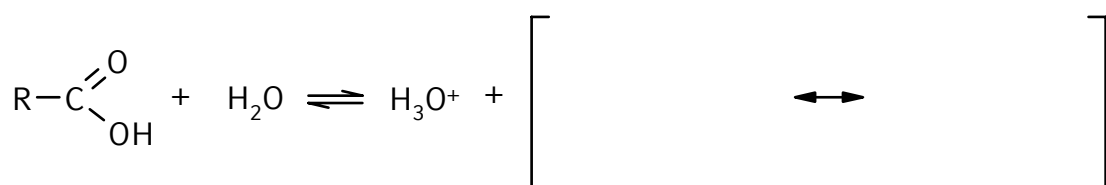
R-Hal kann somit auf zwei verschiedene Weisen in R-CO₂H überführt werden. Meist ist der Weg über R-MgX einfacher.

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.

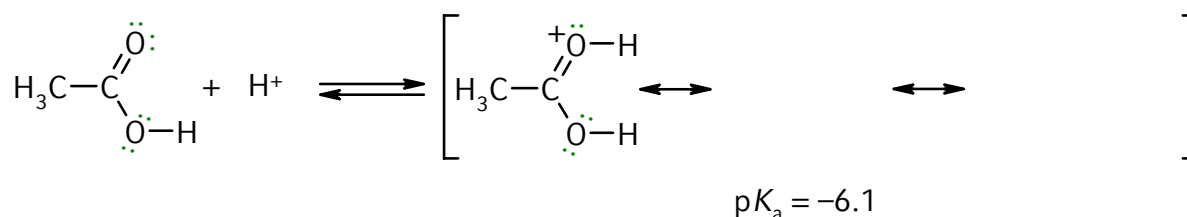


$$K_a = \frac{[\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}][\text{H}_2\text{O}]} ; \quad \text{p}K_a = -\lg K_a$$

	$\text{p}K_a$		$\text{p}K_a$		$\text{p}K_a$		$\text{p}K_a$
<chem>H-C(=O)OH</chem>	3.75	<chem>F-CH2-C(=O)OH</chem>	2.59	<chem>CCC(=O)OH</chem>	4.82	<chem>ClC(Cl)C(=O)OH</chem>	1.25
<chem>CC(=O)OH</chem>	4.76	<chem>Cl-CH2-C(=O)OH</chem>	2.86	<chem>CC(Cl)C(=O)OH</chem>	2.89	<chem>ClC(Cl)C(=O)OH</chem>	0.65
<chem>CCC(=O)OH</chem>	4.87	<chem>Br-CH2-C(=O)OH</chem>	2.90	<chem>CC(Cl)C(=O)OH</chem>	4.06	<chem>F3C-C(=O)OH</chem>	0.23
<chem>CCC(=O)OH</chem>	4.82	<chem>I-CH2-C(=O)OH</chem>	3.18	<chem>ClCCCC(=O)OH</chem>	4.52	<chem>NC-CH2-C(=O)OH</chem>	2.46
						<chem>Ph-CO2H</chem>	4.22

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

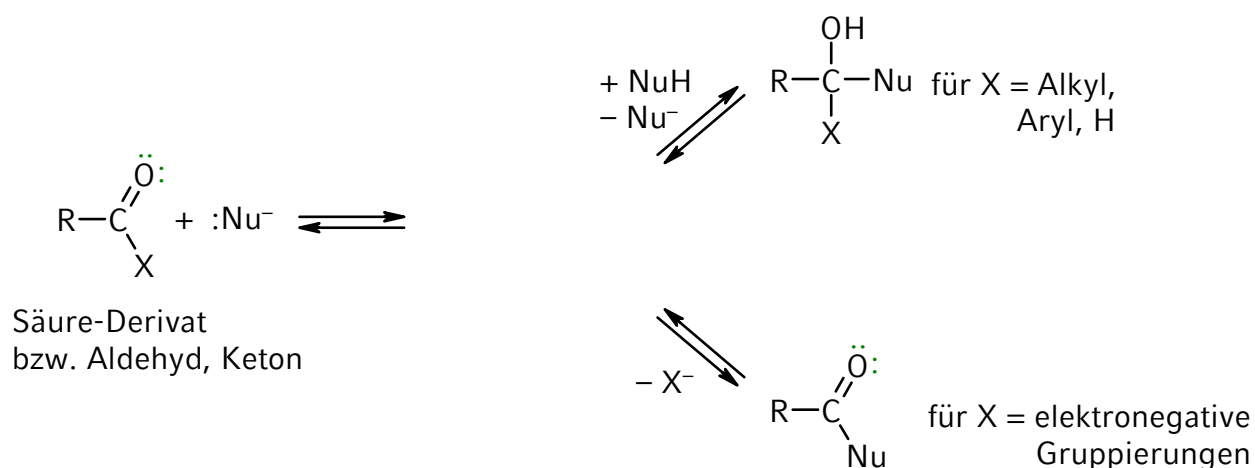
Carbonsäuren sind weniger basisch als Alkohole



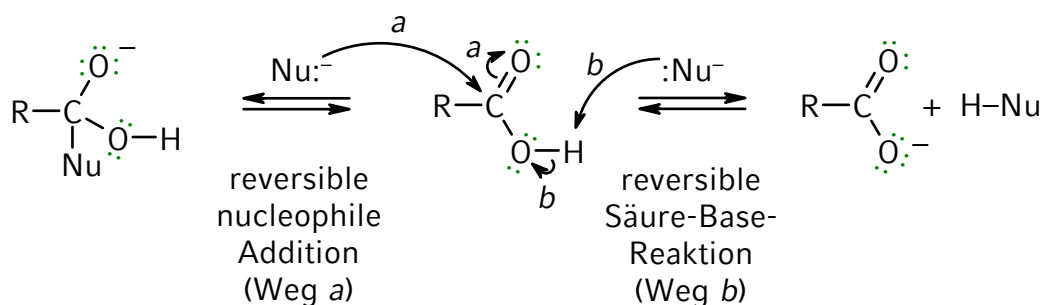
Die Protonierung unter Ausbildung von $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}_2^+$ ist weniger günstig.

8.3 Herstellung und Reaktionen von Carbonsäurederivaten mit Nucleophilen

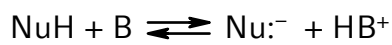
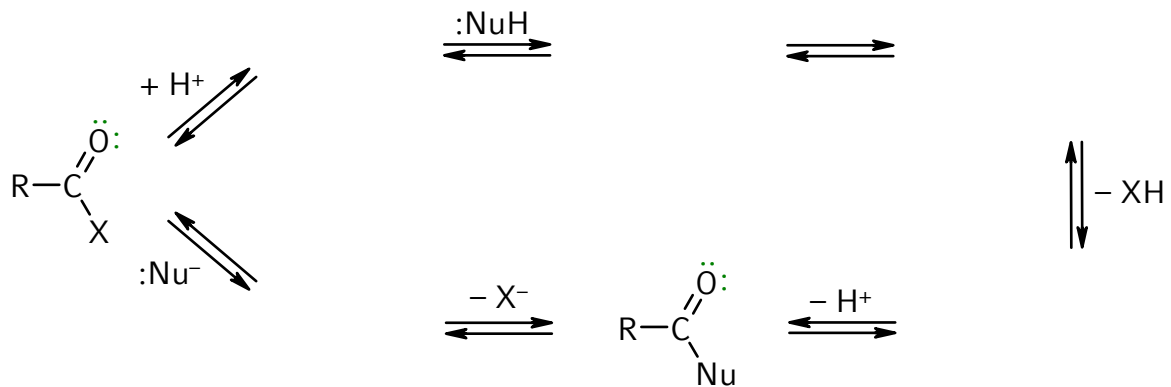
Allgemeines Reaktionsmuster



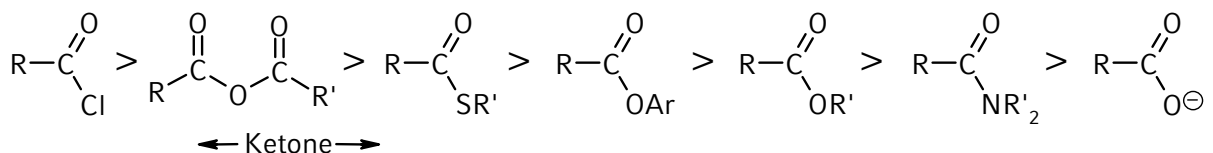
Bei Reaktionen mit der Carbonsäure (X = OH) konkurriert die Deprotonierung der Carboxy-Gruppe mit dem Angriff des Nucleophils am Carboxy-Kohlenstoff.



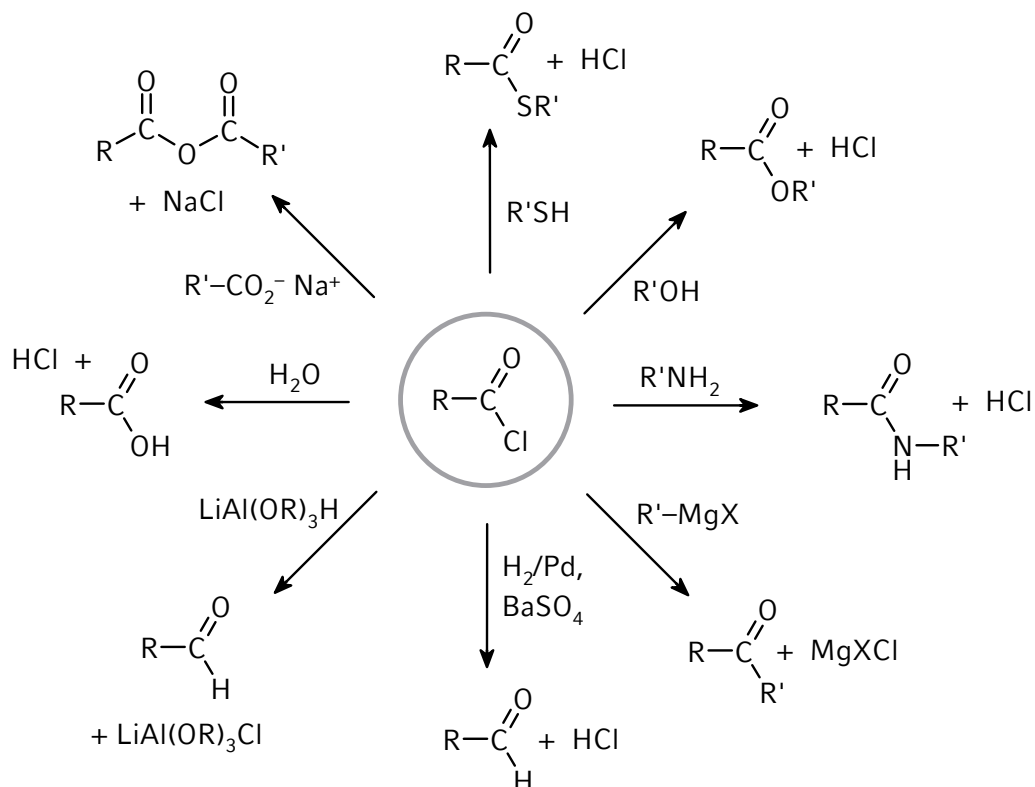
Additions-Eliminierungs-Reaktionen können durch Säuren oder Basen katalysiert werden.



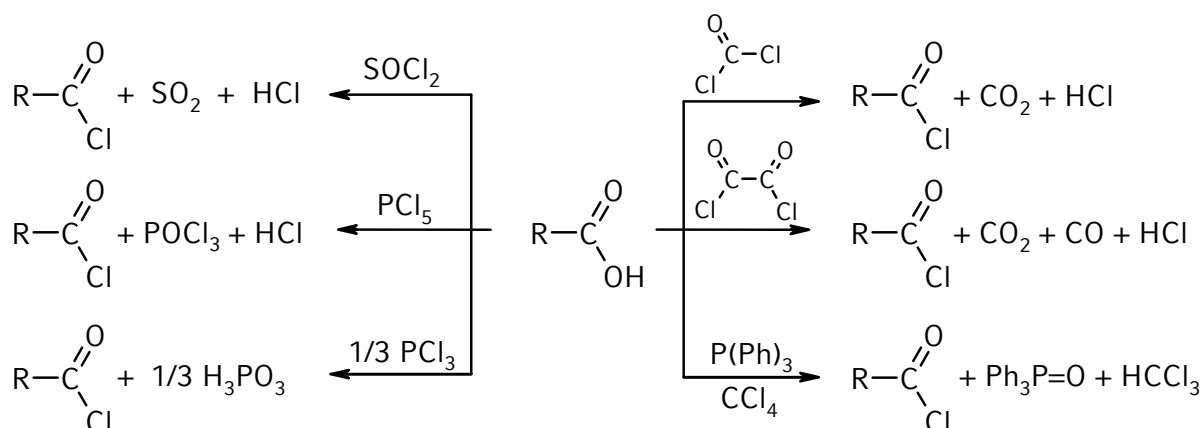
Reaktivitätsreihung gegenüber Nucleophilen



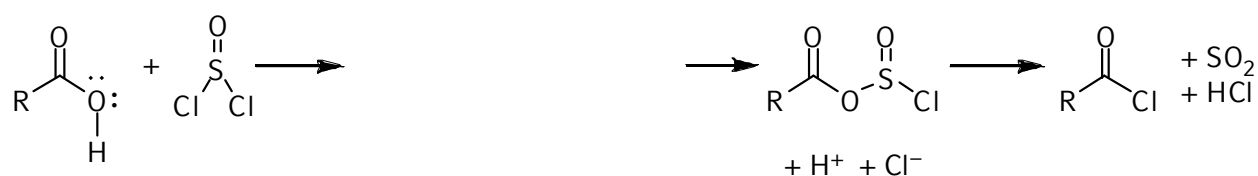
Wegen der hohen Reaktivität von Säurechloriden können aus diesen alle genannten Carbonsäure-Derivate sowie Aldehyde und Ketone hergestellt werden.



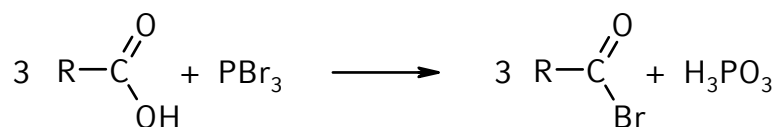
Darstellung von Carbonsäure-halogeniden



Mechanismus:



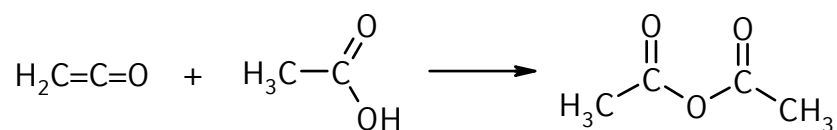
Darstellung von Carbonsäure-bromiden:



Carbonsäureanhydride

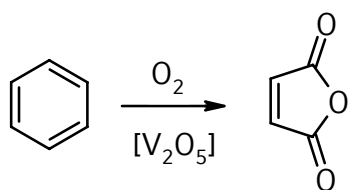
- Herstellung im Labor aus RCOCl : s. oben
- Cyclische Carbonsäureanhydride werden auch aus Dicarbonsäure + Anhydrid oder durch Erhitzen der Dicarbonsäure hergestellt.
- Technisch:

Wacker-Verfahren

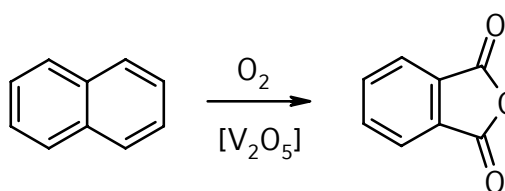


Hoechst-Knapsack-Verfahren: Oxidation von Acetaldehyd (CH_3CHO) mit O_2 (Luft)

Oxidation von Benzol bzw. Naphthalin



Maleinsäureanhydrid



Phthalsäureanhydrid

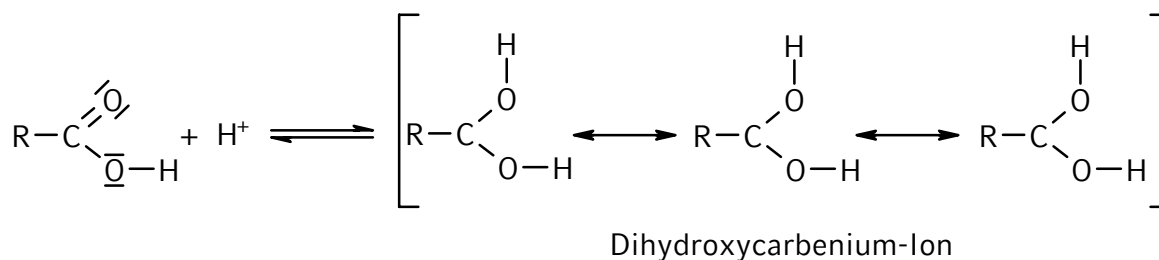
- Etwas weniger reaktive Acylierungsmittel als Carbonsäurechloride
- Umsetzungen mit Alkoholen, Aminen und Wasser möglich.

Carbonsäureester

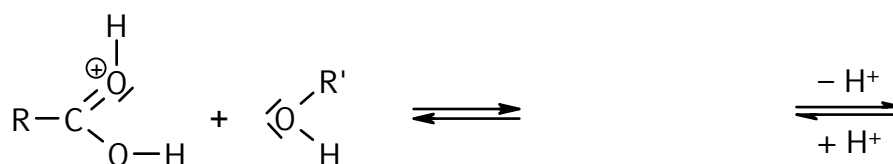
- Veresterung von Carbonsäuren unter H^+ -Katalyse. Basen-Katalyse nicht möglich, weil dabei RCO_2^- gebildet wird.

Mechanismus (bei primären und sekundären Alkoholen):

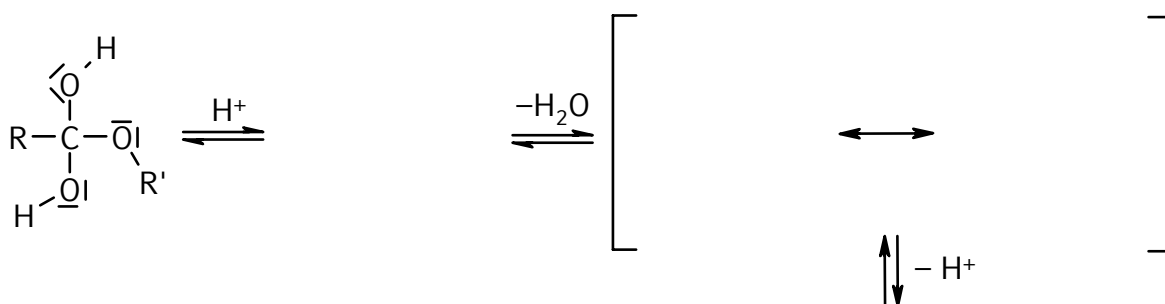
Schritt 1: Protonierung der Carboxylgruppe



Schritt 2:



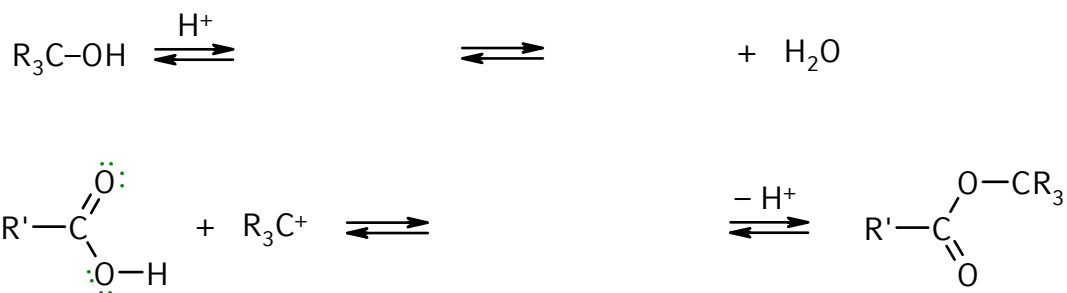
Schritt 3:



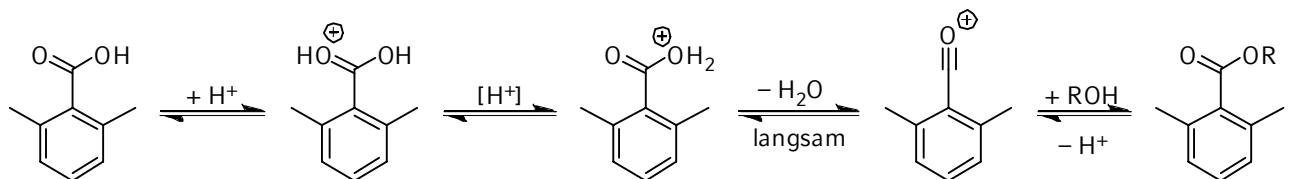
Alles Gleichgewichtsreaktionen:

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

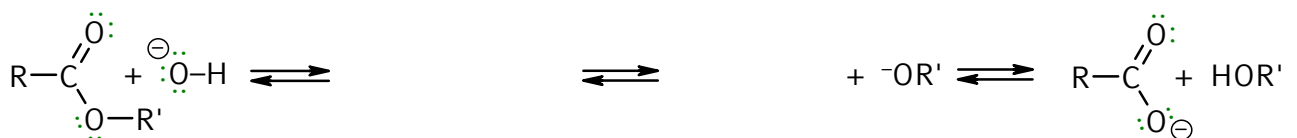
- Umkehr: **Säure-katalysierte Esterhydrolyse**
- Mechanismus im Einklang mit dem Befund, dass ^{18}O -markiertes Methanol ^{18}O -markierten Ester ergibt.
- **Bei tertiären Alkoholen** verläuft die Reaktion **über tert.-Alkyl-Kationen**.



- Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität verläuft die 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.



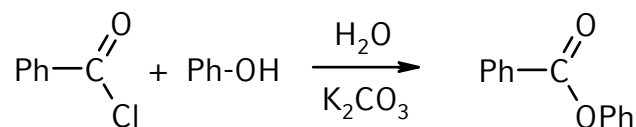
- **Basische Ester-Hydrolyse (Verseifung)**



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

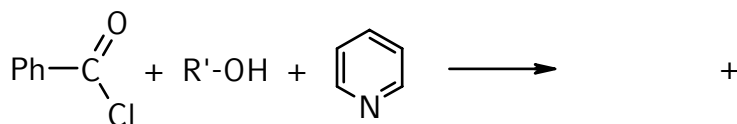
- Herstellung von Estern aus Alkoholen und Carbonsäurechloriden bzw. -anhydriden: s. oben

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 kostengünstigen Hilfsbase).

