

## Chemieklausur

### Die Alkohole

Gekennzeichnet durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen = funktionelle Gruppen.

Die Hydroxylgruppe wird am Stammkörper eingeführt = sie bestimmt die physikalischen und chem. Eigenschaften dieser Verbindung.

Der Stammkörper kann sein ein Alkan, Alken, Alkin man unterscheidet gesättigte und ungesättigte Alkohole

A) gesättigte einwertige Alkohole

Stammkörper: Alkan; eine Hydroxylgruppe

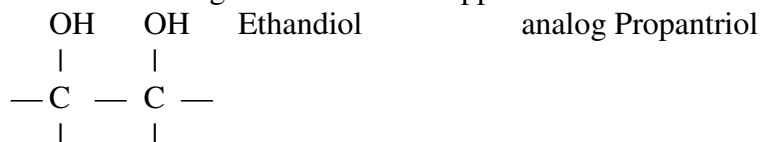
Benennung: Hydroxialkan

Alkanol

Homologe Reihe; allgem. Summenformel:  $C_nH_{2n+1}OH$

#### Erlmayer Regeln:

Ein C-Atom trägt nur eine OH-Gruppe.

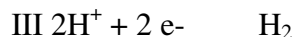


### Reaktionen einwertiger gesättigter Alkohole (chemisch)

a) ggü. unedelen Metallen



Teilgleichungen:

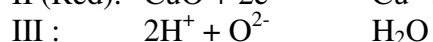
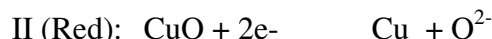
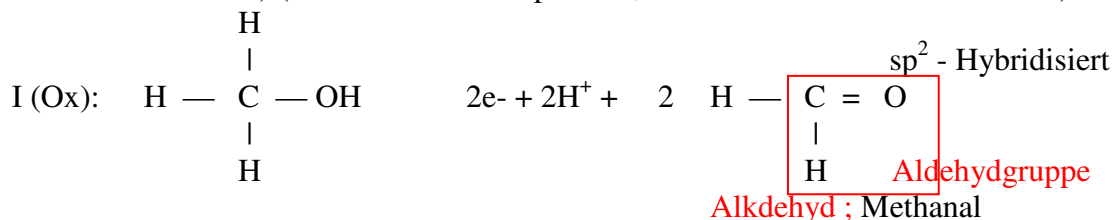


I + II + III :



b) Oxidierbarkeit der Alkohole (= Veränderung der Oxidationsstufe des C-Atoms, das die funktionelle Gruppe trägt)

Die Oxidierbarkeit einwertiger, gesättigter, primärer Alkohole findet in Form einer Dehydrierung statt. (primär = Das C-Atom, das die funktionelle Gruppe trägt, ist mit einem C-Atom verbunden) (Man unterscheidet primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole).



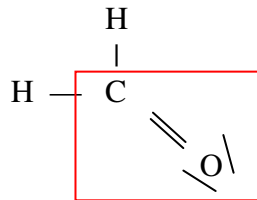
(Weitere Beispiele s. Hefteinträge)

Das zweite (=sekundäre) Reaktionsprodukt eines gesättigten, einwertigen, primären Alkohols ist die entsprechende Carbonsäure.



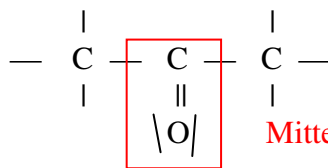
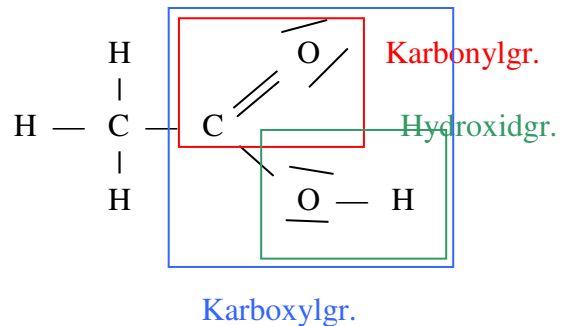
Wird Propanol-2 dehydriert entsteht Propanon (Keton). Eine 2. Rkt. ist nicht möglich.

## Carbonylgruppe



Endständige Carbonylgr.

Methanal – Aldehyd



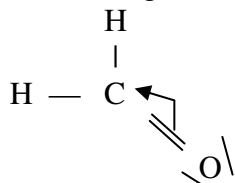
Aceton = Keton

Die Carbonylgruppe = eine Sigma + Pi Bdg.

Aufgrund der unterschiedlichen EN – Werte des Kohlenstoff und Sauerstoffs liegt Polarität vor, die durch Messung der Dipolmomente nachgewiesen werden kann.

Das Dipolmoment einer Carbonylgr. ist mehr als doppelt so hoch als das einer C – O Bindung. es wird angenommen, das Pi Bdg stärker polar ist als die Sigma Bdg.

Darstellung der Polarität der Carbonylgr. in chem. Formeln:



Das chem. Verhalten der Aldehyde und Ketone wird vorwiegend durch die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgr. bestimmt.

Es ergeben sich additions- und kondensations- Rkt. (=Abspaltung von H<sub>2</sub>O)

Addiert werden prinzipiell nucleophile Reagenzien. z.B. ein Anion, Atome oder Atomgruppen mit freien Elektronenpaaren.

Mechanismus (A<sub>n</sub>)

(Hydrierung und Addition von Ammoniak siehe Heft)

Aldehyde reagieren mit Alkoholen zu Halbacetalen, die sich unter Einfluss saurer Katalyse unter Wasseraustritt zu Acetalen umsetzen.

(Reaktion siehe Heft)

## Der Induktive Effekt (I-Effekt)

Bezieht sich nur auf Sigma-Bdg, kann also nur in Molekülen auftreten.

Allgemein gilt: Das C-Atom an dem der Substituend ansetzt wird Alpha – C – Atom genannt.

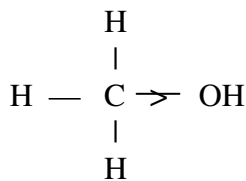
Weitere folgen als  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.

Zieht der Substituend Elektronen an, so wird er und das  $\alpha$ -C-Atom polarisiert.

Das  $\alpha$ -C-Atom ist nun seinerseits bestrebt Elektronen anzuziehen => es wird eine Elektronenverschiebung in Gang gesetzt.

Merke:

Das Atom bzw. die Atomgruppe, die die Elektronenverschiebung in Gang setzt wird Schlüsselatom bzw. Schlüsselatomgruppe genannt. Der Effekt kann wie folgt dargestellt werden:



Man unterscheidet: -I – Effekt = Substituend zieht Bindungselektronen an (siehe Bsp)

+I – Effekt = Substituend schiebt Bindungselektronen an das  $\alpha$ -C-Atom

Definition I – Effekt:

Alle Substituenden, die Bindungselektronen stärker anziehen als ein H-Atom lösen einen -I-Effekt aus = sie besitzen einen Elektronensog und verringert somit die e- Dichte am  $\alpha$ -C-Atom.

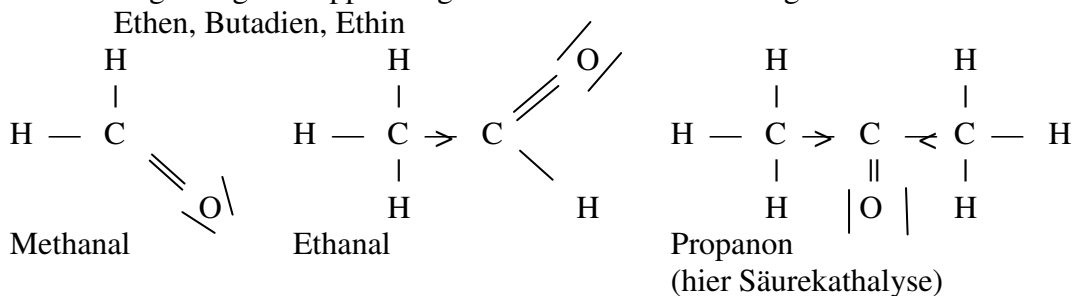
Alle Substituenden, die Bindungselektronen schwächer anziehen als ein H-Atom lösen einen +I-Effekt aus = sie besitzen einen e-Druck und erhöhen somit die e-Dichte am  $\alpha$ -C-Atom.

H<sub>2</sub> wurde als willkürlicher Standard gewählt; sein I-Effekt = 0

-I-Effekt (abnehmend): F, Cl, Br, I, OH

+I-Effekt(zunehmend): Methyl, Ethyl, sekundäres Propyl, tertiäres Butyl.

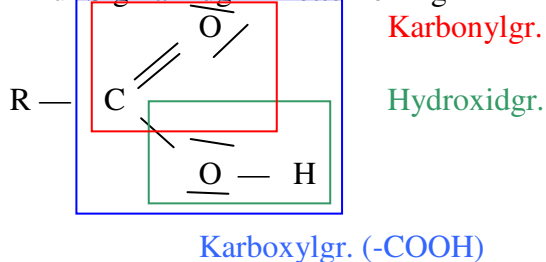
Merke: Ungesättigte Gruppen zeigen einen – I – Effekt bezogen auf C-Atome in Reihung.



A<sub>n</sub> – Mechanismus nimmt ab, weil durch +I-Effekt Ladungen ausgeglichen werden

## Gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren:

= nur Sigma-Bdg = Kettenförmig



1. Ameisensäure = Methansäure

## 2. Essigsäure = Ethansäure

allgem. Summenformel:  $C_nH_{2n}O_2$ 

Allgem. Herstellungsweisen:

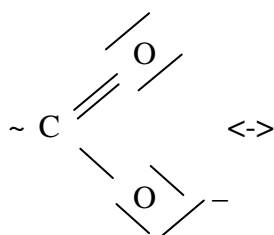
1. Zweifache Oxidation von prim., gesättigten, einwertigen Alkoholen
2. Oxidation eines Aldehyds

Accidität: im Gegensatz zu den Alkoholen ist der saure Charakter der Hydroxylgr. innerhalb der Carbonylgruppe stärker ausgeprägt.

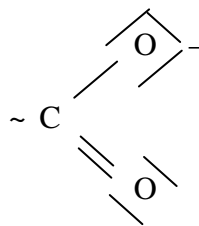
Begr.: Das entstehende Carboxilat (-anion ist Mesomeriestabilisiert.)



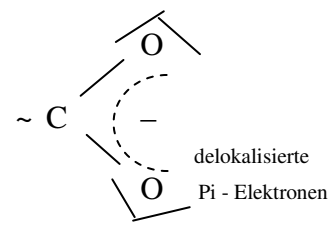
Säureanion:



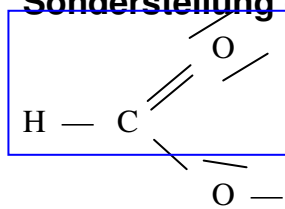
Grenzstruktur I



Grenzstruktur II



Carboxilatanion (Mesomerie)

**Sonderstellung der Ameisensäure = Methansäure**

1. I – Effekt = 0 ???

2. Besitze Aldehydgruppe

=&gt; ist oxidierbar (Erhöhung der Oxidationszahl):

mittels Katalysator und hohen Temp.

es entsteht  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ 

Ameisensäure reagiert mit konz. Schwefelsäure unter Wasserabspaltung  
es entsteht  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$

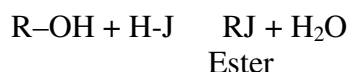
**Die Esterbildung (= Veresterung)**

Reagieren Säuren (a) anorganisch

(b) organisch mit Alkoholen, so wird die Reaktion Veresterung =

Esterbildung genannt.

zu (a): 1. Rkt von Halogenwasserstoffsäuren



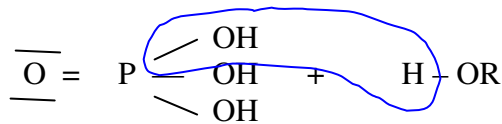
Alkylhalogenide sind Ester der Halogenwasserstoffsäuren

## 2. Sauerstoffhaltige Säuren

Die Wasserabspaltung entsteht durch die Abspaltung des Hydroxidions aus der Hydroxidgruppe der Säure und der  $\text{H}^+$ -Ions aus der Hydroxidgr. des Alkohols.

Phosphorsäure bildet mit Alkohol unterschiedliche Ester:

Monoalkylphosphat (Doppelsaurer Ester), Dialkylphosphat (Einfachsaurer Ester),  
Trialkylphosphat (Neutralester)



(mit organischen Säuren und Verseifung siehe Arbeitsblätter)

**Kohlenhydrate = Sammelbegriff für  $C_n(H_2O)_n$**

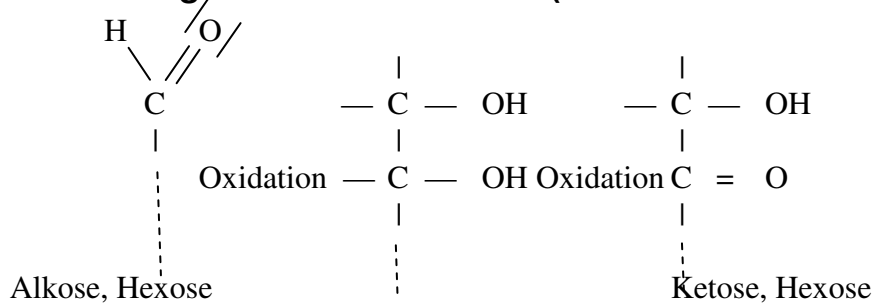
Bedeutung:

Baustoffe, Betriebsstoffe

Einteilung:

Einfachzucker (Monosaccharide), Mehrfachzucker (Oligosaccharide), Vielfachzucker (Polysaccharide)

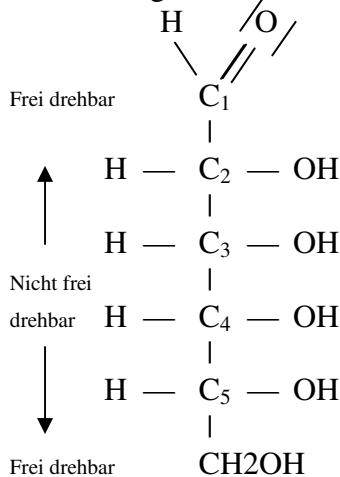
**Entstehungsweise einer Hexose (Hex = Anzahl der C-Atome; ose = Zucker)**



(Fischer – Projektionsformel)

Das einfachste Monosaccharid ist eine Biose (=Aldose)

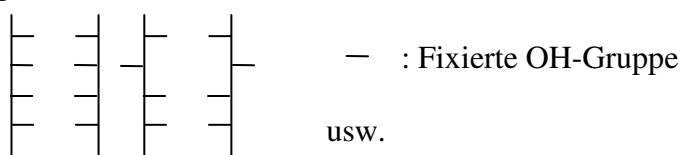
Betrachtungsweise einer Aldohehexose:



Die Kohlenstoffatome C<sub>2</sub> mit C<sub>5</sub> sind Chiralitätszentren.

Ein Chiralitätszentrum ist immer mit 4 verschiedenen Substituenten verbunden.

Bei Aldohehexosen treten 16 Stereoisomere auf = 8 Paare, Paare sind zueinander Spiegelbildisomere = Enantiomere



Enantiomeren Paare können nicht zur Deckung gebracht werden. Sie verhalten sich chem. und physikalisch. gleich, außer zu polarisiertem Licht. (nur E oder B – Feld des Lichtes)



Diastereomerie = 2 – nicht – Stereomere

Wenn in einer Lösung gleich viele Teile der beiden Enantiomeren enthalten sind, spricht man von Racemat.

Merke: Enantiomerenpaare werden immer gleich benannt

### Diastereoisomere

$\alpha$  und  $\beta$  - D (+) Glucose (Ringstruktur) = 2 Substanzen, bei denen sich nur ein Teil des Moleküls wie Bild und Spiegelbild verhalten, die restlichen Teile deckungsgleich sind.

Unterscheiden sich an dem C- Atom, das durch den Ringschluss zum weiteren Chiralitätszentrum wurde.

Chem. (Löslichkeit) und physikalisch (Optische Aktivität) verhalten sie sich ungleich, sodass sie durch Destillation bzw. durch Kristallisation isoliert werden können.

Ringstrukturen stehen mit den Offenkettigen im Gleichgewicht

Wasser + $\beta$ - Glucose	offenkettigen Form	Rückführung in $\alpha$ - Glucose
$\beta$ - Glucose	$\alpha$ - Glucose	
64% 19°	Gleichgewicht	36% 112°

### Mutarotation

$$\alpha_{\text{mut}} = 0,64 \cdot 19 + 0,36 \cdot 112 = 52,48^\circ$$

$\beta$  - Glucose ergibt in Wasser in Wasser ein Gleichgewicht zu  $\alpha$  - Glucose und besitzt den Drehwinkel  $\alpha_{\text{mut}}$ .

(phyronide und furanoide Form der Fructose siehe Heft)

Merke:

Jedes Enantiomeres besitzt 2 Anomere über Ringschluss. ( $\alpha$ ,  $\beta$ )

Die Überführung der D – (–) – Fructose in die D – (+) – Glucose entspricht einer Ketoen(di)olautomerie  
-en : Doppelbindung zw. 2 C-Atomen

Def. Tautomerie:

Spezielle Erscheinungsform der Isomerie, dass eine Substanz in zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Molekülformen vorliegen kann.

Fructose    Glucose

(Rest siehe Heft)