

Kapitel 09: Carbonsäuren



Fruchtsäuren, wie die Zitronensäure, sind Carbonsäuren.
Man findet sie u.a. in Orangen und Zitronen.

Freies Lehrbuch der organischen Chemie von H. Hoffmeister und C. Ziegler
(unter GNU Free Documentation License, Version 1.2 (GPL)).

Die jeweils aktuellste Fassung finden Sie unter: <https://hoffmeister.it/index.php/chemiebuch-organik>

Inhalt

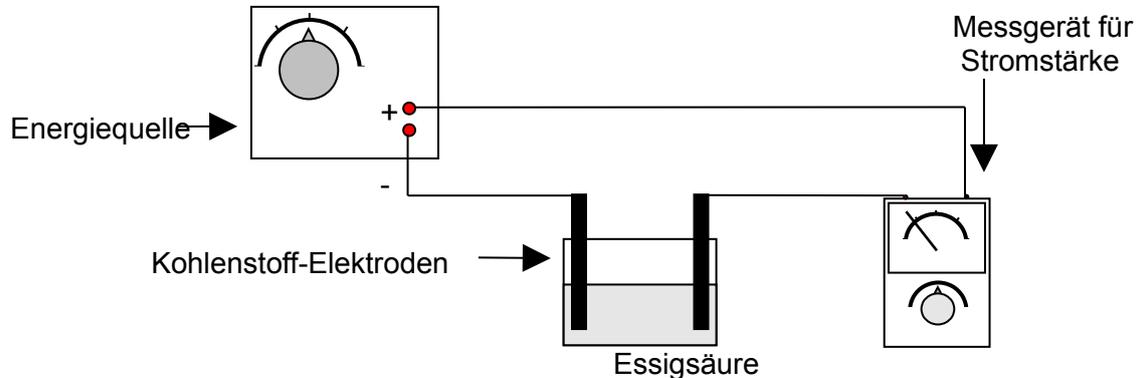
Kapitel 09: Carbonsäuren.....	1
Inhalt.....	2
Carbonsäuren (organische Säuren).....	3
Eisessig.....	5
Carbonsäuren können durch Oxidation entstehen.....	6
Die homologe Reihe der Carbonsäuren.....	6
Versuche mit Carbonsäuren.....	7
Natriumacetat reagiert mit Wasser - Protolyse.....	7
2. Reaktion von Kalk mit Carbonsäuren (mit Kohlenstoffdioxidnachweis durch Kalkwasser).....	7
Typen von Carbonsäuren: Übersicht und Gliederung der Alkansäuren.....	8
a) Bekannte und wichtige Alkansäuren.....	8
b) Dicarbonsäuren und Polycarbonsäuren.....	8
c) Hydroxycarbonsäuren & Di- sowie Tricarbonsäuren.....	8
d) Cyclische Carbonsäuren.....	9
e) Fettsäuren.....	9
e) Halogenierte Carbonsäuren.....	9
Beispiel: 2-Chlorpropansäure: HOOC-CHCl-CH_3	9
Die saure Reaktion und die Säurereste der Carbonsäuren.....	10
Einstufige und mehrstufige Protolyse.....	10
Salzbildung.....	10
Carbonsäuren und ihre Säurereste.....	10
Die Säurestärke und der Einfluss der I-Effekte und der Mesomerie.....	11
Aufgaben zu Carbonsäuren.....	12
Protolyse von organischen Säuren.....	15
Protolyse einer einprotonigen organischen Säure mit Wasser:.....	15
Protolyse einer zweiprotonigen organischen Säure mit Wasser:.....	15
Vergleich der Säurestärke (Azidität) bei Carbonsäuren.....	16
Exkurs: Was ist der I-Effekt?.....	16
Erklärung der Unterschiede bei der Säurestärke:.....	17
Betrachtung als chemisches Gleichgewicht:.....	17
Zunahme der Säurestärke durch Hydroxidgruppen.....	18
Substituenteneinflüsse auf die Acidität.....	19
Die Säurestärke der Carbonsäuren.....	20
Langkettige Carbonsäuren sind Fettsäuren.....	21
Gesättigte und ungesättigte Fettsäuren:.....	21
Beispiele für Fettsäuren:.....	21
Eigenschaften der Carbonsäuren.....	23
a) Wasserlöslichkeit der Carbonsäuren.....	23
b) Schmelz- und Siedepunkte der Carbonsäuren.....	23
Dimerbildung bei Carbonsäuren.....	23
Herstellung von Carbonsäuren.....	24
Folie: Formeln von einigen ausgewählten organischen Säuren.....	25
Übersicht über die organischen Säuren (prüfen).....	26
Chemische Reaktionen der Carbonsäuren.....	28
Substitution einer Carbonsäure mit Chlor.....	28
Stereoisomerie (=Spiegelbildisomerie).....	29
Wann tritt an C-Atomen Chiralität in Erscheinung?.....	30
Fischer-Projektion.....	31
Vergleich: Enantiomere und Diastereomere bei 2,3-Dihydroxybutanal.....	32
Vergleich: Enantiomere und Diastereomere bei Weinsäure (2,3-Dihydroxydibutansäure).....	33
Optische Aktivität.....	34
Aufgaben zur Bestimmung von Stereoisomeren.....	35
Aufgaben zu Carbonsäuren.....	37
FAQ: Carbonsäuren.....	38
Definitionen.....	39

Carbonsäuren (organische Säuren)

V1: In konzentrierte Essigsäure werden zwei Elektroden aus Graphit gegeben und ein Stromkreis mit Ampèremeter angeschlossen (5-10 Volt Wechselspannung). Die so gemessene Stromstärke gibt Auskunft über die Leitfähigkeit der Lösung.

Nach dem ersten Messen der Leitfähigkeit wird kontinuierlich Wasser hinzugegeben und die Stromstärke beobachtet.

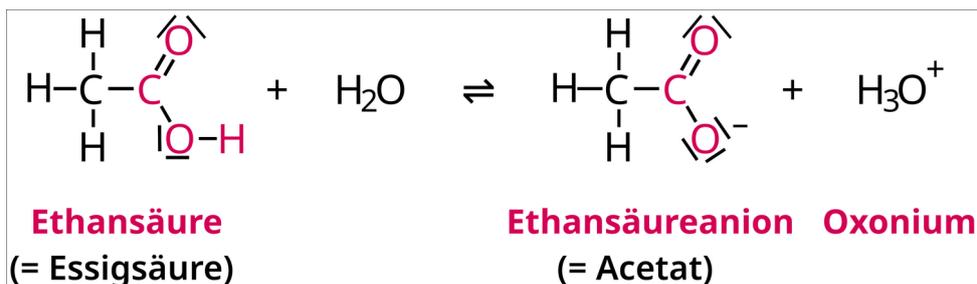
Um den Stromkreis vorher zu testen, kann die Leitfähigkeit mit Wasser gemessen werden.



B	S:
1. Essigsäure zeigt keinerlei messbare Leitfähigkeit.	=> In Lösungen können nur Ionen die Elektronen von einer Elektrode zur anderen transportieren. Liegt keine Leitfähigkeit vor, ist der Stromkreis nicht geschlossen. Also sind demzufolge keine Ionen in der Lösung vorhanden.
2. Je mehr Wasser hinzugegeben wird, desto höher steigt die Leitfähigkeit. Sie übertrifft sogar den Wert der Leitfähigkeit von reinem Wasser.	=> Durch die Zugabe von Wasser müssen sich Ionen gebildet haben.

Wo kommen diese Ionen her?

Essigsäure (Ethansäure) + Wasser \rightleftharpoons Essigsäuresäureanion + Oxoniumion



Genau wie die anorganischen Säuren reagieren organische Säuren in einer Protolyse mit Wasser und übertragen dabei ein Proton (Säure-Base-Reaktion). Dabei wird in Wasser das Oxoniumion gebildet, welches die stärkste Säure in wässrigen Systemen ist.

Als Protolyse bezeichnet man den Übergang eines Protons (H^+)
(von einem Molekül auf ein anderes)

Säuren sind ionogene Verbindungen und leiten demzufolge den elektrischen Strom.

Ein Video zu diesem Versuch findet ihr in meinem Kanal: <https://youtu.be/kUqIggvr7yg>

Beachte: Bei organischen Säuren liegen in chemischen Reaktionen oft chemische Gleichgewichte vor. Das bedeutet, dass die Reaktionen nicht vollständig ablaufen und es immer auch zu einer Rückreaktion kommt. Dies wird durch einen besonderen Reaktionspfeil \rightleftharpoons ! Wenn das chemische Gleichgewicht noch nicht im Unterricht behandelt wurde, kannst Du erstmal einen normalen Reaktionspfeil verwenden.

Wichtige Zusatzinformationen:

- Die Heterolyse ist ebenfalls eine heterolytische Spaltung. Eine solche Aufspaltung von Verbindungen in Wasser in ihre Ionen wird auch Dissoziation genannt.
- Eine Dissoziation muss nicht vollständig sein. Bei Essigsäure dissoziiert ca. jedes 100 Molekül (\Rightarrow pH ca. 5, da die Konzentration an $\text{H}_3\text{O}^+ = 10^{-5}$ mol/l (statt 10^{-7} mol/l bei Wasser)
- Da H^+ keine Elektronen hat und nur ein Proton (und kein Neutron!), wird es unter Chemikern auch als Proton bezeichnet!
- **Wichtig: Säure und saure Eigenschaften sind keine unveränderbaren Stoffeigenschaften wie z.B. der Siedepunkt.** Essigsäure beispielsweise ist also erst in Verbindung mit Wasser eine Säure! Sauer kann folglich keine Stoffeigenschaft sein, sondern erst das Ergebnis einer Reaktion, bei der Oxoniumionen entstehen.
- Umgangssprachlich sagen Chemiker oft, dass das H^+ - Ion die Säureeigenschaften ausmacht. Als Erklärung für viele Modelle ist dies auch mehr als ausreichend. Genau genommen ist es aber immer das Oxoniumion (H_3O^+), welches die sauren Eigenschaften ausmacht.
 H_3O^+ ist die stärkste Säure in Wasser.
- **Zum Nachdenken:**
Du kennst jetzt die beiden Grundtypen chemischer Reaktionen:
a) Redoxreaktionen: Elektronen (e^-) werden übertragen
b) Säure-Base-Reaktionen: Protonen (p^+) werden übertragen.

Zusatzinformationen:

Oxonium wurde früher auch „Hydroniumion“ bzw. „Hydroxoniumion“ genannt. Beide Begriffe werden nicht mehr verwendet!

<https://de.wikipedia.org/wiki/Dissoziation>

Aufgaben:

1. Wiederhole, oder erarbeite Dir die folgenden Begriffe: Säure & Base (nach Brönstedt!), korrespondierendes Säure-Base-Paar, Säure-Dissoziation in Wasser, Protolyse, Säure-Base-Reaktion, Oxoniumion, Ampholyt.
Als Hilfe kann auch das Kapitel „**16 Säure - Base - Reaktionen**“ im Bereich „Anorganische Chemie“ dienen.

2. Erkläre, warum man nicht sagen kann, „ein Stoff ist eine Säure“. Die Konsequenz dieser falschen Aussage wäre, das „Säure“ eine nicht änderbare Stoffeigenschaft wäre. Belege mit Beispielen (gut eignet sich dazu ein Ampholyt), das ein Stoff nur als Säure (oder Base) reagieren kann.

Eisessig

Carbonsäuren haben durch ihren Aufbau und vor allem durch das Ausbilden starker WBBs hohe Schmelz- und Siedepunkte (im Vergleich zu Alkanen und Alkoholen gleicher Kettenlänge).

Besonders deutlich wird dies beim Gefrieren von Essigsäure.

V: Essigsäure wird in den Kühlschrank gestellt (evtl. ein gelegtes RG).

B: Essigsäure ist nach wenigen Minuten gefroren.

S: Der Schmelzpunkt von Essigsäure liegt oberhalb der Temperatur des Kühlschranks.

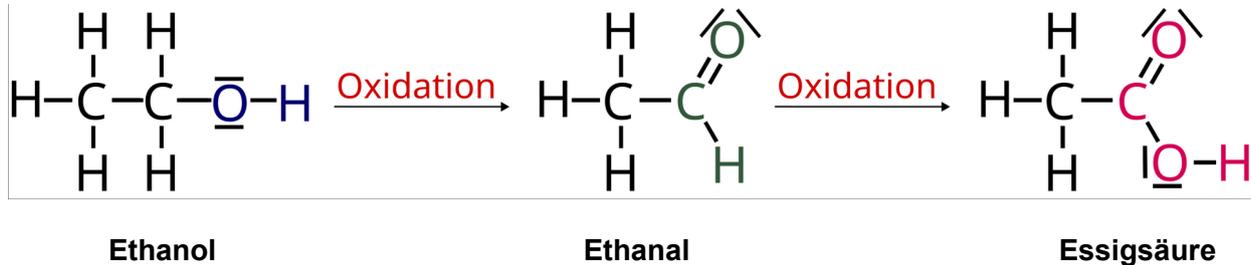
Kühlschränke kühlen meist im Bereich von 4-6°C, der Schmelzpunkt von wasserfreier, konzentrierter Essigsäure liegt bei 16,2°C.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Essigsäure>

Carbonsäuren können durch Oxidation entstehen

Carbonsäuren kommen in der Natur häufig vor. Sie dienen z.B. als Abwehrstoff (Ameisensäure), Fruchtsäuren, kommen in Schweiß vor und bilden Ölen, Fette, Harze und Wachse. Man findet sie ebenfalls in Geruchsstoffen und in natürlichen Aromen. Essigsäure beispielsweise entsteht durch die Oxidation von Aldehyden oder primären Alkoholen:

Stehenlassen von Wein in einer geöffneten Flasche:



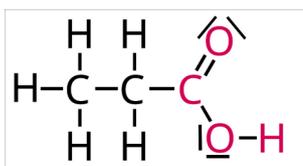
Da die Carbonsäuren sich von den Alkanen ableiten und als funktionelle Gruppe die Carboxylgruppe enthalten (Achtung: das C-Atom der Carboxylgruppe wird mitgezählt!), kann man entsprechend auch hier eine homologe Reihe aufstellen,

Die homologe Reihe der Carbonsäuren

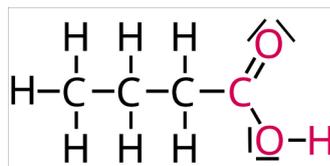
Die funktionelle Gruppe der Carbonsäuren ist die COOH-Gruppe. Sie wird Carboxylgruppe genannt.

Name	Trivialname	Formel	Säurerestanion	Formel
Methansäure	Ameisensäure	H-COOH	Formiat	H-COO ⁻
Ethansäure	Essigsäure	H ₃ C-COOH	Acetat	H ₃ C-COO ⁻
Propansäure	Propionsäure	H ₃ C-CH ₂ -COOH	Propionat	H ₃ C-CH ₂ -COO ⁻
Butansäure	Buttersäure	H ₃ C-(CH ₂) ₂ -COOH	Butyrat	H ₃ C-(CH ₂) ₂ -COO ⁻

usw...



Propionsäure
(u.a. im Schweiß enthalten)



Buttersäure
(u.a. in ranziger Butter enthalten)

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Carbonsäuren>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Ameisensäure>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Essigsäure>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Propionsäure>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Buttersäure>

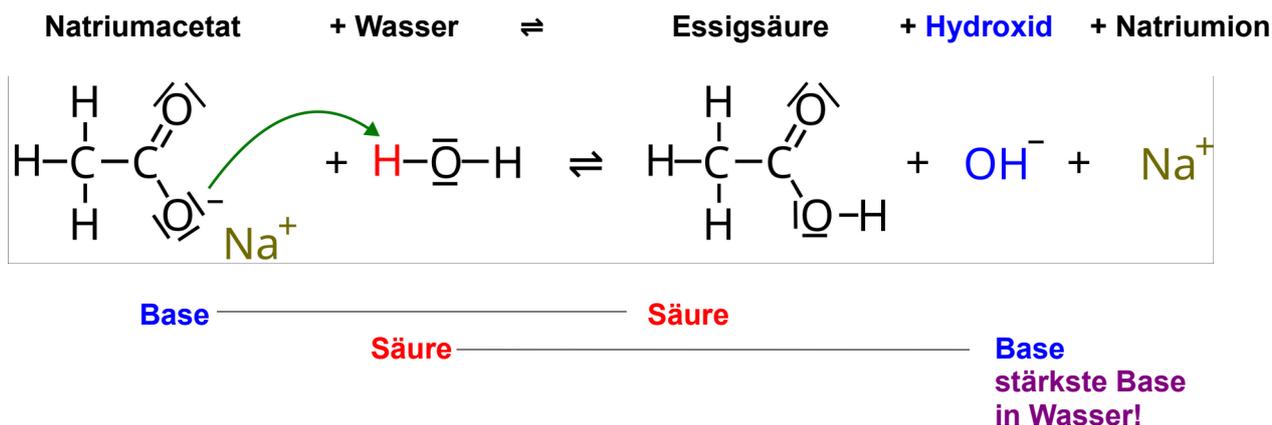
Versuche mit Carbonsäuren

Natriumacetat reagiert mit Wasser - Protolyse

V1. pH- Messung von Natriumacetat in wenig Wasser.

B: Natriumacetat zeigt mit Wasser einen leicht alkalischen pH-Wert von ca. 9.

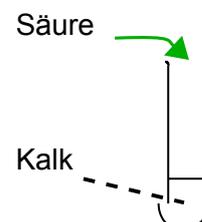
S: Nicht alle Salze reagieren mit Wasser neutral! Es gibt mit Wasser reagierende saure und alkalisch reagierende Salze. Natriumacetat ist ein Salz der Essigsäure. Es reagiert als Base, indem es ein Proton des Wassers aufnimmt. Dabei bilden sich Hydroxidionen (OH^-), welche für den gemessenen pH-Wert verantwortlich sind.



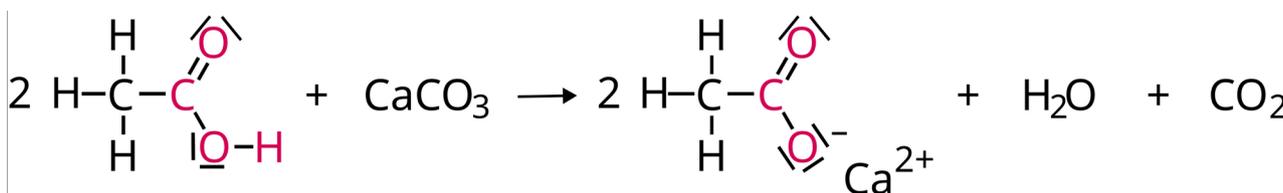
2. Reaktion von Kalk mit Carbonsäuren (mit Kohlenstoffdioxidnachweis durch Kalkwasser)

V. Essigsäure unverdünnt und verdünnt in Calciumcarbonat (Kalk) geben. Das Gas kann mit einem Stopfen und einem Glasrohr in Kalkwasser geleitet werden.

B: - Bei verdünnter Essigsäure ist die saure Wirkung viel stärker!
 - Gasentwicklung
 - (Wenn Kalkwasser verwendet wurde, trübt es sich milchig)



S: Man würde erst einmal erwarten, dass bei einer konzentrierten Säure die Reaktion heftiger ist. Zur Reaktion muss man aber wissen, dass durch Wasserzugabe eine weitere (zweite!) Säure (das Oxoniumion: H_3O^+) entsteht und diese als starke Säure viel stärker sauer als Essigsäure ist.



Das entstandene Kohlenstoffdioxid lässt die Flüssigkeit aufschäumen.

In einer zweiten Reaktion trübt sich Kalkwasser aufgrund des Kohlenstoffdioxids. Der Stoff, der die Trübung hervorruft, ist Kalk.

Kalkwasser dient also als Kohlenstoffdioxidnachweis.

Wichtig: Falls nicht mehr bekannt: Wiederhole die Nachweisreaktion von Kohlenstoffdioxid mit Kalkwasser. Erstelle dazu auch die Reaktionsgleichung und kennzeichne den Stoff, der uns anzeigt, dass tatsächlich Kohlenstoffdioxid vorlag.

Typen von Carbonsäuren: Übersicht und Gliederung der Alkansäuren

In der Natur gibt es in Pflanzen, Obst und auch in Tieren sehr viele verschiedene organische Säuren. Die Carbonsäuren sind oft komplexer (Naturstoffe, sind oft komplexer!). So findet man Hydroxycarbonsäuren (mit weiteren OH-Gruppen) und Di- oder Tri- oder Polycarbonsäuren bzw. Hydroxy-Polycarbonsäuren. Auch Carbonsäuren mit cyclischen Ringen (meist aromatischen Ringen) sind in der Natur keine Seltenheit.

Kettenförmige Carbonsäuren werden auch aliphatische Carbonsäuren genannt. (Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind organische Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt und nicht aromatisch sind. Sie können Verzweigungen enthalten!)

a) Bekannte und wichtige Alkansäuren

Ameisensäure, Arachinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure

b) Dicarbonsäuren und Polycarbonsäuren

Carbonsäuren können eine oder mehrere Carboxylgruppen enthalten. Carbonsäuren mit zwei Carboxylgruppen werden Dicarbonsäuren genannt.

Die Vorsilben Mono-, Di- oder Tri- geben dabei natürlich die Anzahl der Carboxyl-Gruppen an.

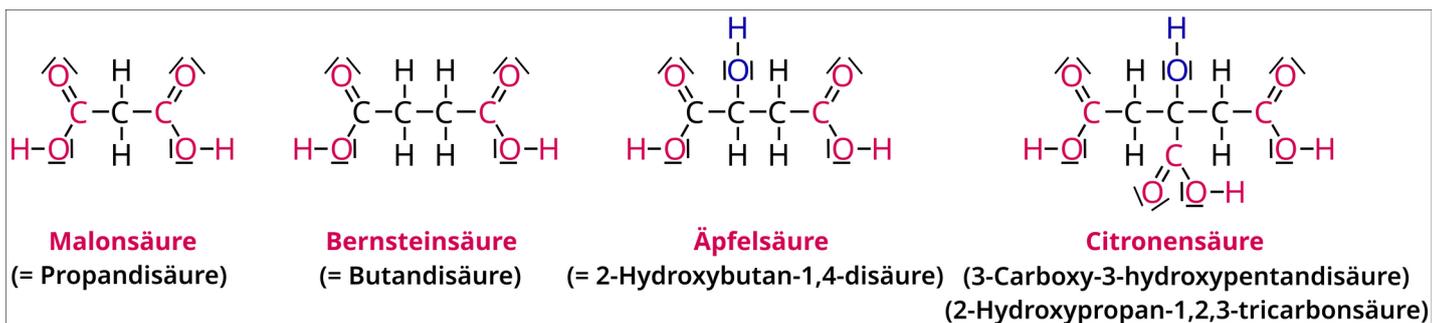
Beispiele

Oxalsäure	Oxalat	HOOC-COOH	(Ethandisäure kommt in Sauerklee vor)
Malonsäure	Malonat	HOOC-CH ₂ -COOH	
Bernsteinsäure	Succinat	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	

c) Hydroxycarbonsäuren & Di- sowie Tricarbonsäuren

Das Kennzeichen von Hydroxycarbonsäuren ist, dass sie zusätzlich zur Carboxylgruppe noch eine Hydroxygruppe (OH) haben.

z.B. Milchsäure (Hydroxypropansäure), Citronensäure, Weinsäure.



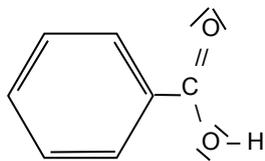
Weitere Beispiele:

Milchsäure: Hydroxypropansäure

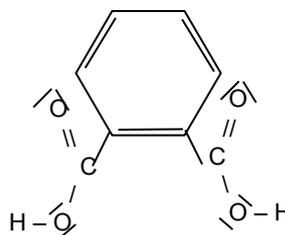
Weinsäure: HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH

d) Cyclische Carbonsäuren

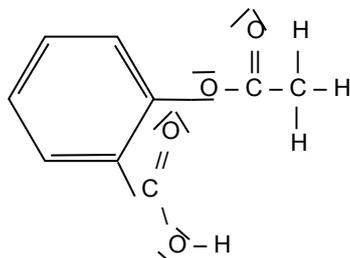
- Ist die funktionelle Carboxylgruppe mit einem aromatischen Ring verbunden (oft Benzol), nennt man sie Cyclo-Carbonsäuren.
- Der Benzolring kann zusätzlich noch mit einer OH-Gruppe verbunden sein (aromatischen Hydroxycarbonsäuren)



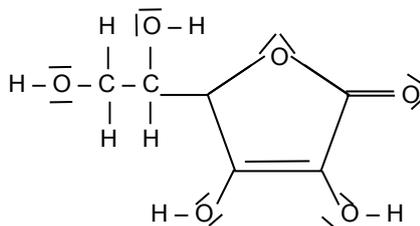
Benzolcarbonsäure (Benzoessäure)



Phthalsäure (aromatische Dicarbonsäure)



Acetylsalicylsäure (enthalten in Aspirin)



Ascorbinsäure (bekannt als Vitamin C) – keine echte Carboxylgruppe! (aber viele Hydroxygruppen, die für die saure Wirkung verantwortlich sind!)

e) Fettsäuren

- langkettige Carbonsäuren
- in der Regel aliphatisch
- ohne Doppelbindungen = gesättigte Fettsäuren (oft tierischer Herkunft)
- mit Mehrfachbindungen = ungesättigte Fettsäuren (oft pflanzlicher Herkunft, ernährungsphysiologisch wertvoll)

Beispiele

Palmitinsäure Palmitat $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
 Stearinsäure Stearat $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

e) Halogenierte Carbonsäuren

Typische Beispiele von halogenierten Carbonsäuren sind die Chloressigsäure, Dichloressigsäure oder auch die Trichloressigsäure.

Beispiel: 2-Chlorpropansäure: $\text{HOOC}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$

Zusatzinformationen:

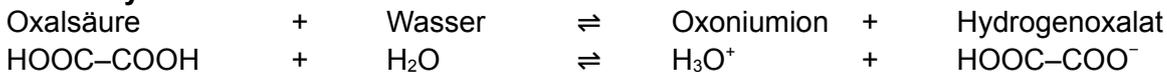
<https://de.wikipedia.org/wiki/Carbonsäuren>

Die säure Reaktion und die Säurereste der Carbonsäuren

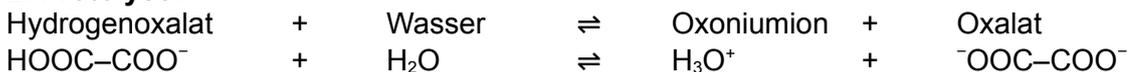
Einstufige und mehrstufige Protolyse

Wenn eine Carbonsäure dissoziiert und dabei ihr Proton z.B. an Wasser abgibt, dann entsteht ein Proton und ein Säurerestanion:

1. Protolyse:



2. Protolyse:



Salzbildung

Das Säurerestanion kann sich aufgrund seiner negativen Ladung leicht mit einem positiv Metallkation (z.B. Na⁺ oder K⁺) vereinigen und so ein Salz bilden.

Erinnere Dich: Salze bestehen aus Metallionen und Säurerestanion.

Diese Salze heißen entsprechend den anorganischen Salzen nach dem Metallnamen und dem Säurerestnamen:



Carbonsäuren und ihre Säurereste

Säure	Säurerest	Verwendungszweck
Ameisensäure	Formiat	Reinigungsmittel
Essigsäure	Acetat	Lebensmittelzusatzstoff zur Konservierung von Lebensmitteln
Propionsäure	Propionat	Lebensmittelzusatzstoff zur Konservierung von Lebensmitteln
Buttersäure	Butyrat	Kunststoffherstellung
Stearinsäure	Stearat	Seifen- und Kerzenherstellung
Milchsäure	Lactat	Kochsalzersatz Diätahrung
Äpfelsäure	Malat	Konservierung von Lebensmitteln
Citronensäure	Citrat	Konservierung von Lebensmitteln, saurer Geschmack bei Lebensmitteln
Weinsäure	Tartrat	Konservierung von Lebensmitteln, saurer Geschmack bei Lebensmitteln
Benzoessäure	Benzoat	Konservierung von Lebensmitteln
Oxalsäure	Oxalat	Für Menschen giftig: In einigen Gemüsen zu finden. Holzbearbeitung, Imkereibedarf (hält Parasiten wie die Varroamilbe fern)
Malonsäure	Malonat	Verwendung in der chemischen Industrie
Bernsteinsäure	Succinat	Lebensmittelzusatzstoff
Palmitinsäure	Palmitat	In Fetten zu finden
Stearinsäure	Stearat	In Fetten zu finden
Ascorbinsäure	Ascorbat	= Vitamin C

Die Säurestärke und der Einfluss der I-Effekte und der Mesomerie

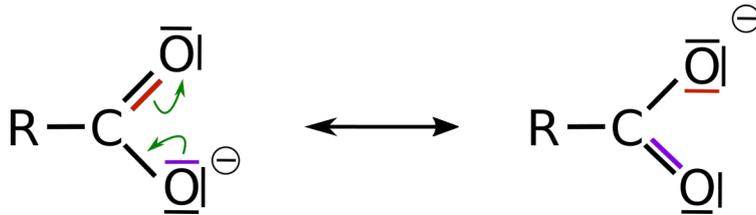
Die O-H Bindung ist durch den -I-Effekt des anderen (hier: oberen) Sauerstoffatoms stark polarisiert. Entsprechend wie die Wasserlöslichkeit nimmt auch die Dissoziation und die damit verbundene Säurestärke mit zunehmender Kettenlänge der Carbonsäuren ab.

Vergleich¹:

pKs-Wert Ameisensäure = 3,65

pKs-Wert Essigsäure = 4,65

Generell ist die Säurestärke vor allem von der Elektronegativität des Atoms, an welches das H-Atom gebunden ist abhängig. Ein weiterer Effekt ist die anschließende Stabilisierung des negativ geladenen Anions (Säurerests) durch Elektronen ziehende Effekte sowie durch Mesomerie der Doppelbindung:



Mesomerie: Grenzstrukturen zeigen eine Delokalisierung der Doppelbindung

¹ Zur Erklärung pKs- Wert (=Säurestärke) siehe <https://de.wikipedia.org/wiki/pKs-Wert>

Aufgaben zu Carbonsäuren

1. Erstelle eine Tabelle mit den Typen von Carbonsäuren und nenne jeweils mindestens 1 Beispiel mit Strukturformel.

Typ	Bsp. 1 (Strukturformel, Name, Vorkommen)	Bsp. 2 (Strukturformel, Name, Vorkommen)
Monocarbonsäure		
Hydroxycarbonsäuren		
Dicarbonsäuren		
Tricarbonsäuren		
Hydroxy-Dicarbonsäuren		
Cyclische Carbonsäuren		
cyclische Hydroxy-Carbonsäuren		

2. Erkläre an Essigsäure die einstufige Protolyse. Dann vergleiche mit Weinsäure und erkläre mehrstufige Protolyse.

3. Erstelle die Strukturformel von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure und begründe die Abnahme der Säurestärke innerhalb dieser Reihung mithilfe des I-Effekts.

4. Die folgenden vier Carbonsäuren haben alle ein Grundgerüst aus vier Kohlenstoffen:

Buttersäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure.

Erstelle die vier Strukturformeln und schlage die pKs-Werte nach. Begründe dann die Zunahme der Säurestärke (nur für die erste Protolyse).

Typ	Beispiel 1	Beispiel 2
Monocarbonsäuren	Methansäure (Ameisensäure) H-COOH <ul style="list-style-type: none"> Ameisensäure kommt in den Giftsekreten von Ameisen vor und dient der Verteidigung. Aber auch in Brennnesseln ist sie zu finden sowie seltener im Stoffwechsel bei Wirbeltieren. 	Ethansäure (Essigsäure) $\text{H}_3\text{C-COOH}$ <ul style="list-style-type: none"> Ethansäure findet man in vielen Pflanzen als Teil des photosynthetischen Stoffwechsels und der Zellatmung. Herstellung meistens durch Essigsäuregärung Sie kann auch durch Oxidation von Wein, der längere Zeit offen stehen gelassen wird, entstehen. Bestandteil des menschlichen Stoffwechsels u.a. bei der Zellatmung. Genuss- und Würzmittel Rohstoff in der Industrie
	Buttersäure $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Acrylsäure $\text{H}_2\text{C=C-COOH}$
Hydroxycarbonsäuren	Milchsäure $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ <ul style="list-style-type: none"> Bei allen Säugetieren wird von Milchsäurebakterien auf der Haut Milchsäure produziert. Bekannt durch das Sauerwerden von Milch findet man in Joghurt in vielen Lebensmitteln (Tomatensaft, Bier, Käse usw). 	4-Hydroxy-Butansäure $\text{HO-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$ Ist ein wichtiger Neurotransmitter bei Säugetiere.
Dicarbonsäuren	Butandisäure (Bernsteinsäure) $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ <ul style="list-style-type: none"> bildet Bernstein ist in vielen Pflanzen enthalten 	Ethandisäure (Oxalsäure) HOOC-COOH <ul style="list-style-type: none"> Zu finden in Kakao, Klee, Bambussprossen, Spinat uvm. Hohe Konzentration in Rhabarberblättern.
Tricarbonsäuren	Hemimellitsäure <ul style="list-style-type: none"> in vielen Pflanzen zu finden. 	Citronensäure $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$ In jeder Pflanze zu finden (Zitronensäurezyklus) In hoher Konzentration in Zitronen, Himbeeren, Brombeeren, Sauerkirschen, Äpfeln, Pilzen, Wein, Milch uvm.

Hydroxy-Dicarbonsäuren	Apfelsäure $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$ <ul style="list-style-type: none">• Zu finden in vielen Früchten (auch Äpfeln, Weintrauben, Stachelbeeren, Quitten, Vogelbeeren uvm).	Weinsäure $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$ <ul style="list-style-type: none">• Zu finden in Weintrauben, Reben und Blättern des Weinstocks vor.• Auch in in Zuckerrüben, Löwenzahn, schwarzem Pfeffer und in vielen Früchten wie etwa Ananas zu finden.
Cyclische Carbonsäuren	Benzolcarbonsäure (Benzoessäure) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ <ul style="list-style-type: none">• Zu finden in verschiedenen Früchten enthalten, wie Him- und Preiselbeeren. Auch in Zimt, Honig und Milchprodukten zu finden.	Phthalsäure <ul style="list-style-type: none">• zu finden in hergestellten Polyesterharzen sowie in unterschiedlichen Farbstoffen und Weichmachern.
Cyclische Hydroxy-Carbonsäuren	Salicylsäure Salicylsäure kommt z.B. in der Tabakpflanze vor (in Wurzeln, Blättern und Blüten).	

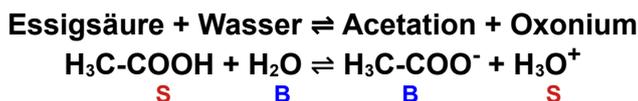
Protolyse von organischen Säuren

Organische Säuren haben mindestens eine Carboxylgruppe (COOH) und können leicht ihre Protonen abgeben, wenn ein passender Partner vorhanden ist.

Protolyse einer einprotonigen organischen Säure mit Wasser:

Bei einer Protolyse wird ein Proton (H⁺) zwischen zwei Reaktionspartnern übertragen.

Wenn Essigsäure in Wasser gegeben wird, bilden sich Oxoniumionen (H₃O⁺) und als Säurerest das Acetat-Anion (H₃C-COO⁻).

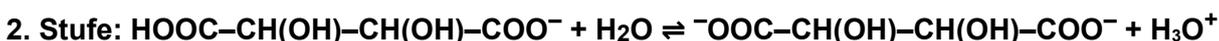
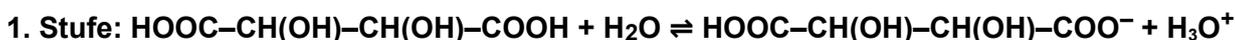


Essigsäure zeigt eine einstufige Protolyse. Essigsäure reagiert mit Wasser. Wasser reagiert dabei als **Protonenakzeptor** und die **Essigsäure** als Protonendonator. Daraufhin entstehen **Acetationen** und **Oxoniumionen**.

Protolyse einer zweiprotonigen organischen Säure mit Wasser:

Weinsäure hat zwei Carboxylgruppen und zeigt demzufolge eine zweistufige Protolyse.

Die Weinsäure ist auch hier Protonendonator. Allerdings kann sie zweimal je ein Proton abgeben (erster und zweite Stufe).



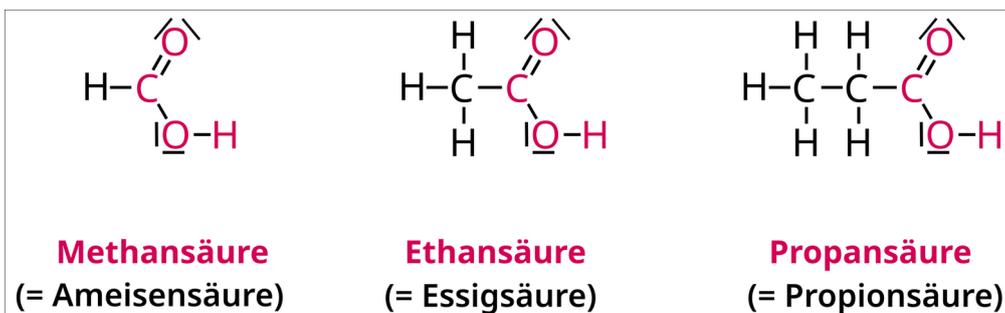
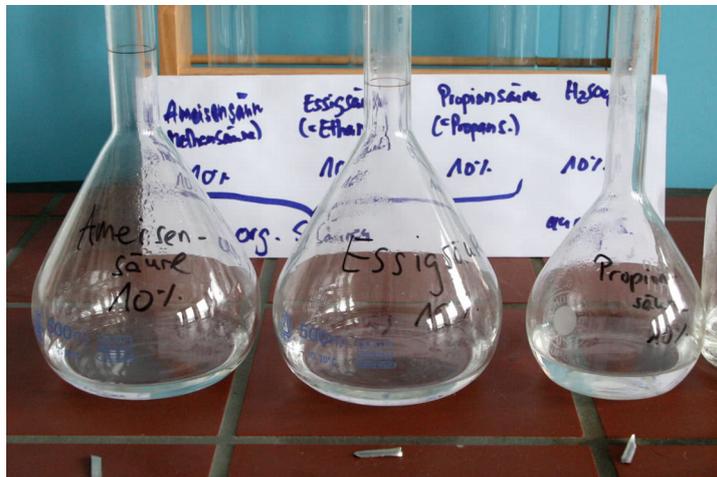
Es entsteht der Säurerest Tartrat sowie Oxoniumionen.

**Mehrprotonige Säuren haben können mehr als ein Proton abgeben. Für jedes Proton kann eine Dissoziationsstufe aufgeschrieben werden, wobei jede Dissoziationsstufe eine Gleichgewichtsreaktion darstellt.
Die Abgabe der Protonen erfolgt bei mehrprotonigen Säuren immer schrittweise.**

Vergleich der Säurestärke (Azidität) bei Carbonsäuren

V: Gebe je ein 1cm langes, nicht oxidiertes, Magnesiumband in je eine der drei organischen Säuren (Methansäure, Ethansäure und Propansäure) und bestimme die Zeit vom Start bis zum Ende der Reaktion. Damit die Ergebnisse vergleichbar sind, verwende jeweils die gleiche Konzentration bei den Säuren (hier 10%ig).

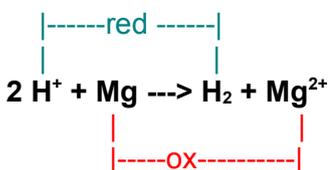
Zum Vergleich kann der Versuch parallel mit Schwefelsäure gemacht werden.



B: Mit Schwefelsäure geht die Reaktion am schnellsten. Dann folgt Methansäure, dann Ethansäure und dann Propansäure.

Methansäure (= Ameisensäure)	Ethansäure (= Essigsäure)	Propansäure (= Propionsäure)	Schwefelsäure
30s	60s	180s	15s

S: Vereinfachte, gemeinsame Reaktionsgleichung:



Exkurs: Was ist der I-Effekt?

- Der I-Effekt, auch bekannt als der Induktive-Effekt, besagt, dass ein Atom oder Ion durch seine Teilladung oder Ladung in Verbindung mit dessen Elektronegativität, eine Polarisierung an nahen anderen Atomen des Moleküls auslösen kann.
- I-Effekte können Elektronen schieben (+I-Effekt) oder Elektronen ziehen (-I-Effekt).

Erklärung der Unterschiede bei der Säurestärke:

Damit eine Säure stark wirkt, muss sie ihr Proton leicht abgeben. Bei organischen Säuren ist die Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff geschwächt, da durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffes, dieser das Bindungselektron stark zu sich zieht.

Dies wird verstärkt durch den -I - Effekt des Carbonylsauerstoffes. Eine geschwächte Bindung erleichtert die Abgabe des Wasserstoffes als Proton (Es ist für den Reaktionspartner also einfacher, das Proton zu „entreißen“.

Beachte: Alle drei Säuren haben durch den identischen den Carbonyl-Sauerstoff den gleichen -I-Effekt.

Der Unterschied liegt im +I-Effekt. Der +I-Effekt stabilisiert die Bindung von Sauerstoff und Wasserstoff, da er Elektronen zum Sauerstoff schiebt und somit der Sauerstoff minimal elektropositiver wird und so die Bindungselektronen nicht mehr so stark zu sich zieht. Folglich werden weniger Protonen abgespalten.

Bei Propansäure ist der +I-Effekt am stärksten, deswegen werden weniger Protonen abgespalten. Ameisensäure hat keinen nennenswerten +I-Effekt, sodass Protonen leicht vom Partner abgespalten werden können.

Methansäure	>	Ethansäure	>	Propansäure
COOH		H₃C-COOH		H₃C-CH₂-COOH
kein + I-Effekt		mittlerer + I-Effekt		starker + I-Effekt
viele Protonen werden abgespalten		mittel viele Protonen werden abgespalten		wenige Protonen werden abgespalten
=> stärkste Säure		=> mittelstarke Säure		=> schwache Säure

Merke:

- Je stärker der -I-Effekt auf die Carboxylgruppe wirkt, desto stärker ist die Säure.
- Je stärker der +I-Effekt auf die Carboxylgruppe wirkt, desto schwächer ist die Säure.
- Die Säurestärke nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab, weswegen sie bei Ameisensäure am stärksten und bei Propionsäure am schwächsten ist. Ursache ist der +I-Effekt.
- Der +I-Effekt schiebt hier die Elektronen in die Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff der Carboxylgruppe, weswegen eine Dissoziation (also die Abgabe eines Protons) schwerer wird (relativ zu einer Säure mit einer kurzen Kettenlänge). Somit liegt eine geringere Säurestärke vor.
- => Eine Zunahme des +I-Effekts bewirkt eine Abnahme der Säurestärke innerhalb dieser Reihung!

Schwefelsäure ist als anorganische Säure noch wesentlich stärker. Sie reagiert zu 100% und gibt alle Protonen ab. Deswegen kann die Reaktion schnell ablaufen, da genügend Protonen zur Verfügung stehen.

Zu diesem Versuch sind zwei Videos in meinem Kanal:

<https://youtu.be/beAMxKXyFVE> & <https://youtu.be/tJwgA-h7GeE>

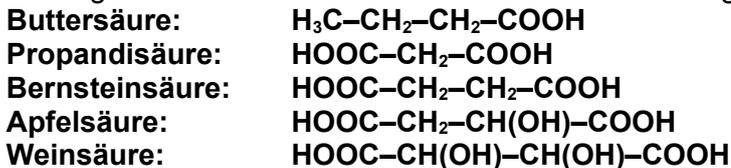
Betrachtung als chemisches Gleichgewicht:

Organische Säuren gelten generell als schwächer als die prominenten starken Säuren. Starke Säuren reagieren (dissoziieren) vollständig, das heißt, das chemische Gleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte. Bei schwachen Säuren ist das chemische Gleichgewicht nicht eindeutig auf der Seite der Produkte. Die Dissoziation ist unvollständig.

Zunahme der Säurestärke durch Hydroxidgruppen

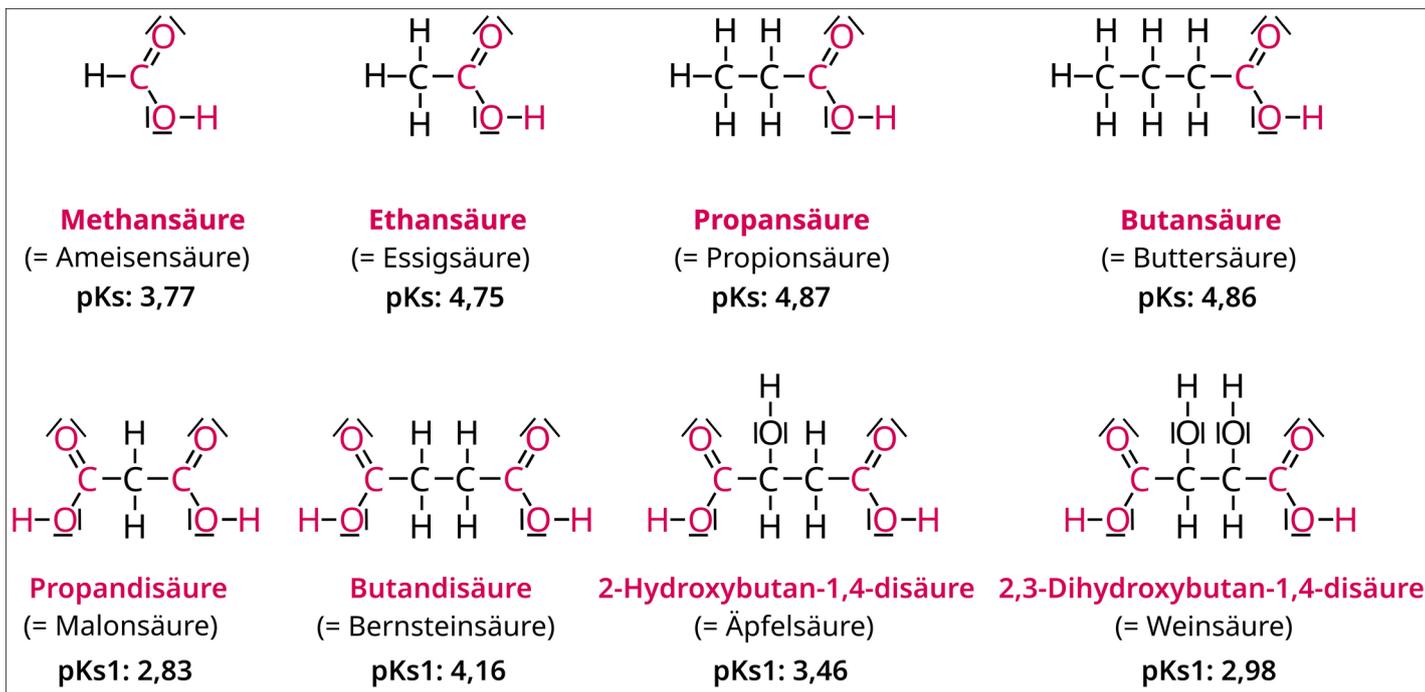
Nun wissen wir, dass organische Säuren mit schwachem +I-Effekt stärkere Säuren sind. Durch Hinzufügen weiterer Substituenten mit -I-Effekt kann man die Säurestärke weiter erhöhen.

Die folgenden vier Carbonsäuren haben alle ein Grundgerüst aus vier Kohlenstoff:



Aufgaben

1. Zeichne die Strukturformeln und stelle begründete Vermutungen zu den Säurestärken auf. Vergleiche Deine Ergebnisse dann mit der Grafik.



Der pKs-Wert gibt an, wie stark eine Säure ist. Kleine pKs-Werte findet man bei starken Säuren.

Wie man sieht, nimmt die Säurestärke von oben nach unten zu (Ausnahme Propandisäure).

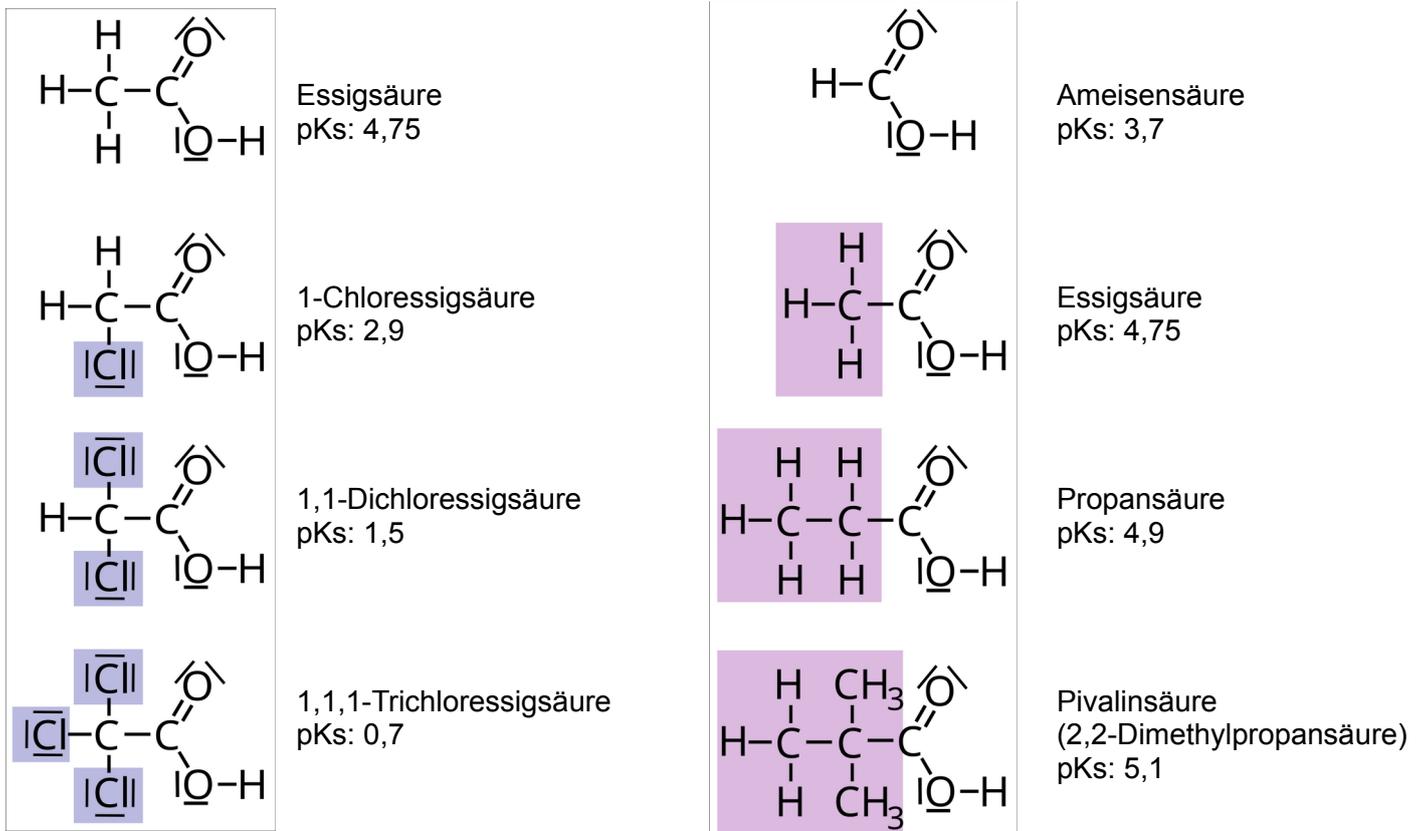
Ursache ist, dass mit jeder Hydroxidgruppen, die hinzukommt, diese mit einem -I-Effekt die Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff der Carboxylgruppe weiter schwächt.

Je mehr Hydroxidgruppen vorhanden sind, desto leichter wird das Proton abgegeben und desto höher ist die Säurestärke.

2. Stelle eine Hypothese auf, warum der pKs-Wert von Propandisäure „aus der Reihe“ schlägt.

Substituenteneinflüsse auf die Acidität

Der pK_s -Wert gibt die Stärke einer Säure an, also letztlich, wie leicht Protonen abgegeben werden. Generell gilt, dass je geringer der pK_s -Wert, desto stärker ist eine Säure.



In der linken Spalte sieht man den **zunehmenden -I-Effekt**.

In der rechten Spalte sieht man den **zunehmenden +I-Effekt**.

- Elektronenziehende Substituenten: -I-Effekt: (-Cl, -OH, -COOH, -F, -I) => **hohe Azidität**
- Elektronschiebende Substituenten: +I-Effekt: (-CH₂-, -CH₃, C(CH₃)) => **niedrige Azidität**

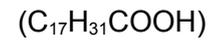
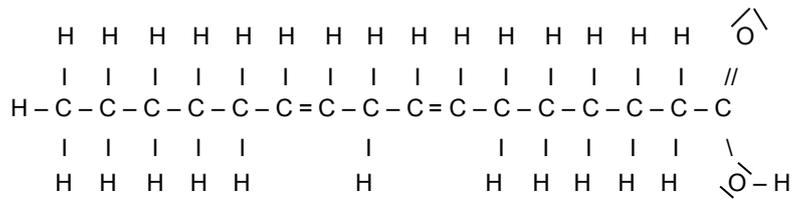
I- Effekte wirken:

- auf die O-H-Bindung der Carboxylgruppe
- über mehrere Einfachbindungen hinweg

Die Säurestärke der Carbonsäuren

Beachte: Je kleiner der pKs-Wert, desto stärker ist die Säure.

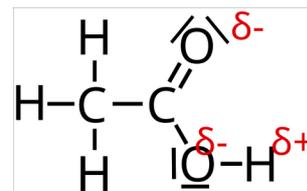
Säure	pKs-Wert
Ameisensäure (Methansäure)	3,7
Essigsäure (Ethansäure)	4,75
Propionsäure (Propansäure)	4,88
Buttersäure (Butansäure)	4,82
Chloressigsäure	2,82
Dichloressigsäure	1,48
Trichloressigsäure	0,69
Oxalsäure	1. Protolyse: 1,25 2. Protolyse: 4,29
Malonsäure	1. Protolyse: 2,85 2. Protolyse: 5,69
Bernsteinsäure	1. Protolyse: 4,21 2. Protolyse: 5,64
Milchsäure	3,86
Äpfelsäure	1. Protolyse: 3,46 2. Protolyse: 5,10
Citronensäure	1. Protolyse: 3,14 2. Protolyse: 4,76 3. Protolyse: 6,39
Benzoessäure	4,20

Linolsäure

Eigenschaften der Carbonsäuren

a) Wasserlöslichkeit der Carbonsäuren

Kurzkettige Carbonsäuren (bis C₈) sind bei Raumtemperatur flüssig. Durch ihre hohe Polarität lösen sie sich gut in Wasser. Dabei geben sie ihr Proton ab (Dissoziation in Ionen). Aber nur kurzkettige Carbonsäuren (bis C₄) sind wasserlöslich, da bei ihnen der polare Anteil der Carboxylgruppe gegenüber der unpolaren Kohlenstoffkette überwiegt. Wasserstoffbrückenbindungen erhöhen die Wasserlöslichkeit.



Je länger nun die apolare Kohlenstoffkette wird, desto mehr nehmen deren apolare Eigenschaften zu, die Van-der-Waals-Kräfte steigen und die Siedepunkte nehmen auch zu. So ist die Pentansäure kaum noch in Wasser löslich.

Die Löslichkeit von Stoffen hängt davon ab, wie sehr sie mit einem Lösungsmittel in Wechselwirkung treten.

Ist das Lösungsmittel Wasser, so muss man die Wechselwirkungen (Dipol-Dipol-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und Ionenladungen) gegenüber dem Anteil an hydrophoben Molekülgruppen im anderen Molekül berücksichtigen.

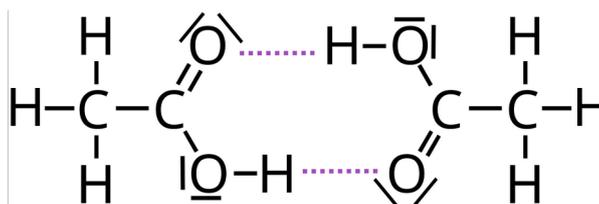
b) Schmelz- und Siedepunkte der Carbonsäuren

Die feste Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und die daraus resultierenden hohen Siedepunkte haben bei Carbonsäuren die Konsequenz, dass sie in der Reihe Alkane => Aldehyde => Alkohole => Carbonsäuren die höchsten Siedepunkte bei gleicher Kohlenstoffkettenlänge haben.

**=> Kürzerkettige Carbonsäuren (bis Octansäure) sind wasserlöslich und bei Raumtemperatur flüssig
Carbonsäuren längerer Kohlenwasserstoffketten sind dickflüssiger und ihr apolarer Charakter nimmt deutlich zu. Fettsäuren sind kaum noch wasserlöslich.**

Dimerbildung bei Carbonsäuren

Verstärkt wird dieser Effekt durch die bei Carbonsäuren typische Bildung von „Dimeren“ - dabei handelt es sich um eine Form von Assoziation zwischen jeweils zwei Molekülen:



Zwei Moleküle bilden einen lockeren Verband (ein **Dimer**) - dieser zusätzliche Zusammenhalt erhöht Schmelz- und Siedepunkte der Carbonsäuren. So liegen Smp. und Sdp. wesentlich höher als die, der vergleichbaren Alkohole.

Herstellung von Carbonsäuren

Carbonsäuren können durch Oxidation von Alkoholen oder Aldehyden sowie durch die Reduktion von Kohlendioxid (mit Grignard- Verbindungen) hergestellt werden.

Der Hauptanteil der Produktion geschieht allerdings durch Gärung (Essigsäureproduktion durch Gärung im sauerstoffreichen Milieu). Dies geschieht schon durch Stehenlassen einer offenen Weinflasche nach wenigen Tagen.

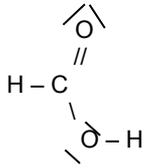
Verwendung:

Carbonsäuren und ihrer Salze werden zu vielen Zwecken verwendet:

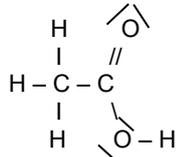
- Zusatzstoffe und Konservierungsstoffe in Lebensmitteln
- Herstellung von Seifen (Tensiden)
- Ausgangsstoffe sowie Zwischenprodukte für weitere organischen Synthesen
 - u.a. - Herstellung von Riechstoffen (als Basis für Ester)
 - Herstellung von Kunststoffen
 - Medikamentenherstellung
 - Farbstoffherstellung
 - Kunstharzherstellung

Folie: Formeln von einigen ausgewählten organischen Säuren**Monocarbonsäuren:**

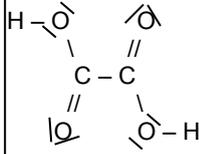
Ameisensäure



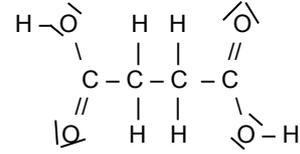
Essigsäure

**Dicarbonsäuren:**

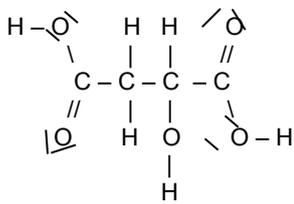
Oxalsäure



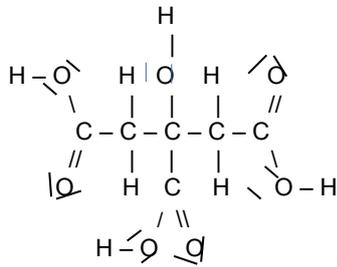
Bernsteinsäure

**Hydroxycarbonsäuren:**

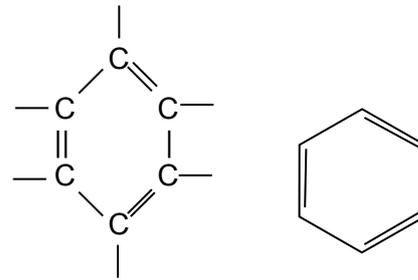
Äpfelsäure



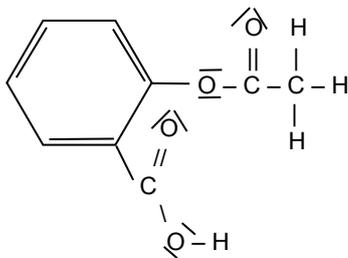
Zitronensäure

**Zur Erinnerung:**

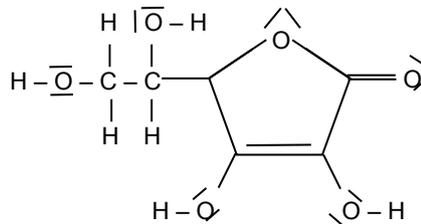
Der sechseckige Ring steht für eine zyklische Kohlenstoffverbindung mit der Formel C₆H₆

**Säuren mit aromatischem Ring:**

Acetylsalicylsäure



Ascorbinsäure

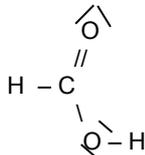
**Aufgaben:**

1. Wie stellt man mit den Metallen Magnesium, Calcium, Zink oder Eisen die entsprechenden Acetate her? (Welche Gemeinsamkeit haben diese Metalle?)

Übersicht über die organischen Säuren (prüfen)

Die Carbonsäuren beinhalten eine große Gruppe von organischen Säuren, die in der Natur weit verbreitet sind.

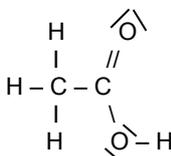
Methansäure (Ameisensäure)



Ameisensäure ist eine farblose, ätzende und in Wasser lösliche Flüssigkeit. Durch die stark polare Carboxylgruppe ist Ameisensäure in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Der Schmelzpunkt liegt bei 8°C, der Siedepunkt bei 100,7°C. Sie dient Ameisen als Abwehrstoff. Sie reicht demzufolge stechend riechend und reizt die Haut, Augen und Atemwege. Man findet sie ebenfalls in Qualen sowie in Brennnestern mit Natriumformiat als Nesselgift und in verschiedenen Laufkäferarten als Verteidigungswaffe. Da sie auch bakterienabtötend wirkt, wird sie in der Lebensmittelchemie zur Konservierung verwendet (E236), z.B. von Fruchtsäften. Salze der Ameisensäure werden Formiate genannt und als in der Textil- und Lederindustrie zum Imprägnieren oder Beizen von Leder sowie zur Konservierung als Natriumformiat (E237) und Calciumformiat (E238) verwendet.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Ameisensäure>

Ethansäure (=Essigsäure)



Essigsäure ist im Allgemeinen in seiner mit Wasser verdünnten Form als Essig bekannt. Ihr typischer Geruch macht sie leicht erkennbar. Reine, wasserfreie Essigsäure ist eine wasserklare Flüssigkeit, welche schon bei 16,5°C (Smp.) erstarrt. Die feste Essigsäure nennt man auch Eisessig. Ihr Sdp ist mit 118°C relativ hoch im Vergleich zu andern polaren Stoffen mit vergleichbarer molarer Masse. Ursache ist die Ausbildung von Dimeren. Auch wenn Essig nur schwach sauer ist (nur ca. 5% konzentriert), so ist konzentrierte Essigsäure recht stark ätzend. Sie greift Kalk (deshalb Verwendung in WC-Reinigern) und unedle Metalle an. Zusätzlich ist sie brennbar. Ihre Salze heißen Acetate.

Ihre keimabtötende Wirkung macht man sich als Konservierungsstoff für Lebensmittel (E260) zunutze. Auch die Salze Kaliumacetat (E261), Natriumacetat (E262) und Calciumacetat (E263) werden als Konservierungsmittel verwendet (für Obst- und Gemüsekonserven).

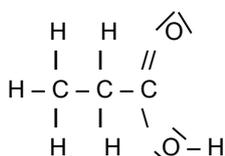
Wein oxidiert an der zur Essigsäure. Dieses Verfahren wurde bereits in der Antike angewandt.

Essigsäure wird als Zwischenprodukt der chemischen Industrie z.B. für die Herstellung von Kunststoffen und Kunstfasern verwendet.

Hergestellt wird sie großtechnisch entweder durch Bakterien (Acetobacter), welche auch unter Sauerstoffmangel (vergleichbar den Hefen) eine Ethanolgärung durchführen könnten) oder durch Reaktion von Methanol mit Kohlenmonoxid.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Essigsäure>

Propansäure (=Propionsäure)

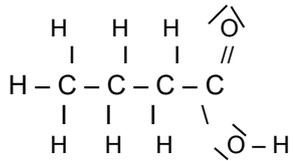


Propansäure ist eine klare, ölige Flüssigkeit mit stechenden und unangenehmen ranzigem Geruch, sie reizt die Augen und Atemwege. Als schwache Säure wirkt sie keimtötend (=> Verwendung als Konservierungsstoff und Insektizid). Die Salze heißen Propionate.

Sie kommt in einigen natürlichen ätherischen Ölen sowie in wenigen Bakterienarten vor (Käseherstellung: Propionsäurebakterien bilden bei Hartkäsen, wie dem Emmentaler neben dem Aroma auch (durch CO₂ Freisetzung) die typischen Löcher. Propionsäurebakterien findet man auch unter Destruenten, welche Biogas aus organischen Abfällen produzieren.

Verwendung: Ausgangsstoff zur Herstellung von Kunststoffen, Herbiziden, Medikamenten. In Lebensmitteln als E 280 (sowie als Natriumpropionat (E 281), Calciumpropionat (E 282) und Kaliumpropionat (E 283)) wird sie als Schimmelprophylaxe eingesetzt - z.B. manchmal bei abgepacktem Brot.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Propionsäure>

Buttersäure

Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit, mit einem Geruch nach Erbrochenem bzw. ranziger Butter. Die Dämpfe der Säure sind noch leicht ätzend und reizen z.B. die Augen.

Buttersäure entsteht in der Natur durch Buttersäuregärung, z.B. beim Ranzigwerden von Butter. So auch im menschlichen Darm. Die durch die Bakterien abgegebene Buttersäure macht Abschnitte des Darms für Pilze und Bakterien, wie die Salmonellen zum Überleben zu sauer.

Die Salze und heißen Butyrate.

Sie wird zum Beispiel als Ausgangsstoff für Ester als Duft- oder Aromastoff verwendet. z.B. bildet sie mit Ethanol, eine Art Ananasaroma:



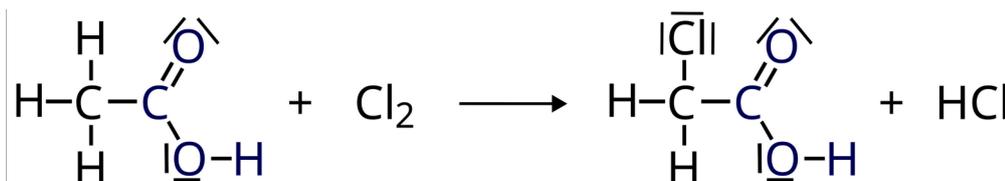
Weiter stellt man aus ihr Cellulosebutyrat (=ein witterungsbeständiger und fester Kunststoff), Medikamente und Insektizide her.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Buttersäure>

Chemische Reaktionen der Carbonsäuren

- Die bekannteste Reaktion der Carbonsäuren ist die Esterbildung aus Carbonsäure und Alkoholen. (Siehe dazu Kapitel „Ester“). Ein Sonderfall stellt dabei die Veresterung von Glycerin mit drei Fettsäuren dar. Es entstehen die zum Membranaufbau bei Menschen verwendeten Triglyceride.
- Eine weitere bekannte Reaktion ist die Substitution. Besonders Halogene lassen sich an die Kohlenstoffkette anlagern (=> Halogencarbonsäuren entstehen). Halogencarbonsäuren sind reaktiver und stärker sauer (durch den I-Effekt des Halogens) als ihre nicht halogenierten Gegenstücke. Mit Wasser reagieren die Halogencarbonsäuren wieder zurück zur Carbonsäure und dem entsprechenden Halogenwasserstoff.

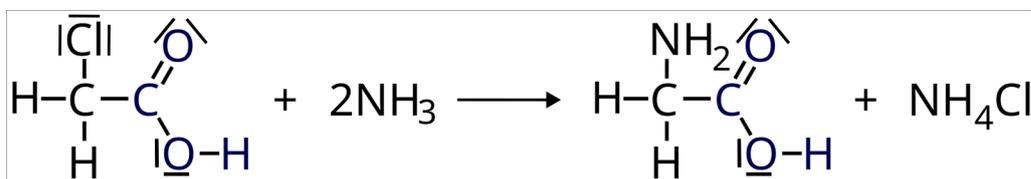
Substitution einer Carbonsäure mit Chlor



Essigsäure + Chlor → Chloressigsäure + Chlorwasserstoff

Substituiert man halogenierte Carbonsäuren mit Ammoniak (NH₃) bilden sich Aminosäuren - bekannt aus der Biologie. Aminosäuren sind die Grundbausteine der Eiweiße.

Bildung einer Aminosäure aus einer Halogencarbonsäure:



Chloressigsäure + Ammoniak → Aminoethansäure (= Glycin) + Ammoniumchlorid

- Saure Reaktion der Carbonsäuren: Wie schon erwähnt, spalten vor allem kürzerkettige Carbonsäuren recht leicht ihr Proton ab und reagieren unter Bildung von Oxoniumionen (H₃O⁺) in Wasser sauer. Günstig wirkt dabei die Mesomeriestabilisierung des Anions.

Beachte den Einfluss der Substituenten auf die Säurestärke:

- Substituenten mit -I-Effekt erhöhen die Säurestärke (=> also geringer pKs).
- Substituenten mit +I-Effekt verringern die Säurestärke (=> hoher pKs).

Aufgabe:

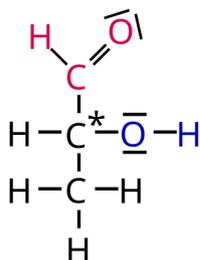
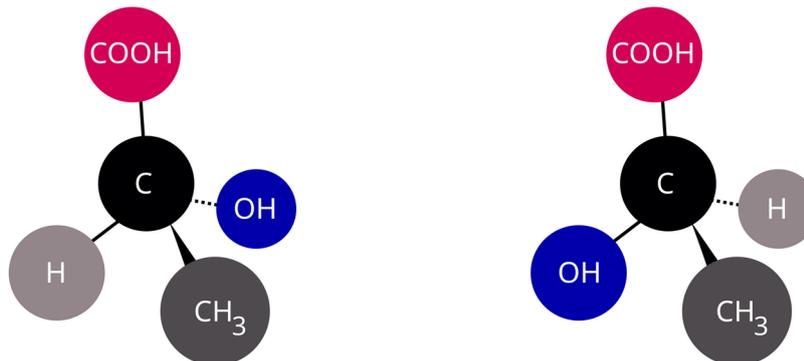
- Erkläre den Zusammenhang zwischen dem I-Effekt und der resultierenden Säurestärke mit eigenen Worten

Stereoisomerie (=Spiegelbildisomerie)

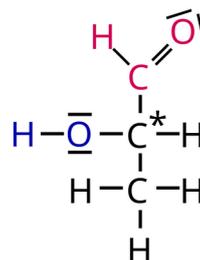
Milchsäure ist u.a. das Produkt der Milchsäurebakterien. Diese befinden sich bei Menschen und Wirbeltieren auf der Haut und leben mit diesen in Symbiose (zum gegenseitigen Nutzen). Sie werden vom Körper u.a. über den Schweiß ernährt und scheiden als Stoffwechselendprodukt Milchsäure aus. Diese schützt uns Menschen beispielsweise vor Hautpilzen und anderen (schädlichen) Bakterien.

Milchsäurebakterien befinden sich auch am Euter der Kuh. So gelangen sie in die Milch und nach wenigen Tagen, haben sie sich ausreichend vermehrt und soviel Milchsäure hergestellt, dass die Milch sauer wird. Bei der Herstellung von vielen Milchprodukten (z.B. der Joghurtherstellung) macht man sich dies zunutze.

Wenn man die Milchsäure im Labor untersucht, stellt man fest, dass es zwei Isomere gibt, die sich im Aufbau wie Spiegelbilder zueinander verhalten. Man nennt man dies auch **Spiegelbildisomerie** (oder Stereoisomere). Diese Art der Isomerie ist anders als die Konstitutionsisomerie, da hier die Konfiguration, also die Anordnung anders ist.



D-Milchsäure
(lat.: dexter = rechts)
(rechtsdrehende Milchsäure)



L-Milchsäure
(lat.: laevus = links)
(linksdrehende Milchsäure)

Stellt man die Kohlenstoffkette von oben nach unten dar (nach Fischer, siehe folgende Seiten)), so erkennt man, dass der Wasserstoff und das Hydroxid sowohl einmal links oder rechts liegen können. Durch einfaches Drehen der Verbindung kann man beide Formen nicht ineinander überführen!

Dies tritt immer dann auf, wenn vier unterschiedliche Substituenten an einem Kohlenstoffatom sitzen. Kohlenstoffe mit vier unterschiedlichen Substituenten nennt man chirale Kohlenstoffe oder Chiralitätszentren.

Man nennt entsprechend solche Moleküle auch chirale Verbindungen (nicht deckungsgleiche Verbindungen) und das Phänomen auch Chiralität. In allen Fällen liegt ein zentrales asymmetrisches Kohlenstoffatom vor.

Substanzen, die sich spiegelbildlich zueinander verhalten, nennt man auch Enantiomere (griechisch: enantios = entgegengesetzt).

Moleküle, die zueinander spiegelbildlich sind, bezeichnet man als Enantiomere.

Moleküle, die in zwei enantiomeren Formen vorkommen, sind chiral.

Die Voraussetzung für Enantiomere ist das Vorhandensein von chiralen Kohlenstoffatomen.

Die bekanntesten natürlichen chiralen Verbindungen sind Zucker (fast immer in der D-Form), einige Carbonsäuren wie Milchsäure und Weinsäure sowie die Aminosäuren (immer in der L-Form).

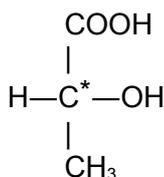
Wann tritt an C-Atomen Chiralität in Erscheinung?

Oberstes Prinzip für Chiralität: Asymmetrie des Moleküls (also bei 4 verschiedene Substituenten (z.B.) an einem Kohlenstoffatom).

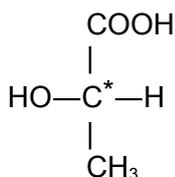
Chirale Verbindungen lassen sich durch polarisiertes Licht unterscheiden, deshalb spricht man in diesem Zusammenhang auch oft von optischer Aktivität.

Ein Gemisch aus links- und rechtsdrehenden Substanzen wird auch Racemat genannt.

Stereoisomere haben die gleiche Summen- und Strukturformel (=Konstitutionsformel), aber nicht die gleiche räumliche Anordnung der Substituenten.



D (-) Milchsäure



L (+) Milchsäure

Bei Milchsäure sieht man, dass die D- und die L-Form zueinander stehen Objekt und Spiegelbild. Sie lassen sich also nicht zur Deckung bringen. Dies ginge also nur durch das Aufbrechen und anschließende neu verknüpfen von Bindungen.

Im Labor ist dies nicht trivial, aber es gibt biochemische Enzyme, die solche Reaktionen durchführen können.

Ein Erklärvideo zur Unterscheidung ist in meinem Kanal: <https://youtu.be/lhsX-v9bdRc>

Aufgaben:

1. Zeichne die Strukturformel von 2,3-Dihydroxybutanal. Bestimme, ob es hier Stereoisomerie gibt und zeichne bei positiver Beantwortung beide Enantiomere.
2. Zeichne beide Isomere der Weinsäure.

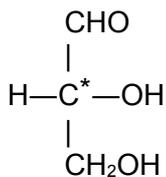
Fischer-Projektion

Die Fischer-Projektion erlaubt das Darstellen der optisch aktiven Substanzen auf dem Papier. Sie ist oft leicht erkennbar, da die organischen Substanzen nicht wie üblich waagrecht (horizontal), sondern senkrecht geschrieben werden.

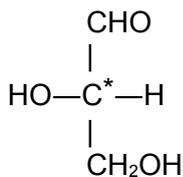
Regeln:

1. Die Kohlenstoffkette wird senkrecht (vertikal) angeordnet
2. Das C-Atom mit der höchsten Oxidationszahl ist dabei immer oben.
3. Die restlichen Substituenten werden horizontal angeordnet.
4. Gruppen, die waagrecht am C* sitzen, zeigen nach vorne aus der Dokumentenebene /Tafelebene.
Gruppen, die senkrecht am C* sitzen, zeigen nach hinten aus der Dokumentenebene /Tafelebene.
5. Das Enantiomer wird nach der Stellung der funktionellen Gruppe am C* bezeichnet.
 - Steht die funktionelle Gruppe nach links => **L-Form**.
 - Steht die funktionelle Gruppe nach rechts => **D-Form**.
 Die Einteilung in die D- bzw. L-Reihe erfolgt dabei nach dem letzten (untersten!) asymmetrischen C-Atom.

Beispiel:



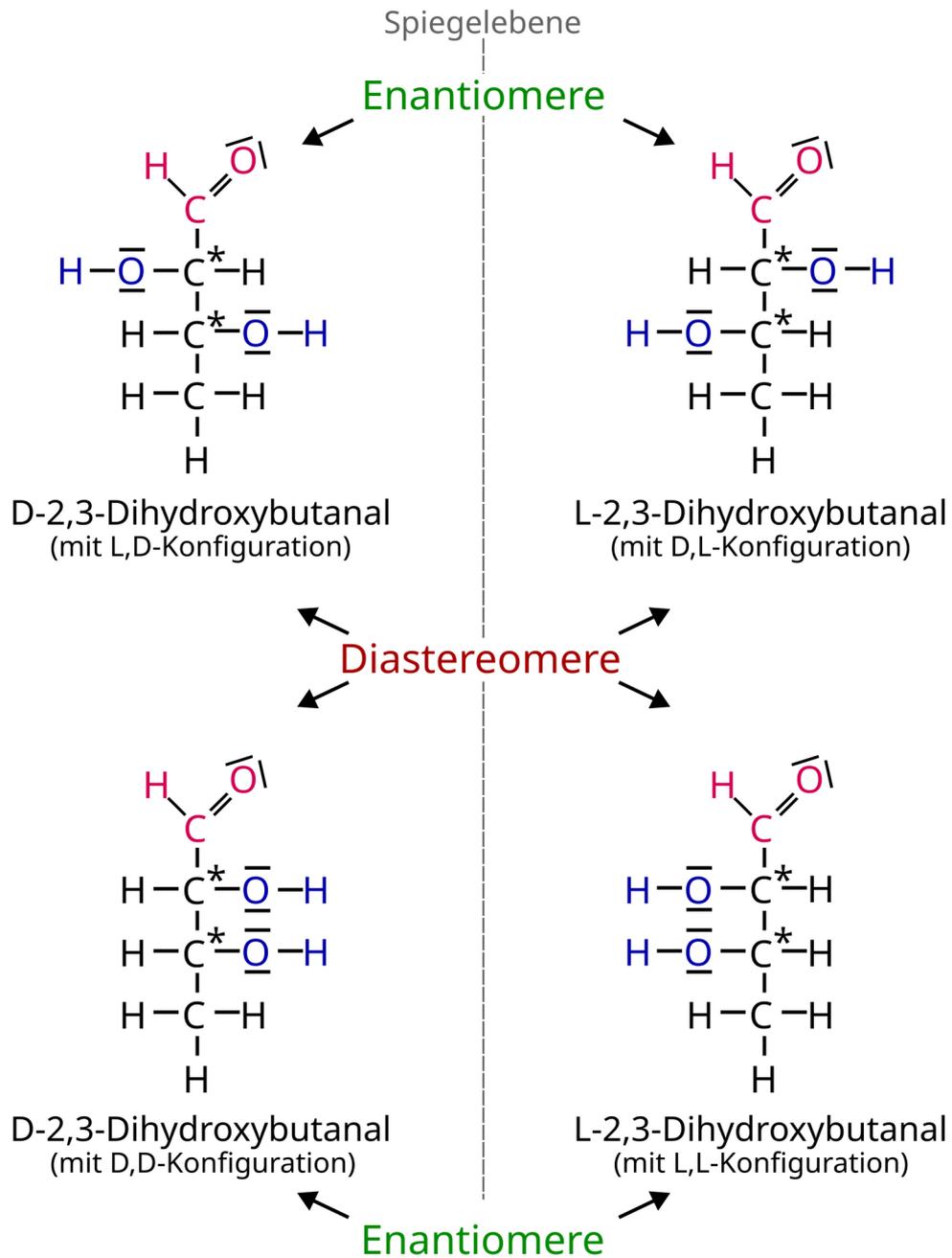
D-Glycerinaldehyd,
da OH-Gruppe nach
rechts zeigt



L-Glycerinaldehyd,
da OH-Gruppe nach
links zeigt

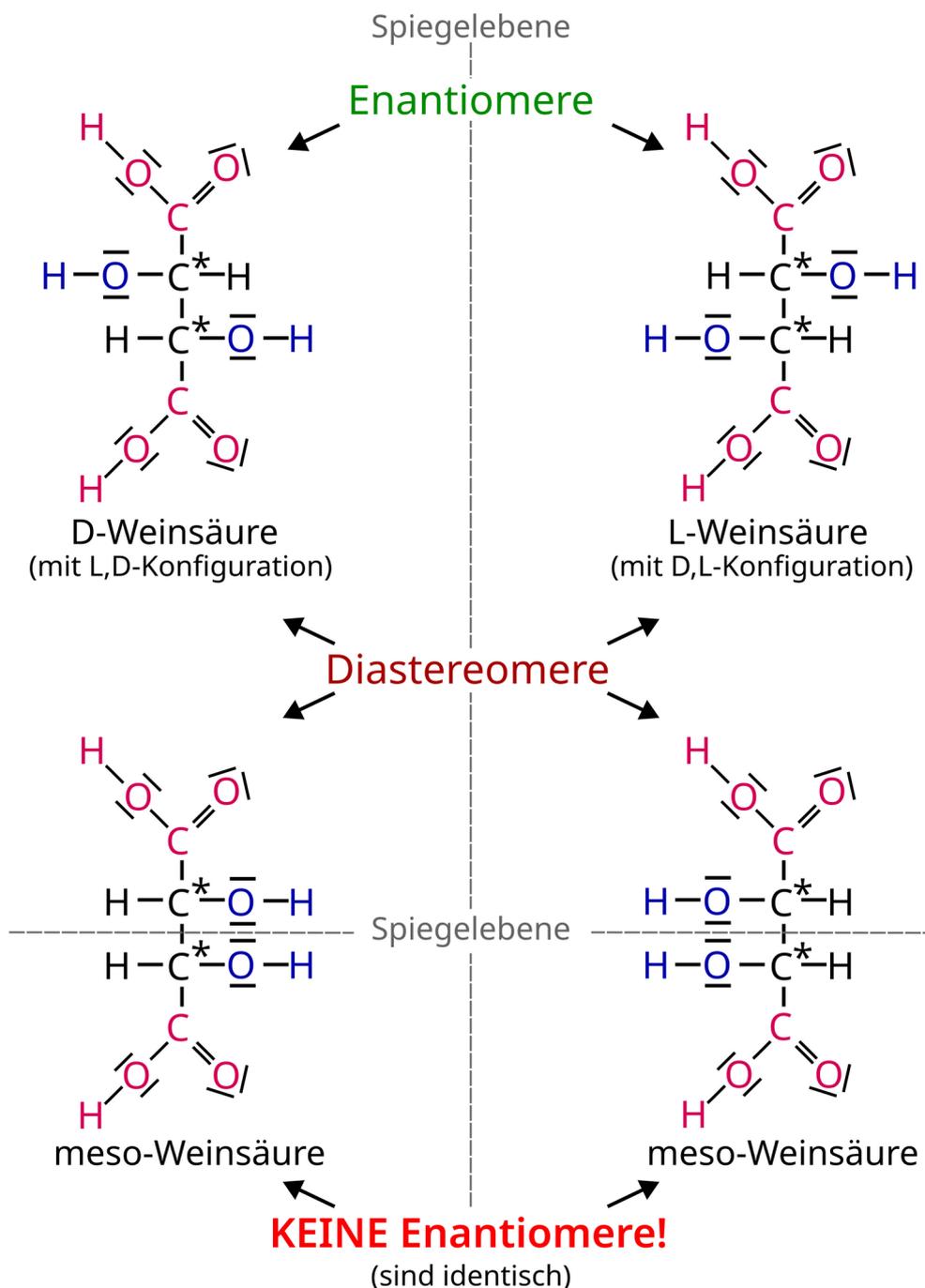
Vergleich: Enantiomere und Diastereomere bei 2,3-Dihydroxybutanal

Bestimme die Anzahl an Enantiomeren bei 2,3-Dihydroxybutanal.



Vergleich: Enantiomere und Diastereomere bei Weinsäure (2,3-Dihydroxydibutansäure)

Bestimme die Anzahl an Enantiomeren bei Weinsäure.



Meso-Weinsäure ist ein Beispiel für eine „Meso-Verbindung“.

Meso-Verbindungen haben zwei oder mehr Chiralitätszentren, jedoch zusätzlich eine weitere Spiegelebene, wodurch beiden Molekülhälften aufeinander abbildbar sind.

Meso-Verbindungen sind also identisch und keine Enantiomere.

Merke: Es gibt Stereoisomere, die keine Enantiomere sind. Man bezeichnet sie als Diastereomere.

Von Weinsäure gibt es also 3 Isomere: Die D- und die L-Form sowie Meso-Weinsäure!

Zusatzinformationen: <https://de.wikipedia.org/wiki/Isomerie>

Optische Aktivität

Liegen Enantiomere vor, so drehen sie die Schwingungsebene des Lichts in unterschiedliche Richtung.

Die Asymmetrie eines Moleküls führt zu 99% zu optischer Aktivität.

Diese optische Aktivität kann man als Schüler nicht vorhersagen, man muss sie messen. Dazu gibt man die Substanz in einen Polarimeter. Dieser gibt polarisiertes Licht ab. Durch die zu untersuchende Substanz kann man nun die Drehung des Lichts messen.

Es gilt:

- + Drehung des Lichts im Uhrzeigersinn
- Drehung gegen den Uhrzeigersinn

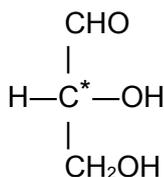
Enantiomere drehen die Schwingungsebene des Lichts in unterschiedliche Richtung, besitzen aber gleiche chemischen Eigenschaften.

Darstellung:

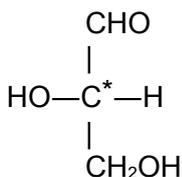
Formelmäßige Darstellung durch Projektionsformeln. Das chirale Kohlenstoffatom wird mit einem Sternchen gekennzeichnet:

C^* = asymmetrisches Kohlenstoffatom, = chirales Kohlenstoffatom

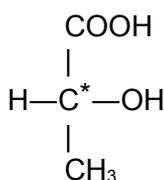
Beispiele:



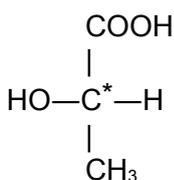
D (+) Glycerinaldehyd



L (-) Glycerinaldehyd



D (-) Milchsäure



L (+) Milchsäure

Aber Achtung:

- D heißt nicht automatisch gleich + ! D und L bezeichnen den Aufbau der Strukturformel und bezeichnen das Isomer. + und – hingegen werden durch ein Experiment entwickelt.
- Mischung D,L (1:1) => nicht mehr optisch aktiv)

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Fischer-Projektion>

https://de.wikipedia.org/wiki/Hermann_Emil_Fischer

Aufgaben zur Bestimmung von Stereoisomeren

1. Erkläre die folgenden Begriffe:

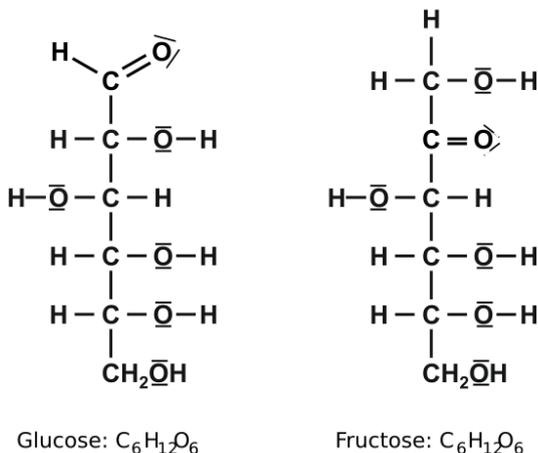
- a) Summenformel
- b) Konstitutionsformel
- c) Konformationsisomerie
- d) Konfiguration
- e) Enantiomer
- f) Chiralität und chirales Kohlenstoffatom
- g) Spiegelbildisomerie / Stereoisomerie

2. Zeichne die zwei Stereoisomere von Bromchlorfluormethan und kennzeichne das chirale Kohlenstoffatom mit einem Stern (das Chiralitätszentrum).

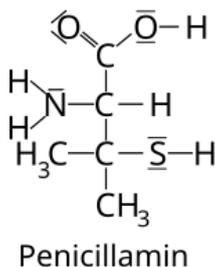
3. Bestimme, ob die folgenden Verbindungen chiral sind:

- a) 2-Methylheptan, 3-Methylheptan, 4-Methylheptan
- b) 1,1-Dibrompropan, 1,2-Dibrompropan, 1,3-Dibrompropan

4. Kohlenhydrate kommen in der Natur in der Regel nur in einer der beiden Formen (D oder L) vor. Alle natürlichen Kohlenhydrate, kommen so vor, wie die unten abgebildeten beiden Kohlenhydrate. Kennzeichne alle chiralen Kohlenstoffe mit einem Stern und bestimme, welche Form bei Aminosäuren in der Natur am häufigsten vorkommt.

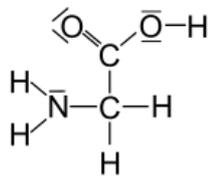


5. Zwischen D- und L-Isomeren ist oft ein großer biologischer Unterschied. Vor allem in der Medizin muss man sehr drauf achten. Die abgebildete Formel ist „Penicillamin“. Handelt es sich um medizinisch wirksames D-Penicillamin oder um das sehr giftige L- Penicillamin?

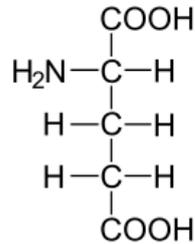


5. Alle Aminosäuren bis auf Glycin haben eine D- und eine L-Form. Alle natürlichen Aminosäuren, die auch bei Menschen zu finden sind, kommen so vor, wie die unten abgebildeten. Kennzeichne alle chiralen Kohlenstoffe mit einem Stern und bestimme, welche Form bei Aminosäuren in der Natur am häufigsten vorkommt.

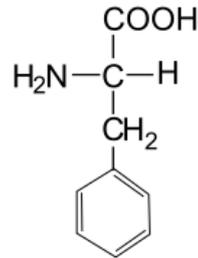
Aminosäuren:



Glycin

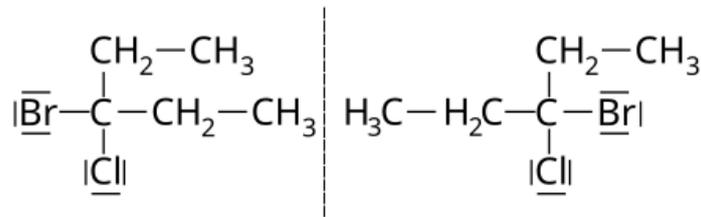


Glutaminsäure



Phenylalanin

6. Benenne die Verbindung und Bestimme, ob Isomerie vorliegt und wenn ja, benenne die Isomerieform.



Aufgaben zu Carbonsäuren

1. Was versteht man unter einem korrespondierendem Säure-Base-Paar? Erstelle zur Erklärung eine beliebige Reaktionsgleichung einer Neutralisation und kennzeichne es.
2. In welche Ionen dissoziiert Ameisensäure?
3. Welchen Einfluss haben andere Faktoren auf die Leitfähigkeit bei Messungen von Flüssigkeiten?
4. Welcher Zusammenhang besteht zwischen Ionenanzahl einer Lösung und der sich daraus ergebenden Erhöhung der Leitfähigkeit?
5. Reines (destilliertes) Wasser hat auch eine leichte Leitfähigkeit. Sie lässt nach Berechnung auf eine Konzentration von ca. 10^{-7} mol Ionen pro mol Wasser schließen. Weißt Du welches Ion (welche Ionen) hier für die Leitfähigkeit verantwortlich sind?
6. Je länger die Kohlenstoffkette einer Monocarbonsäure, desto geringer wird ihre Leitfähigkeit. Finde verschiedene Ursachen für diesen Befund!
7. Erkläre den Begriff „Mesomerie“.

FAQ: Carbonsäuren

1. Wer gibt bei der Protolyse organischer Säuren das Proton ab? COOH oder auch OH?

Die Protolyse findet immer an der/den COOH-Gruppe(n) statt. An OH-Gruppen nur, wenn COOH fehlt, oder eine suuuuper starke Base wirklich alle Protonen „will“.

2. Muss eine cyclische-Hydroxycarbonsäure zwingend eine Hydroxy- und eine Carboxylgruppe haben?

Ja

3. Müssen bei cyclische-Hydroxycarbonsäure die Gruppe/ die Gruppen direkt am Benzolring ansetzen?

Nein

4. Was ist der genaue Unterschied zwischen Heterolyse und Protolyse?

Die Heterolyse ist die heterolytische Spaltung, also die asymmetrische Spaltung einer Bindung innerhalb von Molekülen. Im Vergleich dazu kennt ihr ja auch die homolytische Spaltung, wo Bindungen symmetrisch in Radikale gespalten werden.

Eine Protolyse ist eine Reaktion, bei der ein Proton zwischen zwei Reaktionspartnern ausgetauscht wird (= Säure-Base-Reaktion).

Viele verstehen darunter auch nur die Abspaltung von Protonen, was die Endung "-lyse" auch impliziert. Dies aber nur die Hälfte der Wahrheit: Die Protolyse beschreibt **Abspaltung und Aufnahme** des Protons.

5. Meint aliphatisch immer, dass eine Verbindung kettenförmig ist?

Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind organische Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt und nicht aromatisch sind. Sie können Verzweigungen enthalten!

6. Ist die Ascorbinsäure ein Beispiel für eine cyclische Carbonsäure oder für eine Hydroxycarbonsäure?

Ja, das ist eine seltsame Säure, da sie keine eindeutige COOH-Gruppe hat. Sie ist auf jeden Fall eine Hydroxycarbonsäure. Sie wird an verschiedenen Stellen Protonen abgeben können.

Der sichtbare Cyclus ist ein sogenannter Heterocyclus, da er mit Sauerstoff ein Fremdatom enthält.

Sie ist übrigens nicht aromatisch (siehe Frage 8)

7. Sind alle Kohlenstoffringe aromatisch?

Nein, diese Frage lässt sich nicht auf die schnelle beantworten. Es muss die Hückel-Regel erfüllt sein! Siehe dazu bei großer Neugierde „Kapitel 11 - Aromatische Kohlenwasserstoffe“.

Als Faustregel kann man sagen, wenn Doppelbindungen (oder freie Elektronenpaare wie bei N oder O) in konjugierter Form vorliegen (also abwechselnd Doppelbindung-Einfachbindung-Doppelbindung-Einfachbindung usw.) in einem Cycloalkan (oder sehr selten Cycloalkin) vorliegen, dann kann die Verbindung aromatisch sein. Man erkennt dies auch immer am benzinartigen Geruch (in Benzin ist. au.a. Benzol enthalten).

8. Wann ist ein Kohlenstoffatom chiral?

Chirale Kohlenstoffatome haben vier verschiedene Substituenten!

Zwar ist die Einzelbindung frei drehbar, aber das Drehen ändert nichts an der Reihenfolge der anderen drei Substituenten (Tetraeder vorstellen!). Die KONFIGURATION ist also nicht änderbar. bei drei restlichen Substituenten (plus den vierten um den ich drehe) hat man zwei Möglichkeiten der Reihenfolge:

1. A-B-C (bzw. C-B-A)

2. A-C-B (bzw. C-A-B)

Definitionen

Säure: Protonendonator, können Protonen abgeben

Base: Protonenakzeptor, können Protonen aufnehmen

Korrespondierende Säure/Base-Paare:

Bei jeder Säure-Base -Reaktion entsteht aus einer Säure eine korrespondierende Base.

Säuredissoziation:

Heterolytische Spaltung des Säuremoleküls in seine Ionen.

Säure-Base-Reaktion / Protolyse:

Übertragung eines Protons zwischen zwei Reaktionspartnern.

Oxoniumion

Protoniertes Wasser

Ampholyt

Stoffe, die sowohl als Base als auch als Säure reagieren können (z.B. NH_3 , H_2O , $(\text{HSO}_4)^-$ usw.)