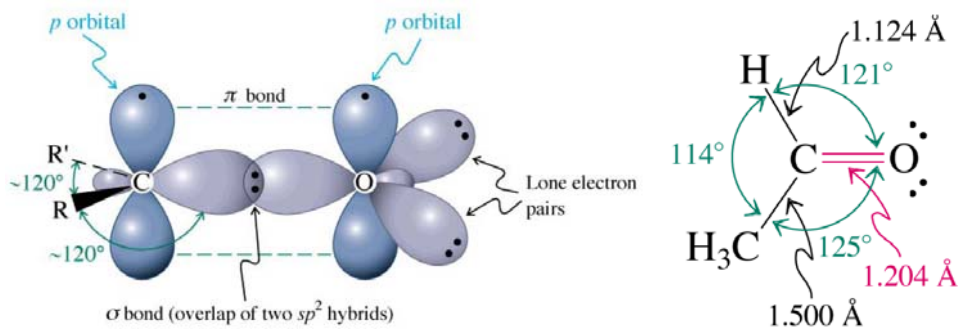


10 Carbonylreaktionen

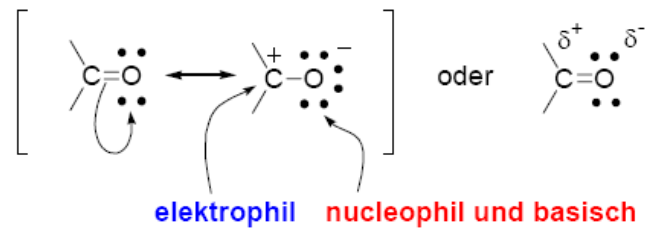
10.1 Besondere chemische Eigenschaften von Carbonylen, Polarität

Struktur der Carbonylgruppe

Modell: Sauerstoffanalogon eines Alkens. Wegen der Elektronegativität des Sauerstoffs unterscheiden sich jedoch die Reaktivitäten beträchtlich. Die Carbonylgruppe enthält eine **kurze, starke und sehr polare Bindung**. Sowohl C als auch O der Carbonylgruppe sind sp^2 -hybridisiert. Bindungswinkel sind ca. 120 Grad. Am C und O ist jeweils ein p-Atomorbital, die zur π -Bindung überlappen. Am C und O ist jeweils ein p-Atomorbital, die zur π -Bindung überlappen.



Beschreibung der Carbonylgruppe



Physikalische Eigenschaften

Die Polarisierung der Carbonylgruppe **erhöht die Siedepunkte** von Aldehyden und Ketonen im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen von vergleichbarem Molekulargewicht (vgl. Tabelle). Außerdem sind die kleinen Carbonylverbindungen (Acetaldehyd und Aceton) komplett mit Wasser mischbar.

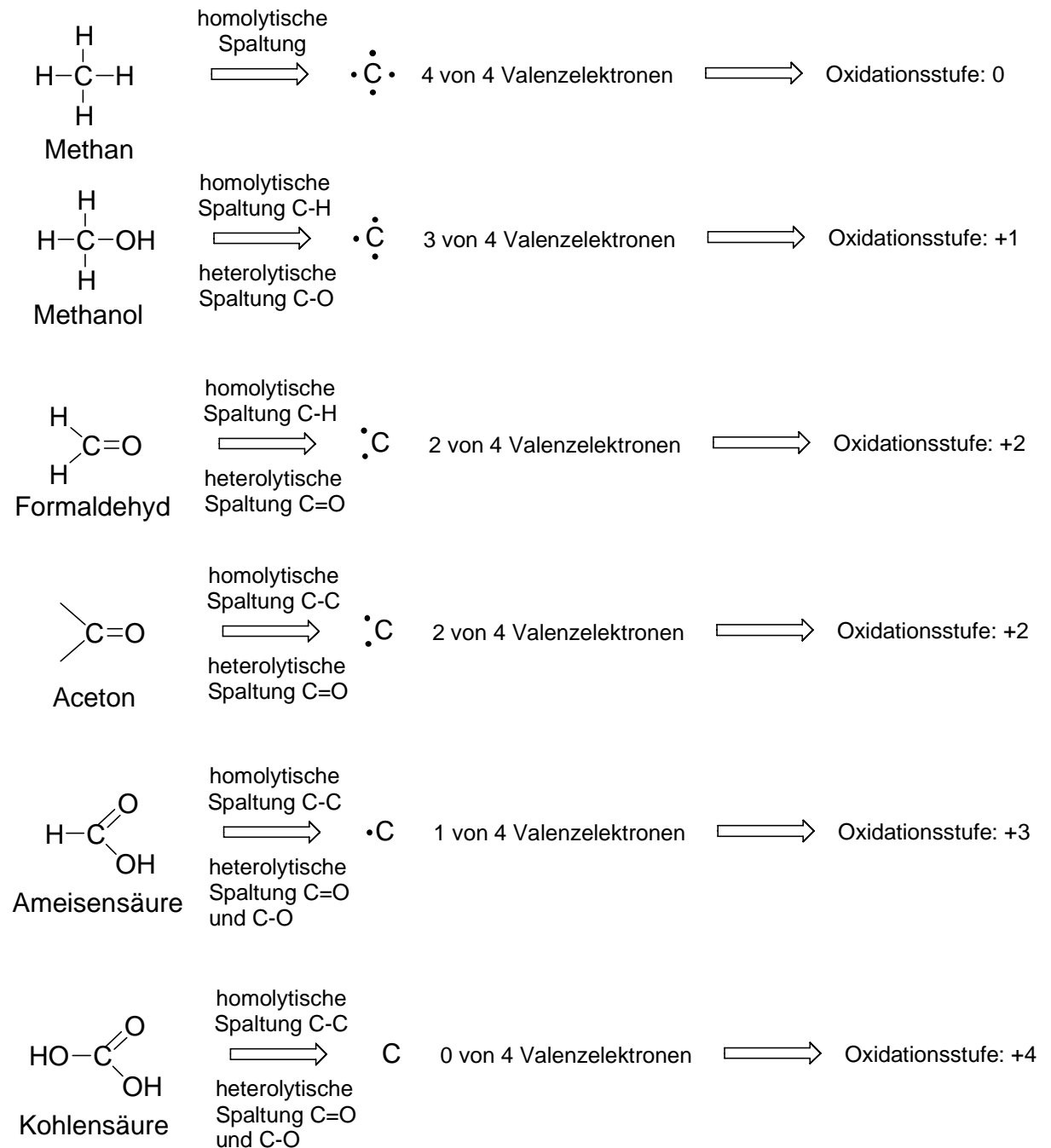
Tabelle.: Siedepunkte von Aldehyden und Ketonen

| Formel | Name | Siedepunkt [°C] |
|---|----------------------------|-----------------|
| HCHO | Formaldehyd | -21 |
| CH ₃ CHO | Acetaldehyd | 21 |
| CH ₃ CH ₂ CHO | Propanal | 49 |
| CH ₃ COCH ₃ | Aceton | 56 |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO | Butanal | 76 |
| CH ₃ CH ₂ COCH ₃ | Butanon (Ethylmethylketon) | 80 |

Formale Oxidationsstufen

Zur Bestimmung der formalen Oxidationsstufen von Carbonylverbindungen betrachtet man die Anzahl der noch dem C zugeordneten Valenzelektronen nach formaler Abspaltung aller am C gebundenen Gruppen. Dabei werden C-C- und C-H-Bindungen homolytisch und C-X-Bindungen (X=Heteroatom) heterolytisch gespalten. Die formale heterolytische Spaltung erfolgt so, dass das bindende Elektronenpaar dem elektronegativeren Atom zugeschlagen wird.

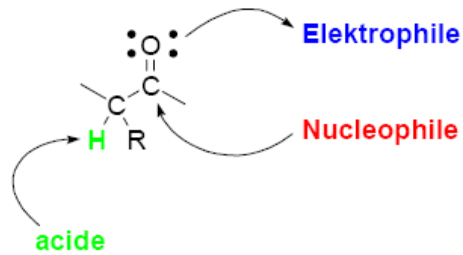
Beispiele



Reaktivität der Carbonylgruppe: Additionsreaktionen

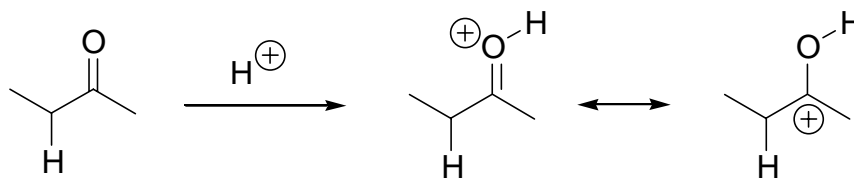
Wegen der Polarisierung kann die C=O-Doppelbindung mit Nucleophilen am C und mit Elektrophilen am O angegriffen werden. 3 wichtige Regionen der Reaktivität in Aldehyden und Ketonen. Man kann bei Aldehyden und Ketonen Zentren der Reaktivität ausmachen: den **Lewis-basischen Sauerstoff**, das **elektrophile Carbonyl-C-Atom** und das zum **Carbonyl-C α -ständige C-Atom**.

Regionen der Reaktivität in Aldehyden und Ketonen

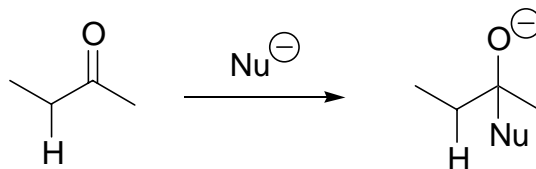


Reaktionen sind an allen 3 Positionen möglich!

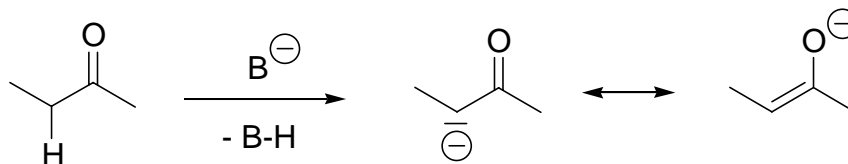
- Addition von Lewissäuren an den Carbonylsauerstoff



- Addition von Lewisbasen (Nucleophilen) an den Carbonylkohlenstoff



- Abstraktion eines Protons mit einer Base

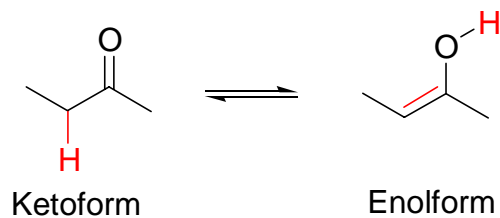


Mesomerie

Bei einer **Mesomerie** werden nur Elektronenpaare verschoben, während alle Atome „auf ihren Plätzen“ bleiben. Mesomerie wird durch einen Mesomeriepfeil (\leftrightarrow) gekennzeichnet. Je mehr **mesomere Grenzformeln** eines Moleküls gezeichnet werden können, desto stabiler ist das Molekül!

Tautomerie und Keto-Enol-Gleichgewicht

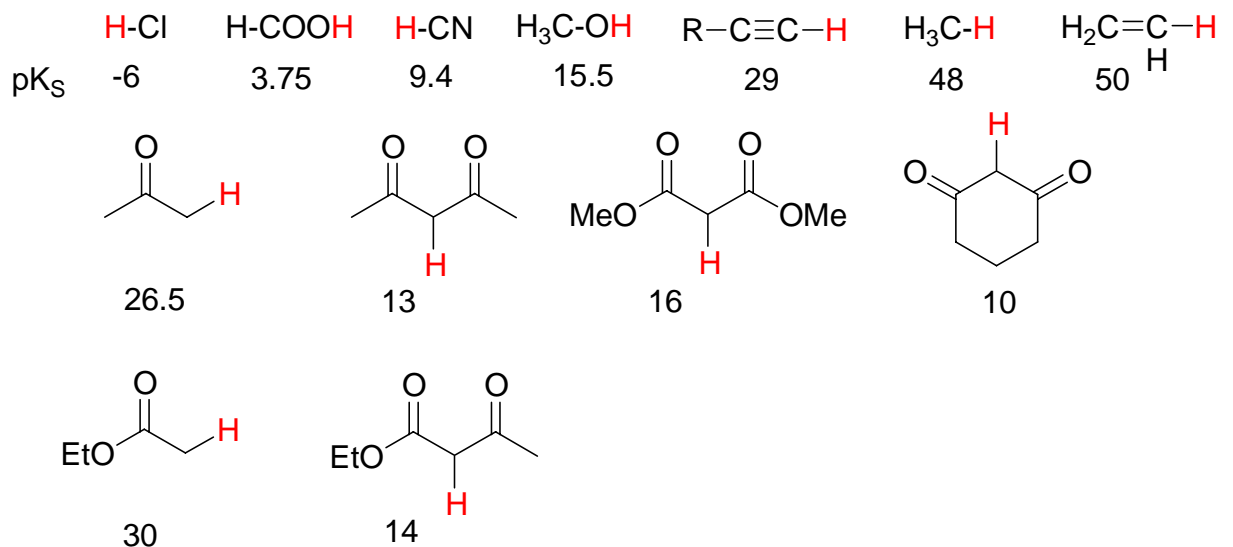
Tautomerie ist die leichte Bildung von Konstitutionsisomeren durch Verschieben eines Elektronenpaares und eines Atoms (meist H).



Keto-Enol-Tautomerie ist eine „echte“ Isomerie (vergl. Mesomerie) und wird mit einem Tautomeriepfeil (\rightleftharpoons) gekennzeichnet.

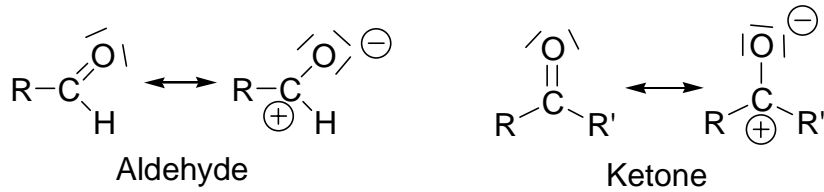
Acidität

Alle Carbonylverbindungen sind acide (sauer), jedoch meist deutlich weniger acide als klassische Brönstedtsäuren.



10.2 Aldehyde und Ketone

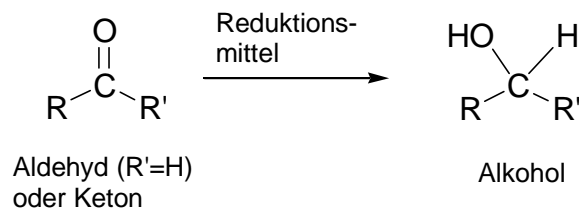
Struktur und Mesomerie



Reduktion

Aldehyde und Ketone können mit geeigneten Reduktionsmitteln (Elektronen- oder Hydrid-Donatoren) reduziert werden. Dabei wird die Carbonylgruppe (Ox.-Stufe +2) entweder zu einer Alkoholfunktion (Ox.-Stufe +1) oder zu einem Alkan (Ox.-Stufe 0) reduziert. Die Reduktion kann auch enantioselektiv durchgeführt werden.

Reduktion zu Alkoholen:

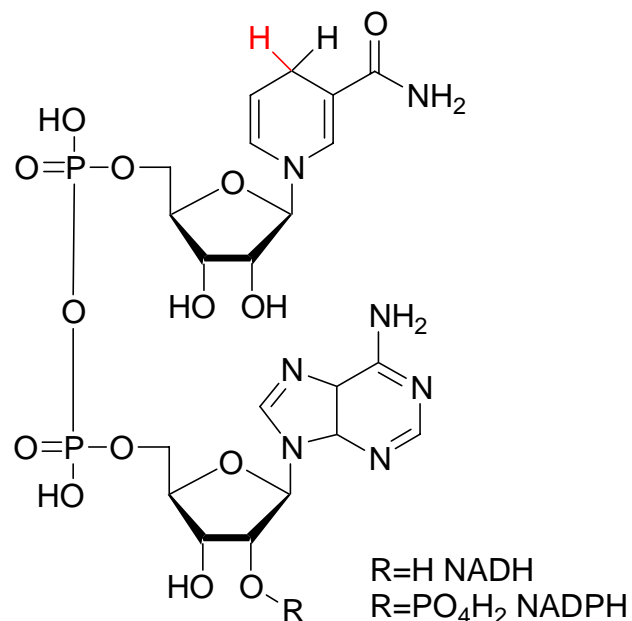


Chem. Reduktionsmittel: H_2 / Rh-Katalysator (siehe katalytische Hydrierung)

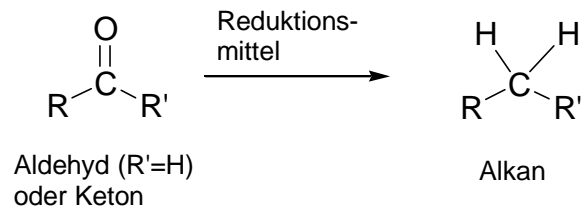
$NaBH_4$ (Natriumborhydrid)

$LiAlH_4$ (Lithiumaluminiumhydrid)

Biol. Reduktionsmittel: NADH / NADPH (Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid)



Reduktion zu Alkanen:



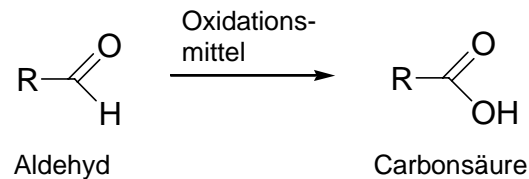
Reduktionsmittel: Zn in wässriger Salzsäure (Clemensen-Reduktion)
(Wasserstoff *in statu nascendi*)

N₂H₄ / KOH (Wolff-Kishner-Reduktion über Hydrazon)

Beachte! Die Clemensenreduktion verläuft **nicht** über einen Alkohol!

Oxidation:

Aldehyde aber **nicht Ketone** lassen sich mit Oxidationsmitteln (Elektronen- oder Hydrid-Akzeptoren) zu Carbonsäuren und Kohlendioxid oxidieren. Bei der vollständigen Verbrennung liefern natürlich auch Ketone CO₂ und Wasser.



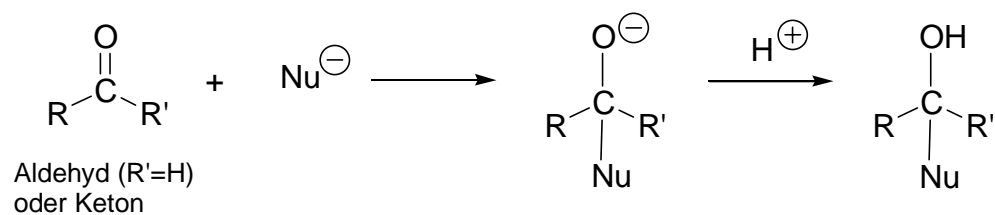
Chem. Oxidationsmittel: CrO₃ (Chromtrioxid, Chrom(VI)oxid)

Cu²⁺ (Fehling-Probe; siehe Kohlenhydrate)

Biol. Oxidationsmittel: Aldehydoxidase (Mo-haltiges Enzym in der Leber)

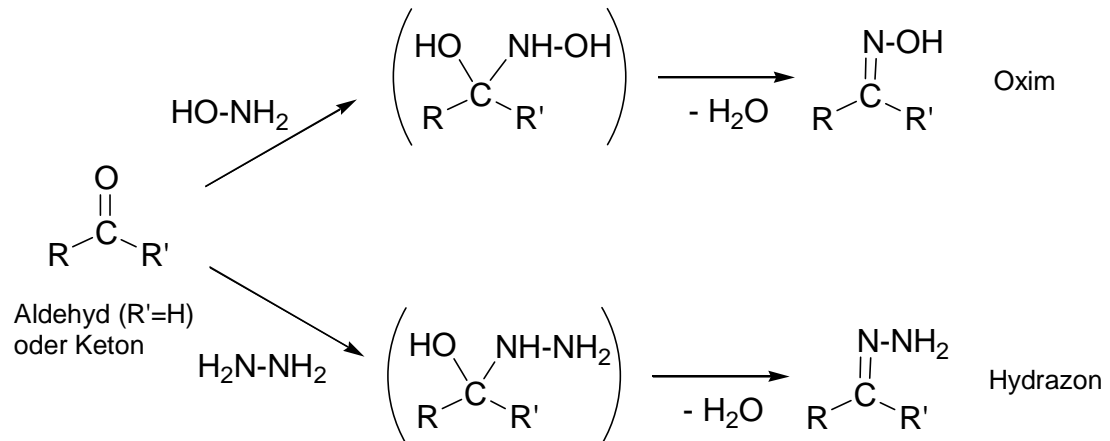
Addition and die Carbonylgruppe

Nucleophile (C-, N-, O-, S-Nucleophile) addieren an die Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen.



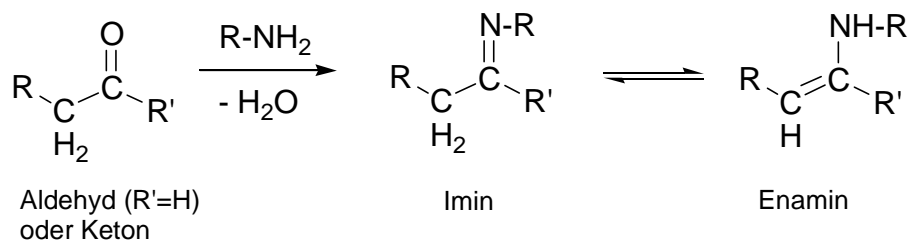
Oximbildung, Hydrazonbildung

Hydroxylamin und Hydrazin addieren zuerst an die Carbonylgruppe. Die Intermediate spalten jedoch sofort Wasser ab und bilden Oxime bzw. Hydrazone (**Kondensationsreaktion**). Hydrazone sind oft gut kristallisierende Verbindungen, die zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen verwendet werden können (siehe Lehrbuch).



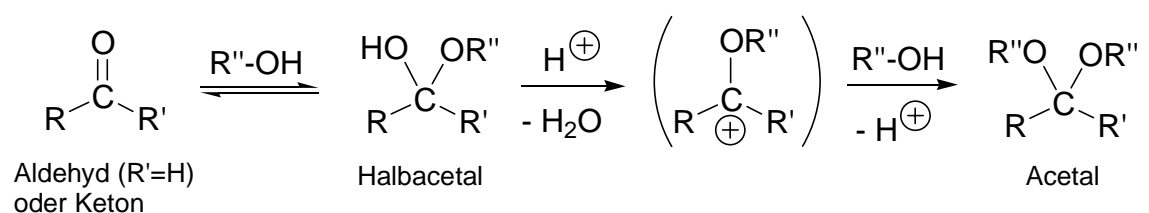
Imine, Enamine

Amine bilden unter Wasserabspaltung (Kondensationsreaktion) ebenfalls C=N-Bindungen. Diese Imine können über eine Keto-Enol-Tautomerie im Gleichgewicht mit den Enaminen stehen (siehe Lehrbuch).



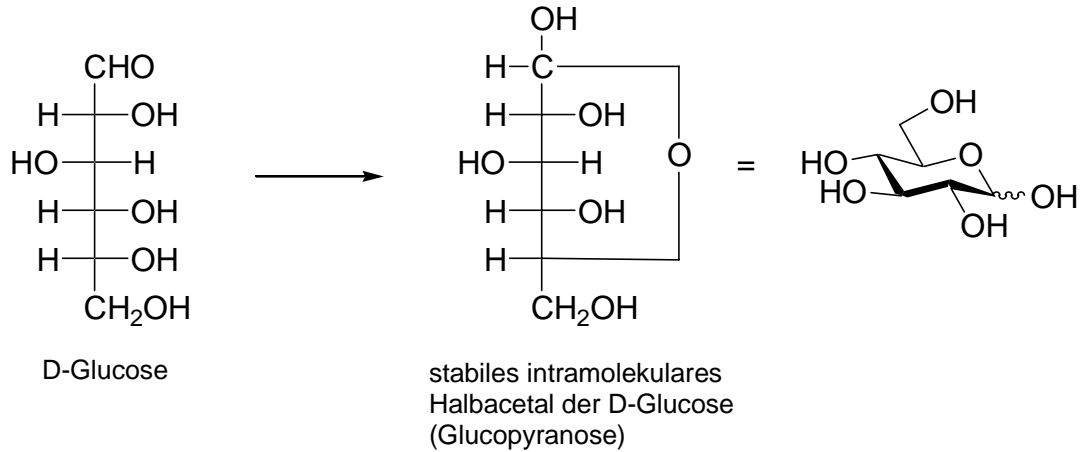
Halbacetal-/Acetal-Bildung

Alkohole addieren an die Carbonylgruppe unter Ausbildung von Halbacetalen. Dies ist eine Gleichgewichtsreaktion deren Einstellung säurekatalysiert ist. Unter der Wirkung einer Säure kann sodann Wasser abgespalten werden und ein weiterer Alkohol zu einem Acetal addieren.



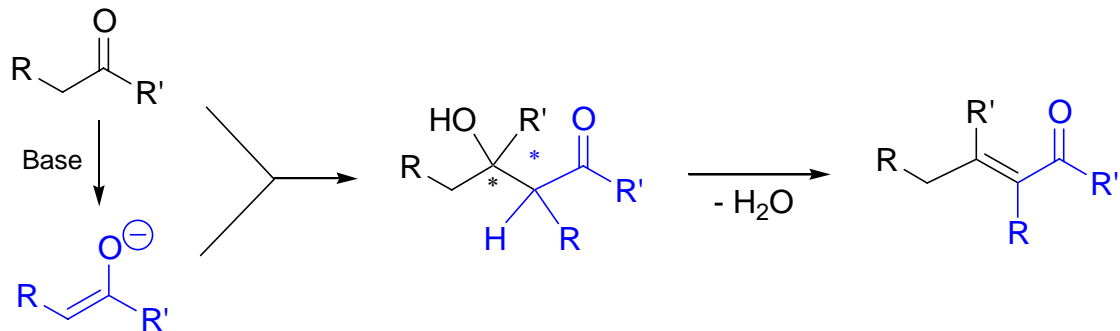
Acetale sind stabil gegen Basen, werden aber mit wässrigen Säuren wieder in die Aldehyde oder Ketone und Alkohole gespalten.

Stabile Halbacetale bilden sich intramolekular aus Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen, wenn die Ringgröße 5 oder 6 beträgt (siehe Kohlenhydrate)

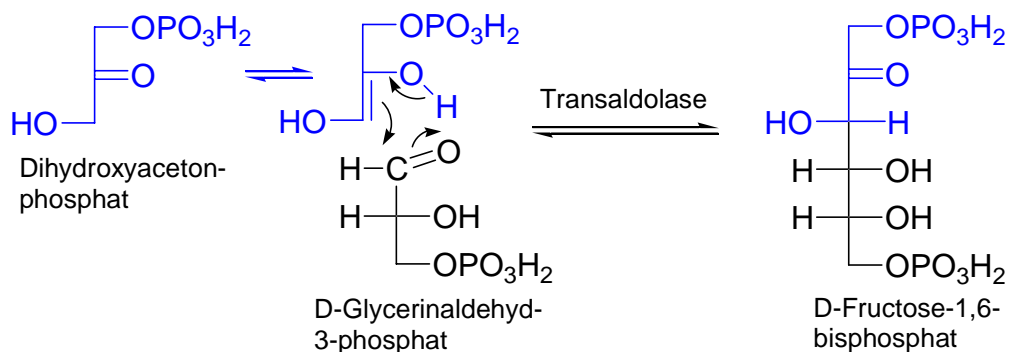


Aldolreaktion

Die Reaktion eines Aldehyds oder Ketons mit einem Enolatanion eines Aldehyds oder Ketons wird **Aldolreaktion** genannt. Die Aldolreaktion ist eine wichtige C-C-Knüpfungsreaktion und spielt auch in der Biologie eine wichtige Rolle. Im allgemeinen Fall entstehen bei einer Aldolreaktion 4 Stereoisomere (2 diastereomere Enantiomerenpaare). Die Stereoselektivität kann hierbei gesteuert werden. Wird zusätzlich noch Wasser abgespalten, spricht man von einer **Aldol-Kondensation**.



Eine biologisch wichtige Aldolreaktion ist die Transaldolase-Reaktion mit der die Zelle Kohlenhydrate auf- und abbauen kann (**Glycolyse**).

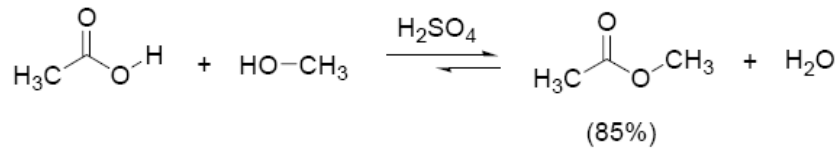


10.3 Carbonsäuren

Veresterung

Carbonsäuren reagieren mit Alkoholen unter Wasserabspaltung zu Estern. Die Reaktion ist säurekatalysiert.

Säurekatalysierte Veresterung

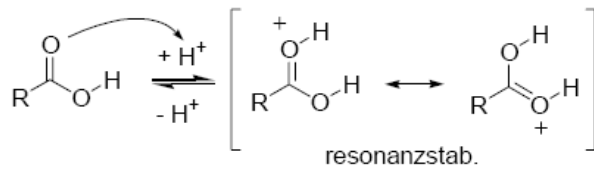


Methylacetat

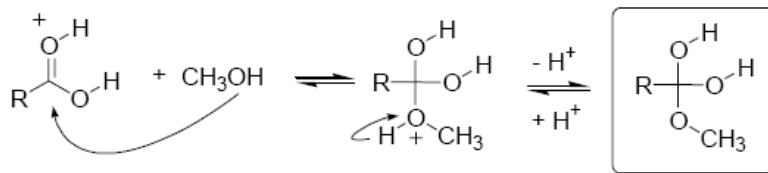
Mechanismus:

Mechanismus der Säure-katalysierten Veresterung (und Hydrolyse)

Schritt 1: Protonierung der Carboxylgruppe (an der C=O-Gruppe!)



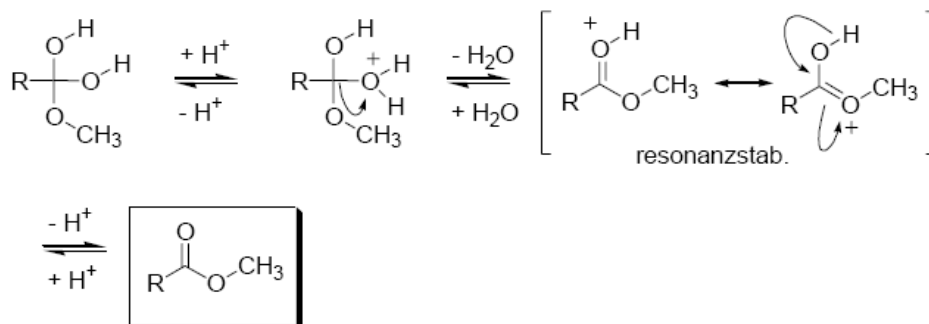
Schritt 2: Angriff von Methanol



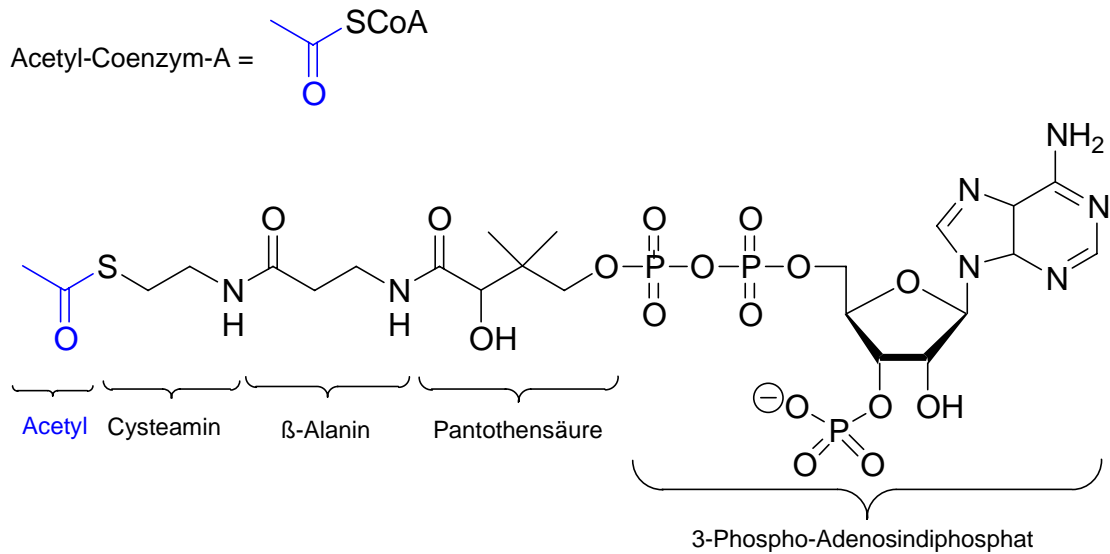
Tetraedrales Intermediat

kann von hier aus in beide Richtungen gehen

Schritt 3: Eliminierung von Wasser

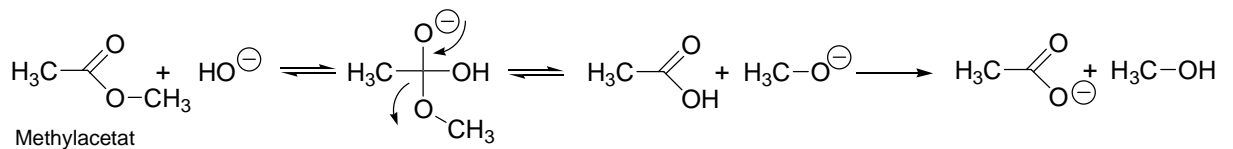


Mit Thiolen können sich Thioester bilden. Thioester spielen in der Biologie eine wichtige Rolle als Aktivester, z.B. das **Acetyl-Coenzym-A**



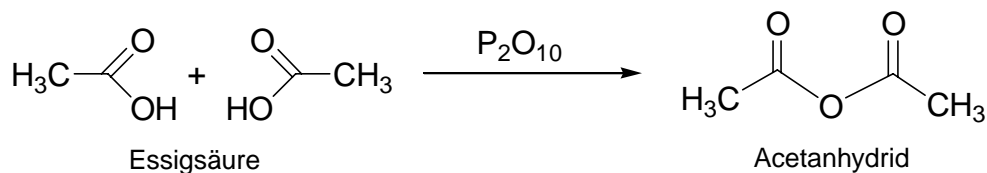
Verseifung

Die Spaltung von Estern mit Laugen heißt Verseifung. Ester können auch unter Säurekatalyse gespalten werden. Man spricht dann von Esterhydrolyse.

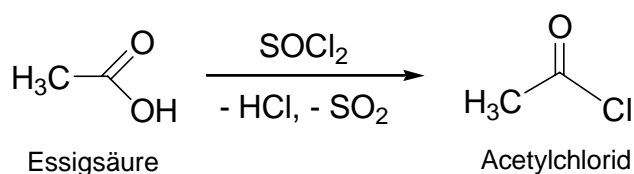


Anhydride, Säurechloride

Durch Dehydratisierung mit wasserentziehenden Mitteln entstehen aus Carbonsäuren Carbonsäureanhydride.



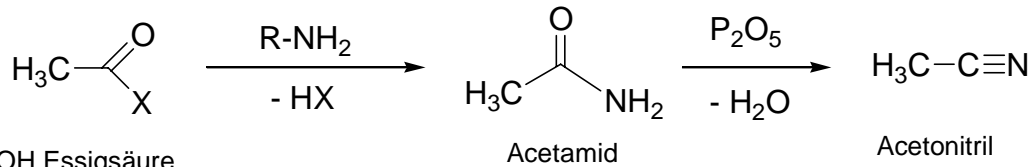
Analog bilden sich aus Carbonsäuren mit Thionylchlorid Carbonsäurechloride



Anhydride und Chloride sind reaktive Carbonsäurederivate aus denen sich Ester und Amide synthetisieren lassen.

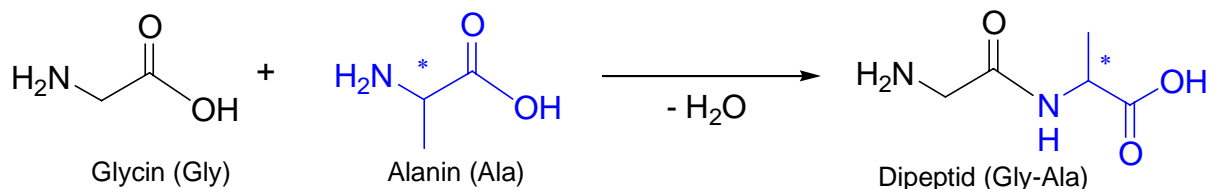
Bildung von Amiden und Nitrilen

Durch Umsetzen von Carbonsäureanhydriden, Chloriden oder Ester mit Aminen bilden sich **Carbonsäureamide**. Die Dehydratisierung von Amiden ergibt **Nitrile**.



X=OH Essigsäure
 X=Cl Acetylchlorid
 X=OCH₃ Methylacetat
 X=Acetyl Acetanhydrid

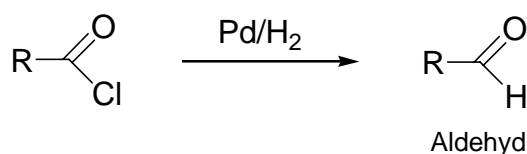
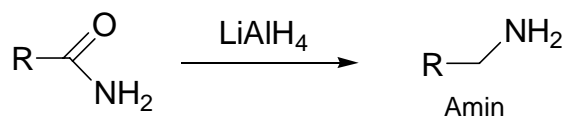
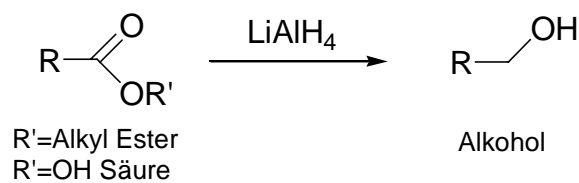
Reagieren zwei Aminosäuren auf entsprechende Weise miteinander, entsteht ein Amid, das Peptid genannt wird.



Polypeptide werden Proteine genannt.

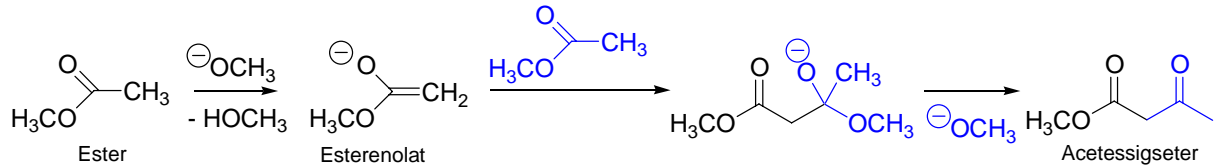
Reduktion

Analog zu den Aldehyden und Ketonen lassen sich Carbonsäuren und Ester (Ox.-Stufe +3) zu Aldehyden (Ox.-Stufe +2) und Alkoholen (Ox.-Stufe +1) reduzieren.



Claisen-Kondensation

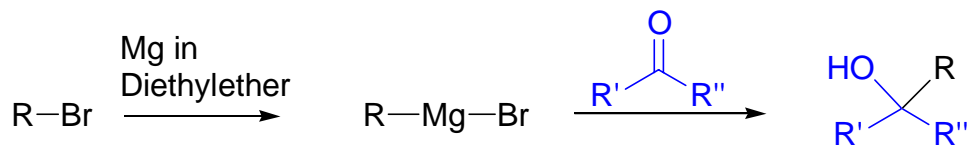
Analog zur Aldolreaktion von Aldehyden und Ketonen, lassen sich Ester in einer Claisen-Kondensation genannten Reaktion kondensieren.



10.4 Spezielle Carbonylreaktionen

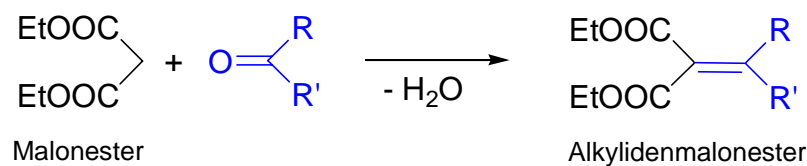
Grignard-Reaktion

Bei der Grignardreaktion werden aus Alkylhalogeniden (meist Bromide) und Magnesiummetall in Diethylether Organo-Magnesium-Verbindungen (Grignard-Reagenz) hergestellt und sogleich mit Carbonylverbindungen umgesetzt. Aus Aldehyden und Ketonen entstehen Alkohole.



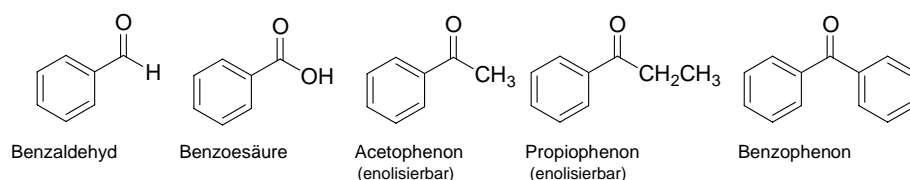
Knoevenagel-Reaktion

Bei der Knoevenagel-Reaktion werden CH -acide Verbindungen, z.B. Malonester, mit Aldehyden oder Ketonen analog zur Aldolkondensation umgesetzt. Es entstehen hierbei Alkyldenverbindungen.



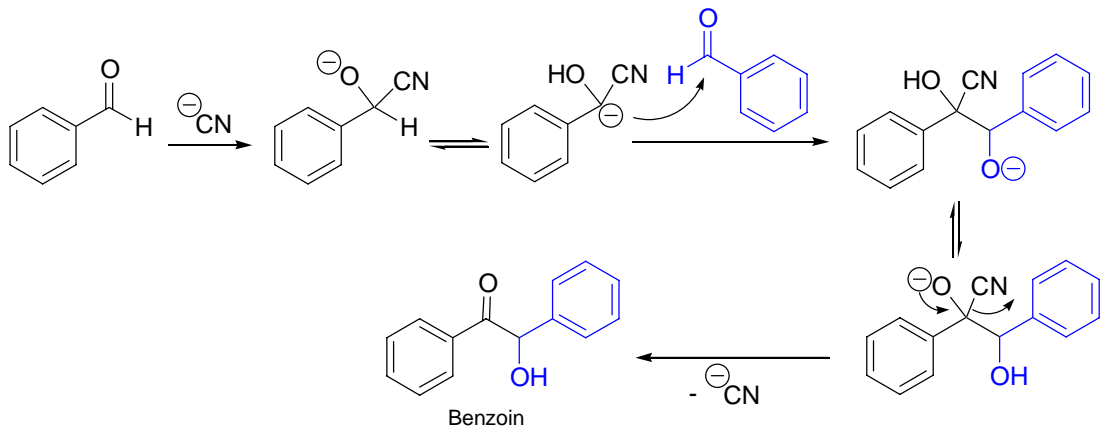
Reaktionen von aromatischen Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren

Aromatische Carbonylverbindungen haben keine α -CH-aciden Gruppen (außer einige Phenone) und zeigen deshalb keine Ketoenoltautomerie. Jedoch bilden auch diese Carbonylverbindungen Acetale und Ester.

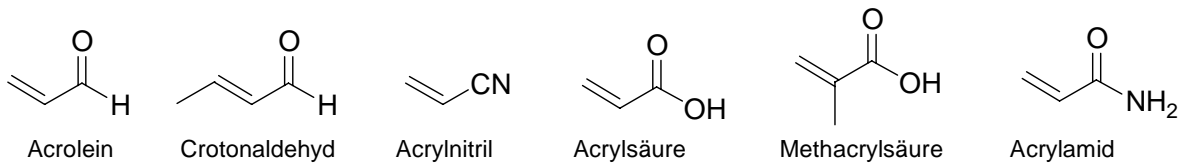


Benzoinkondensation

Benzaldehyd kann jedoch statt einer Aldolreaktion eine **Benzoinkondensation** eingehen.

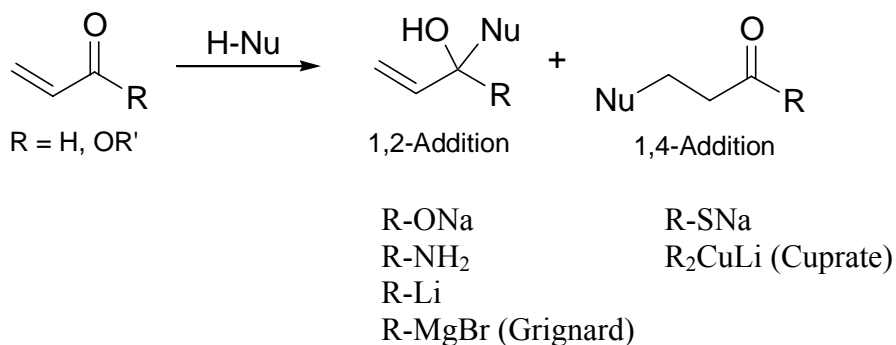


10.4 Ungesättigte Carbonylverbindungen



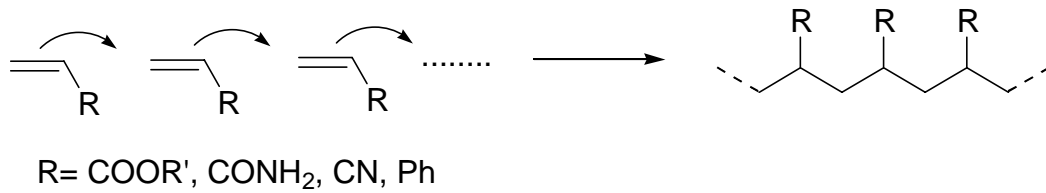
Michael-Addition

Ungesättigte Carbonylverbindungen können Nucleophile entweder an den Carbonyl-Kohlenstoff (**1,2-Addition**) oder an die Doppelbindung binden. Letztere Reaktion heißt **Michael-Addition** oder **1,4-Addition** oder **konjugierte Addition**. Die Regioselektivität hängt dabei vom Nucleophil ab. Harte („kleine“) Nucleophile ergeben bevorzugt 1,2-Addition, weiche („große“) Nucleophile ergeben bevorzugt 1,4-Addition.



Polymerisation

Ungesättigte Carbonylverbindungen können polymerisiert werden.



Wichtige Polymere

| | |
|-----------------|---|
| Polyacrylnitril | Kustfasern (Dralon, Orlon) |
| Polyacrylate | Klebstoffe, Harze Plexiglas (Polymethacrylate) |
| Polyacrylamide | Gele (z.B. Superabsorber in Windeln) |

11 Wichtige Substanzklassen

11.1 Alkane, Halogenalkane, Cycloalkane, Alkene, Cycloalkene

Alkane

Alkane kommen in der Natur auf vielfältige Weise vor, zählen aber biologisch nicht zu den essentiellen Stoffen. Cycloalkane mit einem Kohlenstoffanteil von 14 bis 18 kommen zum Beispiel in Riechstoffen wie dem Moschus vor, der aus einer Drüse der Moschushirsche (Moschidae) gewonnen wird. Alle weiteren Angaben beziehen sich auf Kettenalkane.

Alkane bei Bakterien

Bestimmte Bakterienarten setzen Alkane in ihrem Stoffwechsel um. Dabei werden geradzahlige Kohlenstoffketten von ihnen bevorzugt, weil diese leichter abbaubar sind als ungeradzahlige.

Umgekehrt produzieren manche Archaeen, die so genannten Methanbildner, in großen Mengen das leichteste Alkan, Methan, aus Kohlendioxid. Die dazu notwendige Energie gewinnen sie durch Oxidation molekularen Wasserstoffs.

Alkane bei Pilzen, Pflanzen und Tieren

Auch bei den drei eukaryotischen Hauptgruppen der Lebewesen, den Pilzen, Pflanzen und Tieren spielen Alkane eine gewisse, wenn auch insgesamt untergeordnete Rolle. Bei ersteren treten hauptsächlich die flüchtigeren Vertreter auf und zwar in den Sporen; einige spezialisierte Hefen, die Alkanhefen, nutzen Alkane zudem als Energie- und Kohlenstoffquelle. Der Kerosinpilz (*Amorphotheca resinae*) verstoffwechselt bevorzugt Flugbenzin aus langkettigen n-Alkanen.

Bei Pflanzen finden sich neben verzweigten, zyklischen, ungesättigten und Heterokomponenten enthaltenden organischen Substanzen in erster Linie die langkettigen festen Vertreter; sie bilden zusammen mit den anderen Verbindungen bei fast allen eine feste Wachsschicht, welche die an der Luft freiliegende Außenhaut, die Cuticula, bedeckt. Die genaue Zusammensetzung der Wachsschicht ist nicht nur artabhängig, sondern wechselt auch mit der Jahreszeit und hängt zudem von Umweltfaktoren wie Lichtverhältnissen, Temperatur oder Luftfeuchte ab.

Bei Tieren treten Alkane in ölhaltigen Geweben auf, spielen dort im Gegensatz zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen aber keine bedeutende Rolle. Ein Beispiel ist die Haileber, aus der sich ein Öl gewinnen lässt, das zu etwa 14 Prozent aus Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan, $C_{19}H_{40}$) besteht. Wichtiger ist das Vorkommen in Pheromonen, chemischen Botenstoffen, auf die vor allem Insekten zur Kommunikation angewiesen sind. Bei manchen Arten, wie dem Bockkäfer *Xylotrechus colonus*, der vor allem n-Pentacosan ($C_{25}H_{52}$), 3-Methylpentacosan ($C_{26}H_{54}$) und 9-Methylpentacosan ($C_{26}H_{54}$) produziert, werden sie durch Körperkontakt übertragen, so dass man von Kontaktpheromonen spricht. Bei anderen wie der Tse-Tse-Fliege *Glossina morsitans morsitans*, deren Pheromon vorrangig aus den vier Alkanen 2-Methylheptadecan ($C_{18}H_{38}$), 17,21-Dimethylheptatriacontan ($C_{39}H_{80}$), 15,19-Dimethylheptatriacontan ($C_{39}H_{80}$) und 15,19,23-Trimethylheptatriacontan ($C_{40}H_{82}$) besteht, wirkt der Duft dagegen über weitere Distanzen hinweg und dient als Sexuallockstoff – ein Umstand, den man sich bei der Bekämpfung dieses Krankheitsüberträgers zunutze macht.

Halogenalkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Alkine

Wie die Alkane, sind auch die übrigen Kohlenwasserstoffe in der Natur weit verbreitet. Siehe hierzu die entsprechenden Kapitel.

Halogenalkene

Wichtig ist hier das Vinylchlorid $H_2C=CH-Cl$, das als Polyvinylchlorid (PVC) einer der wichtigsten Kunststoffe darstellt.

11.2 Aromaten, Aromatizität

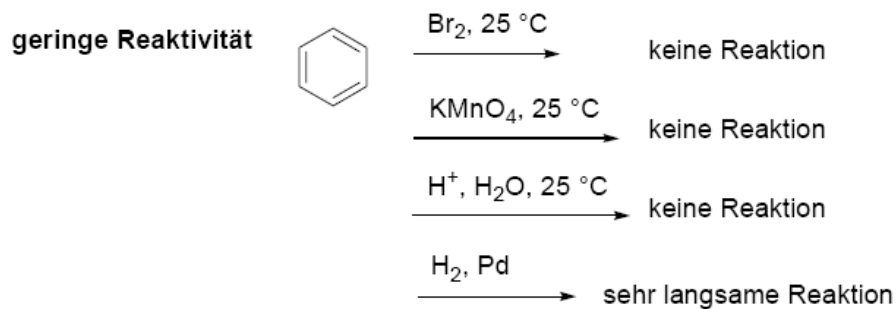
Benzol

Benzol (engl. benzene) ist ein konjugiertes cyclisches Trien das ungewöhnlich stabil ist. Cyclische konjugierte Systeme repräsentieren Spezialfälle, da sie gewissermaßen aus der Reihe fallen. Im Unterschied zum Hexatrien, ist Benzol sowohl thermodynamisch als auch kinetisch außergewöhnlich stabil. Dies lässt sich an der Resonanzform erkennen. Es gibt zwei gleichwertige Lewis-Strukturen.

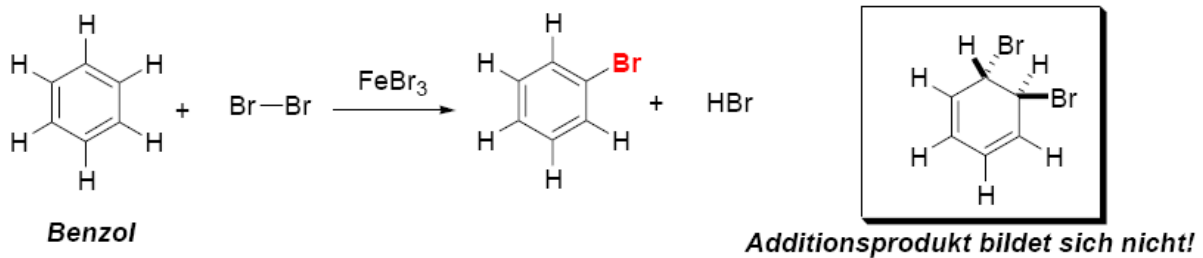


Resonanzformen des Benzols

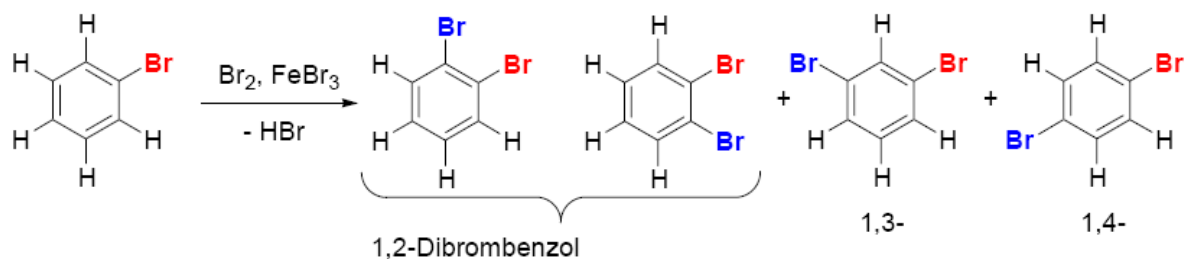
Benzol geht ungern Additionsreaktionen, wie sie typisch sind für ungesättigte Systeme ein (katalytische Hydrierung, Hydratisierung, Halogenierung, Oxidation). In der Tat ist Benzol so unreaktiv, dass man es häufig als Lösungsmittel einsetzt.



Obwohl Benzol ziemlich inert ist, kann es doch Reaktionen eingehen. Beispielsweise, reagiert Benzol mit Brom, allerdings nur in Anwesenheit katalytischer Mengen einer **Lewis-Säure** wie Eisen(III)bromid, **FeBr₃**. Erstaunlicherweise kommt es **nicht zur Addition**, sondern zur **Substitution** unter Bildung von **Brombenzol**.

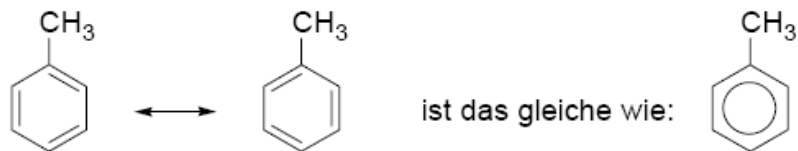


Weitere Reaktion mit Brom ergibt 3 isomere 1,2-, 1,3- und 1,4-Dibrombenzole.



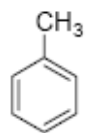
Zur Nomenklatur

Viele Derivate wurden als **aromatische Verbindungen** bezeichnet, wegen ihres starken Geruchs. Benzol wird als "die" aromatische Verbindung bezeichnet. Wann immer die Benzolstruktur gezeichnet wird, sollte sie als Paar von Resonanzformen aufgefasst werden. Oftmals wird der Benzolring auch als Sechsring mit einem Kreis in der Mitte gezeichnet (nicht zu empfehlen).

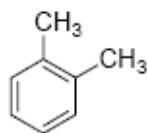


Es gibt drei mögliche **disubstituierte Benzole**. Diese Anordnungen werden durch die Präfixe 1,2- (**ortho**, oder *o*-, griech. gerade) für benachbarte Reste, 1,3- (**meta** oder *m*, griech. versetzt) und 1,4- (**para**-, *p*-, griech. jenseits) gekennzeichnet. Reste werden in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet.

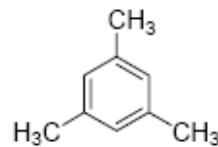
Wichtige Benzolderivate



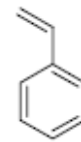
Methylbenzol
(Toluol)



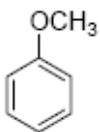
1,2-Dimethylbenzol
(*o*-Xylol)



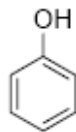
1,3,5-Trimethylbenzol
(Mesitylen)



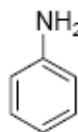
Ethenylbenzol
(Styrol)



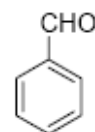
Methoxybenzol
(Anisol)



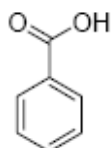
Benzenol
(Phenol)



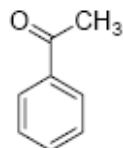
Benzenamin
(Anilin)



Benzaldehyd
(Benzaldehyd)

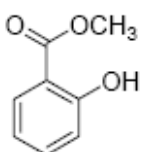


Benzoic acid
(Benzoessäure)

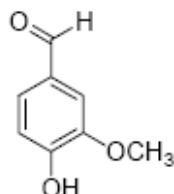


1-Phenylethanone
(Acetophenon)

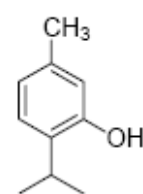
Aromatische Geschmacksstoffe:



Methyl 2-hydroxybenzoat
Methylsalicylat



4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd
(Vanillin, Vanillegeschmack)

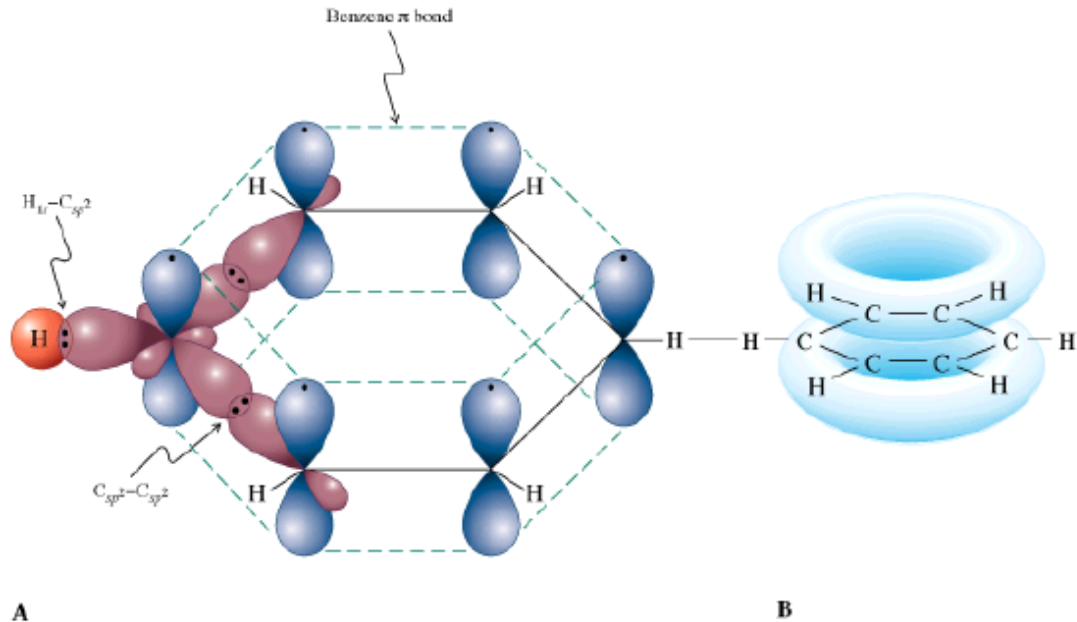


5-Methyl-2-(1-methylethyl)phenol
(Thymol, im Thymian)

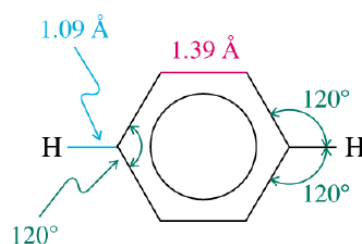
Struktur und Resonanzenergie von Benzol: Aromatizität

Das cyclische **6-Elektronen- π -System** bewirkt eine **spezielle Form einer substantiellen Resonanzenergie**. Alle C-Atome sind sp^2 -hybridisiert und jedes p-Orbital überlappt mit seinen 2 Nachbarn. Die delokalisierten Elektronen bilden eine π -Wolke oberhalb und unterhalb des Ringes.

Abb.: Orbitalbild der Bindungssituation in Benzol. Die σ -Orbitale sind für ein C-Atom gezeigt.

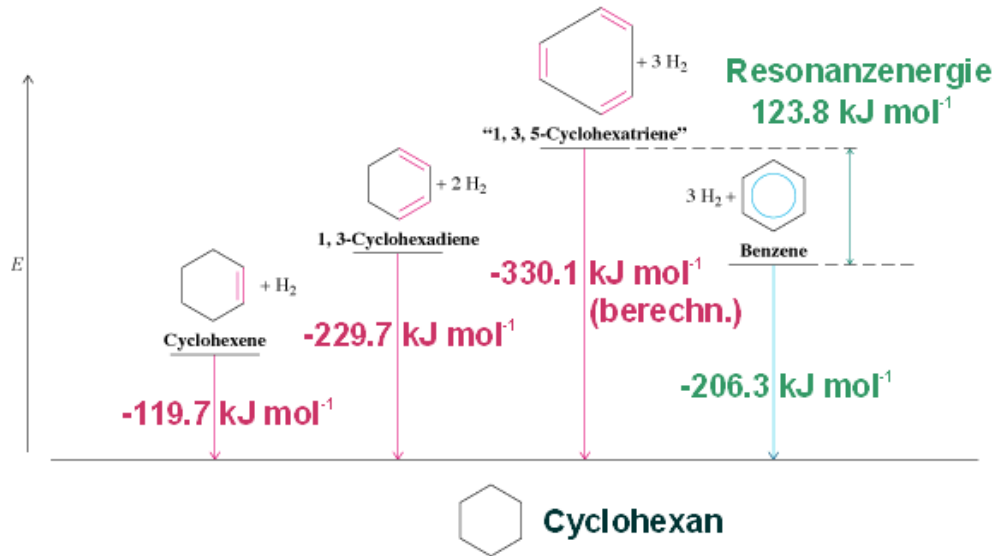


Entsprechend dieser Vorstellung sollte Benzol voll symmetrisch sein. In der Tat findet man keine Alternanz der Bindungslängen. Alle C-C-Bindungen sind gleich lang! **Die Bindungslänge von 139 pm liegt zwischen einer Einfachbindung (147 pm) und einer Doppelbindung (134 pm) im 1,3-Butadien.**



Thermodynamische Stabilität: Hydrierwärmern

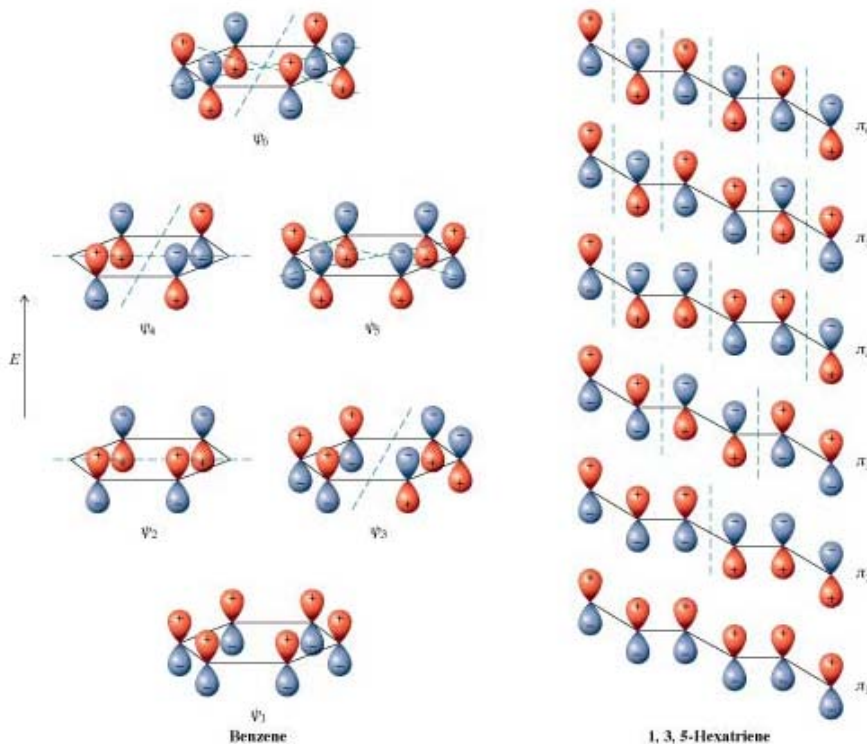
Zur Abschätzung der Stabilität des Benzols hydriert man Moleküle, die Cyclohexan ergeben. Da es 1,3,5-Cyclohexatrien nicht gibt, müssen hier berechnete Werte herangezogen werden. Die Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien ergibt weniger als $2 \times$ Cyclohexan, wegen der Resonanzstabilisierung des Diens. Somit ergibt sich ein Wert von **-330.1 kJ mol⁻¹** für die Hydrierung von „1,3,5-Cyclohexatrien“, in welchem die Elektronen nicht cyclisch delokalisiert sind.



π -Molekülorbitale im Benzol

Ein Vergleich der π -Molekülorbitale des Benzols und vom 1,3,5-Hexatrien zeigt, dass die Orbitalenergien und die Anordnung der Orbitale unterschiedlich sind. Beim Benzol findet man zwei Sätze entarteter Orbitale (gleiche Energie). Es sind jeweils die unteren 3 Orbitale besetzt (6 π -Elektronen).

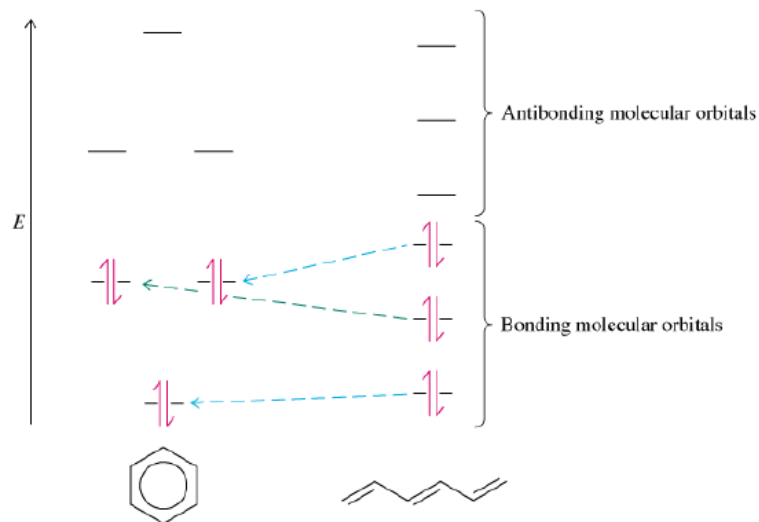
Abb.: π -Molekülorbitale vom Benzol und Hexatrien. Günstige Überlappung (bindende Überlappung) tritt auf zwischen Lappen gleichen Vorzeichens.



Warum ist das cyclische π -System stabiler?

Beim Übergang vom 1,3,5-Hexatrien-System zum Benzol werden zwei der bindenden Orbitale (π_1 und π_3) energetisch abgesenkt und eines (π_2) wird angehoben. Der Energieaufwand beim Anheben wird quasi durch das Absenken der beiden anderen **überkompensiert**.

Erklärung: Verknüpft man C1 und C6 überlappen die Enden günstig bei π_1 und π_3 , ungünstig bei π_2 .



Außer dem Benzol gibt es noch eine Reihe anderer cyclisch konjugierter Verbindungen, die aromatischen Charakter (Resonanzstabilisierung) aufweisen. Allerdings sind nur solche cyclisch konjugierte Verbindungen aromatisch, die der **Hückel-Regel** entsprechen und **$4n-2$ π -Elektronen** besitzen (siehe Lehrbuch).

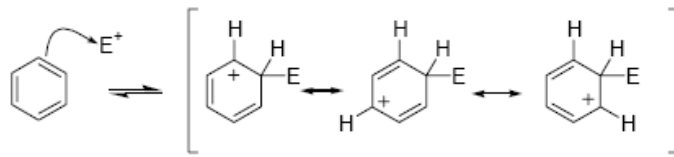
Synthese von Benzol-Derivaten: Elektrophile aromatische Substitution

Benzol kann mit Elektrophilen angegriffen werden. Im Unterschied zur Reaktion von Alkenen mit Elektrophilen reagiert Benzol unter **Substitution** (Ersatz eines H-Atoms durch ein Elektrophil). Der Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution hat zwei Schritte:

Schritt 1: Das kationische Elektrophil E^+ addiert sich an das π -System. Der erste Schritt ist allerdings thermodynamisch nicht begünstigt. Das sp^3 -hybridisierte C-Atom in der Zwischenstufe unterbricht die cyclische Konjugation. Es bildet sich ein kationisches, resonanzstabilisiertes **Hexadienyl-Kation**, das **σ -Komplex** genannt wird.

Schritt 2: Das kationische Intermediat verliert ein Proton, wobei der aromatische Ring regeneriert wird. Dieser Prozeß ist weitaus günstiger als eine Reaktion mit einem nucleophilen Zentrum. Die Abspaltung ist ebenfalls viel rascher.

Schritt 1: Elektrophiler Angriff



Schritt 2: Abspaltung eines Protons

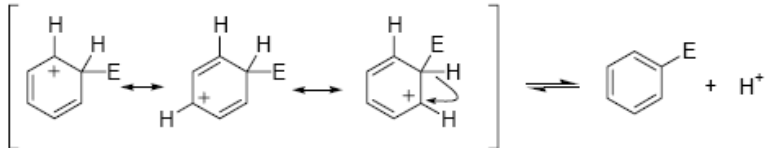
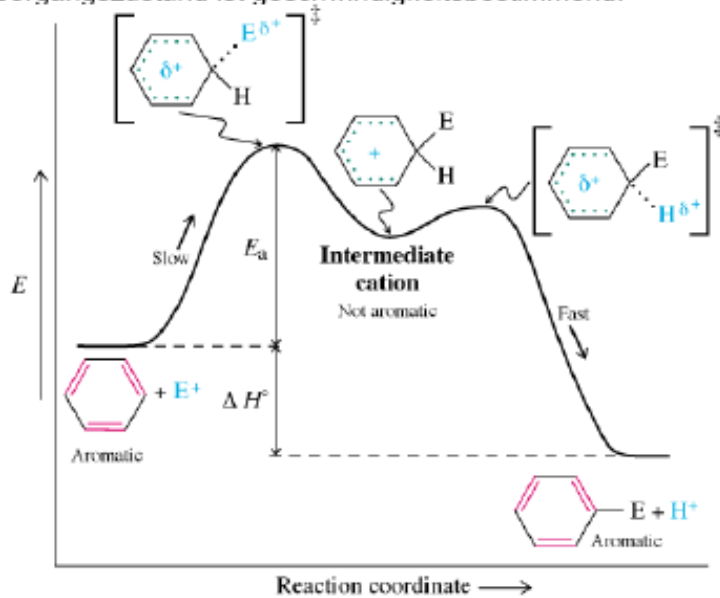
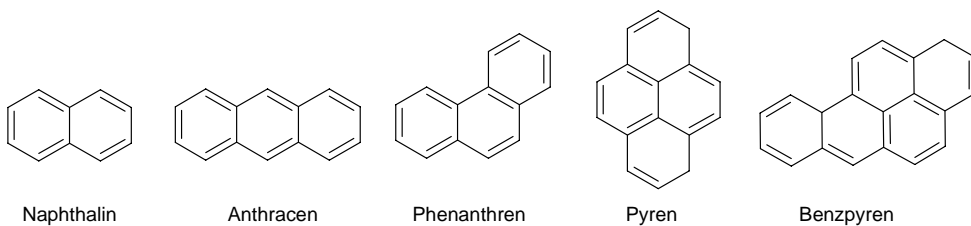


Abb.: Potentialenergiendiagramm der Reaktion von Benzol mit einem Elektrophil. Der erste Übergangszustand ist geschwindigkeitsbestimmend.



Kondensierte Aromaten: Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren

Es können auch mehrere Benzolringe aneinander gebunden sein (kondensiert oder **anneliert** genannt). Die folgen Vertreter sind wichtig.



- **Naphthalin** (von griechisch *naphtha* = Erdöl) ist ein farbloser Feststoff mit der Summenformel $C_{10}H_8$, der schon bei Raumtemperatur sublimiert. Es ist ein bicyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff mit charakteristischem Geruch nach Teer. Naphthalin ist gesundheitsschädlich und umweltgefährlich.

Naphthalin wird aus der Mittelölfraction des Steinkohlenteers (bis zu 11 %), sowie Braunkohlen- und Holzteer, Crackgasöl oder auch aus Kohle, wenn diese verkocht wird, gewonnen. Im Steinkohlenteer ist es mengenmäßig die größte Komponente. Es kommt auch in Petroleum und anderen fossilen Energieträgern vor und entsteht auch bei der Verbrennung von Holz oder Tabak. Naphthalin wird von Gaswerksstandorten und Holzimprägnierwerken emittiert, des Weiteren entsteht es auch auf Mülldeponien.

Spuren von Naphthalin werden von Magnolien und einigen Hirscharten produziert. Außerdem wurde Naphthalin bei einer Termitenart nachgewiesen, die es offenbar als Abwehrstoff gegen natürliche Feinde wie Ameisen und giftige Pilze verwendet.

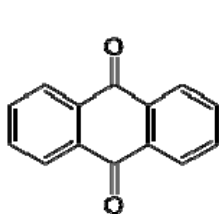
Naphthalin war früher der Hauptbestandteil von Mottenkugeln, wird aber heute wegen seines unangenehmen Geruchs oft durch andere Substanzen ersetzt.

- **Anthracen** (griech. anthrax: Kohle, auch Paranaphthalin oder veraltet Anthrazen) ist ein farbloser kristalliner Feststoff, der leicht sublimiert. Es ist ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff mit der Summenformel $C_{14}H_{10}$.

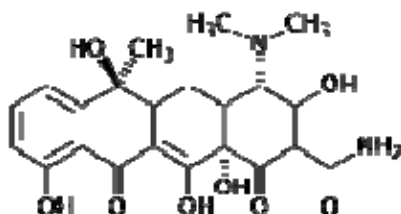
Anthracen kommt im Steinkohlenteer vor, hierher kommt auch sein Name. Es ist auch ein Inhaltsstoff des Gels der Aloe-Vera-Pflanze. Anthracen wird fast ausschließlich zu **Anthrachinon** weiterverarbeitet, welches den Ausgangspunkt für die Anthrachinonfarbstoffe darstellt und somit die Grundlage für die Alizarin- und Indanthrenfarbstoffe ist. Eine weitere Verwendung findet das Anthracen als Basisstoff für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Gerbstoffen.

- **Anthrachinone**

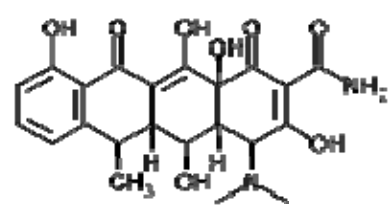
Viele Anthrachinon-Derivate sind Antibiotika und werden als solche als pharmazeutische Wirkstoffe eingesetzt (**Tetracyclinantibiotika**).



Anthrachinon



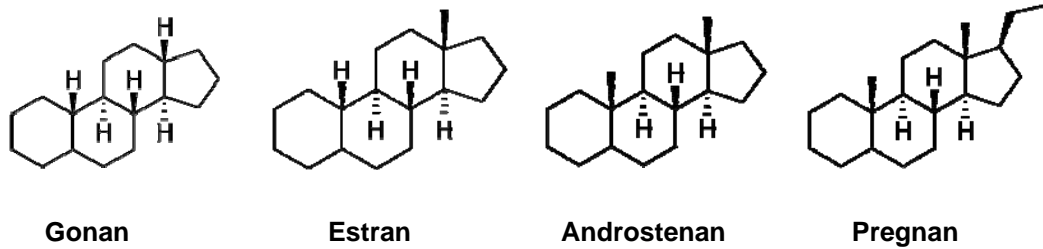
Tetracyclin



Doxycyclin

- **Phenanthren** (zusammengesetzt aus **Phenyl** und **Anthracen**) ist ein farbloser bis gelblicher, kristalliner Feststoff. Es ist ein Isomer des Anthracens und ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff. Phenanthren findet sich in der Fraction des Anthracens im Steinkohlenteer. Ein Derivat des Phenanthren, das

Gonan, ist Grundgerüst für die **Steroide**. Phenanthren wird für die Synthese von Drogen und Sprengmitteln verwendet.

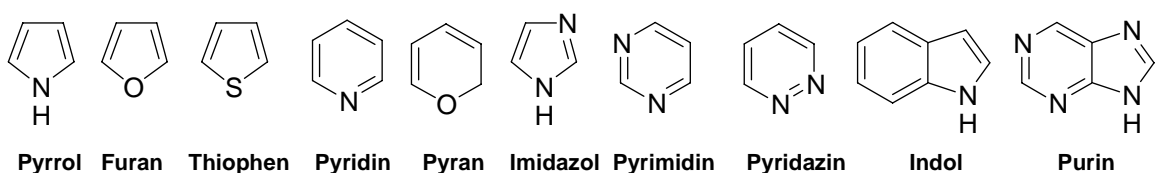


- **Pyren** ist ein gelber, pulveriger Feststoff. Pyren gehört zu den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Pyren kommt im Steinkohlenteer vor. Es ist als reizend eingestuft, es rötet Haut und Augen.
- **Benzo[*a*]pyren** (Benzo[*a*]pyren) kommt im Steinkohlenteer vor. Zudem entsteht es bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Stoffen und ist infolge dessen weit verbreitet. So findet man es in Auto- und Industrieabgasen. Während des Rauchens von Zigaretten wird es bei ungefähr 300 °C in der Tabakbrennzone gebildet, aber auch beim Rösten von Kaffeebohnen entstehen geringe Mengen (0,3 bis 0,5 µg/kg). In Grillprodukten, die über Holzkohle oder Kiefernzapfen zubereitet wurden, lässt sich Benzo[*a*]pyren nachweisen. Spuren von Benzo[*a*]pyren kommen in Gemüse und Getreide vor.

Benzo[*a*]pyren ist eine der am längsten bekannten und untersuchten krebserregenden (karzinogenen) Substanzen. Das Risiko, dass Zigarettenrauch Lungenkrebs hervorruft, wird zu einem großen Teil auf Benzo(a)pyren zurückgeführt. Benzopyren selbst ist dabei nicht giftig, wird allerdings im Körper in eine Epoxidform umgewandelt, die sich an die DNA (genauer gesagt an Guanin) binden kann und dann die Struktur der DNA beeinträchtigt, was Zellteilung verhindern oder zu Mutationen führen kann.

11.3 Wichtige Heterocyclen

Heterocyclische Verbindungen (insbesondere Heteroaromaten) sind die größte Untergruppe organischer Verbindungen. Sie sind in der Natur weit verbreitet und kommen als Strukturelement in fast allen **Naturstoffen** vor (siehe dort).

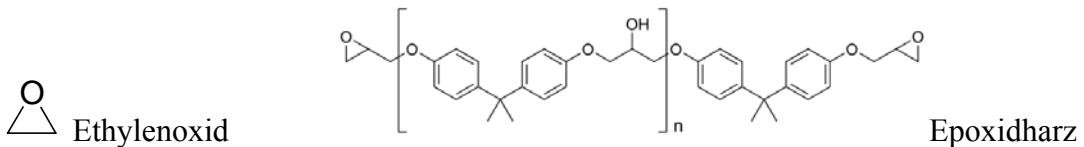


11.4 Alkohole, Ether, Epoxide, Mercaptane, Thioether, Polyole (Glycerin)

Siehe auch die vorangegangenen Kapitel

Epoxide (Oxirane)

Wichtige Klasse sehr reaktiver Verbindungen.

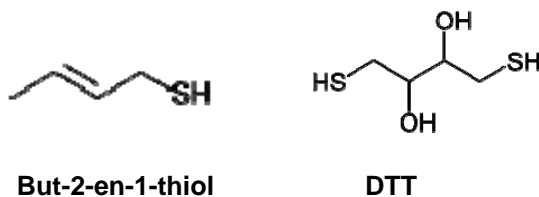


Mercaptane

Auch **Alkanthiole** (kurz als Thiole bezeichnet) sind organische Verbindungen, die eine oder mehrere Thiolgruppen (SH-Gruppen) als funktionelle Gruppen tragen. Alkanthiole entsprechen Alkoholen, deren Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt ist. Wie sich die Alkohole formal vom Wasser (H_2O) ableiten, sind die Alkanthiole Abkömmlinge des Schwefelwasserstoffs (H_2S).

Als Aromastoffe findet man Alkanthiole u. a. in Milch, Käse, Zwiebeln und Knoblauch. Sie werden bei Abbau- und Fäulnisprozessen von organischem Material frei. Alkanthiole wie But-2-en-1-thiol kommen auch im Drüsensekret des Stinktiers vor. Weitere Beispiele für das natürliche Vorkommen von Mercaptanen sind Rohöl und das Kondensat aus der Erdgasgewinnung.

Dithiothreitol (DTT, auch Clelands Reagenz genannt) findet Verwendung in der Proteinbiochemie.



Thioether

Thioether sind eine Stoffgruppe mit organisch gebundenem Schwefel der allgemeinen Struktur $\text{R-S-R}'$, wobei R und R' organische Reste sind. Sie sind die Schwefelanaloga der Ether. Die von Alkanen abgeleiteten Thioether werden auch als Dialkylsulfide bezeichnet. Verbindungen mit mehreren Schwefelatomen in Reihe, $\text{R-S}_n\text{-R}'$, werden Polythioether genannt, z. B. Dithioether $\text{R-S-S-R}'$.

Polyole (mehrwertige Alkohole)

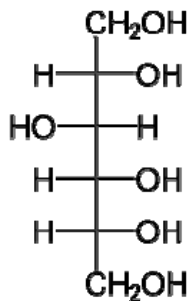
Ethylenglycol HO-CH₂-CH₂-OH wird als Frostschutzmittel verwendet

Glycerin (oder **Glycerol**, auch **Glyzerin**) ist der Trivialname und die gebräuchliche Bezeichnung von **Propantriol** bzw. **Propan-1,2,3-triol**. Glycerin ist eine sehr vielseitig verwendbare Substanz. Unter anderem ist der wasserbindende (*hygroskopische*) Stoff in Kosmetikartikeln als Feuchtigkeitsspender enthalten. Glycerin kann auch als Frostschutzmittel, Schmierstoff, Weichmacher und Süßungsmittel verwendet werden. Bei der Herstellung von Kunststoffen, Microchips, Farbstoffen sowie Zahnpasta wird die Substanz als Edukt benötigt.

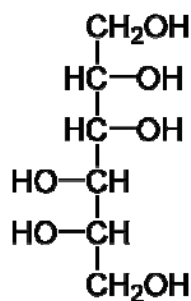
Glycerin wird in der Medizin in Form von Tabletten oder Infusionen als Medikament zur Behandlung des Hirnödems eingesetzt. In Form glycerinhaltiger Zäpfchen dient es als osmotisches Laxans im Enddarm; zusätzlich weicht es den Stuhl als Flüssigkeit selber auf. Auch als Lebensmittelzusatzstoff E 422 findet Glycerin Anwendung als Feuchthaltemittel, etwa bei Datteln oder Kaugummi.

Zuckeralkohole

Glucit (Sorbit) und **Mannit** sind die reduzierten Zucker Glucose und Mannose (Aldehydfunktion zum Alkohol reduziert).



D-Sorbit



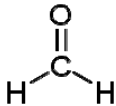
D-Mannit

Sorbit liefert mit 2,4 kcal/g (10 kJ/g) nicht so viel Kalorien wie Haushaltszucker (Saccharose) (17 kJ/g). Seine Süßkraft entspricht etwa 60 % von der des Haushaltszuckers. Für die Verstoffwechslung im Körper wird kein Insulin benötigt. Daher ist Sorbit zum Süßen von Diabetikerlebensmitteln geeignet und kommt in Deutschland und Österreich in diesen diätetischen Lebensmitteln zum Einsatz. In der Lebensmittelherstellung wird Sorbit auch als Feuchthaltemittel eingesetzt, da es hygroskopische Eigenschaften besitzt und somit Lebensmittel (beispielsweise Senf, Mayonnaisen, Toast, Biskuit, Schokoladen- und Pralinenfüllungen), Kosmetika und auch Zahncremes vor dem Austrocknen schützt. Sorbit ist nicht kariogen. Für den Nachweis dieser Eigenschaft gibt es einen international anerkannten Schweizer Test. Produkte, die diesen Test bestehen, können das Logo "Zahnmännchen" erhalten (Zahn mit einem Schirm darüber) der "Aktion zahnschonend".

Mannit ist das am häufigsten verwendete Osmodiuretikum. Indiziert ist er zur Prophylaxe des akuten Nierenversagens prärenal Genese (bei Blut- und Flüssigkeitsverlusten nach Operationen, Verletzungen, Schockzuständen, Verbrennungen) sowie zur Hirn- und Augendrucksenkung und beschleunigten Diurese bei Vergiftungen. Er wird ebenfalls als mildes Laxans verwendet. Zur Vorbereitung von MRT-Untersuchungen des Dünndarms kann eine Mannitol-Lösung als negatives Kontrastmittel verwendet werden. Unter der Handelsbezeichnung *Bronchitol* wird eine Zubereitung als Trockenpulverinhalat entwickelt, das zur verbesserten Hydrierung der Schleimschicht in den Bronchien von Menschen mit den Atemwegserkrankungen Mukoviszidose oder COPD führen soll. Mannit findet als Zuckeraustauschstoff (Zusatzstoffnummer *E 421*) sowie als Arzneistoff Verwendung. Mannit wird auch als Verschnittstoff für Heroin und andere Drogen benutzt. Mannit wird auch als Nährstoff zur Anzucht von Bakterien verwendet.

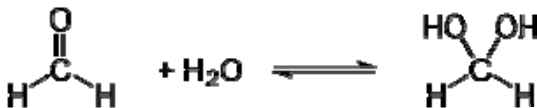
11.5 aliphatische und aromatische Aldehyde und Ketone

Formaldehyd



Physikalische Eigenschaften

Formaldehyd ist ein farbloser, stechend riechender Stoff, der bei Zimmertemperatur gasförmig vorliegt. Als Gas ist sein Geruch noch in Konzentrationen von 0,05–1 ml/m³ wahrnehmbar. Formaldehyd ist sehr gut in Wasser löslich. In wässriger Lösung bildet sich ein Aldehydhydrat (Methandiol). Das Hydrat reagiert schwach sauer (pK_s 13,3).



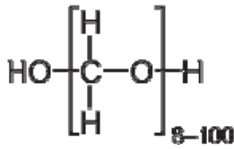
Toxische Eigenschaften

Formaldehyd kann bei unsachgemäßer Anwendung Allergien, Haut-, Atemwegs- oder Augenreizungen verursachen. Akute Lebensgefahr (toxisches Lungenödem, Pneumonie) besteht ab einer Konzentration von 30 ml/m³. Die meisten Vergiftungen treten dann auch nicht durch direkten Kontakt mit Formaldehyd auf, sondern durch das Trinken von Methanol in minderwertigen Alkoholgetränken. Dabei wandelt sich das Methanol im Körper zunächst durch Alkoholdehydrogenase in Formaldehyd, dann schnell durch Aldehyddehydrogenasen in Ameisensäure um. Diese wird nur langsam metabolisiert und kann zur Azidose führen. Formaldehyd selbst denaturiert Netzhautproteine, was zur Erblindung führen kann.

Technisch wird Formaldehyd durch katalytische Oxidation von Methanol hergestellt:

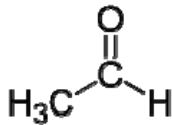


Paraformaldehyd



Paraformaldehyd ist das kurzkettige Polymer des Formaldehyds, der Polymerisationsgrad beträgt 8–100. Es handelt sich um ein weißes Pulver, das bei niedrigem pH-Wert oder unter Erhitzung wieder in Formaldehyd aufgespalten wird. Wird das Pulver in Wasser oder eine wässrige Pufferlösung gegeben, kann daher durch Erhitzen eine Formaldehydlösung erzeugt werden. Eine derart hergestellte Formaldehydlösung wird manchmal als „Paraformaldehydlösung“ bezeichnet, um sie von Formaldehydlösungen abzugrenzen, die durch Verdünnung aus Formalin entstanden sind, einer konzentrierten Formaldehydlösung, die zur Stabilisierung auch Methanol enthält. Strenggenommen ist die Bezeichnung Paraformaldehydlösung jedoch falsch, da das Polymer unlöslich ist. Diese Lösung wird in der Biologie für die Fixierung von Geweben oder Zellkulturen verwendet, in der Regel in Konzentrationen zwischen 1 und 4%, gepuffert auf neutralen pH-Wert. Es wirkt, indem es Proteine reversibel vernetzt. Der orale LD₅₀-Wert für eine Ratte liegt bei 592 mg/kg. Es ist gesundheitsschädlich und steht im Verdacht krebserregend zu sein.

Acetaldehyd



Acetaldehyd ist eine farblose, sehr leicht flüchtige und daher leicht entzündliche Flüssigkeit, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist; dabei bildet sich in einer Gleichgewichtsreaktion das Aldehydhydrat. Acetaldehyd sollte kühl gelagert werden, da es bei Temperaturen über 20 °C verdampft und explosive Dämpfe bildet. Diese Dämpfe können sich aufgrund des extrem niedrigen Zündpunkts von 140 °C an heißen Heizflächen entzünden.

Acetaldehyd oligomerisiert leicht säurekatalysiert zu Aldoladditionsprodukten.

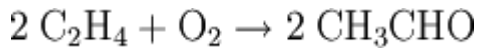
Das „Dimer“ (CH₃CHO)₂ ist der Aldehyd der Milchsäure, ein Aldol.

Das Trimere (CH₃CHO)₃ hat eine cyclische Acetalstruktur (2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trioxan). Es handelt sich um eine Flüssigkeit (Sdp. 124 °C) mit dem Trivialnamen Paraldehyd.

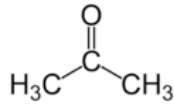
Das Tetramere (CH₃CHO)₄ hat ebenfalls cyclische Acetalstruktur (2,4,6,8-Tetramethyl-1,3,5,7-tetroxocan). Es handelt sich um einen Feststoff (sublimiert bei 112 °C), auch Metaldehyd genannt. Es wird als Festbrennstoff Trockenspiritus und wegen seiner Giftigkeit auch als Schnecken Gift (Schneckenkorn) verwendet.

Zumeist enthält der Trockenspiritus auch höhere Oligomere des Acetaldehyds, wie z. B. Pentamere (CH₃CHO)₅ und Hexamere (CH₃CHO)₆.

Acetaldehyd wird technisch nach dem Wacker-Verfahren durch Wasser-Addition an Ethylen und gleichzeitiger Luftoxidation über Festbettkatalysatoren hergestellt:



Aceton



Aceton ist eine farblose, niedrigviskose Flüssigkeit mit charakteristischem (fruchtartigen/süßlichen) Geruch, in höheren Konzentrationen stechend, leicht entzündlich und bildet mit Luft ein explosives Gemisch. Es ist in jedem Verhältnis mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar. Das Acetonmolekül zeigt Keto-Enol-Tautomerie; sein pKs-Wert beträgt 20.

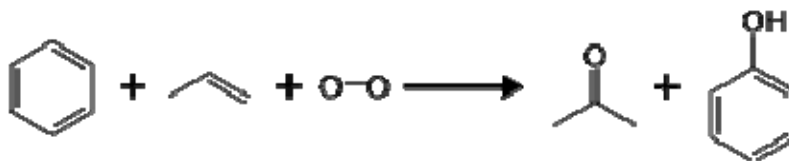
Aceton wird als gängiges Lösungs- und Extraktionsmittel für Harze, Fette und Öle, Kolophonium, Celluloseacetat sowie als Nagellackentferner eingesetzt. Es löst ein Vielfaches seines Volumens an Ethin (Acetylen). Aceton wird in vielen Reaktionen (Aldoladditionen und Aldolkondensationen) der organischen Chemie benutzt und ist in der Lehre oft ein Standardmolekül für Beispiele zur Carbonylchemie.

Lässt man je zwei Acetonmoleküle unter dem Einfluss basischer Reagenzien aldolartig dimerisieren, so entsteht Diacetonalkohol.

Aceton ist zusammen mit Wasserstoffperoxid eine der Grundchemikalien für die Herstellung des Sprengstoffes Acetonperoxid.

In einigen Ländern wird Aceton in kleinen Anteilen (1:2000-1:5000) Benzin oder Diesel zugesetzt, um eine vollständigere Verbrennung des Treibstoffs zu erreichen. Mit Aceton werden auch Tonköpfe einer Tonbandmaschine gereinigt.

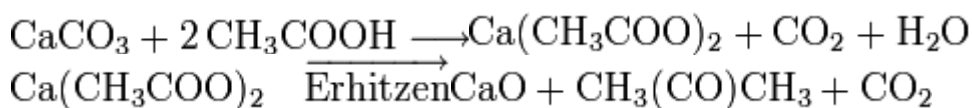
Das wichtigste Herstellungsverfahren von Aceton ist das Cumolhydroperoxid-Verfahren, das auch als Phenolsynthese nach Hock bekannt ist:



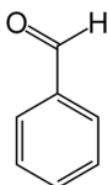
Hier werden Benzol und Propen zunächst durch eine Friedel-Crafts-Alkylierung im Sauren in Isopropylbenzol ([Cumol](#)) überführt. Dieses wird dann mit Sauerstoff zum Hydroperoxid oxidiert, welches sich während der sauren Aufarbeitung zu Phenol und Aceton zersetzt.

Als weiteres Herstellungsverfahren wird die Dehydrierung bzw. Oxidehydrierung von Isopropanol durchgeführt.

Eine weitere Möglichkeit der Acetondarstellung besteht darin, Calciumacetat zu erhitzen, wobei es in Aceton und Calciumoxid zerfällt. (Bekannt unter der Bezeichnung "Kalksalzdestillation")



Benzaldehyd



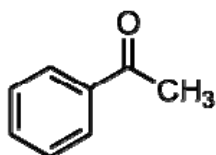
Benzaldehyd ist der einfachste aromatische Aldehyd. Er leitet sich vom Benzol ab und ist chemisch und strukturell eng mit der Benzoesäure verwandt, aus der er durch Reduktion gewonnen werden kann.

Herstellung

Durch radikalische Chlorierung von Toluol erhält man α,α -Dichlortoluol (Benzylidendichlorid), das mit Wasser zu Benzaldehyd (und HCl) umgesetzt werden kann. Entsprechend erhält man Benzaldehyd auch durch radikalische Bromierung von Toluol und anschließende Hydrolyse. In beiden Fällen tritt beim letzten Reaktionsschritt eine nukleophile Substitution von Halogenid auf.

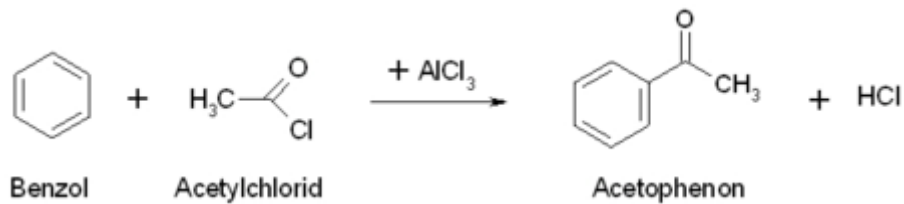
Auch eine 'direkte' Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd ist möglich. Da Benzaldehyd aber leicht zu Benzoesäure oxidiert wird, müssen dabei aber entweder selektive Oxidationsmittel verwendet werden oder es muss das entstehende Benzaldehyd mit einer schnellen Reaktion 'abgefangen' und so vor weiterer Oxidation geschützt werden.

Acetophenon

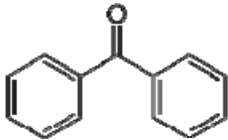


Acetophenon ist eine aromatische organisch-chemische Verbindung und gehört zu den Ketonen. Acetophenon wird unter anderem als Hypnotikum eingesetzt und ist als solches unter dem Trivialnamen „Hypnon“ bekannt. Acetophenon ist weiterhin ein Bestandteil vieler ätherischer Öle wie etwa Labdanum, Castereum, Cistus. Außerdem kommt dieses Keton in vielen natürlichen Aromen und in Steinkohleteer vor.

Acetophenon lässt sich durch Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Acetylchlorid herstellen. Als Katalysator fungiert dabei die Lewis-Säure Aluminiumchlorid (AlCl_3).



Benzophenon



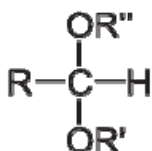
Benzophenon kann entweder durch die Reaktion von Benzol mit Tetrachlormethan und der nachfolgenden Hydrolyse des entstandenen Dichlordiphenylmethan oder mittels Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Benzoylchlorid in Anwesenheit einer Lewis-Säure (z. B. Aluminiumchlorid) synthetisiert werden.

Benzophenon wird als Fotoinitiator in UV-Härtungs-Anwendungen, wie Tinten und Beschichtungen in der Druckindustrie, verwendet. Es schützt Duftstoffe und Farben in Produkten wie Parfüms, Seifen oder Kunststoffverpackungen vor Zerstörung durch UV-Strahlung.

Im Labormaßstab findet es als Indikator bei der Trocknung von organischen Lösungsmitteln mit Natrium Anwendung. Dieses reduziert Benzophenon zum tiefblauen Ketylradikal, welches in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff mäßig stabil ist.

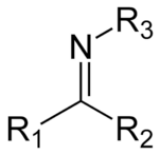
2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, ein Derivat des Benzophenons, wird in einigen Sonnencremes als UV-Schutz verwendet. Es wird dort als „Benzophenon-3“ bezeichnet und kann allergisierend wirken.

Acetale



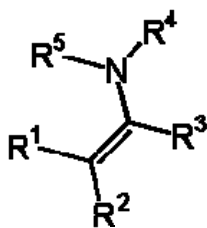
Acetale sind eine Stoffgruppe in der organischen Chemie. Sie zeichnen sich durch zwei Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen –OR aus, die an ein Kohlenstoff-Atom gebunden sind. Bei der Darstellung von Acetalen entstehen als Zwischenprodukte die Semi- bzw. Halbacetale (R' oder R'' ist ein H-Atom), welche nur in einigen Fällen isoliert werden können, vor allem aber, wenn ein Ringschluss zur Stabilisierung in relativ entspannten Ringsystemen führt. Monomere Zucker liegen zum größten Teil in einer cyclischen Halbacetalform (Lactol) vor.

Imine

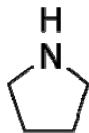


Imine bilden sich aus Aldehyden oder Ketonen und Aminen durch Kondensation (Wasserabspaltung). Sie sind wichtige Intermediate bei vielen Carbonylreaktionen. Imine können leicht in die entsprechende Carbonylverbindung und Amin hydrolysiert werden.

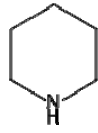
Enamine



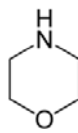
Enamine sind ungesättigte chemische Verbindungen, welche durch Reaktion von Aldehyden oder Ketonen mit sekundären Aminen (z. B. Pyrrolidin, Piperidin oder Morpholin) und anschließender Abspaltung von Wasser (H_2O) entstehen. Sie besitzen die Grundform $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3-\text{NR}^4\text{R}^5$, wobei R^x jeweils für einen Rest steht.



Pyrrolidin



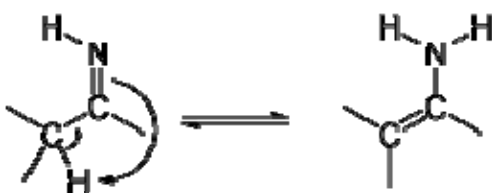
Piperidin



Morpholin

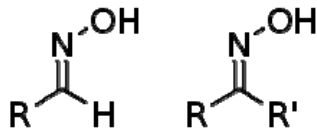
Der Begriff „Enamin“ entsteht aus der Vorsilbe „en“ (als Kennzeichnung für das enthaltene Alken, ähnlich wie bei „enol“) und „amin“, welches dem Alken als funktionelle Gruppe angelagert ist.

Ist einer der Reste am Stickstoff ein Wasserstoffatom, dann ist das Enamin eine tautomere Form des entsprechenden Imins. Bis auf einige Ausnahmen (z. B. Anillin) wandeln sich die beiden Formen in ein Gleichgewichtsreaktion (Enamin-Imin-Tautomerisation) ineinander um. Eine dem ähnliche Reaktion ist die Keto-Enol-Tautomerisation. Bei beiden Reaktionen tauscht das Wasserstoffatom seinen Platz zwischen dem Heteroatom (Sauerstoff oder Stickstoff) und dem zweiten Kohlenstoffatom:



Das einfachste Enamin (alle Reste bestehen aus Wasserstoffatomen) ist Vinylamin.

Oxime



aldoxime ketoxime

Oxime sind organische chemische Verbindungen, die als funktionelle Gruppe die Gruppierung $C = N - OH$ enthalten. Je nach Art der beiden Reste am C-Atom unterscheidet man

Aldoxime: einer der beiden Reste ist ein H-Atom: $RHC = N - OH$ und

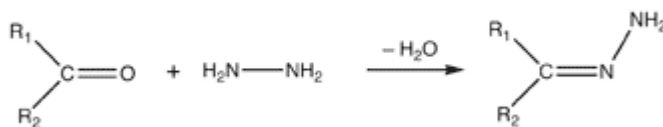
Ketoxime: beide Reste (R_1, R_2) sind organische Reste: $R_1R_2C = N - OH$.

Nach IUPAC ist die Namensgebung auch durch Voranstellen von "Hydroxyimino" erlaubt.

Oxime kann man aus Hydroxylamin oder dessen Hydrochlorid und Carbonylverbindungen wie Aldehyden und Ketonen erhalten

Hydrazone

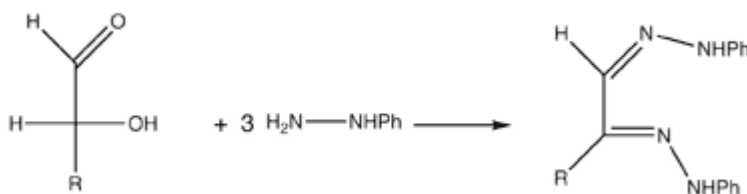
Als Hydrazone bezeichnet man die von Hydrazin oder Derivaten gebildeten Iminanalogen Stoffe, die durch Kondensation mit Carbonylverbindungen entstehen. Die Bildung der Hydrazone verläuft nach folgendem Schema:



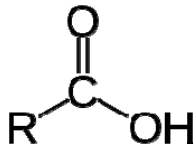
Bei der Reaktion von zwei Äquivalenten Carbonylverbindung mit Hydrazin bildet sich zuerst das Hydrazone, anschließend erfolgt die Bildung eines Azins.

Besondere analytische Bedeutung besaßen früher die 2,4-Dinitrophenylhydrazone, die als gut kristallisierende Carbonylderivate die Identifikation von Carbonylverbindungen (im Speziellen Aldehyde und Ketone) über den Schmelzpunkt des jeweiligen 2,4-Dinitrophenylhydrazons ermöglichten.

Von historischer Bedeutung sind die Phenylhydrazone von Zuckern, die man auch als Osazone bezeichnet. Bei Arbeiten über die Diazotierung von Anilin wurde das Phenylhydrazin im Jahre 1874 von Emil Fischer entdeckt, es diente später zur Charakterisierung von Zuckern. Aldosen bilden mit drei Äquivalenten Phenylhydrazin zweifache Hydrazone am C^1 - und C^2 -Atom, so dass ein chirales Zentrum verschwindet und die Identifizierung der C^2 -Epimere möglich wird.



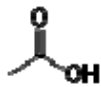
11.6 Carbonsäuren



Beispiele

aliphatische,
gesättigte
Monocarbonsäuren

Essigsäure

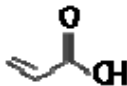


Buttersäure
(eine Fettsäure)

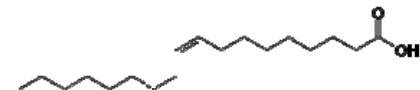


aliphatische,
ungesättigte
Monocarbonsäuren

Acrylsäure

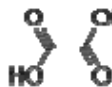


Ölsäure
(eine Fettsäure)

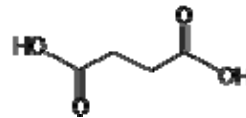


aliphatische,
gesättigte
Dicarbonsäuren

Oxalsäure

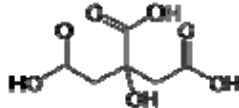


Bernsteinsäure



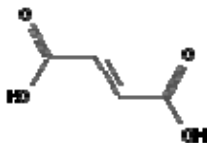
aliphatische,
gesättigte
Tricarbonsäuren

Zitronensäure

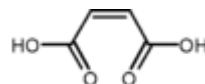


aliphatische,
ungesättigte
Dicarbonsäuren

Fumarsäure

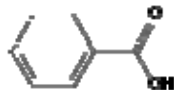


Maleinsäure

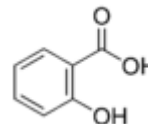


aromatische
Carbonsäuren

Benzoesäure

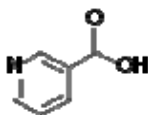


Salicylsäure

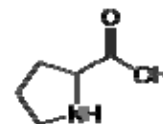


heterocyclische
Carbonsäuren

Nicotinsäure

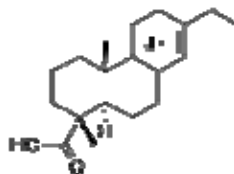


Pyrrolidin-2-
carbonsäure
(eine Aminosäure)

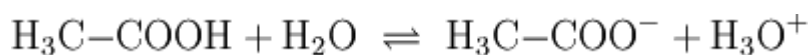


aliphatische,
ungesättigte,
cyclische
Monocarbonsäuren

Abietinsäure
(eine
Harzsäure)



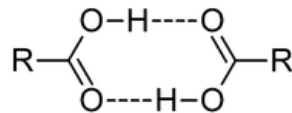
Die chemischen und auch die physikalischen Eigenschaften der Carbonsäuren werden deutlich von der Carboxyl-Gruppe bestimmt. Die Carbonylgruppe weist einen relativ starken elektronenziehenden Effekt auf, so dass die Bindung des Protons in der Hydroxylgruppe stark polarisiert wird. Dadurch erlaubt die Carboxyl-Gruppe die Freisetzung von H^+ -Ionen, hier anhand von Essigsäure dargestellt:



Diese Acidität ist im Vergleich zu anorganischen Säuren vergleichsweise schwach. Der saure Charakter der Carbonsäuren entsteht durch die Mesomerie-Stabilisierung des Carboxylat-Anions. Die Stabilität des Anions begünstigt die deprotonierte Form der Carbonsäure.

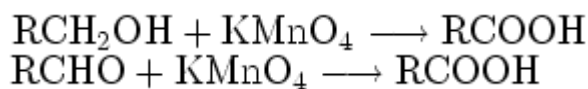
Die Acidität einer Carbonsäure liegt höher, wenn am alpha-C-Atom ein Substituent mit einem elektronenziehenden, also mit induktiven Effekt (-I-Effekt) vorliegt. Der Carboxyl-Gruppe wird so eine positivere Partiaalladung zugeführt, welche die negative Ladung des Anions stärker ausgleichen, also stabilisieren kann. Beispiel dafür wäre Acetat im Vergleich zu Trichloracetat.

Die kurzkettigen Carbonsäuren sind farblose, stark riechende Flüssigkeiten. Sie haben durch die Carboxyl-Gruppe einen polaren Charakter, was zu relativ hohen Siedetemperaturen aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen führt. Aufgrund einer speziellen räumlichen Anordnung führt die Wasserstoffbrückenbindung zu Carbonsäure-Dimeren, was zur doppelten Masse der Teilchen im Dampfraum über der Flüssigkeit führt. Die höhere Masse führt zu einer Erhöhung des Siedepunktes von Carbonsäuren.



Carbonsäuren entstehen durch Oxidation aus primären Alkoholen, wobei als Zwischenstufen Aldehyde auftreten. Oxidationsmittel: Kaliumpermanganat, Chromtrioxid, Salpetersäure

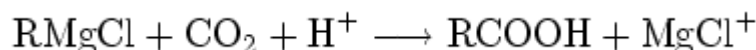
- Oxidation von primären Alkoholen oder Aldehyden:



- Hydrolyse (= "Verseifung") von Estern:



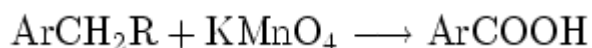
- Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Kohlenstoffdioxid:



- Kolbe-Nitrilsynthese von Halogenalkanen und anschließende Hydrolyse des Nitrils ergibt die um einen C-Baustein erweiterte Carbonsäure. Dadurch brauchen Hydroxy- und Carboxylgruppen nicht wie bei der Grignard-Methode geschützt zu werden:



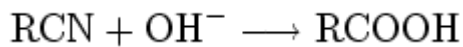
- Oxidation von alkylierten Aromaten:



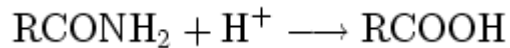
- Hydrolyse von aktivierten Carbonsäurederivaten, z. B. Carbonsäurechloriden oder Säureanhydriden:



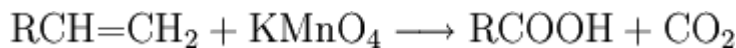
- Hydrolyse von Nitrilen (Cyaniden) (wegen der Stabilität der Nitrile unter energetischen Bedingungen):



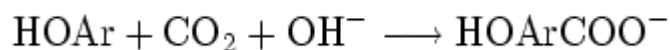
- Saure oder basische Hydrolyse von Amiden (wegen der Stabilität der Carbonsäureamide unter energetischen Bedingungen):



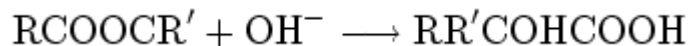
- Oxidation von Olefinen mit basischem Kaliumpermanganat (unter neutralen Bedingungen bleibt die Reaktion beim vicinalen Diol + Mangandioxid stehen):



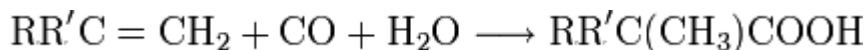
- Kolbe-Schmitt-Reaktion:



- Benzilsäure-Umlagerung:



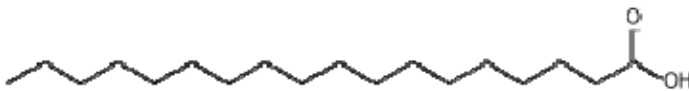
- Koch-Reaktion (*Hydroformylierung*)



Fettsäuren (ungesättigt, gesättigt)

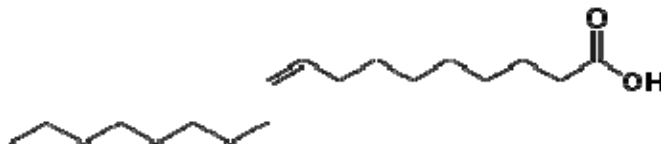
Eine **gesättigte Fettsäure** ist eine Fettsäure, die keine Doppelbindungen zwischen C-Atomen aufweist. Die gesättigten Fettsäuren bilden eine sogenannte homologe Reihe mit der Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

z.B. Stearinsäure



Ungesättigte Fettsäuren besitzen als Alkensäuren mindestens eine Doppelbindung. Mehrfach ungesättigte Fettsäuren besitzen zwei oder mehrere Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der Kette.

z.B. Ölsäure



Linolensäure



gesättigte Fettsäuren und Monocarbonsäuren

| Zahl der C-Atome: Doppel- bindungen | Trivialname | Bruttoformel | Vorkommen | Schmelz- punkt | Chemische Bezeichnung |
|---|-----------------|--------------------------------------|--|-------------------|--------------------------|
| 1:0 | Ameisensäure | HCOOH | Weitverbreitet, in fast allen Organismen | 8 °C | Methansäure |
| 2:0 | Essigsäure | CH ₃ COOH | Essig (durch Oxidation von Ethanol) | 16,2 °C | Ethansäure |
| 3:0 | Propionsäure | C ₂ H ₅ COOH | Zwischenprodukt bei der Methangärung | -24 °C | Propansäure |
| 4:0 | Buttersäure | C ₃ H ₇ COOH | Milchfett, Schweiß | -8 °C | Butansäure |
| 5:0 | Valeriansäure | C ₄ H ₉ COOH | Baldrianwurzel, Holzessig | -35 °C | Pentansäure |
| 6:0 | Capronsäure | C ₅ H ₁₁ COOH | Milchfett, entsteht bei Buttersäuregärung | -4 °C | Hexansäure |
| 7:0 | Önanthensäure | C ₆ H ₁₃ COOH | als Ester im Kalmusöl | -7,5 °C | Heptansäure |
| 8:0 | Caprylsäure | C ₇ H ₁₅ COOH | Milchfett, Kokosfett | 17 °C | Octansäure |
| 9:0 | Pelargonsäure | C ₈ H ₁₇ COOH | ätherisches Öl von Pelargonium roseum, Käse, Fuselöl, Wein | 12,5 °C | Nonansäure |
| 10:0 | Caprinsäure | C ₉ H ₁₉ COOH | Tier- und Pflanzenfette | 31 °C | Decansäure |
| 12:0 | Laurinsäure | C ₁₁ H ₂₃ COOH | Milchfett, Pflanzenfette | 43,2 °C | Dodecansäure |
| 14:0 | Myristinsäure | C ₁₃ H ₂₇ COOH | Milchfett, Fischöl, Tier- und Pflanzenfette | 53,9 °C | Tetradecansäure |
| 16:0 | Palmitinsäure | C ₁₅ H ₃₁ COOH | Tier- und Pflanzenfette | 62,8 °C | Hexadecansäure |
| 17:0 | Margarinsäure | C ₁₆ H ₃₃ COOH | Tier- und Pflanzenfette | 61,3 °C | Heptadecansäure |
| 18:0 | Stearinsäure | C ₁₇ H ₃₅ COOH | Tier- und Pflanzenfette | 69,6 °C | Octadecansäure |
| 20:0 | Arachinsäure | C ₁₉ H ₃₉ COOH | in geringen Mengen in Pflanzensamen und Tierfetten | 75,4 °C | Eicosan-/Icosansäure |
| 22:0 | Behensäure | C ₂₁ H ₄₃ COOH | in geringen Mengen in Pflanzensamen und Tierfetten, bei Morbus Gaucher | | Docosansäure |
| 24:0 | Lignocerinsäure | C ₂₃ H ₄₇ COOH | einige Pflanzenfette, Bestandteil der Sphingomyeline | | Tetracosansäure |
| 26:0 | Cerotinsäure | C ₂₅ H ₅₁ COOH | Bienenwachs, Carnaubawachs, Montanwachs, Wollschweiß | | Hexacosansäure |
| 28:0 | Montansäure | C ₂₇ H ₅₅ COOH | | | Octacosansäure |
| 30:0 | Melissinsäure | C ₂₉ H ₅₉ COOH | | | Triacosansäure |

einfach ungesättigte Fettsäuren

| Zahl der C- Atome: Doppel- bindungen | Trivialname | Bruttoformel | Stellung der Doppel- bindung | Vorkommen | Schmelz- punkt | Chemische Bezeichnung |
|--|------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|-------------------|--------------------------------|
| 11:1 | Undecylensäure | C ₁₀ H ₁₉ COOH | 10 | | 24,5 °C | (10Z)- Undeca- 10-ensäure |
| 14:1 | Myristoleinsäure | C ₁₃ H ₂₅ COOH | 9 | seltene Fettsäure in wenigen Pflanzenölen, z.B. in Samen der Gattung Myristicaceae (Muskatnussgewächse) | | (9Z)- Tetradeca- 9-ensäure |
| 16:1 | Palmitoleinsäure | C ₁₅ H ₂₉ COOH | 9 | Milchfett, Depotfett der Tiere, Fischtran, Pflanzenfett | | (9Z)- Hexadeca- 9-ensäure |
| 18:1 | Petroselinsäure | C ₁₇ H ₃₃ COOH | 6 | in Korianderöl | 30 °C | (6Z)- Octadeca- 6- ensäure |
| 18:1 | Ölsäure | C ₁₇ H ₃₃ COOH | 9 | in allen Naturfetten | 16 °C | (9Z)- Octadeca- 9- ensäure |
| 18:1 | Elaidinsäure | C ₁₇ H ₃₃ COOH | 9 | im Fett von Wiederkäuern | 44–51 °C | (9E)- Octadeca- 9- ensäure |
| 18:1 | Vaccensäure | C ₁₇ H ₃₃ COOH | 11 | | | (11E)- Octadeca- 11-ensäure |

| | | | | | | |
|------|---------------|--------------------|----|--|-------|------------------------------|
| 20:1 | Gadoleinsäure | $C_{19}H_{37}COOH$ | 9 | in nennenswerten Mengen nur in Jojobaöl | | (9Z)- Eicosa- 9-ensäure |
| 20:1 | Icosensäure | $C_{19}H_{37}COOH$ | 11 | in Rapsöl | 16 °C | (11Z)- Eicosa- 11-ensäure |
| 22:1 | Cetoleinsäure | $C_{21}H_{41}COOH$ | 11 | Pflanzenöle | | (11Z)- Docosa- 11-ensäure |
| 22:1 | Erucasäure | $C_{21}H_{41}COOH$ | 13 | Rapsöl, Senföl | | (13Z)- Docosa- 13-ensäure |
| 24:1 | Nervonsäure | $C_{23}H_{45}COOH$ | 15 | Samenöl des seltenen Baums <i>Malaria oleifera</i> aus der Familie Olacaceae | | (15Z)- Tetracosa- 15-ensäure |

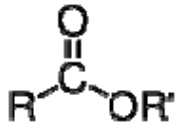
mehrfach ungesättigte Fettsäuren

| Zahl der C-Atome: Doppelbindungen | Trivialname | Bruttoformel | Stellung der Doppelbindungen | Vorkommen | Schmelzpunkt | Chemische Bezeichnung |
|--------------------------------------|------------------------|--------------------|------------------------------|--|--------------|---|
| 18:2 | Linolsäure | $C_{17}H_{31}COOH$ | 9, 12 | Pflanzenöle, insbesondere Distelöl, Sonnenblumenöl und Traubenkernöl | -5 °C | (9Z,12Z)- Octadeca- 9,12-diensäure |
| 18:3 | Alpha-Linolensäure | $C_{17}H_{29}COOH$ | 9, 12, 15 | einige Pflanzenöle, insbesondere Leinöl, Walnussöl, Hanföl, Rapsöl und Sojaöl | -11 °C | (9Z,12Z,15Z)- Octadeca- 9,12,15- triensäure |
| 18:3 | Gamma-Linolensäure | $C_{17}H_{29}COOH$ | 6, 9, 12 | in wenigen Pflanzenölen wie Borretschöl, Nachtkerzenöl und Hanföl | -11 °C | (6Z,9Z,12Z)- Octadeca- 6,9,12- triensäure |
| 18:3 | Calendulasäure | $C_{17}H_{29}COOH$ | 8, 10, 12 | Hauptfettsäure im fetten Pflanzensamenöl der Ringelblume | | (8E,10E,12Z)- Octadeca- 8,10,12- triensäure |
| 18:3 | Punicinsäure | $C_{17}H_{29}COOH$ | 9, 11, 13 | in wenigen Pflanzenölen, z.B. im Kernöl des Granatapfels | | (9Z,11E,13Z)- Octadeca- 9,11,13- triensäure |
| 18:3 | Alpha-Eleostearinsäure | $C_{17}H_{29}COOH$ | 9, 11, 13 | in wenigen Pflanzenölen, z.B. Hauptfettsäure im Öl der Samen von <i>Parinaria montana</i> (Chrysobalanaceae) | | (9Z,11E,13E)- Octadeca- 9,11,13- triensäure |
| 20:4 | Arachidonsäure | $C_{19}H_{31}COOH$ | 5, 8, 11, 14 | Tierfette, Fischtran | -49,5 °C | (5Z,8Z,11Z,14Z)- Eicosa- 5,8,11,14- tetraensäure |
| 20:5 | Timnodonsäure | $C_{19}H_{29}COOH$ | 5, 8, 11, 14, 17 | Fischöle | -54 °C | (5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)- Eicosa- 5,8,11,14,17- pentaensäure |
| 22:5 | Clupanodonsäure | $C_{21}H_{33}COOH$ | 7, 10, 13, 16, 19 | Fischöle | | (7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)- Docosa- 7,10,13,16,19- pentaensäure |
| 22:6 | Cervonsäure | $C_{21}H_{31}COOH$ | 4, 7, 10, 13, 16, 19 | Fischöle | | (4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)- Docosa- 4,7,10,13,16,19- hexaensäure |

Fettsäuren mit weiteren funktionellen Gruppen

| Zahl der C-Atome: Doppelbindungen funktionelle Gruppe | Trivialname | Bruttoformel | Stellung der funktionellen Gruppen | Vorkommen | Schmelzpunkt | Chemische Bezeichnung |
|---|--------------|-------------------|---|---|--------------|--|
| 18:1 Epoxy- | Vernolsäure | $C_{18}H_{32}O_3$ | 9 (Doppelbindung) 12 (Epoxygruppe) | Hauptfettsäure im Vernoniaöl (aus Samen der Feinastern) | 23-25 °C | 12-(R),13-(S)-Epoxy-9-cis-Octadecensäure |
| 18:1 Hydroxy- | Rizinolsäure | $C_{18}H_{34}O_3$ | 9 (Doppelbindung) 12 (Hydroxygruppe) | Hauptfettsäure im Rizinusöl | 5 °C | 12-Hydroxy-9-cis-octadecensäure |

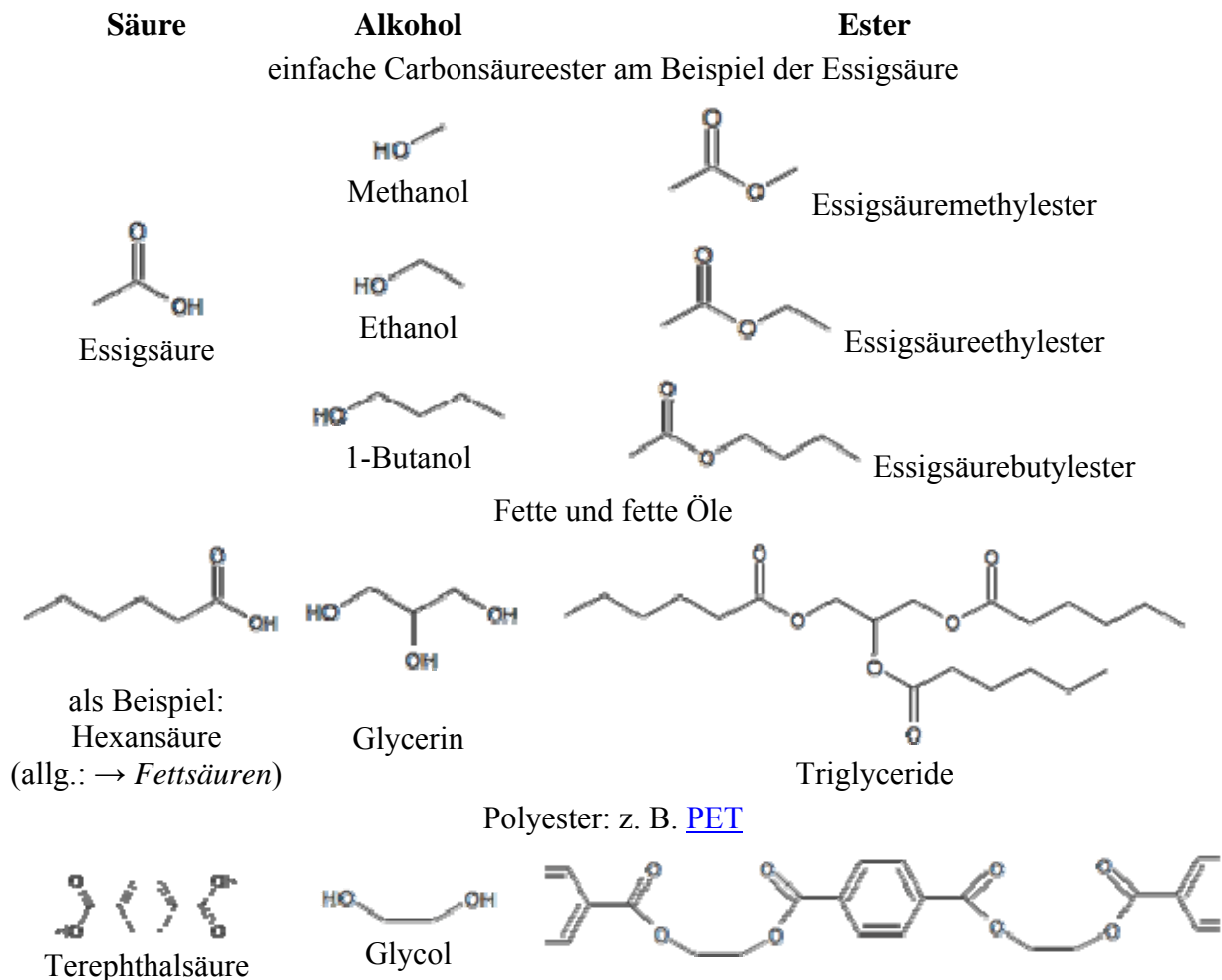
Ester



Die Darstellung erfolgt aus Alkohol und Carbonsäure (verbessert durch Säure als Katalysator und den Abtransport des entstehenden Wassers aus dem Reaktionsgemisch durch azeotrope Destillation oder Einsatz eines Molekularsiebs) entsteht durch Veresterung, dort ist der Reaktionsmechanismus dargestellt, ein Carbonsäureester.

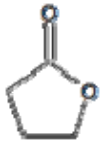


Neben der Umsetzung der Carbonsäure führen auch Reaktionen der entsprechenden Carbonsäureanhydride und Carbonsäurechloride zu Estern. Eine weitere, technisch bedeutende Reaktion ist die Umesterung, der Austausch eines Alkohols im Ester gegen einen anderen. Dies wird beispielsweise eingesetzt, um aus Rapsöl (Glycerinester von langkettigen Fettsäuren) Biodiesel (Rapsölmethylester) herzustellen.



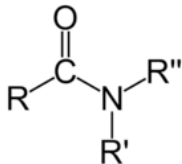
Lactone

Lactone sind cyclische Ester von Hydroxycarbonsäuren

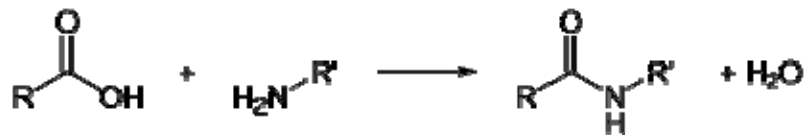


γ -Butyrolacton

Carbonsäureamide

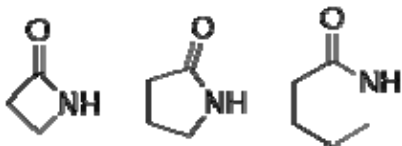


Carbonsäureamide entstehen aus Carbonsäuren und Aminen durch Kondensation



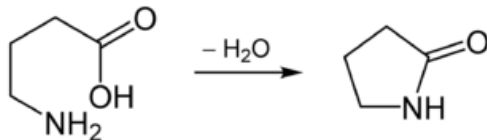
Lactame

Als **Lactame** bezeichnet man Moleküle in der organischen Chemie, die eine Amid-Bindung zwischen einer Amino- und einer Carboxyl-Gruppe desselben Moleküls enthalten.

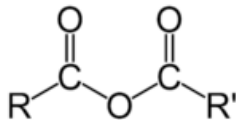


β - γ - δ -Lactam

Lactame entstehen aus Amino-carbonsäuren durch intramolekulare Kondensation



Anhydride



Säureanhydride (meist nur Anhydride genannt) sind Derivate von oxidischen Säuren, die formal durch Abspaltung von Wasser aus einer Säure entstehen.

Säureanhydride können auf verschiedenen Wegen erzeugt werden:

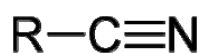
Durch Reaktion eines Carbonsäurechlorides mit einer Säure oder durch Abspaltung von Wasser mithilfe eines starken Entwässerungsmittels z. B. Schwefelsäure. Spezielle Anhydride lassen sich auch auf anderen Wegen herstellen. So wird z. B. Maleinsäureanhydrid durch Oxidation von Benzol gewonnen und Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin. Einen Sonderfall stellt Kohlenstoffmonoxid dar; es lässt sich durch Entwässern von Ameisensäure erzeugen und durch Einleiten von Kohlenstoffmonoxid in Natronlauge entsteht Formiat. Somit ist eine anorganische Substanz das Säureanhydrid einer organischen.

Säureanhydride reagieren mit Wasser exotherm zu der bzw. den entsprechenden Säure(n). Verwendet man Säureanhydride zur halogenfreien Friedel-Crafts-Acylierung oder zur Trocknung der entsprechenden Säure.

Säurechloride

Carbonsäurehalogenide, auch **Alkanoylhalogenide** genannt, sind Verbindungen einer Stoffgruppe, die sich von den Carbonsäuren ableiten. Bei ihnen ist die Hydroxylgruppe der Carbonsäure durch ein Halogen-Atom ersetzt. Die am häufigsten verwendeten Carbonsäurehalogenide sind die Carbonsäurechloride.

Nitrile



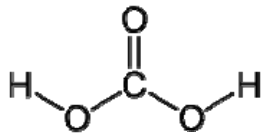
Nitrile sind eine Gruppe chemischer Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$. Die funktionelle Gruppe aus Kohlenstoff und dreifach gebundenem Stickstoff wird als Nitril- oder Cyanogruppe bezeichnet. Die Nitrile leiten sich formal von der Blausäure (HCN) durch Austausch des Wasserstoffatoms gegen einen organischen Rest ab. Die Isomere mit der Formel $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ nennt man Isonitrile.

Besonders Adiponitril und Acrylnitril sind als Zwischenprodukte der Kunststoffherstellung von praktischer Bedeutung. Eine wichtige Bedeutung von Nitrilen liegt darin, dass man in einer chemischen Synthese diese Gruppe leicht einführen kann und dann in andere funktionelle Gruppen (Aminosäuren oder Amine) umwandeln kann. Das Verfahren zur Herstellung von α -Aminosäuren aus Aldehyden, bei der Nitrile als Zwischenprodukte auftreten ist als Strecker-Synthese bekannt. Acetonitril findet als Lösungsmittel Verwendung.

Bei medizinischen Untersuchungshandschuhen sind solche aus Nitrilkautschuk aufgrund der fehlenden Allergiegefahr denen aus Latex überlegen. Als Material für Schutzhandschuhe besticht besonders die gute chemische Beständigkeit.

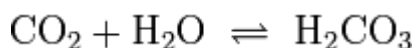
11.7 Kohlensäuren, Carbonate, Phosgen, Urethane, Harnstoff, Guanidin

Kohlensäure, Carbonate

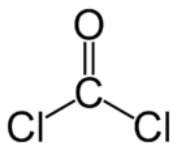


Kohlensäure (H_2CO_3) ist eine Säure und das Reaktionsprodukt ihres Säureanhydrids Kohlenstoffdioxid (CO_2) mit Wasser. Die **Salze** der zweiprotonigen Säure heißen **Carbonate** bzw. **Hydrogencarbonate**, auch ihre Ester werden Carbonate genannt. Technische Bedeutung haben die Polyester, die als Polycarbonate bezeichnet werden.

Das Gas CO_2 ist im Vergleich zu O_2 und N_2 relativ gut löslich in Wasser und reagiert zu einem geringen Anteil (etwa 0,2 %, je nach Temperatur) zu Kohlensäure:



Phosgen

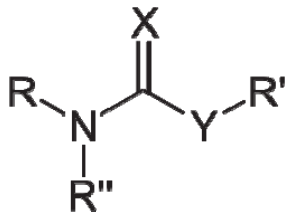


Phosgen ist der Trivialname für **Kohlenoxiddichlorid** oder **Carbonylchlorid**, COCl_2 , das Dichlorid der Kohlensäure.

Da Phosgen schlecht wasserlöslich ist, kann es beim Eindringen in die Lunge bis zur Blut-Luft-Schranke in den Lungenbläschen (Alveolen) gelangen. Geringe Dosen zersetzen sich in der Lunge mit der dort vorhandenen Feuchtigkeit allmählich zu Kohlenstoffdioxid und Salzsäure; die letztere verätzt das Lungengewebe und die Alveolen. Dies führt nach 2-3 Stunden zu quälendem Husten, Zyanose und Lungenödemen und endet meist tödlich. Der Tod tritt in der Regel bei vollem Bewusstsein ein. Hohe Dosen können auch binnen Sekunden oder Minuten zum Tod führen, indem die Phosgenmoleküle in hoher Anzahl mit den Aminosäuren der

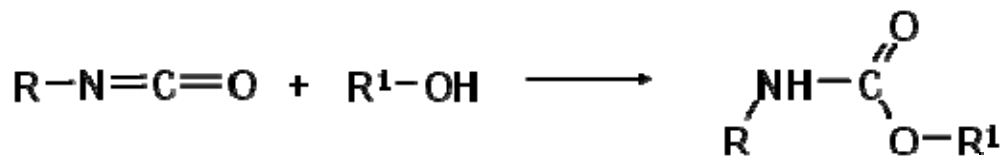
Alveolenwände reagieren und den Sauerstoffaustausch verhindern. Das in organischen Lösungsmitteln gelöste Phosgen beschleunigt und potenziert die giftige Wirkung. Anders als Senfgas wird Phosgen nur durch die Lunge aufgenommen, nicht durch die Haut.

Urethane (Carbamate)



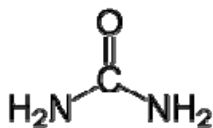
Carbamate sind Salze und Ester der Carbaminsäure ($\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$). Sie werden häufiger als **Urethane** bezeichnet. Formal gehören auch Polyurethane zu den Carbamaten.

Carbamate lassen sich aus Isocyanaten und Alkoholen herstellen:



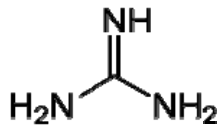
Carbamate werden seit den 1950er-Jahren vor allem als Insektizide, Fungizide und Herbizide in der Landwirtschaft eingesetzt. Der weltweite Verbrauch an Carbamaten lag 1995 bei etwa 30.000 Tonnen. Einige Carbamate wurden früher als Schlafmittel verwendet. In der organischen Synthese werden Carbamate wegen ihrer Stabilität gegenüber basenkatalysierter Hydrolyse als Schutzgruppen für Hydroxyl und Aminfunktionen eingesetzt (Fmoc, Boc).

Harnstoff (Urea)



Harnstoff (lat. Urea), auch [Kohlensäure](#)amid, – nicht zu verwechseln mit Harnsäure – ist eine organische Verbindung, die von vielen Tieren als ein Endprodukt des Stoffwechsels von Stickstoffverbindungen (z. B. Aminosäuren) im sogenannten Harnstoffzyklus produziert und im Urin ausgeschieden wird. Reiner Harnstoff ist ein weißer, kristalliner, schwach nach Ammoniak riechender, ungiftiger und hygienisch unbedenklicher Feststoff.

Guanidin

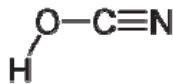


Guanidin ist eine organische Base (nicht zu verwechseln mit dem Nukleosid Guanosin). Guanidin kann als Amidin der Carbamidsäure aufgefasst werden. Es kann z. B. durch Schmelzen von Harnstoff oder Dicyandiamid mit Ammoniumnitrat hergestellt werden.

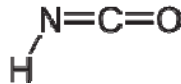
Viele Naturstoffe sind Guanidinderivate, darunter so wichtige wie die proteinogene Aminosäure Arginin, das Kreatin bzw. das Kreatinin. Die Guanidinderivate Arginin und Argininosuccinat spielen eine wichtige Rolle im Harnstoffzyklus und damit bei der Entgiftung des durch Stoffwechselprozesse gebildeten Ammoniaks.

11.8 Spezielle Verbindungsklassen:

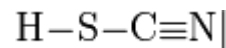
Cyanate, Isocyanate, Thiocyanate



Cyansäure



Isocyansäure



Thiocyansäure

Cyanate sind die Salze mit dem Cyanat-Ion (NCO^-) oder die Ester der Cyansäure mit der Struktur $\text{R}-\text{OCN}$. Anorganische Cyanate wie Kaliumcyanat sind stabile wasserlösliche Verbindungen und farblos. Cyansäureester trimerisieren im allgemeinen zu Cyanursäuretriestern. Dies geschieht bei Alkylcyanaten sehr schnell (schon während der Herstellung), bei Arylcyanaten langsam. Die **Cyansäure** ist eine instabile Cyansauerstoffsäure, die bei Temperaturen oberhalb von 0°C polymerisiert. Unter 0°C ist sie in Benzol oder Ether wochenlang haltbar. Als Lösung in Eiswasser ist sie um so länger haltbar, je verdünnter die Lösung ist.

Die **Isocyanate** leiten sich von der Isocyansäure ab. Dementsprechend unterscheidet man also (wie bei allen Säuren) die Salze (wie z. B. das Kaliumisocyanat) und die Ester. Die **Isocyansäure** ist eine reaktive, wenig beständige Cyansauerstoffsäure. Die freie Säure polymerisiert sehr leicht zu einem Gemisch von Cyanursäure und Cyamelid.

Als **Thiocyanate** (veraltet auch **Rhodanide**) werden die anorganischen Salze und die organischen Ester der unbeständigen Thiocyansäure HSCN bezeichnet. Der Name „Rhodanid“ leitet sich von griechisch "rhodos" für "rot" ab, da Eisen(III)-thiocyanat eine tiefrote Farbe besitzt. **Thiocyansäure** (veraltet: *Rhodanwasserstoffsäure*) ist eine instabile chemische Verbindung mit der Summenformel HSCN . Sie bildet das Schwefelanalogue der Cyansäure HOCN .