

# Organische Chemie

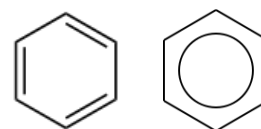
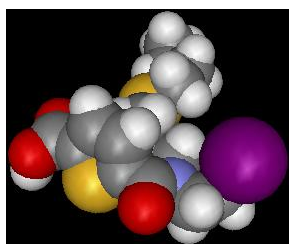
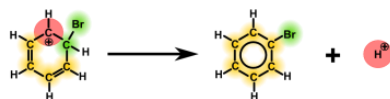
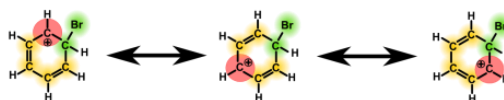
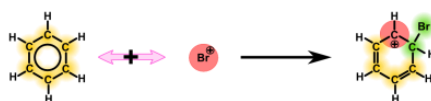
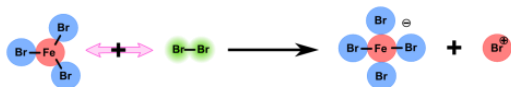
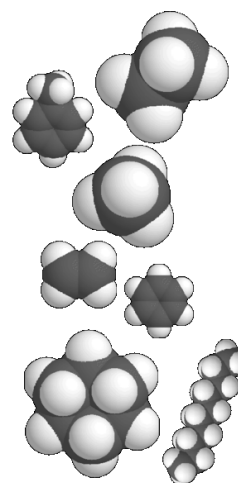
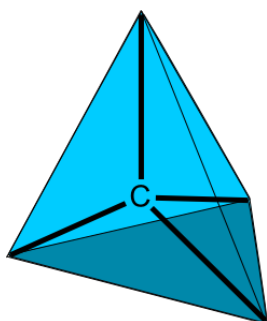
mit besonderen Bezügen zur  
Biologie und Ernährungslehre

in der Sekundarstufe I +II

## -- Teil 2: Derivate --

Halogen-Alkane, Alkohole, Aldehyde, Alkan-  
säuren, ..., Stickstoff-Derivate, ..., Farbstoffe

Autor: L. Drews

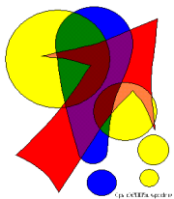


Bilder-Quellen (z.T. nachbearb.): commons.wikimedia.org (Algarech + Van Flamm); UD-Bildschirmschoner; ..., lsp: dre

Version 2.2a (2023) teilredigierte Arbeitsversion!!!

### Legende:

mit diesem Symbol werden zusätzliche Hinweise, Tips und weiterführende Ideen gekennzeichnet



### Nutzungsbestimmungen / Bemerkungen zur Verwendung durch Dritte:

- (1) Dieses Skript (Werk) ist zur freien Nutzung in der angebotenen Form durch den Anbieter (lern-soft-projekt) bereitgestellt. Es kann unter Angabe der Quelle und / oder des Verfassers gedruckt, vervielfältigt oder in elektronischer Form veröffentlicht werden.
- (2) Das Weglassen von Abschnitten oder Teilen (z.B. Aufgaben und Lösungen) in Teildrucken ist möglich und sinnvoll (Konzentration auf die eigenen Unterrichtsziele, -inhalte und -methoden). Bei angemessen großen Auszügen gehört das vollständige Inhaltsverzeichnis und die Angabe einer Bezugsquelle für das Originalwerk zum Pflichtteil.
- (3) Ein Verkauf in jedweder Form ist ausgeschlossen. Der Aufwand für Kopierleistungen, Datenträger oder den (einfachen) Download usw. ist davon unberührt.
- (4) Änderungswünsche werden gerne entgegen genommen. Ergänzungen, Arbeitsblätter, Aufgaben und Lösungen mit eigener Autorenschaft sind möglich und werden bei konzeptioneller Passung eingearbeitet. Die Teile sind entsprechend der Autorenschaft zu kennzeichnen. Jedes Teil behält die Urheberrechte seiner Autorenschaft bei.
- (5) Zusammenstellungen, die von diesem Skript – über Zitate hinausgehende – Bestandteile enthalten, müssen verpflichtend wieder gleichwertigen Nutzungsbestimmungen unterliegen.
- (6) Diese Nutzungsbestimmungen gehören zu diesem Werk.
- (7) Der Autor behält sich das Recht vor, diese Bestimmungen zu ändern.
- (8) Andere Urheberrechte bleiben von diesen Bestimmungen unberührt.

### Rechte Anderer:

Viele der verwendeten Bilder unterliegen verschiedensten freien Lizenzen. Nach meinen Recherchen sollten alle genutzten Bilder zu einer der nachfolgenden freien Lizenzen gehören. Unabhängig von den Vorgaben der einzelnen Lizenzen sind zu jedem extern entstandenen Objekt die Quelle, und wenn bekannt, der Autor / Rechteinhaber angegeben.

public domain (pd)

Zum Gemeingut erklärte Graphiken oder Fotos (u.a.). Viele der verwendeten Bilder entstammen Webseiten / Quellen US-amerikanischer Einrichtungen, die im Regierungsauftrag mit öffentlichen Mitteln finanziert wurden und darüber rechtlich (USA) zum Gemeingut wurden. Andere kreative Leistungen wurden ohne Einschränkungen von den Urhebern freigegeben.

gnu free document licence (GFDL; gnu fdl)  
creative commons (cc)



od. neu



... Namensnennung



... nichtkommerziell

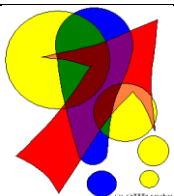


... in der gleichen Form



... unter gleichen Bedingungen

Die meisten verwendeten Lizenzen schließen eine kommerzielle (Weiter-)Nutzung aus!



### Bemerkungen zur Rechtschreibung:

Dieses Skript folgt nicht zwangsläufig der neuen **ODER** alten deutschen Rechtschreibung. Vielmehr wird vom Recht auf künstlerische Freiheit, der Freiheit der Sprache und von der Autokorrektur des Textverarbeitungsprogramms microsoft® WORD® Gebrauch gemacht.

Für Hinweise auf echte Fehler ist der Autor immer dankbar.

# Inhaltsverzeichnis:

	Seite
<b>3. Derivate der Kohlenwasserstoffe</b> .....	<b>7</b>
Definition(en): Kohlenwasserstoff-Derivate .....	7
<b>3.1. Halogenderivate</b> .....	<b>8</b>
Definition(en): Halogen-Derivate .....	9
<b>3.1.1. einfach halogenierte Kohlenwasserstoffe</b> .....	<b>9</b>
3.1.1.1. Eigenschaften und Verwendung einfach halogenerter Kohlenwasserstoffe .....	10
Definition(en): nucleophile Substitution, S <sub>N</sub> -Reaktion.....	11
<b>3.1.2. mehrfache halogenierte Kohlenwasserstoffe</b> .....	<b>13</b>
Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe .....	14
3.1.2.1. Eigenschaften und Verwendung weiterer mehrfach halogenerter Kohlenwasserstoffen.....	17
<b>3.1.3. chemische Eigenschaften der Halogen-Kohlenwasserstoffe</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1.4. biologische und ökologische Probleme mit Halogen-Kohlenwasserstoffen</b> .....	<b>22</b>
3.1.4.x. ökologische Aspekte der Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) .....	23
Exkurs: Struktur-Aufklärung mittels Spektroskopie .....	25
<b>3.1.5. Systematisierung Kohlenwasserstoffe</b> .....	<b>26</b>
Übersicht / Vergleich / Systematisierung / Gegenüberstellung Kohlenwasserstoffe .....	29
<b>3.2. Sauerstoff-Derivate (organische Sauerstoff-Verbindungen)</b> .....	<b>31</b>
Definition(en): Sauerstoff-Derivate .....	31
<b>3.2.1. Alkanole (Alkohole)</b> .....	<b>32</b>
3.2.1.1. Bau und Struktur der Alkanole .....	33
Definition(en): funktionelle Gruppe .....	33
Definition(en): Alkanole (Alkohole) .....	33
3.2.1.2. Herstellung der Alkanole.....	36
3.2.1.3. physikalische und chemische Eigenschaften der Alkanole .....	37
Steuerung des Reaktions-Verlaufes bei Parallel-Reaktionen.....	48
3.2.1.3.x. Experimente zu und mit Alkoholen.....	50
3.2.1.3.1. Mechanismus der nucleophilen Substitution .....	52
3.2.1.4. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkanole.....	54
3.2.1.4.1. einwertige Alkanole.....	54
3.2.1.4.1.1. Ethanol .....	54
3.2.1.4.1.2. Methanol.....	59
3.2.1.4.1.3. Amylalkohole .....	59
3.2.1.4.1.4. Propan-2-ol (iso-Propanol, 2-Propanol) .....	59
3.2.1.4.1.5. Phenol .....	60
3.2.1.4.1.6. Vitamin A .....	61
3.2.1.4.1.7. Cholesterol (Cholesterin) .....	61
3.2.1.4.1.8. weitere bedeutsame einwertige Alkohole (für die Biologie und Ernährungslehre).....	62
3.2.1.4.2. wichtige mehrwertige Alkanole.....	63
3.2.1.4.2.1. Ethandiol (Glycol) und Diethylenglycol (Diglycol) .....	63
3.2.1.4.2.2. 1,2,3-Propantriol (Propan-1,2,3-triol, Glycerol, Glycerin, Glyzerin) .....	64
3.2.1.4.2.3. Pentite und Hexite .....	64
<b>3.2.2. Alkanale (Aldehyde)</b> .....	<b>68</b>
3.2.2.1. Bau und Struktur der Alkanale .....	69
Definition(en): Alkanale (Aldehyde) .....	69
3.2.2.2. Herstellung der Alkanale.....	71
3.2.2.3. physikalische und chemische Eigenschaften der Alkanale .....	71
Definition(en): Protonen-Isomerie.....	79
3.2.2.4. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkanale.....	80

3.2.2.5. Derivate der Alkanale .....	82
3.2.2.5.1. spezielle Alkanal-Derivate .....	82
<b>3.2.3. Alkansäuren (Carbonsäuren) .....</b>	<b>84</b>
3.2.3.1. Bau und Struktur der Alkansäuren .....	85
Definition(en): Alkansäuren (Carbonsäuren).....	85
3.2.3.2. Herstellung der Alkansäuren.....	86
3.2.3.3. physikalische und chemische Eigenschaften der Alkansäuren .....	87
3.2.3.4. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkansäuren.....	93
3.2.3.4.1. einwertige Alkansäuren.....	93
3.2.3.4.2. mehrwertige Alkansäuren .....	98
3.2.3.4.3. die besondere Gruppe der Fettsäuren .....	100
3.2.3.5. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkansäure-Derivate .....	101
3.2.3.5.1. Derivate der Alkansäuren.....	101
3.2.3.5.2. Seifen – Alkali-Salze der Fettsäuren .....	109
3.2.3.5.3. Derivate der Fettsäuren .....	110
3.2.3.5.3.1. Wachse.....	110
3.2.3.5.3.2. Fette - Triglyceride .....	110
3.2.3.5.3.3. Phospholipide .....	110
<b>3.2.4. Ether.....</b>	<b>111</b>
Definition(en): Ether .....	111
Definition(en): Funktions-Isomerie .....	112
3.2.4.1. Diethylether (Diäthyläther, Ether).....	113
<b>3.2.5. Ketone (Alkanone).....</b>	<b>115</b>
Definition(en): Alkanone (Ketone).....	116
<b>3.2.6. Ester .....</b>	<b>118</b>
3.2.6.1. Bildung und Benennung der Ester .....	119
Definition(en): Ester.....	121
Definition(en): Veresterung.....	121
3.2.6.2. intramolekulare Ester (Lactone) .....	122
3.2.6.2. genauer Mechanismus der Veresterung nach FISCHER .....	123
3.2.6.3. Eigenschaften und Verwendung der Ester .....	126
3.2.6.3.1. Triglyceride, Fette .....	133
<b>3.2.7. Fette, Lipide und Derivate.....</b>	<b>134</b>
3.2.7.1. Triglyceride .....	137
3.2.7.1.1. Bau, Einteilung und Benennung.....	137
Exkurs: griechische Klein-Buchstaben.....	138
3.2.7.1.2. Bildung / Herstellung .....	142
3.2.7.1.3. Eigenschaften .....	145
physikalische Eigenschaften.....	145
chemische Eigenschaften .....	147
3.2.7.1.4. Bedeutung der Triglyceride .....	156
3.2.7.1.4. Nachweise für Triglyceride.....	157
grobe Übersicht über mögliche Fett-Untersuchungen: .....	162
Kennzahlen ausgewählter Fette .....	163
3.2.7.1.5. Experimente zu Triglyceriden.....	164
3.2.7.2. Lipoide.....	166
<b>3.2.7. substituierte Aromaten mit Sauerstoff im Substituenten .....</b>	<b>169</b>
<b>3.2.8. sauerstoffhaltige Heterocyclen .....</b>	<b>172</b>
<b>3.2.9. Kohlenhydrate (Saccharide, Zucker) .....</b>	<b>173</b>
Definition(en): Kohlenhydrate (Saccharide, Zucker) .....	173
3.2.9.1. Einfachzucker (Monosaccharide).....	174
3.2.9.1.1. Bau und Struktur der Einfachzucker.....	175
Definition(en): Stereo-Isomerie .....	175
Definition(en): Enantiomere .....	175
Definition(en): Racemat.....	175
3.2.9.2.2. Eigenschaften der Einfachzucker.....	175

3.2.9.1.3. Beispiele für Einfachzucker .....	177
3.2.9.2. Mehrfachzucker (Oligosaccharide) .....	179
3.2.9.2.1. Zweifachzucker (Disaccharide) .....	180
3.2.9.2.2. Dreifachzucker (Trisaccharide) .....	185
3.2.9.2.3. längerkettige Mehrfachzucker (echte Oligosaccharide) .....	185
3.2.9.2.4. Vielfachzucker (Polysaccharide) .....	186
<b>3.2.x. Wiederholung und Systematisierung organische Chemie         (Kohlenwasserstoffe, Halogen- und Sauerstoff-Derivate) .....</b>	<b>187</b>
<b>3.3. Stickstoff-Derivate .....</b>	<b>190</b>
Definition(en): Stickstoff-Derivate .....	190
<b>3.3.1. Amine .....</b>	<b>192</b>
Definition(en): Amine .....	192
3.3.1.1. aliphatische Amine .....	193
3.3.1.2. aromatische Amine .....	195
<b>3.3.2. Nitro-Verbindungen .....</b>	<b>196</b>
<b>3.3.3. Säureamide .....</b>	<b>197</b>
Definition(en): Säureamide .....	197
3.3.3.1. Harnstoff .....	197
3.3.3.2. Aminosäuren .....	198
Definition(en): Aminosäuren .....	199
3.3.3.2.1. protenogene Aminosäuren .....	205
3.3.3.2.2. bedeutsame nicht-protenogene Aminosäuren .....	211
3.3.3.2.3. physikalische und chemische Eigenschaften der Aminosäuren .....	211
3.3.3.3. Peptide .....	218
Definition(en): Peptide .....	218
3.3.3.3.1. (Oligo- und kleine Poly-)Peptide .....	224
3.3.3.4. Proteine / Eiweiße (Polypeptide) .....	225
3.3.3.4.1. allgemeine Systematik der Eiweiße (Bau-Typen) .....	225
Definition(en): Polypeptide .....	227
Definition(en): Proteine .....	227
3.3.3.4.2. Proteide .....	229
Definition(en): Proteide .....	229
3.3.3.4.3. Struktur-Ebenen der Eiweiße (Bau-Ebenen, Ordnungstufen) .....	231
3.3.3.4.4. Die Vielfalt der Eiweiße .....	239
3.3.3.4.5. Eigenschaften von Poly-Peptiden u. / od. Proteinen .....	243
3.3.3.4.6. Nachweise für Aminosäuren, Peptide u. / od. Proteine .....	244
3.3.3.4.7. weitere Experimente zu Aminosäuren, Peptiden und Proteinen .....	246
<b>3.3.4. Aminobasen .....</b>	<b>249</b>
Definition(en): Aminobasen .....	249
<b>3.3.5. Stickstoff-haltige Heterocyclen .....</b>	<b>250</b>
<b>3.3.6. weitere Stickstoff-Derivate von Kohlenwasserstoffen .....</b>	<b>252</b>
<b>3.2.x. Wiederholung und Systematisierung organische Chemie         (Kohlenwasserstoffe, Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoff-Derivate) .....</b>	<b>254</b>
<b>3.4. Schwefel-Derivate .....</b>	<b>255</b>
Definition(en): Schwefel-Derivate .....	255
<b>3.5. diverse weitere gemischte Derivate der Kohlenwasserstoffe .....</b>	<b>256</b>
<b>3.5.x. Alkaloide .....</b>	<b>256</b>
<b>3.5.x. Neurotransmitter .....</b>	<b>257</b>
<b>3.5.x. psychogene Stoffe .....</b>	<b>259</b>
<b>3.5.x. Medikamente .....</b>	<b>261</b>
<b>3.5.x. Hormone .....</b>	<b>263</b>
<b>3.5.x. Farbstoffe .....</b>	<b>264</b>
Definition(en): Farbstoffe (i.w.S.) / Farbmittel .....	264
Definition(en): Farbstoff (i.e.S.) .....	265
Definition(en): Pigmente .....	265
Definition(en): Chromophore .....	268

---

3.5.x.y. Einteilung, Klassifikation und Systematik der Farbstoffe .....	271
3.5.x.y. Küpen-Farbstoffe .....	274
3.5.x.y. Entwicklungs-Farbstoffe .....	276
3.5.x.y. Direkt-Farbstoffe .....	276
3.5.x.y. Dispersions-Farbstoffe .....	277
3.5.x.y. Reaktiv-Farbstoffe.....	277
3.5.x.y. Lebensmittel-Farbstoffe .....	278
3.5.x.y. Färben – von der Tradition bis zur modernen Technologie.....	282
Definition(en): Färben.....	282
3.5.x.y. allgemeine Unterscheidung der Verfahren .....	282
Auszieh-Verfahren (diskontinuierliches Färben).....	282
Kontinue-Verfahren / Foulardieren / Klotzen .....	282
Semikontinue-Verfahren .....	282
Direktfärbe-Verfahren (Direkt-Färbung) .....	283
Entwicklungs-Färbung (i.w.S.) .....	283
Reaktiv-Färbung.....	284
Dispersions-Färbung .....	284
3.5.x.y.1. natürliches Färben / handwerkliches Färben .....	285
3.5.x.y.2. Färben als moderne Technologie / chemisch-industrielles Färben .....	286
<b>3.5.x. verschiedene "andere" Stoffe und Stoffgruppen .....</b>	<b>287</b>
Exkurs: Stoff-Erkennung über Farbstoff-Reaktionen.....	288
<b>3.6. ausgewählte technische Stoffgruppen .....</b>	<b>289</b>
<b>3.6.1. Tenside.....</b>	<b>289</b>
<b>3.7. Alles Interessante, was noch keinen Platz gefunden hat!.....</b>	<b>290</b>
<b>Aroma-Stoffe / Aromen / .....</b>	<b>290</b>
<b>Literatur und Quellen: .....</b>	<b>291</b>

### 3. Derivate der Kohlenwasserstoffe



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Was sind den Derivate?

Sind wir auch Derivate?

Gibt es nur von ungesättigten Kohlenwasserstoffen Derivate?

Wie müssten Derivate von gesättigten Kohlenwasserstoffen aussehen?

Derivate sind Abkömmlinge (lat.: derivare = ableiten, abfließen). In der organischen Chemie meint man dabei Stoffe, die durch Austausch eines oder mehrerer Wasserstoff-Atome entstanden sind.

In einem weiter gefassten Derivat-Begriff kann man auch den Austausch beliebiger Atome oder Atomgruppen einbeziehen. Die abgeleiteten Stoffe haben oft noch eine ähnliche Struktur, ev. sogar noch ähnliche Eigenschaften wie die Grundsubstanz.

In der Pharmazie spielt die Derivatisierung von Wirkstoffen eine große Rolle. Auf diese Weise werden neue – ev. noch besser wirkende oder mit weniger Nebenwirkungen behaftete – Wirkstoffe hergestellt. Bei Derivaten ist dann u.U. auch ein Patentschutz möglich.

Wir betrachten hier vornehmlich die:

- Halogen-Derivate
- Sauerstoff-Derivate
- Stickstoff-Derivate

der Kohlenwasserstoffe. Dabei kommt den Sauerstoff-Derivaten eine besonders große Bedeutung zu.

Einzelne weitere Stoffe mit ausgewählten anderen Atomen (P, S, ...) erwähnen wir als gesonderte Stoffe oder Stoffgruppen. Bei ihnen ist eine Ableitung aus anderen Stoffgruppen nur mit großem Aufwand oder nur theoretisch möglich.

Eine analoge Betrachtung der Derivate – vor allem auch als homologe Reihen – erleichtert das Verständnis für die Stoffeigenschaften bzw. deren Veränderungen bei größer werdenden Molekülen.

#### Definition(en): Kohlenwasserstoff-Derivate

Kohlenwasserstoff-Derivate sind organische Stoffe, die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen, bei denen aber einzelne oder mehrere Wasserstoff-Atome durch andere ersetzt wurden.

Derivate der Kohlenwasserstoffe sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen. Sie enthalten außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch weitere Elemente.

### 3.1. Halogenderivate





#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Sind Halogen-Derivate nicht extrem gefährlich, wenn sie z.B. Chlor enthalten?  
 Gibt es ungefährliche Halogen-Derivate?

Wie konnte durch Halogen-Derivate ein Ozon-Loch entstehen?  
 Warum konnte so ein Desaster passieren, wo es doch so viele hervorragende Chemiker gibt?

Die Elemente der VII. Hauptgruppe des Periodensystems (... der Elemente; Abk.: PSE) werden Halogene genannt. Der Wortstamm *halos* stammt aus dem griechischen und bedeutet so viel, wie Salzbildner. In der anorganischen Chemie werden Sie die Halogene auch schon als solche kennen gelernt haben. Am Bekanntesten ist sicher das Natriumchlorid – unser Haushaltssalz. Sind nun Halogen-Atome – anstelle von Wasserstoff – in die Kohlenwasserstoff-Moleküle eingebaut, dann sprechen wir von Halogen-Derivaten der Kohlenwasserstoffe. In der technischen / praktischen Chemie (Chemie-Produktion) ist wohl am häufigsten Chlor in die Moleküle eingebaut.

Element	Symbol	
<b>Fluor</b>	F	<i>farbloses Gas</i>
<b>Chlor</b>	Cl	<i>gelbgrünliches Gas</i>
<b>Brom</b>	Br	 <small>Q: de.wikipedia.org (Tomihahndorf)</small>
<b>Iod</b>	I	 <small>Q: commons.wikimedia.org (Ondřej Mangl)</small>
<b>Astat</b>	At	

Die Stoffe bzw. deren Derivate bekommen dadurch sehr viele neue Eigenschaften und eignen sich dann für völlig neue Nutzungen. Das Chlor birgt aber eine Unmenge von Gefahren. Da ist zum Einen das reine Chlor-Gas, das sehr aggressiv und giftig ist. Daneben sind auch viele Chlor-haltige Vorstufen, Neben-Produkte und die eigentlichen Produkte auch chemisch sehr aktiv und vielfach ebenfalls giftig oder Gesundheits-schädlich oder gar Krebs-erregend. Und zum Schluß muss auch an die Entsorgung der Reste, den Müll und der weitere Stoff-Weg in der freien Natur beachtet werden. Viele chlorierte Stoffe sind nur sehr schwer oder garnicht biologisch abbaubar. Auch das Verbrennen (Müll-Verbrennung) vernichtet ja nicht das Chlor, sondern läßt es in andere Verbindungen übergehen.



### Definition(en): Halogen-Derivate

Halogen-Derivate (der Kohlenwasserstoffe) sind organische Stoffe, die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen, bei denen aber einzelne oder mehrere Wasserstoff-Atome durch Halogen-Atome ersetzt wurden.

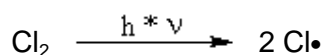
Halogen-Derivate der Kohlenwasserstoffe sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen. Sie enthalten außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Halogene.

### 3.1.1. einfach halogenierte Kohlenwasserstoffe

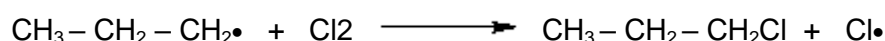
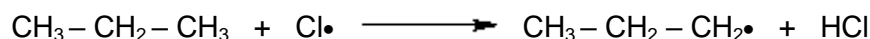


Bei einfach halogenierten Kohlenwasserstoffen wurde ein Wasserstoff-Atom gegen ein Halogen-Atom ausgetauscht. Als Herstellungsmöglichkeit haben wir bei den Alkanen ([→ 2.1.1. Alkane](#)) schon die radikalische Substitution ([→ 2.1.1.2.1. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Alkane](#)) kennen gelernt.

Ausgangspunkt ist die Radikal-Bildung z.B. durch Lichteinstrahlung.



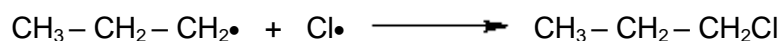
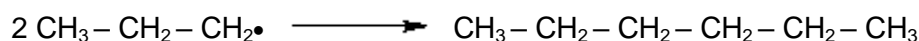
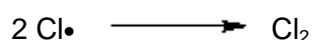
Diese Radikalbildungs-Reaktion ist der Ausgangspunkt einer Kettenreaktion (Startreaktion, Kettenstart). Nun folgen die produktiven Reaktionen:



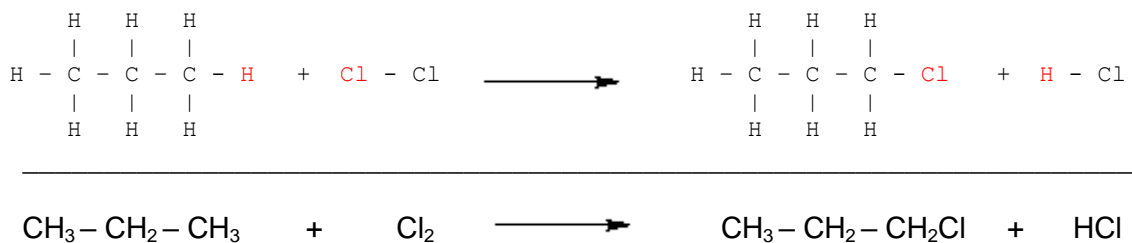
Normalerweise findet die Reaktion an den Enden des Alkan-Moleküls zuerst statt, da diese exponiert – der Chemiker sagt dazu: sterisch bevorteilt – sind.

Die Kettenreaktionen können sich nun ständig wiederholen, da das reaktive Chlor-Radikal am Ende wieder vorliegt. Reagiert ein Radikal mit einem anderen Molekül, dann bleibt immer wieder ein Radikal übrig.

Treffen aber zwei Radikale aufeinander, dann kommt die Radikal-Bildung – und damit auch die Kettenreaktion – zum Stillstand. Dies nennen wir Kettenabbruch. Dazu kommen alle möglichen Radikal-Kombinationen in Frage:

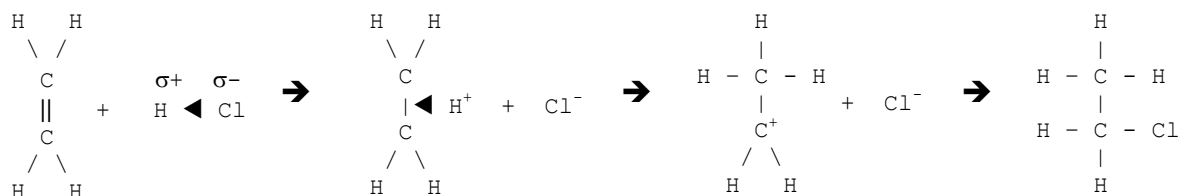


Praktisch wird bei den besprochenen Reaktionen am Propan (unserem Ausgangsstoff) ein Wasserstoff-Atom durch ein Chlor-Atom ersetzt.



Als zweite Möglichkeit haben wir bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen (→ [2.2. ungesättigte Kohlenwasserstoffe](#)) die elektrophile Addition kennen gelernt (→ [2.2.1.2.1. chemische Eigenschaften – Reaktionen der Alkene](#)).

Der elektrophile Teil eines Moleküls greift die Elektronen-reiche Doppelbindung am Alken an.



Am anderen C-Atom der ehemaligen Doppelbindung entsteht eine positive Ladung (Carbokation). Das bei der Spaltung des Chlorwasserstoff übrig gebliebene Chlorid-Ion bindet dort. Das Produkt heißt Monochlorethan und ist ein typisches Halogen-Derivat der Alkane. Die ehemals ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten nach der Addition nur noch gesättigte Bindungen.

### 3.1.1.1. Eigenschaften und Verwendung einfach halogener Kohlenwasserstoffe



Einfach halogenierte Kohlenwasserstoffe bilden typische homologe Reihen. Chlor- bzw. Brom-Alkane sind bis ungefähr C<sub>15</sub> flüssig.

Chlorethan wird als Kühlmittel (Vereisungsmittel) und Lokalanästhetikum verwendet. Die Flüssigkeit verdampft knapp unter der Zimmertemperatur. Dabei entzieht es der Umgebung (Gewebe) reichlich Energie. Durch das starke Abkühlen entsteht eine gewisse Schmerzempfindlichkeit.

nucleophile Substitution S<sub>N</sub>



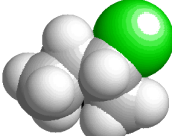
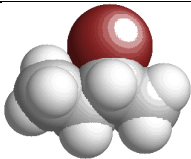
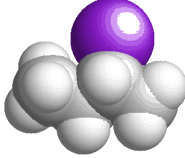


### Definition(en): nucleophile Substitution, S<sub>N</sub>-Reaktion

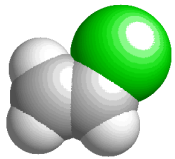
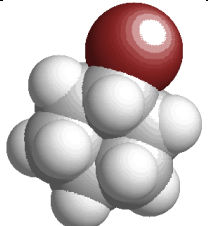
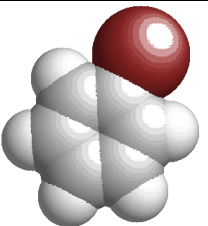
Nucleophile Substitutions-Reaktionen sind die Substitutions-Reaktionen, bei denen eine Kern-liebende Substanz / Atom-Gruppe / Elektronen-reiche Gruppe (Anion, Elektronenpaar-Donatoren, LEWIS-Säuren) eine Struktur angreift, die durch einen Elektronen-ziehenden Substituenten partiell oder vollständig positiv geladen ist.

Nucleophile Substitutionen sind chemische Reaktionen, bei denen aus Stoffen mit Elektronen-ziehenden Hetero-Atomen bzw. solchen Atom-Gruppen genau diese Hetero-Atome / Atom-Gruppen durch Elektronen-reiche Agenzien (Anionen, Elektronenpaar-Donatoren, LEWIS-Säuren) ausgetauscht werden.

### Beispiele für einfach halogenierte Kohlenwasserstoffe (systematisch):

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
F	 Fluormethan			
Cl	 Chlormethan (Methylchlorid)			 2-Chlorbutan (sek. Butylchlorid)
Br				 2-Brombutan
I				 2-Iodbutan

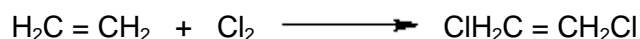
**weitere Beispiele für einfach halogenierte Kohlenwasserstoffe:**

 Chlorethen	 Bromcyclohexan	 Brombenzen	

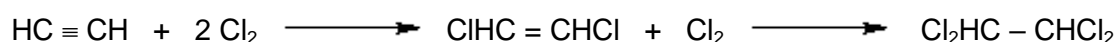
### 3.1.2. mehrfache halogenierte Kohlenwasserstoffe



Bei geeigneter Wahl der Ausgangsstoffe kann man Substitutionen auch mehrfach durchführen lassen. Hierfür sind größere Moleküle natürlich eher prädestiniert, da nach der einfachen Substitution von den recht großen Halogen-Atomen eine sterische Behinderung ausgeht. Für Additionen lassen sich auch reine Halogene verwenden, wobei dann immer gleich der Einbau von zwei Halogen-Atomen zu beobachten ist:

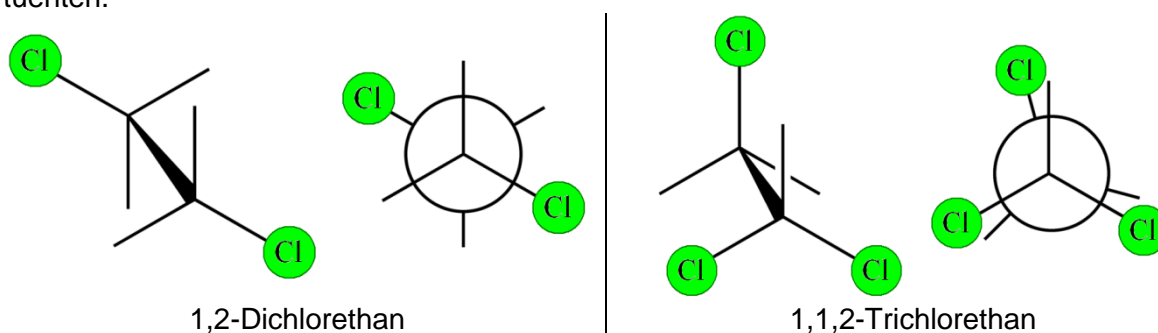


Bei Alkinen sind u.U. zwei aufeinanderfolgende Additionen notwendig:

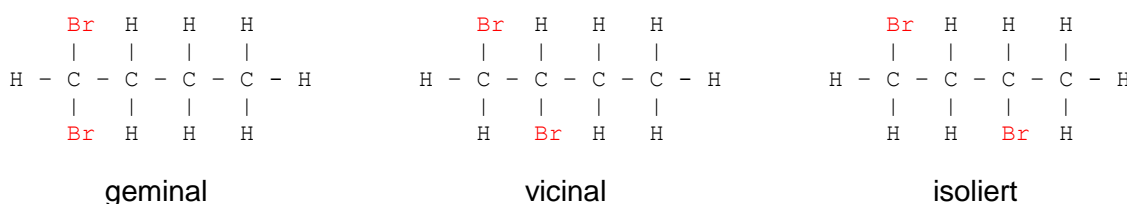


Bei gesättigten Halogen-Kohlenwasserstoffen ist die C-C-Bindung wieder frei drehbar. Die relativ großen Halogen-Atome behindern sich sterisch. Die Halogen-Atome sind immer so angeordnet, dass möglichst weit von einander entfernt stehen. Dies stellt dann auch die energetisch stabilste Molekül-Konformation dar.

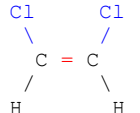
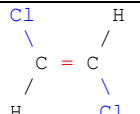
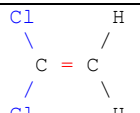
In der NEWMAN-Projektion versucht man die Stellung der Substituenten darzustellen. Man stellt sich dazu das Auge und die beiden betrachteten C-Atome auf einer Gerade vor. Das vordere C-Atom wird in seinem Umfang angedeutet und die Bindung vom Kern aus gezeichnet. Vom dahinterliegenden C-Atom sieht man nur die strahlenförmig angeordneten Substituenten.



Um eine Drehung in der C-C-Achse durchzuführen, bedarf es einer beachtlicher Energiezufuhr (um 50 kJ / mol). Erst mit dieser kann die sterische Behinderung der Halogen-Atome untereinander überwunden werden. Bei einem Alkan wäre nur  $\frac{1}{4}$  der Energie notwendig gewesen, um die relativ schwache – aber vorhandene – sterische Behinderung der H-Atome zu überwinden.



Beispiel: **Dichlorethen**

Isomer	Struktur	Schmelzpunkt F. [°C]	Siedepunkt Kp. [°C]	Dipol-Moment [TD]	C-C-Abstand [nm]	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Dampfdruck [hPa]
cis-1,2-Dichlorethen z-1,2-Dichlorethen		- 81	+60	1,89	0,34	1,28	216
trans-1,2-Dichlorethen E-1,2-Dichlorethen		- 50	+48	0,0	0,47	1,26	361
1,1-Dichlorethen		-122	32			1,25	660

**Fluor-Chlor-Cohlenwasserstoffe**

Die **Fluorchlorkohlenwasserstoffe** (FCKW) stellen eine besondere Gruppe der Halogen-Derivaten der Kohlenwasserstoffe dar. Sie sind zum Einem mehrfach halogeniert und zum Anderen sind es zwei genau definierte Halogene die substituiert sein müssen. Wie der Name es schon sagt sind es die Halogene Fluor und Chlor.

Bei den Alkan-Rümpfen der Fluor-Chlor-Cohlenstoffe sind alle Wasserstoff-Positionen entweder mit Chlor oder mit Fluor belegt. Sie stellen also nochmal eine besondere Gruppe der FCKW und der hogenierten Kohlenwasserstoffe dar.

technische Herstellung aus den chlorierten Alkanen, katalytische Substitution mit Fluorwasserstoffsäure

Verwendung:

Treibmittel zur Herstellung von Schäumen oder in Spray-Flaschen

Kühl-Mittel (in Kälte-Anlagen / Haushalts-Kühlschränken)

Brandschutz- und Schutz-Atmosphären-Gas

Die Menge der möglichen Derivate ist sehr groß, so dass man sich für technische Zwecke eine verkürzte Namensgebung entwickelt hat. Damit geht man auch die IUPAC-Namens-Monstern aus dem Weg, die zudem auch noch Verwechslungsgefahren beinhalten.

Halon-Bezeichnung besitzt 4 Positionen

Halon ist Marke der US-amerikanischen Firma Du Pont

Position	1	2	3	4
entspricht	C	F	Cl	Br (Atom-Anzahl)

nachlaufende Nullen werden weggelassen

Frigen-Bezeichnung (auch mit vorlaufendem R für Refrigerant (Kühlmittel))

Frigen ist eine Marke der Firma Hoechst (Deutschland)

letzte Ziffer gibt die Anzahl der Fluor-Atome an

vorletzte Ziffer um 1 vermindert ergibt die Anzahl der Wasserstoff-Atome

erste Ziffer um 1 erhöht ergibt die Anzahl Kohlenstoff-Atome

alle anderen Substituenten sind Chlor-Atome

Struktur-Formel	IUPAC-Name	Kurz-Bezeichnung	
CHCl <sub>2</sub> F	Dichlor(mono)fluormethan	Frigen 21	
CHClF <sub>2</sub>	(Mono-)Chlordifluormethan	Frigen 22	
CCl <sub>3</sub> F	Trichlor(mono)fluormethan	Frigen 11	
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Dichlordifluormethan	Frigen 12	
CClF <sub>3</sub>	Monochlortrifluormethan	Frigen 13	
ClF <sub>2</sub> C – CCl <sub>2</sub> F	1,2,2-Trichlor-1,1,2-trifluorethan	Frigen 113	
ClF <sub>2</sub> C – CClF <sub>2</sub>	1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan	Frigen 114	

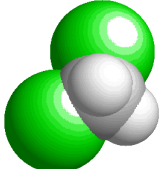
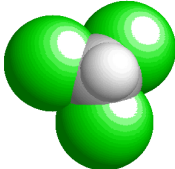
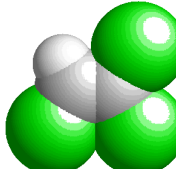
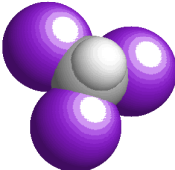
Brom-haltige FCKW werden in Feuerlöschern als Löschmittel eingesetzt (Halone).

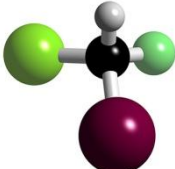
Struktur-Formel	IUPAC-Name	Kurz-Bezeichnung	
CF <sub>2</sub> ClBr	Bromchlordifluormethan	Halon 1211	in Handfeuer-Löschern
CF <sub>3</sub> Br	Bromtrifluormethan	Halon 1301	in Feuerlösch-Anlagen
		Halon	

für Kühl-Mittel und Spray-Flaschen heute diverse andere – meist gar nicht teurere - Alternativen bekannt

für Spray-Flaschen z.B. einfache mechanische Aerosol-Erzeuger (Selbstpumper) oder als Treibmittel Propan-Butan-Gemische (allerdings jetzt zusätzlich noch mehr Feuer-gefährlich)

**Beispiele für mehrfach halogenierte Kohlenwasserstoffe:**

			
Dichlormethan	Trichlormethan (Chloroform)	Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff, Tetra)	Trichlorethen
			
	Triiodmethan		

		
	Bromchlorfluor- methan	

**Aufgaben:**

1. Was verstehen Chemiker unter den Derivaten von Kohlenwasserstoff?
2. Welches kleinste Alkan kann alternativ zwei Substituenten in geminaler, vicinaler und isolierter Stellung zueinander haben?
3. Welches kleinste Alkan kann Substituenten in geminaler, vicinaler und isolierter Stellung (in einem Molekül) haben?
4. Definieren Sie den Begriff Halogen-Derivat (der Kohlenwasserstoffe)! Erläutern Sie dann den Begriff an zwei selbst-gewählten Beispielen!



### 3.1.2.1. Eigenschaften und Verwendung weiterer mehrfach halogenerter Kohlenwasserstoffen



Mehrfach halogenierte Kohlenwasserstoffe haben meist eine größere Dichte als Wasser und sind in diesem nicht löslich. Sie sind aber ausgesprochen gute Lösungsmittel für Fette, Lipide und eine Vielzahl unpolarer Stoffe.

Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ist ein nichtbrennbares, aber gesundheitschädliches Lösungsmittel für sehr viele Stoffe. Es bildet auch keine explosiven Gemische mit der Luft, wie das sonst ähnliche Benzin (als Lösungsmittel).

Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) ist eine süßlich riechende, klare Flüssigkeit. In der Lebensmittelchemie wird es gerne als Extraktionsmittel für Fette und Lipoid-artige Stoffe verwendet.

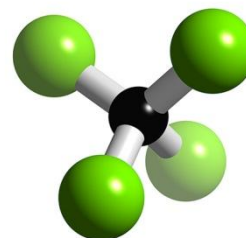
Auch Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ , Tetra, Tetrachlormethan) zeigt ein besonders gutes Lösungsvermögen für Fette und Fett-ähnliche Substanzen (z.B. Harze und Teer). Tetra wurde lange Zeit auch als chemisches Reinigungsmittel verwendet (nicht brennbar). Heute ist dies wegen der hohen Giftigkeit (Lebergift) ausgeschlossen. Als Bestandteil vieler Feuerlöscher war es sogar namensgebend für die "Tetra"-Löcher.

Tetrachlormethan ist selbst eine flüssige, leicht flüchtige, stark Licht-brechende, süßlich riechende Substanz. Laut Gefahrstoffverordnung zählt es auch zu den umweltgefährlichen Stoffen.

**Triiodmethan, Iodoform** ( $\text{CHI}_3$ ) sind gelbe Plättchen mit einem charakteristischen Geruch (Safran-ähnlich). Es ist neben Tetraiodmethan die einzige bekannte farbige organische Substanz, deren Farbe nicht mit Mehrfachbindungen assoziiert ist. Wegen seiner desinfizierenden und trocknenden Wirkung wurde es früher als Antiseptikum verwendet. Heute wird es durch andere Stoffe ersetzt, weil es relativ teuer ist und bei Überdosierung auch Probleme bereiten kann.

**2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluorethan, Halothan** ( $\text{CF}_3 - \text{CHClBr}$ ) ist chemisch weitgehend inert (reaktionsträge). Es ist ein farbloser, leicht süßlich riechender, flüssiger und leicht flüchtiger Stoff, der beim Einatmen Bewusstlosigkeit auslöst. Es zählt zu den Giften. Mit Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) gemischt, ergibt es ein sehr gut handhabbares Narkosemittel. In der Anästhesie hat es vor vielen Jahren (ab 1956) den schwerer handhabbaren – und bei Überdosierung zu Tode führenden – Ether ( $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ ) abgelöst. Heute wird Halothan nur noch selten benutzt. In der Schweinezucht wird es für die Beurteilung der Stressanfälligkeit verwendet (Halothan-Test).

**Dichlordifluormethan** ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) wird wegen seiner hohen Verdampfungswärme und der niedrigen Siedetemperatur als Kühlmittel in Kühlanlagen und als Treibgas in Sprayflaschen verwendet. Es ersetzt dort das giftige Ammoniak. Dichlordifluormethan gehört mittlerweile zu den geächteten FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe; auch: CFK (Chlorfluorkohlenwasserstoffe)), die nachgewiesenermaßen die Ozon-Schicht unserer Erde zerstören.

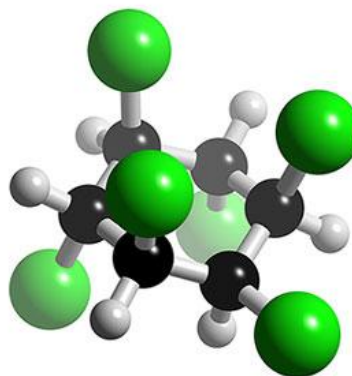


Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

---

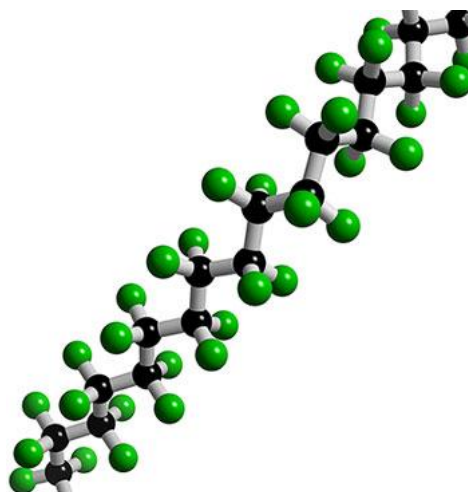
Dichlorethan (1,2-Dichlorethan;  $C_2H_4Cl_2$ )

Lindan ()



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Teflon ()



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

### 3.1.3. chemische Eigenschaften der Halogen-Kohlenwasserstoffe



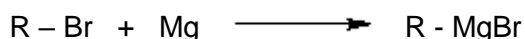
Die Bindung zwischen Kohlenstoff und den Halogen-Atomen ist meist wesentlich stärker polarisiert, als bei Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. Besonders bei Fluor und Chlor treten sehr starke Polarisierungen auf.

Element	H	C	F	Cl	Br	I
Elektronegativität	2,1	2,5	4,0	3,5	2,8	2,5

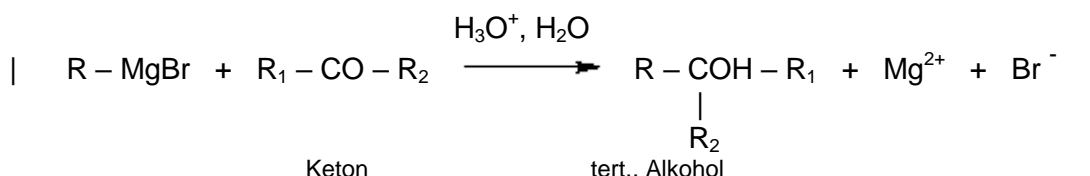
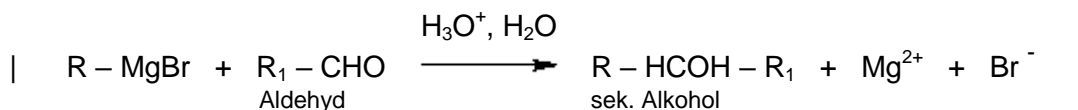
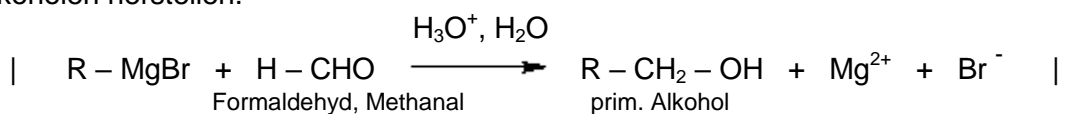
An den Halogen-Atomen kommt es deshalb zur Ausbildung von partiellen negativen Ladungen. Die gebundenen Kohlenstoff-Atome tragen entsprechend eine mehr oder weniger große positive Partial-Ladung.

Halogenisierte Kohlenwasserstoffe sind im Allgemeinen sehr reaktionsfreudig. Die außenliegenden negativen Partial-Ladungen sind für alle vollständig oder teilweise positiv geladenen Teilchen gute Reaktionspartner.

Mit Metallen reagieren Halogen-Kohlenwasserstoffe zu Metall-organischen Verbindungen. Auch diese sind sehr reaktiv und deshalb in der chemischen Industrie von großem Interesse. Bevorzugtes Metall als Reaktionspartner ist Magnesium.

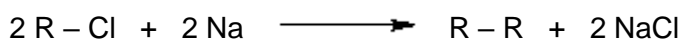


Die entstehende Verbindungsklasse mit Magnesium zwischen den Alkylrest und dem Halogen-Substituenten nennt man GRIGNARD-Verbindungen (Alkylmagnesiumhalogenid). Die Bildungs-Reaktion entsprechend GRIGNARD-Reaktionen, nach ihrem Entdecker Victor GRIGNARD (1871 – 1935). Besonders bedeutend ist diese Reaktionsart bei der Herstellung von Alkoholen. Durch die gezielte Wahl des Reaktionspartners kann man verschiedene Arten von Alkoholen herstellen.



GRIGNARD erhielt für seine Arbeiten mit den Metall-organischen Verbindungen 1912 den NOBEL-Preis für Chemie.

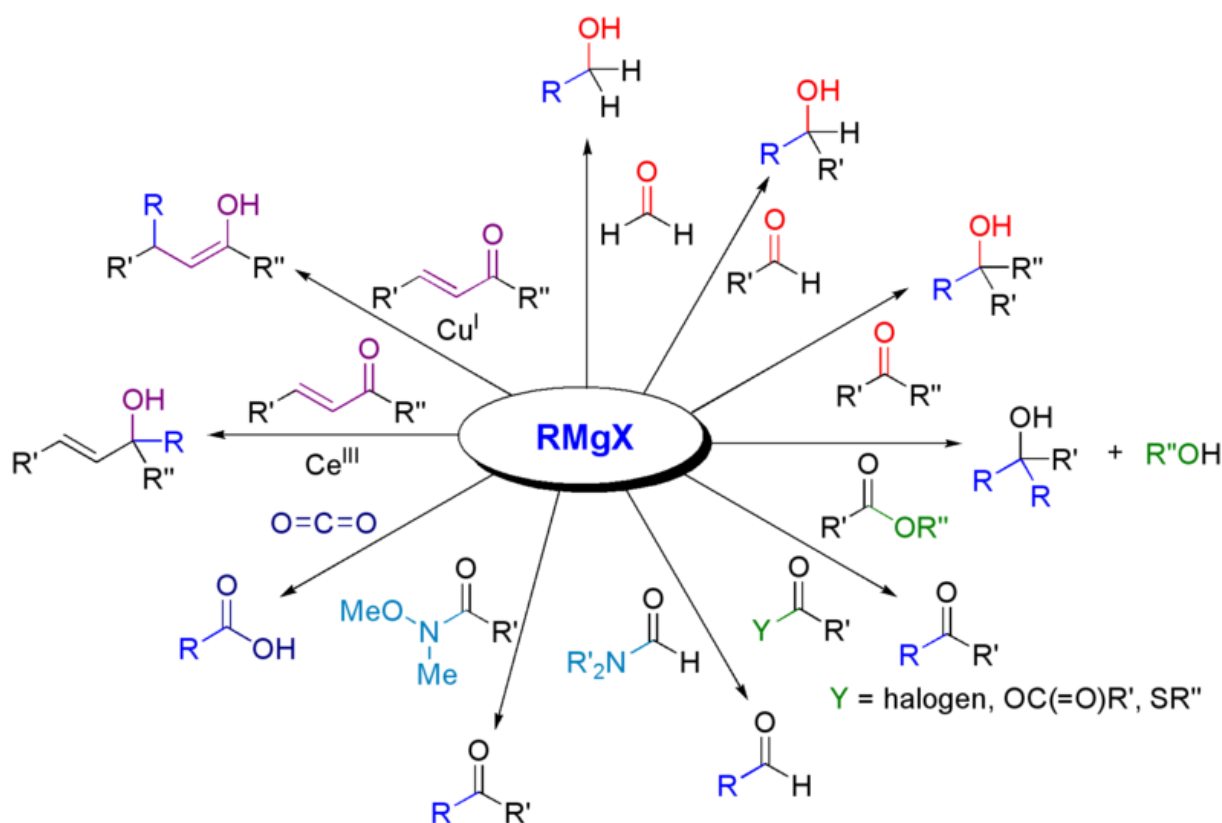
Gut nachvollziehbar ist die Reaktion von Halogenalkanen mit metallischem Natrium. Bei dieser Reaktion bilden sich länger-kettige Alkane:



Die Liste möglicher Reaktionen und Reaktionsprodukte lässt sich lange fortsetzen. Wir deuten hier nur die Reaktionspartner für die Halogenalkane und die resultierende Produkte bzw. Stoffklassen an. Genauere Informationen zu diesen folgen dann später.

Reaktionspartner für die Halogenkohlenwasserstoffe	Reaktionsprodukte Stoffklassen	Verweise weitere Informationen bei ...
Ammoniak (NH <sub>3</sub> )	Amine	
Alkoholate (R-OM)	Ether	
verd. Kalilauge (KOH)	Alkohole	
alkohol. Kalilauge (KSH)	Alkene	
Mercaptid	Thiole	
Natriumcyanid (NaCN)	Sulfide	
	Nitrile	

Die GRIGNARD-Verbinden können wiederum zur Bildung weiterer Stoffklassen herangezogen werden. Da wird einem die Bedeutung dieser beider Stoffklassen für die organische Chemie bewusst. In Organismen spielen sie aber eine untergeordnete Rolle.



Q: de.wikipedia.org (Calvero)

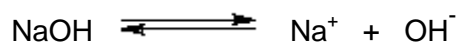
Die einzelnen Stoffklassen (hier meist Sauerstoff-Derivate der Kohlenwasserstoffe) werden wir erst noch kennen lernen und dann auf diese Stelle (der Bildung) zurückverweisen.

Vergleicht man die Reaktionsfreudigkeit von Alkyl-Chloriden, -Bromide und -Iodide, dann kann man feststellen dass diese bei den Iodiden am Größten ist. Weiterhin sind kurzkettige Halogen-Kohlenwasserstoffe immer reaktionsfreudiger, als längerkettige.

Neben dem Halogen-Atom ist aber auch das durch das Halogen positiviertete Kohlenstoff-Atom ein geeigneter Angriffspunkt für passende Stoffe. In diesem Fall müssen die Stoffe natürlich eher Elektronen-reich sein, damit sie am eher "kernigen" Rest des Halogenalkans (-partiell positiv geladenen C-Atom -) angreifen können. Einen solchen Angriff nennt man nucleophil.

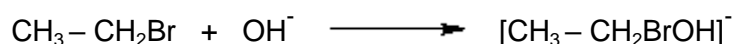
---

Im Falle der Halogenalkane kommt es zur nucleophilen Substitution ( $S_N$ -Mechanismus). Ein mögliches Angriffs-Teilchen könnte das Hydroxid-Ion sein. Es ist mit seiner negativen Ladung selbst sehr Elektronen-reich:

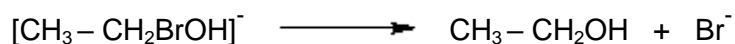


Für den nucleophilen Angriff werden Kern-liebende Teilchen benötigt. Dies können z.B. die Hydroxid-Ionen sein. Es wird also häufig unter basischen Bedingungen gearbeitet.

Das negativ geladene Hydroxid-Ion nähert sich dem – durch das Elektronen-ziehende Halogen-Atom – partiell positiv geladenen Kohlenstoff-Atom.



Im Übergangszustand bildet sich im Bereich des angegriffenen C-Atoms ein instabiler Überschuss an einem Elektron. Das Brom-Atom nimmt im weiteren Verlauf dieses Elektron auf und löst sich als Bromid-Ion ab. Zwischen dem Sauerstoff-Atom und dem angegriffenen C-Atom stabilisiert sich eine polare Atom-Bindung.



**interessante Links:**

[http://www.kkgwhv-schule.kwe.de/kkg\\_chem/ag\\_allg/grignard/grignard.htm](http://www.kkgwhv-schule.kwe.de/kkg_chem/ag_allg/grignard/grignard.htm)

ausführliche Darstellung der GRIGNARD-Verbindungen (Synthese, Nomenklatur, Reaktionen, ...)

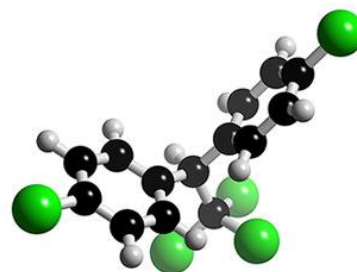
---

### 3.1.4. biologische und ökologische Probleme mit Halogen-Kohlenwasserstoffen



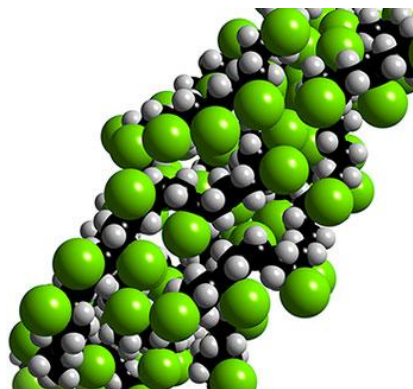
Bei der Verbrennung von Halogen-haltigen Kohlenwasserstoffen können verschiedene giftige Verbindungen als Nebenprodukt entstehen. Dazu gehört das sehr giftige Dioxin (2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin). Dieses ist z.B. 500x giftiger als Strychnin.

DDT



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Polyvinylchlorid (PVC)

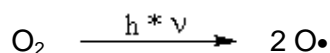


Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

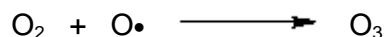
### 3.1.4.x. ökologische Aspekte der Fluor-Chlor-Cohlenwasserstoffe (FCKW)



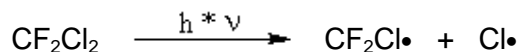
Alle FCKW sind ungiftig, unbrennbar und geruchlos. Sie galten lange als völlig ungefährlich. Bei Untersuchungen in den verschiedenen Labors hatte man keine Probleme feststellen können. Dabei hatte man aber nicht die besonderen Verhältnisse in der höheren Atmosphäre (Stratosphäre, 15 – 50 km Höhe) beachtet. Hier herrschen völlig andersartige Bedingungen. So ist die Strahlung (vor allem die UV-Strahlung) wesentlich intensiver (härter). Auch die Temperaturbedingungen unterscheiden sich enorm. Man beobachtet Temperaturen von – 60 °C bei Drücken um hPa ( atm). Im Bereich der Ozonschicht kommt es zu einem Temperaturanstieg bis fast 0 °C. Die UV-Strahlung wird hier von dem Ozon absorbiert und als Wärme-Energie wieder emittiert. Sauerstoff-Moleküle werden durch die UV-Strahlung in Sauerstoff-Radikale zerlegt.



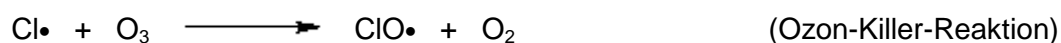
Diese sind sehr reaktionsfähig und reagieren normalerweise mit anderen Sauerstoff-Molekülen zu Ozon-Molekülen.



Die aufgestiegenen FCKW (wegen einer geringeren Dichte als Luft) werden ebenfalls durch die UV-Strahlung zerlegt. Die Reaktionen laufen – wie wir es schon bei den Alkanen kennengelernt haben – als radikale Kettenreaktion.



Die Radikale können nun mit dem Ozon reagieren:



Dabei werden – die eigentlich schützenden – Ozon-Moleküle zerstört. Daneben kommen aber auch diverse Reaktionen mit Chlor ins Spiel, die gefährliche Gase (z.B. Chlor) freisetzen.



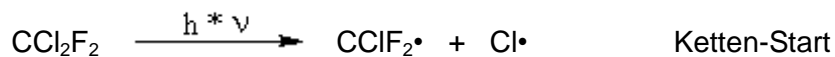
Im Ergebnis kam es zu einem starken Rückgang der Ozon-Schicht und im Bereich der Antarktis sogar zu Herausbildung eines großen Ozon-Loches.

=====

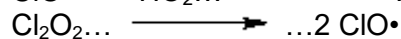
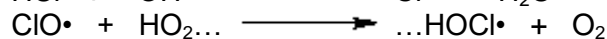
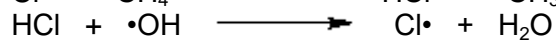
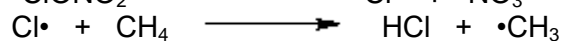
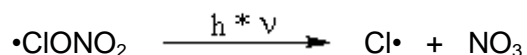
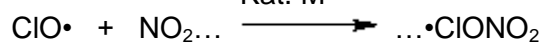
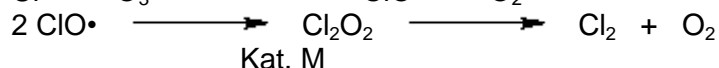
erste Warnungen zur Gefährlichkeit der FCKW gab es schon 1974, erst nach 1985 gab es ein Umdenken, als in den Jahren bekannt wurde, dass FCKW sehr wahrscheinlich ein gigantisches Ozon-Loch über der Antarktis erzeugt hatten, seit 1987 wird der Einsatz immer mehr beschränkt

reagieren unter atmosphärischen Bedingungen (hohe Temperaturen und intensive Strahlung) mit Ozon, dabei wird Ozon zu Sauerstoff-Molekülen und Sauerstoff-Radikalen abgebaut

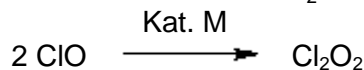
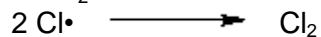
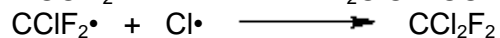
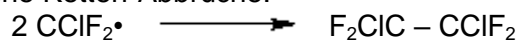
Ozon – und nur diese Sauerstoff-Modifikation – kann in den höheren Atmosphären-Schichten die gefährliche UV-Strahlung der Sonne absorbieren



mögliche Ketten-Reaktionen (Auswahl):



mögliche Ketten-Abbrüche:



Wie man gut sieht kommt es praktisch nur zum Abbau von Ozon. Ansonsten bleiben die gefährlichen Stoffe ewig im System, vermehren sich höchstens (zusätzliches Chlor) und nehmen noch in ihrer Variabilität zu (Ketten-Verlängerung). Die praktische Verweildauer der FCKW beträgt zwischen 40 und 180 Jahren.



## Exkurs: Struktur-Aufklärung mittels Spektroskopie

optische Spektroskopie (Licht-Spektroskopie)

Infrarot-Spektroskopie

Ultraviolett-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie

Kernresonanz-Spektroskopie

Massen-Spektroskopie

3

### 3.1.5. Systematisierung Kohlenwasserstoffe



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Gibt es überhaupt ein System in der Vielzahl der Kohlenwasserstoffe?  
Wie kann man die Kohlenwasserstoffe in sinnvolle Gruppen einteilen?  
Wodurch unterscheiden sich die Gruppen?

Welche Stoff-Klassen gibt es innerhalb der Kohlenwasserstoffe?  
Welche Charakteristika haben diese Stoff-Klassen?  
Gibt es ein System / eine Logik hinter den Stoff-Klassen?

Um der Flut von Informationen Herr zu werden, sind Systematisierungen und Zusammenfassungen wichtig. Viele Sachverhalte lassen sich aus anderen Informationen ableiten. Dazu zählen vorrangig Daten aus Tabellen-Büchern. Diese wollen wir deshalb auch nicht wiederholen, sondern mehr Wert auf allgemeine Aussagen und Tendenzen legen. Entweder man recherchiert diese oder sammelt zuerst auf einem Hilfsblatt die Detail-Informationen für einzelne Vertreter / Beispiele sowie für die Kategorien untereinander.

Aber warum machen wir hier eine Systematisierung der Kohlenwasserstoffe? Natürlich hätte man sie auch gleich nach den Alkinen machen können. Da aber jetzt auch noch ein paar andere Stoffgruppen dazugekommen sind, die als Abkömmlinge und Reaktions-Produkte gelten können, werden vielleicht die Besonderheiten der reinen Kohlenwasserstoffe noch mal etwas deutlicher.

Außerdem ist eine Wiederholung mit einem kleinen Abstand deutlich effektiver als sofort nach dem Erstkontakt.

Betrachten wir als Beispiel für ein zu systematisierendes Detail die Dichte. Die Einzelwerte besorgen wir aus dem Tafelwerk oder Datenbanken aus dem Internet. Das online-Lexikon wikipedia.org ist hier sicher ein guter Anlaufpunkt. Andere Stoff-Datenbanken sind:

- [www.tomchemie.de](http://www.tomchemie.de)
- ...

C-Anz.	Alkane Dichte	Tendenz	Alkene Dichte	Tend.	Alkine Dichte	Tend.	allgemeine Tendenz
1	0,72		X		X		
2	1,36		1,178		1,1772		
3	2,01		1,91		1.707		
4	2,71		2,594		2,34		
5	0,6263		0,640		0,6900		
6	0,6594		0,673		0,7115		
7	0,6836		0,705		0,7328		
8	0,7022		0,716		0,7461		
9	0,7177		0,729		0,7568		
10	0,7298		0,741		0,7655		

	gasförmig [g/l]		flüssig [kg/l]		fest [kg/l]	X	kein Stoff möglich
--	--------------------	--	-------------------	--	----------------	---	--------------------

**Achtung!:** Die Dichten der gasförmigen KWS sind oft für Temperaturen unter 20 °C bestimmt!

C-Anz.	Alkane Dichte	Tendenz	Alkene Dichte	Tend.	Alkine Dichte	Tend.	allgemeine Tendenz
1	0,72		X		X		
2	1,36		1,178		1,1772		
3	2,01		1,91		1.707		
4	2,71		2,594		2,34		
5	0,6263		0,640		0,6900		
6	0,6594		0,673		0,7115		
7	0,6836		0,705		0,7328		
8	0,7022		0,716		0,7461		
9	0,7177		0,729		0,7568		
10	0,7298		0,741		0,7655		
<b>Tend.</b>							

Da im Allgemeinen die Tendenzen innerhalb der homologen Reihe interessanter sind, als die zwischen vergleichbaren Molekülen, leiten wie die folgende Tendenz-Tabelle ab,

	Alkane	Alkene		Alkine		allgemeine
C-Anz.	Dichte	Dichte	Tendenz	Dichte	Tend.	Tendenz
1	0,72	X		X		
2	1,36	1,178		1,1772		
3	2,01	1,91		1,707		
4	2,71	2,594		2,34		
5	0,6263	0,640		0,6900		
6	0,6594	0,673		0,7115		
7	0,6836	0,705		0,7328		
8	0,7022	0,716		0,7461		
9	0,7177	0,729		0,7568		
10	0,7298	0,741		0,7655		
allg. Tend.						

So einen Aufwand wird man nicht jedes mal betreiben. Oft reicht es in Tabellen die Tendenzen grob abzuschätzen. Bei den Zeilen – also der Vergleich gleichrangiger Beispiele - arbeitet man dann exemplarisch.

	Alkane	Alkene	Alkine	allgemeine
C-Anz.	Dichte	Dichte	Dichte	Tendenz
1	0,72	X	X	
2	1,36	1,178	1,1772	
3	2,01	1,91	1,707	
4	2,71	2,594	2,34	
5	0,6263	0,640	0,6900	
6	0,6594	0,673	0,7115	
7	0,6836	0,705	0,7328	
8	0,7022	0,716	0,7461	
9	0,7177	0,729	0,7568	
10	0,7298	0,741	0,7655	
Tend.				

### Aufgaben:

1. *Beziehen Sie die Aromaten mit in die Tabelle mit ein! (Ev. ergänzen / erweitern Sie die Tabelle sinnvoll!)*
- 2.
- 3.

**Übersicht / Vergleich / Systematisierung / Gegenüberstellung Kohlenwasserstoffe**

	Alkane	Alkene	Alkine	Arene



## 3.2. Sauerstoff-Derivate (organische Sauerstoff-Verbindungen)



### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Wie passt Sauerstoff in die Kohlenwasserstoffe?  
Wie verändert der Sauerstoff die Eigenschaften der Stoffe?

Wie kann man den Sauerstoff in die Kohlenwasserstoffe hineinbringen und wie bekommt man diesen wieder aus den Derivaten heraus?

Sauerstoff-Derivate enthalten im Molekül ein oder mehrere Atome Sauerstoff. Da Sauerstoff zweibindig ist, kann es neben Substitutionen von Wasserstoff auch Sauerstoff-Brücken zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen geben. Dies erweitert die Möglichkeiten enorm. Mit dem Sauerstoff im Molekül kann auch immer mit polaren Eigenschaften gerechnet werden, da sich die Elektronegativität doch deutlich von denen der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoff-Atome abweicht. Die resultierenden Ladungen reichen – vor allem bei kleinen Molekülen – zumeist dazu aus, dass der Stoff in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln löslich ist.

### Definition(en): Sauerstoff-Derivate

Sauerstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe) sind organische Stoffe, die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen, bei denen aber einzelne oder mehrere Wasserstoff-Atome durch Sauerstoff ersetzt wurden.

Derivate der Kohlenwasserstoffe sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen. Sie enthalten außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff.

### 3.2.1. Alkanole (Alkohole)



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Wieso Alkohole? Gibt es mehrere?

Ist Alkohol ein Gift?

Warum ist Alkohol ein gefährlicher Stoff?

Was macht Alkohol eigentlich in unserem Körper so gefährlich?

Wie wirkt Alkohol in unserem Körper?

Was sind primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole? Kann es auch quartäre Alkohole geben?

Der Alkohol ist sicher einer der bekanntesten organischen Stoffe. Eigentlich sind die Alkohole eine ganze Gruppe von Stoffen. Der von uns getrunkene Alkohol ist nur ein Vertreter aus dieser Stoff-Klasse. Wegen der Verwechslungsgefahr mit vielen giftigen Vertretern sollte der Begriff Alkohol nur für Ethanol (Trinkalkohol) verwendet werden.

Der Name Alkohol leitet sich aus dem arabischen *al kuhül* ab, was soviel wie "das Feinste" bedeutet.



### 3.2.1.1. Bau und Struktur der Alkanole



Alkanole basieren auf einem Alkan-Grundgerüst. Mindestens einmal ist ein Sauerstoff-Atom zwischen einem Kohlenstoff- und einem Wasserstoff-Atom eingeschoben. Der Substituent an einem Kohlenstoff-Atom wird als Hydroxyl-Gruppe bezeichnet.



Wie wir sehen werden, bestimmt diese Gruppe entscheidet über die physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Hydroxyl-Gruppe

Die Gruppe hat somit eine (besondere) Funktion für den Stoff bzw. die Stoffgruppe. Die Chemiker sprechen bei solchen Atom-Gruppen von funktionellen Gruppen.

Praktisch kann man die Alkanole als Hydroxyl-Derivate der Kohlenwasserstoffe (bzw. Alkyl-Derivat des Wassers) auffassen, je nachdem was man als den zentralen Teil betrachtet und was als Substituenten.

Die Position der Hydroxyl-Gruppe kann über das gesamte Molekül verteilt sein. In den meisten Fällen ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften. Wir müssen deshalb die Stellungs-Isomere genau unterscheiden und namentlich exakt kennzeichnen. Betrachten wir zuerst einmal die endständige Anordnung der Hydroxyl-Gruppe. In einem solchen Fall geben wir die Position nicht extra an, da das endständige Kohlenstoff-Atom mit der Hydroxyl-Gruppe die Positionsnummer 1 bekommt. Diese kann üblicherweise im Namen wegfallen.

#### Definition(en): funktionelle Gruppe

Eine funktionelle Gruppe ist ein Atom oder eine Atom-Gruppe, welche die chemischen Eigenschaften eines Stoffes oder einer Stoffgruppe charakteristisch bestimmen.

#### Definition(en): Alkanole (Alkohole)

Alkanole sind Sauerstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen und (mindestens) eine Hydroxyl- bzw. OH-Gruppe enthalten.

Alkanole sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen, die eine Hydroxyl- bzw. OH-Gruppe als funktionelle Gruppe enthalten.

Anz. C-A.	Name	Summenformel	Strukturformel	Verwendung
1	Methanol	CH <sub>3</sub> OH	<pre>       H         H - C - O - H               H </pre>	
2	Ethanol (Äthanol, Trink-Alkohol)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<pre>       H H           H - C - C - O - H                 H H </pre>	
3	Propanol (Propylalkohol)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	<pre>       H H H             H - C - C - C - O - H                   H H H </pre>	
4	Butanol (Butylalkohol)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	<pre>       H H H H               H - C - C - C - C - OH                     H H H H </pre>	
5	Pentanol (Amylalkohol)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	<pre>       H H H H H                 H - C - C - C - C - C - OH                       H H H H H </pre>	
6	Hexanol (Hexylalkohol)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	<pre>       H H H H H H                   H - C - C - C - C - C - C - OH                         H H H H H H </pre>	
...				
16	Hexadekanol (Cetylalkohol)	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> - CH <sub>2</sub> - OH	
...				

Exakterweise müsste man aber immer n- vor den Namen mit angeben, um zu kennzeichnen, dass es sich um eine lineare (native, normale, von: neo) Struktur handelt. Aus der Tabelle können wir sehen, dass die linearen Alkanole zumindestens von der Struktur her eine homologe Reihe bilden.

Verzweigte Alkanole bilden weitere homologe Reihen, die aber schwerer systematisch zu erfassen sind.

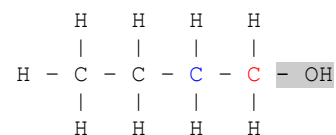
Ist an dem C-Atom (**rot**), an dem die Hydroxyl-Gruppe gebunden ist (maximal) noch ein weiteres C-Atom (**blau**) gebunden, dann nennen wir solche Alkanole primäre Alkohole (Alkanole).

Sind dagegen zwei weitere Kohlenstoff-Atome an diesem C-Atom gebunden, dann handelt es sich um einen sekundären Alkohol (Alkanol). Dies ist schon immer Fall, wenn die Hydroxyl-Gruppe im zentralen Teil der Kohlenstoff-Kette des Alkan-Körpers gebunden ist.

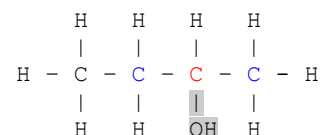
Von einem tertiären Alkohol (Alkanol) spricht man, wenn alle (drei) restlichen Bindungen zu einem C-Atom gehen.

#### Alkohol

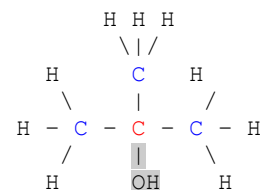
primärer  
Butan-1-ol  
(n-Butanol,  
Butanol-1)



sekundärer  
Butan-2-ol  
(Butanol-2)



tertiärer  
2-Methyl-  
propan-2-ol  
(2-Methyl-  
propanol-2)



Die Namensgebung primär, sekundär und tertiär leitet sich aus der Anzahl der Nicht-Wasserstoff-Nachbarn (blau) des Hydroxyl-Gruppe-tragenden Kohlenstoff-Atoms (rot) ab.

Für die einfachen Alkanole ergibt sich die allgemeine Formel  $C_nH_{2n+1}OH$  mit  $n = 1, 2, 3, \dots$

Die Zahl isomerer Verbindungen steigt – wie üblich – mit der Anzahl der C-Atome. Dabei sind nicht nur die verschiedenen Stellungen der OH-Gruppe zu beachten, sondern auch noch die verschiedenen linearen oder verzweigten Kohlenstoff-Gerüste. Auch wenn man es vielleicht nicht erwartet, beide Abwandlungs-Möglichkeiten beeinflussen sehr stark die Stoff-Eigenschaften. Am Beispiel der Schmelz- und Siede-Punkte wollen wir das hier kurz aufzeigen:

Stoff	Fp. [°C]	Kp. [°C]
1-Propanol	-126	97
2-Propanol	-90	82
1-Butanol	-80	117
2-Butanol	-114	99
2-Methyl-1-propanol	-108	108
2-Methyl-2-propanol	24 / 26	83 / 82
1-Pentanol	-79	138
1-Hexanol		157
1-Heptanol		176
1-Octanol		195
1-Nonanol		215
1-Decanol		228

Stoff	Fp. [°C]	Kp. [°C]
1,2,3-Propantriol (Glycerol)		

Die vom Sauerstoff-Atom ausgehenden polarisierenden Effekte bewirken höhere Schmelz- und Siede-Temperaturen als bei gleichgroßen KWS, da nun stärkere (polare) Anziehungskräfte zwischen den Molekülen vorhanden sind. Weiterhin erhöht sich auch die reaktions-Freudigkeit gegenüber vergleichbaren Alkanen.

#### Beispiel: Propanol

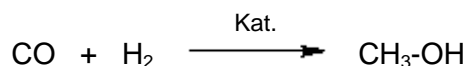
Isomer	Struktur	Schmelzpunkt F. [°C]	Siedepunkt Kp. [°C]	Dipol-Moment [D]	Löslichkeit in Wasser [g / 100 ml]	pK <sub>s</sub>		
Propan-1-ol n-Propanol		-126	97	1,65	∞	15,9		
Propan-2-ol i-Propanol		- 88 - 90	82	1,65	∞	17,1		

Nach der ERLLENMEYER-Regel dürfen an einem C-Atom keine zwei Hydroxyl-Gruppen gleichzeitig (geminal) sitzen. Ausnahmen – wie z.B. Acetale, - sind nur deshalb beständig, weil bei ihnen sehr stark Elektronen-ziehende Gruppen in  $\alpha$ -Stellung vorhanden sind.

### 3.2.1.2. Herstellung der Alkanole

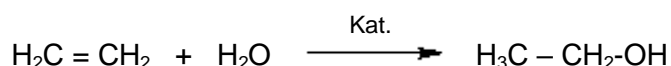


Die Herstellung von Methanol ist seit dem 17. Jhd. als trockne Destillation von Holz bekannt. Dabei geht der sogenannte Holzgeist – eben das Methanol – über. In der Synthese-Chemie nutzt man Synthesegas als Ausgangsstoff für eine großvolumige Methanol-Produktion. Synthesegas enthält Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Das Gas wird über einen Katalysator geleitet:



Bis auf Methanol lassen sich Alkanole direkt aus Alkenen gewinnen. Durch katalytische Addition von Wasser bilden sich verschiedene Alkohole, die dann u.U. noch getrennt (gereinigt) werden müssen.

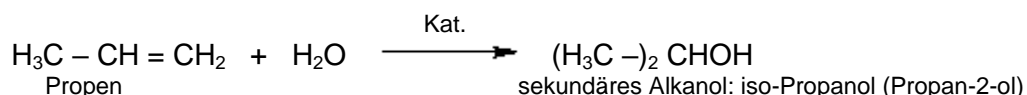
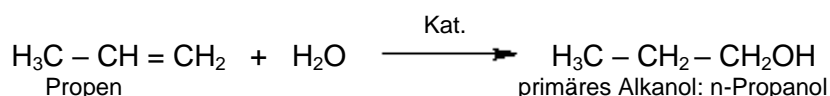
Im einfachsten Fall nutzt man Ethen zur Gewinnung von Ethanol. Hierbei handelt es sich um eine elektrophile Addition ( $\rightarrow$  A<sub>E</sub>-Mechanismus) von Wasser am Alken.



Dieser technische Alkohol ist sachlich nicht von Trink-Alkohol zu unterscheiden, darf aber aus rechtlichen Gründen nicht für den menschlichen Verzehr genutzt werden. Technischer Alkohol wird deshalb in den allermeisten Fällen vergällt. D.h. ihm wird ein Stoff (meist Benzin, Campher, ...) zugesetzt, der den Alkohol ungenießbar macht und sich nicht so einfach oder gar nicht abtrennen lässt. Vergällter Alkohol muß dann auch nicht extra versteuert werden und ist z.B. als Spiritus billig zu haben.

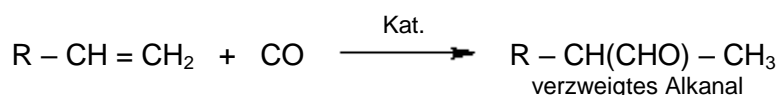
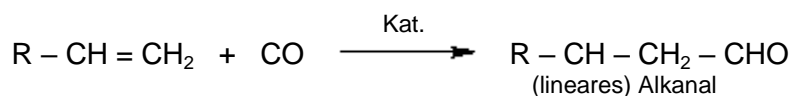
Den Spezialfall "Ethanol für menschliche (Trink-)Zwecke" betrachten wir direkt bei der Behandlung von Ethanol als Stoff ( $\rightarrow$  [3.2.1.4.1.1. Ethanol](#)).

Ab drei Kohlenstoff-Atomen ergeben sich verschiedene Möglichkeiten bei der Stellung der gebildeten OH-Gruppe.

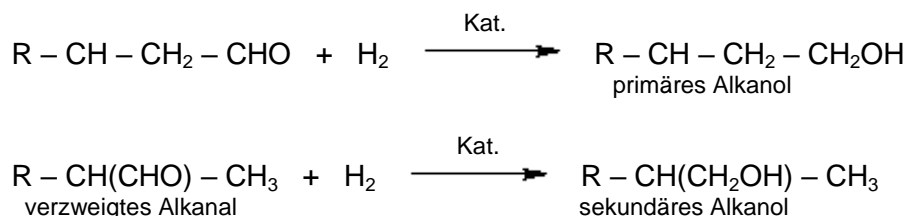


Bei der Reaktion treten also immer isomere Reaktions-Produkte auf, die dann noch getrennt oder gereinigt werden müssen.

Langkettige Alkohole werden entweder aus Fetten gewonnen oder durch die Oxosynthese (auch: Hydroformulierung) erzeugt. Bei dieser werden entsprechend große Alkene mit Synthesegas in Anwesenheit von Katalysatoren (Cobalt, Rhodium, ...) zur Reaktion gebracht. In einem ersten Schritt reagieren die Alkene mit Kohlenmonoxid:



Im nachfolgenden Schritt werden die Alkanale mit Wasserstoff reduziert:



Die Reaktion muss zwar bei 120 – 300 °C und einem Druck von rund 150 bar geführt werden. Trotzdem ist sie energetisch recht effektiv, da die Reaktionen exotherm sind und die Abwärme zur Erwärmung der Ausgangsstoffe genutzt wird.

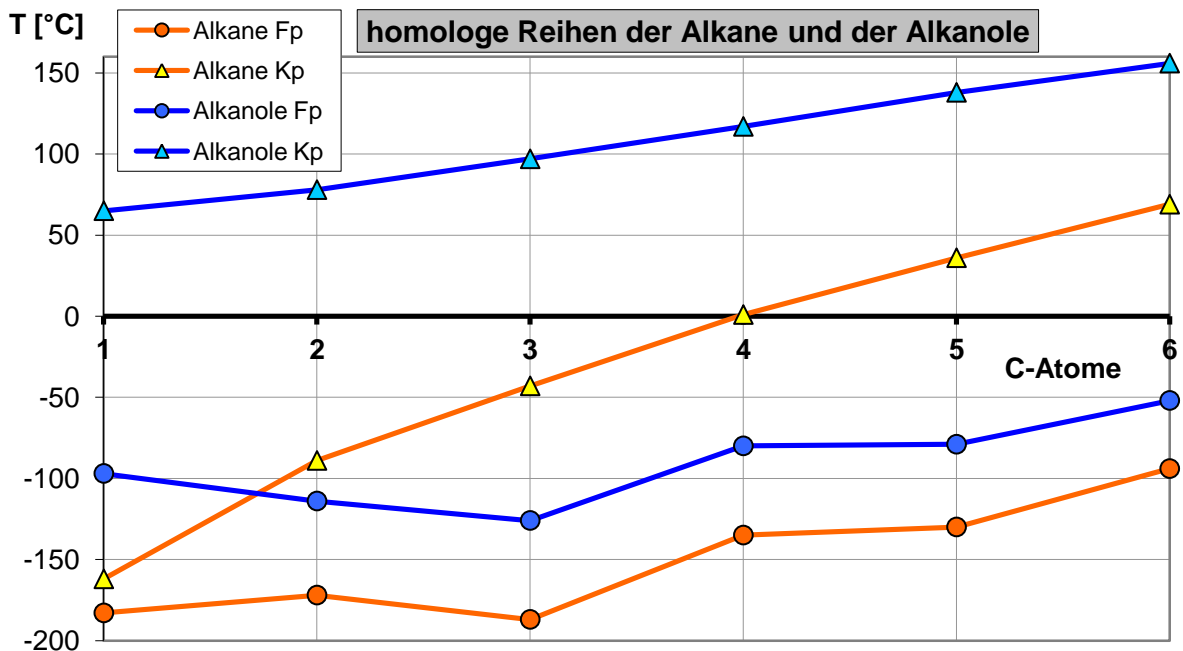
### 3.2.1.3. *physikalische und chemische Eigenschaften der Alkanole*



Ähnlich wie bei Wasser-Molekülen bilden sich ausgehend von der Hydroxyl-Gruppe Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Molekülen aus. Da mit steigender Kettenlänge die Abstände zwischen möglichen Partnern (Hydroxyl-Gruppen) immer größer werden, verringert sich die Anzahl reell aufgebauter Brücken entsprechend. Schon hiermit haben wir gezeigt, dass es sich bei den kettenförmigen Alkanolen um eine typische homologe Reihe handelt.

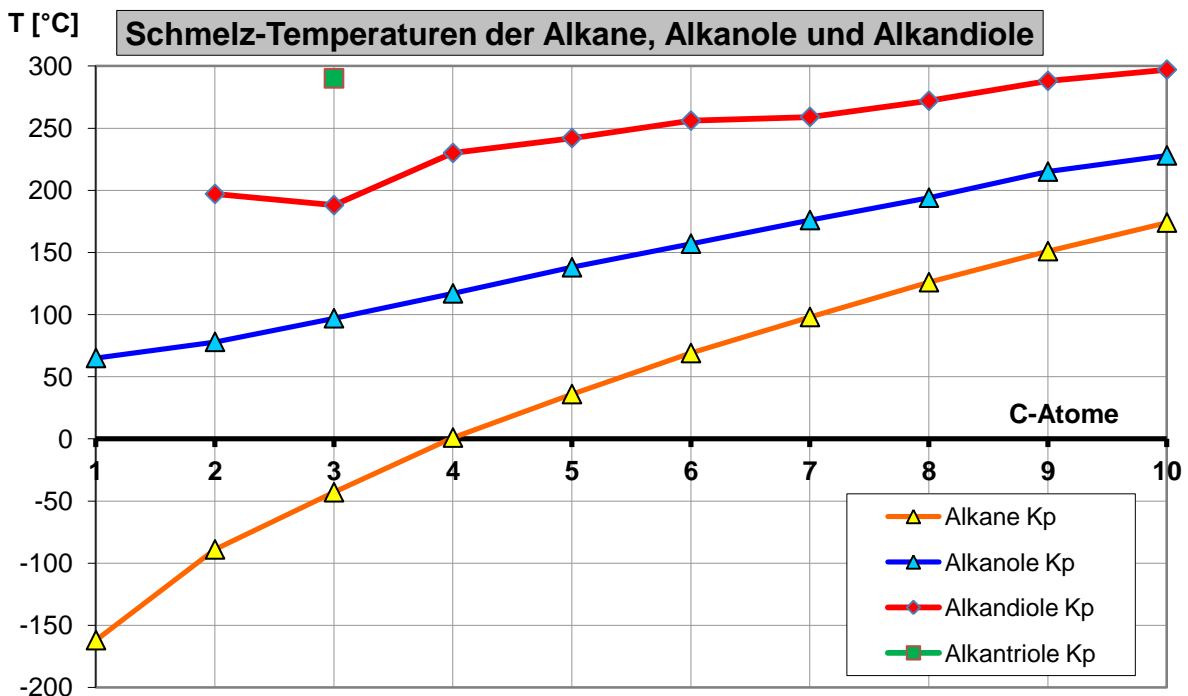
Alkohol	Siede-Temperatur [°C]			Wasser-Löslichkeit [g/100 ml]	
Methanol	+65			unbegrenzt	
Ethanol	+78,5			unbegrenzt	
Propan-1-ol				unbegrenzt	
Butan-1-ol				8	
Pentan-1-ol				2	
Hexan-1-ol					
Ethan-1,2-diol	+197				
Propan-1,2,3-triol	+290				

Die homologe Reihe der Alkanole zeigt die üblichen Abstufungen und Tendenzen bei verschiedenen Eigenschaften. Besonders die Siedetemperaturen zeigen ein schönes kontinuierliches Bild.



noch umformulieren:

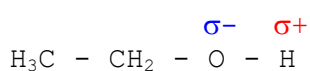
Die Schmelz- und Siedetemperaturen steigen kontinuierlich an – liegen aber wegen der Wasserstoff-Brücken deutlich über der, vergleichbarer (gleichschwerer) Moleküle.



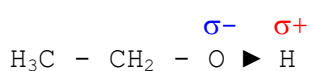
Entgegen ersten Erwartungen haben Alkanole eher höhere Siede-Punkte. Auch die Schmelz-Temperaturen sind leicht über den ersten Voraussagen gelegen. Besonders deutlich wird dies bei den ersten Gliedern der homologen Reihe.

Stoff	Schmelz-Temperatur [°C]	Siede-Temperatur [°C]			
Methan		-162			
Methanol		+65			
Ethan		-89			
Ethanol		+78,5			
Propan					
Propan-1-ol					
Butan					
Butan-1-ol					

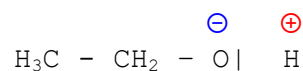
Ursache für dieses Phänomen sind die Sauerstoff-Atome. Sie depolarisieren vorrangig die Bindung zum Wasserstoff. Der Sauerstoff ist in den Molekülen partiell negativ – das an ihnen anhängende Wasserstoff-Atom ist dagegen partiell positiv – geladen.



partielle Ladungen aufgrund der Elektronegativität

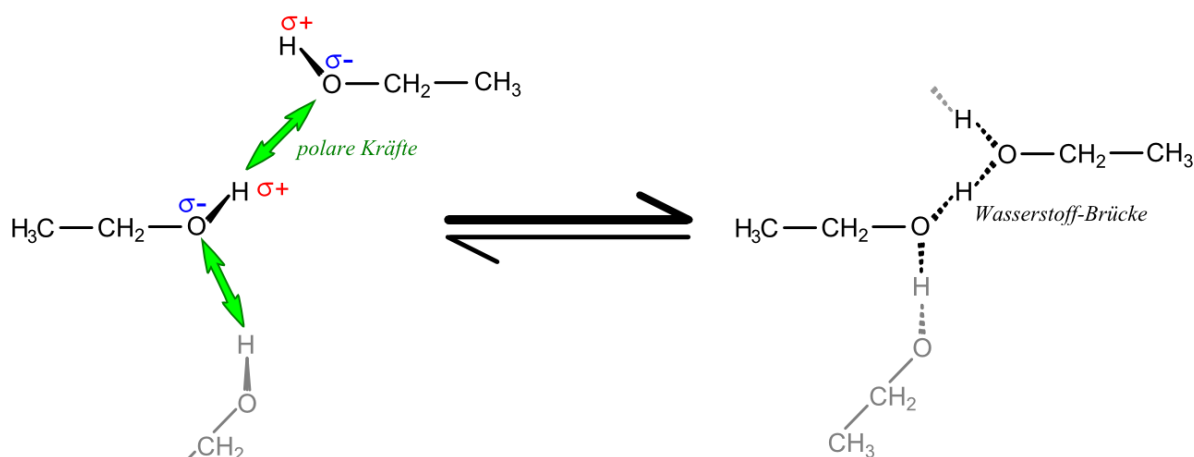


teilweise Verschiebung des Bindungselektronenpaares



vollständige Verschiebung des Bindungselektronenpaares (Ionen-Bildung)

Die alkylischen Reste sind unpolar. Die unterschiedliche Verteilung der polaren Eigenschaften sorgt nun dafür, dass sich die Moleküle so ausrichten, dass immer zusammengehörende Molekül-Eigenschaften sich annähern. Die polaren Kräfte sorgen für sich schon für eine rund 10x starke Anziehungskraft, als es die VAN-DER-WAALSSchen Kräfte an den alkylischen Resten können. Nun kommt aber noch ein weiterer Effekt dazu, der die Anziehungskräfte an den Hydroxyl-Gruppen weiter verstärkt. Die Wasserstoff-Atome der Hydroxyl-Gruppe sind so polar, dass sie auch von den negativ geladenen Sauerstoff-Atomen anderer – nahe liegender – Moleküle angezogen werden. Die Anziehung kann so stark sein, dass das "fremde" Sauerstoff-Atom dem "eigenen" das Wasserstoff-Atom (als Wasserstoff-Ion) entwendet.



Nun ist das eigene Molekül negativ und das andere Molekül positiv geladen. Beiden ziehen nun noch stärker an, was wiederum die Rückgabe des "geliehenen" Wasserstoff's ermöglicht. Beide Moleküle nutzen gewissermaßen das Wasserstoff-Atom (Wasserstoff-Ion) gemeinsam. Das Wasserstoff-Ion (Proton) bildet gewissermaßen eine Brücke zwischen den zwei Molekülen. Wir sprechen von einer Wasserstoff-Brücken-Bindung. Diese ist recht stark und ist z.B. auch für eine Vielzahl von besonderen Eigenschaften bei Wasser verantwortlich.

---

Durch die Wasserstoff-Brücken-Bindung wird die Siedetemperatur nochmals erhöht, weil nun nochmals mehr Energie für das Herausreißen eines Moleküls aus dem flüssigen Molekül-Verband notwendig ist.

Die Alkanole bis  $C_5$  sind leichtgängige Flüssigkeiten. Mit steigender Kettenlänge werden sie immer dickflüssiger. Ab  $C_{12}$  sind sie bei Zimmertemperatur fest und ab  $C_{16}$  von einer fettig kristallinen Konsistenz (vergleichbar mit den Parafinen). Alkanole mit einer Kohlenstoff-Anzahl von 6 bis 22 werden wegen ihrer Zähflüssigkeit (aber auch wegen ihrer Herstellung aus Fettsäuren) als Fettalkohole bezeichnet. Ähnlich ist die Namensgebung der Wachsalkohole auf die vergleichbare Konsistenz der Alkane (Wachse, Parafine) zurückzuführen. Hier sind Alkanole mit  $C_{24}$  bis  $C_{36}$  gemeint.

Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Moleküllänge. Die polarisierende Wirkung der Hydroxylgruppe wird bezogen auf das Gesamt-Molekül immer geringer. Bei den niedermolekularen Alkanolen ( $C_1 - C_3$ ) werden die Moleküle fast lückenlos in die Wasser-Molekül-Cluster eingebaut. Damit ergibt sich eine unbegrenzte Mischbarkeit des Alkanols mit Wasser.

Mit steigender Ketten-Länge nimmt sowohl die Löslichkeit in Wasser – als auch die in Benzin – ab.

Vor allem die kurzkettigen Alkanole sind gute Lösungsmittel für polare und unpolare Stoffe. In der Praxis werden sie deshalb oft als Reinigungsmittel verwendet. Z.B. sind Fester- oder Glas-Reiniger zu einem großen Anteil aus Alkanolen zusammengesetzt.

Erhitzt man ein Wasser-Ethanol-Gemisch, dann müssten sich die beiden Bestandteile eigentlich durch Destillation voneinander trennen lassen. Die einzelnen Siedetemperaturen liegen rund 20 K auseinander. Seltenerweise passiert dies nicht. Wasser und Alkanol bilden ein sogenanntes azeotropes Gemisch (konstant siedendes Gemisch). Egal von welchem Ausgangsgemisch man ausgeht, man erhält am Ende immer ein Gemisch von Ethanol (96 %) und Wasser (4 %), welches bei 78 °C siedet.

Somit ist auch maximal eine Ethanol-Lösung mit 96 Vol% möglich.

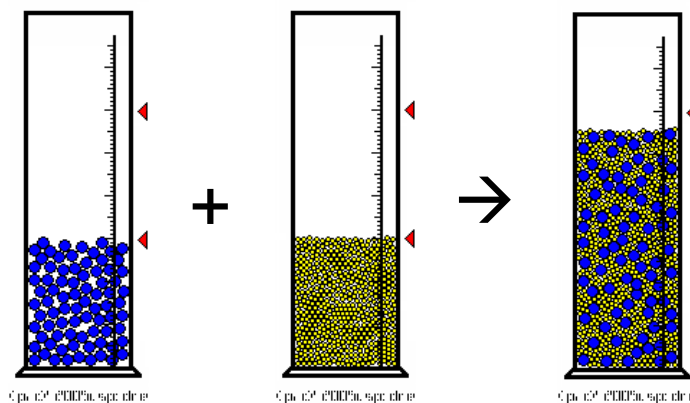
Ursache für die Bildung des azeotropen Gemisches sind die starken Wasserstoff-Brücken-Bindungen und doch relativ dichte Lage der Siedepunkte der Einzelkomponenten zueinander.

Für die Herstellung (Absolutierung) von reinem Ethanol (100 %ig) ist z.B. die Trocknung (Wasser-Entzug) mit Calciumoxid oder Calciumcarbid notwendig. Durch chemische Umsetzungen binden die Trocknungstoffe das Wasser. Übrig bleibt fast reiner Ethanol (über 99 %). Großtechnisch nutzt man einen anderen Trick. Durch Zusatz eines dritten Stoffes (ein sogenanntes Schleppmittel) erhält man ein ternäres Gemisch (drei Bestandteile). Der dritte Stoff wird so ausgewählt, dass sich im Bereich des azeotropen Siedepunktes eine Mischungslücke auftut. Dort mischt sich einer der beiden – eigentlich zu trennenden – Stoffe nicht mit dem Schleppmittel. Meist geht an dem azeotropen Punkt ein Zweistoff-Gemisch über, das dann aufgrund der Nichtmischbarkeit bei anderen Bedingungen wieder einfach getrennt werden kann. Dabei gewinnt man das Schleppmittel zurück. Ein solches Verfahren nennt man in der technischen Chemie Azeotropretifikation.

Ein weiterer interessanter Effekt tritt ein, wenn man kurzkettige Alkanole und Wasser vermengt. Mischt man z.B. reinen Ethanol mit reinem Wasser im Verhältnis 1 : 1, dann kommt es zu einem Volumen-Verlust. Dieser liegt in unserem Beispiel bei rund 2 %.

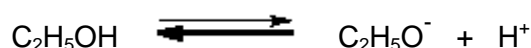


Die Erklärung ist relativ einfach. Bei beiden Stoffen unterscheiden sich die Teilchengrößen. Die kleineren Teilchen (hier Wasser) können sich im Gemisch gut in die Lücken zwischen die großen Teilchen verteilen (verstecken). Dadurch ergibt sich ein geringeres Gesamt-Volumen (Volumen-Kontraktion). Zusätzlich tritt bei Ethanol und Wasser noch ein ähnlich gelagerter Effekt durch die Vermehrung der Wasserstoff-Brücken im Gemisch auf. Im Vergleich zum reinen Ethanol können sich mehr Brücken (zum Wasser) bilden.

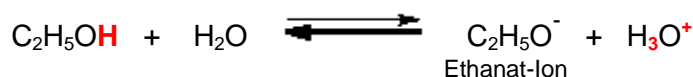


Wenn man die Hydroxyl-Gruppe betrachtet, dann könnte man annehmen, dass die Alkanole basisch reagieren. Die OH-Gruppe wird aber beim Lösen im Wasser gar nicht frei. Ganz im Gegenteil – Alkohole sind eher schwache Säuren.

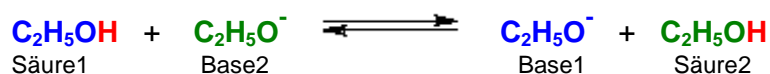
In der einfachen und älteren Betrachtung nach **ARRHENIUS** gilt folgende Gleichung:



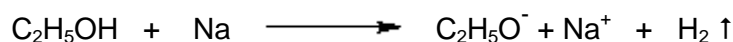
Aber natürlich gibt die Hydroxyl-Gruppe nicht einfach so sein Wasserstoff ab. Dazu muss die Gruppe mit Wasser interagieren. Der elektronegative Sauerstoff übernimmt dann den Wasserstoff als Ion (Proton):



Somit ist der Alkohol (hier das Ethanol) eine **BROENSTED-Säure**, da es ein Proton abgibt (Protonen-Donator). Wenn nun das Alkoholat-Ion mit einem weiteren Alkohol-Molekül reagiert, dann kann es auch als **BROENSTED-Base** (Protonen-Akzeptor) fungieren.



Mit dem Wissen, dass Alkohole eher schwache Säuren sind, lässt sich auch die Reaktion von Alkoholen mit Natrium erklären. Natrium reagiert unter Gasbildung relativ langsam ab.

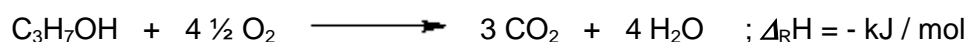


Das gebildete Salz ist ein Alkoholat – so nennt man die Salze der Alkanole. In unserem Fall wäre das Reaktionsprodukt Natriumethanolat.

Alkoholate reagieren mit Halogen-Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung eines (anorganischen) Salzes zu Ethern (→ [3.2.4. Ether](#)).

Die Alkanole verfügen – wie wir gesehen haben – durch die Hydroxyl-Gruppe über neue Eigenschaften. Der Hydroxyl-Gruppe kommt also gewissermaßen eine Funktion zu. Sie beeinflusst die ursprünglichen Eigenschaften der Alkane (reaktionsträg, nur in unpolaren Lösungsmitteln löslich, ...). Man spricht deshalb von einer funktionellen Gruppe. Die Hydroxyl-Gruppe ist die funktionelle Gruppe der Alkanole.

Andere Eigenschaften scheinen unverändert. So sind auch die Alkanole brennbar. Viele Vertreter – vor allem die kurzkettigen – sind gut brennbar.





---

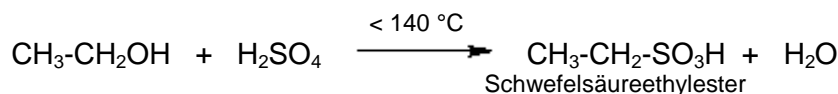
Dichromat-Ion  
(gelb)

Essigsäure

Chrom(III)-Ion  
(grün)

Setzt man erhitzten Alkanolen konzentrierte Schwefelsäure (als wasserentziehenden Stoff (im gewissen Sinne eine Trocknung)), dann bilden sich verschiedene Stoffe. Betrachten wir beispielhaft das Ethanol.

Bei Temperaturen bis 140 °C entsteht zuerst einmal ein sogenannter Ester (→ [3.2.6. Ester](#)).



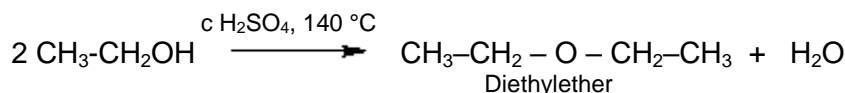
Die Reaktionen, bei denen eine Säure mit einem Alkohol unter Bildung eines Esters reagiert, heißen auch Veresterung. Praktisch handelt es sich auch um eine Substitution. Im konkreten Fall wird aus dem Ethanol die Hydroxyl-Gruppe durch den Säure-Rest der Schwefelsäure ausgetauscht. Später werden wir auch noch ausführlich die Ester-Bildung mit organischen Säuren (Carbonsäuren) kennenlernen (→ [3.2.3. Alkansäuren \(Carbonsäuren\)](#)).

Mit der Veresterung haben wir einen Fall einer nucleophilen Substitution vorliegen. Das angreifende Teilchen (hier Hydrogensulfat) bringt ein freies Elektronen-Päarchen für eine neue Bindung mit und ist damit Kern-liebend.

Wer will kann die Substitution aber auch der Sicht der OH-Gruppe sehen. Dann wird der Alkyl-Rest gegen ein Proton von der Schwefelsäure ausgetauscht. Der völlig offene Chemiker sieht hier auch eine Säure-Base-Reaktion, bei der die schwache Säure Ethanol – die hier als Base fungiert – mit der starken Säure Schwefelsäure "neutralisiert" wird. Zumindestens sind Protonen-Abgabe (bei der Schwefelsäure) und Protonen-Aufnahme (beim Alkohol, mit anschließender Abspaltung von Wasser) gut nachzuvollziehen.

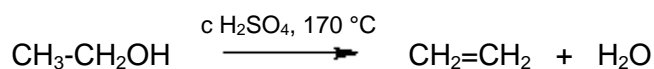
Man könnte die Reaktion aber auch als Kondensations-Reaktionen charakterisieren, da bei dieser Art der Substitutions-Reaktion ein kleines Molekül – hier Wasser – abgespalten wird.

Bei ungefähr 140 °C kommt es vorrangig zu einer anderen Kondensations-Reaktion. Ethanol reagiert dabei mit sich selbst unter Bildung eines Ethers (→ [3.2.4. Ether](#)).

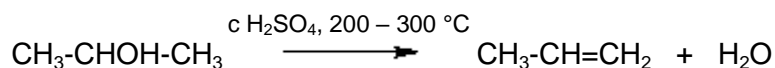


Ether sind durch die typische Sauerstoff-Brücke zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen gekennzeichnet.

Verwendet man noch höhere Temperaturen (um 170 °C), dann kommt es zur Eliminierung von Wasser aus dem Alkohol:

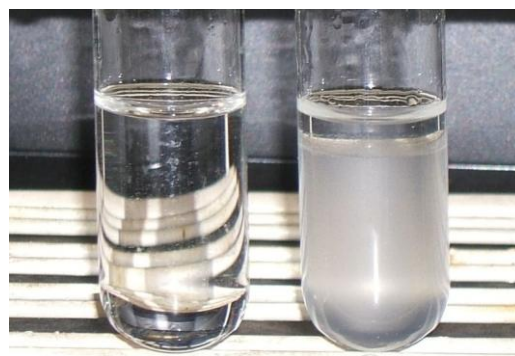


Das Gleiche kann man auch bei anderen Alkoholen realisieren:

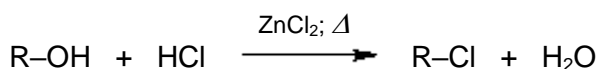


Die Reaktion nennt sich allgemein Dehydatisierung, da Wasser (hydrat) entfernt (De-) / abgespalten wird. Dehydatisierungen sind ein Spezialfall der Eliminierungen.

Zur Bestimmung, um welchen Substitutions-Grad es sich bei einem Alkohol handelt, verwendet man den LUCAS-Test. Hierbei wird die Probe mit LUCAS-Lösung (Zinkchlorid in konzentrierter Salzsäure) versetzt. Tertiäre Alkohole reagieren bei Zimmer-Temperatur umgehend, während sekundäre Alkohole erst nach rund 5 min umgesetzt werden. Um primäre Alkohole reagieren zu lassen, ist immer ein Erwärmen notwendig.




negativ und positiv verlauter LUCAS-Test  
Q: de.wikipedia.org (Talos & Andel)



Der Test lässt sich allerdings nur für Alkohole mit bis maximal 6 C-Atome benutzen, da eine Lösung der Probe in der LUCAS-Lösung notwendig ist. Außerdem reagieren z.B. Benzyl- und Allyl-Alkohol sofort mit der LUCAS-Reagenz. Beim Allylalkohol kann man desweiteren keine Trübung beobachten.

### Reaktion mit elementarem Natrium:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
(2 ml) Probe (Alkohol) +	frisch entrindetes Natrium-Stück (Kantenlänge max. 0,5 cm !) <i>(silber)</i>	 <i>Schutzbrille / unter dem Abzug</i>	... zus. noch dunkel-grün-Färbung	<b>Resorcin</b>
			heftige Blasen- bzw. Schaum-Bildung (ev. Flamme od. Knistern)	<b>Wasser</b>
			sehr schwache Blasenbildung	<b>langkettiger Alkohol</b>
			<b>Blasen-Bildung</b> (Na löst sich auf)	<b>kurzkettiger Alkohol</b>
			anders	kein Alkohol

### Oxidation der Alkohole:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
(1 ml) Probe (Alkohol) +	0,5 ml 20%ige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; <b>0,5 – 1 ml verd. Kaliumpermanganat-Lösung</b> <i>(violett)</i>	<i>warmes Wasserbad</i>	braun (Niederschlag) (grün)	<b>prim. od. sek. Alkohol</b>
			anders	ev. tert. Alkohol oder kein Alkohol

**Prüfung der Art des Alkohols (LUCAS-Probe):**

	<b>Nachweismittel</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>Beobachtungen</b>	<b>Ergebnis</b>
			<b>Eintrübung, langsame Phasen-Bildung</b> (erst nach 5 min) (ev. auch erst nach (längerem) Erwärmen)	<b>sek. Alkohol</b>
2 ml Probe +	12 ml <b>LUCAS Lösung</b> (136 g ZnCl <sub>2</sub> (1 mol) in 105 g HCl (1 mol))	(Zimmertemperatur; <b>schnell zusammenkippen und schütteln</b> )	<b>schnelle Eintrübung</b> (untere Phase) u. <b>Phasen-Bildung</b>	<b>tert. Alkohol</b> Benzylalkohol Allylalkohol
	<b>(farblos)</b>	(opt. Temp.: 26 – 27 °C)	anderes: keine Trübung, keine Phasen-Bildung (auch bei längerem Erwärmen)	<b>prim. Alkohol</b> od. kein Alkohol

**Aufgaben:**

1. Stellen Sie für die nachfolgenden Reaktionen die chemischen Gleichungen auf!

- Reaktion von n-Propanol mit Natrium
- vollständige Verbrennung von Ethanol
- Bildung von Natriumbutanat

2. Vergleichen Sie die Hydroxyl-Gruppe mit dem Hydroxid-Ion!

3. Vermischen Sie 100 ml Seesand oder Senfkörner mit 100 ml Pfefferkörner oder Wacholderbeeren! Messen Sie das gebildete Volumen exakt aus! Wie lässt sich die Beobachtung erklären?

Eine weitere Methode ist der Cer-Test. Bei ihm wird die zu untersuchende Lösung mit konzentrierter Cer(IV)-ammoniumnitrat-Lösung (gelb) versetzt. Mit Alkoholen bzw. Phenolen kommt es zum Farb-Umschlag nach rot (selten grün). Dahinter steckt eine Komplex-Bildung des Cer<sup>4+</sup>-Ions mit den Sauerstoff-Atomen in der Hydroxyl-Gruppe.

**Nachweis von Alkoholen / Phenolen:**

	<b>Nachweismittel</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>Beobachtungen</b>	<b>Ergebnis</b>
			milchig bis gelb	ev. nur Spuren enthalten
Probe +	wenige Tropfen (konz.) <b>Cer(IV)-ammoniumnitrat-Lösung</b> <b>(gelb)</b>	<b>schütteln</b>	<b>orange – rot (grün, braun)</b>	<b>Alkohol od. Phenol</b>
			anders / unverändert	kein Alkohol bzw. Phenol

## Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen:

### 1. Unterscheidung tertiärer Alkohole von primären und sekundären

	<b>Nachweismittel</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>Beobachtungen</b>	<b>Ergebnis</b>
Probe +	<b>(ocker)</b>		<b>ocker (gelb-orange)</b>	<b>tertiärer Alkohol</b>
			<b>grün ( )</b>	<b>primärer od. sekundärer Alkohol</b>
			<b>anders</b>	<b>kein Alkohol</b>

### 2. Unterscheidung primäre und sekundäre Alkohole

	<b>Bedingungen</b>	<b>Nachweismittel</b>	<b>Beobachtungen</b>	<b>Ergebnis</b>
Lösung von Schritt 1 ...	<i>im Wasserbad in einem Gefäß mit Überleitung vorsichtig erwärmen</i>	<b>Dämpfe einleiten in ...</b> <b>SCHIFF's Reagenz</b>	<b>farblos (unverändert)</b>	<b>sekundärer Alkohol</b>
			<b>violett (pink, fuchsin)</b>	<b>primärer Alkohol</b>
			<b>anders</b>	<b>kein Alkohol</b>
<b>(grün)</b>		<b>(farblos)</b>		

Bei sekundären Alkoholen mit einer Hydroxyl-Gruppe in der 2-Position verläuft die Iodoform-Probe (sonst charakteristisch für Methylketone (→ [3.2.5. Ketone \(Alkanone\)](#))) auch positiv ab.

? Pyridiniumchlorochromat (PCC, COREY-Reagenz)

Unterscheidung mit Neßlers-Reagenz

---

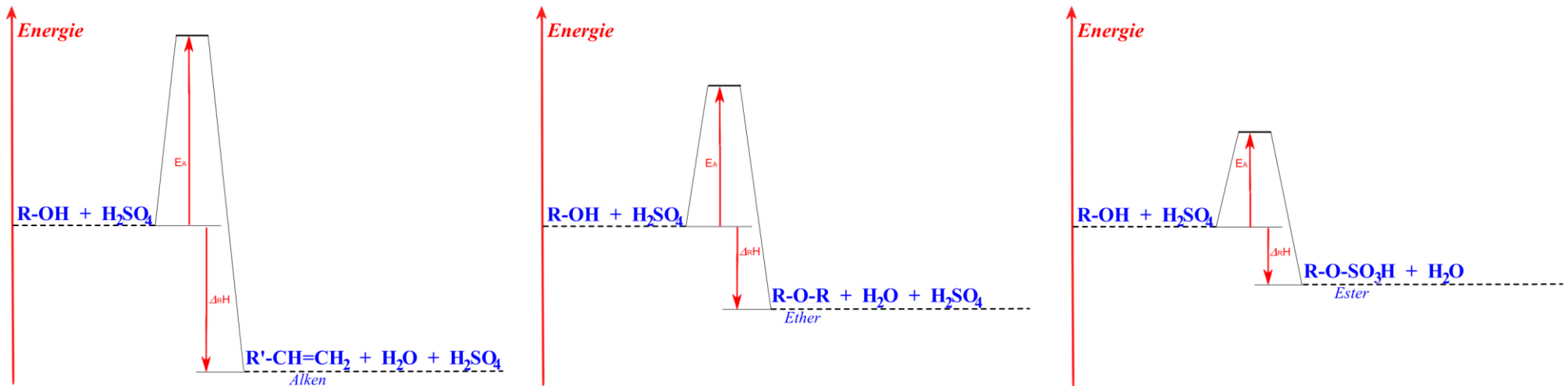
**Aufgaben:**

- 1.
2. *Ein Mitschüler behauptet, in einer aktuellen Fachzeitschrift etwas über eine neue Gruppe quartärer Alkohole gelesen haben. Setzen Sie sich mit dem Sachverhalt und dem möglichen Bau solcher Substanzen auseinander!*
3. *Notieren Sie die Isomere von Hexanol und ordnen Sie diese den primären, sekundären oder tertiären Alkoholen zu! Benennen Sie alle Derivate!*

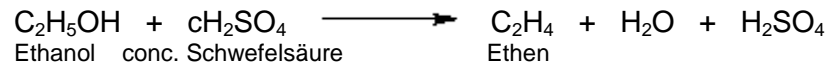
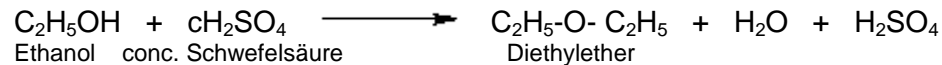
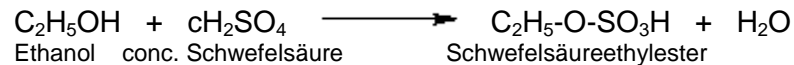
**interessante Links:**

[https://www.gida.de/testcenter/chemie/chem-dvd005/aufgabe\\_04.htm](https://www.gida.de/testcenter/chemie/chem-dvd005/aufgabe_04.htm) / <https://www.gida.de/chemie#05> (online-Test)  
<https://www.chemie.de/lexikon/Alkohole.html> (Liste wichtiger Alkohole mit Eigenschaften)  
<https://www.uibk.ac.at/organic/micura/teaching/grundlagen-organische-chemie/download/ocphkap8.pdf> (Kapitel: Alkohole)  
<https://www.seilnacht.com/Lexikon/alkohole.html> (Thema: Alkohole)

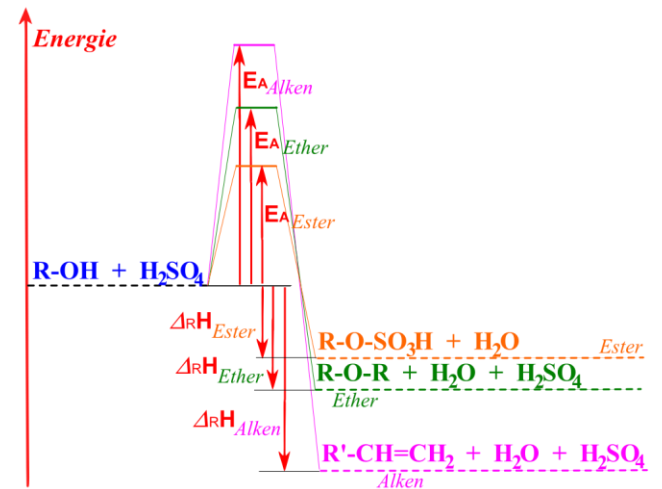
## Steuerung des Reaktions-Verlaufes bei Parallel-Reaktionen



Lässt man ein Alkohol (z.B. Ethanol) mit (konzentrierter) Schwefelsäure reagieren, dann könnten verschiedene Produkte entstehen. Neben einem Ester und einem Ether ist auch die Bildung eines Alkens (Ethen) möglich:



Für jedes Produkt ist ein anderer Reaktions-Verlauf charakteristisch. Die einzelnen Reaktionen sind durch spezielle Aktivierungs-Energien und Reaktions-Energien gekennzeichnet. Für die technische Umsetzung ist es nun interessant, welche der Reaktionen im Reaktor abläuft. Sollten es mehrere sein, dann interessiert natürlich der jeweilige Anteil am Gesamt-Reaktions-Geschehen und damit die zu erwartende Ausbeute.



Zusammenfassung der oberen Diagramme



### Aufgaben:

- 1. Überlegen Sie, welche Reaktion(en) in einem Reaktor mit Ethanol und konzentrierter Schwefelsäure wirklich ablaufen! Begründen Sie Ihre Entscheidung!**
- 2. Welche Reaktionen laufen ab, wenn es sich um ein isoliertes System handelt? Erläutern Sie ausführlich!**

Wird eine Reaktion z.B. über die Temperatur beeinflusst, dann gibt es die Möglichkeit die Arbeits-Temperatur so zu wählen, dass die Reaktion am stärksten gefördert wird, die kinetisch bevorteilt ist. Dabei meint man solche Reaktionen, die schon bei möglichst geringer Temperatur-Erhöhung – od. vielleicht sogar Kühlung – schon mit guter Ausbeute laufen. Mit anderen Worten die Aktivierungs-Energie dieser Reaktion ist so gering, dass schon bei kleinen Temperaturen genügend Teilchen reagieren können. Eine solche Beeinflussung des Reaktions-Geschehens nennen wir kinetische Kontrolle.

Anders herum kann man den Reaktions-Verlauf in einem Reaktor auch thermodynamisch kontrollieren. Dabei werden die unterschiedlichen Energie-Niveaus der Reaktions-Produkte ausgenutzt. Durch Temperatur-Erhöhung fördert man die Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes – also dasjenige, welches das geringste Energieniveau hat. Dieses Produkt liegt in einer so tiefen Energie-Senke, dass nur wenige Teilchen den Rückweg über den Aktivierungs-Energie-Berg schaffen.

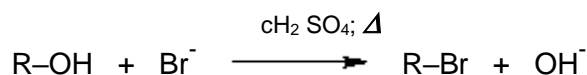
### Aufgaben:

- 3. Welche weiteren Möglichkeiten zur Kontrolle des Reaktions-Geschehens hat man noch? Geben Sie an, wie genau die Reaktion geführt werden müsste, dass ein von Ihnen gewähltes Endprodukt vorrang gebildet wird!**

### für die gehobene Anspruchsebene:

- 4. Ist es möglich, durch Temperatur-Erhöhung oder -Erniedrigung eine 100%ige Ausbeute nur eines Produktes zu erreichen? Begründen Sie Ihre Meinung!**

Reaktion mit Nucleophilen, wie z.B. Halogenid-Ionen, unter Anwesenheit eines Katalysators (z.B. konzentrierte Schwefelsäure)



---

### 3.2.1.3.x. Experimente zu und mit Alkoholen

#### **Prüfen verschiedener Alltag-Produkte auf Alkohole**

##### ***Materialien / Geräte:***

1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methylprop-2-ol, verschiedene andere Alkohole zum Vergleich, verschiedene Alltags-Produkte (gut geeignet: Kosmetika (Parfüm, Rasierwasser, ...)); 20%ige Schwefelsäure, verdünnte Kaliumpermanganat-Lösung, Wasserbad (warm); Reagenzgläser (RG)

##### ***Durchführung / Ablauf:***

- je 1 ml jedes Alkohols in jeweils ein RG
- jeweils 0,5 Schwefelsäure ansäuern
- jeweils 0,5 – 1 ml Kaliumpermanganat-Lösung dazugeben und im Wasserbad erwärmen

#### **Oxidation und Oxidierbarkeit der Alkohole (I)**

##### ***Materialien / Geräte:***

1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methylprop-2-ol, 20%ige Schwefelsäure, verdünnte Kaliumpermanganat-Lösung, Wasserbad (warm); Reagenzgläser (RG)

##### ***Durchführung / Ablauf:***

- je 1 ml jedes Alkohols in jeweils ein RG
- jeweils mit 0,5 ml Schwefelsäure ansäuern
- jeweils 0,5 – 1 ml Kaliumpermanganat-Lösung dazugeben und im Wasserbad erwärmen

#### **Oxidation und Oxidierbarkeit der Alkohole (II) / Cer-Probe**

##### ***Materialien / Geräte:***

1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methylprop-2-ol, Reagenzgläser (RG); Cer(IV)-ammoniumnitrat-Lösung

##### ***Durchführung / Ablauf:***

- je 1 ml jedes Alkohols in jeweils ein RG
- jeweils wenige Tropfen Cer(IV)-ammoniumnitrat-Lösung dazugeben und schütteln

#### **Oxidation und Oxidierbarkeit der Alkohole (III)**

##### ***Materialien / Geräte:***

1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methylprop-2-ol, 20%ige Schwefelsäure, Kaliumdichromat-Lösung, Wasserbad (warm); Reagenzgläser (RG)

##### ***Durchführung / Ablauf:***

- je 1 ml jedes Alkohols in jeweils ein RG
- jeweils mit 2 – 3 Tropfen Schwefelsäure ansäuern
- jeweils 0,5 – 1 ml Kaliumdichromat-Lösung dazugeben und im Wasserbad erwärmen; einige Minuten abwarten

**Nachweis von Hydroxyl-Gruppen:**

	<b>Nachweismittel</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>Beobachtungen</b>	<b>Ergebnis</b>
(5 ml) Probe +	(1-2 ml) <b>Cerammoniumnitrat- Reagenz</b> (4 g $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ in 10 ml $\text{HNO}_3$ (10%ig))		<b>Orange- bis Rot- färbung</b> (Farb- Intensivierung)	<b>Hydroxyl- Gruppen enthalten</b>
	<b>gelb</b>		anders (keine Farb- Veränderung)	wahrscheinlich keine Hydroxyl- Gruppen

Die Blind-Probe zum Vergleich der Farbe ist unbedingt zu empfehlen.

---

### 3.2.1.3.1. Mechanismus der nucleophilen Substitution



zuerst Protonisierung der Hydroxyl-Gruppe, Bildung des Alkyloxonium-Ions

starker Elektronen-Sog (-I-Effekt) auf C-Atom, Bildung relativ starker positiver Partial-Ladung am C-Atom

Halogenid-Ion greift bei positiver Partial-Ladung am C-Atom an, Bildung eines Komplexes mit zentralem C-Atom und den restlichen (Nicht-OH-)Substituenten, planar mit 120° Bindungswinkel  
auf diesem Dreieck nach unten bzw. oben das Brom-Atom bzw. das Wasser-Molekül

Abspaltung des Wasser und Bindung des Brom

Neben-Effekt der Reaktion ist die sogenannte WALDEN-Umkehr. Die Nicht-OH-Substituenten am C-Atom bekommen nach dem Zurückkehren in die tetraedrische Konstellation eine invertierte Konfiguration. z.B. bei sek. Alkoholen

wegen der Beteiligung von zwei Molekülen am Übergangszustand bimolekularer S<sub>N</sub>-Mechanismus (S<sub>N</sub>2) genannt.

bei tert. Alkoholen S<sub>N</sub>1-Mechanismus  
Bildung eines Carbenium-Ions als Übergangszustand  
nur ein Molekül, deshalb monomolekularer Mechanismus

Abspaltung des Wasser-Molekül aus dem Alkyloxonium-Ion, Bildung Carbenium-Ion, planar

Weiter-Reaktion des Carbeniums mit dem Halogenid

hier Verteilung der verschiedenen Stereo-Isomere 1 : 1

## Oxidation von Ethanol mit Cupferoxid (Reinigung von Cupfer)

### **Hinweise:**

Spiritus ist brennbar! Deshalb einen sicheren Abstand zwischen Wärme-Quelle zum Erhitzen des Cupfer und dem

### **Materialien / Geräte:**

oxidiertes (dunkelbraunes) Stück Cupfer (CuO); Becherglas od.ä., in welches das Stück Cupfer passt; Ethanol (z.B. Spiritus); Wärme-Quelle (möglichst keine offene Flamme!)

### **Durchführung / Ablauf:**

- Becherglas mit Spiritus füllen
- das Stück Cupfer erhitzen und dann in den Spiritus eintauchen
- ev. Prozedur mehrfach wiederholen

### **alternativ:**

- Cupferstück mindestens ein paar Tage in Spiritus legen (Gefäß abdecken, damit nicht unnötig viel Ethanol verdunstet)

### Oxidation von Alkoholen

Alkohol	primär	sekundär	teriär
<b>Bsp. C4</b>	Butan-1-ol	Butan-2-ol	tert-Butanol
Struktur-Formel			
<b>Oxidations-Produkt</b>	<b>Alkanal Aldehyd</b>	<b>Keton</b>	
<b>Bsp. C4</b>	Butan-1-al	Butanon	
Struktur-Formel			
<b>Oxidations-Produkt</b>	<b>Alkansäure</b>		
<b>Bsp. C4</b>	Butansäure		
Struktur-Formel			

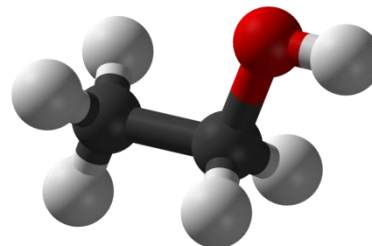
### 3.2.1.4. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkanole



#### 3.2.1.4.1. einwertige Alkanole

##### 3.2.1.4.1.1. Ethanol

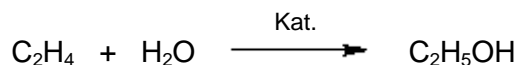
Ältere Namen für diese Substanz sind Weingeist, Äthylalkohol, Ethylalkohol, Trinkalkohol. Alle sind mehr oder weniger gebräuchlich. Im Bereich der Chemie sollte man wegen der Eindeutigkeit bei Ethanol bleiben. Gerne wird die Abkürzung Etol (Et ... Ethyl-Rest) genutzt. In der Medizin spricht man auch von C2.



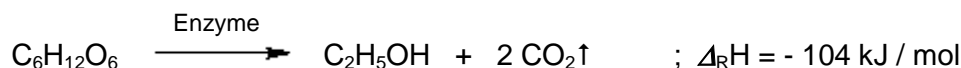
Q: commons.wikimedia.org (Benjah-bmm27)

Aus menschlicher und biologischer Sicht ist Ethanol der bedeutsamste einwertige Alkanol.

Die Herstellung kann auf biologischen oder technischen Weg erfolgen. Die Herstellungsart entscheidet auch über die mögliche weitere Verwendung. Die technische Darstellung erfolgt z.B. aus Ethen durch katalytische Wasser-Anlagerung (s.a. → [3.2.1.2. Herstellung der Alkanole](#)):



Für Trinkzwecke ist nur natürlich entstandener Alkohol zulässig. Der Herstellungsweg ist die alkoholische Gärung. Neben Hefe-Pilzen können viele andere – vor allem anaerob (ohne Sauerstoff) lebende Einzeller – die alkoholische Gärung durchführen. Sie benötigen dafür einige bestimmte Enzyme.



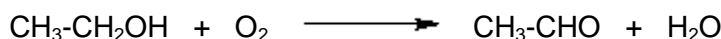
Praktisch steckt der Prozess der Glycolyse (diesen Prozess können alle Zellen) dahinter, der durch spezielle Reaktionen abgeschlossen wird. Diese sind zur Entsorgung des Endprodukts der Glycolyse – der Brenztraubensäure (BTS → [3.2.3.3.3. Derivate der Alkansäuren](#)) – notwendig.

Hefen geben den produzierten Ethanol in die Umgebung ab (Gärballon). Mit steigendem Alkoholgehalt vergiften sich die Hefen selbst und sterben ab. Normalerweise hört die Gärung bei 12 – 14 % Ethanol auf (→ Wein). Selten können spezielle Hefen (z.B. Dessert-Weinhefen) bis 18 % Ethanol-Gehalt erreichen.

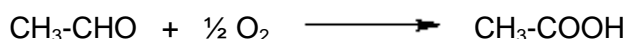
Höhere Alkohol-Konzentrationen werden durch Destillation (Brennen) erreicht (→ Weinbrand). Hierbei ist besondere Vorsicht walten zu lassen, da z.B. das giftige Methanol zuerst übergeht.

Brennspiritus ist meist technischer Alkohol. Wegen der Besteuerung von Trinkalkohol wird technischem Alkohol Vergällungsmittel zugesetzt, um ihn ungenießbar zu machen. Typische Vergällungsmittel sind Campher, Benzin, Petrolether oder Pyridin. Diese Stoffe lassen sich nicht durch Destillation abtrennen, da sie einen ähnlichen Siedpunkt haben, wie der Alkohol. Ethanol brennt mit heißer, bläulicher Flamme. Die wasserhelle (klarere) Flüssigkeit hat einen beißenden Geschmack. Ethanol ist ein Nervengift. Die Giftigkeit ( $\text{LD}_{50}$  (letale Dosis für 50 % der Menschen)) liegt bei mg/kg (Körpergewicht). Als Orientierung werden auch die folgenden Werte (alles  $\text{LD}_{50}$ -Werte) gegeben. Die Aufnahme von 260 ml 100 %igem bzw. 650 ml 40 %igem Ethanol ist tödlich. Für Kinder liegt der die tödliche Dosis bei 40 %igem Alkohol schon bei 100 – 200 ml. 3 ‰ (Promille, 1/1000, 1 ‰ = 0,1 %) bedeuten i.A. Lebensgefahr. Neben einem Kreislaufzusammenbruch kommt es bei höheren Konzentrationen in Blut zum Aussetzen des Kleinhirns. Zu beachten ist bei diesen Werten, dass bei einer Gewöhnung die Zah-

len weit nach oben steigen können. Besonders gefährlich sind Kombinationen mit anderen Stoffen (z.B. Medikamenten, Drogen, ...). Selbst ist Ethanol eigentlich weitgehend ungefährlich. In den Zellen wird es aber weiter abgebaut. Das Zwischenprodukt (Ethanal → [3.2.2.3. wichtige Vertreter der Alkanale](#)) ist dagegen sehr giftig. In einem weiteren Oxidationsschritt wird aus dem Ethanal dann Essigsäure (Ethansäure; → [3.2.3.3.1. einwertige Alkansäuren](#)). Die Essigsäure wird als coenzymgebundene Substanz (Acetyl-Coenzym A, AcCoA) in den Citronensäure-Cyclus eingeschleust und dann in Energie (ATP) umgesetzt. In den Zellen – und das eben auch in menschlichen Zellen – wird der Alkohol schrittweise oxidiert. Chemisch könnten wir das vereinfacht so darstellen:



Das gebildete Acetaldehyd ist dabei auch der eigentlich giftig wirkende Stoff in den Zellen. Die Oxidation geht noch einen Schritt weiter:



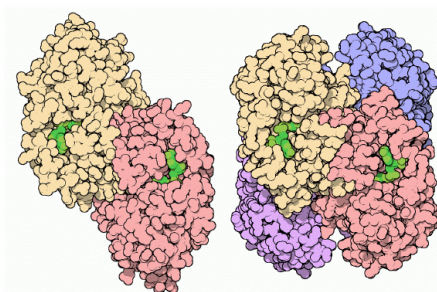
In der Biochemie sieht es etwas komplizierter aus. Da für jeden Reaktions-Schritt ein Enzym gebraucht wird, um eben unter zellulären Bedingungen (Temperatur, wässrige Lösung, pH, Druck) wirklich eine Reaktion zu ermöglichen, sind die Reaktionen in andere Schritte aufgeteilt.



Im Magen hat man eine sehr aktive Alkoholdehydrogenase (ADH1) gefunden. Sie reagiert rund 200x effektiver als die

Die Dehydrogenasen sind vorrangig als Dimer (Quatiär-Struktur) aktiv und beinhalten je Unter-Einheit (Tertiär-Struktur) jeweils zwei Zink-Ionen. Ein Zink-Ion ist direkt am aktiven Zentrum des Enzyms beteiligt. Fehlt dieses Ion, dann kann das Enzym seine Funktion nicht erfüllen.

Die ADH1 ist auch bei anderen Vergiftungen beteiligt. Sie wandelt z.B. Methanol in das besonders giftige Methanal (Formaldehyd) um. Dabei hat das Enzym auch noch eine höhere Vorliebe (Affinität) für das kleinere Methanol. In der Medizin behandelt man eine Methanol-Vergiftung mit einer dosierten Gabe von Ethanol, damit am Enzym immer eine Konkurrenz zum Methanol vorhanden ist (kompetitive Hemmung des Enzyms).

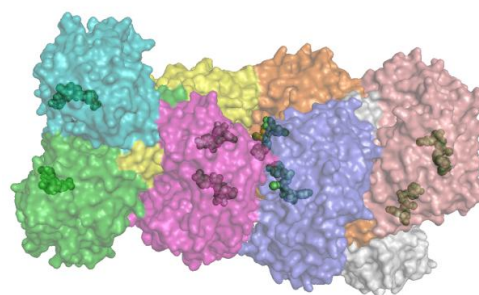


Alkoholdehydrogenase als Dimer oder Tetramer  
Q: www.rcsb.org



Acetaldehyddehydrogenase (Aldehyddehydrogenase, ALDH2)

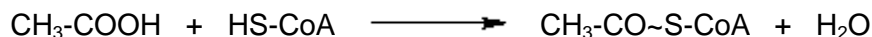
Im asiatischen Raum besitzen sehr viele Menschen ein abgewandeltes Gen für die Acetaldehyddehydrogenase. Durch lediglich eine veränderte Aminosäure (Glutaminsäure gegen Lysin) entsteht eine Enzym-Mutation, die zum Einen langsamer arbeitet und zum Anderen selbst auch noch leichter abgebaut wird. Dadurch kommt es leicht zu einem Aldehyd-Stau und das Gift kann seine Wirkung länger entfalten.



Oktamer der Acetaldehyddehydrogenase  
Q: de.wikipedia.org (Ayacop)

---

Im nächsten Schritt wird die Essigsäure unter ATP-Verbrauch mit Co-Enzym A zu aktivierter Essigsäure (Acetyl-Coenzym A, AcCoA) umgewandelt. Dieses kann dann in den Citrat-Cyclus (Zitronensäure-Zyklus) eingeschleust werden und dort zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden. Dabei wird sehr viel Energie in Form von ATP (exakt: GTP) und NADH<sub>2</sub><sup>+</sup> und FADH<sub>2</sub> frei. Letztere werden dann in der sogenannten Atmungskette in Zell-nutzbare Energie – das ATP – umgesetzt.



Aus physiologischer Sicht steckt recht viel Energie im Alkohol, was z.T. auch seinen wärmenden Effekt erklärt. Längerfristig ist der Effekt aber durch die Blut-Gefäße erweiternde Wirkung überlagert. Dadurch wird mehr Blut in die Haut transportiert und wertvolle Körper-Wärme an die kühle Umgebung abgegeben.

Besonders gefährlich ist Ethanol durch seine Wirkung auf das Lust- und Befriedigungs-Zentrum in unserem Gehirn. Es kommt zu Veränderungen in den Stoffwechsel-Vorgängen. Der Stoffwechsel wird auf den Abbau von Ethanol ausgerichtet. Als kleines Molekül wird Ethanol sehr schnell resorbiert.

Beim langfristigen (erhöhten) Genuß von Alkohol kommt es zu einer Desensibilisierung des Organismus. Es müssen immer größere Mengen aufgenommen werden, um einen vergleichbaren Effekt zu erreichen. Insgesamt ergibt sich ein großes Suchtpotential für Ethanol. Im Lebensmittelbereich ist Ethanol ein beliebter Nahrungsbestandteil. Durch seine Lösungseigenschaften ist er ein idealer Geschmacksträger. Dazu kommen mazerierende Effekte beim Einwirken auf Obst und Fleisch.

Bei anderen Lebensmitteln bzw. in der Produktion werden auch die desinfizierenden und konservierenden Eigenschaften ausgenutzt.

Alkohol findet man selbst in unscheinbaren und als Baby-freundlich eingestuftem Nahrungsmitteln. So enthalten reife Bananen bis zu 1 % Ethanol. Ob Baby's deshalb so gerne Bananen essen? Aber auch in Brot, Kuchen, Sauerkraut, Riegeln und vielen Säften findet man bis zu 0,5 % Ethanol.

Man sollte aber auch nicht den Alkohol prinzipiell verdammen. Er gehört genauso zu vielen Lebensmitteln, wie andere aromatische oder färbende Stoffe, die häufig ebenfalls giftig sind. Es macht einfach die Menge. Viele (giftige) Stoffe sind nur in minimalen Mengen enthalten und haben nur sehr geringe Wirkungen. Auf sie alle zu verzichten würde unser Essen und Leben sehr trist machen. Die zumeist sehr geringen Nebenwirkungen (ev. leichte Vergiftungs-Erscheinungen) kann man i.A. in Kauf nehmen. Nur spezielle veranlagte oder kranke Personen müssen u.U. eine große Obhut walten lassen.

$$c[\text{Alk}, \text{‰}] = \frac{m[\text{Alk}, \text{g}]}{m[\text{Person}, \text{kg}] \cdot 70}$$



---

**Aufgaben:**

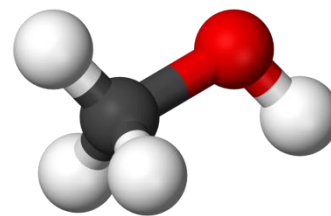
- 1.
2. *Wie sehen eigentlich (biologische,) zelluläre Bedingungen für chemische Reaktionen so aus (durchschnittlich)?*
3. *Erläutern Sie, warum für einen funktionierenden Alkohol-Abbau auch eine gute Mineralstoff-Versorgung notwendig ist!*
4. *Berechnen Sie, welche Blut-Alkohol-Konzentration in Promille Sie hätten, wenn Sie:*
  - a) *ein kleines Glas Bier von 0,3 l mit ungefähr 14,5 g reinem Alkohol*
  - b) *ein 0,2 l Glas Wein mit 19 reinem Alkohol*
  - c) *ein Glas Korn (0,02 l) mit 7,8 g reinem Alkohol*
  - d) *alle drei Getränke kurz hintereinander getrunken hätten*
5. *Planen Sie ein Projekt zu Alkohol-freien Cocktail's!*
6. *Realisieren Sie das Projekt! Dabei gibt es folgende Aufgaben / Wettbewerbe:*
  - a) *Wer kreiert den leckersten Cocktail?*
  - b) *Welcher Cocktail schmeckt lecker und ist günstig herzustellen?*
  - c) *Welcher Cocktail sieht am besten aus?*
  - d) *Wer erstellt die beste Tabellenkalkulation zum Berechnen der Kosten für einen Cocktail und für die gebrauchten Zutaten-Mengen für eine Cocktail-Party (Mengen je Cocktail)?*
  - e) *Wer gestaltet das ansprechendste Werbe-Plakat für eine Cocktail-Party?*
  - f) *Welche kleinen, gesunden und selbstgemachten Leckereien (z.B. Finger-Food) könnte man zu Cocktail's anbieten?*
  - g) *...? (Welche Challenge Euch sonst noch so einfällt!)*

Blut-Alkohol-Gehalt [ ]		Wirkungen	
0,3		entpannend erhöhtes Selbstbewußtsein erste Geh-Störungen Verringerung des Konzentrations- Vermögen	
0,4			
0,5		eingeschränktes Sichtfeld	
0,6		leichte Sprach-Störungen	
0,7			
0,8		Einschränkung der Fähigkeit zur Benutzung von Kraftfahrzeugen	
0,9			
1,0		mittlerer Rauschzustand	
1,2		vermehrt auftretende Übelkeit	
1,4		Grenze für koordinierte Reaktio- nen	
1,6			
1,8			
2,0 – 3,0		gestörtes Erinnerungs-Vermögen ("Film-Riß")	
3,0 – 4,0			
4,0 – 5,0		tödlich	

Reines Ethanol wird als Brennstoff immer weniger genutzt. Heute verwendet man lieber Brenn-Gel oder Brenn-Paste. Beide Produkte bestehen hauptsächlich aus Ethanol. Dem Ethanol wird Calciumacetat als Gelier-Mittel zugesetzt. Die Paste brennt ruhiger ab. Eine Verpuffung – z.B. nach einem Verschütten oder an offenen Aufbewahrungs-Gefäßen – findet nicht statt. Die Zünd-Temperatur liegt unter der des reinen Ethanols, so dass sich die "Sicherheits-Brennpaste" auch schwierigen Bedingungen anzünden lässt. Ein Docht oder ein Schwamm ist bei der Paste nicht notwendig. Die Zähflüssigkeit des Gel sorgt für die langsame Freigabe von Brenn-Material.

### 3.2.1.4.1.2. Methanol

Ursprünglich wurde der Stoff Holzgeist genannt (Bildung bei der trocknen Destillation von Holz). Der ältere Name Methyalkohol sollte nicht verwendet werden, da er für Unwissende trügerisch ist. Besser und sicherer ist die Verwendung des Namens Methanol. Der Begriff Alkohol sollte nur für den echten Trink-Alkohol (Ethanol) benutzt werden. Wenig verwendlich ist der alte Name Carbinol.



Q: commons.wikimedia.org (Benjah-bmm27)

Methanol ist wasserhell, aromatisch riechend, brennbar und geschmacklich nicht vom Ethanol zu unterscheiden

Er siedet vor Ethanol (64,5 °C; geht also auch bei Destillation mit über). Methanol ist ein sehr giftiger Stoff. Seine Wirkung ist weniger berauschend. Schon geringe Mengen (8 – 10 g) können zu dauernder Blindheit führen. Dazu kommen Gehirn- und diverse Organschäden. 20 ml Methanol sind für einen 75 kg schweren Menschen tödlich (zum Vergleich 60 ml Ethanol würde gerade 1 ‰ Blutalkohol bedeuten → dies ist noch rel. ungefährlich)

eingeatmet führen 10 – 100 g leicht zu Bewusstlosigkeit, auch Resorption über die Haut möglich

technische Herstellung aus Synthese-Gas ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ), Jahres-Produktion über 1.000.000.000 Liter, hauptsächlich für die Herstellung von Methanal (Formaldehyd) und anderer Synthese-Produkte verwendet, aber auch als technisches Lösungsmittel

Methanol entsteht auch bei Gärprozessen z.B. aus den enthaltenen Pektinen. Zur Reinigung werden deshalb die meisten Gärprodukte rektifiziert (destilliert). Zu Anfang und bei Siedetemperaturen unter 78 °C geht vor allem das Methonal ins Destillat über. Diese Vorlage wird dann unbedingt verworfen!

Erste Hilfe / Gegenmittel: Magenspülung mit Natron (Natriumhydrogencarbonat), Gabe von Kohle und Karlsbader Salz (GLAUBER-Salz, Natriumsulfat), Anregungsmittel Kaffee, Wärme und Sauerstoff zur Aktivierung des Stoffwechsels



### 3.2.1.4.1.3. Amylalkohole

verschiedene Pentanole; entstehen bei der alkoholischen Gärung als Nebenprodukte durch Vergärung von Aminosäuren, Peptiden und Eiweißstoffen

auch Fuselöle genannt, vor allem in billigem und selbst gebranntem Alkohol, unangenehmer Geruch, reizen die oberen Verdauungsorgane (Mundhöhle, Rachen), sind giftig, verursachen Kopfschmerzen und Übelkeit → "Fusel"

im Labor bei der Milchfett-Bestimmung verwendet

### 3.2.1.4.1.4. Propan-2-ol (iso-Propanol, 2-Propanol)

Lösungsmittel in der Kosmetik-Industrie

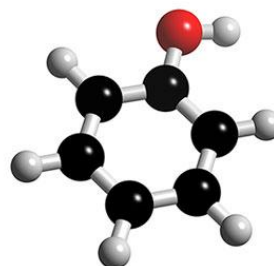
Desinfektionsmittel

Zusatz in Scheiben-Reinigungsmittel und als Frostschutzmittel bzw. Scheiben-Enteiser

Herstellung durch Addition von Wasser an Propen  
Ausgangsstoff für die Produktion von Aceton (→ )

### 3.2.1.4.1.5. Phenol

eigenartig riechend (wie Krankenhaus)  
wenig wasserlöslich, wässrige Lösung schwach sauer →  
Carbolsäure



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Wasserstoff der Hydroxyl-Gruppe leichter abspaltbar als bei Ethanol → einfachere Alkoholat-Bildung z.B. mit Natrium

Salze heißen Phenolate

Wasserstoff-Atome am Phenol lassen sich leichter substituieren als beim Benzen → diverse Derivate (Pentachlorphenol (PCP) → [3.2.7. substituierte Aromaten mit Sauerstoff im Substituenten](#); Pikrinsäure (2,3,6-Trinitrophenol) → )

ebenfalls zwei- und dreiwertige Phenole bekannt, lösen sich gut in Wasser  
Derivate des Phenols finden als Ätzmittel, Pflanzenschutzmittel (Lindan, DNOC, ...), Fungizide (PCB's), Kühlmittel, Hydrauliköle (PBB's) usw. Verwendung; allgemein alle giftig, vielfach auch cancerogen, bei (einfacher) Verbrennung entstehen hochgiftige Dioxine und Furane

farblose Phenol reagiert mit gelben Eisen(III)-Ionen zu einem violetten Eisen(III)-Phenol-Komplex

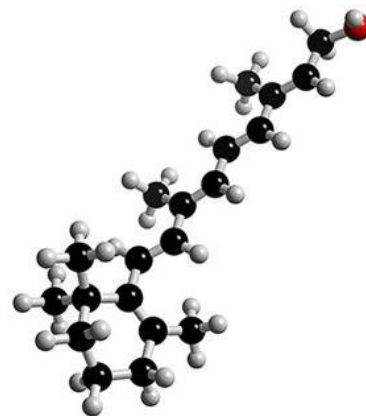
#### Nachweis von Phenol:

	<b>Nachweismittel</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>Beobachtungen</b>	<b>Ergebnis</b>
Probe +	1%ige Eisen(III)-chlorid- Lösung 1 : 1 (gelb)		violett (rot → purpur)	Phenol
			anders	kein Phenol

---

### 3.2.1.4.1.6. Vitamin A

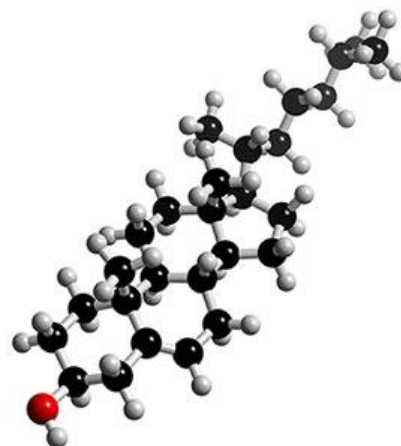
Vitamin A



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

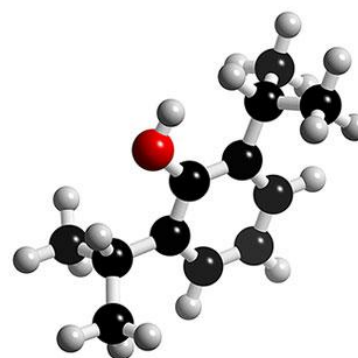
### 3.2.1.4.1.7. Cholesterol (Cholesterin)

Cholesterol



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Propofol



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

---

### 3.2.1.4.1.8. weitere bedeutsame einwertige Alkohole (für die Biologie und Ernährungslehre)



Cerylalkohol und Myricylalkohol

$C_{26}H_{53}OH$  bzw.  $C_{30}H_{61}OH$

im Bienenwachs enthalten, für den angenehmen bzw. typischen Geruch verantwortlich

3-Methylbutanol

bitter, ranzig

2-Methylbutanol

Schweißgeruch, ranzig

2-Methylpropanol

"Fuselgeruch", (aufdringlich, weinartig)

Allylalkohol

Prop-2-en-1-ol (2-Propen-1-ol)

Propinol (Propargylalkohol)

$C_3H_4OH$

$K_p = 114,5\text{ °C}$

$\rho = 0,963\text{ g/cm}^3$

### 3.2.1.4.2. wichtige mehrwertige Alkanole



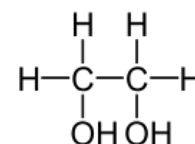
stabiler ist die vicinale Stellung der Hydroxyl-Gruppen (direkt nebeneinander)

theoretisch möglich auch geminale Stellung (zwei Hydroxyl-Gruppen an einem C-Atom) nach ERLÉNMEYER-Regel ist diese Stellung nur selten existenzfähig (reagiert weiter)

Name	Fp [°C]	Kp [°C]	M [g/mol]	Löslichkeit in Wasser	Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	
1,2-Ethandiol (Ethylenglykol, EG, Glycol, Glysanthin)	-12,9	197,3	62,07	unbegrenzt	1,11	
1,2-Propandiol						
1,3-Propandiol	-59	188,2	76,09	unbegrenzt	1,04	
1,4-Butandiol	20	230	90,12	unbegrenzt	1,02	
1,5-Pentandiol	-16	242	104,15		0,99	
1,6-Hexandiol	39 – 42	253 – 260	118,18		1,12	
1,7-Heptandiol	17 – 19	259	132,21		0,95	
1,8-Octandiol	57 – 61	272	146,23			
1,9-Nonandiol	45 – 46	288	160,25		0,92	
1,10-Decandiol	72	297	174,29		0,89	
1,2,3-Propantriol (Glycerol)	18	290	92,09	unbegrenzt	1,26	

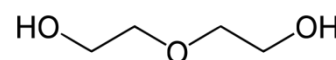
#### 3.2.1.4.2.1. Ethandiol (Glycol) und Diethylenglycol (Diglycol)

einfachster mehrwertiger Alkohol  
 dickflüssig, süßlicher Geschmack, giftig  
 Glycol (Monoglykol, Ethylenglycol, EG, ...); Frostschutzmittel im Kühlwasser  
 Mischung 1 : 1 mit Wasser gefriert erst bei -40 °C



Q: de.wikipedia.org (NEUROtiker)

namentlich bekanntgeworden durch den Glycol-Skandal, gemeint war aber Diglycol (Diethylenglycol, Dihydroxydiethylether, ...) vor allem österreichische Weinbauern (Winzer) haben den Wein bzw. Wein-Konzentrate wegen fehlender Süße mit Diglycol gestreckt, Gemacksverbessernder Effekt (süßlich und auch andere Geschmacksstoffe betonend), keine Beeinflussung der Zuckermessungen, so dass ein ungespritzter Wein (ohne den verbotenen Zuckerzusatz) vorgetäuscht wird  
 eigentlich auch Frostschutzmittel; farblos, geruchlos,



Q: de.wikipedia.org (Yikrazuul)

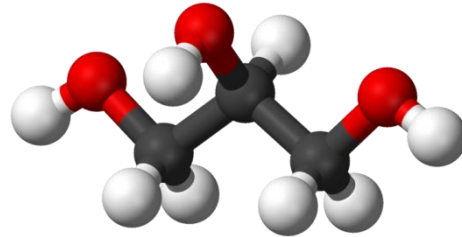
---

Herstellung über die Oxidation von Ethen zu Ethenoxid und dann weiter über eine Addition von Wasser

Verwendung für die Herstellung von PET-Kunststoffen (Polyethylenterephthalat)

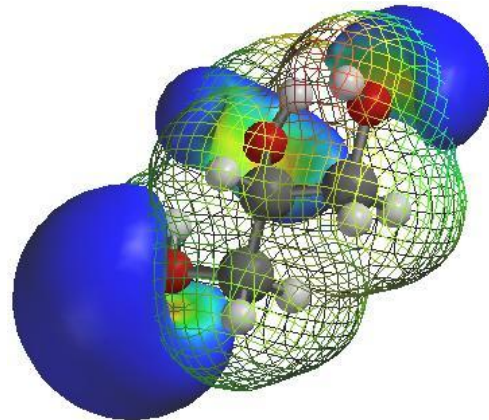
### 3.2.1.4.2.2. 1,2,3-Propantriol (Propan-1,2,3-triol, Glycerol, Glycerin, Glycerin)

früher auch Propit, Ölsüß



Q: commons.wikimedia.org (Benjah-bmm27)

Gewinnung bei der Verseifung von Fetten  
technische Herstellung aus Propen



Q: commons.wikimedia.org (Einrotsch)

Frostschutzmittel (Glysantin (60 %ig wässrige Lösung von Glycerol: Frostschutz bis -40 °C))  
Wärme-Überträger in Bad-Heizkörpern, Sonnen-Kollektoren (Solar-Thermie-Anlagen)  
Verwendung für die Herstellung von Nitroglycerol (Nitroglycerin), einem sehr starken Sprengstoff  
in der Kosmetik-Industrie für die Herstellung von Salben  
hygroskopische Eigenschaften werden bei der Verwendung als Feuchthaltemittel (z.B. für Druckerschwärze, Tabak, Seife, ...)



### 3.2.1.4.2.3. Pentite und Hexite

fünf- bzw. sechswertige Alkohole, Verstufen der Kohlenhydrate (eine Hydroxyl-Gruppe dann oxidiert zu Aldehyd- bzw. Keto-Gruppe)

Sorbit

Zuckerersatzstoff für Diabetiker (Diabetikersüße)



---

Butindiol

Ascorbinsäure  
ist ein Endiol

### Aufgaben:

1.

2.

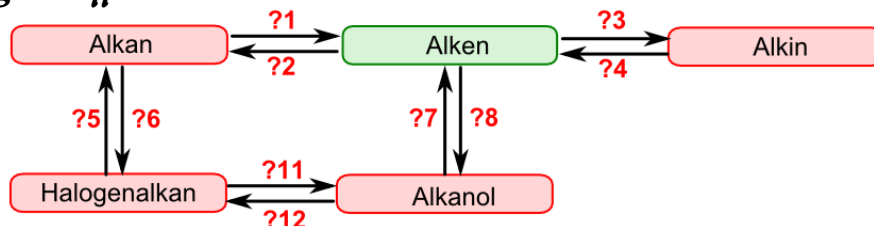
? Übernehmen Sie die nachfolgende Tabelle und ergänzen Sie die fehlenden Sachverhalte

#### Oxidation von Alkoholen

Alkohol	primär	sekundär	teriär
Bsp. C5			2-Methylbutan-2-ol
Struktur-Formel			
Oxidations-Produkt	Alkanal Aldehyd	Keton	
Bsp. C5	Pentan-1-al	Pentan-2-on	
Struktur-Formel			
Oxidations-Produkt	Alkansäure		
Bsp. C5			
Struktur-Formel			

?

? Geben Sie zu den nummerteirten Fragezeichen sowohl den passenden reaktions-Typ als auch eine passende Beispiel-Reaktions-Gleichung an! Als Ausgangs-Stoff wird das Alken But-2-en verwendet!



#### für die gehobene Anspruchsebene:

? Finden Sie zu dem Reaktions-Netz von Alkenen noch weitere Elemente (neue Stoff-Gruppen od. Einzel-Stoffe und / oder Reaktions-Wege)? Geben Sie dazu ebenfalls Reaktions-Typen und eine chemische Reaktions-Gleichung an!

? in der nachfolgenden Tabelle sind verschiedene Stoffe mit ihren Molekulargewichten sowie den Schmelz- und Siedepunkten zusammengestellt. Die Stoffe wurden absichtlich in Gruppen mit relativ ähnlichen Molekulargewichten zusammengefasst.

Wie erklären Sie sich die doch stark abweichenden Schmelz- bzw. Siedetemperaturen in den Molekulargewichts-Gruppen? Stellen Sie eine ausführlich begründete Hypothese auf!

Stoff	Formel / Struktur	Molekulargewicht [g/mol]	Schmelztemperatur [°C]	Siedetemperatur [°C]
Methan	CH <sub>4</sub>	16	-182	-161

Ammoniak	NH <sub>3</sub>	17	-78	-33
Wasser	H <sub>2</sub> O	18	0	100
schweres Wasser	D <sub>2</sub> O	20	3,8	101,4
überschweres Wasser	T <sub>2</sub> O	22	4,5	101,5
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	-183	-89
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32	-98	65
Methanal	HCHO	30	-117	-19
Propan	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	44	-188	-42
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46	-115	78
Dimethylether	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	46	-142	-24
Methansäure	HCOOH	46	8	101

### 3.2.2. Alkanale (Aldehyde)



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Was ist Formalin?

Was haben Brenn-Tabletten mit Aldehyden zu tun?

Welcher Stoff ist eigentlich gefährlicher Ethanol oder Ethanal?

Alkanale bzw. Aldehyde sind Oxidationsprodukte der Alkanole. In der Natur finden wir Alkanale vorrangig als Aroma- und Duftstoffe. Sie kommen dort zwar nur in geringen Mengen vor, sind aber für viele natürliche Aromen charakteristisch. Von der Menge und Wirkung kennen wir das Ethanal (Acetaldehyd) bestimmt am Besten. Es entsteht beim (oxidativen) Abbau von Trink-Alkohol (Ethanol) in unserem Körper. Das Ethanal ist auch der eigentlich gefährliche Stoff mit einer recht starken Gift-Wirkung. Auch die typische Alkohol-Fahne ist vorrangig vom Ethanal geprägt.

Der Name Aldehyd leitet sich von dem lateinischen Ausdruck *alcoholus dehydrogenatus* ab. Dies heißt so viel wie: dehydrierter Alkohol, oder mit anderen Worten, es ist Alkohol, dem Wasserstoff entzogen worden ist. Bei der Beschreibung der Herstellung werden wir sehen, dass sowohl der Ansatz des dehydrierten, wie auch des oxidierten Alkohols seine Berechtigung hat.

### 3.2.2.1. Bau und Struktur der Alkanale



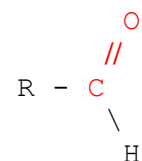
Die charakteristische Baugruppe (funktionelle Gruppe) der Alkanale ist die Carbonyl-Gruppe. Sie besteht aus einem Kohlenstoff-Atom mit einem doppelt gebundenen Sauerstoff-Atom. Im Falle der Alkanale ist die letzte (4.) Bindung mit einem Wasserstoff-Atom belegt (Aldehyd-Gruppe, Formyl-Gruppe). Bei den recht ähnlichen Ketonen ([→ 3.2.5. Ketone](#)) ist an der vierten Bindung ein weiteres C-Atom gebunden. Eine endständige Carbonyl-Gruppe führt also immer zu den Alkanalen.

Diese funktionelle Gruppe kann natürlich – im Falle eines verzweigten Grundkörpers – auch relativ gesehen in der Mitte liegen. Carbonyl-Gruppen im Inneren der Kohlenstoff-Ketten führen immer zur Stoffgruppe der Ketone.

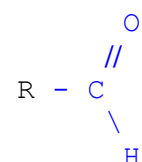
Die Alkanale bilden als Derivate der Alkane eine homologe Reihe. In dieser ist das Methanal mit zwei Wasserstoff-Atomen an der Carbonyl-Gruppe mit einer Sonderstellung versehen.

Das Kohlenstoff-Atom ist in der Carbonyl-Gruppe  $sp^2$ -hybridisiert. Je ein Orbital wird von den drei angebotenen Atomen genutzt ( $\sigma$ -Bindungen). Dadurch ergibt sich eine Ausrichtung der Atome in einer Ebene. Der Bindungswinkel liegt bei  $120^\circ$ . Das nicht hybridisierte p-Orbital bildet mit dem Sauerstoff eine  $\pi$ -Bindung (zweite Bindung der Doppel-Bindung).

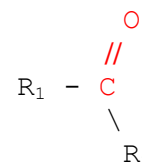
Die Bindungslänge bei einer C-O-Doppelbindung ist mit 122 pm (= 1,22 Å) als bei einer C-C-Doppelbindung (134 pm) und kleiner (119 pm) als die C-O-Einfachbindung mit ihren 141 pm z.B. in Alkanolen.



Carbonyl-Gruppe  
in einem Alkanal



Aldehyd-Gruppe




Carbonyl-Gruppe  
in einem Keton

#### Definition(en): Alkanale (Aldehyde)

Alkanale sind Sauerstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen und (mindestens) eine endständige Carbonyl- bzw. Aldehyd-Gruppe enthalten.

Alkanole sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen, die eine endständige Carbonyl- bzw. Aldehyd-Gruppe als funktionelle Gruppe enthalten.

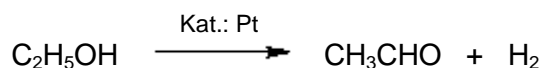
Anzahl C-Atome	Name	Summenformel	Strukturformel	Verwendung
1	Methanal (Formaldehyd)	HCHO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	chemischer Grundstoff (Amino- und Pheno-Plaste); Desinfektions-Mittel
2	Ethanal (Acetaldehyd)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad // \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} \\   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
3	Propanal (Propylaldehyd, Propionaldehyd)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad // \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
4	Butanal (n-Butyraldehyd)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \quad // \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
5	Pentanal (Amylaldehyd, n-Pentaldehyd, n-Valeraldehyd)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \quad   \quad // \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad   \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
6	Hexanal (n-Hexaldehyd, Capronaldehyd)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad // \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
...				

	:C=O	:C-O•
Bindungs-Art	doppelt	einfach
Bindungs-Länge [pm]	122	143
Bindungs-Energie [kJ/mol]	745	358
Polarität		

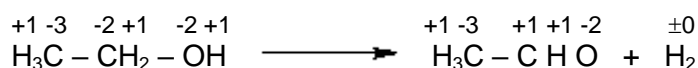
### 3.2.2.2. Herstellung der Alkanale



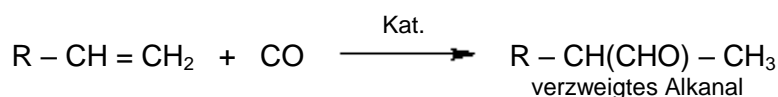
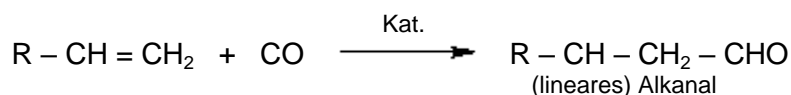
Die Herstellung eines Alkanals kann durch Dehydrierung – also dem Entzug von Wasserstoff – erfolgen.



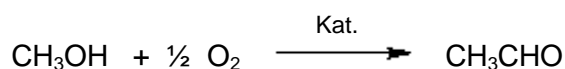
Praktisch ist dies eine Redox-Reaktion. Dies wird auch deutlich, wenn man an den einfachen Struktur-Formeln die Oxidationszahlen notiert.



Langkettige Alkohole werden entweder aus Fetten gewonnen oder durch die Oxosynthese (auch: Hydroformulierung) erzeugt. Bei dieser werden entsprechend große Alkene mit Synthesegas in Anwesenheit von Katalysatoren (Cobalt, Rhodium, ...) zur Reaktion gebracht. In einem ersten Schritt reagieren die Alkene mit Kohlenmonoxid:



Die Herstellung von Methanal erfolgt großtechnisch durch die Oxidation von Methanol an Silber- oder speziellen Metalloxid-Katalysatoren.



Prinzipiell lassen sich natürlich auch alle anderen Alkanale herstellen. Voraussetzung sind natürlich primäre Alkohole als Ausgangsstoffe.

### 3.2.2.3. physikalische und chemische Eigenschaften der Alkanale



Im Vergleich zur C-C-Doppelbindung ist die C-O-Doppelbindung polar. Dies macht auch ihre hohe Reaktivität aus. Die Polarität und die damit verbundenen höheren zwischenmolekularen Kräfte sind die Ursache für höhere Siede-Temperaturen (im Vergleich zu den Alkanen mit vergleichbarer Kettenlänge und Molekül-Oberfläche). Bezüglich ähnlicher Alkanole haben Alkanale aber kleinere Siedepunkte. Dieses liegt an den fehlenden Wasserstoff-Brücken-Bindungen. Alkanale besitzen keine polarisierten Wasserstoff-Atome, die an benachbarte Moleküle aus-

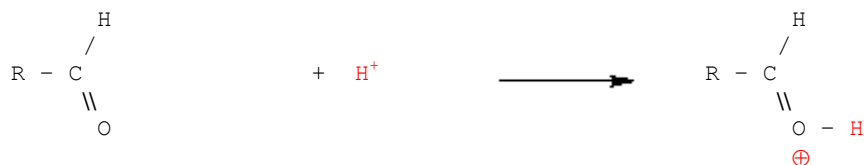
geliehen oder von diesen geliehen werden könnten. Die Schmelz-Temperaturen sind ebenfalls niedriger, als die vergleichbarer Alkanole.

Mit anderen Stoffen, welche polarisierbare Wasserstoff-Atome besitzen, kann die Carbonyl-Gruppe dann aber doch Wasserstoff-Brücken-Bindungen aufbauen. Ein solcher Stoff ist z.B. Wasser. Kurzkettige Alkanale lösen sich deshalb auch besonders gut in Wasser. Je länger die Ketten werden, umso hydrophober wird das Molekül / der Stoff.

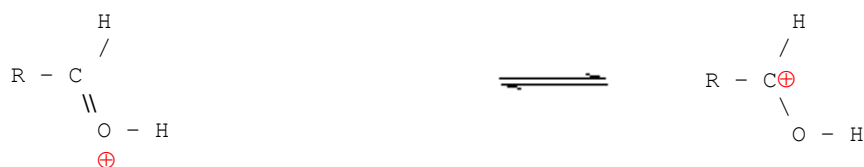
Allgemein werden Alkanale als recht Reaktions-freudig eingestuft. Natürlich nimmt auch hier innerhalb der homologen Reihe die Reaktions-Freudigkeit stark ab.

Eine sehr ausgeprägte Reaktion ist hier – bedingt durch die C-O-Doppelbindung – die Addition. Dabei kommt es zur Auflösung der Doppelbindung am Sauerstoff und Bildung z.B. von Alkoholen od.ä. Verbindungen (z.B. Ether (→ [3.2.4. Ether](#))).

In der Chemie der Nährstoffe finden wir sehr häufig eine spezielle Variante der Addition. Bei den Kohlenhydraten reagieren die Carbonyl-Gruppe inter- oder intra-molekular mit den reichlich vorhandenen Hydroxyl-Gruppen. Das Ganze läuft als nucleophile Addition ab. Mittels zusätzlicher Protonen wird die Reaktion gefördert:



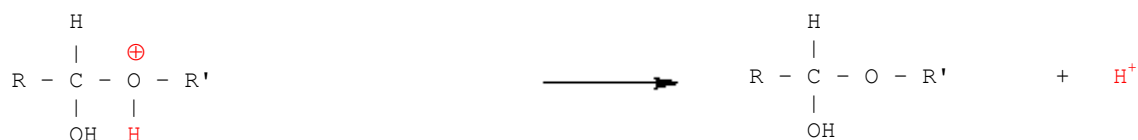
Nach der Protonierung bildet sich eine mesomere Struktur mit einer positiven Ladung entweder am Carbonyl-Sauerstoff oder am Carbonyl-Cohlenstoff.



Die positive Ladung des Carbonyl-Cohlenstoffs ermöglicht nun den nucleophilen Angriff eines Hydroxyl-Sauerstoff-Atoms. Dieses übernimmt die positive Ladung und bildet gleichzeitig eine Sauerstoff-Brücke (Ether-Gruppe) zum Carbonyl-Cohlenstoff.



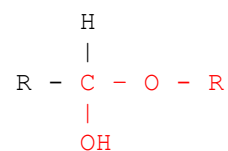
Am Schluß wird das katalytische Proton wieder abgespalten.



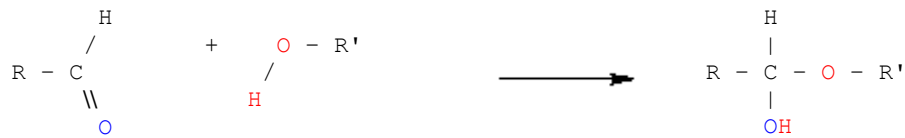
Übrig bleibt eine Struktur aus Ether- und Hydroxyl-Gruppe, die man Halbacetal nennt.

Halbacetale sind weiterhin durch einen angenehmen Geruch und "Geschmack" charakterisiert.

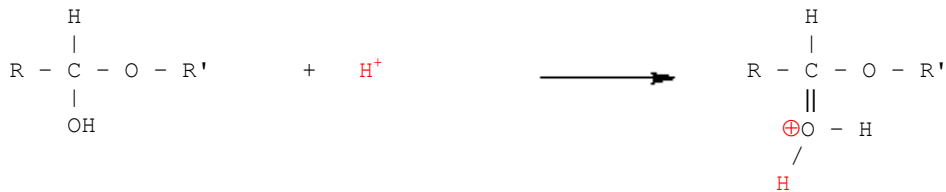
Fasst man die Gleichungen zusammen, dann wird der Reaktionstyp "Addition" auch wirklich deutlich:



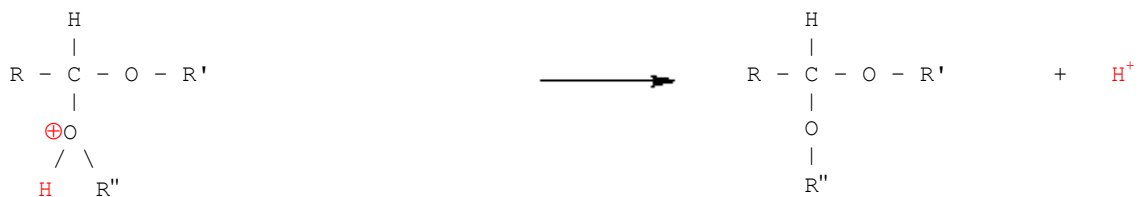
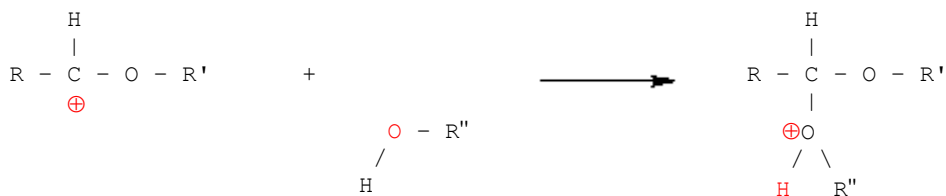




An der Reaktivität hat das Halbacetal wenig gegenüber dem Ausgangs-Alkanal verloren. So kann es mit einer weiteren Hydroxyl-Gruppe zu einem Acetal (Vollacetal) reagieren:

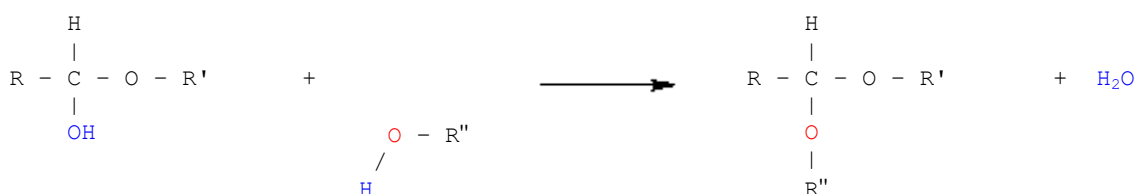
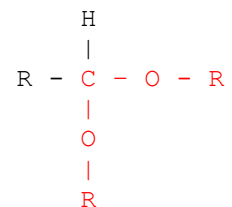


Unter Abspaltung von Wasser bildet sich ein Carbenium-Ion, welches dann wieder von einem Hydroxyl-Sauerstoff-Atom (nucleophil) angegriffen werden kann.



Das (Voll-)Acetal ist nun durch zwei Ether-Strukturen (zwei Sauerstoff-Brücken) gekennzeichnet.

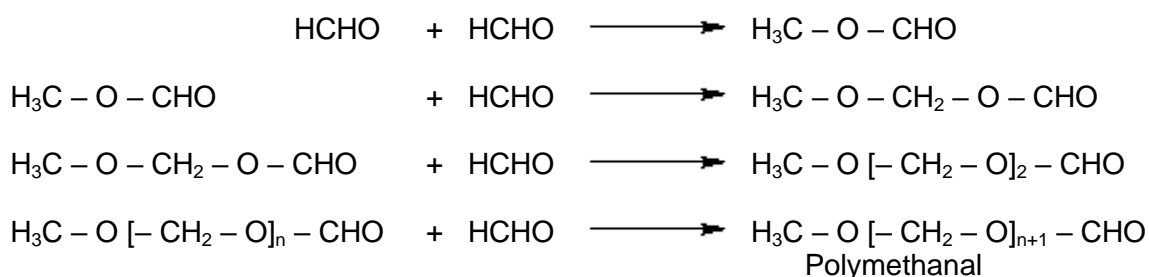
Auch in diesem Fall können wir über die zusammengefasste chemische Gleichung den Reaktionstyp gut erkennen. Es handelt sich um eine typische Substitution. Es werden Atome bzw. Atom-Gruppen ausgetauscht. je nach Sichtweise ist es z.B. die OH-Gruppe des Halbacetals, die gegen den O-R-Rest eines Alkohols getauscht wurde.



Acetale sind ebenfalls vielfach sehr charakteristisch und angenehm riechende Stoffe. Sie bestimmen häufig die Basisnote von Frucht-Aromen.

Acetal- und Halbacetal-Bildungen finden wir später bei den Reaktionen der Monosaccharide (Einfachzucker) bei deren Ringbildung. Hier findet die Halbacetal-Bildung intramolekular statt. Reagieren mehrere Monosaccharide untereinander, dann entstehen Vollacetale, die wir noch als Oligo- und Poly-Saccharide kennenlernen werden.

Kurzkettige Alkanale neigen zur Autoaddition. Beim Formaldehyd (Methanal) führt dies zu Polymeren mit bis zu 100 addierten Bausteinen (Monomeren). Das Produkt wird als Paraformaldehyd (Paraform, p-Formaldehyd, Polyformaldehyd) bezeichnet. Der Polymerisationsgrad liegt zwischen 8 und 100.



Das Paraformaldehyd setzt sich z.B. in Formaldehyd-Lösungen ab, wenn diese lange Zeit stehen gelassen werden. Praktisch handelt es sich um einen Poly-Ether.

Paraformaldehyd kann unter Zusatz von Methanol stabilisiert werden und findet in der präparativen Cytologie Anwendung. Setzt man dagegen Wasser zu und erhitzt das Ganze, dann wird das Paraformaldehyd wieder stufenweise (vom Ende her) abgebaut. Der Abbau lässt sich chemisch durch eine Veresterung oder Veretherung verhindern. Dabei wird die andständige Aldehyd-Gruppe blockiert bzw. chemisch gewandelt, so dass die "normale" endständige Eliminierung eines Formaldehyd-Monomeres nicht mehr möglich ist. Das stabilisierte Paraformaldehyd wird dann als Polyoxymethylen – einem Kunststoff – gehandelt.

Acetaldehyd (Ethanal) reagiert in Anwesenheit von Schwefelsäure zur cyclischen Ethern. Je nach den Temperatur-Bedingungen bilden sich mehr Di-, Tri- oder Tetramere. Das tetramere Acetaldehyd wird als Trockenbrennstoff (Trockenspiritus) und wegen seiner Giftigkeit auch als Schnecken-Korn eingesetzt.

Trockenbrennstoffe auf Acetaldehyd-Basis enthalten meist auch noch höhere Oligomere – allesamt cyclische Ether.

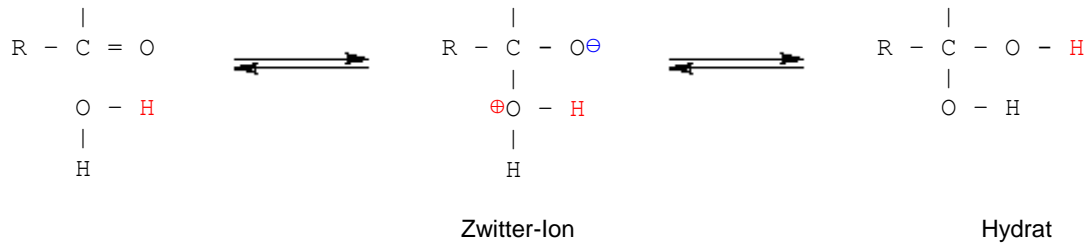
Kondensationsreaktion von Aldehyd mit Alkohol; führt zu Kunststoffe und Kunstharzen (Aldehyd mit Phenol(en))

Polykondensation



### nucleophile Addition

von Wasser, Hydrat-Bildung, technologisch von geringer Bedeutung

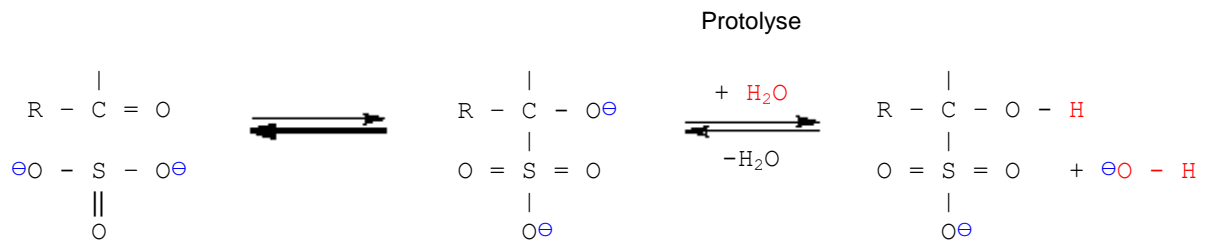


instabiler Zustand mit zwei Hydroxyl-Gruppen an einem C-Atom (nach ERLLENMEYER-Regel selten bis unmöglich)

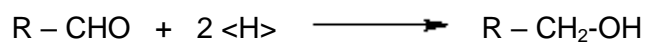


### A<sub>N</sub> von Hydrogensulfit bzw. Sulfit (Sulfonierung)

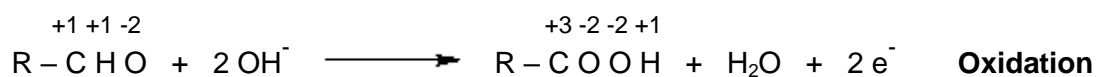
Schwefel-Atom greift mit seinem freien Elektronen-Paar das positiv polarisierte C-Atom der Aldehyd-Gruppe an



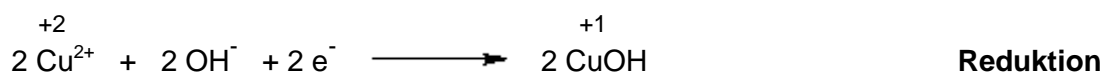
Möglich sind bei Alkanalen auch Reduktionen (Redoxreaktionen). Dabei werden – zumindestens in der ersten Stufe – Alkohole gebildet:



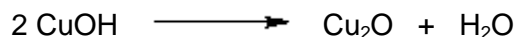
### teilweise Oxidation zur Säure



Als Reduktions-Mittel nimmt z.B. ein Cupfer-II-Ion die zwei Elektronen auf und wird zuerst einmal zum gelben Cupferhydroxid oxidiert:



Aus Cupfer-II-Ionen werden somit Cupfer-I-Ionen. Danach folgt eine Abspaltung von Wasser, so dass rotes Cupfer-I-oxid entsteht.



Fasst man nun Oxidation und Reduktion zu einer gemeinsamen Gleichung zusammen, dann erhält man:



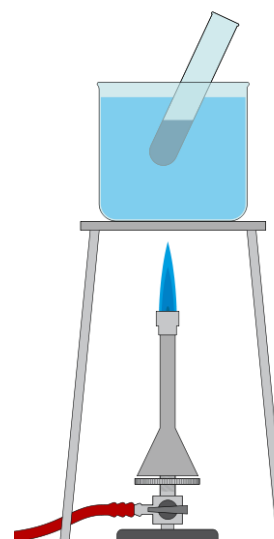
Zur Beschleunigung der Reaktion wird bis zum Sieden erhitzt.

In der Praxis reicht es Erfahrungs-gemäß aus, die Probe im Wasserbad auf knapp unter 100 °C zu erwärmen. Dabei verhindert man, dass es im Reagenzglas zu einem Siede-Verzug kommt und u.U. Proben-Lösung aus dem Probengefäß herausspritzt.

Die gerade besprochene Redox-Reaktion lässt sich sehr gut als Nachweis-Reaktion benutzen. Unter dem Namen FEHLINGSche Probe wird sie praktisch sehr häufig eingesetzt.

Bei der FEHLINGSchen Probe wird mit zwei Reagenzen gearbeitet, die kurz vor der Verwendung im Verhältnis 1 : 1 gemischt werden. Dabei wird aus der hellblauen FEHLINGSchen Lösung I (FEHLING I) und der farblosen FEHLINGSchen Lösung II (FEHLING II) eine tiefblaue Test-Reagenz. Chemisch gesehen ist FEHLING I eine Cupfersulfat-Lösung, die hydratisierte – hellblaue – Cupfer-II-Ionen enthält. In der FEHLINGSchen Lösung II ist neben einer Base (Natriumhydroxid) noch Kalium-Natriumtartrat enthalten. Kalium-Natriumtartrat ist ein Mischsalz der Weinsäure, die positive Kalium- und Natrium-Ionen enthält. Beide Lösungen sind sehr stabil und gut haltbar.

Mischt man sie, dann bilden die hydratisierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen und die Tartrat-Ionen (Säure-Rest der Weinsäure) einen Komplex:

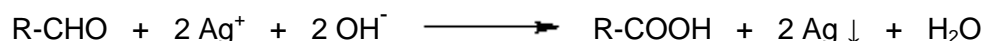


Versuchsaufbau für die FEHLINGSche und die TOLLENSsche Probe  
Q: de.wikibooks.org (Benedikt.Seidl)

Zwei Tartrat-Ionen gruppieren sich dabei um das Cupfer-II-Ion herum und halten das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion gewissermaßen in der Zange. In dieser speziellen Bindung (Komplex-Bindung) hat das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion eine tiefblaue Farbe.

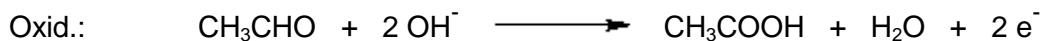
ein weiterer Nachweise für Alkane ist die Silberspiegel-Probe (Reaktion mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung) oder auch TOLLENSsche Probe genannt

Silberspiegel-Probe / TOLLENSsche Probe:

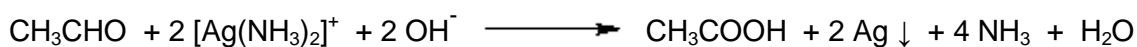


farblos

silber, schwarz



Nachweis der Carbonyl-Gruppe am Acetaldehyd (Ethanal) mittels frisch angerichteter ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung (mit Silberdiamin-Komplex-Ion)

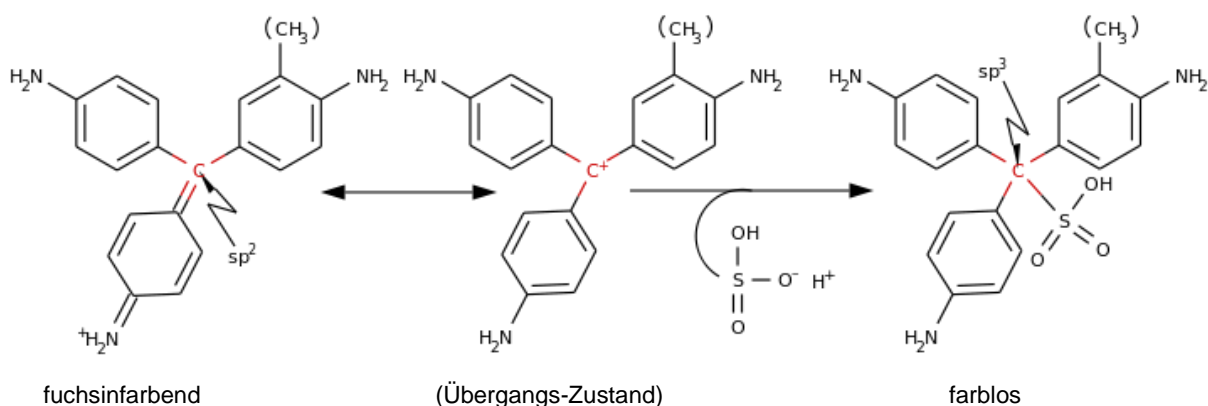


Test basiert ebenfalls auf Redoxreaktion



Die Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure (SCHIFFSche Probe) funktioniert bei Alkanalen ebenfalls als Nachweis

vor dem Test muss eine Fuchsin-Lösung schwefelsauer gemacht werden, dabei verschwindet die Fuchsin-Farbe



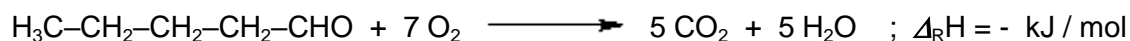
durch die Anwesenheit von Alkanalen kommt es zur Reaktion der "blockierenden" Sulfon-Gruppe eben mit der Aldehyd-Gruppe und der Rückbildung des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten ("farbigen") zentralen C-Atoms

schweflige Säure wird an der Amino-Gruppe gegen ein Wasserstoff substituiert durch Aldehyd wird das zentral angelagerte Hydrogensulfit abgespalten und es bildet sich die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung an diesem C-Atom zurück, was eben wieder die Fuchsin-Farbe ergibt

hierbei handelt es nicht um eine Redox-Reaktion, es wird der Hybridisierungs-Zustand des zentralen C-Atoms geändert, was zu einer Veränderung der Farb-Absorption führt (es treten nun die für Chromatophore typischen mesomeren Zustände auf)

Bei Kohlenhydraten mit Aldehyd-Gruppe (reduzierende Zucker; Aldosen) sind wegen der Ring-Bildung (intra-molekulare Halbacetal-Bildung) nicht genug freie Aldehyd-Gruppen vorhanden, um die Sulfonierung des zentralen C-Atom so rückgängig zu machen, dass die Färbung eintritt.

Alle Alkanale sind auch vollständig oxidierbar, d.h. brennbar. Besonders gut gelingt die Verbrennung bei festen Alkanalen.



???

Einige kurzkettige Alkanale führen untereinander – wie wir schon gesehen haben – Mehrfachadditionen durch, so dass größere Moleküle entstehen. Diese sind dann fest. Ein gutes Beispiel aus der Praxis ist das Acetaldehyd, welches als Fest-Brennstoff z.B. bei Warmhalteplatten oder einem Fondue genutzt wird.

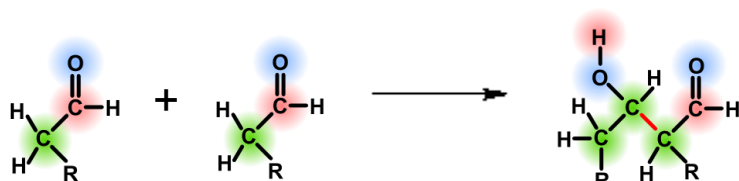
Heute vielfach durch Brenn-Paste bzw. Brenn-Gel auf der Basis von Ethanol abgelöst.



Aldol-Addition

nucleophile Addition

z.B. Base-katalysiert möglich:



Mechanismus läuft über die Bildung eines Carb-Anion in der  $\alpha$ -Position (2-Position) des ersten Aldehyd-Moleküls. Dieses gebildete Carb-Anion ist Mesomerie-stabilisiert mit einer Struktur, die anionischen Sauerstoff und eine Doppelbindung am C1 enthält.

Der partiell geladene Sauerstoff (Nucleophil) des zweiten Aldehyd-Moleküls greift die Doppel-Bindung an. Es kommt zur Auflösung der Doppel-Bindung und der Ausbildung einer neuen Bindung (in Abb. rot) zwischen beiden Molekülen.

Die Reaktion gibt es auch Säure-katalysiert.

### Aufgabe:

1. Erstellen Sie aus den Textangaben den Reaktions-Mechanismus für die Base-katalysierte Aldol-Addition an!
2. Zeigen Sie anhand der vollständigen Strukturformeln von Methanal, Ethanal und Propanal, dass es sich hier um einen Teil der homologen Reihe einer Stoffgruppe handelt!

### Aufgabe für die gehobene Anspruchsebene:

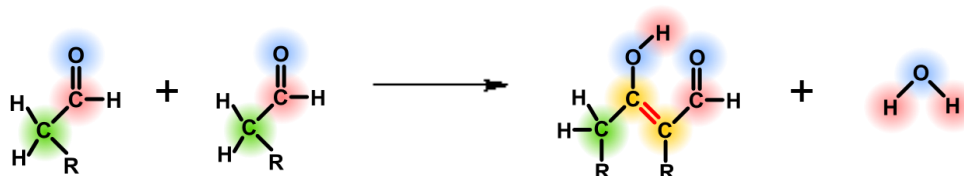
3. Stellen Sie den Mechanismus für die Säure-katalysierte Aldol-Addition auf!



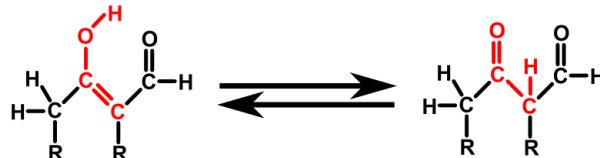
## Aldol-Kondensation

nucleophile Substitution

ebenfalls Säure- oder Base-katalysiert möglich, Abspaltung von Wasser



Das Produkt – ein Alkenolal – enthält Doppel-Bindung und eine direkt benachbarte Hydroxyl-Gruppe. In dieser Konstellation kann es zur sogenannten Keto-Enol-Umlagerung (Keto-Enol-Tautomerie) kommen. Dabei wird das teilweise polarisierte Wasserstoff-Atom vom Elektronen-Reichtum der Doppel-Bindung angezogen.



Keto-Enol-Umlagerung

Der Sauerstoff übernimmt die Bindungs-Elektronen zum Wasserstoff und bildet damit eine Doppel-Bindung zum Kohlenstoff. Dieses drückt die p-Elektronen zum zweiten C-Atom der Doppel-Bindung, so sich der Wasserstoff nun anbinden kann.

Man spricht bei der Keto-Enol-Tautomerie auch von einer Protonen-Isomerie. Der Begriff Tautomerie beschreibt die schnelle Möglichkeit der Übergänge zwischen den verschiedenen Isomeren (hier Enol oder Keton). Dies bewirkt, dass beide Formen praktisch zu gleichen (griech.: tauto) Anteilen (griech. meros) vorliegen und sie meist nicht so einfach voneinander zu isolieren sind.

Der Effekt wurde zuerst 1876 von BUTLEROW (1828 – 1886) entdeckt und von LAAR 1885 begrifflich geprägt.

### Aufgaben:

1. *Warum wurde eigentlich kein Mesomerie-Pfeil für die Keto-Enol-Umlagerung verwendet? Begründen Sie Ihre Meinung! Berichtigen Sie die Darstellung u.U.!*
2. *Sind noch weitere Molekül-internen Umlagerungen möglich? Notieren Sie die Vorgänge mit den richtigen "Chemie"-Pfeilen!*

### Definition(en): Protonen-Isomerie

Von Protonen-Isomerie spricht man, wenn ein Proton innerhalb eines Moleküls unterschiedliche Positionen einnehmen kann (Prototropie).

Die Protonen-Isomerie ist eine spezielle Form der Stellungs-Isomerie.

### 3.2.2.4. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkanale



#### Formaldehyd

einfachste organische Verbindung mit doppelt gebundenem Sauerstoff.

$K_p = -19\text{ °C}$

rein also Gas

gut Wasser-löslich

wässrige Lösung heißt Formalin; wird als Desinfektions- und Konservierungsmittel (für Präparate) verwendet; lässt Eiweiße gerinnen → stark giftig und gilt als Krebs-erregend (cancerogen),

bei Ratten führten  $25\text{ mg/m}^3$  in der Atemluft zum frühzeitigen Tod, noch runter bis  $7\text{ mg/m}^3$  lassen sich Schädigungen feststellen

Konzentrationen darunter werden von den Ratten schadlos ertragen, hier sind es die körpereigenen Schleim-Proteine, die eine Bindung des Formaldehyd ermöglichen

für den Menschen sind die zulässigen Höchstwerte bei  $0,6\text{ mg/m}^3$  (MAK-Wert) festgelegt worden

oft in qualitativ minderwertigen Möbeln, Textilien und Auslegware verwendet oder enthalten, am Ende der Produktion zu wenig gereinigt oder aus minderwertigen (verunreinigten) Rohmaterialien hergestellt

in Textilien und ähnlichen Produkten aus Fernost, die ev. auf dem langen Schiffs-Transport von Schad-Organismen (Nager, Insekten, Pilze, ...) geschützt werden sollen

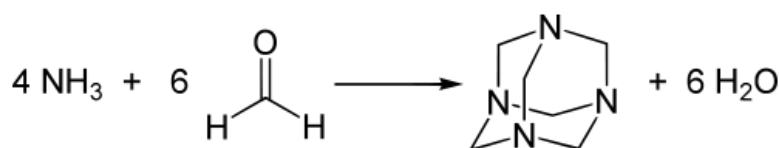
#### Ethanal

als Kondensations-Produkt Metaldehyd (praktisch ein zyklischer Mehrfach-Ether →  $(\text{CH}_3\text{-CHO})_4$ ) bekannt. Trockenspirit (!!! kein Ethanol); strukturell Tetramer (Esbit) neben der Verwendung als Trockenbrennstoff auch im Schneckenkorn enthalten

Paraldehyd ist Trimer

zur Herstellung wird bei niedrigen Temperaturen mittels konzentrierter Schwefelsäure Wasser entzogen

anderes Verfahren zur Herstellung von Trockenspirit (hier Urotropin (Hexamin)) durch Einleiten von Ammoniak in Formalin



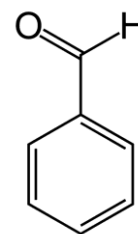
Q: de.wikipedia.org (Yikrazuul)



---

**Benzaldehyd** (Benzencarbaldehyd,  
Benzolcarbaldehyd, Phenylmethanal)

in Pfirsich- Mandel-, Kirsch-Kernen  
als synthetisches Bittermandel-Aroma ver-  
wendet



Q: de.wikipedia.org (Benjah-bmm27)

**Tetradecanal** (C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>CHO) ist an der Er-  
zeugung von Licht bei den Leuchtbakterien  
(a ) *Achromobacter fischeri* beteiligt.

### 3.2.2.5. Derivate der Alkanale



#### **Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen**

Gibt es wirklich Derivate von Derivaten? Macht das Sinn?

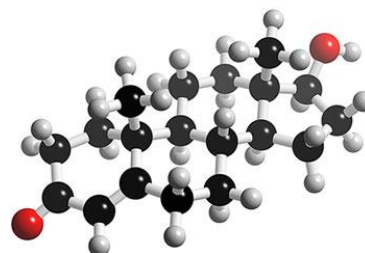
?

Aldole als Hydroxy-Derivate der Aldehyde  
mind. eine Hydroxyl-Gruppe neben einer Carbonyl-Gruppe  
Bildung durch Aldol-Reaktion  
zwei Formen Aldol-Kondensation und Aldol-Addition

große biochemische Bedeutung

#### 3.2.2.5.1. spezielle Alkanal-Derivate

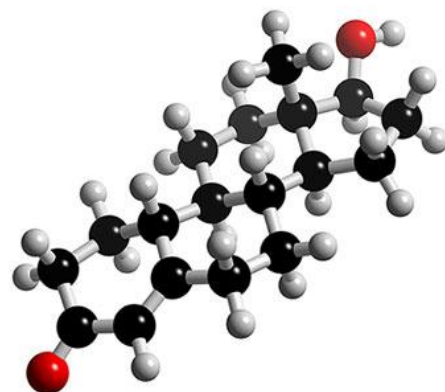
Testosteron



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

---

Nondralon

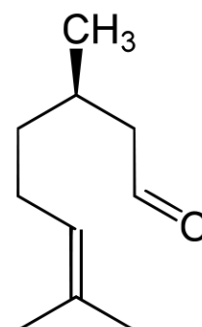


Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

? Citral

Citronellal (3,7-Dimethyl-6-octen-1-al, Rhodonal) ist ein Monoterpen-Aldehyd. Es gehört zu den Stoffen, die Pflanzen besonders intensiv unter sehr guten Wachstumsbedingungen bilden (im sogenannten Tertiärstoffwechsel (Luxusstoffwechsel)). Es ist der Hauptbestandteil des Citronell(a)-Öls, das aus den Blättern verschiedener Citrus-Pflanzen gewonnen wird. Aber auch in den Früchten des (A) Gemeine Wacholder und der Limette findet man sehr viel Citronellal.

Viele Ameisen verwenden es als Alarmstoff. Es verscheucht viele Insekten (z.B. Mücken → Duftkerzen mit Citronella).



Q: [de.wikipedia.org](http://de.wikipedia.org)  
(Yikrazuuk)

Vanillin

Zimtaldehyd

### Aufgaben:

1.

### 3.2.3. Alkansäuren (Carbonsäuren)



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Was macht den Kontakt mit Ameisen und Brennnesseln so unangenehm?  
Kann man das etwas Chemisches dagegen tun?

Was haben Fette mit Alkansäuren zu tun?  
Was sind Ester?

Was ist der Unterschied zwischen Acetat und Essigsäure? Gibt es Gemeinsamkeiten?

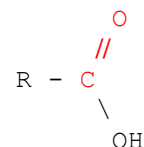
Die Alkansäuren gehören neben den Nährstoffen (Kohlenhydrate, Fette, Eiweiße) zu den organischen Stoffen, die am bekanntesten sind. Schon als Kinder hatten wir mit den Alkansäuren viele unangenehme Kontakte, die zumeist sehr prägend sind. Denken wir nur an den ersten Kontakt mit Ameisen oder Brennnesseln. Die Ameisensäure an bzw. in unserer Haut sorgten für intensive Gefühle. Aber auch der starke Geruch und der saure Geschmack von Essigsäure bleibt einem ewig in Erinnerung.

Überhaupt sind die vielen Säuren in unseren Lebensmitteln zumeist Alkansäuren bzw. deren Derivate (Milchsäure, Citronensäure, Apfelsäure, Fette, ). In den Zellen spielen Fettsäuren als Bausteine für Fette und Phospholipide (→ Zellmembran) eine herausragende Bedeutung.

### 3.2.3.1. Bau und Struktur der Alkansäuren



typisch am  $-\text{COOH}$  zu erkennen  
beschreibt auch die funktionelle Gruppe – die Carbonsäure-Gruppe. Wobei unter Chemikern einfach nur von der Säure- od.  $\text{COOH}$ -Gruppe gesprochen wird.

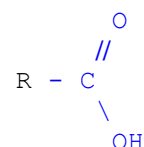


Carbonyl-Gruppe  
in einer Alkansäure

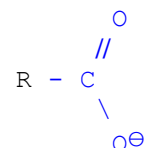
Mehrwertige Carbonsäure enthalten mehr als eine Säure-Gruppe.

Monocarbonsäuren enthalten eine Carbonsäure-Gruppe  
Sind zwei Säure-Gruppen in einem Molekül verbaut, dann spricht man von Dicarbonsäuren usw. usf.

Aus dem Rhabarber, Klee, Sauerampfer und den Sternfrüchten kennen wir die Oxalsäure (früher auch: Kleesäure). Sie ist eine Dicarbonsäure.

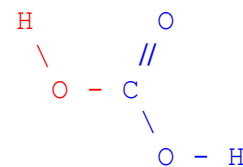


Carboxyl-Gruppe  
(Carbon-)Säure-Gruppe



Carboxylat-Gruppe

Nun könnte man ja auch eine Hydroxyl-Gruppe als Rest anbinden. Dann enthält man die Kohlensäure. Diese ist aber keine Carbonsäure. Zum Einen kann der Rest keine beliebige Gruppe sein, sondern es sind nur Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate zugelassen. Zum anderen wurde die Kohlensäure aus dem Reich der organischen Stoffe ausgeschlossen. Sie und ihre Salze – die Carbonate – gehören per Definition zu den anorganischen Stoffen und können deshalb nicht bei den organischen Carbonsäuren eingeordnet werden.



Kohlensäure

#### Definition(en): Alkansäuren (Carbonsäuren)

Carbonsäuren / Alkansäuren sind Sauerstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen und (mindestens) eine Carboxyl- bzw.  $\text{COOH}$ - bzw. (organische) Säure-Gruppe enthalten.

Alkanole sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen, die eine Carboxyl- bzw.  $\text{COOH}$ - bzw. (organische) Säure-Gruppe als funktionelle Gruppe enthalten.

Anz. C-A.	Name	Summenformel	Strukturformel	Verwendung
1	Methansäure (Ameisensäure)	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HCOOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	
2	Ethansäure (Essigsäure)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad // \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} \\   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	
3	Propansäure (Propionsäure)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad // \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	
4	Butansäure (Buttersäure)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \quad // \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	
5	Pentansäure (Valeriansäure)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \quad   \quad // \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad   \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	
6	Hexansäure ( )	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad // \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	
...				

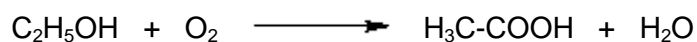
### 3.2.3.2. Herstellung der Alkansäuren



aus natürlichen Fetten durch Verseifung (Reaktion mit Kalium- od. Natriumhydroxid) Spaltung der Fette in Glycerol und jeweils drei Fettsäuren

#### Spezialfall Essigsäure

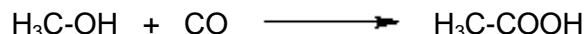
Ethansäure lässt sich biotechnisch aus Ethanol bzw. Kohlenhydrat-reichen Rostoffen und Abfällen gewinnen. Essigsäure-Bakterien setzen Ethanol zu Ethansäure um. Dazu wird Sauerstoff benötigt. Die damit durchgeführte Oxidation liefert ausreichend Energie für die Aufrechterhaltung der Lebensprozesse.



Unter sehr Natur-nahen (biogenen) Produktions-Bedingungen wird eine alkoholische Roh-Lösung über einen lockeren Haufen (in einer Holzsäule) von Sägespänen getropft. An der Oberfläche der Späne leben die Essigsäure-Bakterien, die nun Essigsäure produzieren. Das Produktionsgerät nennt man deshalb auch einen Oberflächen-Fermenter. Die durchgelaufene Lösung, die noch immer Ethanol enthält, wird nun noch mehrfach über die Späne geleitet.

Wenn dann aller Alkohol verbraucht ist und die Essigsäure-Konzentration ungefähr , dann kann das Produkt nach einer einfachen Reinigung abgefüllt werden.

Technische Essigsäure wird heute durch katalytische Addition von Kohlenmonoxid an Methanol hergestellt (Monsanto-Verfahren):

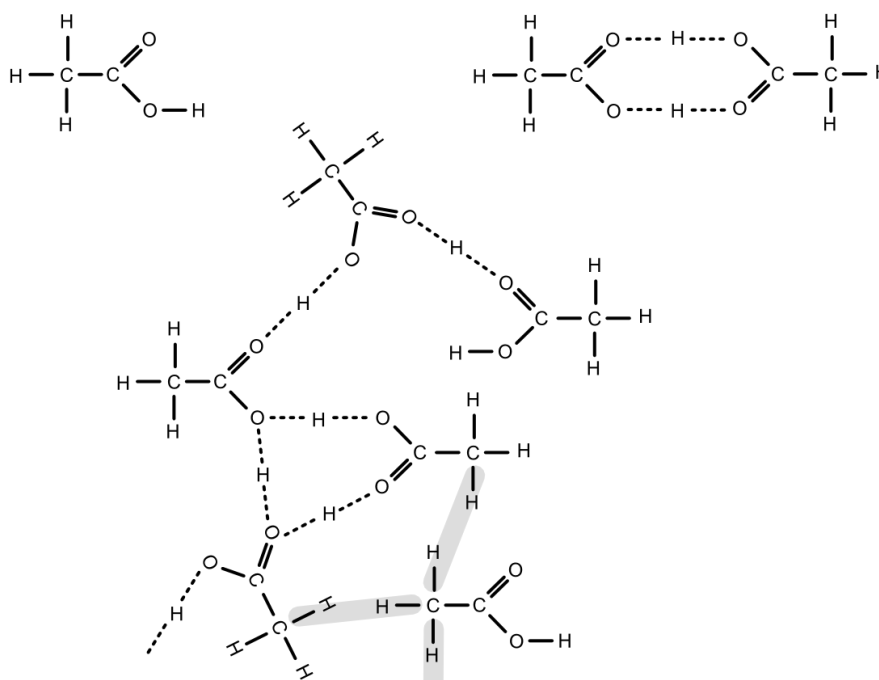


### 3.2.3.3. *physikalische und chemische Eigenschaften der Alkansäuren*



intermolekulare Wasserstoff-Brücken, besonders zwischen jeweils zwei Moleküle sehr stabil entgegengesetzte Lage genau passend → energetisch sehr stabiler Zustand ansonsten linear bzw. netzartig mehrere Moleküle miteinander über H-Brücken verbunden

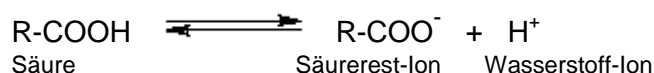
Dimer-Bildung bewirkt stärkere Zwischenmolekulare Anziehungskräfte. Dadurch werden höhere Siede-Temperaturen (als bei vergleichbaren Alkoholen oder Alkanen) beobachtet. Im Vergleich zu den Alkanen mit entsprechenden Molekül-Masse misst man rund doppelt so große Siede-Temperaturen.



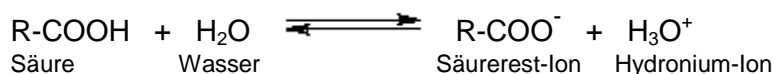
links oben: einzelnes Ethansäure-Molekül (Struktur-Formel)  
rechts oben: Ethansäure-Dimer mit Wasserstoff-Brücken-Bindungen (z.B. im flüssigen oder festen Aggregatzustand)  
mitte unten: mehrere vernetzte Ethansäure-Moleküle (im flüssigen Aggregatzustand); grau: VAN-DER-WAALS-Kräfte

#### Säure-Base-Reaktion

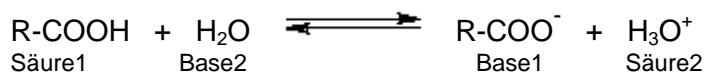
Wie es der Name schon aussagt, besitzen die Alkansäure einen sauren Geschmack. Demnach müssten sie auch die typischen Reaktionen von Säuren eingehen. Dem ist auch so. In wässrigen Lösungen dissoziieren die Alkansäuren. Es kommt zur Abspaltung von Wasserstoff-Ionen.



Die Wasserstoff-Ionen (H<sup>+</sup>) lassen sich ganz klassisch mit den Säure-Base-Indikatoren, wie z.B. Unitest nachweisen. Obige Gleichung entspricht dem veralteten Säure-Base-Modell von ARREHNIUS. Heute verwenden wir lieber das Modell von BROENSTEDT. Dies trägt den Sachverhalt Rechnung, dass die Wasserstoff-Ionen oder auch Protonen – nichts anderes sind die Wasserstoff-Ionen ja – nicht für sich vorkommen. Sie werden immer von einem anderen Stoff (einer Base) aufgenommen. Nur dadurch können sie von einem anderen Stoff (der Säure) abgespalten werden.



Betrachtet man diese Reaktion ganz nach BROENSTEDT dann reagiert die eine Säure mit der einer Base. Die Säure wird dadurch zur Base (sie kann Protonen aufnehmen) und die Base wird zur Säure (da sie ja nun wieder Protonen abgeben kann).



Die Säure und die Base mit der gleich Nummer, die sich praktisch nur durch das aufgenommene oder abgegebene Proton unterscheiden, bilden ein Paar, was in der Chemie korrespondierendes Säure-Basen-Paar bezeichnet wird.

Im Vergleich zu den klassischen Mineralsäuren – wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure – sind die organischen Säuren durchweg eher schwache Säuren. Dies liegt daran, dass die Säure-Moleküle gar nicht alle dissoziieren. Ein großer Teil bleibt im Gleichgewicht undissoziiert. In einer chemischen Gleichung kennzeichnet man dies durch unterschiedlich starke Pfeile:



Die Gleichung für eine Mineralsäure würde dann so aussehen:





Methansäure besonders sauer  
 Ursache liegt im speziellen Molekülbau  
 einzige Alkansäure ohne Alkyl-Gruppe  
 andere Alkansäuren fast gleich stark sauer  
 Alkyl-Gruppen schwächen durch +I-Effekt die Polarität der O-H-Bindung

Halogenalkansäuren sind stärker sauer als die vergleichbaren Alkansäuren  
 Halogen bewirkt –I-Effekt und somit stärker polarisierte O-H-Bindung

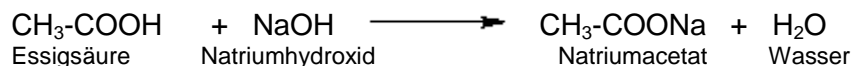
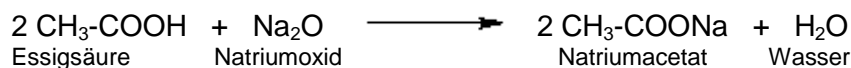
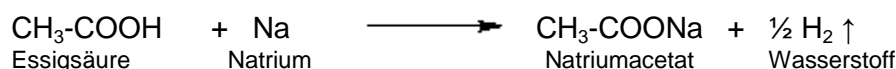
Disäuren haben höhere Säure-Stärke, was aufgrund der zwei funktionellen Gruppen auch logisch erscheint.  
 beide Carboxyl-Gruppen bewirken –I-Effekt

kurz-kettige Dicarbonsäuren sind stärker sauer als länger-kettige  
 –I-Effekt nimmt mit der größer werdenden Kettenlänge ab

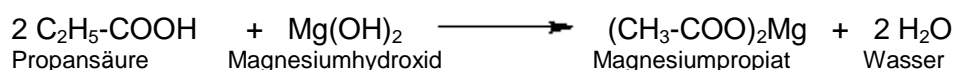
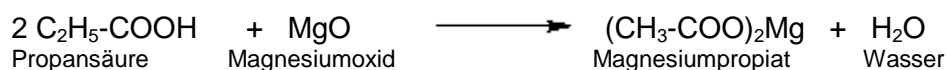
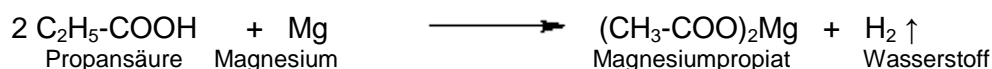
Säure	pK <sub>s</sub>	Stärke
Methansäure	3,70	
Ethansäure	4,76	
Propansäure		
Butansäure		
Pentansäure		
Octadecansäure		
<i>Halogenalkansäuren</i>		
Fluorethansäure	2,66	
Chlorethansäure	2,81	
Brommethansäure	2,87	
Iodethansäure	3,13	
<i>Dicarbonsäuren</i>		
Ethandisäure	1,46	
Propandisäure		
Butandisäure	4,19	

Auf die meisten Reaktionen hat dieses besondere Verhalten aber nur wenig Auswirkungen. Sie laufen etwas langsamer ab – bzw. die Gleichgewichte stellen sich etwas langsamer / später ein. Das liegt daran, dass jeweils immer erst wieder dissoziierte Säure nachgebildet werden muss.

Alle Alkansäuren reagieren also Säure-typisch mit Metallen, Metalloxiden oder Basen zu Salzen. Nehmen wir hier Beispielhaft die Essigsäure (Ethansäure).



Für ein mehrfach geladenes Metall – z.B. Magnesium – sehen die Gleichungen ähnlich aus. Diesmal nehmen wir die Propansäure als Reaktions-Partner:



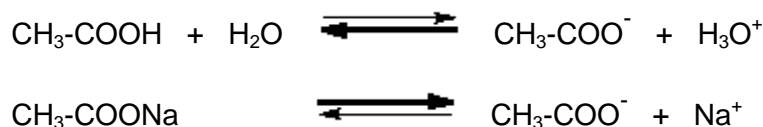
## Namen der Salze und Säurerest-Ionen von Monocarbonsäuren

Anz. C-A.	Name der Salze	Name des Säurerest-Ions	Anz. C-A.	Name der Salze	Name des Säurerest-Ions
1	Formiate	Formiat-Ion	12		
2	Acetate	Acetat-Ion	14		
3	Propionate	Propiat-Ion	16	Palmitate	Palmitat-Ion
4	Butyrate	Butyrat-Ion	18	Stearate	Stearat-Ion
5	Valerate	Valerat-Ion			
6					
7					
8					
9					
10					

Für sogenannte Puffer ist die verlangsamte / geringere Dissoziation von schwachen Säuren aber eine wichtige Voraussetzung. Puffer sind Stoff-Gemische, die ihren eingestellten pH-Wert auch bei Zusätzen (Säuren oder Basen) über einen bestimmten Bereich (Kapazität des Puffers) hin konstant halten können.

Die klassischen Puffer-Lösungen bestehen aus einer schwachen Säure und einem Salz dieser Säure mit einer starken Base. Als Beispiel nehmen wir hier mal einen Essigsäure-Natriumacetat-Puffer.

In der Puffer-Lösung laufen zuerst einmal zwei Dissoziationen ab, die jeweils in einem bestimmten Gleichgewicht zueinander stehen:



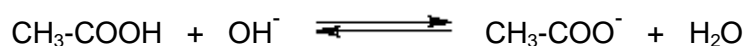
Die Säure-Dissoziation wird zuerst einmal sehr stark zurückgedrängt, da durch das Dissoziieren des leicht löslichen Natriumacetates viele Acetat-Ionen zur Verfügung stehen. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER wird dadurch die Rückreaktion befördert. Damit nimmt auch der Anteil freier Hydronium-Ionen ab – der pH-Wert wird größer (weniger sauer; basischer). Irgendwann stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dies ist dann der gepufferte pH-Wert dieser Lösung. Er hängt im Wesentlichen vom Mengen-Verhältnis von Säure und Salz ab.

Interessant ist nun das Verhalten dieser (Puffer-)Lösung bei Zusatz von Säure oder Base. Betrachten wir zuerst einmal einen Zusatz von Säure. Welche das ist, ist nicht wirklich wichtig. Durch die zugesetzte Säure erhöht sich der Anteil der Hydronium-Ionen. Diese können sofort mit den überschüssigen Acetat-Ionen aus der Salz-Dissoziation reagieren:



Damit werden die zusätzlichen Hydronium-Ionen quasi gebunden und beeinflussen den pH-Wert kaum.

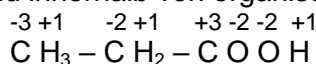
Der Zusatz einer Base (mit Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ )) bewirkt die Neutralisation der Hydronium-Ionen, bzw. sie entziehen die Protonen direkt der Säure:



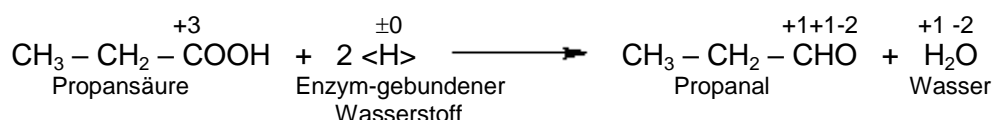
Die zugesetzten Hydroxid-Ionen werden ebenfalls sofort gebunden. Letztendlich können diese den pH-Wert ebenfalls nicht beeinflussen. Er bleibt konstant. Der Puffer erfüllt also seine Aufgabe. In den Zellen und z.B. auch im Blut sorgen solche Puffer für relativ konstante pH-Werte.

Wie fast alle organischen Stoffe lassen sich Alkansäuren oxidieren. Da wäre zuerst einmal die Möglichkeit der teilweisen oder vollständigen Verbrennung. Beide sind möglich, aber nicht wirklich sinnvoll.

Bei den Alkoholen (→ [3.2.1. Alkanole \(Alkohole\)](#)) und den Alkanalen (→ [3.2.2. Alkanale \(Aldehyde\)](#)) konnten wir auch eine teilweise Oxidation an der funktionellen Gruppe feststellen. Dies geht nun bei den Alkansäuren nicht mehr, da das funktionelle C-Atom schon den höchstmöglichen Oxidations-Zustand innerhalb von organischen Molekülen innehat:



Was aber nun möglich sein sollte, ist eine Reduktion. Sie stellt quasi die Rück-Reaktion zur Oxidation eines Alkanals dar (→ [3.2.2.3. physikalische und chemische Eigenschaften der Alkanale](#)). Praktisch wird Wasserstoff benötigt, der in biologischen Systemen als Enzym-gebundener Wasserstoff / Reduktions-Äquivalent (z.B.  $\text{NADH}_2^+$ ,  $\text{FADH}_2$ ,  $\text{NADPH}_2$ ) bereit stehen muss. In chemischen Gleichungen schreiben wir diesen Wasserstoff bekanntermaßen in gewinkelten Klammern:



Der funktionelle Kohlenstoff wird also von +3 nach +1 reduziert. Der Enzym-gebundene Sauerstoff wird im Gegenzug oxidiert. Diese Teil-Reaktion liefert die Elektronen für die Reduktion.

Eine besondere Reaktions-Art, zu der Alkansäuren fähig sind, ist die Veresterung. Dabei reagieren die Säuren mit einem Alkohol zu einem Ester (→ [3.2.6. Ester](#)).



Ester mit aromatischen – an Früchte erinnernde – Gerüche (Frucht-Aromen). Deshalb auch gerne als Frucht-Ester bezeichnet.

verbreitete Verwendung in Lack- und Klebstoff-Industrie

Name der Verbindung	Frucht
Butansäuremethylester	Ananas
Ethensäurepentylester	Birne

Name der Verbindung	Frucht

Die Rück-Reaktion der Veresterung ist die Verseifung. Sie führt vom Ester zu Alkohol und Säure.

---

**Aufgaben:**

- 1. Nennen Sie die ersten fünf Vertreter der homologen Reihe der n-Alkansäuren! Geben Sie jeweils eine Struktur-Formel an! Woran kann man erkennen, dass es sich hier wirklich um eine homologe Reihe handelt!*
- 2. Zeigen Sie anhand von Gleichungen für zwei Alkansäuren, dass diese wirklich Säuren sind!*
- 3. Erläutern Sie am Beispiel der Alkansäuren die Begriffe homologe Reihe und funktionelle Gruppe!*

---

### 3.2.3.4. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkansäuren

#### 3.2.3.4.1. einwertige Alkansäuren



#### Ameisensäure

schwache Säure

in Giftdrüsen der Ameisen (bis %), Nesselzellen der Nesseltiere (Quallen, Blumentiere, ...), Brennnessel, aber auch in den Giftdrüsen der Bienen und Wespen

Konservierungsmittel der Bienen für ihren Honig  
Salze Formiate

in der Lebensmittelindustrie als Konservierungsmittel durch Sorbinsäure ersetzt

heute noch Konservierungsmittel für Silagen durch abgesenkten pH-Wert und aus Nitriten und Nitraten freigesetzte Stickstoffoxid keimtötend und regulierend auf die Zusammensetzung der Mikroorganismen-Kulturen (Verhinderung von Fehlgärungen)

#### Ethansäure, Essigsäure

stechender Geruch, schwache Säure  
Würz- und Konservierungsmittel

Salze Acetate (Azetate)

Grünspan an Cupfer-Geschirr Cupferacetat, giftig, basisch Aluminiumacetat (essigsaurer Tonerde) im Haushalt als Kühlmittel oder mildes Desinfektionsmittel

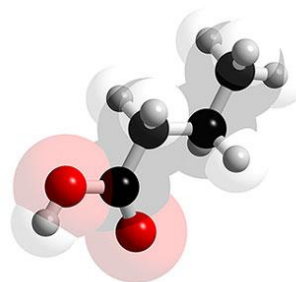
#### Propansäure, Propionsäure

Konservierungsmittel für Feuchtgetreide (vorrangig Körnermais); Silierhilfsmittel  
wird auch in Wiederkäuer-Mägen gebildet

## Butansäure, Buttersäure

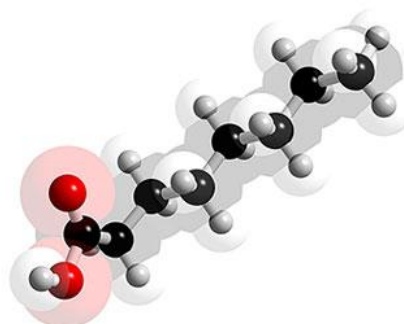
typischer, ranziger Geruch, durchdringend; menschliche Nase schon sehr empfindlich, die von Hunden noch extremer (Geruchsspuren-Verfolgung)

immer Anzeichen für Verderb



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

## Octansäure

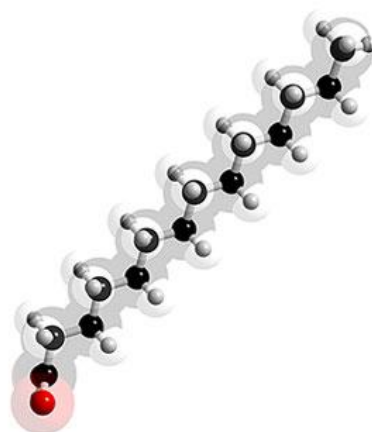


Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)



## Oenanthylsäure

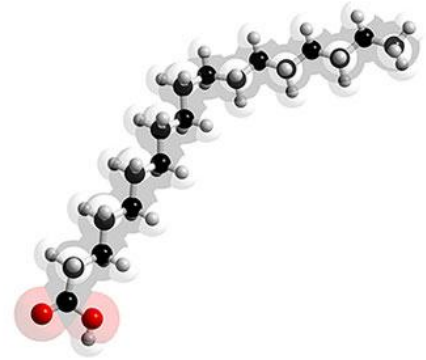
## Tetradecansäure



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

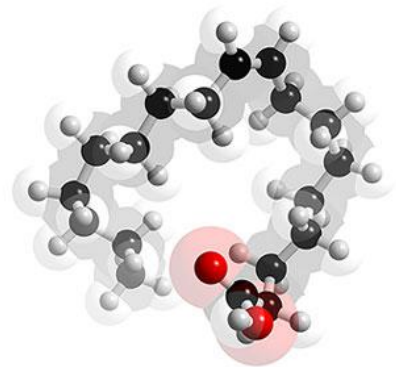


Octadecansäure



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

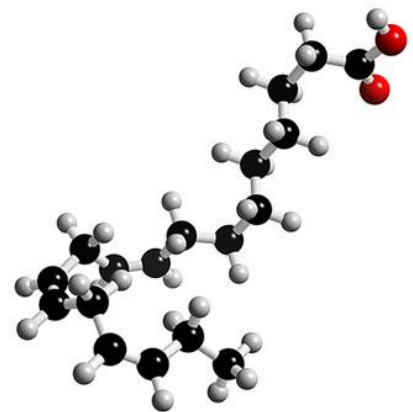
Ölsäure



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Caprylsäure

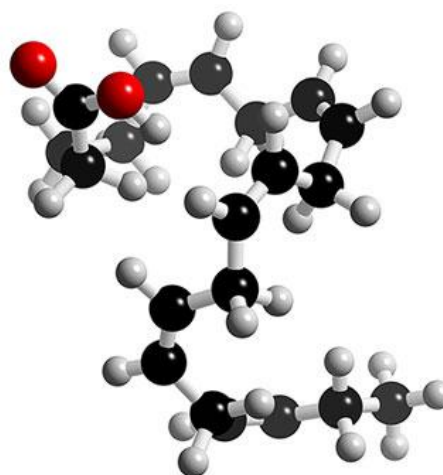
Omega-3-Fettsäure (Linolensäure)



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

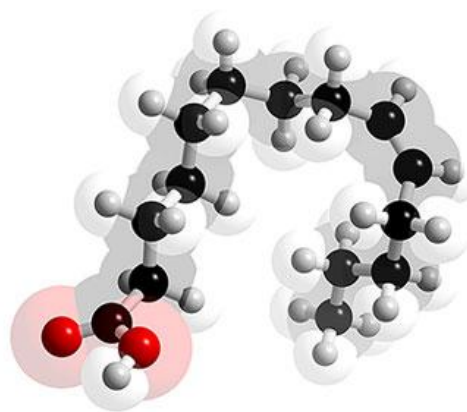
---

epa—Eicosapentaenoic ??? säure



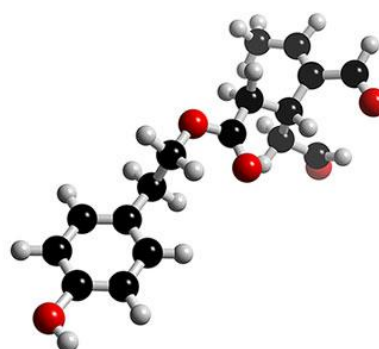
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Myristolsäure



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Oleocanthal Oliven-Öl



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)



---

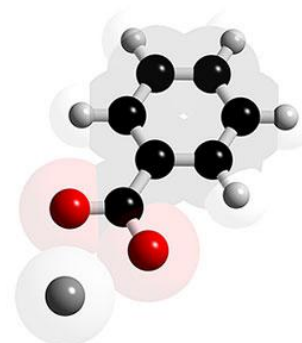
## Benzoessäure (Benzolcarbonsäure)

weiß, fest, aromatischer Geruch, nur in heißem Wasser löslich

natürlich vorkommend in Harzen, Harn, Obstschalen, Preiselbeeren

Konservierungsmittel (vorrangig Obst- und Fisch-Konserven)

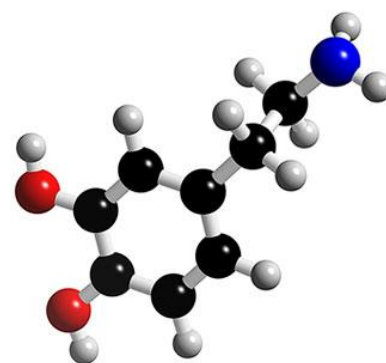
Natriumbenzoat besser löslich in Wasser als die reine Säure



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

## Dopamin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

### 3.2.3.4.2. mehrwertige Alkansäuren



C-Anzahl	Name	Strukturformel	Trivialname	Name des Säure-Rest-Ions
1	-	-		
2	Ethandisäure		Oxalsäure	Oxalat
3	Propandisäure		Malonsäure	
4			Bernsteinsäure	Fumerat
5			Glutarsäure	
6			Adipinsäure	
7			Pimelinsäure	
8			Korksäure	
9			Azelainsäure	
10			Sebacinsäure	

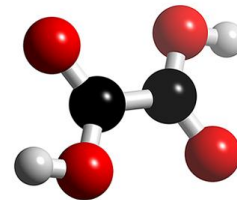
#### Oxalsäure

stärkste natürliche organische Säure

natürlich vorkommend in Rhabarber, Sauerampfer, Tomaten, Johannesbeeren,

Calcium-Salz schwer löslich → Bestandteil von (Nieren-)Steinen

zur Fleck-Entfernung (Tinte und Rost), Metall-Putz-Mittel



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

#### Malonsäure

für die Herstellung von Barbituraten verwendet

## Namen der Salze und Säurerest-Ionen verschiedener Carbonsäuren

Anz. C-A.	Name	Formel	Name der Salze	Name des Säurerest-Ions
<b>Monocarbonsäuren</b>				
1	Ameisensäure	HCOOH	Formiate	Formiat-Ion
2	Essigsäure	CH <sub>3</sub> -COOH	Acetate	Acetat-Ion
3	Propionsäure	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	Propionate	Propiat-Ion
4	Buttersäure	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	Butyrate	Butyrat-Ion
5	Valeriansäure	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	Valerate	Valerat-Ion
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16	Palmitinsäure	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH	Palmitate	Palmitat-Ion
17				
18	Stearinsäure	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH	Stearate	Stearat-Ion
19				
20				
<b>Dicarbonsäuren</b>				
2	Oxalsäure	HOOC-COOH	Oxalate	Oxalat-Ion
3	Malonsäure	HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	Malonate	Malonat-Ion
4	Bernsteinsäure	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	Succinate	Succinat-Ion
5	Glutarsäure	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	Glutarate	Glutarat-Ion
6	Adipinsäure	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	Adipate	Adipat-Ion
<b>ungesättigte Monocarbonsäuren</b>				
4	Crotonsäure	CH <sub>3</sub> -CH <sup>(Z)</sup> =CH-COOH		
18	Ölsäure	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sup>(Z)</sup> =CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH		
<b>ungesättigte Dicarbonsäuren</b>				
4	Maleinsäure	HOOC-CH <sup>(Z)</sup> =CH-COOH	Maleate	Maleat-Ion
4	Fumarsäure	HOOC-CH <sup>(E)</sup> =CH-COOH	Fumarate	Fumarat-Ion
<b>aromatische Carbonsäuren</b>				
7	Benzoessäure	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH	Benzoate	Benzoat-Ion
8	Phthalsäure	HOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>(o)</sup> -COOH	Phthalate	Phthalat-Ion
8	Terephthalsäure	HOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>(p)</sup> -COOH	Terephthalate	Terephthalat-Ion
9	Zimtsäure	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sup>(Z)</sup> =CH-COOH	Cinnamate	Cinnamat-Ion
11	Naphthalen-2-carbonsäure	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> -COOH		
<b>weitere Carbonsäuren</b>				

---

### 3.2.3.4.3. die besondere Gruppe der Fettsäuren



hierzu gehören Alkan- und Alkensäuren, die üblicherweise natürlich in Fetten vorkommen

alle natürlichen Fettsäuren besitzen immer eine gerade Anzahl an C-Atomen  
dies ist durch die Bio-Synthese aus  $C_2$ -Resten (Acetyl-Rest) bedingt

Alkansäuren werden als gesättigte Fettsäuren geführt  
ungesättigte Fettsäuren enthalten eine oder mehrere Mehrfachbindungen (meist Doppel-Bindungen), meist an charakteristischen Positionen im Molekül  
ungesättigte Fettsäuren mit mehreren Doppel-Bindungen sind für den Menschen essentiell, d.h. sie müssen dem Körper von außen (durch die Nahrung) zugeführt werden  
der menschliche Stoffwechsel kann diese Fettsäuren nicht selbst herstellen, sie werden aber unbedingt gebraucht  
als Quelle kommen nur pflanzliche Fette (Öle) in Frage, einzige tierische Quelle für ungesättigte Fettsäuren sind einige Fisch-Sorten

die Fette der einzelnen Pflanzen oder Tiere sind nicht homogen aufgebaut. sie beinhalten verschiedene Fettsäuren, zumeist aber in relativ stabilen Verhältnissen  
die einzelnen Fett-Moleküle sind ebenfalls nicht einheitlich, sachlich sind die natürlichen Fette also Stoff-Gemische  
der Geschmack der Fette wird vorrangig durch eingelagerte (gelöste) Stoffe bestimmt, aber auch die Kombination der Fettsäuren spielt eine Rolle

Speisefettsäuren werden auch in Salz-Form als Lebensmittel-Zusatzstoffe verwendet.  
die Natrium-, Kalium- und Calcium-Salze (E 470a) eignen sich als Emulgatoren, Stabilisatoren, Trennmittel, Überzugsmittel  
genau so die Magnesium-Salze (E 470b)

### 3.2.3.5. Eigenschaften und Verwendung wichtiger Alkansäure-Derivate

#### 3.2.3.5.1. Derivate der Alkansäuren



von großer theoretische Bedeutung Hydroxycarbonsäuren wegen spezieller Form der Isomerie → Spiegelbild-Isomerie

Milchsäure (2-Hydroxypropansäure) ist Muster-Beispiel

praktisch zuerst bei Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure) beobachtet und wissenschaftlich bearbeitet

große praktische Bedeutung im Zellstoffwechsel

Bestimmt haben Sie sich auch schon mal gefragt, was das besondere an links- oder rechtsdrehender Milchsäure sein soll. Die Werbung suggeriert uns da so irgendwas wie eine Wunder-Droge. Und wie soll das gehen? Drehen sich die Milchsäure-Bakterien bei der Herstellung der Milchsäure unterschiedlich, oder wie?

Schaut man auf die Etiketten verschiedener Milch-Produkte, dann gibt es scheinbar zwei verschiedene Milchsäuren, die mal mehr oder weniger mit ihrem vollständigen Namen aufgeführt werden:

D-(-)-Milchsäure oder linksdrehende Milchsäure oder (R)-Milchsäure  
L-(+)-Milchsäure oder rechtsdrehende Milchsäure oder (S)-Milchsäure

Das Geheimnis der beiden Milchsäuren – und es sind tatsächlich zwei verschiedene – liegt mal wieder im Molekül-Bau.

#### Aufgaben:

*(Hinweis: Wenn Sie diese Aufgaben zuhause machen, dann können Sie natürlich auch andere Kugel-förmige Objekte als Atom-Modelle benutzen! Ev. beschriften Sie diese mit kleinen Zetteln! Als Bindungen kann man z.B. Zahnstocher benutzen!)*

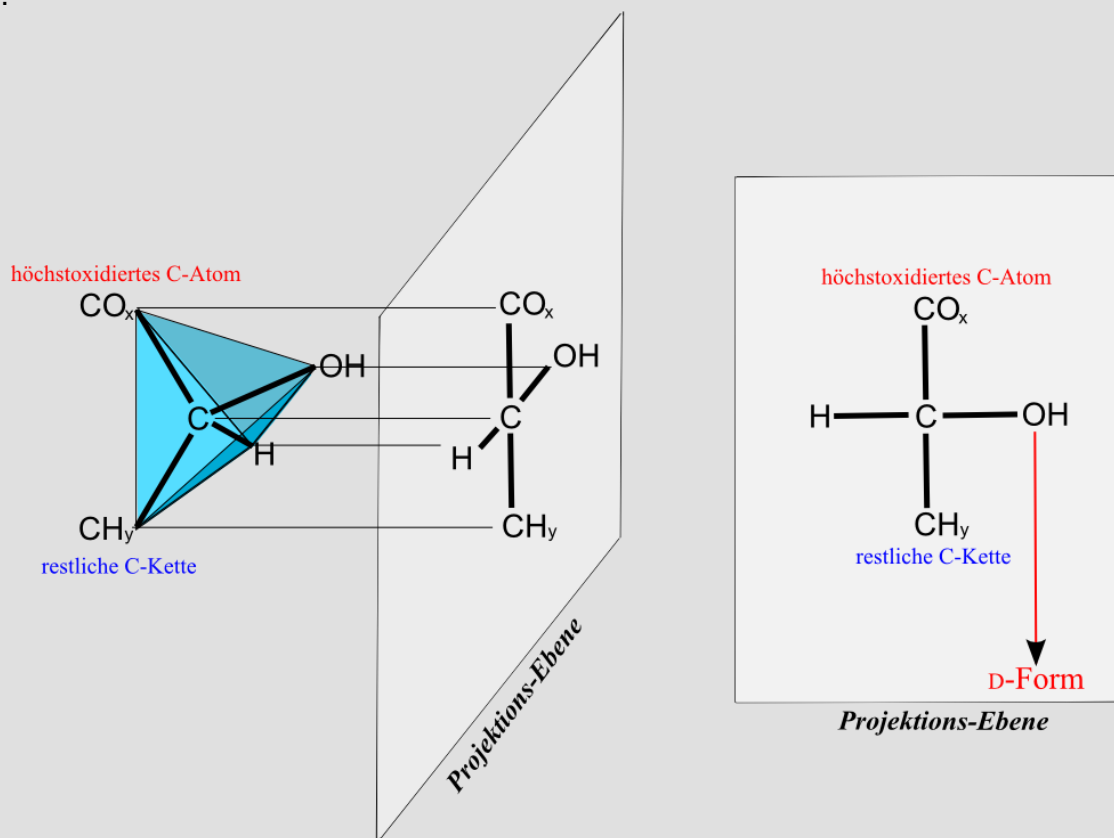
- 1. Entwickeln Sie die Struktur-Formel von Milchsäure (2-Hydroxypropansäure)! Sind hier Formen von Isomerie zu erkennen?*
- 2. Jeder Kursteilnehmer (oder kleine Gruppen) baut / bauen mit einem Molekül-Baukasten jeweils ein 2-Hydroxypropansäure-Molekül nach! (Einigen Sie sich auf eine Art von Modellen (kurze oder lange Bindungen)!)*
- 3. Vergleichen Sie die gebauten Moleküle durch direktes aneinanderlegen! Versuchen Sie die Modelle mittels Drehungen um die Einfach-Bindungen deckungsgleich zu bekommen!*
- 4. Beschreiben Sie die Modelle, die nicht deckungsgleich sind! Wo liegt das "Problem"?*
- 5. Notieren Sie die beiden Struktur-Formeln Ihrer Modelle mit Hilfe der FISCHER-Projektion! (siehe ev. Exkurs)*

## Exkurs: FISCHER-Projektion

Die von dem Chemiker Emil FISCHER vorgeschlagene Methode zur ebenen Darstellung optisch aktiver Moleküle orientiert sich an folgenden Regeln / Schritten:

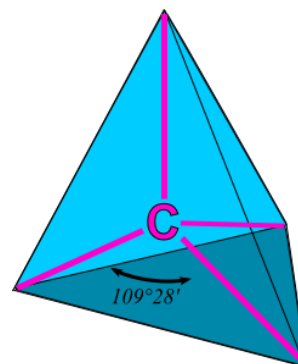
1. Die Kohlenstoff-Kette wird lang ausgestreckt von oben nach unten gezeichnet. Das höchstoxidierte C-Atom (in der Abb.:  $\text{CO}_x$ ; bzw. die Kette mit Selbigen) liegt dabei oben. (Der Rest der C-Kette (in der Abb.:  $\text{CH}_y$ ) zeigt dementsprechend nach unten. Geht man von Tetraederförmigen Raumstrukturen an den C-Atomen aus, dann bildet die C-Kette das Rückrat. Die restlichen Substituenten liegen waagrecht nach vorne bzw. nach hinten.)
2. Nun wird die Struktur auf die Projektionsebene abgebildet (quasi von hinten auf das Papier beleuchtet; die Blickrichtung (s.a. untere Abbildung) ist von rechts nach links).
3. Eine D-Form liegt vor, wenn am untersten asymmetrischen C-Atom der größte Substituent (in der Abb.:  $-\text{OH}$ ) auf der rechten Seite (lat.: dexter) liegt (siehe Abb.). Liegt der größte Substituent auf der linken Seite (lat.: laevus), dann handelt es sich um die L-Form (nicht dargestellt).

Bei weiteren Betrachtungen und Manipulationen dürfen die Substituenten nur in der Ebene bewegt werden. Ein Spiegeln, Umklappen oder Wechseln der Substituenten ist nicht zulässig.



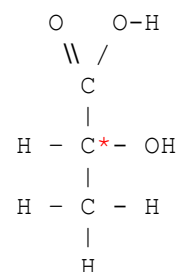
Aber wieso sind diese Moleküle verschieden? Lassen sich nicht die einzelnen Anordnungen durch Drehen an den Einfachbindungen ineinander überführen? - Leider nein!

Die Darstellung auf einem Blatt Papier (in der Ebene, wie bei Aufgabe 1) erzeugt einen Fehler. Der Bindungswinkel ist nicht  $90^\circ$  sondern liegt im Raum bei rund  $109^\circ$ . Die räumliche Struktur um ein Kohlenstoff-Atom herum entspricht einem Tetraeder, in dessen Zentrum das C-Atom liegt und die Ecken die Bindungspartner darstellen.



Das mit dem \* gekennzeichnete C-Atom besitzt eine weitere wichtige Eigenschaft. Betrachtet man es als Zentrum, dann hängen an jeder Seite unterschiedliche Reste. Man nennt solche C-Atome deshalb auch asymmetrische (stereogene, chirale) Atome. Ein asymmetrisches C-Atom muss vier verschiedene Reste besitzen.

In der wissenschaftlichen Literatur findet man auch andere Kennzeichen für die Asymmetrie eines Atoms. Sehr häufig wird dabei die Raute # (od.a. Doppelkreuz) genutzt. In solchen Büchern steht dann das Sternchen \* für die Anregung eines Atoms (= Energie-reicher bzw. angeregter Zustand).



In den nächsten Darstellungen sind die verschiedenen Reste zur besseren Übersicht als verschieden-farbige Kugeln dargestellt.

Beim genauen Betrachten ergeben sich zwei verschiedene räumliche Anordnungen der Bindungspartner am asymmetrischen C-Atom. Beide lassen sich nicht durch Drehung ineinander überführen.

Strukturformel Milchsäure

Dafür muss man spiegeln (oberes Pärchen). Wir sprechen deshalb auch von Spiegel(bild)-Isomerie. Die beiden verschiedenen Stoffe (sie unterscheiden sich in mindestens einer Eigenschaft) werden auch Antipoden oder Enantiomere genannt. Enantiomerie ist das Fachwort für Spiegel(bild)-Isomerie.

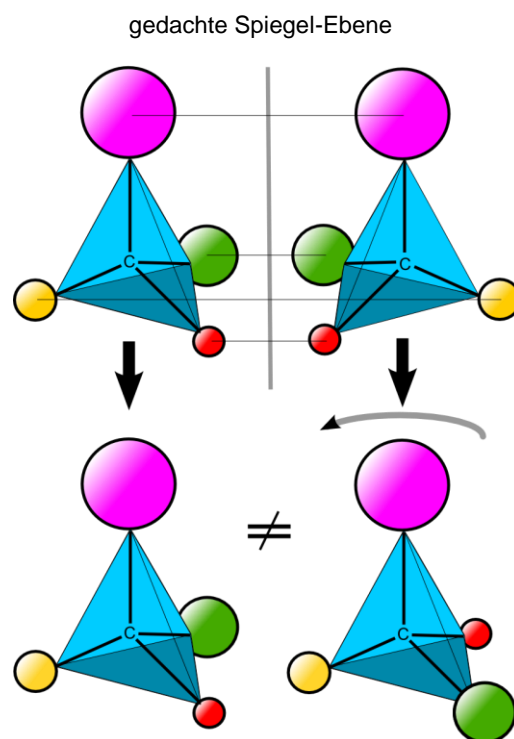
Das untere Pärchen stellt den Versuch dar, das rechte Objekt passend zu drehen. Obwohl gelb und violett übereinstimmen, finden wir bei rot und grün keine Übereinstimmung. Durch Drehungen lässt sich keine Übereinstimmung erreichen.

Untersuchung der verschiedenen "Milchsäuren" mit polarisiertem Licht (Lichtwellen schwingen nur in einer Ebene) bestätigen diese Aussage. Man stellt dann fest, dass die Schwingungsebene durch die jeweilige Milchsäure-Lösung verändert wird. Ursache dafür sind die unsymmetrischen Moleküle.

Bei den Enantiomeren ergeben sich nun folgende Festlegungen für die Stoffunterscheidung und Benennung:

Zuerst wird die gesamte Struktur als Kette von oben nach unten gezeichnet (das höchstoxidierte C-Atom möglichst weit oben gelegen).

Dann benötigt man eine Kennzeichnung aller asymmetrischen C-Atome. Diese Aufgabe ist relativ leicht, da man nur die Reste miteinander vergleichen muss.

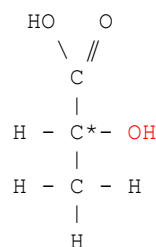


Ausgehend vom höchstoxidierten C-Atom (also, dass mit der Aldehyd- oder Keto-Gruppe) wird dann das am weitesten entfernte asymmetrische C-Atom gesucht. Da wir bei der Milchsäure nur eines haben, ist das nicht schwer.

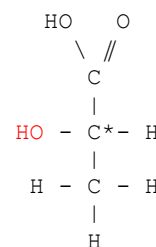
Die Lage der Hydroxyl-Gruppe auf der rechten Seite dieses C-Atoms besagt, dass es sich um die D-Form (dexter; lat.: rechts) dieser Verbindung handelt. Liegt die OH-Gruppe auf der linken Seite, dann ist es die L-Form (laevus; lat.: links).

Die hier vorgestellte Kennzeichnung und Benennung stammt von FISCHER. Sie wird auch als FISCHER-Projektion bezeichnet.

Dabei stellt man sich vor, dass das Molekül ausgestreckt auf ein Blatt Papier gedrückt wird. Die FISCHER-Projektion für D- und L-Milchsäure ist aus den obigen Abbildungen zu entnehmen.



D-Milchsäure  
 $[\alpha] = -2,6^\circ$   
 D(-)-Milchsäure



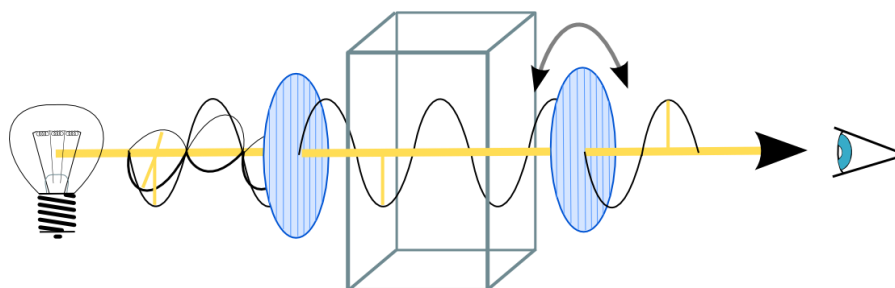
L-Milchsäure  
 $[\alpha] = +2,6^\circ$   
 L(+)-Milchsäure



Der optische Drehsinn (Die optische Aktivität) wird in Klammern vor dem Namen angegeben. Neben der Drehsinn- sowie der D-/L-Charakterisierung von optisch aktiven Substanzen gibt es noch eine weitere Namenskonvention nach CAHN, INGOLD und PRELOG (kurz: CIP). Diese beschreibt die Lage der Substituenten nach Größe und Lage zueinander. Zur Benennung der beiden Antipoden werden die Buchstaben R und S benutzt. R (von lat.: rectus) steht dabei für eine Anordnung der Substituenten in Uhrzeigersinn (rechts herum). Dem entsprechend beschreibt S (von lat.: sinister) die Anordnung der Anhänge entgegen des Uhrzeigersinns (links herum).

Die Feststellung der optischen Aktivität erfolgt im Polarimeter. Polarimeter bestehen aus einer Lichtquelle und einem Probengefäß. In Strahlungsrichtung liegt vor und hinter dem Probengefäß ein Polarisations-Filter. Dieses sorgt dafür, dass nur noch Licht, welches in einer Ebene schwingt, durchgelassen wird. (In den folgenden Abbildungen ist an einigen Stellen die Schwingungsrichtung angedeutet.)

Der erste Polarisationsfilter ist fest eingebaut, der zweite kann gedreht werden und hat eine Winkel-Skala ( $360^\circ$  oder  $\pm 180^\circ$ ). Bei optisch nicht aktiven Substanzen – wie dem gewöhnlichen Wasser – müssen beide Filter gleich eingestellt sein.



Das heißt, an der drehbaren Skala muss  $0^\circ$  eingestellt werden. Alternativ können auch  $180^\circ$  anliegen, da der Filter auch in dieser Position das Licht der vorgegebenen Ebene passieren lässt.

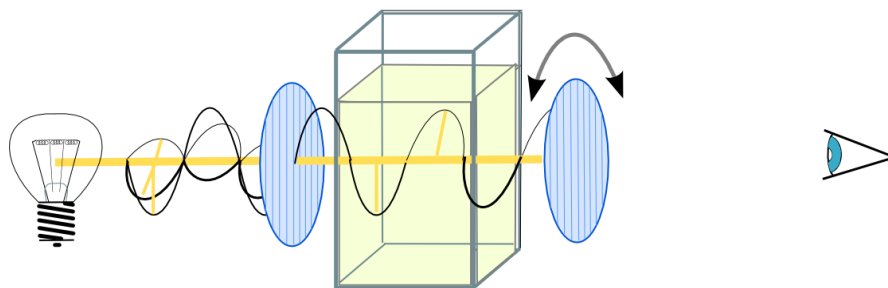
Trifft das (polarisiertes) Licht auf eine gelöste Substanz mit asymmetrischen Molekülbau, dann wird das Licht (die Schwingungsebene) verändert. Molekül-Lage und Schwingungsebene müssen zueinander passen. Anders gelegene Moleküle beeinflussen die Schwingungsebene nicht.



Da aber immer viele Moleküle im Licht-Strahl liegen, sind auch immer mindestens eins oder mehrere dazwischen, welche die Schwingungsebene drehen können.

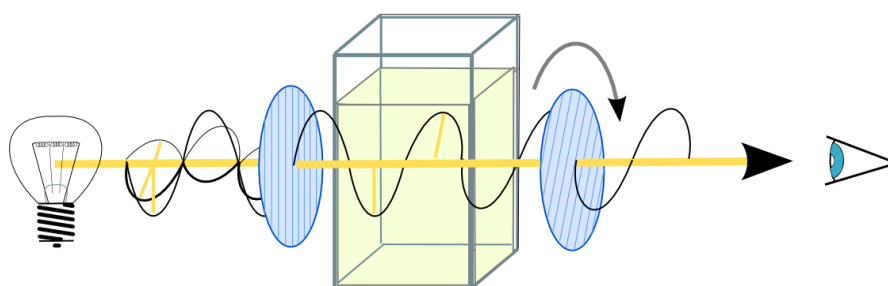
Hier wird auch deutlich, dass der gemessene Drehwinkel u.a. von der Schichtdicke unserer Probe abhängig ist und später für tabellarische Zwecke normiert werden muss.

Wird der bewegliche Polarisationsfilter nicht gedreht, verschluckt dieser die "falsch" schwingenden Lichtstrahlen. Praktisch kommt es zur Verdunklung. Der Beobachter kann nichts feststellen (sehen / messen).



Der Filter wird nun langsam gedreht, bis wieder Licht durch den Filter dringt – dann ist die neue Schwingungsebene gefunden.

Muss der zweite Filter nach rechts (in Uhrzeigersinn) gedreht werden (siehe auch nebenstehende Abb.), dann spricht man von einer rechtsdrehenden Probe. Bei Drehung der Skala entgegen dem Uhrzeigersinn ist die optische Aktivität auf linksdrehend festgelegt.



Neben der Schicht-Dicke ist der gemessene Drehsinn  $\alpha$  noch von der Konzentration der Lösung und von der verwendeten Lichtfrequenz abhängig. Die Abhängigkeit bezüglich der Lichtfrequenz (Lichtfarbe) ergibt sich aus der notwendigen Passung der Lichtwelle zur räumlichen Molekülstruktur.

In der Praxis misst man selten das sichtbare Maximum für den Durchlass, wie wir es beschrieben haben. Besser zu beobachten ist die vollständige Auslöschung des Lichts durch den Filter. Der Auslöschungswinkel weicht immer um  $90^\circ$  vom Durchlasswinkel ab und kann anschließend einfach berechnet werden.

Für die D- und L-Monosaccharide ergeben sich durch ihren vollständig Spiegelbildlichen Aufbau immer genau entgegengesetzte Drehwinkel. Den Drehwinkel eines anderen Monosaccharides oder optisch aktiven Stoffes vorauszusagen, ist nur durch aufwändige Computer-Simulationen möglich. Jedes asymmetrische C-Atom leistet einen Eigen-Beitrag, der aber auch noch durch die anhängenden Substituenten bestimmt wird. Diese verdrehen das Molekül auch um kleine Winkel-Beträge, da sie mit anderen Anhängen interagieren (z.B. durch sterische Effekte, polare Kräfte usw.).

## Exkurs: Drehsinn und Spezifischer Drehwert

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

gemessen bei 589 nm und 25°C

a..gemessener Drehwert; l...Länge der Messzelle [dm], c..Konzentration [g/ml]

Milchsäure, 2-Hydroxypropansäure, 2-Hydroxypropionsäure

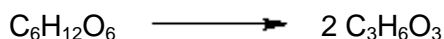
Hydroxy-Derivat der Propionsäure (auch  $\alpha$ -Hydroxypropionsäure)

D-Milchsäure entsteht bei der Vergärung von Zuckern (durch Hefen), kann vom Menschen nur geringfügig weiter verwertet werden bei Schweinen kann es Streß-bedingt (z.B. beim Treiben oder Schlachten) zu einer Übersäuerung (mit D-Milchsäure) im Blut und Muskelfleisch kommen → mindere Qualität (PSE-Fleisch (pale (blaß), soft (weich), wäßrig (exudative))

L-Milchsäure entsteht bei der Muskeltätigkeit

durch Tätigkeit von Milchsäure-Bakterien (Dickmilch, Kefir, Joghurt, Schwedenmilch) entstehen (außer bei Reinkulturen) Racemate (1:1-Mischung beider Milchsäuren)

Milchsäure-Gärung



die genaue Erklärung zu den Kennzeichnungen D bzw. L geben wir später (→ ) hier belassen wir es bei der Feststellung, dass beide Milchsäure-Moleküle spiegelbildlich gebaut sind

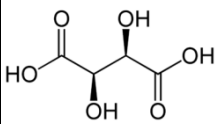
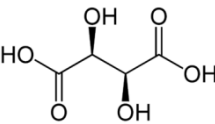
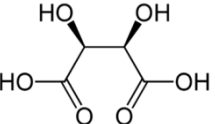
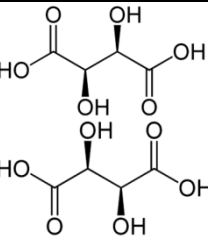
die reinen Substanzen bewirken im Polarimeter eine jeweils entgegengesetzte Drehung des polarisierten Lichtes (genaue Erklärung: → )

$[\alpha]_D^{20}$  (D-Milchsäure, H<sub>2</sub>O, 20 °C) = -2,6 → D-(-)-Milchsäure, links-drehende Milchsäure

$[\alpha]_D^{20}$  (L-Milchsäure, H<sub>2</sub>O, 20 °C) = +2,6 → L-(+)-Milchsäure, rechts-drehende Milchsäure

## Weinsäure, 2,3-Dihydroxybutandisäure

erste Substanz an deren Salzen die optischen Eigenschaften / Spiegelbild-Eigenschaften aufgeklärt / erkannt wurden (genauer: → )

Stereoisomer	(+)-Weinsäure	(-)-Weinsäure	meso-Weinsäure	Weinsäure-Racemat
Konfiguration	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )	( <i>R</i> , <i>S</i> )	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ) und (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )
weitere Namen	L-Weinsäure	D-Weinsäure		Traubensäure
Strukturformel				
Schmelzpunkt (°C)	168 - 170	168 - 170	146 – 148	206
Drehwert [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (grad)	+ 12	- 12	0	0
Dichte (g/ml)	1,7598	1,7598	1,6660	1,7880
Löslichkeit bei 20°C (g/100 ml H <sub>2</sub> O)	139,0	139,0	125,0	20,6

Q: [www.chemgapedia.de](http://www.chemgapedia.de) (korrig. u. erw. Dre)

## Brenztraubensäure

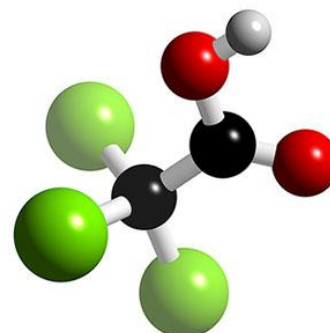
### Ketocarbonsäure

Wasser-löslich (Pyrovat-Ion)  
größere Säure-Stärke ( $pK_S=2,49$ ) als vergleichbare unsubstituierte Carbonsäure (hier: Propansäure  $pK_S=4,86$ )

(Trichloressigsäure, TCA)

Herbizid

auch das Na-Salz von TCA ist als Herbizid aktiv;  
Natriumtrichlor (NaTa)



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

---

Salicylsäure

Hydroxy-Derivat der Benzoesäure

---

### **3.2.3.5.2. Seifen – Alkali-Salze der Fettsäuren**

2 nm große Moleküle

ursprünglich war der hydrophobe Teil eine Fettsäure – Herstellung aus tierischen Fetten und Fettresten

Verseifung (Hydrolyse der Fette (Triglyceride)) Spaltungen / chemische Lösung (Lyse) der Fette durch konzentrierte Natrium-Lauge (Natriumhydroxid) und / oder Kali-Lauge (Kaliumhydroxid)

es bilden sich die Natrium- bzw. Kalium-Salze der Fettsäuren und Glycerol

Natrium- bzw. Kalium-Salze der Fettsäuren (besser der längerkettigen Alkansäuren) heißen Seifen

bilden z.B. in Wasch-Lösungen oder in Seifen-Blasen (Seifen-Schaum) Doppelschichten aus, die sehr stabil sind

kleine Gebilde heißen Micellen

wahrscheinlich hydrophober Teil nach außen, hydrophile Teile innen ???

können durch äußere Einflüsse zerteilt werden (Anblasen mit Luft, Zerstäuben, Zerrühren), verschmelzen unter normalen Bedingungen aber wieder gern miteinander, da Oberflächen-Spannung wirkt (bei großen Blasen kleiner (geringerer Radius))

heute spricht man allgemein eher von Tensiden, haben chemisch nur im Groben noch etwas mit Fettsäuren usw. zu tun

---

### **3.2.3.5.3. Derivate der Fettsäuren**



An dieser Stelle haben die folgenden Stoffgruppen eher aus chemisch-systematischer Sicht eine Bedeutung. Einzelne Gruppen werden später noch deutlich ausführlicher betrachtet.

#### **3.2.3.5.3.1. Wachse**

#### **3.2.3.5.3.2. Fette - Triglyceride**

Wegen der großen Bedeutung für Biologie und Ernährungslehre wurde dieser Teil in einen größeren Abschnitt ausgelagert (→ [3.2.7. Fette, Lipide und Derivate](#)).  
Hier werden nur grundsätzliche chemische Sachverhalte dargestellt.

#### **3.2.3.5.3.3. Phospholipide**

Wegen der großen Bedeutung für Biologie und Ernährungslehre wurde dieser Teil in einen größeren Abschnitt ausgelagert (→ [3.2.7. Fette, Lipide und Derivate](#)).  
Hier werden nur grundsätzliche chemische Sachverhalte dargestellt.

rund 3 nm lang (im Vergleich Seifen-Moleküle rund 2 nm groß)

### 3.2.4. Ether



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

?

mit den Alkanolen verwandt

statt dem terminalen Wasserstoff am Sauerstoff finden wir hier jetzt einen Alkyl-Rest

funktionelle Gruppe ist die Ether-Gruppe bzw. Alkoxy-Gruppe



Ether-Gruppe

Für die (etwas ältere) Benennung wird die Zwischen-Silbe –oxy- zwischen dem Stammnamen der kürzeren Kette (quasi Substituent) und dem Namen des (längeren) Stamm-Alkan geschoben.

#### Definition(en): Ether

Ether sind Sauerstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen und (mindestens) ein Sauerstoff-Atom (als Brücke) in der Kohlenwasserstoff enthalten.

Ether sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen, die eine Sauerstoff-Brücke (innerhalb des C-Gerüsts) enthalten.

Anz. C-A.	Name	Summenformel	Strukturformel	Verwendung
1				
2	Dimethylether (Ether) Methoxymethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	<pre>       H   H             H - C - O - C - H                   H   H           </pre>	früher Narkose-Mittel
3	Ethylmethylether ( ) Methoxyethan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	<pre>       H   H   H                 H - C - O - C - C - H                       H   H   H           </pre>	
4	Methylpropylether ( ) Methoxypropan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	<pre>       H   H   H   H                     H - C - O - C - C - C - H                           H   H   H   H           </pre>	
5	Butylmethylether ( ) Methoxybutan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	<pre>       H   H   H   H   H                         H - C - O - C - C - C - C - H                               H   H   H   H   H           </pre>	
6	Methylpentylether ( ) Methoxypentan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	<pre>       H   H   H   H   H   H                             H - C - O - C - C - C - C - C - H                                   H   H   H   H   H   H           </pre>	
...				

Ether und Alkohole sind Funktions-Isomere

### Definition(en): Funktions-Isomerie

Unter Funktions-Isomerie versteht man die Möglichkeit bei gleicher Summen-Formel unterschiedliche Struktur-Formeln mit abweichenden funktionellen Gruppen bilden zu können.

lt. IUPAC auch **Alkoxyalkane**

#### Aufgaben:

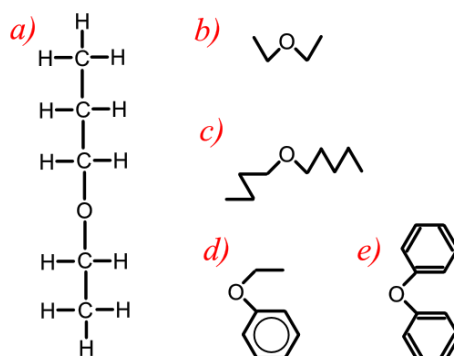
1. **Bilden Sie zu den nebenstehenden Struktur-Formeln die Ether- und die Oxyalkan-Namen!**

2. **Leiten Sie aus den folgenden Namen die zugehörigen Struktur-Formeln ab! Prüfen Sie, ob es Isomere geben könnte!**

a) Propoxybutan                      b) Dibutylether

c) Butoxybutan

d) iso-Propoxybutan                  e) Propylpentylether



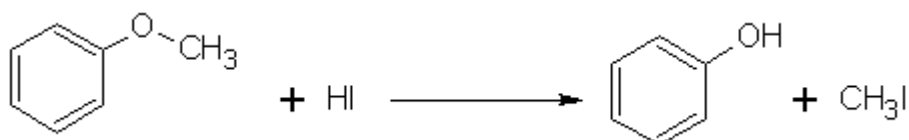


ähnlich Alkanole, aber keine Wasserstoffbrückenbindung, da das eine Wasserstoff-Atom am Sauerstoff-Atom durch einen Alkylrest substituiert ist → niedrige Siedepunkte → leicht flüchtig; fehlende Wasserstoff-Brücken und innenliegender Sauerstoff → keine Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Wasser

mit Sauerstoff bilden sie Etherperoxide → hochexplosiv

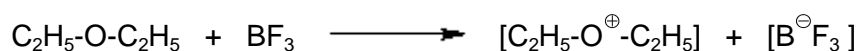
niedermolekulare Ether sind gute Lösungsmittel für die unterschiedlichsten organischen Verbindungen. Früher wurde sie häufig zur Herauslösung (Extraktion) von ätherischen Ölen, Geschmacks-, Farb- und Geruchs-Stoffen verwendet.

Bei Säure-Base-Reaktionen verhalten sich Ether wie schwache Basen. Sie können deshalb von starken Säuren (z.B. Iodwasserstoff-Säure) angegriffen werden.



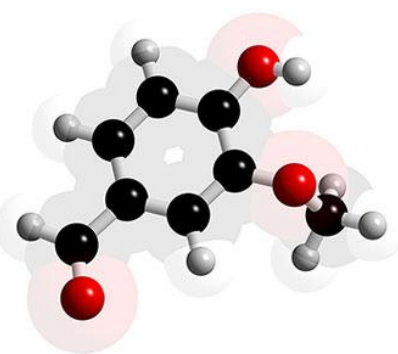
In der analytischen Praxis werden solche Reaktionen zur Strukturaufklärung kompliziert gebauter Stoffe verwendet. Aus der Bildung von gut bekannten Halogen-Kohlenwasserstoffen kann man auch die ursprünglichen Alkylreste an einer Ether-Gruppe schließen.

Ether sind schwache LEWIS-Säuren (Elektronen-Donatoren, Reduktionsmittel). Sie bilden mit LEWIS-Basen (Elektronen-Akzeptoren, Oxidationsmittel) Salze.



Systematisch gehört auch das Vanillin (Hauptaromastoff der Vanille) zu den Ethern. In der Abbildung kann man rechts unten (bei 4:00 Uhr) die Methyl-Ether-Gruppe erkennen. Weiterhin finden wir eine Carbonyl- (bei 7:00 Uhr) und eine Hydroxyl-Gruppe (bei 1:00 Uhr).

Vanillin gehört zu den am meisten produzierten Aromastoffen. Technisch hergestelltes Vanillin darf mit Zucker gemischt nicht als Vanille-Zucker verkauft werden. Dies ist dem echten Produktgemisch aus Vanille-Samen und Zucker vorbehalten. Das Mischprodukt mit Vanillin heißt üblicherweise Vanillin-Zucker.



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

### 3.2.4.1. Diethylether (Diäthyläther, Ether)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$  geringe Reaktionsfähigkeit

Ether + Luft od. Sauerstoff bilden explosive Gemische (enthalten Diethyletherperoxid, welches durch Sauerstoff-Anwesenheit und unter Licht-Einwirkung entsteht; zerfällt bei höheren Temperaturen (Zündfunken) Explosions-artig; reichert sich bei der Destillation oder

---

durch Verdunsten im Rückstand an (höherer Siedpunkt); Rückstände besonders Explosions-  
gefährdet)

Dämpfe wirken narkotisierend → früher Narkosemittel

→ Oligosaccharide

Halbacetal

Vollacetal

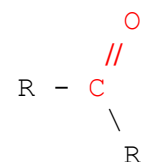
### 3.2.5. Ketone (Alkanone)



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

?

erinnern Struktur-mäßig an die Aldehyde  
statt dem terminalen Wasserstoff ist am Sauerstoff ein weiterer Alkyl-  
Rest gebunden



Keto-Gruppe

systematisch könnte man die Ketone auch bei den Aldehyden (Alkanalen) positionieren  
diverse Ähnlichkeiten aber eben auch viele Unterschiede durch fehlenden Wasserstoff an  
der funktionellen Gruppe

Anz. C-A.	Name	Summenformel	Strukturformel	Verwendung
1				
2				
3	Propanon (Aceton)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{H} - \text{C} \quad \text{C} - \text{H} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Lösungsmittel
4	Butan-2-on ( )	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{H} - \text{C} \quad \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ / \quad \backslash \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
5	Pentan-2-on ( )	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{H} - \text{C} \quad \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ / \quad \backslash \quad   \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
6	Hexan-2-on ( )	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \\ \text{H} - \text{C} \quad \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ / \quad \backslash \quad   \quad   \quad   \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
...				

### Definition(en): Alkanone (Ketone)

Ketone / Alkanone sind Sauerstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen und (mindestens) eine nicht-endständige Carbonyl-Gruppe enthalten.

Alkanone / Ketone sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen, die (mindestens) eine nicht-endständige Carbonyl-Gruppe als funktionelle Gruppe enthalten.

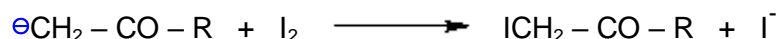
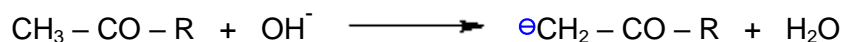
hydrophile C=O-Struktur und lipophile (hydrophobe) Alkyl-Reste bewirken sowohl Lösungsvermögen für polare (hydrophile) Stoffe, wie auch für hydrophobe (unpolare) Stoffe besonders bei Molekülen mit kürzeren Alkyl-Ketten gut ausgeprägt. Aceton wird deshalb auch als Lösungsmittel für Fette, Teer usw. usf. genutzt. Bekannt auch als "Nagel-Lack-Entferner". Zerstört auch viele Kunststoffe (löst sie an).

Oxidationsprodukte sekundärer Alkanole  
Endung -on oder -keton

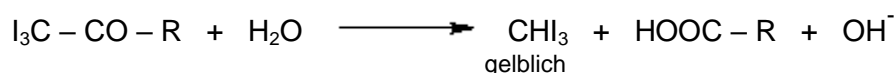
systematisch auch nahe bei den Aldehyden anzusiedeln  
weniger reaktionsfähig als die Aldehyde; lassen sich nicht so leicht oxidieren → keine positive FEHLINGSche oder TOLLENSsche Probe → Unterscheidungs-Möglichkeit von Alkanonen zu Alkanalen (Aldehyden)  
reagieren allg. im Vergleich zu Alkanalen langsamer, da beide Alkyl-Reste +I-Effekte ausüben (Abschwächung der Positivierung des C-Atoms in der Keto-Gruppe)

bei Methylketon-Konstellation (Keto-Gruppe mit mindestens einem Methyl-Rest) verläuft Iodoform-Probe (LIEBEN-Reaktion; LIEBEN-Test) positiv

Ihren Namen hat die Probe zum Einen vom entstehenden Produkt Iodoform (Triiodmethan) bzw. nach ihrem Erfinder Adolf LIEBEN (1836 – 1914). Dieser beschrieb (1870) dabei die Reaktion von Methylketonen mit Iod-Kaliumiodid unter Abspaltung von Iodoform. Die Reaktion läuft im alkalischen Milieu (Kaliumhydroxid) ab.  
Es kommt zu einer Iodierung (Substitution) an der Methyl-Gruppe.



Nach dem diesem Schema folgen noch zwei Iodierungen bis letztendlich die instabile Triiodmethyl-Struktur entsteht, die dann unter Abspaltung von einem Triiodmethyl-Anion zu einer Carbonsäure weiterreagiert:



Iodoform ist eine gelbliche und Wasser-unlösliche Substanz, die ein trübes gelbliches Aussehen bewirkt.

---

Die Probe klappt sowohl mit primären als auch mit sekundären Methylcarbinolen. Charakteristische Vertreter sind Ethanol und Aceton (Propanon).

→ Kohlenhydrate

Propanon (Aceton, Dimethylketon)

farblos, leicht ölige (schwerflüssig), typisch riechende Flüssigkeit

Wasser- und auch Fett-löslich → Lösungsmittel

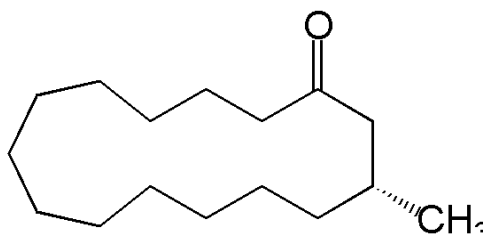
bei gestörtem Stoffwechsel bei Diabetikern und Rindern riechbar

Muscon (3-Methylcyclopentadecanon, Moschus)

Moschus-Duft

herber Duft (männlich)

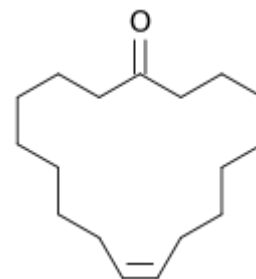
Wegen Tierschutz-Gründen ist man heute fast ausschließlich auf die synthetische Produktion umgestiegen.



Q: de.wikipedia.org (Edgar181 + Velandur)

Zibeton (9-Cycloheptadecen-1-on, Cycloheptadec-9-en-1-on,

Civeton) ist der bestimmende Duftstoff aus den Duftdrüsen der Zibet-Katze. Der gesamte Duftstoff wird als Zibet bezeichnet.



Q: de.wikipedia.org (Ayacop)

### 3.2.6. Ester



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Kann man aus zwei unangenehm riechenden Stoffen ein leckeres Aroma zaubern?  
Mögen Sie Methansäureethylester oder Salicylsäuremethylester?  
Was haben die Ester mit dem typischen – eher chemisch schmeckenden – Fruchtaromen zu tun?

Ester sind Produkte aus der Reaktion von Alkanolen (Alkoholen) mit Säuren. Dabei können die Alkanole sowohl mit organischen Säuren als auch mit anorganischen / Mineral-Säuren reagieren.

Der Name wurde von Leopold GMELIN (1788 - 1853) im Jahre 1850 zuerst einen Stoff angegeben, der dem Äther sehr ähnlich war. Wie der Äther war er leicht flüchtig und wirkte betäubend. Zur Unterscheidung und in Anlehnung an den Namen Äther nannte er den Stoff Ester.

Biologisch und aus trophologischer Sicht sind besonders die organischen Säure-Ester interessant. Die meisten dieser Ester – vorrangig die kleinen bis mittelgroßen Moleküle – sind aromatisch riechende Stoffe.

Großere Moleküle sind weitestgehend geruchslos. Besonders bekannt aus dieser Gruppe sind die Fette. Sie stellen praktisch Dreifach-Ester dar, d.h. bei ihnen wurde der dreiwertige Alkohol Glycerol (1,2,3-Propantriol) dreimal hintereinander mit einer meist längerkettigen Carbonsäure (sogenannte Fettsäuren) verestert.

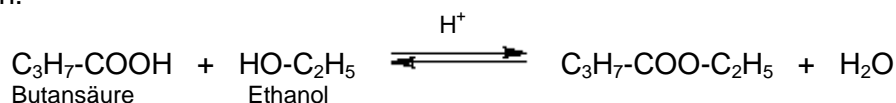
Auch Wachse sind vielfach Ester. Bei ihnen handelt sich aber um klassischen einfach veresterte Produkte.

Anorganische Ester begegnen uns täglich als Waschmittel bzw. Tenside (→ [3.6.1. Tenside](#)). Vielfach wird dabei Phosphorsäure als Reaktionspartner für mittel- bis langkettige Alkanole verwendet. Im Ergebnis erhält man Moleküle, die zwei völlig unterschiedlich lösliche "Hälften" besitzen. Der Alkyl-Rest des Alkanols ist unpolar und damit hydrophob (Wasser-abweisend, Wasser-unlöslich). Der Säure-Teil ist dagegen stark polar und damit hydrophil (Wasser-anziehend, Wasser-löslich). Vielfach sind auch noch abspaltbare Protonen vorhanden, die die Wasser-Löslichkeit noch weiter verbessern und zudem ein schwach saures Milieu schaffen.

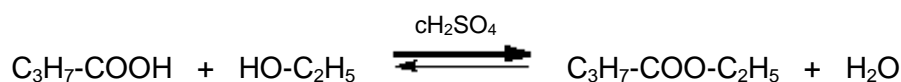
### 3.2.6.1. Bildung und Benennung der Ester



In einem Beispiel wählen wir die übelriechende Buttersäure und lassen diese mit Ethanol reagieren:



Das Ergebnis ist ein Stoff mit einem angenehmen Geruch nach Ananas. Die Reaktion wird durch Protonen – also Säuren – katalysiert. In der Praxis nutzt man häufig die konzentrierte Schwefelsäure, da sie zugleich auch noch hydrophob (Wasser-ziehend) wirkt. Dem Gleichgewicht wird dadurch Wasser als Ausgangsstoff für die Rück-Reaktion entzogen. Dies befördert bekanntermaßen die Hin-Reaktion und somit die Bildung des Esters.



Die Benennung der Ester ist auf drei verschiedene Arten möglich. Bei der ersten wird dem Säure-Namen der Alkylrest-Name des Alkanol angehängt und durch die Endung "-ester" vervollständigt.

Säure-Name + Alkohol-Alkyl-Rest-Name + "**ester**"

Für obiges Beispiel ergibt sich also:

Butansäure + ethyl + ester

also: **Butansäureethylester**

Bei dieser Namensgebung sind auch Trivalnamens-Teile möglich. Man könnte das Butansäureethylester also auch Buttersäureethylester nennen.

Bei der zweiten Nomenklatur-Variante wird der Alkanol-Alkylrest-Name mit dem Säure-Grundkörpername und der Endung "-oat" erweitert.

Alkohol-Alkyl-Rest-Name + Säure-Grundkörper-Name + "**oat**"

Der Name für unser Beispielerster würde sich dann so zusammensetzen:

Ethyl + butan + oat

In diesem Fall also: **Ethylbutanoat**. Auch die Aussprache **Ethylbutanoat** soll möglich sein. Ähnlich ist eine dritte – ältere – Benennungs-Variante. Bei ihr folgt dem Alkyl- bzw. Aryl-Rest der Säurerest-Name der Säure.

Alkohol-Alkyl-Rest-Name + Säurerest-Name

Auf unser Beispiel angewendet heißt das:

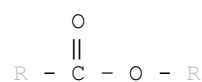
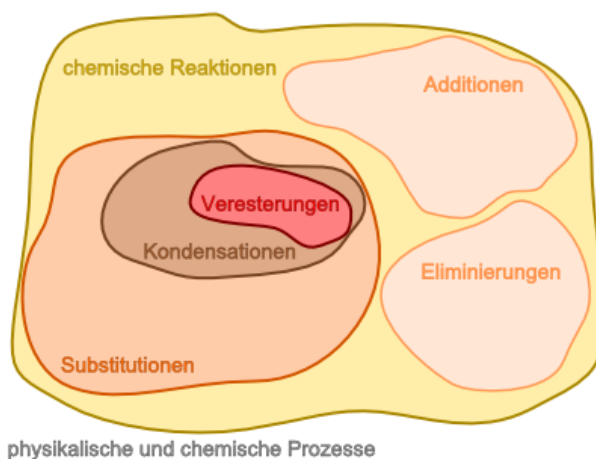
Ethyl + butyrat

Zusammengefasst also: **Ethylbutyrat**.

Aus meiner persönlichen Sicht sind die letzten beiden Namens-Varianten nicht nur schwerer zu lesen und zu interpretieren, sie sind auch noch schwerer als Ester zu erkennen. In diesem Skript werden wir deshalb vorrangig die erste Nomenklatur verwenden.

Die chemische Reaktion, die ausgehend von Alkanol und einer Säure ein Ester entstehen lässt, nennen wir Veresterung oder Ester-Bildung. Es handelt sich praktisch um eine Substitution. Betrachtet man besonders die Abspaltung von Wasser, dann kann man die Veresterung auch den Kondensations-Reaktionen zuordnen.

Die funktionenelle Gruppe der Ester ist die Ester-Gruppe  $\text{-COO-}$ . Auf der linken Seite dürfen sowohl Wasserstoff als auch andere Alkyl- oder Aren-Strukturen folgen. Die rechte Seite darf dagegen niemals mit Wasserstoff belegt sein. In dem Fall hätten wir es mit einer organischen Säure zu tun und nicht mit einem Ester.



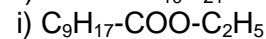
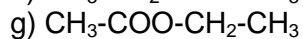
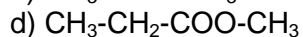
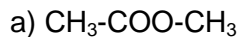


Es muss also immer mindestens ein Kohlenstoff-Atom folgen. In der Literatur wird deshalb auch **-COOR** als funktionelle Struktur angegeben.

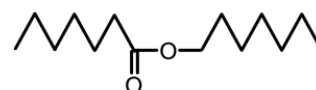
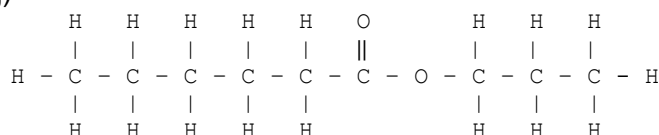
### Aufgaben:

1. Sind Ethansäurebutylester und Butansäureethylester eigentlich zwei Namen für den gleichen Stoff? Begründen Sie Ihre Meinung!

2. Bilden Sie die Namen für die folgenden Stoffe! Geben Sie die Namen in den ersten beiden Nomenklaturen an!



j)



3. Geben Sie für die folgenden Stoffe geeignete Struktur-Formeln an!

a) Ethansäureethylester

b) Methansäurebutylester

c) Buttersäuremethylester

d) Ameisensäurebutylester

e) Octyloctanoat

f) Methylpropiat

g) 3-Methylnonylheptanoat

h) Phenylacetat

i) Heptylvaleriat

j) 3,3 Diethylhexyl-2-ethylpentanoat

### **Definition(en): Ester**

Ester sind Sauerstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen und eine Ester-Gruppe enthalten.

Ester sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen, die eine nicht-endständige Carboxyl-Gruppe als funktionelle Gruppe enthalten.

Ester sind die Reaktions-Produkte der Reaktion von Carbonsäuren mit Alkoholen.

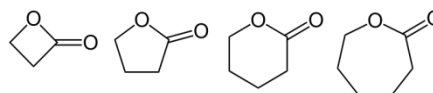
### **Definition(en): Veresterung**

Eine Veresterung ist eine chemische Reaktion, bei der ein Alkohol mit einer Säure zu einem Ester (und Wasser) reagiert.

Veresterungen sind Kondensations-Reaktionen (hier Abspaltung von Wasser), bei denen Alkohole mit Säuren zu Estern umgebildet werden.

Veresterungen sind chemische Reaktionen, bei denen das Wasserstoff-Atom der Hydroxyl-Gruppe eines Alkohols durch .

### 3.2.6.2. intramolekulare Ester (Lactone)



diverse Lacton-Strukturen  
Q: de.wikipedia.org (Jü)

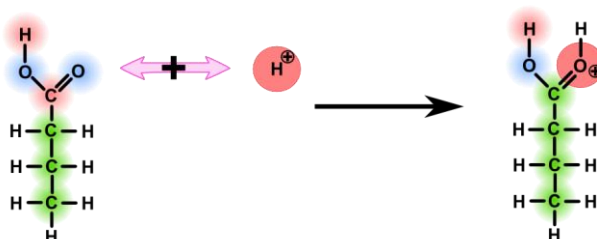
$\gamma$ -Nonalacton  
Kokosnuss-Geruch

diverse Frucht-Aromen (z.B. Erbeeren, ...)

### 3.2.6.2. genauer Mechanismus der Veresterung nach FISCHER

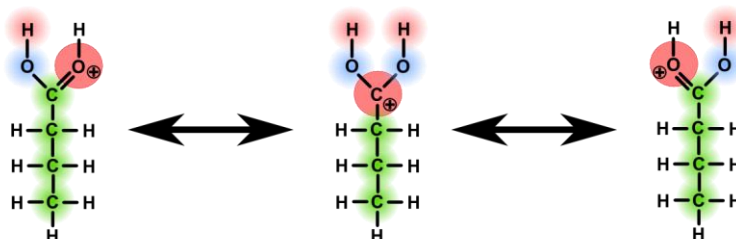


Der nachfolgend beschriebene Mechanismus nach FISCHER (FISCHER-Veresterung) wurde durch radioaktive Markierung des Sauerstoff-Atoms im Alkohol nachgewiesen. Der radioaktive Sauerstoff ist nach der Reaktion nur im Ester zu finden. Zuerst erfolgt eine Protonisierung der Alkansäure.

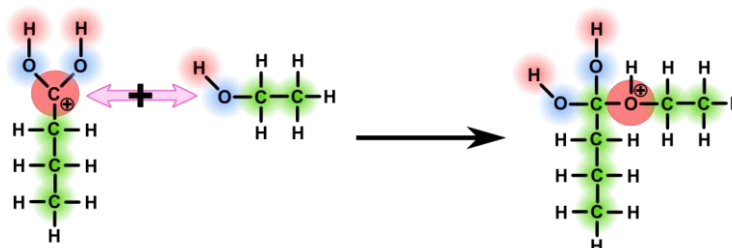


Das positiv geladene Wasserstoff-Ion bzw. ein Proton interagiert mit dem teilweise negativ geladenen Sauerstoff-Atom der Carbonyl-Gruppe. Praktisch wird das Proton von einem Hydronium-Ion abgegeben und es bleibt ein Wassermolekül übrig.

Nach der Anlagerung des Protons bildet sich ein Kation, das mehrere mesomere Strukturen bildet. Die positive Ladung wandert dabei zwischen den beiden Sauerstoff-Atomen und dem verbindenden Kohlenstoff-Atom hin und her.

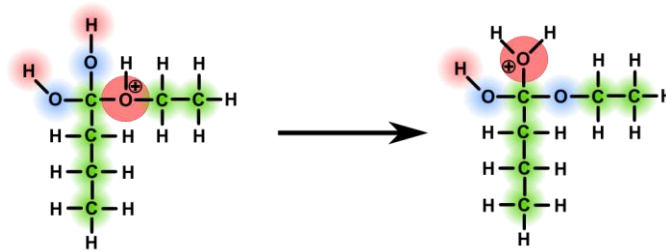


Für die weitere Reaktion ist nur die mittlere mesomere Grenzstruktur relevant. An ihr lagert sich die Hydroxyl-Gruppe des Alkohols an.



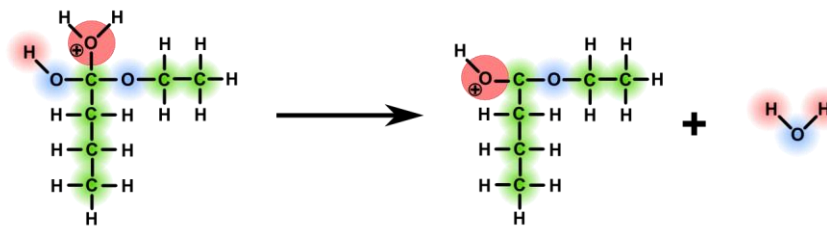
Das Carbo-Kation wird vom partiell negativ geladenen Sauerstoff-Atom aus der Hydroxyl-Gruppe nucleophil angegriffen. Ein freies Elektronen-Paar des Sauerstoffs wird zur Ausbildung einer Bindung zum Carbo-Kation genutzt. Die positive Ladung wandert nun zum Sauerstoff-Atom, d.h. praktisch hier herst nun aktuell starker Elektronen-Mangel.

Im nachfolgenden Schritt kommt es zu Molekül-internen Umlagerungen, wobei das neben dem Sauerstoff-Atom (der oben liegenden Hydroxyl-Gruppe) liegende Wasserstoff-Atom auf eines der Sauerstoff-Atome übergeht. Dies liegt an der tetraedrischen Struktur der reaktiven Zone. Beide Sauerstoff-Atome liegen praktisch neben dem Sauerstoff-Kation mit seinem "überschüssigen" Proton.

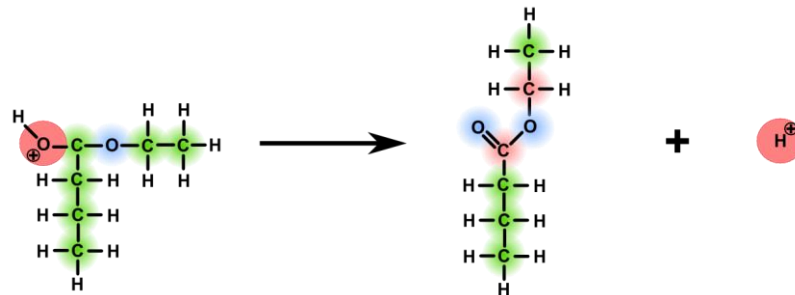


Der am Sauerstoff-Kation liegende Wasserstoff wird vom benachbarten Sauerstoff-Atom der Hydroxyl-Gruppe übernommen. Zwischenzeitlich bildet sich eine Struktur, die einer Wasserstoff-Brücken-Bindung ähnlich ist. Insgesamt stabilisiert sich zwischenzeitlich die positive Ladung am übernehmenden (akzeptierenden) Sauerstoff-Atom. Das abgehende Sauerstoff-Atom zwischen dem Säure- und dem Alkohol-Molekülrest bildet nun eine stabile Brücke.

Im nächsten Schritt kommt es zur Abspaltung eines Wasser-Moleküls (Dehydratisierung).

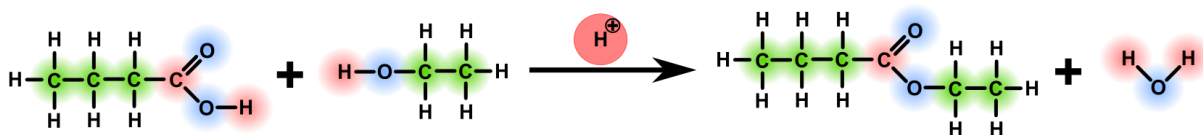


Das Kation übernimmt nun die Bindungs-Elektronen zum Kohlenstoff. Nachfolgend entzieht das temporäre Carbo-Kation nun wieder freie Elektronen vom Sauerstoff-Atom der benachbarten Hydroxyl-Gruppe. Hier stabilisiert sich nun wieder die positive Ladung, um im nächsten und letzten Schritt ein Proton / Wasserstoff-Ion abzuspalten.



Nach der Deprotonisierung liegt der Ester vor.

Zusammengefasst ergibt sich die – schon oben aufgezeigte – Gesamt-Gleichung:

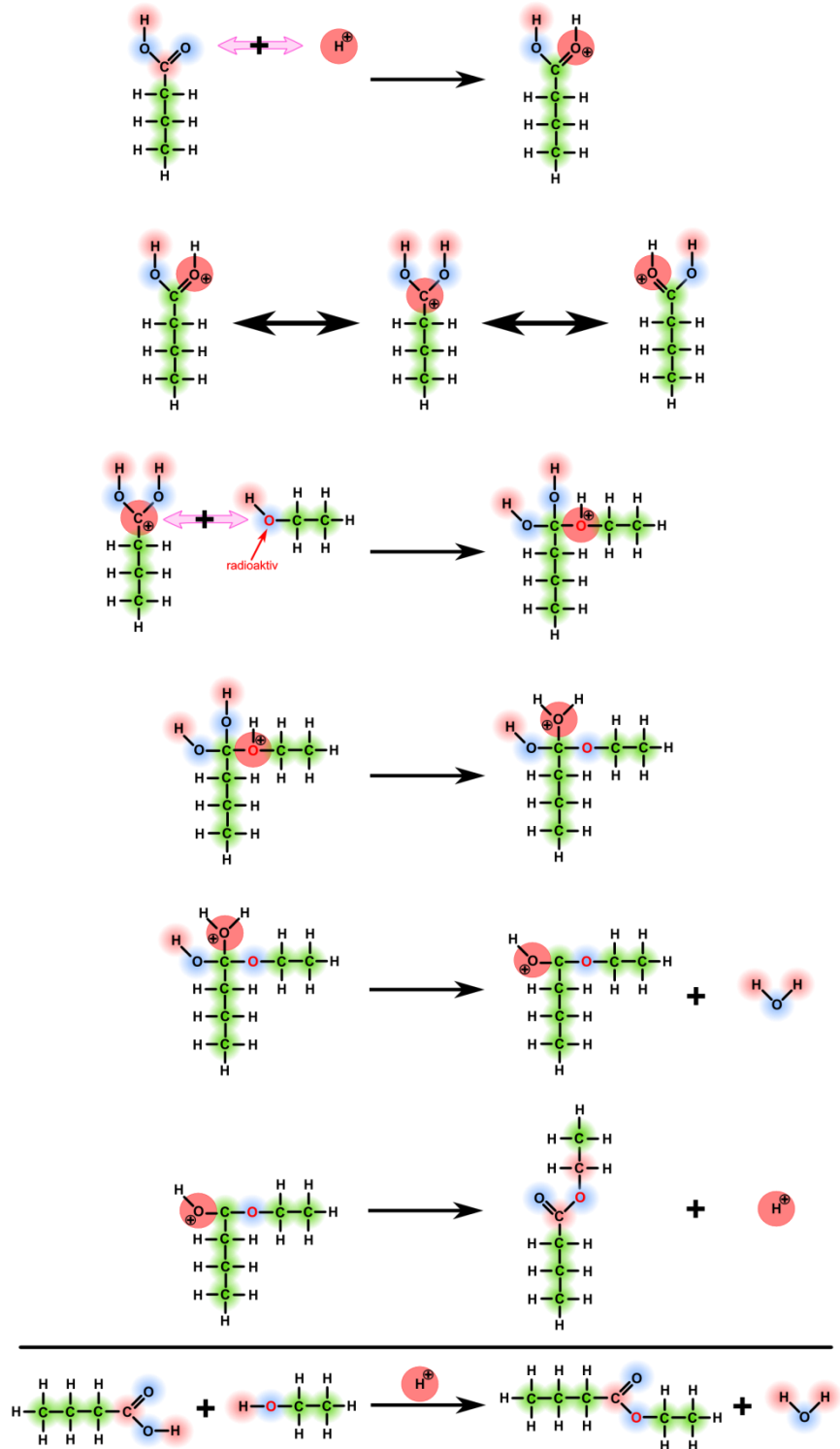


Die Rück-Reaktion ist eine Hydrolyse. Unter Verwendung von Wasser wird der Ester in seine Bau-Bestandteile – Alkohol und Säure – zerlegt.

### Aufgaben:

1. Erläutern Sie den nebenstehenden Ablauf der Veresterung! Gehen Sie dabei auf die Bedeutung von radioaktiv markierten Atoms (Sauerstoff-18) für die Aufklärung dieses Mechanismus ein!

2. Stellen Sie Hypothesen für den Fall auf, in dem die Säure mit radioaktiven Sauerstoff markiert ist!



3. Geben Sie für die Bildung von Ethansäurebutylester die Reaktions-Schritte nach dem FISCHER-Mechanismus an!

### 3.2.6.3. Eigenschaften und Verwendung der Ester



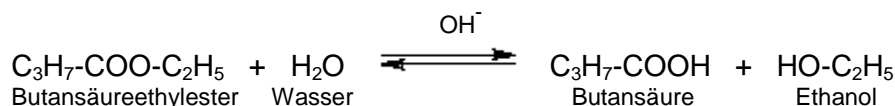
Da die Ester eine sehr heterogene Gruppe von Stoffen sind, lassen sich nur schwerlich gemeinsame physikalische Eigenschaften feststellen.

Sehr kleine Ester sind meist noch recht gut in Wasser löslich. Mit größerer Kettenlänge nimmt diese aber ab. Schon Moleküle mit mittlerer Kettenlänge sind hydrophob (Wasserabweisend). Sollten polare funktionelle Gruppen in den Resten enthalten sein, dann erhöht sich die Löslichkeit meist wieder deutlich.

Die kurzkettigen Ester sind leicht flüchtig und sind zumeist Flüssigkeiten. Mit steigender Kettenlänge sind die Ester dann immer mehr viskose Flüssigkeiten oder schließlich auch Feststoffe. Die Siedepunkte sind im Vergleich zu Alkoholen und Alkansäuren mit gleicher Gesamt-Kettenlänge deutlich geringer, da zwischen den Molekülen kaum Wasserstoff-Brücken aufgebaut werden.

Bei den chemischen Eigenschaften lassen sich zumindestens hinsichtlich der Reaktionen an der Ester-Gruppe ähnliche Verhaltensweisen beobachten.

Alle Ester unterliegen der Hydrolyse. Dabei handelt es sich praktisch um die Rückreaktion der Veresterung. Der Begriff Hydrolyse beinhaltet auch die beiden Wesenszüge der Reaktion: Es ist eine Auflösung (griech.: lysis)/ Zerstörung durch Wasser (griech.: hydor, hydro)

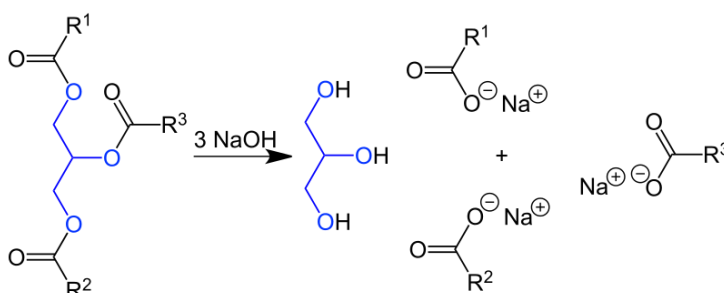


Durch Zusatz von Basen lässt sich die Hydrolyse von Estern beschleunigen. Die Hydrolyse von Estern wird exakt Verseifung genannt.

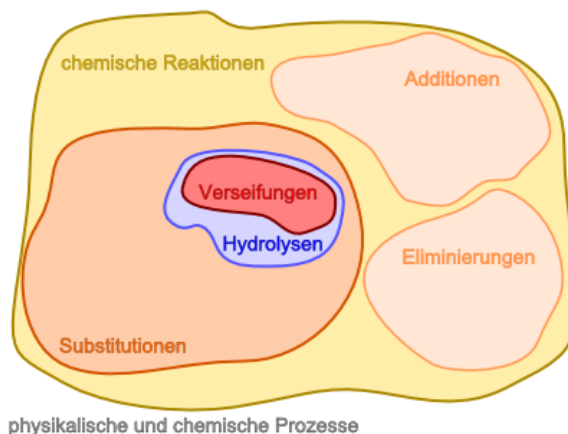
Ursprünglich wurde der Begriff vorrangig für die Hydrolyse von Fetten (Triglyceriden) genutzt. Er beschreibt die Herstellung von Seifen. Als Ausgangsstoff wurden viele Jahrhunderte alte Fette und Fett-Abfälle mit Kali- oder Natronlauge verwendet. Die Fett-Moleküle werden durch zerkochen (Seife-sieden) in ihre Bestandteile Glycerol und Fettsäuren zerlegt. Bei Anwesenheit von starken Basen entstehen Seifen – chemisch sind es die Natrium- bzw. Kaliumsalze der verschiedenen Fettsäuren.

Heute verwendet man den Begriff Verseifung für alle Hydrolysen von Estern.

Verseifungen sind somit spezielle Hydrolysen, die wiederum zu den Substitutionen gehören.



Summen-Gleichung der Verseifung  
Q: de.wikipedia.org (Jü)



---

### Aufgaben:

- 1. Erstellen Sie den Mechanismus für die Hydrolyse Buttersäureethylester!  
(Zur Vereinfachung können Sie davon ausgehen, dass die Reaktion über das Vorhandensein von Protonen / Wasserstoff-Ionen abläuft!)*
- 2. Informieren Sie sich in Büchern oder im Internet über den wirklichen Ablauf der Hydrolyse (Additions-Eliminierungs-Mechanismus)*
- 3. Ist eigentlich eine Hydrolyse nach dem Mechanismus von Aufgabe 1 möglich? Begründen Sie Ihre Meinung!*

Eine weitere Möglichkeit zu chemischen Veränderung von Estern ist die Umesterung. Dabei werden die Alkohol-Reste des einen Esters durch einen anderen ausgetauscht. Man spricht auch von einer Alkoholyse.

Technisch wird dies z.B. zur Herstellung von Bio-Diesel genutzt. Hierbei wird das Glycerol aus Raps-Öl durch Methanol ersetzt.

Die Reaktion wird im Überschuß d auszutauschenden Alkohols unter Anwesenheit einer Säure durchgeführt (ZEMPLÉN-Reaktion).

Umesterungen spielen auch bei der Herstellung von Margarinen und Zucker-Tensiden sowie von Monoglyceriden und Diglyceride aus Triglyceriden (Fetten) eine wichtige Rolle. Mono- und Diglyceride werden als Zusatzstoffe für Lebensmittel (E 471) verwendet.

→ diverse Verwendungen

Ethansäuremethylester (Methylacetat) → Klebstoff (Uhu)

Ethansäureethylester → Lösungsmittel; Tötungsmittel für Insekten (Sammler)

PET → Polyterephthalsäureethylenester (Polyethylenterephthalat)

Milchsäure-Ester → Polylactide (Kunststoff)

#### → **Geschmacksstoffe**

im Bier rund 90 verschiedene Ester bekannt

im Wein rund

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Bernsteinsäurediethylester

leichte, angenehme Note

Milchsäureethylester

butterartig

<b>Ester</b>	<b>Aroma</b>	<b>weitere Komponenten Bemerkungen</b>
Benzoessäureethylester	allgemein fruchtiges Aroma	
Benzoessäuremethylester	Marzipan	
Benzylsalicyat	Nelken-Aroma	
Bernsteinsäurediethylester	leichte, angenehme Note	
Capronsäureethylester	Käse-Aroma	
Citronensäuretriethylester	angenehm esterartig	
Essigsäure-2-phenylethylester	Rosen-Aroma	
Eugenolacetat	Gewürz-Nelke	
(Z)-Hex-3-enylbutanoat	Passionsfrucht-Aroma	
Methansäureethylester	Himbeer-Aroma	
2-Methylbuttersäureethanoat	fruchtiges Aroma des griechischen Oliven- Öls	
Milchsäureethylester	Butter	
Propansäureethylester	allgemein erfrischen- des Aroma (Gletscher- Eis-Bonbon)	
Salicylsäuremethylester	Pfefferminz-Aroma	



<b>Ester-Gemische</b>	<b>Aroma</b>	<b>weitere Komponenten Bemerkungen</b>
Ameisensäureamylester; Ameisensäureethylester; Propionsäureethylester	Rum-Aroma	
Buttersäureethylester (Ethylbutyrat, Ethylbutanoat); Butansäuremethylester; Ethansäurebutylester	Ananas-Aroma	
Butansäurebencylester (Benzylbutanoat); Butansäurepropylester (Propylbutanoat); Ethansäure-2-butylester; Ethansäure-2-hexylester	Erdbeer-Aroma	
Essigsäureamylester; Isoamylbutyrat; Essigsäurepentylester (Pentylethanoat); Essigsäurehexylester	Birnen-Aroma	
Butansäureethylester; Ethansäurebencyl	Pfirsich-Aroma	
Ethyl-2-methylbutanoat; Ethyl-3-hydroxyhexanoat; Ethansäureoctylester	Orangen-Aroma	
Pentylethanoat; Ethansäure-2-methyl-1-propylester (Isobutylacetat)	Bananen-Aroma	
Salicylsäuremethylester Salicylsäurebencylester (Benzylsalicylat)	Wintergrün-Öl	
Valeriansäureamylester; Methansäurebutylester (Methylbutyrat, Methylbutanoat); Octansäureethylester; Hexansäureethylester; Pentansäurepentylester	Apfel-Aroma	

<b>Bestandteil(e)</b>	<b>Aroma</b>	<b>Bemerkungen</b>
3-Methylbutanal	Kartoffel-Aroma, Malz-Aroma	

---

### Aufgaben:

x. Warum gehört 3-Methylbutanal (Kartoffel- und Malz-Aroma) nicht in die Reihe der Ester? Begründen Sie Ihre Meinung!

#### Arzneimittel

Ethylnitrit ( $C_2H_5-ONO$ ) wirkt Harn-treibend und Fieber-senkend

Amylnitrit ( $(H_3C)_2-C_3H_7-ONO$ ) wirkt Krampf-lösend bei Asthma und epileptischen Anfällen

#### Insektizide und Gifte

Parathion ( $C_{10}H_{14}NO_5PS$ )

auch E 605, deutet fälschlich auf einen Zusatzstoff hin, ist aber keiner historischer Name  
früher häufig als Gift für Mord oder Selbstmord genutzt

Dichlorvos ( $C_4H_7Cl_2O_4P$ )

Tabun (Dimethylphosphoramidocyansäureethylester) ( $C_5H_{11}N_2O_2P_2$ )

Sarin (Methylfluorosphonsäureisopropylester) ( $CH_3-PFO-OCH(CH_3)_2$ )

Soman (Methylphosphonfluorsäureester) ( $C_7H_{16}FO_2P$ )

#### Sprengstoffe

Nitroglycerin (Nitroglycerol, Glycerolnitrat)

Grundstoff zur Herstellung von Dynamit (Mischung aus Nitroglycerol und Kieselgel)

Alfred NOBEL (Patent-Anmeldung 1867; Zinsen aus den damaligen Patent-Gebühren werden heute noch als Preisgeld zum NOBEL-Preis ausgereicht)

Mono- und Di-Glyceride (MDG) werden mit Lebensmittel-typischen Alkansäuren verestert dabei werden diverse – breit-verwendbare – Zusatzstoffe hergestellt

Veresterung von MDG mit ...	Verwendung als ...	Zusatzstoff E-Nummer	Bemerkungen
Essigsäure	Emulgatoren, Trägerstoffe, Überzugs-Stoffe	E 472a	verstärken die Wirkung anderer Emulgatoren
Milchsäure	Emulgatoren, Stabilisatoren, Mehl-Behandlungsmittel, Trägerstoff	E 472b	
Citronensäure	Emulgatoren, Komplex-Bildner, Trägerstoffe	E 472c	unterstützen die Wirkung von Antioxidanzien
Weinsäure	Emulgatoren, Trägerstoffe	E 472d	
Mono- und Diacetylweinsäure	Emulgatoren	E 472e	
Wein- und Essigsäure	Emulgatoren, Mehl-Behandlungsmittel	E 472f	

## Makromoleküle und Kunststoffe

### Celluloid

auch Zelluloid, Zellhorn, erster Thermoplast, zuerst Parkesine (1856) nach ihrem Erfinder Alexander PARKES ()

aus Cellulosenitrat (Nitrocellulose) und Campher hergestellt, heute noch für die Produktion von Tischtennis-Bällen, Trommel-Bezügen und Plekten (Hilfsteile zum Spielen von Zupf-Instrumenten) gebraucht

typische Zusammenetzung von gut-haltbaren und Flamm-resistentem Celluloid:

70 – 80 % Cellulosenitrat, 30 % Campher, 1 – 5 % Ethanol, Rest Farbstoffe, Stabilisatoren und weitere Zusätze

früher Film-Material, Spielzeug (Puppen), Käämme, mechanische Formteile (z.B. Zahnräder), Brillen-Gestelle, Füllfederhalter, ...

auch heute immer noch für edle Produkte verwendet, da die haptischen Eigenschaften von Celluloid nicht einfach durch andere Kunststoffe nachgebildet werden können

bei steigendem Wasser-Verlust – z.B. bei zu trockener Lagerung von Filmen – neigt Celluloid zur Selbstentzündung oder gar zur Detonation.

Poly-Ester aus Zitronensäure und Gefrierschutz-Mittel (Glycerin / Ethylenglycol)

Zitronen ist eine organische Dreifach-Säure mit einer Hydroxyl-Gruppe (OH-Gruppe)

alle drei COOH-Gruppen können reagieren

### Aufgaben:

1. Stellen Sie eine chemische Reaktions-Gleichung für die Reaktion von Glycerol und Zitronensäure (ein Teilschritt) mit Struktur-Formeln auf!
2. In welchem Stoffmengen und ein welchem Massen-Verhältnis sollten Zitronensäure und Glycerol gemischt werden, damit ein vollständiger Stoffumsatz möglich ist? Begründen Sie Ihre Angaben!
3. Angenommen sowohl die Zitronensäure, als auch das Glycerol reagiert nur an zwei Stellen, welche Stoffmengen und welche Massen von beiden Ausgangsstoffen sind notwendig, um 10 g des Reaktions-Produktes zu bilden?

### Polymeres Ester aus Zitronensäure und Gefrierschutzmittel

#### Geräte und Materialien:

Citronensäure (kristallin); Glycerol (Glycerin, 1,2,3-Propantriol); Mess-Pipette oder Standzylinder; Waage; Reagenzglas; Holzstab (z.B. Schaschlik-Spieß); Wärme-Quelle; Reagenzglas-Halter

#### Durchführung:

- in ein Reagenzglas 0,3 ml Glycerol und 1,9 g Citronensäure geben
- Gemisch vorsicht bis zum Sieden erwärmen und 2 Minuten sieden lassen (Achtung! Gemisch darf sich nicht verfärben!)
- nach einem kurzen Abkühlen mit dem Holzstab versuchen Fäden zu ziehen (kann als Wettbewerb erfolgen ("Wer schafft den längsten Faden?"))

### Versuch: Reaktion von Ester mit Base

#### Durchführung:

- Versuch eignet zur zur Daten-Aufnahme mit einem Daten-Logger / Meßwert-Erfassungs-System / geeigneten Taschenrechner
- jeweils 0,5 ml und 1,0 ml einer Ethansäureethylester-Lösung werden (schrittweise) mit 0,05 M Natriumhydroxid-Lösung titriert und die Leitfähigkeit aufgenommen
- !!! Sensoren nach Gebrauch sehr gründlichen abspülen und reinigen (Ester greift Plastik an!)



### 3.2.6.3.1. Triglyceride, Fette



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Was haben Fette mit Estern zu tun?

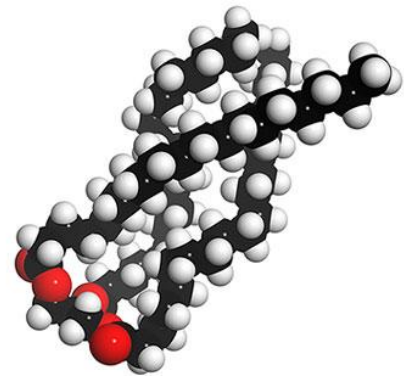
?

gehören zu den Lipiden

ein ausführliche Besprechung erfolgt weiter hinten bei den Estern → [3.2.7.1. Triglyceride](#)

Triglycerid (Fett)

Molekül aufgebaut aus Glycerol (dreiwertiger Alkohol)  
und drei Fettsäuren



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

wegen der großen Bedeutung in Biologie und Ernährungslehre widmen wir den Triglyceriden  
und ihren Derivaten hoch-gegliederte Abschnitte ()  
aus rein chemischer Sicht müssten wir sie als Untergruppe der Ester weiter betrachten

### 3.2.7. Fette, Lipide und Derivate



**Bemerkung / Hinweis:**

Wegen der Bedeutung der Fette wurde dieser Abschnitt außerhalb der benutzten Systematik hochgestuft! (original: → [3.2.6.3.1. Triglyceride, Fette](#))

#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Was sind Lipide? Sind das Gleiche wie Fette? Ist Lipid das Fremdwort für Fett?

Was unterscheidet Fette, Öle, fette Öle, Mineral-Öl voneinander? Sind das nur unterschiedliche Name für ein und dieselbe Stoffgruppe?

Was sind native und raffinierte Öle?

Was macht ein raffiniertes Öl besonders pfiffig?

Was ist besser, ein kalt- oder warm-gepresstes Öl?

Gibt es böse und gute Fette? Sind light-Produkte besser für unsere Ernährung?

Sind Fette aus chemischer Sicht das Problem unserer modernen Ernährung?

Die Welt der Lipide, Fette usw. ist begrifflich etwas schwieriger. Als übergeordnete Gruppe werden die Lipide betrachtet. Bei ihnen handelt es sich um Naturstoffe, die zu den Estern gehören und sich vorrangig über ihre Wasserunlöslichkeit definieren.

Künstliche Stoffe dieser chemischen Klasse werden üblicherweise nicht zu den Lipiden gezählt. Eine genaue Grenzziehung ist chemisch aber schwierig. Sie ist primär biologisch determiniert.

---

## Lipide

- **Triglyceride  
Triacylglycerine  
(Triacylglycerole)  
(Fette und fette Öle)** Veresterungs-Produkte aus einem Glycerol-Molekül und drei Fettsäure-Molekülen (lang-kettige Monocarbonsäuren)
- **Triglycerid-Derivate  
(Phospholipide,** Veresterungs-Produkte aus einem Glycerol-Molekül und ein bis zwei Fettsäure-Resten sowie zwei oder einem anders-gearteten Rest(en)
- **Sphingolipide** Veresterungs-Produkte aus dem ungesättigten Amino-Alkohol Sphingosin und zwei Resten (meist Fettsäuren) kann chemisch aber auch als Peptid-Derivat betrachtet werden
- **Wachse** Veresterungs-Produkte aus einem langkettigen, primären (Fett-)Alkohol und einer Fettsäure
- **Isoprenoide  
(Steroide, Carotinoide,  
Terpene, Terpenoide, ...)** bestehen aus dem Grund-Element Isopren und sind i.A. durch Polymerisation entstanden
- **Lipopolysaccharide** Kondensations-Produkte aus und Mehr- oder Vielfach-zuckern (Oligo- oder Polysaccharide) sie können auch als Glycolipide gezählt werden
- **(Fett-lösliche) Farbstoffe** keine Struktur-basierte Stoffklasse sie funktionieren als Farbstoffe (z.B. Carotinoide, ...) oder als strukturell verwandten Farbstoff-Derivate
- 

Fette und fette Öle sind chemisch gesehen reine Triglyceride. Dabei enthalten die Fette vorrangig gesättigte Fettsäuren und die fetten Ölen einen höheren Anteil an ungesättigten Fettsäuren. Die fetten Öle sind bei Zimmer-Temperatur flüssig.

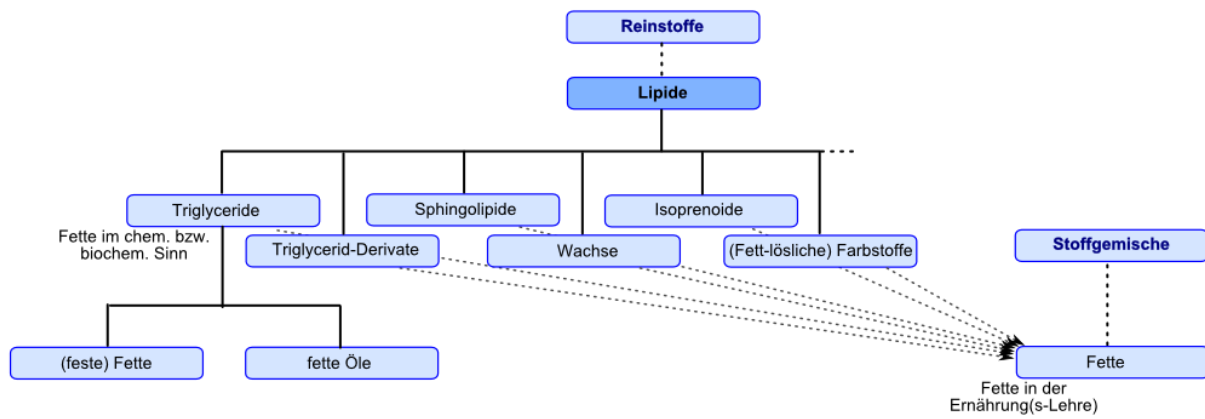
Wenn wir in der Chemie von Fetten sprechen, dann meinen wir i.A. reine Triglyceride.

Natürliche Fette und Öle (z.B. Oliven-Öl, Rinder-Talk, Schweine-Fett, Sonnenblumen-Kern-Öl, ...) sind Stoffgemische aus verschiedenen Triglyceriden, weiteren Glycerolestern und anderen Lipiden (Farb-Stoffe, ätherische Öle, ...). Schon für verschiedene Herkunftsgebiete oder Züchtungen (Sorten) können sich die Zusammensetzungen deutlich unterscheiden. Deshalb haben natürliche Fette immer nur Bereiche für Eigenschaften. Ganz deutlich wird das z.B. für Schmelz- und Siede-Temperaturen.

Von den i.A. natürlichen Fetten (und fetten Ölen) unterscheiden sich die Mineral-Öle und Schmierstoffe. Sie gehören vorrangig zu den lang-kettigen Alkanen (→ [2.1.1.3.6. Alkane mit mehr als 17 Kohlenstoff-Atomen - Paraffine](#)).

Natürliche Fette und fette Öle sind Mischprodukte aus – meist verschiedenen – Triglyceriden und anderen Lipiden. Der Triglycerid-Anteil liegt um die 98 %. Als Fettsäuren dominieren Palmitin- und Stearinsäure als gesättigte Fettsäuren. Typische ungesättigte Fettsäuren in natürlichen fetten Ölen sind die ÖL-, die Linol- und die Linolensäure.

Farbe und Geschmack der natürlichen – pflanzlichen oder tierischen – Fette werden auch durch gelöste Farbstoffe, Isoprenoide und ätherische Öle bestimmt.



**Aufgaben:**

1. Warum taucht im obigen Diagramm die Gruppe der Mineral-Öle nicht auf? Ist das ein Fehler? Wo müsste man die Gruppe einordnen, wenn man es unbedingt will?

- 2.
- 3.



### 3.2.7.1. Triglyceride



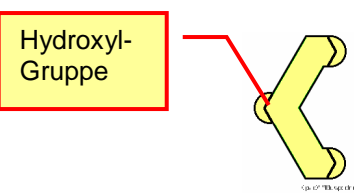
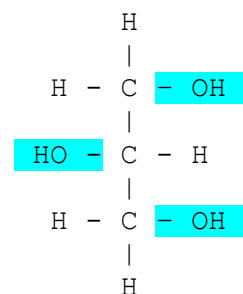
Triglyceride (Fette im chem. bzw. biochem. Sinn) sind die Energie-Träger mit der höchsten Energie-Dichte. Pro Mol kommen sie durchschnittlich auf  $\approx 37$  kJ, was ungefähr dem Doppelten von Kohlenhydraten (Sacchariden  $\rightarrow$ ) und Eiweißen (Proteinen  $\rightarrow$ ) entspricht. Vorteilhaft ist auch die fehlende Wasser-Löslichkeit. Dadurch spielen sie in osmotischen Systemen kaum eine Rolle. Fette sind die idealen Energie-Reserven von Pflanzen und Tieren.

#### 3.2.7.1.1. Bau, Einteilung und Benennung



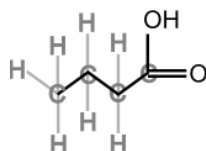
Das zentrale Glycerol-Molekül ist ein dreiwertiger Alkohol, d.h. es besitzt in seinem Molekül drei Hydroxyl-Gruppen (-OH). Diese nennen viele umgangssprachlich Alkohol-Gruppe.

Früher wurde Glycerol auch als Glycerin (Glycerin) bezeichnet. Um aber mehr Betonung auf den alkoholischen Charakter zu legen, nennt man es heute mehr und mehr Glycerol. Glycerin ist eine Trivial-Bezeichnung, die in der Chemie und umgebenen Bereich zur einfacheren Benennung verwendet wird. Viele Trivial-Bezeichnungen ergeben sich aus historischen Gegebenheiten und sind oft von naturwissenschaftlich falschen Vorstellungen geprägt. Der exakte chemische Name lautet 1,2,3-Propantriol (auch: Propan-1,2,3-triol).

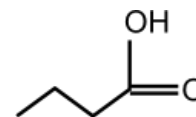


Das nebenstehende Modell verdeutlicht die wesentlichen Details des Molekül-Baus für einfache Zwecke.

#### Beispiel: Butansäure (Buttersäure)

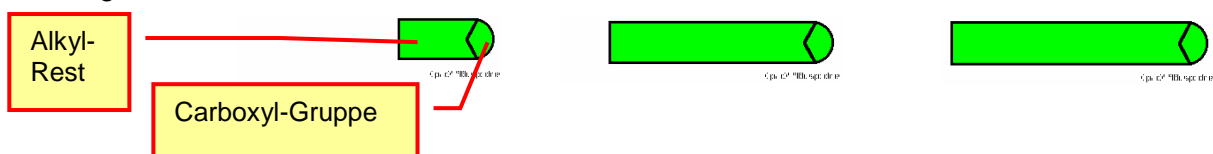


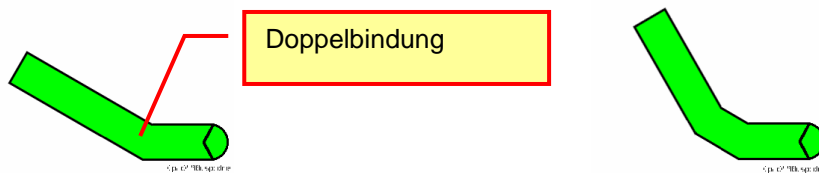
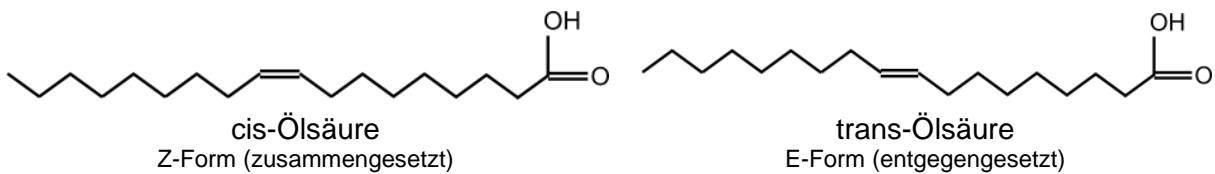
Gitterstruktur-Formel  
mit zukünftig entfallenen Details



Gitterstruktur-Formel

Als stark vereinfachtes Modell verwenden wir zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Kettenlängen:

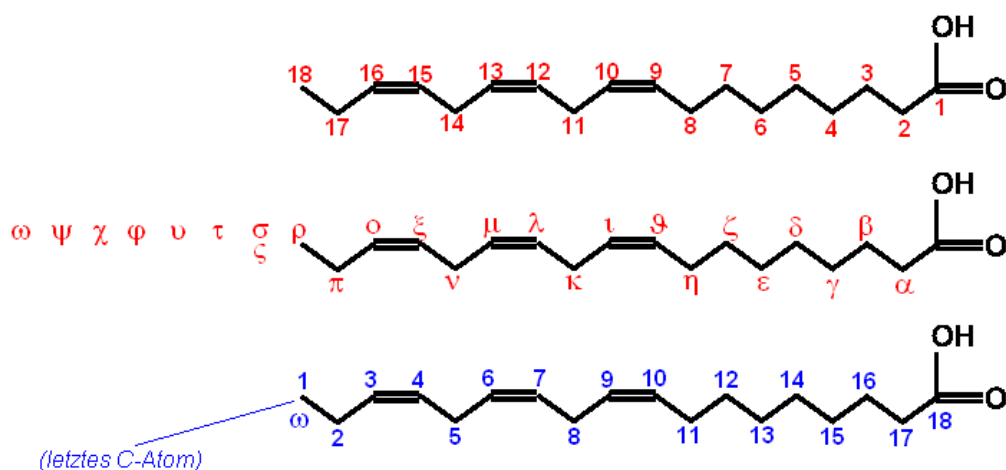




In der Literatur findet man auch ältere Nummerierungs-Formen. Bei einer werden griechische Kleinbuchstaben für Positionsangaben benutzt. Die erste Nachfolge-Position (hinter dem höchstoxidierten C-Atom) bekommt die Bezeichnung  $\alpha$ . Weitere Positionen werden dann in Folge des griechischen Alphabetes vergeben. Natürliche Fettsäuren haben also ihre erste Doppelbindung an der  $\vartheta$ -Position (theta). Bei den  $\omega$ -Fettsäuren (omega) betrachtet man das letzte C-Atom der Kette als Position  $\omega$  (letzter Buchstabe des griech. Alphabetes). Die Positionsangabe erfolgt dann durch rückgezählte Positionsnummern. Das Omega wird dabei vorangestellt. Also lässt sich obiges Beispiel auf folgende Möglichkeiten benennen:

### Exkurs: griechische Klein-Buchstaben

$\alpha$	alpha	$\iota$	jota	$\rho$	rho
$\beta$	beta	$\kappa \chi$	kappa	$\sigma \varsigma$	sigma
$\gamma$	gamma	$\lambda$	lambda	$\tau$	tau
$\delta$	delta	$\mu$	my	$\upsilon \nu$	upsilon
$\epsilon$	epsilon	$\nu$	ny	$\phi$	phi
$\zeta$	zeta	$\xi$	xi	$\chi$	chi
$\eta$	eta	$\omicron$	omikron	$\psi$	psi
$\vartheta$	theta	$\pi$	pi	$\omega$	omega
		$\varpi$		$\theta$	



IUPAC-Nomenklatur  
 (seit 1980 verbindlich)  
 veraltet:

all-cis-9,12,15-Octadecatriensäure  
 all-cis-Octadeca-9,12,15-triensäure

trivial:  $\alpha$ -Linolensäure  
 Kürzel:  $\alpha$ Lnn

Omega 3,6,9- säure

Name	chemische Formel	Anzahl der Doppelbindungen
Ölsäure	$C_{17}H_{33}COOH$	1
Linolsäure	$C_{17}H_{31}COOH$	2
Linolensäure	$C_{17}H_{29}COOH$	3
Arachidonsäure	$C_{19}H_{31}COOH$	4
Eicosapentaensäure	$C_{19}H_{29}COOH$	5
Erucasäure	$C_{21}H_{41}COOH$	1

Die exakte Benennung der Triglyceride ist z.T. sehr aufwändig. Entsprechend der IUPAC-Nomenklatur sind sie als Ester zu bezeichnen. In der Lebensmittelchemie gibt es parallel laufende Trivialbezeichnungen. Hier werden die Triglyceride durch die Endung **-in** gekennzeichnet. Diese wird an die Fettsäure-Namensstämme (ohne -säure) angehängt. Mehrere Fettsäuren werden nach Kettenlänge, Sättigung und Sättigungsgrad geordnet.

### Aufgaben:

1. Stellen Sie die Gleichungen für die Bildung eines Triglyceris nur aus Butter-säure als Fettsäure und einmal Phosphorsäure auf! Zu welcher Gruppe von Lipiden / Lipoiden gehört dieses Triglycerid? Begründen Sie Ihre Aussage!
2. Fassen Sie die drei Einzelgleichungen zu einer Gesamtgleichung zusammen! (Stoffe, die auf beiden Seiten auftauchen, werden rausgestrichen!)
- 3.
4. Klären Sie den Aufbau der folgenden Triglyceride:
  - a) Trilinolenin
  - b) Distearo-olein
  - c) Palmito-dilinolenin
  - d) Stearo-linolo-arachnidin
  - e) Myristino-arachino-linolenin

**gesättigte Fettsäure**

exakter Name	chemischer Name	Trivialname	Anzahl C-A.	Anzahl Doppelbind.	Position(en) der D.-bind.	Kurzbezeichnung	FP [°C]	KP [°C]	
<b>Butansäure</b>		Buttersäure	4	0	-	4:0			
<b>Pentansäure</b>		Valeriansäure	5	0	-				
<b>Hexansäure</b>		Capronsäure	6	0	-	6:0			
<b>Heptansäure</b>		Oenanthylsäure	7	0	-				
<b>Octansäure</b>		Caprylsäure	8	0	-	8:0			
<b>Decansäure</b>		Caprinsäure	10	0	-	10:0			
<b>Dodecansäure</b>		Laurinsäure	12	0	-	12:0	44		
<b>Tetradecansäure</b>		Myristinsäure	14	0	-	14:0			
<b>Hexadecansäure</b>		Palmitinsäure	16	0	-	16:0	62		
<b>Octadecansäure</b>		Stearinsäure	18	0	-	18:0	69		
<b>Eicosansäure</b>		Arachinsäure	20	0	-	20:0			
<b>Docosansäure</b>		Behensäure	22	0	-	22:0			
<b>Tetracosansäure</b>		Lignocerinsäure	24	0	-	24:0			
<b>Hexacosansäure</b>		Cerotinsäure	26	0	-	26:0			
<b>Octacosansäure</b>		Montansäure	28	0	-	28:0			
<b>Triacotansäure</b>		Melissinsäure	30	0	-	30:0			

**ungesättigte Fettsäure**

exakter chemischer Name	Trivialname	Anzahl C-A.	Anzahl Doppelbind.	Position(en) der Doppelbindung(en)	Kurzbezeichnung	FP [°C]	KP [°C]	
<b>5-Dodecensäure</b>	Lauroleinsäure	12	1	5	12:1 (5)			
<b>9-Tetradecensäure</b>	Myristoleinsäure	14	1	9	14:1 (9)			
<b>9-Hexadecensäure</b>	Palmitoleinsäure	16	1	9	16:1 (9)			
<b>9-Octadecensäure</b>	Ölsäure	18	1	9	18:1 (9)	16		
<b>9-Eicosensäure</b>	Gadoleinsäure	20	1	9	20:1 (9)			
<b>13-Dodecensäure</b>	Erucasäure	22	1	13	22:1 (13)			
<b>9,12-Octadecadiensäure</b>	Linolsäure	18	2	9, 12	18:2 (9, 12) 18:2, Omega-6	-5		essentiell
<b>9,12,15-Octadecatriensäure</b>	α-Linolensäure	18	3	9, 12, 15	18:3 (9, 12, 15) 18:3, Omega-3	-11		essentiell
<b>6,9,12-Octadecatriensäure</b>	γ-Linolensäure	18	3	6, 9, 12	18:3 (6, 9, 12) 18:3, Omega-6			essentiell
<b>5,8,11,14-Eicosatetraensäure</b>	Arachnidonsäure	20	4	5, 8, 11, 14	20:4 (5, 8, 11, 14) 20:4, Omega-6			essentiell
<b>5,8,11,14,17-Eicospentaensäure</b>		20	5	5, 8, 11, 14, 17	20:5 (5, 8, 11, 14, 17) 20:5, Omega-3			
<b>4,7,10,13,16,19-Docosahexaensäure</b>		22	6	4, 7, 10, 13, 16, 19	22:6 (4, 7, 10, 13, 16, 19) 22:6, Omega-3			

## Exkurs: weitere Einteilungsmöglichkeiten

nach dem Anteil verschiedener Fettsäuren in einem Triglycerid:

reinsäurig:

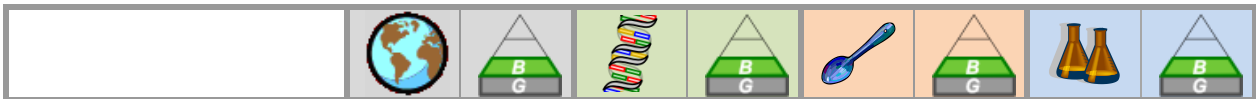
- einsäurige Triglyceride: enthalten nur eine Art Fettsäure im Molekül

gemischtsäurig:

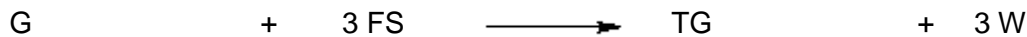
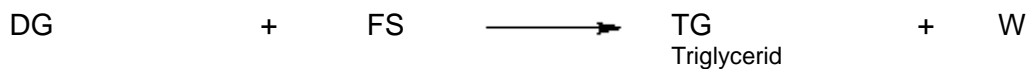
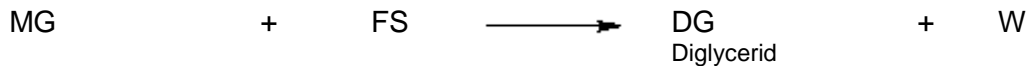
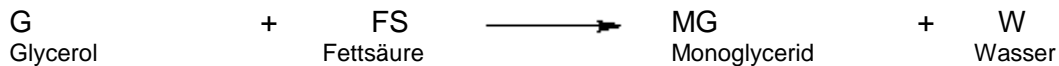
- zweisäurige Triglyceride: enthalten zwei verschiedene Fettsäuren im Molekül (mind. eine FS ist also doppelt)
- dreisäurige Triglyceride: enthalten drei verschiedene Fettsäuren in einem Molekül Glycerid

gerade aus Ernährungs-physiologischer Sicht kommen weitere Einteilungen in Frage, siehe dazu im Skript Ernährungslehre

### 3.2.7.1.2. Bildung / Herstellung



vereinfachter chemischer Reaktions-Ablauf:



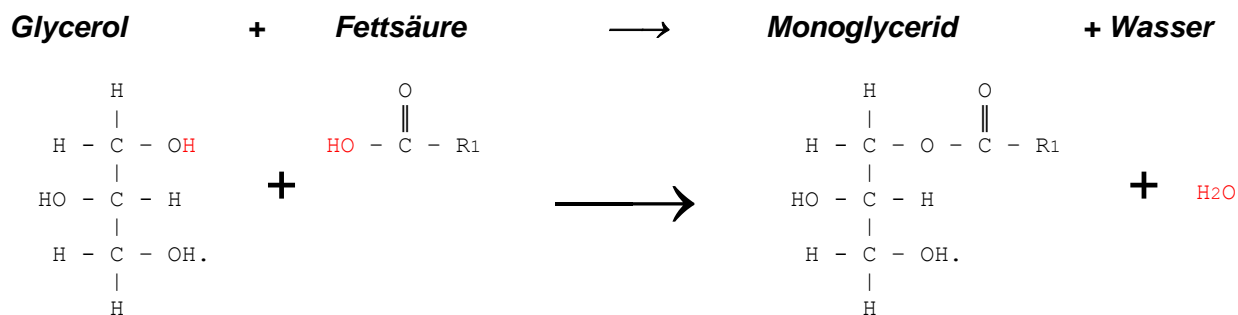
### Aufgaben:

1. Kennzeichnen Sie den / die Reaktions-Typ(en) aller Teil-Reaktionen sowie der Gesamt-Reaktion!

2.

3.

Betrachten wir den geneueren chemischen Verlauf auf molekularer Ebene, dann ergibt sich das folgende Bild:



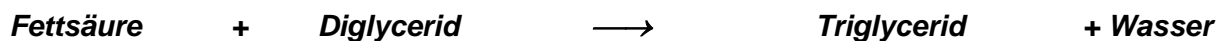
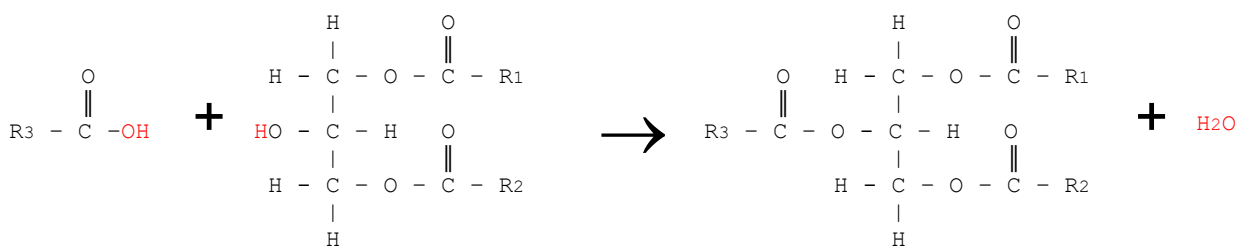
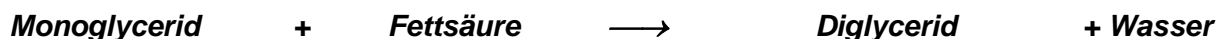
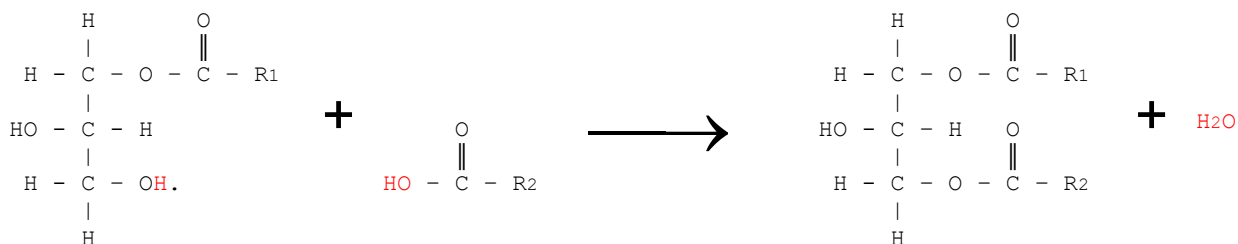
Auf das Aufschreiben der vollständigen Alkyl-Kette verzichtet man normalerweise. Stattdessen wird ein **R** für den Rest geschrieben. Verschiedene Reste werden durchnummeriert, durchbuchstabiert oder durch Hochstriche gekennzeichnet.

Bei der ersten Teil-Reaktion entsteht ein Monoglycerid (früher auch: Monolipin) – also ein Glycerol-Molekül mit einem Anhang. An welcher Position die erste Reaktion erfolgt ist purer Zufall. Von der Wahrscheinlichkeit her wird es aber zuerst eine endständige Hydroxyl-Gruppe betreffen. Die Endständigen Positionen werden  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$  genannt. Die mittlere heißt  $\beta$ .

Chemisch kann man die Glycerid-Bildung nicht nur als Veresterung sehen (Alkohol + Säure reagieren zu Ester und Wasser), sondern auch sehr allgemein als Substitution (Austausch von Atomen oder Atomgruppen in organischen Molekülen). Eine Charakterisierung als Kondensation (Substitution unter Bildung (Abspaltung) eines kleinen Moleküls) ist ebenfalls möglich.

Die Hinreaktion wird durch die Verwendung von Säuren (z.B. konzentrierte Schwefelsäure) als Katalysator beschleunigt. Die Protonen sorgen für zusätzliche Polaritäten und die Schwefel entzieht dem Gleichgewicht das Wasser. Dieses fehlt dann für eine Rückreaktion.

Bei weiteren Reaktionen mit anderen oder den gleichen Fettsäuren entstehen schrittweise Di- und Triglyceride (Di- und Trilipine).



Das Reaktionsprodukt (Tri(acyl)glycerid) entspricht dem fertigen Fett-Molekül (Neutralfett).

Die natürlich vorkommenden Fette (z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Schweineschmalz, Kokosfett) sind immer Gemische verschiedener Triglyceride. In diesen ist der Anteil – als auch die Stellung der Fettsäuren am Glycerol – variabel.

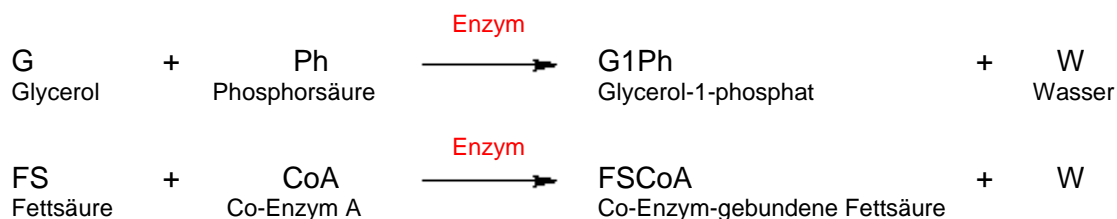
Die exakte Benennung der Triglyceride ist z.T. sehr aufwändig. Entsprechend der IUPAC-Nomenklatur sind sie als Ester zu bezeichnen. In der Lebensmittelchemie gibt es parallel laufende Trivialbezeichnungen. Hier werden die Triglyceride durch die Endung **-in** gekennzeichnet. Diese wird an die Fettsäure-Namensstämme (ohne -säure) angehängt. Mehrere Fettsäuren werden nach Kettenlänge, Sättigung und Sättigungsgrad geordnet.

Der besprochene Aufbau von Fetten stellt nur die Endreaktionen dar. In den Zellen müssen auch die Baubestandteile (Glycerol und Fettsäuren) produziert und viele Fette später noch weiter umgewandelt (z.B. zu Phospho-Lipiden) werden. Alle aufbauenden Prozesse im Fettstoffwechsel nennen wir Lipogenese (lipos: Fett; geneses: Entwicklung, Reife).



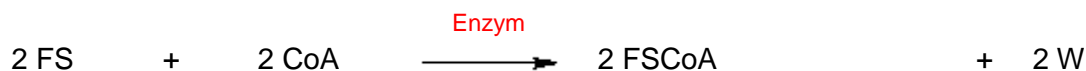
In biologischen System läuft die Triglycerid-Bildung (Lipogenese) etwas anders, chemisch aber ebenfalls als Substitutions-, Kondensations- bzw. Veresterungs-Reaktionen, ab.

### Vorbereitungs-Reaktionen:



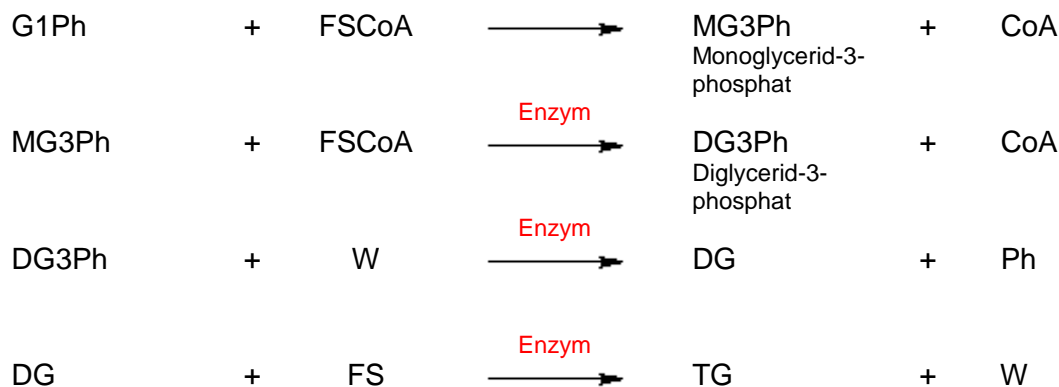
Die Reaktion mit der Phosphorsäure bzw. mit dem Co-Enzym A sind sogenannte Aktivierungs-Reaktionen. Die Substrate werden so für weitere Reaktionen aktiviert.

Die Bildung der Co-Enzym-gebundenen Fettsäuren muss für zwei Fettsäure erfolgen.



Die dritte Fettsäure braucht nicht aktiviert werden.

### eigentliche Lipogenese:





Für jede einzelnen Reaktions-Schritt tritt ein Enzym als Katalysator auf. Nur so können die Reaktion unter üblichen Zell-Bedingungen – wie eine Temperatur von rund 15 – 40°C, normaler Luftdruck, wässriges Niveau, leicht saurer pH-Wert usw. – überhaupt ablaufen. Als Zwischen-Produkt entstehen die wichtigen Phospholipide. Sie sind wichtige Bausteine der Bio-Membranen (z.B. Zell-Membran, Endoplasmatisches Retikulum, Thyllakoide, ...).

Bestimmung der Doppel-Bindungen innerhalb eines Fettes

→ Iod-Zahl (IZ [g [I<sub>2</sub>] / 100 g [Fett]]) gibt an, wieviel Gramm Iod an 100g Fett addiert werden können

### 3.2.7.1.3. Eigenschaften



#### physikalische Eigenschaften

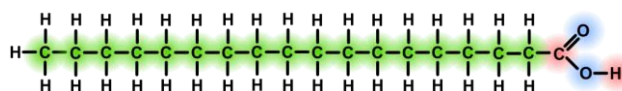
Entscheidend für die Masse der charakteristischen Eigenschaften von Fetten sind die vorhandenen Polaritäten innerhalb eines Moleküls. Besser müsste man ja eigentlich sagen, die Nicht-Polaritäten, da fast das ganze Molekül von fehlenden Polaritäten gekennzeichnet ist. Lediglich im Bereich des zentralen Glycerol-Restes und an den Ester-Bindungen finden wir Polaritäten. Nur hier wäre eine Interaktion mit polaren Stoffen oder Stoffgruppen denkbar.

Das restliche Molekül ist unpolare. Da zudem die Fettsäure-Reste den Glycerol-Rest praktisch abschirmen, ist ein Fett-Molekül nicht Wasser-löslich. Man spricht auch von einem hydrophoben (Wasser-feindlichen) Verhalten.

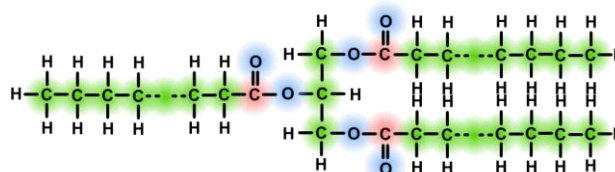
Zwischen unpolaren Molekülen wirken VAN-DER-WAALS-Kräfte.

Die unpolaren Molekül-Teile können sehr gut mit unpolaren Lösungsmitteln interagieren. Dazu gehören z.B. Heptan, Tetra(chlorkohlenstoff) und Leichtbenzin. Dieses Lösungsverhalten wird als lipophil (Fett-freundlich) bezeichnet. Natürlich lässt sich auch die Bezeichnung hydrophob – für Wasser-feindlich – anwenden.

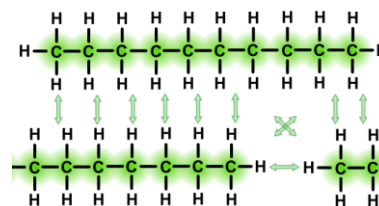
Das polare Wasser könnte zwar an den polaren Molekül-Bereichen des Fettes andocken, aber der Weg dorthin ist durch die Dominanz der unpolaren Alkan-Ketten versperrt.



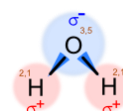
Verteilung der Polaritäten in einem Fettsäure-Molekül



Verteilung der Polaritäten im Fett-Molekül

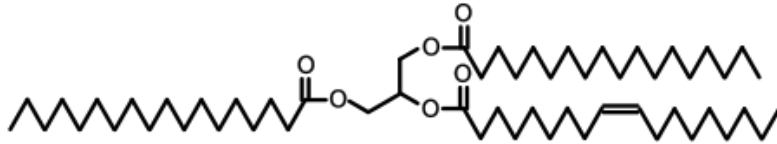


VAN-DER-WAALS-Kräfte



Wasser-Molekül mit Teil-Ladungen

Eine relativ stabile Struktur ergibt sich, wenn die – an den benachbarten C-Atomen des Glycerol's angebenen – Fettsäuren dicht beieinander liegen (s. untere Abb. die zwei rechten Fettsäuren). Die am 3. C-Atom angegebene Fettsäure (s. Abb. linke Fettsäure) ist dagegen in die entgegengesetzte Richtung gestreckt. Dabei entsteht eine Struktur, die ein wenig an einen Stuhl (hier liegend) erinnert.

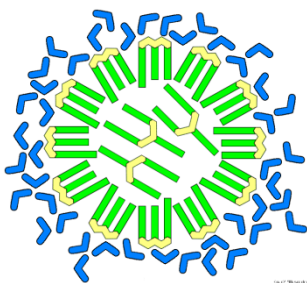


Skelett- bzw. Gitter-Struktur-Formel eines Triglycerid's in der Stuhl-Form

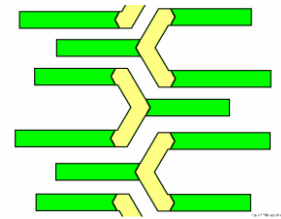
Die polaren Bereiche liegen nun Insel-artig in der Mitte und können sich passend zu polaren Bereichen anderer Triglycerid-Moleküle anordnen.

An Grenzflächen zu wässrigen Phasen ist die E-Form die energetisch stabilste. Dadurch liegen die polaren Regionen des Glycerol und der Ester-Bindungen auf der einen Seite (zur wässrigen Phase hin) und die unpolare Fettsäure-Reste auf der anderen Seite (Fett-Phase).

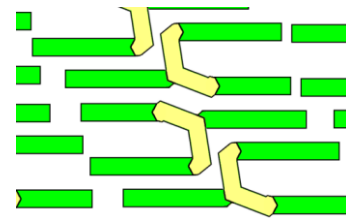
Bei einer feinen Verteilung von Fett-Tröpfchen in einer wässrigen Lösung kommt es zur Bildung von sogenannten Micellen.



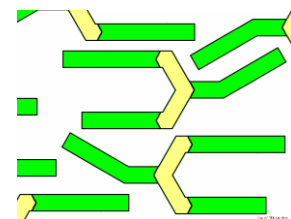
Die Wasser-Moleküle können um den polaren Teil der Micelle herum eine Hülle bilden, die dann quasi ein Lösen ermöglicht. Dies ist kein echtes Lösen. Treffen Micellen aufeinander, dann kommt es auch zum Zusammenfließen. Kann die Mischung ruhen, dann setzen sich die Micellen immer stärker ab. Die Schein-Lösung von Fett-Tröpfchen in Wasser gehört zu den kolloidalen Lösungen.



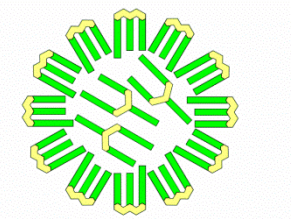
Stimmgabel- od. Y-Form (β-Modifikation)



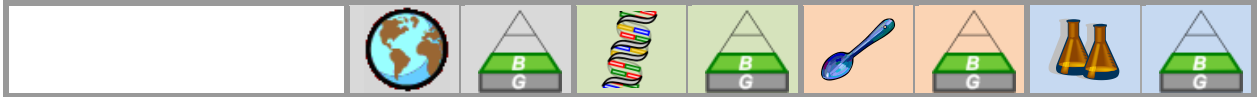
Stuhl-Form (β'-Modifikation)



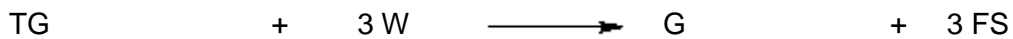
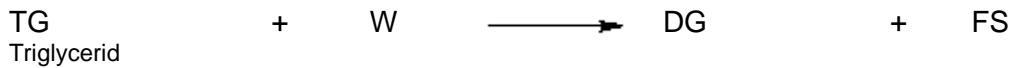
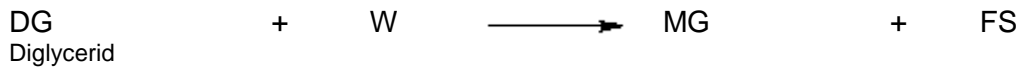
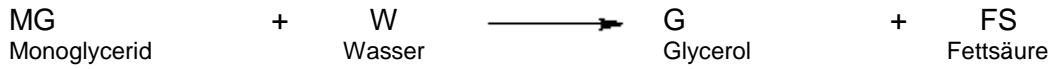
Molekül-Anordnung in einem flüssigen Fett



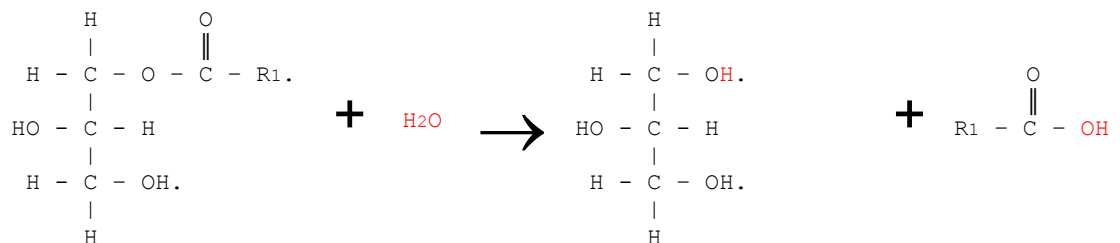
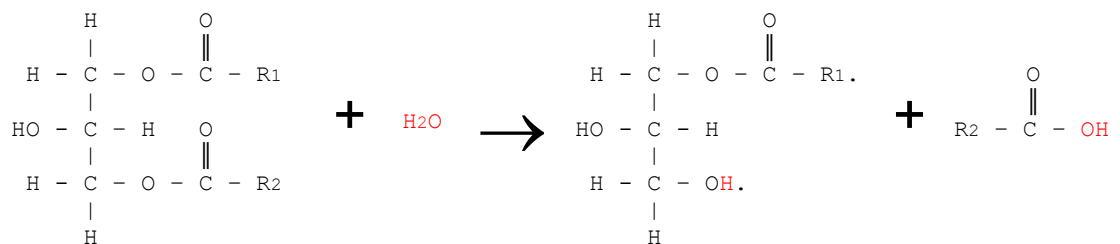
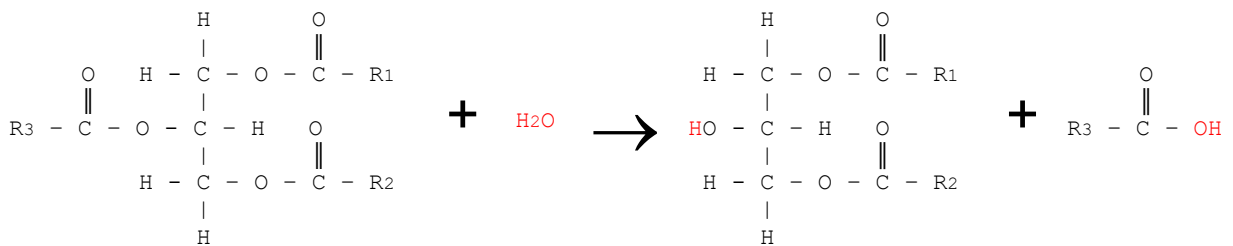
## chemische Eigenschaften



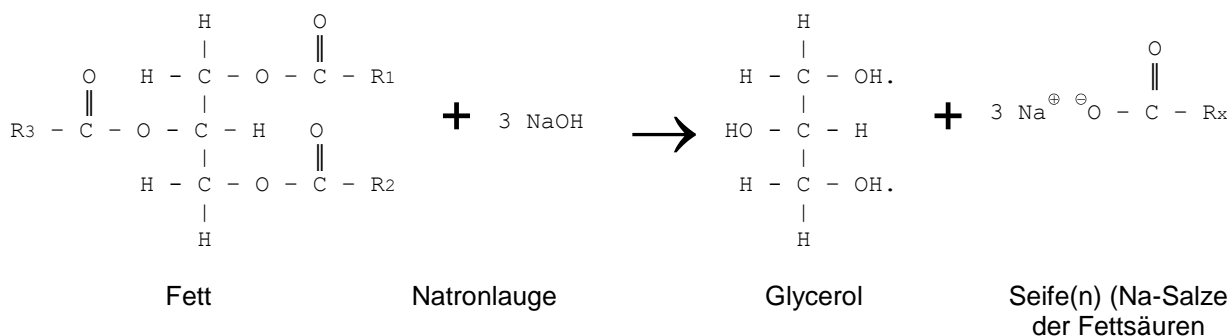
### Hydrolyse / Abbau / Zersetzung von Triglyceriden: vereinfachter chemischer Reaktions-Ablauf:



### chemischer Reaktions-Ablauf mit Struktur-Formeln:



Die Hydrolyse wird im basischen Milieu (z.B. Natronlauge) gefördert. Dies wird vor allem bei chemisch-technischen und technologisch bedingten Abbau-Vorgängen genutzt. Als Reaktionsprodukte werden dann u.U. auch Salze der Fettsäuren gebildet – sogenannte Seifen.



Enthielt das Fett-Molekül nur Stearinsäure als Fettsäure-Komponente, dann entsteht ausschließlich die Seife Natriumstearat. Die basische Hydrolyse eines Fettes, welches nur Ölsäure enthält, ergibt mit Kaliumhydroxid (Kalilauge) das Salz (/die Seife) Kaliumoleat.

In der Seifen-Industrie werden Abfallfette oder andere billige Fett-Quellen zur Seifen-Produktion verwendet. Unter hohem Druck werden die Fette ausgelöst und mit Wasser hydrolysiert. Durch Einsatz von Katalysatoren (z.B. MnO, CuO) wird die Ausbeute zusätzlich erhöht. Die Fettsäuren werden dann mit heißer Kali- oder Natronlauge bzw. einer Soda-Lösung als Salze ausgefällt.

Früher wurden die Fette gleich mit Soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ausgekocht.

In lebenden Zellen werden Glycerol und Fettsäuren aus der Hydrolyse in verschiedene Stoffwechsel-Prozesse eingeschleust. Dazu gehören z.B. die Energie-gewinnenden Vorgänge der Zellatmung (Eintrittspunkte: Glycerol als Triose-Phosphat in die Glycolyse; Fettsäuren als Acetyl-Coenzym A (aktivierte Essigsäure) in den Zitronensäure-Zyklus). Weiterhin werden in assimilatorischen Vorgängen körpereigene Fette (Lipide) und Lipoide (Fett-ähnliche Stoffe) synthetisiert.

Die Hydrolyse passiert auch bei älteren Fetten oder Fetten mit höherem Wasser-Anteil. Die freigesetzten Fettsäuren bilden unangenehme Gerüche. Weiterhin steigt der Säure-Charakter der Fette. Ein steigender pH-Wert ist ein deutliches Zeichen von Fett-Verderb.

Ein anderes Kennzeichen für die Qualität und Zusammensetzung von Fett-Proben ist die Säure-Zahl SZ. Sie besagt, wieviel mg Kaliumhydroxid benötigt wird, um das Fett (bzw. die freigesetzten / enthaltenen Fettsäuren) zu neutralisieren.



Eine große Säure-Zahl ist ein Merkmal für ein altes / verdorbenes Fett. Mit der Verseifungs-Zahl VZ kann man Aussagen über die Kettenlänge der Fettsäuren sowie über frei vorkommende Fettsäuren im Fett machen. Die verseifungs-Zahl VZ ist die Menge Kaliumhydroxid in mg, die notwendig ist um 1 g Fett(-Probe) vollständig zu verseifen. Je höher die Verseifungs-Zahl, umso höher war der Anteil kurzkettiger Fettsäure sowie der Anteil freier Fettsäuren.

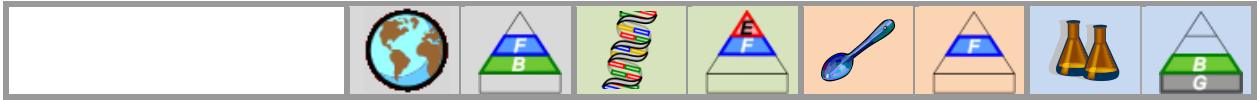
Heute geht man in der analytischen Chemie bei Fetten einen anderen Weg. Zuerst werden die Fette – bzw. die enthaltenen fettsäuren mit Methanol zu Fettsäuremethylestern umgesetzt und diese dann automatisch in Gaschromatographen analysiert.



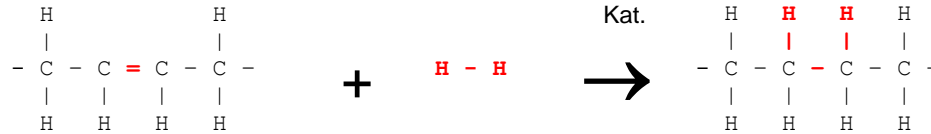
Dabei kann man auch auf einzelne Fettsäure und deren ev. vorhandenen Derivate genauestens schließen.

Die Doppel-Bindungen in ungesättigten Fettsäuren sind eine Voraussetzung dafür, dass eine Fettsäure für unsere Ernährung essentiell sind. Sie bestimmen auch über den Schmelz-Punkt solcher Fette. Diese fetten Öle sind für die menschliche Ernährung als Salat-Öl usw. interessant, aber als direktes Fett (z.B. als Brot-Aufstrich) eignen sie sich so nicht.

Schon suchte man einen Weg, pflanzliche Fette als Ersatz für Butter zu nutzen. Der Stör-Faktor für einen gewünschten festen Zustand haben wir schon die ungesättigte Fettsäuren mit ihren verknickten Molekülen kennengelernt. Genau an dieser Stelle setzt die moderne Produktion von Streichfetten (Margarine) aus fetten Ölen an. Durch

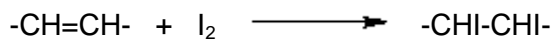


## Hydrierung der Doppelbindungen

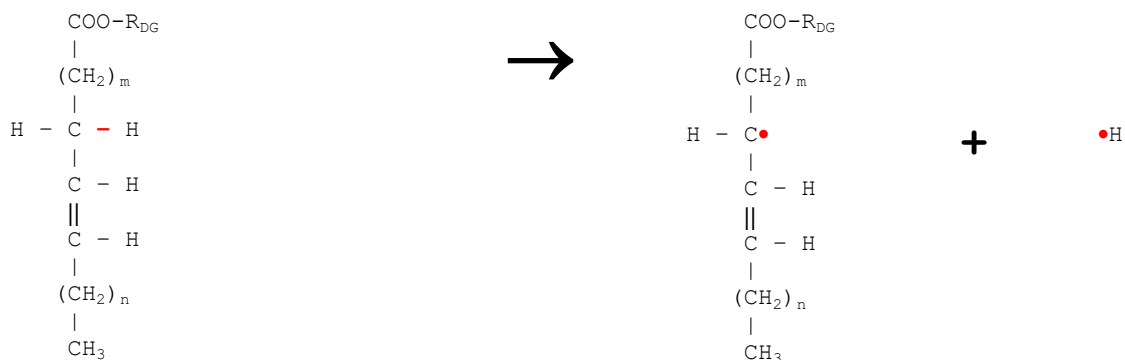


werden aus den Doppel-Bindungen Einfach-Bindungen. Die Moleküle werden so begradigt, können sich enger aneinander legen und dadurch schwerer in den flüssigen Zustand versetzt werden. Nachteil der Fett-Hydrierung ist allerdings, dass der gesunde Charakter der Fette zum größeren Teil verloren geht.

Die Anzahl der Doppel-Bindungen in einem Fett lässt sich über die Iod-Zahl IZ charakterisieren. Die Iod-Zahl IZ ist die Menge an Iod in g, die von 100 g Fett addiert werden können.



Fette mit ungesättigten Fettsäuren neigen zu einer starken **Autooxidation**. Diese ist umso stärker, je mehr Doppelbindungen enthalten sind. Besonders in der unmittelbaren Umgebung von Doppelbindungen sind die C-H-Bindungen leicht zu spalten. Die benachbarten C-Atome an einer Doppelbindung nennt man allylständige Kohlenstoff-Atome. Es reichen dafür dann schon relativ geringe Energie-Mengen, wie sie beim Erhitzen oder auch durch UV-Strahlung (Licht) wirken.



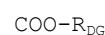
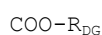
Fett-Molekül: unges. Fettsäure  
an einem Diglycerid-Rest

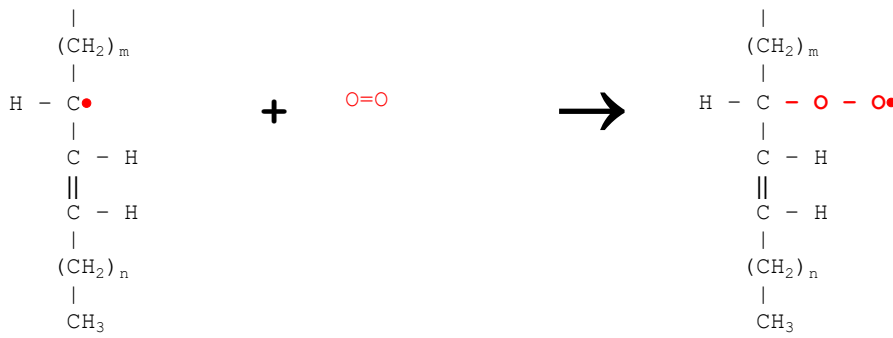
Fett-Radikal

Wasserstoff-Radikal

Die Radikale sind sehr reaktionsfreudig. So kann z.B. das Wasserstoff-Radikal an einer Doppelbindung zu deren Zerstörung führen. Das so entstandene Fett-Radikal entspricht sachlich dem oben gezeigten (nur eben ohne Doppelbindung).

Bei einer Autooxidation reagiert Sauerstoff mit dem Radikal unter Bildung von einem Peroxid-Radikal.

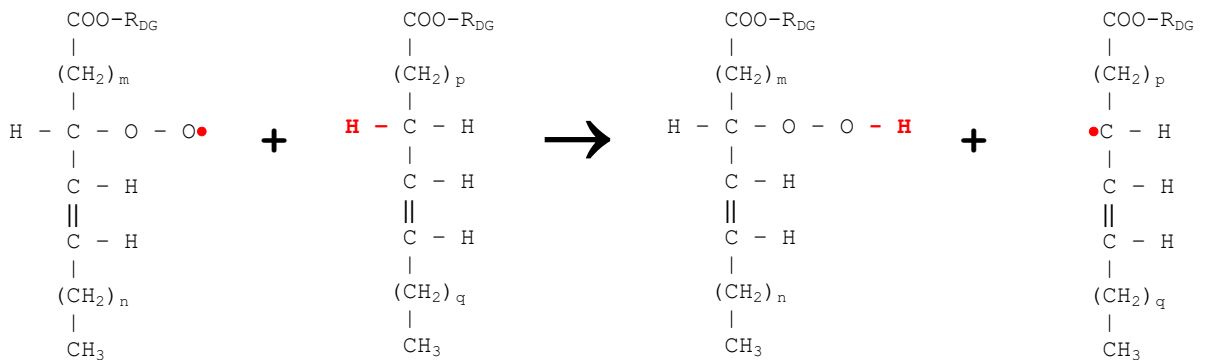




Fett-Radikal

Peroxid-Radikal

Die Peroxid-Radikale sind nun reaktionsfreudiger. Es kann mit nebenliegenden (vollkommen intakten) Fettsäuren oder mit einem Wasserstoff-Radikal reagieren. Weiterhin ist auch Zerfall der Fettsäure möglich (Aldehyd-Bildung).



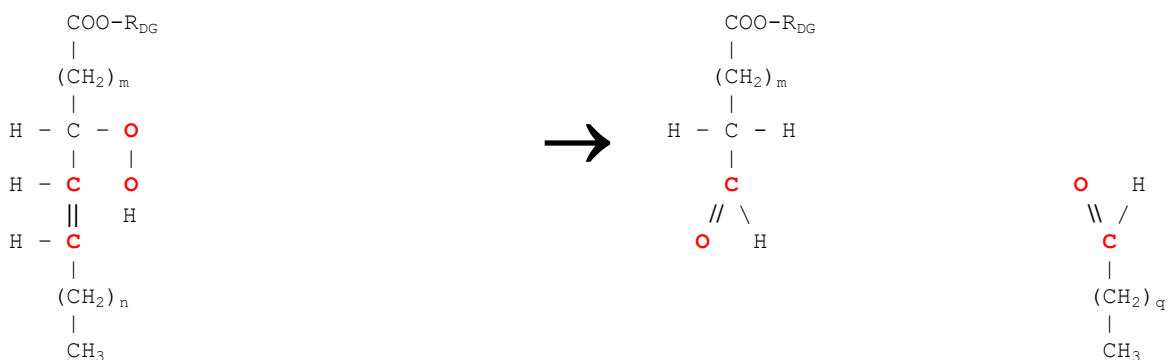
Peroxid-Radikal

intaktes Fett-Molekül

Hydroperoxid

Fett-Radikal

Reagiert das Peroxid intramolekular mit einer Doppel-Bindung, dann entstehen zwei Carbonyl-Gruppen. Die eine endständig am Fettsäure-Rest (des Beispiel-Fettes) und eine weitere an einem abgespaltenen – ehemaligen – Fettsäure-Rest. Das frei werdende Molekül ist dann meist ein Alkanal (Aldehyd) oder auch ein Alkenal, wenn noch mindestens eine Doppel-Bindungen enthalten ist.



Hydroperoxid

aldehydisches Fett

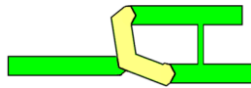
Aldehyd

Da der Reaktionsmechanismus radikalisch (unter Bildung und Weitergabe von Radikalen) abläuft, kommt es u.a. zu Kettenbrüchen (Aldehyd-Bildung) und Vernetzungen der Fettsäuren untereinander. Radikalische Reaktionen sind dadurch charakterisiert, dass sie sehr lange durch Übertragung von Radikalen von einem Molekül zum nächsten weiterreagieren können (Kettenreaktion). Erst wenn zwei Radikale miteinander reagieren, dann bricht die Kettenreaktion ab.

Durch Autooxidation kommt es wegen des Wegfalls der Doppelbindung – und der ev. auftretenden Vernetzung (inter- und intramolekulare Brücken) zwischen den Fettsäuren – zur Fetthärtung.

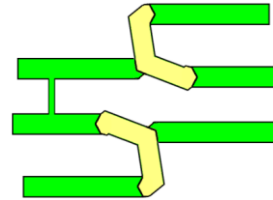
Unter Einfluß von hohen Temperaturen oder Strahlungs-Energie (UV-Licht) kann es auch zur Dimerisierung von Fetten kommen. Dabei reagieren die Fettsäure-Reste entweder intern (intramolekular) oder extern (mit einem weiteren Fett-Molekül). Der genaue Mechanismus dieser Reaktionen ist noch nicht vollständig geklärt.

#### intramolekulare Dimerisierung



dimere Fettsäuren (Fettsäure-Dimer)

#### intermolekulare Dimerisierung

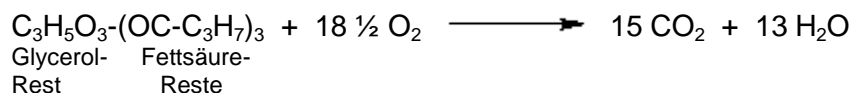


dimeres Fett (Fett-Dimer)

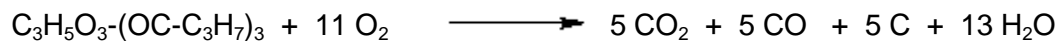
Alle beschriebenen veränderten Fette sind nicht mehr für die menschliche Ernährung geeignet.

Häufig entsteht Buttersäure oder eine andere kurzkettige Fettsäure, die besonders durch ihre ranzigen Gerüche auffallen. Wir Menschen sind sehr empfindlich für den Buttersäure-Geruch, so dass wir schon von Natur aus verdorbene Fette erkennen können.

Während der vollständigen **Verbrennung** bei ausreichend vorhandenem Sauerstoff entstehen nur Kohlendioxid und Wasser.



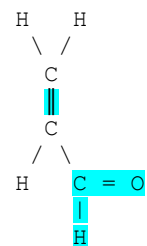
Erst bei Sauerstoffmangel erhöht sich der Ruß-Anteil (Ruß ist reiner Kohlenstoff). Meist entsteht dann auch noch das giftige Kohlenmonoxid. (Anteile von CO<sub>2</sub>, CO und C in der folgenden Gleichung willkürlich gewählt. Es muß aber wenigstens 1x Kohlenmonoxid oder 1x Kohlenstoff bei einer unvollständigen Verbrennung entstehen! Gewöhnlich sind die Anteile natürlich größer.)



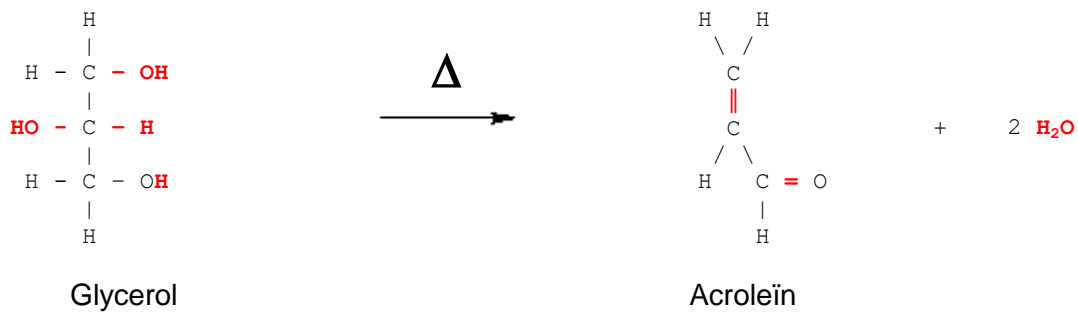
Durch höhere Temperaturen steigt die Chance zu weiteren – die trophischen Eigenschaften – verschlechternden Reaktionen.

Angebrannte und verrauchte Fette sind verdorben. Sie geben einen beißenden Geruch ab und der Rauchpunkt liegt deutlich unter dem unverdorbener Fette (ungefähr bei 170 °C).

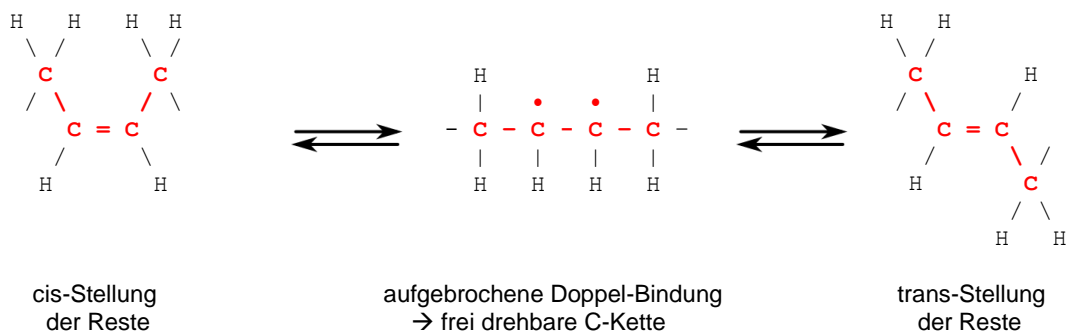
Der beizende Geruch (nach Frittenbude, "MacDonalds"-Geruch) stammt vom Acrolein (exakter: Propenal). Es entsteht, wenn Glycerol-Moleküle zu hoch oder zu lange erhitzt werden. Acrolein ist giftig, Tränen- und Schleimhaut-reizend. Es steht unter Verdacht, Krebs verursachen zu können.



Acrolein kann auch keine Fettsäuren mehr binden. Es kommt wegen der nun freien (, überzähligen) Fettsäuren zu einer Versäuerung des Fettes (sinkender pH-Wert).



**Bildung von trans-Fettsäuren:** Die natürlichen ungesättigten Fettsäuren enthalten praktisch nur Doppel-Bindungen mit cis-Stellung (z-Stellung) der Reste. Bei höheren – für Lebensmittel-Fette zu hohe Temperaturen – kann es zum Aufbruch der Doppel-Bindungen kommen. Nun ist das Molekül auch an dieser Stelle frei drehbar. Da sich die beiden ungepaarten Elektronen wieder zu einer Doppel-Bindung vereinen, kann die Ausrichtung der Reste sowohl in cis zurück oder in trans-Anordnung erfolgen.





## Löslichkeit von Fetten I

### **Materialien / Geräte:**

Reagenzgläser; Reagenzglas-Ständer; Speise-Öl, Wasser, Ethanol (Brennspiritus); Heptan; Wasserbad (warm; 80 °C)

### **Durchführung / Ablauf:**

- jeweils 1 ml Öl wird mit 2 ml zu testenden Lösungsmittel in ein Reagenzglas gegeben
- nach dem ersten Beobachten wird kräftig geschüttelt und erneut beobachtet
- nach einem kurzen Abwarten (Absetzen der Lösungen / Lösungsmittel; rund 3 – 5 min) wird die Mischung für 5 min ins warme Wasserbad gegeben und erneut beobachtet

## Löslichkeit von Fetten II

### **Materialien / Geräte:**

Reagenzgläser; Reagenzglas-Ständer, Speise-Öl; Wasser  
zur Kennzeichnung der Phasen können optional Sudan-III (ersatzweise Paprikapulver) und Methylblau verwendet werden

### **Durchführung / Ablauf:**

- in einem Reagenzglas (RG1) werden 15 ml Wasser ev. mit Methylblau angefärbt (1 Tropfen Lösung od. 1 sehr kleine Spatelspitze Pulver)
- in einem Reagenzglas (RG2) werden 15 ml Öl ev. mit Sudan-III angefärbt (1 bis 3 Tropfen oder 1 sehr kleine Spatelspitze Pulver (vom Paprika-Pulver braucht man 1 bis 2 Spatel))
- RG3 bis 5: 3 ml Wasser und 3 ml Öl einfüllen
- RG3: abstellen
- RG4: schütteln und abstellen
- RG5: sehr kräftig und etwas länger schütteln und dann abstellen
- alle 5 min beobachten; insgesamt 15 min

### **Zusatzuntersuchung:**

- Arbeiten Sie in Zweier-Gruppen, wobei einer das Experiment ohne die Farbstoffe macht und einer mit. Jeder kann die Beobachtungen des anderen mit in sein Protokoll aufnehmen und auswerten.

## Emulgation von Öl-Wasser-Gemischen

Versuch möglichst Zuhause, in einer Küche, einem Küchenlabor od.ä. durchführen!!!

Bei diesen Experimenten darf im Normalfall auch probiert werden, was ja eigentlich in der Chemie nicht erlaubt ist. Es sollten – um Verwechslungen auszuschließen – grundsätzlich Haushalts-Geräte und –Gefäße (Gläser, Teller, Tassen usw. usf.) benutzt werden.

### **Materialien / Geräte:**

2 verschließbare Fläschchen oder Twist-off-Gläser (rund 300 ml); Lieblings-Speise-Öl; Wasser; Senf; Eigelb; Salz; ev. klein gehackte Zwiebeln

### ***Durchführung / Ablauf:***

- Herstellen einer Vinaigrette
  - in ein Fläschchen Öl und Wasser, etwas Salz und Senf geben; fein gehackte Zwiebeln, wenn gewünscht
  - kräftig schütteln und bei Bedarf mit frischem Salat probieren
  - ev. nachwürzen (z.B. auch mit frischen Kräutern)
- Herstellen einer Majonäse
  - Öl, Wasser und etwas Eigelb in ein Fläschchen / Twist-off-Glas geben und kräftig schütteln
  - ev. mit einem Schneebesen in einer kalten Schüssel weiter aufschlagen
  - z.B. mit Pommes oder testen
  - ev. nachwürzen

### **Herstellung von Margarine**

Versuch möglichst Zuhause, in einer Küche, einem Küchenlabor od.ä. durchführen!!!

Bei diesen Experimenten darf im Normalfall auch probiert werden, was ja eigentlich in der Chemie nicht erlaubt ist. Es sollten – um Verwechslungen auszuschließen – grundsätzlich Haushalts-Geräte und –Gefäße (Gläser, Teller, Tassen usw. usw.) benutzt werden.

### ***Materialien / Geräte:***

175 g Kokosfett; 75 g Pflanzen-Öl; Metall-Schüssel; Wasser-Bad für die Metall-Schüssel; Eiswürfel; 1 Eigelb; 45 g Eis-Wasser; 1 g Salz; 20 g gekühlte Dickmilch od. einfacher Joghurt; Handrühr-Gerät

### ***Durchführung / Ablauf:***

- Kokosfett vorsichtig schmelzen lassen; Öl dazugeben und gut durchmischen
- in die Metall-Schüssel geben und in das Eis-Wasser-Bad stellen und ständig mit dem Rührgerät rühren (bis Mischung abgekühlt ist)
- Eigelb dazugeben und gut unterrühren
- Salz im Eiswasser auflösen und sehr langsam – unter mittelstarkem Rühren mit dem Rührgerät – in die Fett-Mischung geben
- Dickmilch oder Joghurt dazugeben und solange weiterrühren, bis die Masse fest und cremig ist
- in verschließbare Haushaltsdose abfüllen und mit frischem Brot probieren

### ***Zusatzfrage:***

Warum kommt unsere Margarine eigentlich ohne Hydrierung aus?

### **Bestimmung der Verseifungszahl**

### ***Materialien / Geräte:***

ERLENMEYER-Kolben (100 ml); Öl-Bad (Becherglas / Kristallisier-Schale) passend für den ERLENMEYER-Kolben; Thermometer (150 °C); Titrier-Anordnung (Stativ; Bürette); Kaliumhydroxid (0,5 mol / l) in Diethylenglycol; Salzsäure (0,1 mol / l); Thymolphthalein-Lösung; Speise-Öl (Probe); Waage

### **Durchführung / Ablauf:**

- abgemessene Menge Öl / Probe (0,5 g) in 10 ml Kaliumhydroxid-Lösung geben
- Mischung für 20 min im Öl-Bad auf 130 °C halten
- mit Wasser auf 30 ml verdünnen und 3 Tropfen Thymolphthalein-Lösung als Indikator dazugeben
- mit der Salzsäure bis zur Entfärbung titrieren

Blind-/Vergleichs-Probe:

- 10 ml Kaliumhydroxid-Lösung mit 3 Tropfen Thymolphthalein-Lösung als Indikator bis zur Entfärbung titrieren

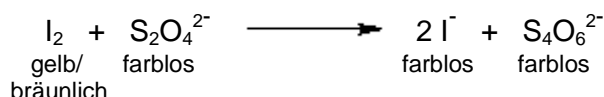
### **Auswertung:**

$$VZ = \frac{5600 \cdot (V [\text{Blind}] - V [\text{Probe}])}{m [\text{Fett}]}$$

## **Bestimmung der Iod-Zahl**

### **Grundlagen / Prinzipien:**

Bei dieser Reaktion wird Iod im Überschuß dazugegeben. Nicht verbrauchtes Iod wird mit einer Thiosulfat-Lösung zu Iodid reduziert (Titration). Das noch Vorhandensein von Iod wird mit Stärke (als Indikator) beobachtet. Iod und Stärke bilden eine kräftig blaue Einschluss-Verbindung.



### **Materialien / Geräte:**

ERLENMEYER-Kolben (100 ml); Wasser-Bad (50 °C); Titrier-Anordnung (Stativ; Bürette); Natriumthiosulfat-Lösung (0,1 mol/l); Propan-1-ol; Stärke; Iod; Waage; Magnet-Rührer mit Magnet-Fisch

### **Vorbereitung:**

Herstellung der Iod-Lösung (für max. 8 Test's):

- 8,5 mg Iod in 50 ml Propan-1-ol im Wasser-Bad (50 °C) lösen
- nach dem Abkühlen auf 100 ml mit Propan-1-ol auffüllen

Herstellung der Iod-Lösung (für max. 8 Test's):

- 0,5 g Stärke in 50 ml (kaltem) Wasser lösen; kurz aufkochen und dann heiß filtrieren

### **Durchführung / Ablauf:**

- 6 – 7 Tropfen (150 mg) Probe / Öl in 10 ml Propan-1-ol lösen und im Wasser-Bad auf 50 °C erwärmen
- nach dem Abkühlen 10 ml Iod-Lösung zusetzen; zugedeckt 10 min ruhen lassen
- 20 ml Wasser zusetzen und mit der Thiosulfat-Lösung bis zur blassgelben Färbung titrieren
- 2 ml Stärke-Lösung zusetzen und weiter bis zur Entfärbung titrieren (meist nur wenige Tropfen notwendig)

Blind- / Vergleichs-Probe:

- 10 ml Iod-Lösung werden mit 40 ml Wasser verdünnt und diese Lösung wie oben titriert
- Wiederholen Sie die Titration ein zweites Mal und versuchen Sie den Äquivalenz-Punkt genau zu treffen!

### **Auswertung:**

$$IZ = \frac{1,269 \cdot (V [\text{Blind}] - V [\text{Probe}])}{m [\text{Fett}]}$$

---

### 3.2.7.1.4. Bedeutung der Triglyceride



Energie-Träger

höchste Energie-Dichte unter den Nährstoff (Energie-tragende Nährstoffe)

Speicher-Stoff

da nicht Wasser-löslich auch bei großen Konzentrationen keine Bedeutung für osmotische Vorgänge

Basis für Lipide → Membran-Lipide (Phospho-Lipide)

### 3.2.7.1.4. Nachweise für Triglyceride



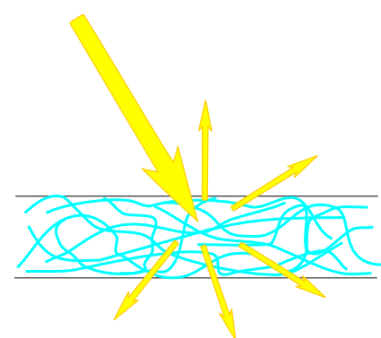
Der weitbekannte "Nachweis" für Fette – die **Fettfleck-Probe** (/ der Fettfleck-Test) beruht auf einer Eigenschaft, die wir so noch gar nicht für die Fette besprochen haben. Fette sind schwer flüchtig. Das heißt, sie verdunsten nicht so einfach. Von vielen organischen Flüssigkeiten kennen wir ein schnelles Verdunsten – meist auch mit intensiven Gerüchen verbunden.

Allerdings muss man festhalten, dass es noch viele andere schwerflüchtige organische Verbindungen gib. In dem Zielbereich – den Lebensmitteln – gibt es allerdings kaum noch andere schwer-flüchtige Stoffe. Wir betrachten ja vorrangig die Lebensmittel-Fette. Mineralöle und verschiedene mittelkettige Alkane würden ebenfalls einen positiven Nachweis provozieren.

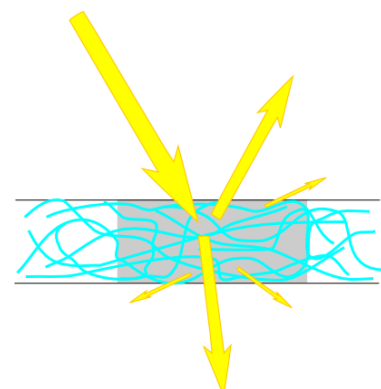
Für den Nachweis wird die Probe auf ein saugfähiges Papier – z.B. Filter-Papier - aufgetragen. Hier kann sich die Probe zwischen den Papier-Fasern verteilen und hätte so die Chance über eine große Oberfläche zu verdunsten. Die Zähflüssigkeit vieler Fette unterstützt hier den Nachweis. Da Fette aber eben schwer flüchtig sind verbleibt der Fleck auf dem Papier. Weiterhin entsteht im Fleck-Bereich eine homogene Schicht, die das Licht weniger bricht, als das einfache Papier. So kann man u.U. ein Stück Zeitung oder ein Bild durch den Fleck hindurch lesen bzw. erkennen.

Als Zeit-Basis benutzen wir die Verdunstung von Wasser. Damit machen wir den Blindtest. Wenn das Wasser verdunstet ist, dann sind das auch die meisten gut flüchtigen organischen Stoffe.

Das Nachweis-Schema sieht dann so aus:



diffuse Reflexion an Papier



Totalreflexion und diffuse Reflexion an einem Fett-Fleck

#### Nachweis von Fett mit der Fettfleck-Probe (Hinweis auf Fette):

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	Filterpapier	Abtrocknen eines Wasserfleckes abwarten	<b>bleibender, durchscheinender Fleck</b>	wahrscheinlich <b>Fett vorhanden</b>
(auftropfen oder zerdrücken)	<b>(weiß, undurchsichtig)</b>	(entsp. Blindprobe)	anderer Fleck	<b>kein Fett vorhanden</b>

Als Arbeitsschritte für diesen Test ergeben sich:

1. Kennzeichnen der späteren Auftragungspunkte auf dem Filterpapier mit Bleistift
2. Beschriftung der Punkte bzw. Filterpapiere mit "Wasser" und "Probe" (bzw.: Wasser, Probe1, Probe2, ...)
3. Aufbringen von 1 – 2 Tropfen der Proben (und des Wassers oder anderer Vergleichsproben)
4. Abwarten, bis Wasser verdunstet ist
5. Beobachtungen notieren, eventuell Flecken auf Filterpapier mit Bleistift umranden

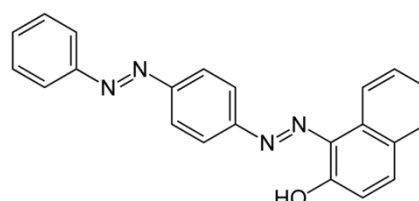


Etwas Unsicherheit bleibt natürlich bei einem solchen Test. Auch andere Stoffe verdunsten sehr schwer und würden einen bleibenden Fleck hinterlassen. Deshalb ist die Fettfleck-Probe objektiv betrachtet eher ein Hinweis als ein Nachweis! Wenn allerdings kein dauerhafter, durchscheinender Fleck erhalten bleibt, dann können wir sehr sicher sein, dass auch wirklich kein Fett enthalten war (Ausschluß-Test). Etwas sicherer kann man Fett mit dem Farbstoff Sudan-III nachweisen.

Übliche Farbstoff-Test's (- wie Sie diese in der Schul-Chemie bisher kennen gelernt haben -) beruhen fast immer auf der Veränderung der Struktur der Farbstoffs. Dies kann durch chemische Reaktion mit dem Proben-Material passieren oder durch Veränderung / Verschiebung von Ladungen oder Doppelbindungen usw. Praktisch entsteht dadurch ein anderer Stoff mit anderen Eigenschaften – z.B. eben einer anderen Farbe.

Im Fall des Sudan-III (auch Sudan-Rot bzw. Sudanrot B) wird aber lediglich die Löslichkeit des Farbstoffes in Fetten genutzt. D.h. hier kommt es zu keinem Farbumschlag, sondern nur zu einer Aufkonzentrierung des Farbstoffes in den Fett-haltigen Lebensmitteln oder deren Fett-Bestandteilen (z.B. Fett-Tröpfchen der Milch).

Sudan-III konnte bis 1995 in der EU noch als Färbemittel für Lebensmittel(-Fette) verwendet werden. Wegen seiner kanzerogenen und gesundheitsschädigenden Wirkung (Bildung von Aminen) ist der Gebrauch im Lebensmittel-Bereich aber nun ausgeschlossen.



Strukturformel von Sudan-III  
Q: de.wikipedia.org (Jürgen Martens)

### Nachweis von Fett mit Sudan-III-Lösung (qual. Test):

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	Spatelspitze <b>Sudan-III-Pulver</b> (od. 3 Tr. Sudan-III-Lsg.)		<b>Orange- bis Rotfärbung</b> (des Probenmaterials)	<b>Fett</b>
	<b>rot</b> (rot orange (alkoh. Lsg.))		anders (keine Farbannahme)	kein Fett

Diese Probe ist ebenfalls leicht durchzuführen und gibt uns aber eine deutlich höhere Sicherheit für das Ergebnis. Sehr sinnvoll ist der direkte Vergleich mit einer nicht behandelten Probe (ohne Sudan-III). So lassen sich auch kleinere Farbveränderungen deutlich erkennen.

Die Sudan-III-Probe kann auch mit dünnen, festen oder flüssigen Proben auf einem Objektträger durchgeführt werden. Die Beobachtungen können dann unter dem Mikroskop gemacht werden. Für Vorproben bieten sich Milch und / oder Mandelsplitter an.

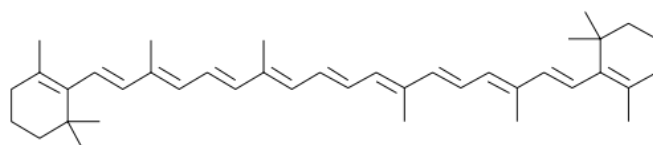
Für feste Proben wird auch die Verwendung von Sudan-III-Papier empfohlen. Hierbei wird die Probe auf dem Papier zerdrückt und sofort und nach rund 10 min wiederholt beobachtet.

Weiterhin geeignet wären auch andere lipotrope Farbstoffe, wie **Alkannarot**, Scharlach R, Lackrot A und **Nilblausulfat**.

Die meisten lipophoben Farbstoffe lassen sich auch zum Anfärben von mikroskopischen Präparaten benutzen. Die Fett-haltigen Bestandteile treten dann farbig hervor. (Sudan-III wird auch zum Anfärben von Zellwänden und der Cuticula verwendet.)

Mit anderen – nur in Wasser-löslichen – Farbstoffen, wie z.B. **Methylenblau** lassen sich die wässrigen Phasen anfärben. Eine – sogenannte – Kontrast-Färbung lässt sich dann durch gemeinsamen Einsatz von Methylenblau für die wässrige Phase und Sudan-III (od. auch Sudan-Rot) für die Fett-Phase realisieren. Diesen Kontrast kann man gut zur makroskopischen und mikroskopischen Untersuchung von Emulsionen nutzen.

Für einen Schnelltest mit Küchenmaterialien nutzt man die Eigenschaft der Fette aus, dass sie bestimmte Farbstoffe aus anderen Lebensmitteln bzw. Gewürzen gut lösen und in sich aufnehmen (absorbieren) können. Ein solcher Farbstoff ist z.B. das Carotin aus Mohrrübe oder Paprika.



Strukturformel von  $\beta$ -Carotin  
Q: de.wikipedia.org (Slashme)

**Nachweis von Fett mit Carotin (Paprika-Pulver) (qual. Test):**

	<b>Nachweismittel</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>Beobachtungen</b>	<b>Ergebnis</b>
Probe +	Spatelspitze <b>Paprika-Pulver</b>		<b>Orange- bis Rotfärbung</b> (des Probenmaterials)	<b>Fett</b>
	<b>(dunkelrot, braun)</b>		anders	kein Fett

Alternativ lassen sich Curry oder Kurkuma einsetzen. Aus ihnen werden dann bestimmte gelbe Farbstoffe herausgelöst.

**Nachweis von Fett mit gelbenFarbstoffen aus Lebensmitteln (Kurkuma- od. Curry-Pulver) (qual. Test):**

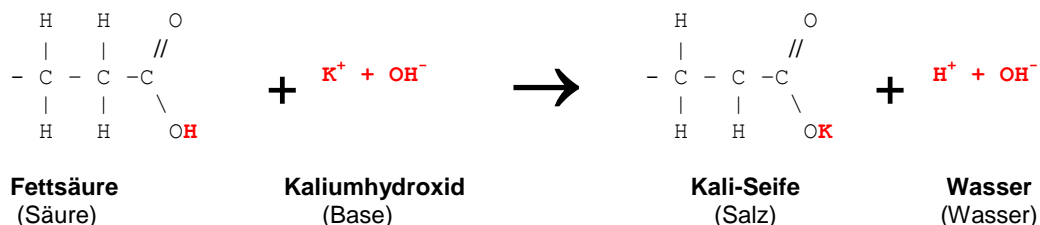
	<b>Nachweismittel</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>Beobachtungen</b>	<b>Ergebnis</b>
Probe +	Spatelspitze <b>Kurkuma-Pulver</b> od. <b>Curry-Pulver</b>		<b>Gelbfärbung</b> (des Probenmaterials)	<b>Fett</b>
	<b>(gelb)</b>		anders	kein Fett





wird eigentlich auch Brom addiert. Dabei wird mit einem definierten Überschuss gearbeitet und nachträglich die nicht verbrauchte Menge an Brom mit Iod reduziert. Z.Z. wird das Verfahren nach WIJS sehr häufig genutzt. Andere Iod-Zahlen, die nach alternativen Verfahren (KAUFMANN, HANUŠ, ROSEMUND, ...) bestimmt werden, weichen aber z.T. voneinander ab.

Die **Säure-Zahl** (SZ) (oder auch **Neutralisations-Zahl** (NZ)) ist ein Maß für die freien Fettsäuren in der Fett-Probe. Sie gibt an, wie viel Kaliumhydroxid [in mg] zur Neutralisation der in einem Gramm Fett enthaltenen Fettsäuren gebraucht wird. Je frischer das Fett ist, umso geringer ist die Säure-Zahl. Zur Bestimmung wird der Probe Kaliumhydroxid (mit bekannter Konzentration) zugesetzt bis diese neutralisiert ist. Zum Erkennen des Neutralisationspunktes verwendet man z.B. einen Farbindikator.



Beim Benutzen eines Fettes steigt die Säure-Zahl normalerweise. Später (mit Beginn des merklichen Fettverderbs) sinkt sie dann wieder. Hierfür sind vor allem die Bildung von Epoxiden sowie Decarboxilierungs-Vorgänge verantwortlich.

Ein Fett mit einer Säurezahl bis 0,5 gilt als völlig in Ordnung. Bei Werten im Bereich von 0,9 bis 2,1 ist das Fett noch nutzbar. Steigt der Wert über 3,1, dann ist das Fett verdorben.

Mit der **Verseifungs-Zahl** (VZ) bestimmt man, wie viele Fettsäuren insgesamt im Fett vorhanden sind (frei, als auch verestert). Dazu wird die Probe mit Kaliumhydroxid einer Verseifung unterzogen.

Die etwas weniger benutzte **Ester-Zahl** (EZ) ist die Differenz zwischen Verseifungs-Zahl (VZ) und Säure-Zahl (SZ).

$$\text{EZ} = \text{VZ} - \text{SZ}$$

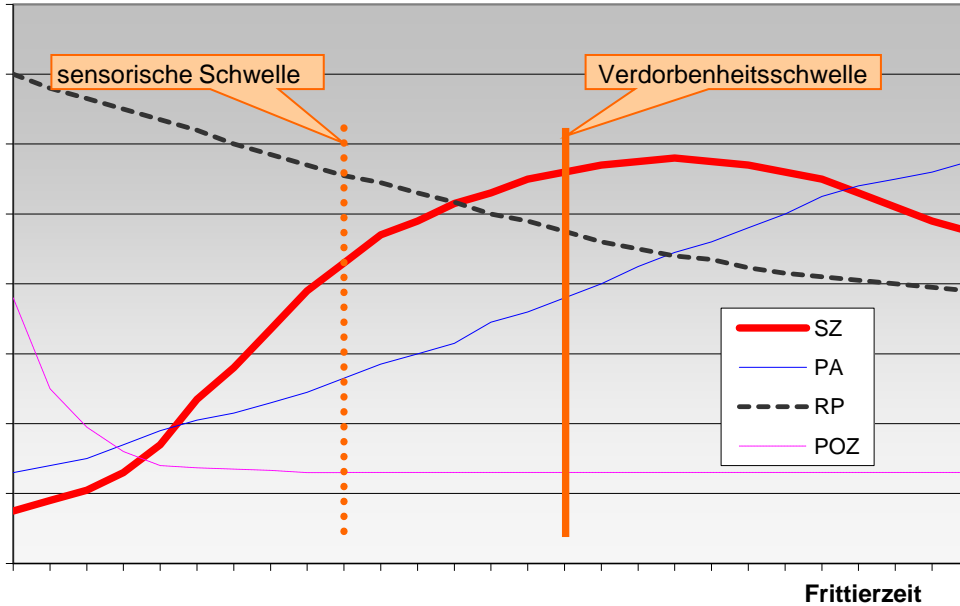


Mit der **Hydroxyl-Zahl** (Hydroxid-Zahl) werden die acylierbaren Hydroxyl-Gruppen ermittelt. Praktisch ist es die Masse [in mg] Kaliumhydroxid, die 1 g Probensubstanz bei der Acylylierung äquivalent ist.

Weiterhin wird zur Qualitätsbestimmung noch die **Peroxid-Zahl** (POZ) benutzt. Je verbrauchter ein Fett ist, umso geringer wird die Peroxid-Zahl.

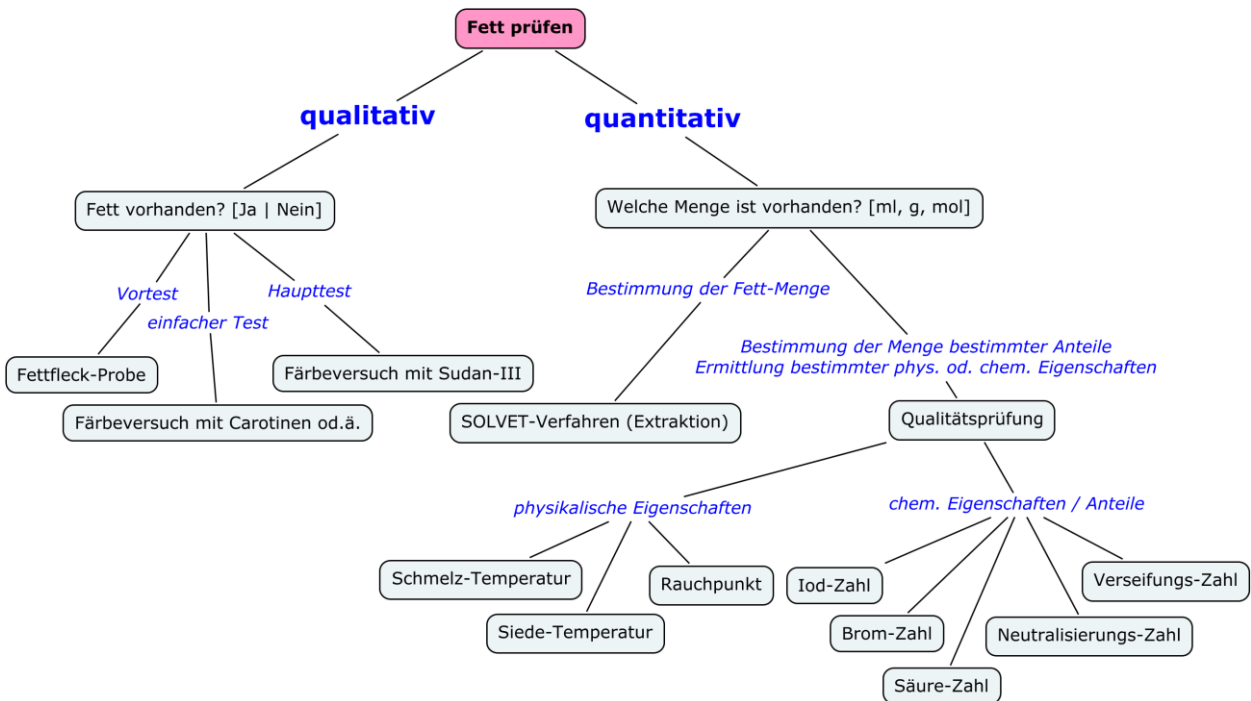
Zu Vergleichszwecken kann man auch die Rauchpunkte eines Fettes verfolgen. Mit steigender Fritierzeit sinkt der Rauchpunkt immer mehr.

## Veränderung charakteristischer Fettkennzahlen



SZ .. Säure-Zahl; PA .. ; RP .. Rauchpunkt; POZ .. Peroxid-Zahl

## grobe Übersicht über mögliche Fett-Untersuchungen:



## Kennzahlen ausgewählter Fette

Fett	Schmelz-Punkt [°C]	Iod-Zahl (nach ???)	Verseifungs-Zahl	Anteil ges. FS [%]	% einf. unges. FS [%]	Anteil mehrf. unges. FS [%]	
flüssige Fette / Öle							
Baumwollsaatöl				31	19	50	
Erdnussöl *)	-2 ... 3	86 – 99	185 – 197	19	39	42	
**) Erdnussöl				17	56	42	
Heringsöl				22	56	22	
Leinöl	-27 ... -16	164 – 195 (180)	188 – 195				
Maiskeimöl				13	34	53	
Olivenöl	-2 ... 9	78 – 90 (80)	187 – 196	15	76	9	
Palmöl	22 ... 40	34 – 59	196 – 206				
Rapsöl	-10 ... 10	94 – 105	167 – 179	8	61	35	
Sojaöl	-18 ... -8	125 – 134	190 – 193	15	21	64	
Sesamöl	-6 ... -4	103 – 115	186 – 195				
Sonnenblumenöl	-18 ... 11	130		13	23	64	
feste Fette							
Butterfett	26 ... 39	26 – 46 (35)	220 – 233	64	33	3	
Hammeltalk	45 ... 50						
Kokosfett	20 ... 28	8 – 10 (7)	246 – 269	91	7	2	
Palmfett		10 – 17	241 – 269				
Rindertalg	39 ... 50	32 – 35	190 – 200	52	44	4	
Schweineschmalz	26 ... 39	46 – 77 (65)	193 – 200	41	49	10	
Walöl	<0						

\*) Argentinien \*\*) Afrika

### 3.2.7.1.5. Experimente zu Triglyceriden



#### Verseifung von Fetten

##### **Materialien / Geräte:**

konz. Natriumhydroxid-Lösung oder Natriumhydroxid-Plättchen, Pflanzen-Öl, Reagenz-Glas (groß empfohlen); Wärme-Quelle; ev. konz. Kochsalz-Lösung

##### **Durchführung / Ablauf:**

- rund 5 ml Öl werden mit Wasser und einigen Natriumhydroxid-Plättchen oder konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung versetzt
- Gemisch 20 min köcheln lassen (verdampftes Wasser Tropfen-weise ergänzen)
- ein Abtrennen der Seife ist durch eingießen des Siede-Gemisches in konzentrierte Kochsalz-Lösung möglich → Kern-Seife

#### "kalte" Verseifung von Fetten

##### **Materialien / Geräte:**

konz. Natriumhydroxid-Lösung oder Natriumhydroxid-Plättchen, Pflanzen-Öl, Wasser, Reagenz-Glas (groß empfohlen); Wärme-Quelle

##### **Durchführung / Ablauf:**

- rund 5 ml Öl werden mit einigen Natriumhydroxid-Plättchen und 1 ml Wasser oder konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung versetzt
- Gemisch 20 min auf 50 bis 80 °C erwärmen
- → Leim-Seife

#### Nachweis der Seifen (Hinweis-Reaktion)

##### **Grundlagen / Prinzipien:**

Fett-Seifen bilden beim Schütteln / Waschen von Objekten relativ stabilen Schaum

##### **Materialien / Geräte:**

Probe aus dem Experiment "Verseifung von Fetten"; ev. auch die abgetrennte Seife; Reagenz-Glas, Stopfen

##### **Durchführung / Ablauf:**

- eine kleine Probe (2 - 3 ml) der verseiften Fette in Reagenz-Glas füllen und mit Stopfen verschließen
- alternativ: abgetrennte Seife (Spatel-Spitze) in Reagenz-Glas mit 5 ml Wasser geben und verschließen
- kräftig schütteln
- zum Vergleich kann reines Fett, Wasser sowie das Ausgangs-Gemisch des Versuches "Verseifung von Fetten" als Vergleichs- bzw. Blind-Proben genutzt werden

---

## Herstellen einer kosmetischen Seife

### **Materialien / Geräte:**

10 g Natriumhydroxid-Plättchen, 45 ml Pflanzen-Öl, 25 g Palmin, kleines Becher-Glas (50 ml); großes Becher-Glas (Polypropylen; 250 ml); Wärme-Quelle (Wasserbad oder regelbare Labor-Heizplatte); Glas-Stab; Silikon-Förmchen (für Pralinen) od. andere Plastik-Formen; Seifen-Farbstoffe (z.B. von Glorex®); Back-Aromen / Gewürze; Pürrier-Stab mit Edelstahl-Pürrier-Aufsatz; Schutzbrille, Haushalts-Gummi-Handschuhe (z.B. Einweg)

### **Hinweise:**

Beim Ansetzen und Mischen mit Schutzbrille und Gummi-Handschuhen arbeiten!

Die Mengen-Angaben müssen exakt eingehalten werden! Es sind auch keine Verdopplungen usw. zulässig!

Die Silikon-Formen nach dem Benutzen 2 Tage in Wasser mit Spülmittel legen und dann 2x in der Spülmaschine mit durchlaufen lassen! Pürrier-Stab-Aufsatz nicht mehr für Lebensmittel verwenden!

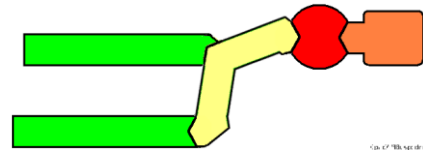
### **Durchführung / Ablauf:**

- in ein kleines Becherglas 25 ml Wasser geben
- 10 g Natriumhydroxid-Plättchen abwiegen und einzeln in das Wasser geben, dabei mit einem Glas-Stab umrühren
- das Pflanzen-Öl und das Palmin in das große Becher-Glas geben, im Wasser-Bad oder auf regelbarer Heizplatte langsam erwärmen bis das Palmin schmilzt
- die Natriumhydroxid-Lösung langsam zu den geschmolzenen Fetten geben und vorsichtig rühren
- mit einem Pürrier-Stab insgesamt 2 – 3 min durchmischen, dabei ruhig ab und zu den Pürrier-Stab abschalten, damit dieser wieder abkühlen kann (fertige Masse muss cremig sein)
- Pürrier-Aufsatz von der Maschine trennen, Stromstecker ziehen
- jetzt ev. in kleinere Portionen aufteilen
- die Portionen nach Wunsch anfärben und mit Back-Aromen vermischen (**!Achtung:** die basische Masse kann die Farbe und die Intensität der Aromen später noch verändern!)
- Portionen in Silikon-Formen abfüllen und 2 bis 3 Tage vorreifen lassen
- Seifen-Stücke aus den Formen holen und dann an der Luft und im Dunklen 3 – 4 Wochen reifen (trocknen)

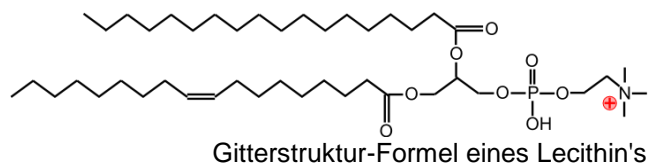
### 3.2.7.2. Lipoide



In der belebten Natur spielen auch andere Triglyceride eine wichtige Rolle. Neben zwei Fettsäuren ist bei ihnen ein anderes Molekül an das Glycerol gebunden. Man spricht dann von Lipoiden – Fett-ähnlichen Stoffen. Ein Beispiel ist das Lecithin. Nebenstehendes Modell zeigt ein Lecithin-Molekül, das neben einer gesättigten und einer ungesättigten Fettsäure noch Phosphorsäure (im schematischen Modell rot gekennzeichnet) und Cholin (im Modell orange) enthält. Lecithin gilt als die "Kitsubstanz" in den Biomembranen (z.B. Zellmembran).



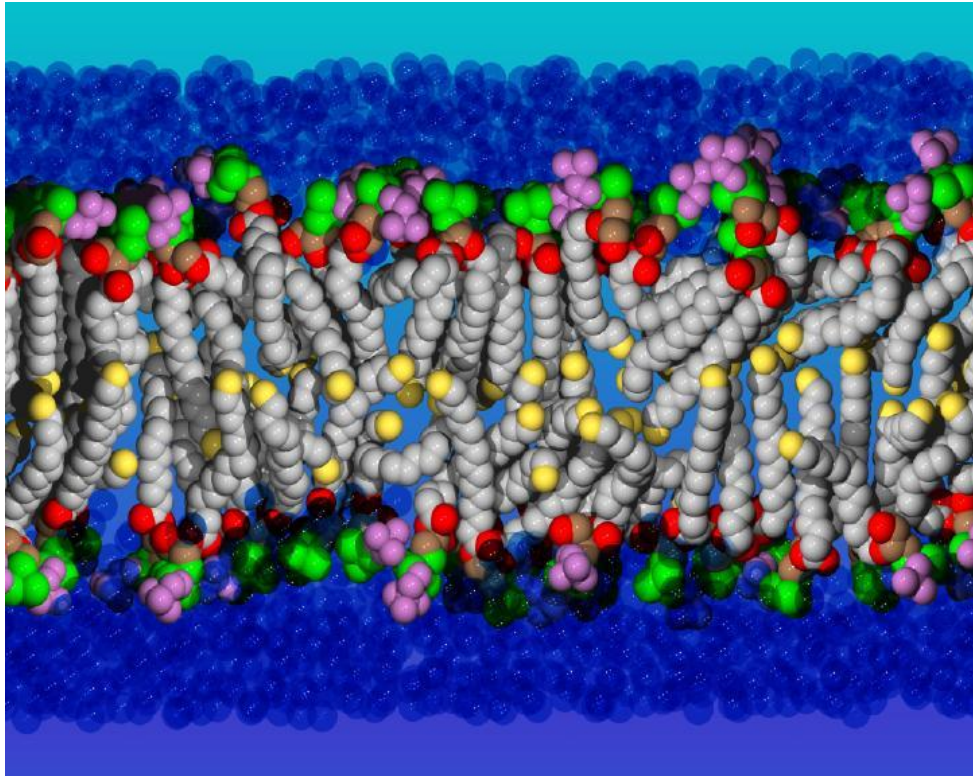
Molekül-Modell von Lecithin



Gitterstruktur-Formel eines Lecithin's

Begriff bedeutet Fett-ähnliche  
praktisch sehr häufig Fett-Begleiter, in Fetten gelöst, wie z.B. Geschmacksstoffe, Farbstoffe, Cholesterol (früher Cholesterin)  
bestehen aus Glycerol-Rest und ein bis zwei Fettsäuren, sowie einem besonderen Molekül-Rest, dieser bestimmt sehr wesentlich die besonderen Eigenschaften, häufig besonders polare Molekül-Reste

wesentlicher Baustein der Zell-Membranen, des inneren Membran-System der Zellen (Endoplasmatisches Retikulum) und den Hüllen vieler Zell-Organellen (z.B. Mitochondrien und Chloroplasten)



Simulation einer Phospho-Lipoid-Doppelschicht ( $\text{PO}_4$  - grün,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  - violett,  $\text{H}_2\text{O}$  - blau, -  $\text{CH}_3$  - gelb, O - rot, Glycerol-Cohlenstoff - braun, Cohlenstoff – grau)

Q: commons.wikimedia.org (Hfastedge (National Institutes of Health (US)))

---

### Aufgaben:

1. Für technische Zwecke soll ein Triglycerid mit Propionsäure (Propansäure) hergestellt werden. Geben Sie unter Zuhilfenahme von Struktur-Formeln die Reaktions-Gleichungen für die wesentlichen Schritte an!
2. Ein natürliches Fett soll Triglyceride der folgenden Fettsäuren enthalten: Buttersäure (Butansäure), Myristinsäure (Tetradecansäure) und Palmitinsäure (Hexadecansäure)
  - a) Geben Sie eine mögliche Struktur-Formel eines Triglycerid's an!
  - b) Wieviele verschiedene Triglyceride könnte man theoretisch erwarten? Erklären Sie!
3. Stellen Sie Gleichung für die vollständige Verbrennung von Tripalmitin an! Berechnen Sie die Verbrennungs-Enthalpien pro mol sowie pro g!
4. Bei der Untersuchung eines reinen Triglycerides TG konnten die folgenden Werte ermittelt werden:  
molare Masse  $M_{TG}=877,4$  g/mol; Iod-Zahl  $IZ_{TG}=200$ 
  - a) Wie wird die molare Masse eines Triglycerides aus Tabellen-Werten berechnet?
  - b) Kann das untersuchte Triglycerid aus den Fettsäuren Ölsäure und Linolensäure gebildet worden sein? Begründen Sie Ihre Meinung
  - c) Berechnen Sie die Anzahl der Doppel-Bindungen pro Fett-Molekül aus der Iod-Zahl! Überprüfen Sie Ihr Ergebnis mit der von Ihnen vermuteten Molekül-Struktur!
- 5.



### 3.2.7. substituierte Aromaten mit Sauerstoff im Substituenten



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Können der aromatische Zustand und funktionelle Gruppen in einem Molekül vereint werden?

Wird der aromatische Zustand durch die funktionellen Gruppen zerstört?

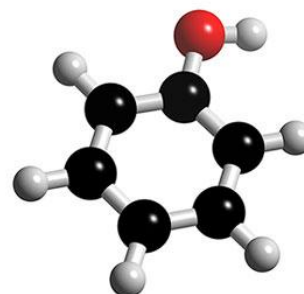
Passen die Charakteristika zusammen oder gehen welche verloren?

Was dominiert – aromatischer Zustand oder funktionelle Gruppe?

?

Phenol

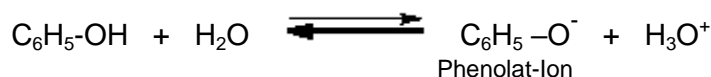
→ [3.2.1.3.1.3. Phenol](#)



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Wasserstoff-Atome am Phenol lassen sich leichter substituieren als beim Benzen → diverse Derivate (Pentachlorphenol (PCP); Pikrinsäure (2,3,6-Trinitrophenol))

Phenol reagiert – wie ein typischer kurz-kettiger – Alkohol als schwache Säure, im Vergleich zu den Ketten-förmigen Alkoholen (Ethanol →  $pK_S = 17$ ) ist Phenol aber deutlich saurer ( $pK_S = 10$ )



durch Zweit-Substituenten mit –M-Effekt, die also die Elektronen-Dichte im Kern verringern, kommt es zur Verstärkung der Säure-Kraft. Die Polarität der O-H-Bindung wird durch sie verstärkt, weil Elektronen vom Sauerstoff durch den Kern angezogen werden

4-Nitrophenol →  $pK_S = 7,2$

2,4-Dinitrophenol →  $pK_S = 4$

2,4,6-Trinitrophenol →  $pK_S = 1$

---

zweiwertige Phenole:

Benzkatechin

Resorcin

Hydrochinon

dreiwertige Phenole:

Pyrogallol

Phoroglucin

Hydroxyhydrochinon

Benzylalkohol

Benzaldehyd

Benzoessäure

Anilin

Zimtsäure

Vanillin

Benzaldehyd (Bittermandelöl)

Phthalsäure

Acetylsalicylsäure

2-Phenylethanol

Duft nach Rosen und Note von grüner Hyazinthe

(2Z)-2-Phenyl-2-Butenal

Kakao-Duft, Nuss-artig

Pentachlorphenol (PCP)

**Aufgaben:**

- 1. Finden Sie 10 bis 12 Stichpunkte, mit denen sich Alkohole und Phenole möglich kurz aber umfassend charakterisieren lassen!*
- 2. Vergleichen Sie Ihre Stichpunkte mit denen anderer Kursteilnehmer und finden Sie gemeinsam eine optimale Lösung!*
- 3. Vergleichen Sie Ethanol, Hexan-1-ol und Phenol in geeigneter Form!*

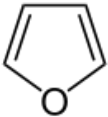
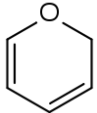
### 3.2.8. sauerstoffhaltige Heterocyclen




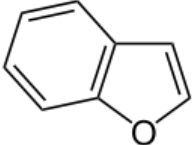
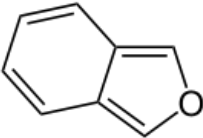
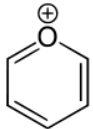
#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Können auch andere Atome zum aromatischen Zustand beitragen?  
Welche Bedingungen müssen dann erfüllt sein?

wichtige Grundkörper:

 Furan	 Pyran Bsp: $\alpha$ -Pyran			

vielfach aromatische Eigenschaften

 Furan	 Benzofuran	 Isobenzofuran		 Pyrilium-Kation

### 3.2.9. Kohlenhydrate (Saccharide, Zucker)



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Gibt es mehr als einen Zucker?

Was steckt hinter dem **D** bei den klassischen Chemikalien-Etiketten von Traubenzucker → "D-Glucose"?

Gibt es dann auch eine Glucose mit einem anderen Buchstaben vorneweg?

Glucose und andere Kohlenhydrate sollen optisch aktiv sein. Was soll das bedeuten?

Sind Zucker immer süß?

?

Energie-liefernder Nährstoff (klassischer Nährstoff der Biologie (Kohlenhydrate-Fette-Eiweiße))

allerdings nicht-essentieller Nährstoff

alle Kohlenhydrate kann unser Körper selbst aus anderen Energie-liefernden Nährstoffen selbst herstellen (→ Gluconeogenese)

sprichwörtliche Süße

passt aber nur für die kurzkettigen Kohlenhydrate

#### Definition(en): Kohlenhydrate (Saccharide, Zucker)

Kohlenhydrate (Saccharide, Zucker) sind Sauerstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen und die neben einer Carbonyl-Gruppe an jedem anderen C-Atom eine Hydroxyl-Gruppen enthalten.

Kohlenhydrate (Saccharide, Zucker) sind mehrwertige Alkohole, die noch eine Carbonyl-Gruppe als funktionelle Gruppe enthalten.

Die Stoffgruppe der Kohlenhydrate kann allgemein in Einfach-Zucker (Monosaccharide), Mehrfach-Zucker (Oligosaccharide) und Vielfach-Zucker (Polysaccharide) eingeteilt werden.

---

Die Einfach-Zucker stellen die Grund-Bausteine für die Oligo- und Poly-Saccharide dar. In Zellen sind sie auch für sich – z.B. im Energie-Stoffwechsel und in der Erbsubstanz (DNS + RNS) – sehr bedeutsam.

Oligo- und Poly-Saccharide sind also chemische Verbindungen aus Monosaccharid-Resten. Bei den Oligosacchariden wird die Zahl der Reste mit 2 bis 20 – in manchen Klassifizierungen auch bis 100 – angegeben. Kohlenhydrate mit mehr Resten gehören zu den Polysacchariden. Ihre Hauptfunktion in Zellen und Organismen ist die Energie-Speicherung.

Eine besondere Gruppe der Oligosaccharide sind die Disaccharide. Sie bestehen aus zwei Monosaccharid-Resten. Sie kommen in der Natur ebenfalls sehr verbreitet vor. Der Haushalts-Zucker – die Saccharose – ist der bekannteste Vertreter.

Ein besonderes interessantes Derivat eines Polysaccharid's ist Chitin – der Stoff

### 3.2.9.1. Einfachzucker (Monosaccharide)



Einfach-Zucker sind Kohlenhydrate, die aus einem Kohlenhydrat-Baustein bestehen, bzw. genau diese Bausteine darstellen. Sie haben die allgemeine Formel  $C_n(H_2O)_n$ . Damit stellen sie die namentliche Optimal-Form der Kohlenhydrate dar.

Größere Kohlenhydrate entstehen durch Dehydration

### 3.2.9.1.1. Bau und Struktur der Einfachzucker



#### Definition(en): Stereo-Isomerie

- .
- .

#### Definition(en): Enantiomere

- .
- .

#### Definition(en): Racemat

- .
- .

### 3.2.9.2.2. Eigenschaften der Einfachzucker



Ring-Bildung in wässriger Lösung

Oxidierbarkeit zu Säuren (an der Aldehyd-Gruppe)  
Oxidierbarkeit zu Aldehyd bzw. Keton an (einzelnen) OH-Gruppen

Reduzierbarkeit der Aldehyd-Gruppe hin zu Zucker-Alkoholen  
Verwendung als Nachweis (im Lebensmittel-Bereich), in der Chemie zu unsicher, da Störung durch echte Aldehyde

Nachweis nach FEHLING (mit FEHLINGScher Lösung I + II)

---

Nachweis nach TOLLENS (mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung); Silberspiegel-Probe

gewisse Rücksicherung über nicht-mögliche (!) SCHIFFSche Probe, da im sauren Mileu dieses Nachweises das Gleichgewicht Ring-Kette fast vollständig zu Ringen führt, was praktisch keine Aldehyd-Gruppe für einen Nachweis verfügbar macht

Nachweis nach SCHIFF (mit Fuchsin-schwefliger Säure)

die Proben nach FEHLING und TOLLENS arbeiten im basischen Medium, es kommt zum Ring-Aufbruch und damit zur Verfügbarkeit ausreichend vieler Aldehyd-Gruppen

Bildung von Halbacetale bzw. (Voll-)Acetalen  
nucleophile Addition

### Versuch: Blaues Wunder

#### **Durchführung:**

- in 50 ml demin. Wasser werden 0,1 g Methylenblau gelöst
- in 400 ml demin. Wasser werden 40 g Glucose und 5 g Natriumhydroxid gelöst
- zu der alkalischen Glucose-Lösung werden nun 5 ml der Methylenblau-Lösung gegeben
- Lösung in einen größeren Kolben mit Stopfen geben und entfärben lassen
- mehrmals abwechselnd Kolben schütteln und warten



#### **Entsorgung:**

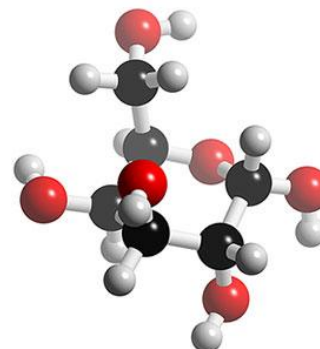
- Methylenblau-Lösung kann für weitere Versuche weggeschlossen werden
- mit viel Wasser in den Ausguss



### 3.2.9.1.3. Beispiele für Einfachzucker

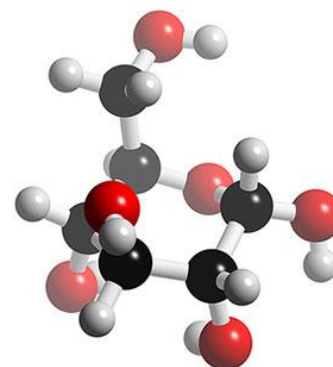


Galctose



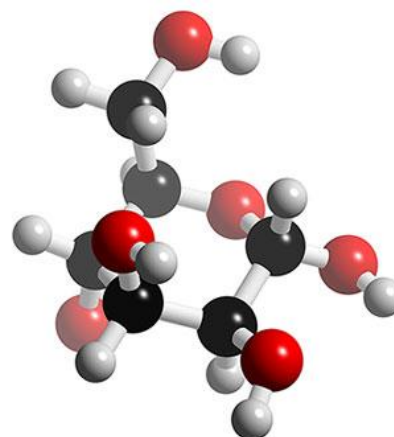
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Glucose



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

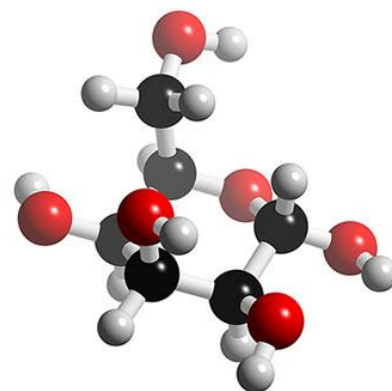
Mannose



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

---

Talose



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

---

### 3.2.9.2. Mehrfachzucker (Oligosaccharide)



rein wissenschaftlich gesehen sind alle Kohlenhydrate, in denen mindestens zwei Monosaccharid-Bausteine enthalten sind, Mehrfachzucker dazu gehören dann, je nach Definition die Kohlenhydrate mit 2 bis 10 oder 20 Bausteinen wir nehmen hier alle KH bis 20 Baueinheiten hinein, da sie sich doch leicht anders darstellen, als die Polysaccharide (Vielfachzucker) mit praktisch 100 bis zu 1'000'000 Bauelementen

in der Praxis wird die sehr umfangreiche Gruppe der Disaccharide (Zweifachzucker) gerne separat betrachtet, ähnlich verfahren viele Autoren noch mit den Dreifachzuckern (Trisacchariden), die aber in Zellen oder im Ernährungs-Bereich eine untergeordnete Rolle spielen

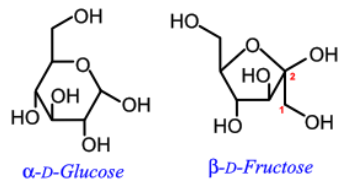
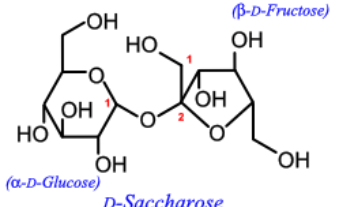
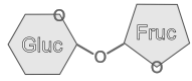
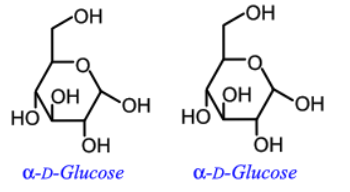
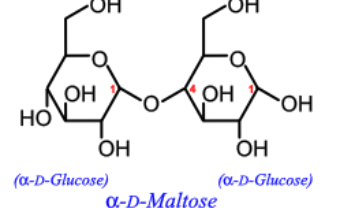

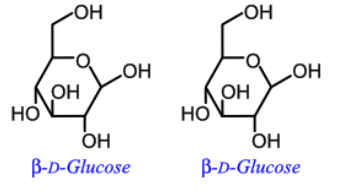
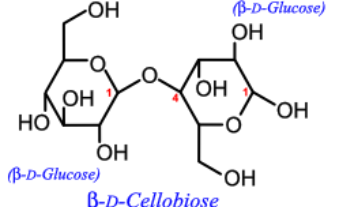
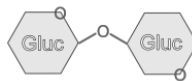
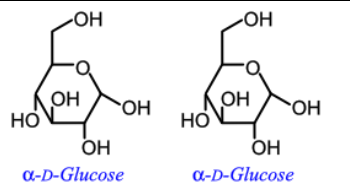
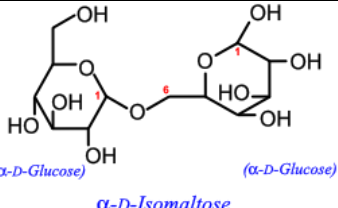
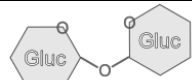
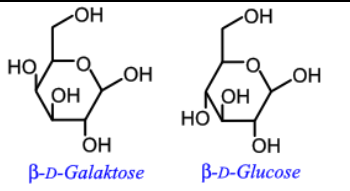
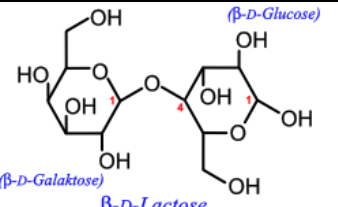
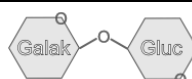
#### Aufgaben:

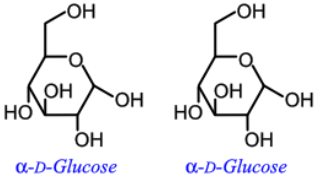
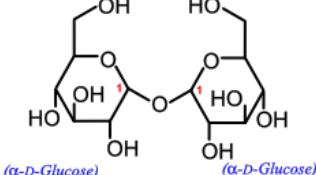
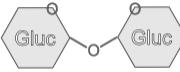
- 1.
- 2.
3. **Zeigen Sie anhand der nebenstehenden Struktur-Formel die Namensgebung für  $\beta$ -D-2-Desoxyribose – einem Abkömmling von Ribose, der in der DNS vorkommt!**
- 4.

### 3.2.9.2.1. Zweifachzucker (Disaccharide)



Name				Vorkommen
<b>Cellulose</b>	Glucose- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-Glucose			Aufbau u. Abbau v. Cellulose
<b>Gentiobiose</b>	Glucose- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6)-Glucose			Glykoside (Amygdalin)
<b>Isomaltose</b> <b>Isomalz</b>	Glucose- $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)-Glucose			Amylopektin (Verzweigungen); Glykogen (Verzweigungen)
<b>Isomaltulose</b>	Glucose- $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)-Fructose			
<b>Lactose</b> <b>Milchzucker</b>	Galaktose- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-Glucose			Säugetier-Milch, Dissimilations-Produkt (Gärung)
<b>Lactulose</b>	Galaktose- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-Fructose			Reversions-Produkt des Milchzucker
<b>Laminaribiose</b>	Galaktose- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)-Glucose			Abbau von Laminarin, Bier
<b>Maltose</b> <b>Malzzucker</b>	Glucose- $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-Glucose			Zuckerrübe, Bienenhonig
<b>Maltulose</b>	Glucose- $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-Fructose			Reversions-Produkt des Malzzucker
<b>Melibiose</b>	Galaktose- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6)-Glucose			Kakao-Bohne
<b>Neohesperidose</b>	Rhamnose-(1 $\rightarrow$ 2)-Glucose			Glykoside (Naringin, Neohesperidin)
<b>Neothrehalose</b>	Glucose-(1 $\rightarrow$ 1)-Glucose			Koji-Extrakt
<b>Nigerose</b>	Glucose-(1 $\rightarrow$ 3)-Glucose			Bienenhonig, Bier
<b>Rutinose</b>	Rhamnose-(1 $\rightarrow$ 6)-Glucose			Anthocyane, Glykoside (Hesperidin)
<b>Sambubiose</b>	Xylose- $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)-Glucose			Anthocyane
<b>Sophorose</b>	Glucose-(1 $\rightarrow$ 2)-Glucose			Anthocyane, Leguminosen (Hülsen-Früchte)
<b>Saccharose</b> <b>(Haushalts-)Zucker</b> <b>Rübenzucker</b> <b>Rohrzucker</b>	Glucose- $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2)-Fructose			Zuckerrübe, Zuckerrohr
<b>Trehalose</b>	Glucose- $\alpha,\alpha'$ -(1 $\rightarrow$ 1)-Glucose			Hämolymphe (niedere Tiere), Mutterkorn, Pilze

Verknüpfungs-Typ	Monomere	Struktur	Verknüpfungs-Art	Reduktions-Vermögen	Namensgebender Zucker weitere Beispiele	
Saccharose-Typ	 <p><i>α-D-Glucose</i>      <i>β-D-Fructose</i></p>	 <p><i>(α-D-Glucose)</i>      <i>(β-D-Fructose)</i> <i>D-Saccharose</i></p>	$\alpha,\beta$ -(1,2)-glykosidisch	nein	Saccharose (Rübenzucker, Rohrzucker)	
Maltose-Typ	 <p><i>α-D-Glucose</i>      <i>α-D-Glucose</i></p>	 <p><i>(α-D-Glucose)</i>      <i>(α-D-Glucose)</i> <i>α-D-Maltose</i></p>	$\alpha$ -(1,4)-glykosidisch	ja	Maltose Amylose Amylopektin (Kette) Glykogen (Kette)	
Cellobiose-Typ	 <p><i>β-D-Glucose</i>      <i>β-D-Glucose</i></p>	 <p><i>(β-D-Glucose)</i>      <i>(β-D-Glucose)</i> <i>β-D-Cellobiose</i></p>	$\beta$ -(1,4)-glykosidisch	ja	Cellobiose Cellulose	
Isomaltose-Typ	 <p><i>α-D-Glucose</i>      <i>α-D-Glucose</i></p>	 <p><i>(α-D-Glucose)</i>      <i>(α-D-Glucose)</i> <i>α-D-Isomaltose</i></p>	$\alpha$ -(1,6)-glykosidisch		Isomaltose Amylopektin (Verzweigungen) Glykogen (Verzweigungen)	
Lactose-Typ	 <p><i>β-D-Galaktose</i>      <i>β-D-Glucose</i></p>	 <p><i>(β-D-Galaktose)</i>      <i>(β-D-Glucose)</i> <i>β-D-Lactose</i></p>	$\beta$ -(1,4)-glykosidisch	ja	Lactose	

Verknüpfungs-Typ	Monomere	Struktur	Verknüpfungs-Art	Reduktions-Ver-mögen	Namensgeben-der Zucker weitere Beispiele	
Trehalose-Typ	 <p><i>α-D-Glucose</i>      <i>α-D-Glucose</i></p>	 <p><i>(α-D-Glucose)</i>      <i>(α-D-Glucose)</i></p> <p><i>D-Trehalose</i></p>	$\alpha, \alpha'-(1,1)$ -glykosidisch	nein	Trehalose	
Gentobiose-Typ						

### Aufgaben:

1.

2. Kennzeichnen Sie mit Hilfe eines farbigen Markierstiftes, welche Molekül-Teile der oben tabellierten Disaccharide für die Reduzierbarkeit (grünlich) bzw. Nichtreduzierbarkeit (orange, gelb- oder rötlich) verantwortlich sind!

3.

für die gehobene Anspruchsebene:

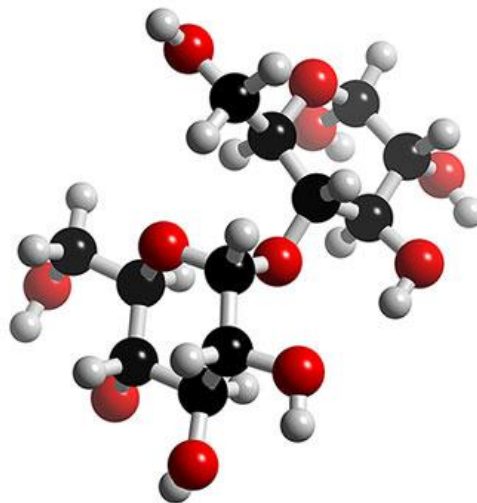
4.

Die scheinbar willkürliche Kombination von Monosacchariden zu Disacchariden wirft die Frage auf, wie sich die verschiedenen Zellen bilden und warum dann eigentlich nicht auch alle möglichen Kombinationen gebildet werden?

Das Geheimnis des ausgewählten Vorkommens und damit auch der ausgewählten Produktion liegt in der Notwendigkeit bestimmter Enzyme (Bio-Katalysatoren). Nur wenn diese vorhanden sind, dann können unter zellulären Bedingungen bestimmte Mehrfachzucker gebildet werden.

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

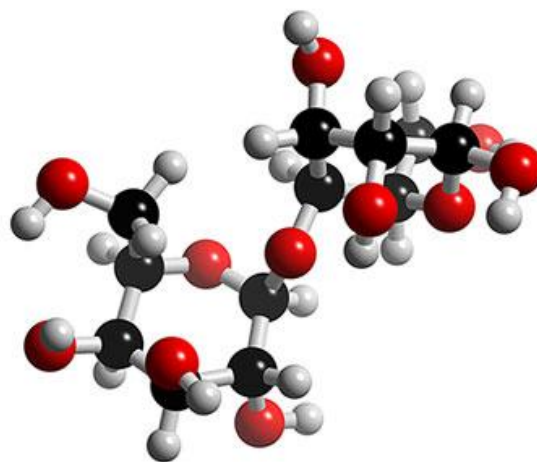
Maltose



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

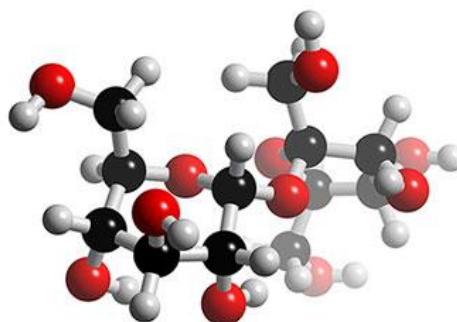
---

Lactose



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Sucrose



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)



### 3.2.9.2.2. Dreifachzucker (Trisaccharide)



chemisch, wie auch biologisch von geringer Bedeutung  
zumeist nur Übergangs-Zustände beim Aufbau und Abbau längerkettiger Kohlenhydrate

Acarbose

Rafinose

### 3.2.9.2.3. längerkettige Mehrfachzucker (echte Oligosaccharide)

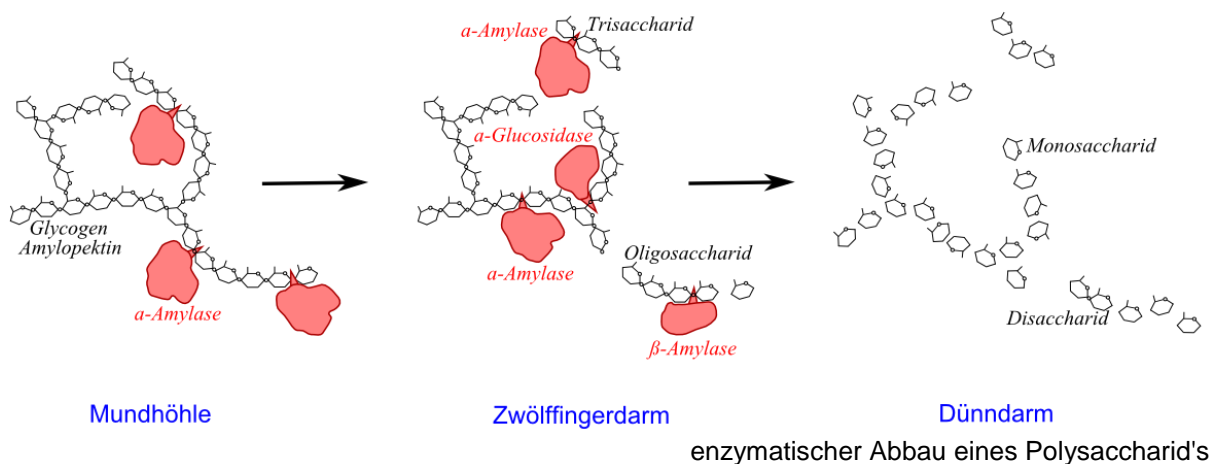


Sachlich gehören schon die Di- und Trisaccharide zu den Oligosacchariden. Wegen vieler charakteristischer Merkmale und Reaktionen werden aber vor allem die Disaccharide gerne separat betrachtet.

Chemisch sind die restlichen Oligosaccharide eher unbedeutend.

Zu den Mehrfachzuckern zählt man alle die Saccharide, die aus mehr als einem Monosaccharid-Baustein (Monomer) zusammengesetzt sind. Die obere Grenze der Anzahl an Monomeren ist etwas schwammig mit 20 bis 100 definiert.

Eine gute Variante ist eine Definition als Zwischen-Gruppe zwischen den Trisacchariden und den Polysacchariden.



In der Ernährungslehre wird auch der Begriff Dextrine gerne benutzt. Mehrfachzucker entstehen z.B. beim enzymatischen Abbau sowie beim Rösten von Polysacchariden. Ganz typisch hierfür ist das Herstellen einer Mehlschwitze (aus Fett und Mehl) zur Herstellung von Soßen oder gebundenen Suppen.

---

**Aufgaben:**

1. *Durch welche(s) Enzym(e) können Oligosaccharide produziert werden? Erläutern Sie!*
2. *Welche(s) Enzym(e) können keine Oligosaccharide herstellen? Begründen Sie Ihre Aussagen!*
- 3.

**Aufgaben:**

4. *Warum sind eigentlich so viele verschiedene Enzyme für den enzymatischen Abbau von Polysacchariden nötig? Erklären Sie ausführlich!*

### **3.2.9.2.4. Vielfachzucker (Polysaccharide)**



chemisch ebenfalls von geringerer Bedeutung

große Bedeutung als Speicher- und Baustoffe in biologischen Systemen und auch bei der Ernährung

wegen der großen Bedeutung der Polysaccharide für die Biologie und die Ernährungslehre folgt später ein höher-gestufteter Abschnitt (→ [4.2.1. Kohlenhydrate \(Polysaccharide\)](#)) mit erweitertem Inhalt

### 3.2.x. Wiederholung und Systematisierung organische Chemie (Kohlenwasserstoffe, Halogen- und Sauerstoff-Derivate)



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Gibt es überhaupt ein System bei den vielen Stoffen und Stoff-Klassen?  
Was haben die Stoffe und Stoff-Klassen gemeinsam?

Welche Charakteristika bestimmen die Stoff-Klassen?

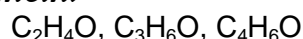
Welche Reaktions-Typen sind für die einzelnen Stoff-Klassen charakteristisch?

Gibt es in allen Stoff-Klassen homologe Reihen?

#### Aufgaben:

1.

2. Für sechs verschiedene Carbonyl-Verbindungen sind die folgenden Summen-Formeln:



sowie bestimmte untersuchte Eigenschaften bekannt:

Test / Eigenschaft	Carbonyl-Verbindung					
	A	B	C	D	E	Z
Siede-Temperatur [°C]	56	49	76	80	20	102
Wasser-Löslichkeit	mischbar	mischbar	schlecht	gut	mischbar	wenig
Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln	mischbar	schlecht	gut	gut	schlecht	gut
FEHLING-Probe	-	+	+	-	+	+
SCHIFFSche Probe	-	+	+	-	+	+
Iodoform-Probe	+	-	-	+	+	-
Entfärbung von Bromwasser	-	-	-	-	-	+
weitere Charakteristika	süßlicher Geruch	stechend aromatischer Geruch	stechender Geruch	süßlicher Geruch	stechender Geruch	gelblich; stechender Geruch

(A bis E sind für alle, Z ist für die gehobene Anspruchsebene, gedacht! Zuerst ist kein Nachschlagewerk (Tafelwerk, Lexikon od. Internet zugelassen!)

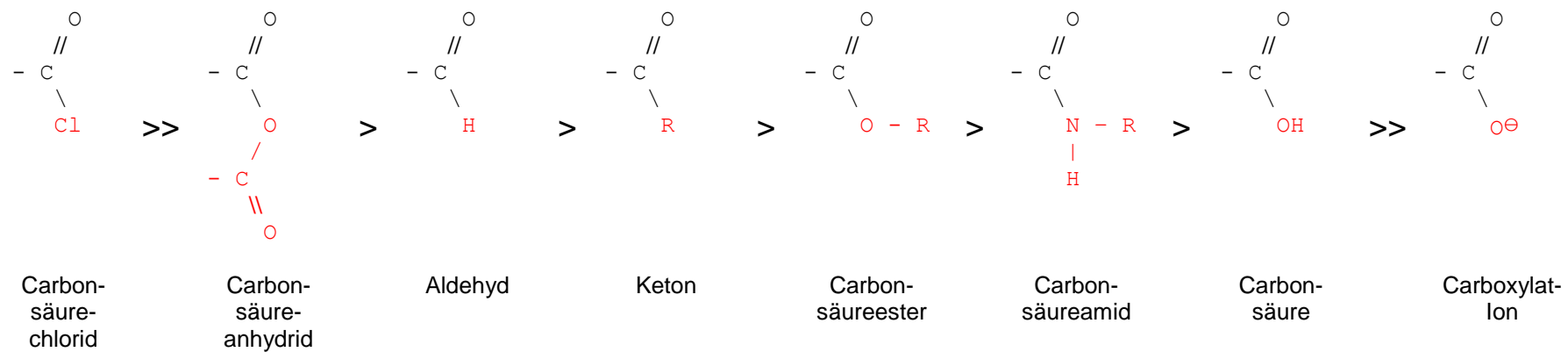
a) Stellen Sie die möglichen Struktur-Formeln zu den obigen Summen-Formeln auf! Benennen Sie die Stoffe!

b) Ermitteln Sie, welche Struktur-Formeln / Stoffe zu welcher untersuchten Substanz gehören!

c) Gleichem Sie Ihre Ergebnisse mit Nachschlagewerken ab!

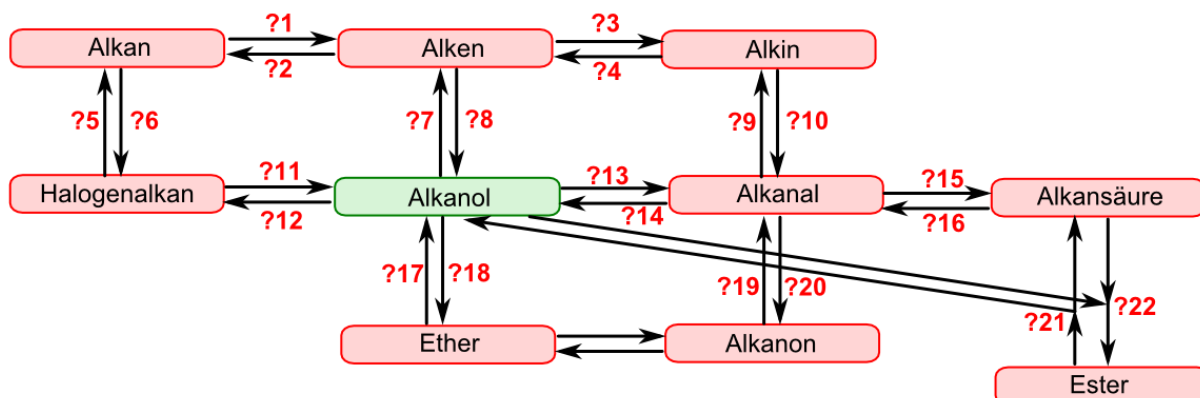
3.

## Carbonyl-Reaktivität



**komplexe Aufgaben (z.B. zur Vorbereitung auf eine Klausur)**

- 1.
- 2.
3. **Geben Sie für die nummerierten Fragezeichen jeweils eine passende chemische Gleichung an! Als Ausgangs-Stoff soll der Alkohol Ethanol verwendet werden!**



4. **Geben Sie zu jedem nummerierten Fragezeichen im obigen Schema den passenden Reaktions-Typ an! Begründen Sie Ihre Wahl!**
5. **Erstellen Sie 40 Lern-Karten im Format A6 (Vorderseite: Frage / Aufgabe; Rückseite: Antwort / Lösung) zum Thema! (Achten Sie darauf, dass sich Ihre eigenen Karten von vorherigen Übungen nicht wiederholen!) Tauschen Sie Ihre Karten mit anderen Kursteilnehmern und kontrollieren Sie Ihr Wissen und Können!**
6. **Mischen Sie alle Karten aller Kursteilnehmer und geben Sie diese entweder in der Gesamtheit oder in passenden Teil-Gruppen zum Üben aus!**

### 3.3. Stickstoff-Derivate



#### **Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen**

Wie passt Stickstoff in organische Stoffe?

Gibt es überhaupt Stickstoff-Derivate in unserem Leben? Könnten wir ev. ohne sie auskommen?

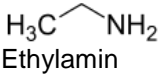
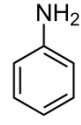
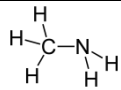
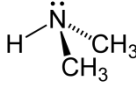
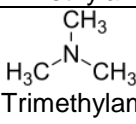
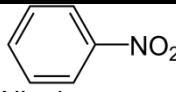
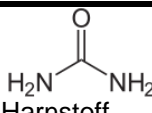
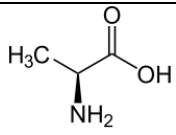
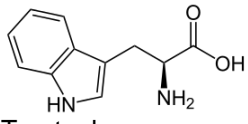
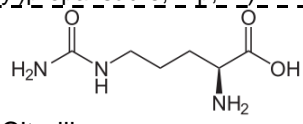
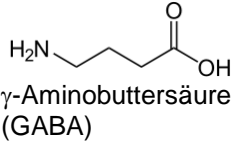
Mit Sauerstoff-Atomen in organischen ergaben sich eine Vielzahl neuer Strukturen und Stoff-Gruppen. Strukturell bieten Stickstoff-Atome noch weitere Möglichkeiten. Trotzdem sind die Gruppen der Stickstoff-Derivate lange nicht so systematisch und gleichförmig, wie wir es von den Sauerstoff-Derivaten in breiten Zügen kennen gelernt haben.

#### **Definition(en): Stickstoff-Derivate**

Sauerstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe) sind organische Stoffe, die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen, bei denen aber einzelne oder mehrere Wasserstoff-Atome durch Stickstoff ersetzt oder ein oder mehrere Kohlenstoff-Atome durch Stickstoff ersetzt wurden.

Stickstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe) sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen. Sie enthalten außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff.

In biologischen Systemen spielen sie aber eine große Rolle. Hier sei nur mal an die DNS (Desoxyribonucleinsäure) oder die Proteine (Eiweiße) erinnert. Ohne diese sind biologische Systeme auf der Erde nicht überlebensfähig. Und selbst in Grenzgängern zum Leben, wie es die Viren sind, finden wir immer beide Stoff-Gruppen. Sie scheinen wirklich entscheidend für biologische Systeme zu sein.

Stoff-Klasse	Unter-Klassen(n)		Beispiel	Bemerkungen / Hinweise
Amine	aliphatische	mind. 1 aliphatischer Substituent am N	 Ethylamin	
	aromatische	mind. 1 aromatischer Substituent am N	 Anilin	
	primäre	1 aliphatischer oder aromatischer Substituent am N	 Methylamin	
	sekundäre	2 aliphatische oder aromatische Substituenten am N	 Dimethylamin	
	tertiäre	3 aliphatische oder aromatische Substituenten am N	 Trimethylamin	
Nitro-Verbindungen			 Nitrobenzen	
Säureamide			 Harnstoff	
Aminosäuren (AS)	2-Aminosäuren ( $\alpha$ -Aminosäuren)		 Alanin (2-Aminopropansäure, A, Ala)	20 davon sind Bausteine der Proteine (protenogen, kanonisch)
	2-Aminosäuren ( $\alpha$ -Aminosäuren)		 Tryptophan (2-Amino-3-(1H-indol-3-yl)propansäure, Trp, W)	
	5-Aminosäuren ( $\gamma$ -Aminosäuren)		 Citrullin	
			 $\gamma$ -Aminobuttersäure (GABA)	

### 3.3.1. Amine



leiten sich von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) ab  
formal Substitutions-Produkte des Ammoniaks  
nach der Anzahl ausgetauschter / substituierter Wasserstoff-Atome unterscheiden wir primäre, sekundäre und tertiäre Amine  
betrachtet man den Substituenten, dann wird nach dessen Struktur in aliphatische oder aromatische Amine unterschieden

#### Definition(en): Amine

Amine sind Stickstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die sich vom Ammoniak ableiten und bei denen einzelne oder mehrere Wasserstoff-Atome des Ammoniaks durch Alkyl-Reste ersetzt wurden.

Amine sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen, die (mindestens) ein Stickstoff in der Oxidations-Stufe -3 enthalten.

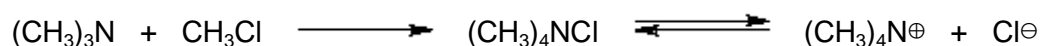


### 3.3.1.1. aliphatische Amine



wir unterscheiden nach der Anzahl der substituierten Wasserstoff-Atome primäre, sekundäre und tertiäre Amine

reagieren Amine mit Halogenalkanen, dann bilden sich quartäre (quarternäre) Ammonium-Verbindungen



Verbindung		pK <sub>B</sub>	Base-Stärke
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	4,75	
Methylamin	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	3,36	
Dimethylamin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NH	3,29	
Trimethylamin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -N	4,26	

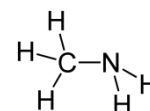
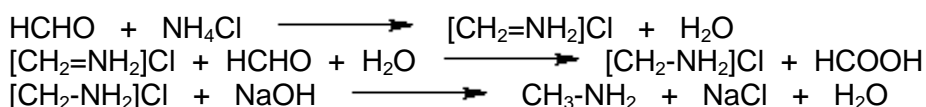
wegen der großen Elektronegativität des Stickstoff finden wir immer polare Strukturen Siede-Temperatur deshalb immer höher, als bei Alkanen mit vergleichbare Molekül-Masse primäre und sekundäre Amine bilden zusätzlich noch Wasserstoff-Brücken aus, was den Effekt noch verstärkt

allgemein giftig

Fisch-artiger Geruch (Seefisch-Geruch basiert auf Dimethylamin und Trimethylamin)

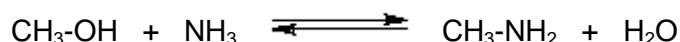
#### Methylamin

farblos, hoch-entzündlich, intensiver Geruch, löslich in Wasser und Methanol



Struktur von Methylamin

groß-technisch aus Methanol und Ammoniak, Neben-Produkte Dimethylamin und Trimethylamin; 370 – 430 °C; 20 – 30 bar; Heterogen-Katalysator aus Silicium-Aluminium-Oxiden



---

Trennung und Reinigung erfolgt in fraktionierter Destillation  
Ausgangsstoff vieler Produkte (Alkylierungs-Mittel, Farbstoffe, Lösungsmittel, Coffein, Pharmazeutika, Pflanzenschutz-Mittel, ...)

**Aufgaben:**

***1. Stellen Sie die chemischen Gleichungen für die Bildung von Dimethylamin und Trimethylamin aus Methanol und Ammoniak auf!***

**für das gehobene Anspruchsniveau:**

***2. Machen Sie Aussagen zur Lage des chemischen Gleichgewichtes (Bildung des Methylamins)! Warum arbeitet man so extremen Reaktions-Bedingungen?***

### 3.3.1.2. aromatische Amine



auch hier werden trimäre, sekundäre und tertiäre Amine betrachtet, es muß aber nicht jeder Rest aromatisch sein

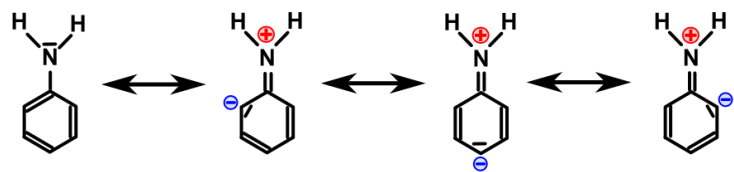
Anilin (Aminobenzen, Aminobenzol)

primäres Amin

bildet mit starken mineralischen Säuren Salze

es bildet sich eine Ammonium-ähnliches Ion mit einem durch Anilin substituiertes Wasserstoff-Atom

Ausgangsstoff für Herstellung von Stoffen mit Azo-Gruppe ( $-N=N-$ ), bedeutsam sind die Azo-Farbstoffe



mesomere Grenzstrukturen von Anilin

N-Methylalanin

sekundäres Amin

N,N-Dimethylalanin

tertiäres Amin

---

### 3.3.2. Nitro-Verbindungen



Nitrobenzen (Nitrobenzol, Benzalin, Mirban-Öl, Mirban-Essenz, (falsches Bittermandel-Öl)

farblos flüchtig, unangenehmer Geruch

starkes Blut- und Nerven-Gift

steht im dringenden Verdacht Krebs auszulösen (cancerogen)

Nitroglycerin (Trinitroglycerol, Trisalpetersäureglycerolester, Trisalpetersäureglycerinester)

Herz-Medikament, Sprengstoff, Grundlage (mit Kieselgur) für Dynamit

Trinitrotoluol (TNT), 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure), ... sind bekannte Sprengstoffe, die sich aus Phenol bzw. Nitrobenzol ableiten

### 3.3.3. Säureamide



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Warum behaupten viele Biologen, dass dies eine der zwei wichtigsten Stoff-Gruppen sei?

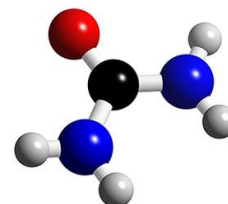
dazu gehören Harnstoff, die Aminosäuren, die Peptide

#### Definition(en): Säureamide

Säureamide sind kombinierte Sauerstoff- und Stickstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die neben einer Amino-Gruppe (primäres, sekundäres oder tertiäres Amin) noch eine Säure- bzw. COOH- bzw. Carboxyl-Gruppe enthalten.

Säureamide sind organische Verbindungen, die (neben ev. nach anderen Gruppen) auf Ammoniak basieren und mindestens – neben ev. anderen Gruppen / Strukturen – eine saure Carboxyl-Gruppe (als funktionelle Gruppen) enthalten.

#### 3.3.3.1. Harnstoff



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

### 3.3.3.2. Aminosäuren



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

War Amino nicht basisch? Geht dann Säure und Base in einem Stoff?

Was ist der Unterschied zwischen 2- und  $\alpha$ -Aminosäuren?

Was sind proteinogenen Aminosäuren?

Wieviel Aminosäuren gibt es in lebenden Zellen?

Bestimmte Aminosäuren sind die Bauelemente der Eiweiße in biologischen Systemen. Auf den ersten Verdacht hin, würde man vielleicht davon ausgehen, dass die Aber-Millionen Proteine (Eiweiße) von unzähligen verschiedenen Aminosäuren gebildet werden. Auch hier werden wir durch die Tatsache überrascht, dass es gerade mal 20 ganz bestimmte Aminosäuren sind, die als Bau-Elemente in Frage kommen. Chemisch entstammen sie auch noch einer speziellen Gruppe von Aminosäuren, den 2-Aminosäuren. Dazu gleich mehr.

Chemisch gesehen sind Aminosäuren, Kohlenwasserstoff mit mindestens zwei definierten funktionellen Gruppen, die auch Namensgebend waren. Da haben zuerst einmal die Säure-Gruppe. Ihren Bau und die chemischen Wirkungen haben wir schon ausführlich bei den Carbonsäuren besprochen.

Als zweite essentielle Gruppe muss die Amino-Gruppe vorhanden sein. Auch sie kennen wir schon von den Aminen. Die Aminosäuren sind praktisch immer primäre Amine.

Die verschiedenen Eigenschaften wurden schon bei den Aminen aufgezeigt.

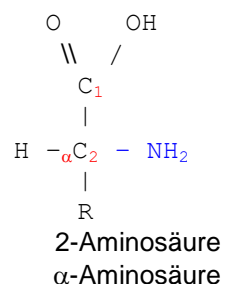
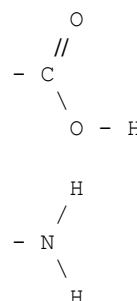
Das gemeinsame Vorhandensein von saurer Carboxyl-Gruppe und basischer Amino-Gruppe hat natürlich besondere Wirkungen auf die chemischen Eigenschaften.

Manchmal werden die Aminosäuren auch als Säureamide bezeichnet.

Die Säure-Gruppe ist immer die höchst-oxidierte Gruppe im Molekül, so dass dieses C-Atom immer die Nummer 1 ist.

Die Amino-Gruppe kann nun an verschiedenen C-Atomen der nachfolgenden Kette angesetzt sein. Ist dies das zweite C-Atom, dann sprechen wir von 2-Aminosäuren. Bei einer Positionierung am dritten C-Atom von 3-Aminosäure usw. usf.

Nun findet man aber auch öfter die Bezeichnung mit einem griechischen Buchstaben. Dabei handelt es sich um eine ältere Kennzeichnung. Steht da ein  $\alpha$ , dann bedeutet dies, die Gruppe ist am ersten Nachfolge-C-Atom angebaut. Bei Beachtung der Säuregruppe bei der Zählung ist es eben das 2. C-Atom. Somit hängt bei einer  $\beta$ -Aminosäure die Aminogruppe am zweiten Nachfolge-C-Atom, was praktisch in der modernen Kettenzählung das dritte ist.



Wir werden uns im Folgenden fast ausschließlich auf die 2-Aminosäuren beschränken und daran die verschiedenen Erklärungen vornehmen, weil die Eiweiß-bildenden Aminosäuren immer 2-Aminosäuren sind. Die wenigen nicht-2-Aminosäuren, die sonst irgendwelche Funktionen in der Zelle übernehmen können, werden wir hier vernachlässigen. Chemisch macht eine abweichende Position der Amino-Gruppe wenig aus.

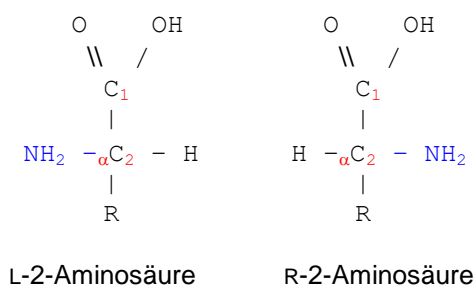
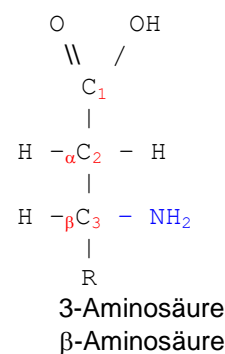
Der Rest R kann relativ beliebig sein. Wenn nun der Rest kein Wasserstoff ist, dann schlittern wir geradewegs ins nächste Problem:

*Das substituierte C-Atom (Position der Amino-Gruppe) von Aminosäuren ist i.A. ein asymmetrisches C-Atom. Deshalb sind die meisten Aminosäuren optisch aktive Verbindungen.*

Nutzen wir die FISCHER-Projektion, dann kann die Amino-Gruppe links oder rechts am C-Atom stehen. Für den Fall einer rechts-seitigen Notierung, sprechen wir von einer D-Aminosäure. Das D steht dabei für *dexter* (lat.: rechts). Bei den L-Aminosäuren steht die Amino-Gruppe in der FISCHER-Projektion links (L ← *laevus*; lat.: links).

Die Natur hat sich bei den Aminosäuren für die L-Form "entschieden". Für Proteine werden also grundsätzlich nur L-2-Aminosäuren verwendet.

Einzige Ausnahme ist die Aminosäure Glycin. Sie hat als Rest ein Wasserstoff-Atom und damit kein optisches aktives C-Atom.



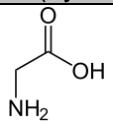
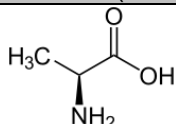
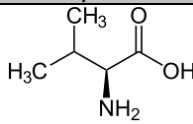
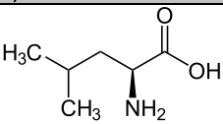
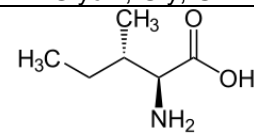
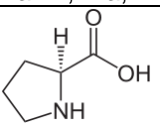
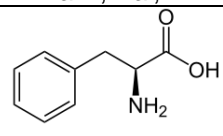
### Definition(en): Aminosäuren

Aminosäuren sind kombinierte Sauerstoff- und Stickstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die neben einer primären Amino-Gruppe (primäres Amin) noch eine Säure- bzw. COOH- bzw. Carboxyl-Gruppe enthalten.

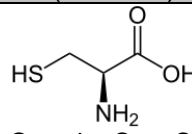
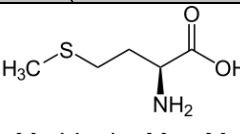
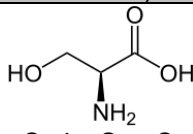
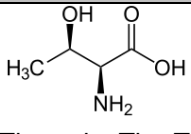
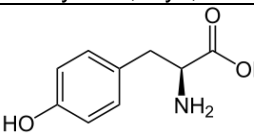
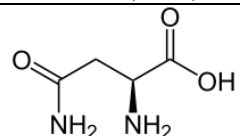
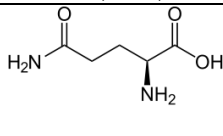
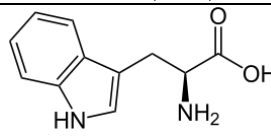
Aminosäuren sind organische Verbindungen, die (neben ev. nach anderen Gruppen) eine basische Amino-Gruppe und eine saure Carboxyl-Gruppe (als funktionelle Gruppen) enthalten.

Die Struktur und daraus resultierende Eigenschaften werden zur Einteilung der Aminosäuren benutzt.

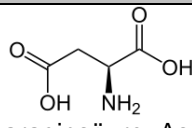
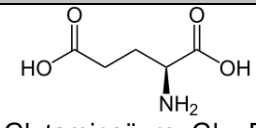
**unpolare (hydrophobe) Aminosäuren (Aminosäuren mit aliphatischem Rest)**

 Glycin, Gly, G	 Alanin, Ala, A	 Valin, Val, V	 Leucin, Leu, L
 Isoleucin, Iso, I	 Prolin, Pro, P	 Phenylalanin, Phe, F	

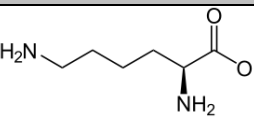
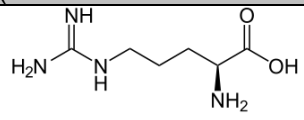
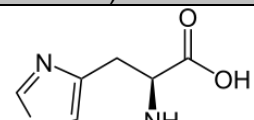
**polare (neutrale) Aminosäuren (Aminosäuren mit polarem Rest)**

 Cystein, Cys, C	 Methionin, Met, M	 Serin, Ser, S	 Threonin, Thr, T
 Tyrosin, Tyr, Y	 Asparagin, Asn, N	 Glutamin, Gln, Q	 Tryptophan, Try, W

**saure Aminosäuren (Aminosäuren mit saurem Rest)**

 Asparaginsäure, Asp, D	 Glutaminsäure, Glu, E
--	---

**basische Aminosäuren (Aminosäuren mit basischem Rest)**

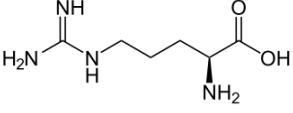
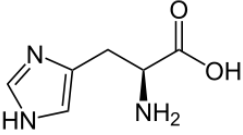
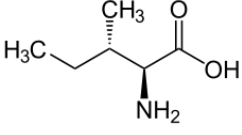
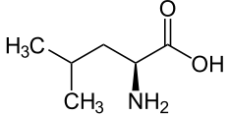
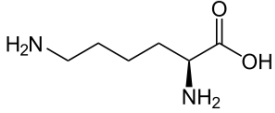
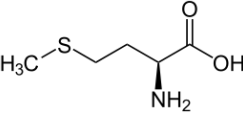
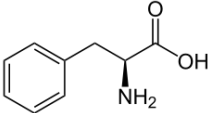
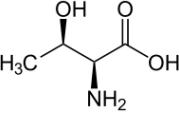
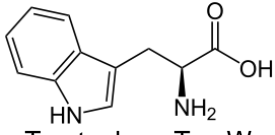
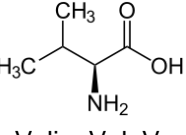
 Lysin, Lys, L	 Arginin, Arg, R	 Histidin, His, H
--	--	--

Für spezielle Zwecke und Betrachtungen gibt es weitere klassische Einteilungsmöglichkeiten bzw. charakterisierte Aminosäure-Gruppen. Diese Gruppen werden meist wegen der besonderen Bedeutung in der Biochemie oder für den Menschen aufgestellt.

Einige Aminosäuren kann der Mensch in seinen Zellen bzw. mit seinem Stoffwechsel nicht selbst bilden. Er ist deshalb auf eine externe Bereitstellung angewiesen. Der Bedarf an diesen Aminosäuren erfolgt über die Ernährung. Wir sprechen hier von essentiellen (= lebensnotwendigen) Aminosäuren. Wir lassen uns hier nicht auf eine Diskussion ein, ob eine Aminosäure, die nur für Kinder und Schwangere (oder eine andere Lebens-Situation) essentiell ist, auch generell als solche bezeichnet werden kann oder nur als semi-essentiell. Da eine Reproduktion oder die Entwicklung (Ootogenese) des Menschen nicht ohne diese Stadien ablaufen können, sind sie eben insgesamt wohl doch essentiell. Arginin, Cystein und Histidin zählen zu diesen (semi-)essentiellen Aminosäuren.

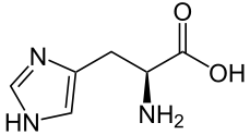
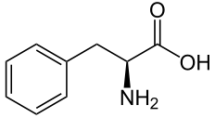
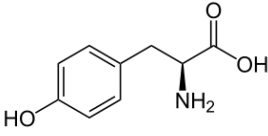
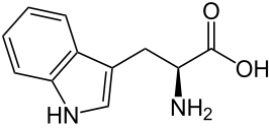


### essentielle Aminosäuren (für den Menschen)

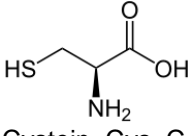
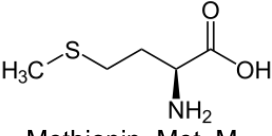
 <p>Arginin, Arg, R</p>	 <p>Histidin, His, H</p>	 <p>Isoleucin, Iso, I</p>	 <p>Leucin, Leu, L</p>
 <p>Lysin, Lys, L</p>	 <p>Methionin, Met, M</p>	 <p>Phenylalanin, Phe, F</p>	 <p>Threonin, Thr, T</p>
 <p>Tryptophan, Try, W</p>	 <p>Valin, Val, V</p>		

Einteilungen der Aminosäuren nach den Eigenschaften der Reste. Diese Klassifizierung ist besonders für das Verständnis der Struktur-Bildung von Proteinen sehr wichtig.

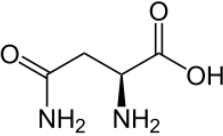
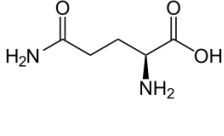
### aromatische Aminosäuren (Aminosäuren mit aromatischem Rest)

 <p>Histidin, His, H</p>	 <p>Phenylalanin, Phe, F</p>	 <p>Tyrosin, Tyr, Y</p>	 <p>Tryptophan, Try, W</p>
--	--	--	--

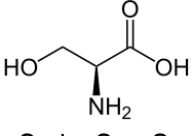
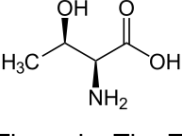
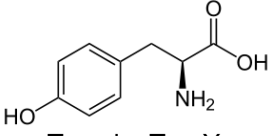
### Schwefel-haltige Aminosäuren (Aminosäuren mit Schwefel-Atomen)

 <p>Cystein, Cys, C</p>	 <p>Methionin, Met, M</p>
--	--

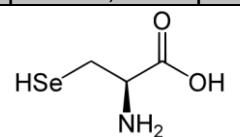
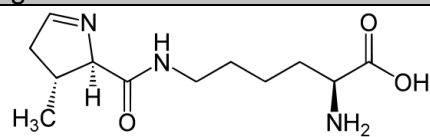
### amidierte Aminosäuren (Aminosäuren mit weiterer Amino-Gruppe)

 <p>Asparagin, Asn, N</p>	 <p>Glutamin, Gln, Q</p>
--	---

### hydroxylierte Aminosäuren (Aminosäuren mit (zusätzlicher) Hydroxyl-Gruppe)

 <p>Serin, Ser, S</p>	 <p>Threonin, Thr, T</p>	 <p>Tyrosin, Tyr, Y</p>
--	---	---

Übrig bleiben einige Aminosäuren, die in unserem Körper zwar wichtig sind und auch gehäuft vorkommen, aber niemals (bzw. nur sehr selten (nichts in der Biologie ist absolut!)) an der Bildung von Proteinen (Eiweißen) beteiligt sind.

spezielle, nicht-protenogenen Aminosäuren			
			
Selenocystein, Sec, U	Pyrrolysin, Pyl, O		

In der biologischen / zellphysiologischen / genetischen Literatur tauchen u.U. noch einige zusätzliche 3- bzw. 1-Buchstaben-Codes auf. Eine unbekannte Aminosäure wird mit **Xaa** od. **Unk** bzw. **X** abgekürzt. Da es für einige Aminosäure im genetischen Code recht ähnliche Triplets gibt, können sie sich u.U. gegenseitig ersetzen. Um diesen Umstand zu kennzeichnen verwendet man für das Pärchen Asparagin – Asparaginsäure die Codes **Asx** und **B**. Die Aminosäuren Glutamin und Glutaminsäure bekommen in dieser Konstellation **Glx** und **Z**. Und das Pärchen Leucin – Isoleucin das **Xle** und **X**.

### Aufgaben:

#### **1. Setzen Sie sich mit den folgenden Thesen / Aussagen auseinander! Prüfen Sie ihren Wahrheits-Gehalt! Begründen Sie immer Ihre Position!**

- a) Jede Aminosäure kann in einem Protein vorkommen.
- b) Alle Aminosäuren sind organische Stoffe.
- c) Alle Aminosäuren sind protenogen.
- d) Alle protenogen Aminsäuren sind 2-Aminosäuren.
- e) Alle Aminosäuren sind natürliche Stoffe.
- d) Wenn eine Aminosäure eine 2-Aminosäure ist, dann ist sie auch eine  $\alpha$ -Aminosäue.
- e) Jede  $\alpha$ -Aminosäure ist protenogen.
- f) Primäre Amine von Carbonsäuren sind immer 2-Aminosäuren.
- g) Aminosäuren sind immer Stickstoff-Derivate von Carbonsäuren
- h) 2-Aminosäuren sind Stickstoff-Derivate der Carbonsäuren
- i) 2-Aminosäuren sind Derivate der Cohlensäure, bei denen eine OH-Gruppe durch einen organischen Rest ersetzt ist, der an seiner 1. Position (1. C-Atom) eine Amino-Gruppe enthält.
- k) Jede protenoge Aminosäure ist es eine 2-Aminosäure.

2.

---

## Löslichkeit und pH-Wert von Aminosäuren

protenogene Aminosäuren und die Eigenschaften ihrer Reste

Name	3-Buchstaben-Code	1-Buchstaben-Code	Haupt-Eigenschaft(en)	M <sub>ges</sub> [g/mol]	M <sub>Rest</sub> [g/mol]	durchschn. Anteil in Proteinen	VAN-DER-WAALS-Volumen	pK <sub>S</sub> vom Rest	Hydrophobizität		Name des Restes
Alanin	Ala	A	aliphatisch, unpolar, neutral		15,03	9,0	67		1,8		Alanyl-
Arginin	Arg	R	aliphatisch, polar, stark basisch		100,14	4,7	148	12,48	-4,5		Arginyl-
Asparagin	Asn	N	aliphatisch, polar, neutral		58,06	4,4	96		-3,5		Asparaginyl-
Asparaginsäure	Asp	D	aliphatisch, polar, sauer		59,04	5,5	91	3,90	-3,5		a-Aspartyl-
Cystein	Cys	C	aliphatisch, polar, neutral		47,10	2,8	86	8,18	2,5		Cysteinyl-
Glutamin	Gln	Q	aliphatisch, polar, neutral		72,09	3,9	114		-3,5		Glutaminyl-
Glutaminsäure	Glu	E	aliphatisch, polar, sauer		73,07	6,2	109	4,07	-3,5		a-Glutamyl-
Glycin	Gly	G	aliphatisch, unpolar, neutral		1,01	7,5	48		-0,4		Glycyl-
Histidin	His	H	aromatisch, polar, schwach basisch		81,10	2,1	118	6,04	-3,2		Histidyl-
Isoleucin	Ile	I	aliphatisch, unpolar, neutral		57,11	4,6	124		4,5		Isoleucyl-
Leucin	Leu	L	aliphatisch, unpolar, neutral		57,11	7,5	124		3,8		Leucyl-
Lysin	Lys	K	aliphatisch, polar, basisch		72,13	7,0	135	10,54	-3,9		Lysyl-
Methionin	Met	M	aliphatisch, unpolar, neutral		75,15	1,7	124		1,9		Methionyl-
Phenylalanin	Phe	F	aromatisch, unpolar, neutral		91,13	3,5	135		2,8		Phenylalanyl-
Prolin	Pro	P	heterocyclisch, unpolar, neutral		42,08	4,6	90		-1,6		Prolyl-
Serin	Serin	S	aliphatisch, polar, neutral		31,03	7,1	73		-0,8		Seryl-
Threonin	Thr	T	aliphatisch, polar, neutral		45,06	6,0	93		-0,7		Threonyl-
Tryptophan	Trp, Try	W	aromatisch, unpolar, neutral		130,16	1,1	163		-0,9		Tryptophyl-
Tyrosin	Tyr	Y	aromatisch, polar, neutral		107,13	3,5	141	10,46	-1,3		Tyrosyl-
Valin	Val	V	aliphatisch, unpolar, neutral		43,09	6,9	105		4,2		Valyl-

Daten-Q: de.wikipedia.org

---

### 3.3.3.2.1. protenogene Aminosäuren

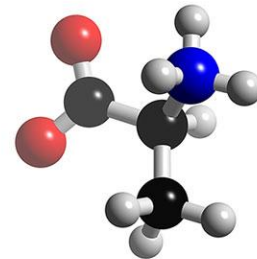


praktisch alle Proteine auf der Erde werden bestehen aus 20 speziellen 2-Aminosäuren

kanonische AS  
Standard-Aminosäuren

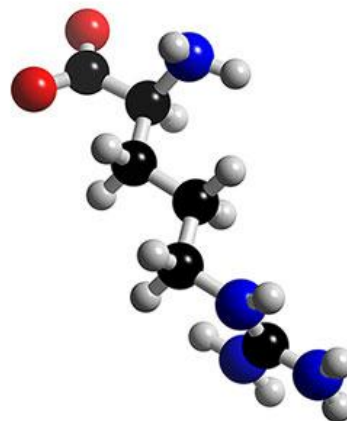
derzeit 23 bekannt, wobei einige nur in ganz isolierten Organismen-Gruppen zu finden sind. Man erklärt sich diese Sonderlinge mit späteren Mutationen. die 3 zusätzlichen Aminosäuren übernehmen in den Organismen-Gruppen dann die Position einer anderen Aminosäure (auch in diesen Gruppen gilt somit, dass Proteine immer nur aus 20 verschiedenen Aminosäuren gebildet werden)

Alanin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

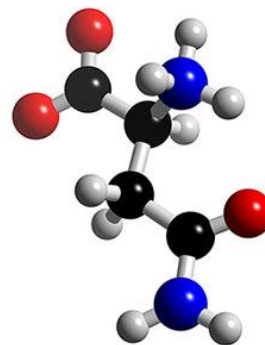
Arginin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

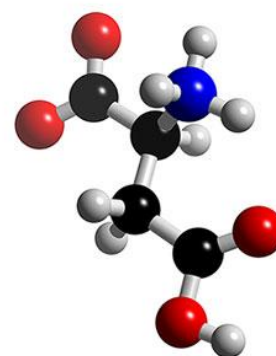
---

Asparagin



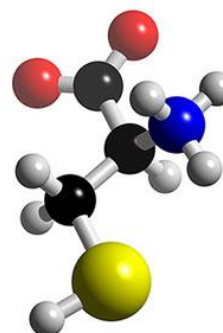
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Asparaginsäure



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

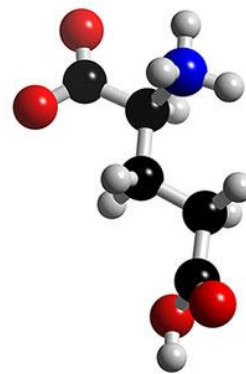
Cystein



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

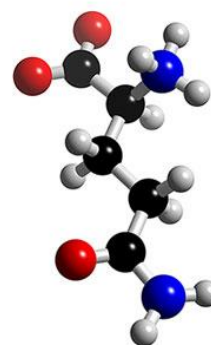
---

Glutaminsäure



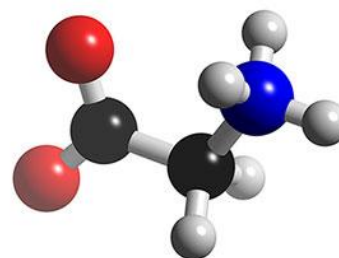
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Glutamin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Glycin



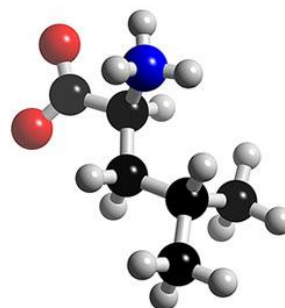
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Isoleucin

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

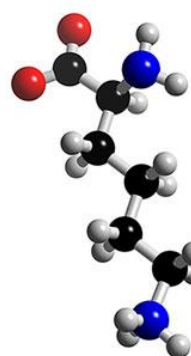
---

Leucin



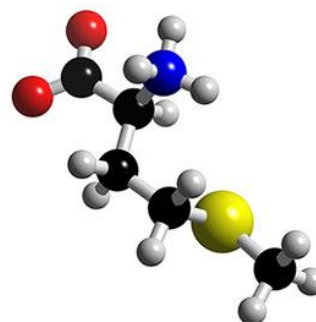
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Lysin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Methionin

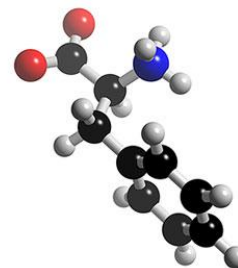


Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)



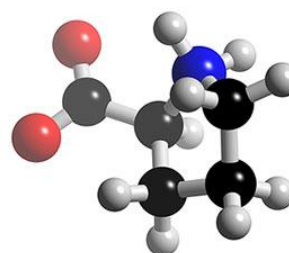
---

Phenylalanin



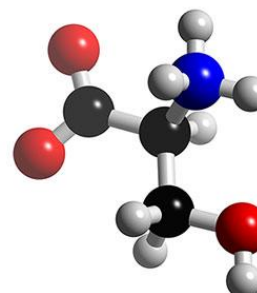
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Prolin



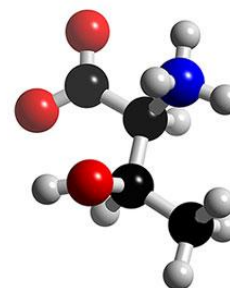
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Serin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

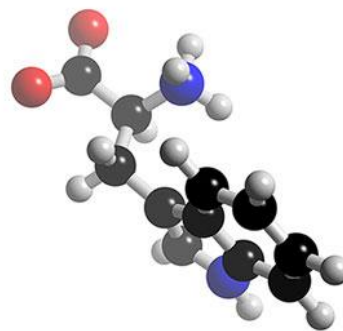
Threonin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

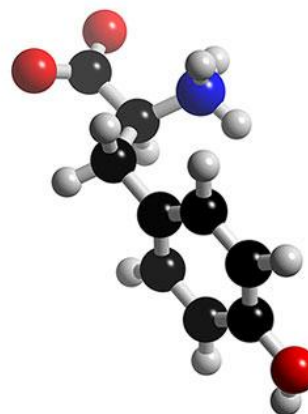
---

Tryptophan



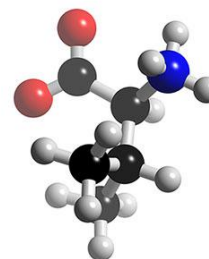
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Thyrosin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Valin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

### 3.3.3.2.2. bedeutsame nicht-protenogene Aminosäuren



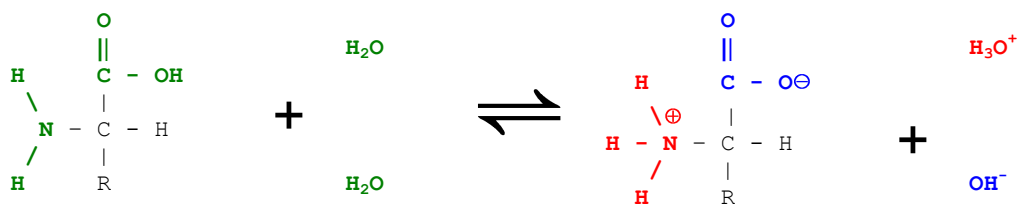
insgesamt rund 400 bekannt, sind niemals am Aufbau von Proteinen beteiligt, da es für sie auch im genetischen Code kein entsprechendes Triplet gibt  
praktisch fehlt eine passende tRNA, diese müsste die neue Aminosäure tragen und diese würde dann bei passenden Situationen (passendes Anticodon) in die Peptid-Kette (Primär-Struktur) eingebaut werden. Da dies nun aber bei allen Proteinen passieren würden, würden sich auch wahrscheinlich bei allen Proteinen die Strukturen ändern (Sekundär- bis Quartiär-Struktur) und damit deren Funktion(s-Fähigkeit), praktisch kommt es bei allen Proteinen zu einer Denaturierung → Veränderung des genetischen Codes nur in ganz wenigen Details denkbar, praktisch aber wohl unmöglich (nur bei extrem primitiven Organismen mit sehr wenigen Proteinen)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

### 3.3.3.2.3. physikalische und chemische Eigenschaften der Aminosäuren

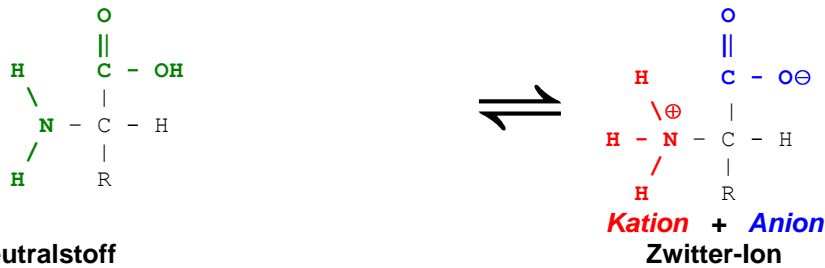


Beim Lösen in Wasser dissoziieren die Aminosäuren mehrfach. Die Carboxyl-Gruppe gibt ein Proton ( $H^+$ ) ab und die Amino-Gruppe kann ein Proton aufnehmen.



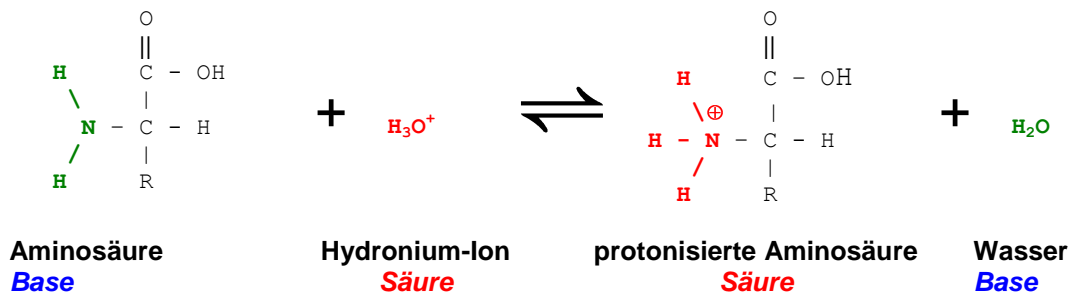
Da die gebildeten Hydronium- ( $H_3O^+$ ) und Hydroxid-Ionen ( $OH^-$ ) zu 2x Wasser weiterreagieren und wir genau 2x Wasser eingesetzt haben, wird das Wasser in chemischen Gleichungen oft einfach weggelassen. In solchen – chemisch exakten – Gleichungen entsteht dann aber auch schnell der Eindruck, das Proton wandere immer innerhalb des Moleküls. Praktisch sind es aber unabhängig voneinander ablaufende Vorgänge. Trotzdem kann natürlich das Proton von der Carboxyl-Gruppe über die umgebenden Wasser-Moleküle direkt zur Amino-Gruppe weitergereicht werden.

In Lösung liegt die Aminosäure als Zwitter-Ion (inneres Salz) vor – innerhalb eines Moleküls gibt es sowohl positive (**Kation**) als auch negative Ladungen (**Anion**).

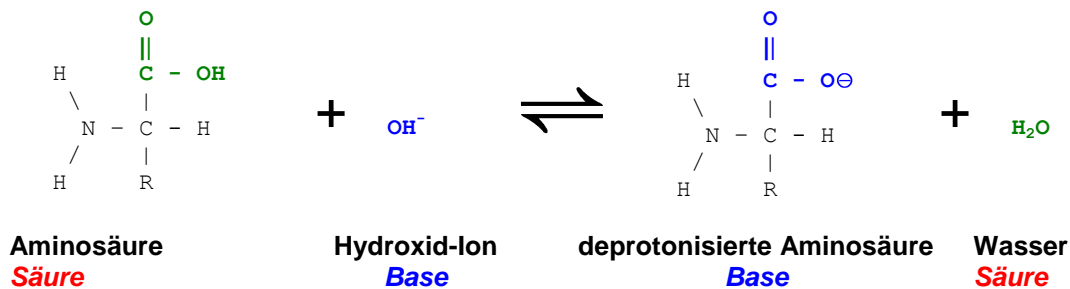


Bei Zugabe von Säuren verhalten sich Aminosäuren wie Basen:

(Wir verwenden hier die Begriffe Säure und Base im Sinne von BRØNSTEDT (und / oder LOWRY). Säure sind danach Stoffe, die Protonen abgeben. Basen sind Stoffe, die Protonen aufnehmen.)



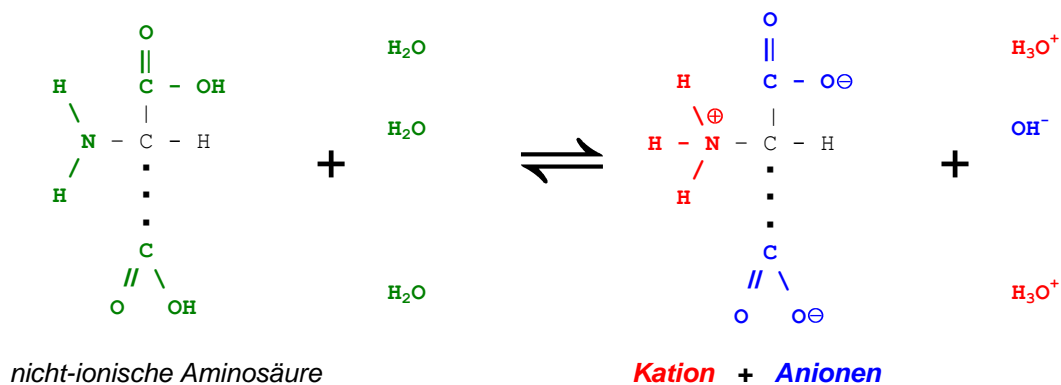
Gibt man dagegen eine Base zur Aminosäure, dann verhält sie sich wie eine Säure:



Aminosäuren können sich also wie Säuren und Basen verhalten. Solche Stoffe nennt man **Ampholyte**. Ihr Verhalten hängt vom Reaktionspartner ab.

In einer Lösung treten alle Formen der Aminosäure (nicht-ionisierte (neutrale) Form, Kation, Anion, Zwitter-Ion) in Gleichgewichten auf.

Sind weitere (polare) funktionelle Gruppen im Molekül enthalten, dann können diese ebenfalls mit Wasser reagieren. Im Ergebnis der Dissoziationen verändert sich der pH-Wert der Lösung.



Da sich die Hydronium- und Hydroxid-Ionen nach Möglichkeit wieder vereinen, bleibt in der obigen Gleichung ein Hydronium-Ion über. Die Lösung ist also sauer, was wir wohl auch beim Einsatz einer Aminosäure mit zusätzlicher Carboxyl-Gruppe (Säure-Gruppe) erwartet haben. Für basische Aminosäuren funktioniert es entsprechend. Die Lösung besitzt dann einen pH-Wert größer 7.

Durch äußere Veränderung des pH-Wertes kann man die Ionen-Bildung und das Säure-Base-Verhalten des Aminosäure-Moleküls beeinflussen. Der pH-Wert, an dem die Konzentration des Zwitter-Ions am größten ist (- also gleich viele Kationen, wie Anionen in Lösung sind -), wird **isoelektrischer Punkt** (IEP) genannt. Dieser ist für jede Aminosäure charakteristisch. Am isoelektrischen Punkt bewegen sich die gelösten Teilchen nicht mehr in einem elektrischen Feld – sie richten sich nur noch aus. Die Anziehungskräfte zu den Polen sind gleich groß.

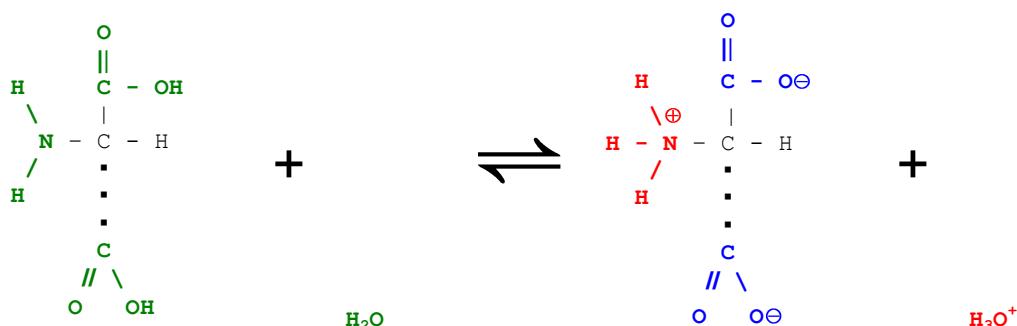
Das bedeutet z.B., dass eine Aminosäure-Lösung im isoelektrischen Punkt zwar Ionen in der Lösung enthält, diese aber nicht wandern können. Es fließt also in einem Feld praktisch kein elektrischer Strom, der auf gelöste Aminosäure-Moleküle zurückzuführen ist.

Diesen Effekt nutzt man auch aus, um den IEP einer Aminosäure zu bestimmen. Man löst einfach die Aminosäure in Wasser und verändert dann den pH-Wert durch Zugabe von Säuren oder Basen. Parallel dazu misst man die elektrische Leitfähigkeit und erhält dann z.B. ein solches Diagramm. Der isoelektrische Punkt ist mit dem Minimum der Leitfähigkeit leicht zu finden.

Aminosäure	isoelekt. Pkt. [pH]	M [g/mol]
Alanin	6,0 – 6,11	89,1
Arginin	10,76 – 11,2	174,2
Asparagin	5,4	132,1
Asparaginsäure	2,85	133,1
Cystein	5,05	121,2
Glutamin	5,65 – 5,7	146,15
Glutaminsäure	3,22	147,1
Glycin	6,06	75,1
Histidin	7,6	155,2
Isoleucin	5,94 – 6,0	131,2

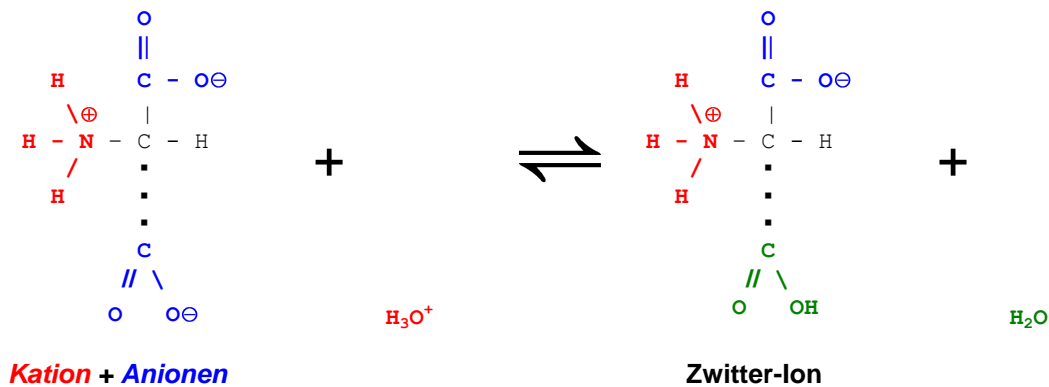
Aminosäure	isoelekt. Pkt. [pH]	M [g/mol]
Leucin	6,0	131,2
Lysin	9,6 – 9,8	146,2
Methionin	5,74	149,2
Phenylalanin	5,49	165,2
Prolin	6,3	115,1
Serin	5,68	105,1
Threonin	5,6	119,1
Tryptophan	5,89	204,2
Tyrosin	5,64 – 5,7	181,2
Valin	6,0	117,15

Um zu zeigen, wieso der isoelektrische Punkt z.B. einer sauren Aminosäure im sauren pH-Bereich liegt, schauen wir die obige Gleichung in vereinfachter (zusammengefasster) Form an.



Damit wir die Bedingung für den isoelektrischen Punkt erfüllen – also, dass der Stoff als Zwitter-Ion vorliegt – müssen wir das chemische Gleichgewicht so beeinflussen, dass die zusätzliche Carboxyl-Gruppe nicht dissoziiert. Laut Gleichung wäre dies durch Förderung der Rückreaktion machbar. Mit der Zugabe von Hydronium-Ionen wird die Dissoziation der zusätzlichen

Carboxyl-Gruppe verhindert. Die andere (obere) Carboxyl- und die Amino-Gruppe dissoziieren unabhängig, wie oben beschrieben.



Da praktisch kein Unterschied zwischen der oberen und unteren Carboxyl-Gruppe besteht, wird natürlich auch diese in ihrer Dissoziation beeinflusst. Im isoelektrischen Punkt werden sowohl die obere als auch die untere Carboxyl-Gruppe jeweils teilweise dissoziiert sein. In welchem Verhältnis zueinander, hängt auch von anderen Molekül-Eigenschaften ab. Insgesamt wird (theoretisch) aber eine dissoziiert sein und die andere nicht.

Die Löslichkeit der Aminosäuren ist an ihrem isoelektrischen Punkt immer am geringsten. Somit kann man diese Eigenschaft zum Ausfällen aus einer Lösung benutzen. Desweiteren kann man den isoelektrischen Punkt zu Analytik von Aminosäuren benutzen. Dabei nutzt man aus, dass Aminosäuren in einem elektrischen Feld unterschiedlich schnell wandern. Als weitere Eigenschaft bestimmt auch die molekulare Größe die Wanderungsgeschwindigkeit. Das analytische Verfahren heißt **Elektrophorese**.

Mit dem isoelektrischen Punkt und der auch mit der Löslichkeit erfassen wir Merkmale des gesamten Aminosäure-Moleküls. Freie Aminosäuren kommen aber nur in den Zellen und dort im Wesentlichen als Baustoff für Proteine vor.

Für den Aufbau der Proteine spielt aber die Seitenkette – also der vielbeschriebene Rest – eine ausserordentlich wichtige Rolle. Für diesen Molekül-Teil ist vor allem die Wasser-Freundlichkeit bzw. –Feindlichkeit entscheidend. Dieses Merkmal bestimmt, wie sich die Aminosäure-Reste nach der Zusammenführung in der Protein-Biosynthese (→ Genetik) hindrehen (→ Sekundär und Tertiär-Struktur). Da der "obere Teil" jeder Aminosäure immer gleich ist, ist nur die Seitenkette für irgendwelche Unterschiede verantwortlich.

Der Hydrophatische Index (eng.: hydrophathy index) ist ein relatives Rangmaß für die Wasser-Feindlichkeit (Hydrophobizität) einer Aminosäure. Früher wurde die Skalen von verschiedenen Forschern mehr oder weniger intuitiv und subjektiv aufgestellt (siehe nebenstehenden Vergleich).

Heute versucht man mit physikalischen Meßmethoden die Rang-Ordnung auf wissenschaftliche Füße zu stellen. Die Skala von WIMLEY und WHITE ist die derzeit am meisten akzeptierte Rang-Ordnung.

Kyte and Doolittle (1)	Rose, et al (2)	Wolfenden , et al (3)	Janin (1979) (4)
Ile Val	Cys	Gly,Leu,Ile Val,ala	Cys Ile Val
Leu	Phe,Ile Val Leu,Met,Trp	Phe Cys Met	Leu,Phe Met Ala,Gly,Trp
Phe Cys Met,Ala	His Tyr Ala Gly	Thr,Ser Trp,Tyr	His,Ser Thr Pro Tyr Asn Asp Gln,Glu
Gly Thr,Ser Trp,Tyr Pro	Thr	Asp,Lys,Gln Glu,His Asp	Asn Asp Gln,Glu
His Asn,Gln Asp,Glu Lys	Ser Pro,Arg Asn Gln,Asp,Glu		Arg
Arg	Lys	Arg	Lys

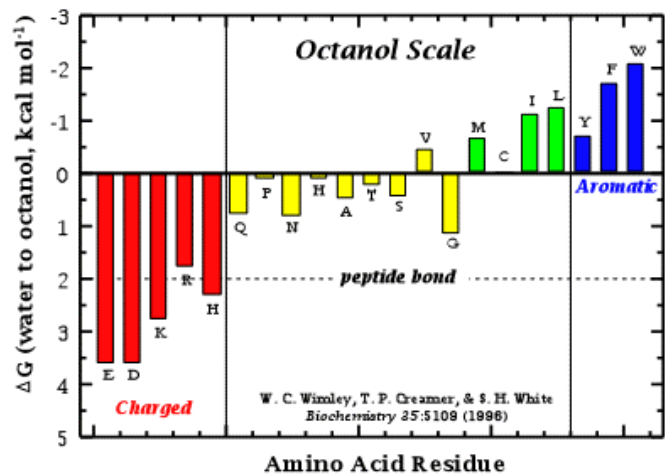
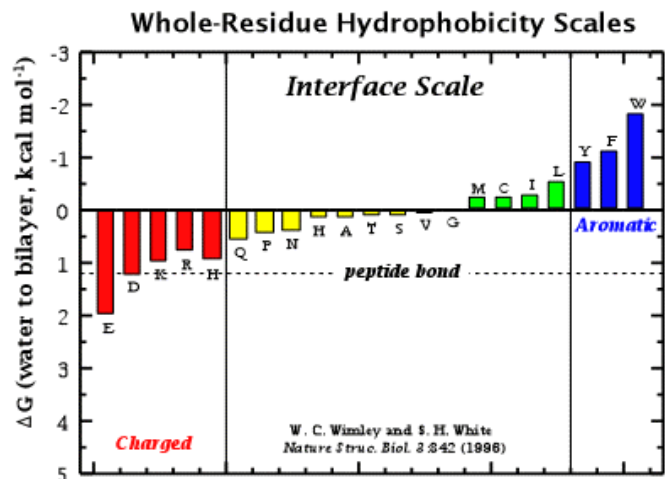
verschiedene Skalen der Wasser-Feindlichkeit von Aminosäuren (oben jeweils die Wasser-feindlichste AS)  
Q: en.wikipedia.org (The hope)

Für die Untersuchungen werden verschiedene Stoff-Gemische (Zwei-Phasen-Systeme) verwendet, in denen dann die Verteilung der jeweiligen Aminosäure erfasst wird.

Die nebenstehenden Diagramme beziehen sich auf ein Wasser-Doppel-Lipid-Schicht-System bzw. auf ein Wasser-Octanol-System.

Aminosäure	Hydropathischer Index	
Alanin	1,8	
Arginin	-4,5	
Asparagin	-3,5	
Asparaginsäure	-3,5	
Cystein	2,5	
Glutamin	-3,5	
Glutaminsäure	-3,5	
Glycin	-0,4	
Histidin	-3,2	
Isoleucin	4,5	
Leucin	3,8	
Lysin	-3,9	
Methionin	1,9	
Phenylalanin	2,8	
Prolin	-1,6	
Serin	-0,8	
Threonin	-0,7	
Tryptophan	-0,9	
Tyrosin	-1,3	
Valin	4,2	

DatenQuelle: fold.it (KYTE + DOOLITTLE (1982))



**Amino Acid Residue**

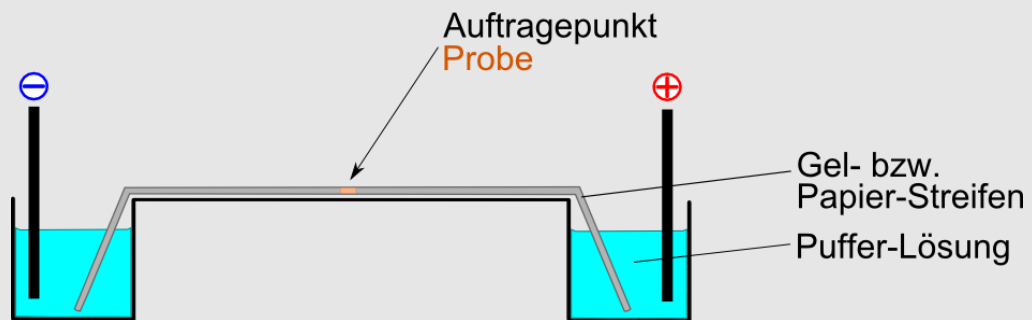
Q: en.wikipedia.org (Stephan H. WHITE  
(University of California at Irvine))

## Exkurs: Elektrophorese

Zwischen zwei Puffer-Lösungen ist eine nichtleitende Brücke aufgestellt. Über dieser liegt ein mit Puffer-Lösung getränkter Papier- oder Gel-Streifen. Die Puffer-Lösung dient als Elektrolyt zum Schließen des elektrischen Kreises. Zur Untersuchung wird die Probe und verschiedene bekannte Vergleichslösungen nebeneinander auf der Startlinie aufgetragen.

Nachdem das elektrische Feld angelegt ist wandern die verschiedenen Stoffe unterschiedlich schnell zum elektrisch anziehenden Pol. Nach einer bestimmten Zeit stoppt man den Vorgang und fixiert den Streifen (z.B. durch Trocknen). Bei unsichtbaren (nicht gefärbten) Stoffen wird mittels Nachweisfärbung oder z.B. auch durch UV-Licht eine optische Identifizierung durchgeführt. Als direkter Vergleich dienen die Vergleichslösungen.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten lassen sich bei definierten Papier- oder Gel-Sorten tabellarisch als relativer Wert erfassen und ebenfalls zur Identifizierung verwenden.



Zuerst einmal nutzt man die Elektrophorese zur Charakterisierung der verschiedenen Aminosäuren (oder eben anderer Stoffe).

Die verschiedenen – bekannten – Substanzen werden auf der gekennzeichneten Start-Linie an definierten Punkten aufgetragen.

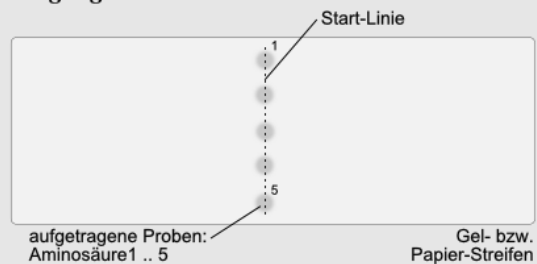
Wird nun das elektrische Feld aktiviert, dann fließt ein Strom durch das mit Elektrolyt getränkte Gel bzw. Papier. Die Aminosäuren bewegen sich auch Grund ihrer Eigenladung (beim pH-Wert des Elektrolytes) mehr oder weniger im elektrischen Feld. Negativ geladene Aminosäuren wandern in Richtung Plus-Pol (Kathode). Die positiv geladenen wandern in Richtung Minus-Pol (Anode). Neutrale Teilchen bewegen sich nicht im elektrischen Feld.

Außer der Stärke des elektrischen Feldes wird die Wander-Bewegung auch von der Größe der Moleküle und von Haft-Eigenschaften zum Gel bzw. Papier bestimmt. Je größer die Ionen sind, umso langsamer bewegen sie sich. Kleine sind entsprechend schneller unterwegs. Natürlich ist die Wegstrecke auch von der Phorese-Zeit abhängig.

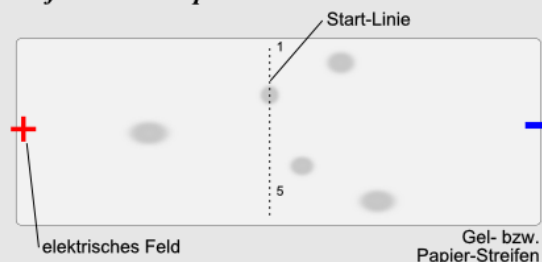
Viele Substanzen werden vom Papier bzw. Gel-Material adsorbiert, d.h. an der Oberfläche angelagert. Je nach Stärke dieser Anlagerung, können die Ionen auch wieder abwandern und sich weiter im elektrischen Feld zwischen dem Träger-Material bewegen.

Da im Prinzip alle Aminosäuren unterschiedliche Eigenschaften haben (Ladung bei einem best. pH-Wert; Molekül-Größe; Haft-Eigenschaft zum Träger-Material) ergeben sich individuelle Bewegungs-Richtungen und Wegstrecken. An diesen beiden Merkmalen kann man dann nach der Fixierung (z.B. mit einem Nachweismittel) die einzelnen Aminosäu-

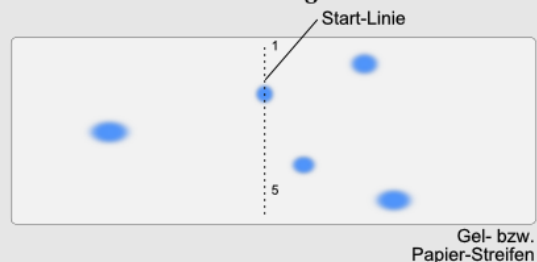
### Ausgangssituation



### laufende Elektrophorese



### End-Situation mit Fixierung





ren charakterisieren.

Die Fixierung dient zur Stoff-Gruppen-Charakterisierung und auch zur Sichtbarmachung der sonst eher farblosen Lösungen (in der Abb. nur zur Verdeutlichung hervorgehoben!).

Die Elektrophorese nutzt man auch, um unbekannte Lösungen zu prüfen.

Neben einigen bekannten Substanzen – auf die hin geprüft werden soll – trägt man auch die zu untersuchende Lösung auf. Dabei ist es egal, ob in ihr eine oder mehrere zu identifizierende Stoffe enthalten sind.

Die Elektrophorese wird wie üblich durchgeführt.

Am Schluß wird wieder fixiert, um die Stoffe sichtbar zu machen.

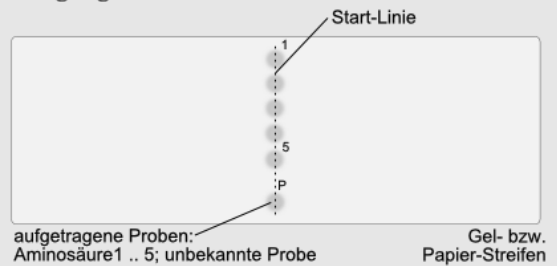
Nun kann man im direkten Vergleich die einzelnen Bestandteile der Untersuchungs-Lösung charakterisieren.

Im Beispiel tauchen in der Proben-Lösung die Aminosäuren 3, 4 und 5 auf. Die Aminosäuren 1 und 2 sind scheinbar nicht enthalten. Zusätzlich befindet sich noch eine vierte Aminosäure in der Proben-Lösung, die wir aber nicht genau charakterisieren können. Das es sich wahrscheinlich um eine Aminosäure handelt, kann man aus dem Verfärben nach der Fixierung schließen.

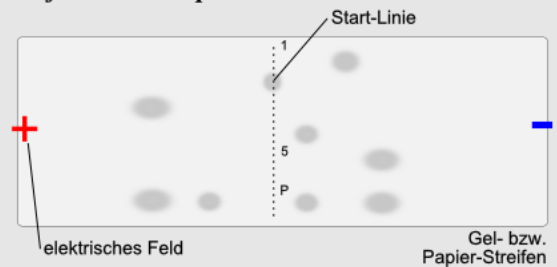
Für die Charakterisierung der noch unbekannt Aminosäure muss man nun einen neuen Versuch mit anderen Vergleichs-Aminosäuren starten.

Moderne Phorese-Systeme werden heute z.B. auch zur Erstellung der genetischen Finger-Abdrücke (→ [Genetik](#)) benutzt. Die Technik ist mittlerweile so gut entwickelt, dass man unterschiedliche große DNA-Bruchstücke fein trennen und charakterisieren kann. Bei der DNA werden allerdings keine Aminosäuren elektrophoretisch aufgetrennt, sondern Nucleotide bzw. Nucleotid-Ketten.

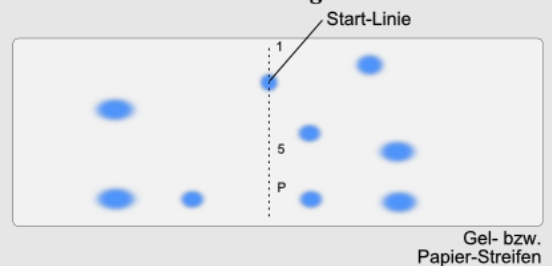
### Ausgangs-Situation



### laufende Elektrophorese



### End-Situation mit Fixierung



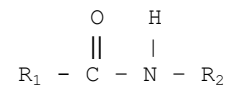
### 3.3.3.3. Peptide



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

?

Peptide sind Stoffe, die im organischen Molekül über die Peptid-Gruppe  $\text{-CO-NH-}$  verfügen. Die Reste sind dabei immer noch mehr oder weniger lange C-Ketten oder ähnliche Strukturen. Die Peptide sind quasi die Zwischen-Stufen und Bauteile größerer Strukturen, die wir dann Proteine nennen ( $\rightarrow$  [3.3.3.4. Proteine / EiweiÙe \(Polypeptide\)](#)).



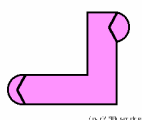
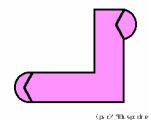
#### Definition(en): Peptide

Peptide sind Kondensations-Produkte von Aminen und Carbonsäuren.

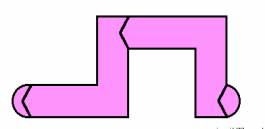
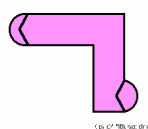
Peptide sind organische Stoffe, die eine Peptid-Gruppe enthalten.

Sachlich reicht zur Bildung eines Peptid's die Reaktion eines Amin's mit einer Carbonsäure. In unserem Bereich (Biologie und Lebensmittellehre) sind aber nur Bildungs-Reaktionen aus Aminosäuren interessant. Diese beinhalten ja bekannterweise ( $\rightarrow$  [3.3.3.2. Aminosäuren](#)) sowohl eine Amino-Gruppe als auch eine Säure-Gruppe. Die Amino-Gruppe einer Aminosäure reagiert mit der Säure-Gruppe der anderen.

Da für die Reaktionen der Aminosäuren untereinander zuerst einmal die Reste keine Rolle spielen, lassen wir Sie weg. In den chemischen Gleichungen tauchen sie als frei durchnummerierte oder indexierte R auf. In den Schemata tauchen nur die bedeutsamen Molekülteile auf. Die Darstellung der Aminosäuren als Winkelstücke stimmt auch mit vielen Schulbüchern (Biologie des Menschen  $\rightarrow$  Thema: Verdauung) überein.



+



+



**Aminosäure**

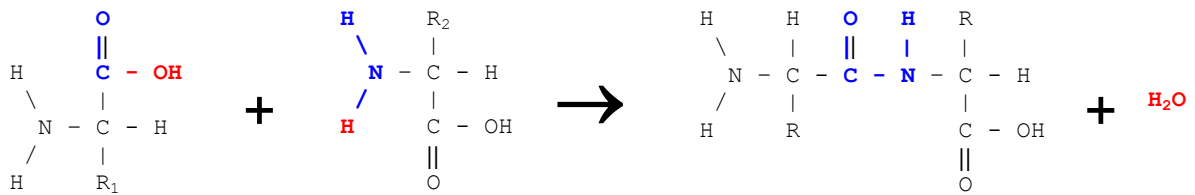
**+ Aminosäure**

$\longrightarrow$

**Dipeptid**

**+ Wasser**

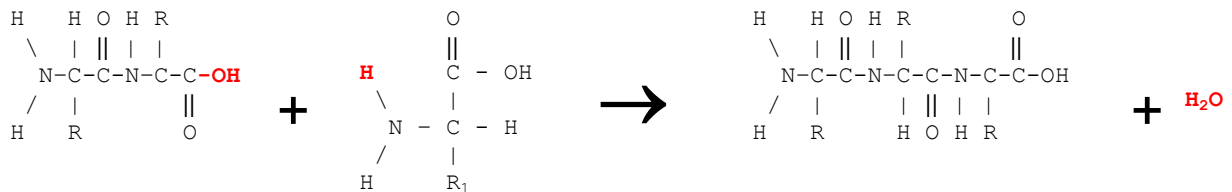
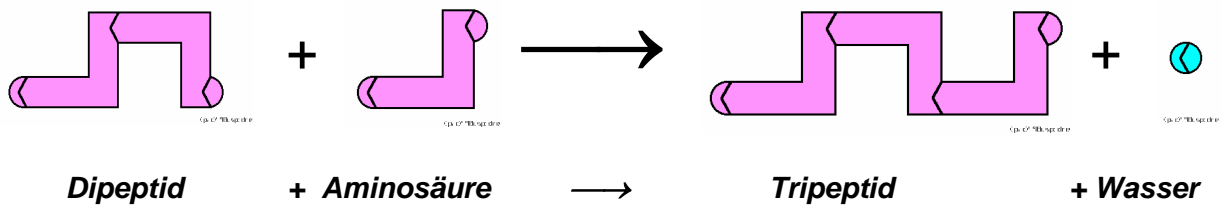
Schauen wir uns die reagierenden Molekülteile noch etwas genauer an:



Es entsteht ein Peptid und Wasser. Da das Peptid genau zwei Aminosäuren beinhaltet, wird es auch Dipeptid genannt.

Hier muss man also beachten, dass **nicht** die Zahl der Peptid-Bindungen gemeint ist, sondern die Anzahl der Aminosäure-Reste Namensbestimmend ist. Die Namengebung ist historisch entstanden und heute nicht mehr so einfach korrigierbar.

Peptide können an den Enden mit weiteren Aminosäuren reagieren.



So entstehen Tripeptide, Tetrapeptide, Pentapeptide usw. Etwas längere Peptide - mit bis zu 10 Aminosäure-Resten - heißen dann Oligopeptide

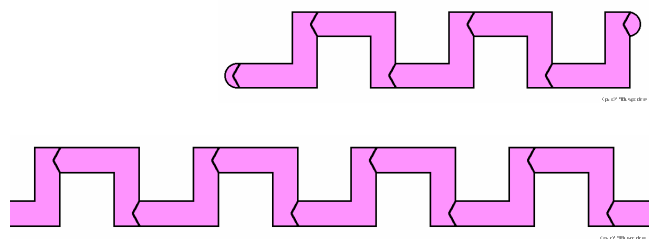
Noch längere Peptide werden als Polypeptide bezeichnet. Diese Polypeptide sind dann im Prinzip genau unsere Eiweiße.

Die Abgrenzung der großen Peptid-Klassen ist immer noch in der Diskussion. Manche Wissenschaftler sehen das Ende der Oligo-Peptide schon bei 10 Aminosäuren. Poly-Peptide können bei ihnen bis zu 100 Aminosäuren enthalten. Alles was darüber hinausgeht, wird zu den Proteinen gezählt. Ein Nachschlagen der jeweiligen Definition ist beim lesen von anderer Literatur immer sinnvoll.

Für die Peptide hat sich eine verkürzte Formel-artige Darstellung eingebürgert. Ausgehend vom N-terminalen Ende (basische Aminogruppe) werden die Aminosäuren mit ihren 3-Buchstaben-Codes aufgezählt. Das N-terminale Ende wird durch das endständige (hier beginnende) H gekennzeichnet. Für die C-terminale Carboxyl-Gruppe wird nur die an weiteren Reaktionen beteiligte OH-Gruppe geschrieben.

So ergibt sich z.B. für das Pal-KTTKS (die neue Geheimwaffe gegen Hautfalten, das Pal steht für Pametinsäure die an den Anfang des KTTKS (die Aminosäuren im 1-Buchstaben-Code) abgeestert ist)

die Darstellung:



### Exkurs: Mesomerie der Peptid-Gruppe

Bindung zwischen C- und N-Atom deutlich kürzer, als es bei einer Einfachbindung sein müsste  
Drehbarkeit der Bindung eingeschränkt bzw. praktisch keine (Ver-)Drehung möglich; Atome der Peptid-Gruppe –CO-NH- bilden eine Ebene

Erklärung der Phänomene wäre nur mit einer Doppel-Bindung möglich

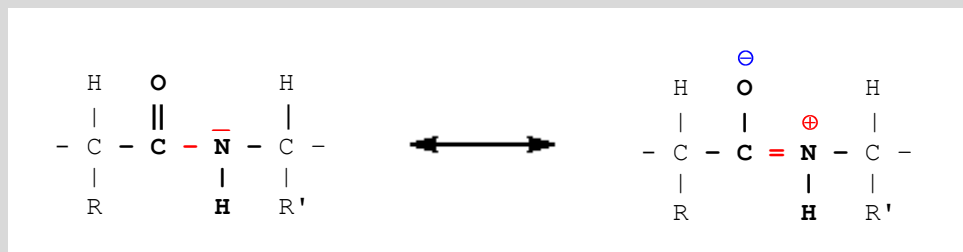
Doppel-Bindung aber offensichtlich nicht da, dazu ist der Bindungs-Abstand auch wieder zu groß

Lösung des Problems möglich, wenn man die starke Elektronen-ziehende Wirkung von Sauerstoff mit beachtet (Elektronegativität: 3,5)

die Elektronen der Doppel-Bindung zwischen C und O werden zu Sauerstoff gezogen, damit entsteht am C ein Elektronen-Mangel, der wiederum durch das Ziehen des frei-beweglichen Elektronen-Paares befriedigt wird

es bildet sich temporär / teilweise eine Doppelbindung, die eine Drehung an dieser Bindung unmöglich macht

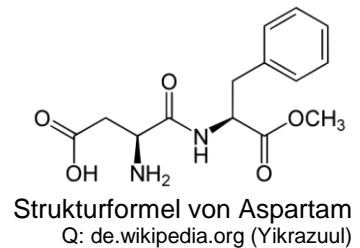
weiterhin kommt es zur Verkürzung der Bindung



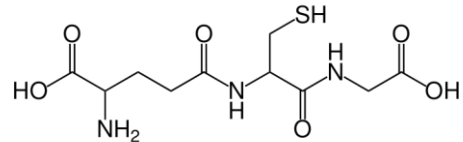
da weder der eine noch der andere Zustand die realen Verhältnisse genau beschreibt, sie aber scheinbar zumindestens teilweise oder temporär auftreten, sprechen wir von mesomeren Zuständen

In den Zellen und in der Ernährung spielen nicht nur die großen Polypeptide (Proteine) eine wichtige Rolle sondern auch schon die kleineren Oligo-Peptide.

Als Dipeptid sei hier das Aspartam (ein künstlicher Süßstoff) genannt. Er besteht aus den Aminosäuren Asparaginsäure und Phenylalanin. Am C-terminalen Phenylalanin ist noch eine Methyl-Gruppe (aus Methanol) verestert.



Glutathion ist ein nichtproteinogenes Tripeptid aus Glutaminsäure, Cysteien und Glycin. Zwischen Glutaminsäure und Cysteien finden wir eine etwas ungewöhnliche  $\gamma$ -Peptid-Bindung. In unserem Körper wird es in der Leber synthetisiert. Als Bestandteil verschiedener Redoxsysteme (auch in Mitochondrien) und als Cystein-Reserve hat es eine große Bedeutung.



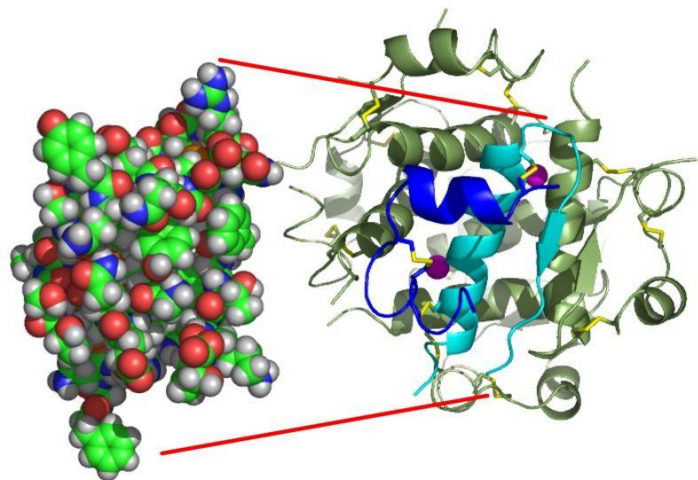
Q: de.wikipedia.org (Fvasconcellos)

Ein Oligo-Peptid mit acht Aminosäuren ist das Cholecystokin (CCK 8). Es dient als Hormon bei der Anregung der Gallenblase und ist bei der Erzeugung des Sättigungs-Gefühls beteiligt. Produziert wird es vom Zwölffingerdarm. Weiterhin ist Cholecystokin ein wichtiger Neurotransmitter.

Oligo-Peptide spielen heute eine größere Rolle in der Sonden-Ernährung von Partienten. In der Nähr-Flüssigkeit sind besondrs die essentiellen Aminosäuren enthalten. Die gezielte Zusammensetzung sorgt für eine schnelle Verfügbarkeit nach einer einfachen (unbelasteten) Verdauung.

Das Hormon Insulin ist ein typisches Poly-Peptid mit 51 Aminosäuren. Es wird in den LANGERHANSschen Zellen der Bauchspeicheldrüse gebildet.

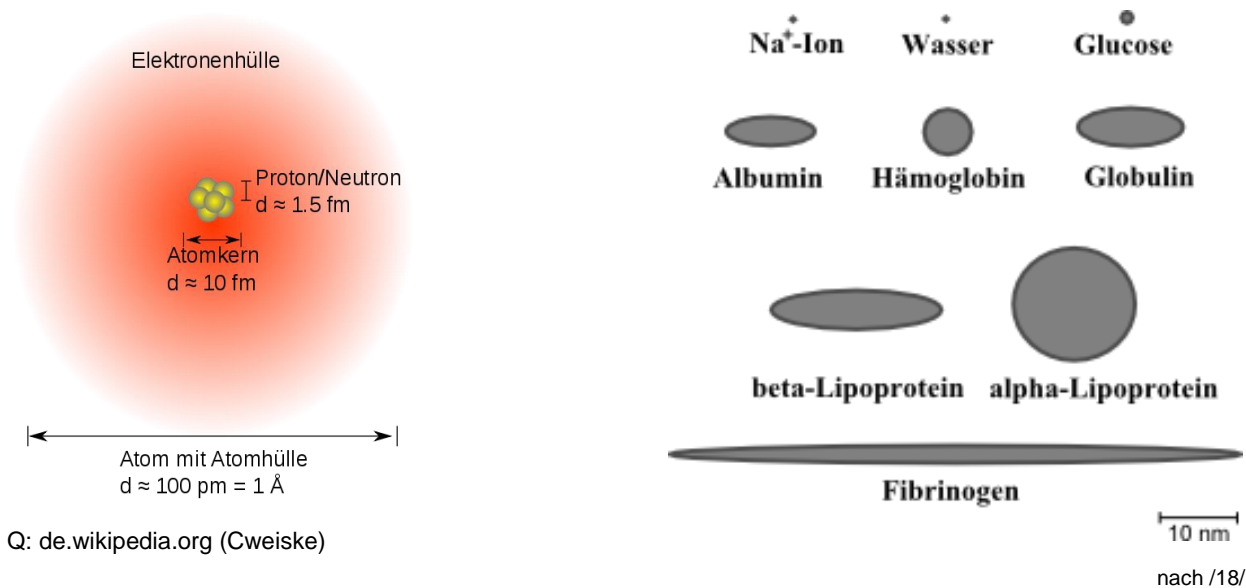
Insulin steuert bzw. aktiviert den Aufbau von Glycogen. Dabei wird die Glucose aus dem Blut verbraucht und der Blutzucker-Spiegel gesenkt.



Insulin-Monomer als Kalotten-Modell (links) und das Hexamer im Bänder-Modell (rechts)  
Q: de.wikipedia.org (Isaac Yonemoto)

Viele weitere Informationen zum Bau der Proteine und deren umfangreichen Funktionen findet der Leser in diesem Skript z.B. in den Abschnitten → [3.3.2.2. allgemeine Systematik der Eiweiße \(Bau-Typen\)](#) und → [3.3.2.3. Struktur-Ebenen der Eiweiße \(Bau-Ebenen, Ordnungstufen\)](#).

Die rechte untere Abbildung vermittelt – wenigsten annäherungsweise – einen Eindruck von den Größenverhältnissen zwischen "normalen" anorganischen, sowie einfachen organischen Stoffen und den Proteinen. Wasser und Natrium-Ionen liegen mit ihrer Größe unter einem Nanometer (nm = 10<sup>-9</sup> m = 10<sup>-6</sup> mm = 10<sup>-3</sup> µm).



In älterer Literatur und vielen Fachbüchern wird auch die Einheit Å für ÄNGSTRÖM benutzt. Ein Å entspricht 0,1 nm.

Aminosäure	Mol. Masse [g/mol]
Alanin	89,1
Arginin	174,2
Asparagin	132,1
Asparaginsäure	133,1
Cystein	121,2
Glutamin	146,15
Glutaminsäure	147,1
Glycin	75,1
Histidin	155,2
Isoleucin	131,2
Leucin	131,2
Lysin	146,2
Methionin	149,2
Phenylalanin	165,2
Prolin	115,1
Serin	105,1
Threonin	119,1
Tryptophan	204,2
Tyrosin	181,2
Valin	117,15
<b>Durchschnitt</b>	<b>136,9</b>

**!!!zum Vergleich:**

Stoff	Mol. Masse [g/mol]
<b>anorganische Moleküle</b>	
Ammoniumsulfat	132
Cohlendioxid	44
Natriumchlorid (Kochsalz)	58
Phosphorsäure	98
Sauerstoff	32
Wasser	18
<b>organische Moleküle</b>	
Ethanol	46
Glucose	180
Harnstoff	60
Stearinsäure	284

Protein	Anzahl Aminosäuren	Mol. Masse [g/mol]	Durchmesser [m]
Avidin	540	66.000	$9 \cdot 10^{-9}$
Clupein		4.450	
Edestin		310.000	
Fibrinogen		400.000	
$\beta_1$ -Globulin		90.000	
Hämoglobin		68.000	
Insulin	32 51	5.700 5.808	
Kreatin		68.000	
Lactalbumin		17.300	
$\alpha_1$ -Lipoprotein		200.000	
$\beta_1$ -Lipoprotein		1.300.000	
Lysozym	129	14.388	$6 \cdot 10^{-9}$
Myoglobin		17.000	
Ovalbumin	370	44.500	$8 \cdot 10^{-9}$
Myosin		3.900.000	
Serumalbumin		69.000	
Serumglobulin ( $\gamma$ -Globulin)		156.000	
Thyreoglobulin		650.000	
Trypsin		24.000	
Urease		483.000	

### Aufgaben:

1. *Skizzieren Sie sich die Strukturformeln von Aspartam und Glutathion ab! Kennzeichnen Sie mit unterschiedlichen Farben in den Strukturformeln die ursprünglichen Aminosäuren sowie zusätzliche Strukturen!*
2. *Stellen Sie die vollständige Strukturformel des Tripeptids H-Cys-Gln-Asp-OH auf! Geben Sie nun die chemischen Gleichungen für die schrittweise Zerlegung in die Aminosäuren an! Um welche Art chemische Reaktion handelt es sich hier? Begründen Sie Ihre Meinung! Diskutieren Sie den Reaktionstyp mit anderen Kursteilnehmern! (Gibt es da vielleicht mehrere Möglichkeiten? Bringen Sie Ordnung ins System!)*





### 3.3.3.4. Proteine / Eiweiße (Polypeptide)



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

?

#### 3.3.3.4.1. allgemeine Systematik der Eiweiße (Bau-Typen)



Eiweiße lassen sich nach den unterschiedlichsten Klassifizierungs-Merkmalen einteilen. Eine Einteilung nach den Funktionen haben wir schon weiter vorne dargestellt (→), um einen gewissen Überblick über die Vielgestaltigkeit von Proteinen und ähnlichen Strukturen zu geben.

Häufig unterteilt man die Proteine (im weiteren Sinne) in drei große Gruppen. Die kleinsten Moleküle sind die Peptide. Gemeint sind Oligo- bzw. Polypeptide mit ungefähr bis zu 100 Aminosäure-Resten. Unter ihnen befinden sich verschiedene Hormone oder auch die sehr gefährlichen (infektiösen) Prionen.

Alle Peptide mit mehr als 100 Aminosäure-Resten werden zu den Proteinen gezählt. Proteine in diesem Sinne sind immer reine Aminosäure-Verbindungen.

Wenn neben dem Protein-Anteil – also einer oder mehrerer Aminosäure-Ketten – noch andere Bestandteile dazugehören, dann sprechen wir von Proteiden. Diese sind quasi Abkömmlinge (Derivate) der Proteine. Sie enthalten immer einen Nicht-Protein-Anteil. Das können im einfachsten Fall Metall-Ionen sein, in komplexeren Strukturen sind es auch recht große organische Moleküle. Hier kann man z.B. die Vitamine nennen. Viele Vitamine werden als Nicht-Protein-Anteil in Protein-Strukturen eingebaut und bilden dann als Ganzes z.B. wichtige Enzyme.

Klassisch unterscheidet man globuläre und fibrilläre Proteine. Die globulären Proteine (Sphäro-Proteine) sind Kugel-förmig mit dreidimensionaler Ausdehnung. Zu diesen Proteinen gehören die Enzyme, Rezeptoren, Signalstoffe, ...

Fibrilläre Proteine (Sklero-Proteine) sind Faden- bzw. Faser-förmig gebaut. Sie besitzen praktisch nur eine eindimensionale Ausdehnung in die "Länge". Höhe und Breite sind meist als Durchmesser der Faser zu vernachlässigen. Erst durch Zusammenlagerung (Polymerisation, Quatiär-Struktur) erlangen sie auch flächige bzw. räumliche Ausdehnung.

	Bezeichnung	Bau	Eigenschaften	Funktion(en)	Vorkommen	Beispiele / Bemerkungen
globulär	<b>Albumine</b>		löslich in Wasser und verdünnten Säuren denaturieren schon ab 70 °C	Träger für Fettsäuren und Magnesium-Ionen	Antikörper; Körperflüssigkeiten	
	<b>Globuline</b>		nicht in Wasser löslich; löslich in Neutral-Salzlösungen; denaturieren schon ab 70 °C	Transport von Stoffen Enzym-Funktion	Speicherstoff bei Pflanzen; Blutserum	
	<b>Kleber-Proteine</b>		denaturieren schon ab 70 °C	Speicherstoff	Getreide	
fibrillär	<b>Kollagene</b>	Dreifach-Helix aus 3 Peptid-Ketten; Halt über Wasserstoff-Brücken-Bindung	in heißem Wasser löslich; sehr dehnbar und zugfest; schwer enzymatisch abbaubar		Haut, Bindegewebe, Sehnen, Bänder, Knochen	Gelantine
	<b>Kreatine</b>	Faser-förmige Peptid-Ketten ind über Disulfid-Brücken stabilisiert	nicht in Wasser, Säuren oder Basen löslich; nur sehr schwer enzymatisch abbaubar		Horn, Haare, Nägel	
	<b>Elastine</b>	verzweigt, Faser-förmig; bilden zweidimensionale Strukturen	schwer verdaulich; quellen nicht in Wasser, Säuren oder Basen		Stimmbänder, Bänder	
	<b>Actin-Fibrillen</b>	sehr dünn; schraubenförmig aus sehr kleinen globulären Actin aufgebaut	zugfest	Aufrechterhaltung der Zell-Form (Zell-Skelett)	alle Zellen	
	<b>Actin-Myosin-Fibrillen</b>		mit Hilfe von ATP zu Kontrationen (Verkürzungen) fähig	sorgen für Beweglichkeit von Zellen (Muskel-Fasern)	Muskulatur; kriechende Einzeller	
	<b>Tubullin-Fibrillen</b>	Röhren-förmig aus kleinen globulären Proteinen zusammengesetzt	stabil	Haupt-Verkehrs-Wege in Zellen; Zell-Teilung	Geißeln, Spindel-Apparat (Zellteilung);	

### Definition(en): Polypeptide

Polypeptide sind Kondensations-Produkte von Aminosäuren mit einer Länge von mehr als 20 Bauelementen (Aminosäuren).

Polypeptide sind Ketten-förmige organische Stoffe, in denen (mehr als 20) Aminosäuren durch Peptid-Gruppen verbunden sind.

### Definition(en): Proteine

Proteine sind Polypeptide mit einer speziellen (charakteristischen) Struktur und Funktion. Die Polypeptide sind nur aus protenogenen Aminosäuren und nach einem genetischen Programm zusammengesetzt. Neben den Polypeptiden können sich in den Tertiär- und Quartiär-Strukturen von Proteinen auch Nicht-Eiweiß-Bestandteile befinden.

Proteine sind biologische Makro-Moleküle, die aus (protenogenen) Aminosäuren aufgebaut sind. Sie können auch nichtprotenogene Bestandteile enthalten.

früher (bis 1980) waren Proteine reine Polypeptide, waren nichtprotenogene Bestandteile enthalten, dann sprch man von Proteiden  
heute wird hier begrifflich kaum noch getrennt

Nach der äußeren Form der Eiweiße (Proteine) klassifiziert man zwischen **kugelförmige** (globuläre) und **faserförmige** (fibrilläre, langgestreckte) **Proteinen**. Oft werden die **globulären Proteine** noch in die Histone, Albumine und Globuline unterteilt. **Histone** binden sich – als meist sehr basische Eiweiße – besonders an Nucleinsäuren (salzartige Bindung). Sie sind z.B. am Bau des genetischen Materials beteiligt. Histone ermöglichen die starke Helikalisierung und Spiralisierung der DNS. Sie sind gewissermaßen das Verpackungsmaterial (Verpackungsgerüst) für die DNS.

Zu den **Albuminen** werden die wasserlöslichen Proteine gezählt, die sich durch konzentrierte Ammoniumsulfat-Lösung ausfällen lassen. Die Lösung von Albuminen sind kolloidale – und meist neutrale – Lösungen.

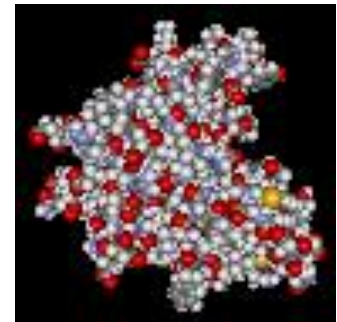
Das Eidotter und die Eiweiße aus der Molke sind Beispiele für Albumine. Bei den tierischen Eiweißen machen Albumine mit den Globulinen den Hauptanteil aus.

Albumine enthalten meist alle Aminosäuren. Einzig Glycin kommt in sehr geringen Anteilen vor. Schwefel-haltige Aminosäuren sind dagegen gehäuft vertreten.

**Globuline** sind primär nicht in Wasser löslich. Gibt man Neutralsalze (z.B. Natriumchlorid, ) zur Mischung Globulin-Wasser dazu, dann lösen sich die Eiweiße zumeist in der (verdünnten) Neutralsalz-Lösung. Globuline sind in den Zellen häufig an Biomembranen gebunden und erfüllen hier vorrangig Enzym- oder Rezeptor-Aufgaben. Ihre Wasser-Unlöslichkeit (unpolare Außenwirkungen) verhilft ihnen zu einer festen Einbindung in die Lipidschicht. Der Apoenzym-Teil (Eiweißteil eines Enzyms) ist im Allgemeinen ein Globulin.

Wie die Albumine gerinnen die Globuline schon ab 30 bis 70 °C. Diese bilden dann z.B. die Milchhaut oder den grauen Schaum beim Kochen von Muskelfleisch.

In "Lösungen" reagieren die Globuline vorrangig leicht sauer.



Q: [www.ud.com](http://www.ud.com)

Wichtige Globuline sind die das Legumelin aus den Aleuronschichten der Leguminosen (Hülsenfrüchte). Auch die Gluteline und Gliadine – die als Kleber-Eiweiße eine große Bedeutung beim Backen haben – gehören zu den Globulinen.

Die **fibrillären**

**Proteine** werden nach Bau-Typen unterteilt.



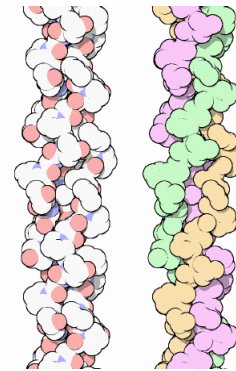
© p. schödl / speck.de

Der **Kollagen-Typ** basiert auf dem Bauprinzip des Proteins Kollagen. Bei diesem sind immer drei länglich gestreckte Bausteine (Monomere, Kollagen-Eiweiß) seilartig neben- und hintereinander angeordnet. Die Molekül-Helix ist etwas gestreckter als eine (normale)  $\alpha$ -Helix und entsprechend linksgängig, die Helix aus den drei Einzelsträngen ist rechtsgewunden.

Kollagene kommen besonders im Stütz- und Bindegewebe vor.

U.a. bestehen Sehnen und Bänder und Haut aus sehr viel Kollagen. Aber auch in Zähnen oder Knochen kommen sie als Bau-Bestandteile vor. Kollagen besteht vorrangig aus Prolin und Glycin und ein nachträglich modifiziertes Prolin – das Hydroxyprolin. (Sachlich gesehen, ist hier eine nicht protenogene Aminosäure in einem Eiweiß verbaut.) Da es dem Kollagen an essentiellen Aminosäuren mangelt, handelt es sich um ein ernährungspysiologisch minderwertigen Eiweiß ( $\rightarrow$  biologische Wertigkeit).

In der nebenstehenden Abbildung sind die hintereinander aufgereihten Kollagen-Moleküle einer Faser (Protrofibrille) in jeweils einer Farbe gekennzeichnet. Mehrere Protrofibrillen bilden dann eine Kollagen-Mikrofibrille (Kollagen-Faser).



Q: [www.pdb.org](http://www.pdb.org)

Kollagene wandeln sich im heißen Wasser – und noch besser unter Einfluß von Säuren – in Gelantine.

**Elastine** entsprechen dem **Elastin-Typ** von Proteinen. Sie sind den Kollagenen recht ähnlich. Elastine sind aber verzweigt und bilden eine netzartige Struktur. Auch die Monomere haben eine gewundene bzw. gebogene Form. Wegen dieser Bau-Eigenschaften sind Elastin-Fasern bzw. -Netze sehr flexibel und elastisch. Elastine quellen nicht in Wasser, Säuren oder Basen – sind schwerer von Enzymen angreifbar und wandeln sich nicht in Gelantine. Neben Kollagenen findet man Elastine in Sehnen, Bändern und Arterienwänden.

Keratine kennen wir in Form von Haaren, Horn und (Finger-)Nägeln. Auch Federn, Seide und die Hautschuppen von Kriechtieren sind Beispiele. Der aus dem Keratin abgeleitete Bau-Typ (Keratin-Typ;  $\beta$ -Keratin-Typ) ist durch einen helikalen Bau charakterisiert. Im Keratin sind sieben Moleküle in einer Helix-Runde verbaut. Die Monomere selbst besitzen eine Faltblattstruktur (Sekundär-Struktur).

Eine weitere Gruppe sind die Proteine des **Keratin-Typs**. **Keratine** sind völlig unlöslich in Wasser, Säuren und Basen. Sie sind sehr stabil gegen einen enzymatischen Abbau. Diese besondere Stabilität ist durch eine sehr hohe Anzahl von Disulfid-Brücken zu erklären. (Krankhaft veranlagten Mädchen, die ihre eigenen langen Haare über längere Phasen essen, müssen oft operativ ganze Haarknäule aus dem Magen entfernt werden. Blinddarmentzündungen treten ebenfalls gehäuft auf.)

Daneben existiert noch ein  $\alpha$ -Keratin-Typ bei einigen Eiweißen aus Federn und Haaren. Hier liegen die Monomere in Helix-Form vor. Vertreter dieses Types sind Fibrin; Actin und Myosin aus den Muskelfasern, sowie die intercellulären Mikrofilamente (Zellskelett).

### 3.3.3.4.2. Proteide



Abgeleitete Proteine mit weiteren (nichtproteinogen) Bausteinen werden den Proteiden zugeordnet. In vielen Enzymen sind dies prosthetische Gruppen oder Co-Enzyme. Die Nichtproteinanteile werden zur Klassifizierung genutzt, da sie die Funktionen der Protein-Abkömmlinge (Derivate) bestimmen.

Bei den **Phosphoproteiden** sind Phosphorsäure-Reste an Hydroxyl-Gruppen des Serins oder des Threonins verestert. Ein Beispiel ist das Casein (Milch-Eiweiß), das als Calciumsalz in der Milch verliegt. Caseine umhüllen die Fett-Tröpfchen in der Milch. Sie bilden gewissermaßen eine Schutzhülle, die normalerweise ein Zusammenfließen der Fett-Tröpfchen verhindert und die Emulsion (Milch) stabilisiert. Ovovitellin ist das wichtigste Phosphoprotein aus dem Eidotter.

In der Photosynthese oder der Zellatmung, aber auch als Farbstoffe spielen die **Chromoproteide** eine große Rolle in der belebten Welt. Hier kann man sich die Cytochrome oder die Redoxsysteme der Atmungskette (Zellhämone, Atmungsfermente) als Beispiele merken.

**Nucleoproteide** wirken beim Bau und den Funktionen der Zellkerne und deren Plasma (Kernplasma) sehr entscheidend mit. Sie stellen den Hauptanteil (-wenn man das Wasser vernachlässigt-) im Protoplasma der Zellen. Ribosomen und auch Viren enthalten ebenfalls sehr viele Nucleoproteide. Basische Nucleoproteide binden z.B. die verschiedenen Nucleinsäuren. Sehr häufig sind Histone als Eiweiß-Anteil mit sehr vielen Nucleotiden assoziiert. Die DNS (DNA), RNS (RNA) sind bekannte Vertreter von Polynucleotiden – also Strukturen mit 10.000 oder mehr Nucleotiden.

**Glycoproteide** wiederum sind an der Immunabwehr und diversen Rezeptorfunktionen beteiligt. Sie kommen z.B. sehr häufig an der Außenseite der Zellmembranen (Glycokalix) vor. Andere Glycoproteide bilden den Glaskörper des Auges oder kommen in Schleimen vor (Schleimstoffe). Auch im Knorpel oder im Eiklar sind verschiedene Glycoproteide anzutreffen.

**Lipoproteide** bestehen aus einem Protein-Teil und einem Lipid oder dem Cholesterin (Cholesterin).

Eine weitere Klasse sind die **Metall(o)proteide** oder auch **Chromoproteide**. Sie enthalten Metall-Ionen oder -Atome in Komplex-artigen Strukturen. Die Metall-Bestandteile sind oft im aktiven Zentrum angeordnet und dort sehr entscheidend an der jeweiligen Funktion des Proteids beteiligt.

Die Metall-Ionen sind auch für die Farbigeit vieler Chromoproteide verantwortlich. Chlorophyll (grüner Pflanzenfarbstoff) und Hämoglobin (roter Blutfarbstoff) sind sicher die bekanntesten Beispiele.

#### Definition(en): Proteide

Proteide sind Proteine mit zusätzlichen nicht-proteinenen Strukturen. Sie sind in der Natur der Normalfall und werden i.A. gemeinsam mit den Proteinen betrachtet.

Proteide sind Derivate der Proteine.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Proteide wird durch den wesentlich größeren Protein-Grundkörper bestimmt. Die biochemischen und biologischen Eigenschaften – also die Funktion in der Zelle / Natur – werden dagegen von den nicht-proteinenen Bestandteilen dominiert.

### Aufgaben:

1. Erstellen Sie ein Klassifikationsschema der Proteine und Proteide! Finden Sie auch einen geeigneten Oberbegriff! An den Verzweigungen kennzeichnen Sie mit Bleistift die jeweiligen Unterscheidungskriterien!
2. Finden Sie mit Hilfe des Internets (z.B. Wikipedia) neue Beispiele für die einzelnen Stoffklassen!

Bezeichnung	Bau / Zusammensetzung / zusätzlicher Bestandteil	Vorkommen	Aufgaben / Funktionen	
<b>Lipo-Proteine</b>	+ Fett-Rest	LDL-, HDL- und VLDL-Vesikel sowie Chylomikronen (Fett-Tröpfchen im Blut)	Fett-Transport; Transport Fett-ähnlicher Stoffe (z.B. Cholesterol, Lecethin, ...) Membran-Bestandteil	
<b>Glyko-Proteine</b>	+ Zucker-Rest	Oberflächen-Proteine der Zell-Membran (Außen-seite (Glycokalyx)) Enzyme; Speichel, Schleim	Merkmals-Träger (Kennzeichnung von Eigenem) verbessert Gleitfähigkeit des Speichels Binde-gewebe	
<b>Chromo-Proteine</b>	+ Farbstoff-Molekül	Blut (rote Blutkörperchen) Muskeln	Sauerstoff-Transport Farbstoffe für Kommunikation	
<b>Phospho-Proteine</b>	+ Phosphat-Rest	ATP Zell-Membran Milch (Casein)	Speicherstoff; Energie-Überträger (ATP)	

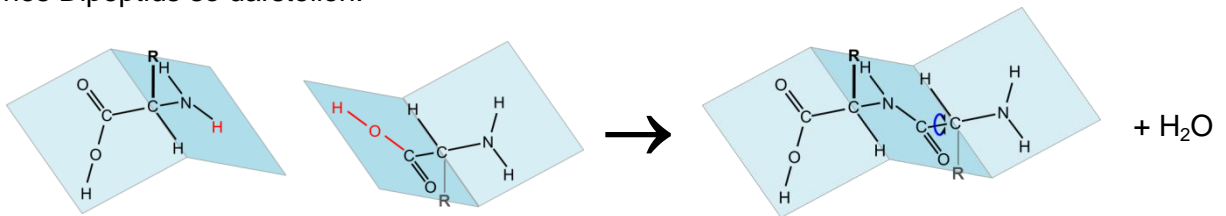
### 3.3.3.4.3. Struktur-Ebenen der Eiweiße (Bau-Ebenen, Ordnungstufen)



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

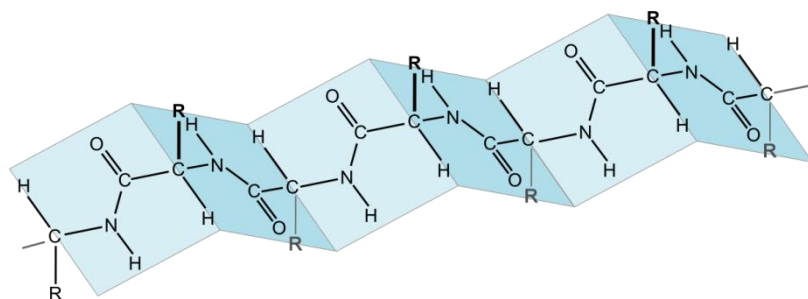
?

Ein Polypeptid – also die reine Aminosäurekette (Aminosäure-Sequenz) – bezeichnet man auch als **Primär-Struktur** eines Eiweißes (Ordnungstufe 1). Unter Berücksichtigung der Tetraeder-Strukturen und der Anziehungs- und Abstoßungskräfte kann man die die Bildung eines Dipeptids so darstellen:

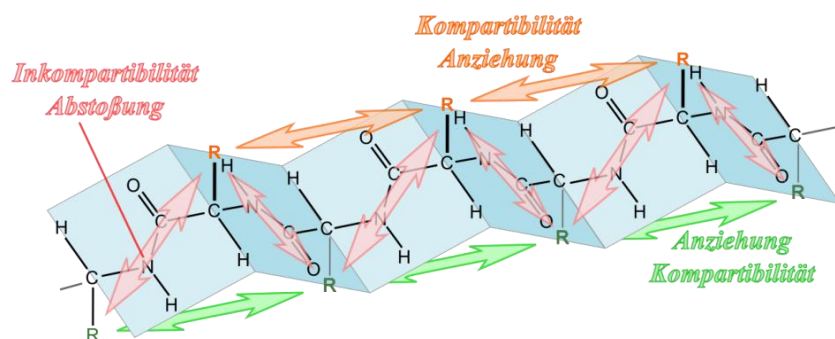


Die obige Struktur entsteht vor allem dann, wenn sich die beiden Reste in irgendeiner Form eher abstoßen oder nicht komplementär sind.

Im Prinzip kann im Rückgrat der Peptidstruktur (hellblaue Fläche) nur die Bindungen zu den  $\alpha$ -ständigen C-Atomen noch frei gedreht werden. Die Peptid-Bindung selbst ist in der trans-Stellung sterisch / energetisch bevorteilt. Setzt sich die nicht komplementäre Verteilung der Resteigenschaften über die nächsten Peptid-Stufen fort, dann entsteht eine durchgehende Zick-Zack-Struktur. Diese wird Falblatt-Struktur ( $\beta$ -Falblatt) genannt.



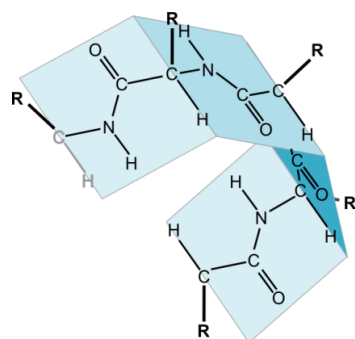
Falblatt-Struktur



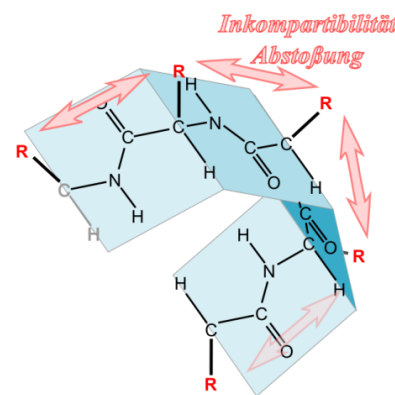
Falblatt mit maßgeblichen Struktur-bildenden Phänomenen

Die Aminosäure-Reste einer Falblatt-Struktur haben also oberhalb und unterhalb des Rückgrats jeweils nicht vereinbare Eigenschaften (immer abwechselnd in der Kette).

Sind dagegen die Eigenschaften der Reste eher komplementär, dann entsteht eher eine schraubenähnliche Struktur – die sogenannte Helix ( $\alpha$ -Helix). Je Umgang sind 3,4 Aminosäuren verbaut. Die Helix wird durch Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den einzelnen Schraubengängen stabilisiert.



Helix-Struktur (Ausschnitt)



Helix mit maßgeblichen Struktur-bildenden Phänomenen

Gerade bei der Helix stabilisieren aber auch die Kräfte (Kompatibilitäten) zwischen den Spiral-Gängen die Herausbildung einer Helix.

Sind diese von Spiral-Gang zu Spiral-Gang immer jeweils kompatibel, dann ist die Herausbildung der Helix energetisch vorteilhaft.

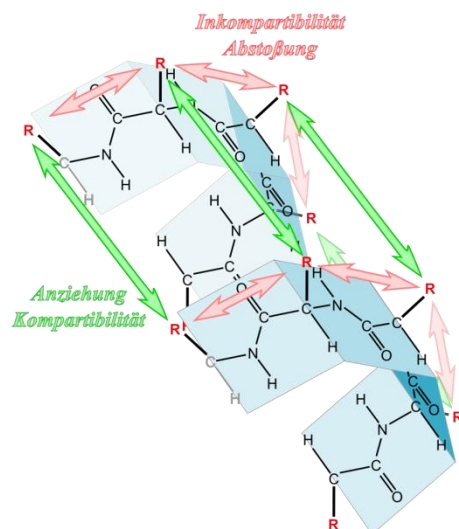
Sind diese von Spiral-Gang zu Spiral-Gang immer jeweils kompatibel, dann ist die Herausbildung der Helix energetisch vorteilhaft.

Helix und Falblatt-Struktur machen die **Sekundär-Struktur** eines Proteins aus. Sekundär-Strukturen von Proteinen entstehen durch regelmäßige Anordnungen von Aminosäure(-Reste)n.

Die Sekundär-Struktur (2. Ordnungsstufe) wird durch die Eigenschaften der Reste und durch Wasserstoff-Brückenbindungen stabilisiert.

Besonders deutlich wird dies bei der parallelen Aneinanderlagerung von zwei Falblatt-Strukturen (praktisch schon nächste Ordnungsstufe – die Tertiär-Struktur).

Nun liegen sich Peptid-Bindungen und verschiedene andere Reste sich so gegenüber ( $\beta$ -Mäander), dass





sehr viele stabilisierende Brücken aufgebaut werden können.

Die Wasserstoff-Brücken sind in der nachfolgenden Abbildung rötlich gekennzeichnet.

In der **Tertiär-Struktur** (Konformation, Ordnungsstufe Nr. 3) betrachtet man dann noch die innermolekularen Verbindungen und Reaktionen der verschiedenen Aminosäure-Reste.

Unpolare Reste bauen über VAN DER WAALS-Kräfte (Adhäsions-Kräfte) noch recht lockere Brücken auf.

Zwischen Gruppen mit Partial-Ladungen und angebondenem Wasserstoff können sich Wasserstoffbrücken-Bindungen ausbilden.

Saure Aminosäuren reagieren mit basischen unter Ausbildung von Ionenbeziehungen (Salze).

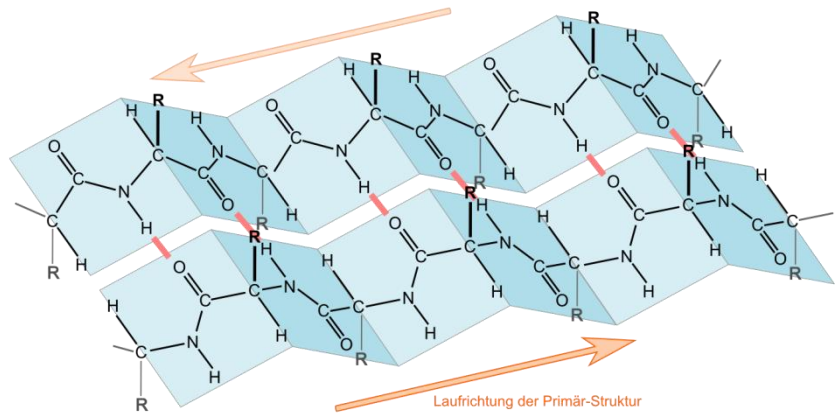
Sehr stabile Bindungen gehen schwefelhaltige Aminosäuren-Paare ein. Die gebildeten Disulfid-Brücken sind sehr fest.

Metall-organische Komplexe, die sich meist an mehrfach koordinierten Stickstoff- oder Sauerstoff-Atomen bilden, tragen ebenfalls zur Stabilisierung der Tertiär-

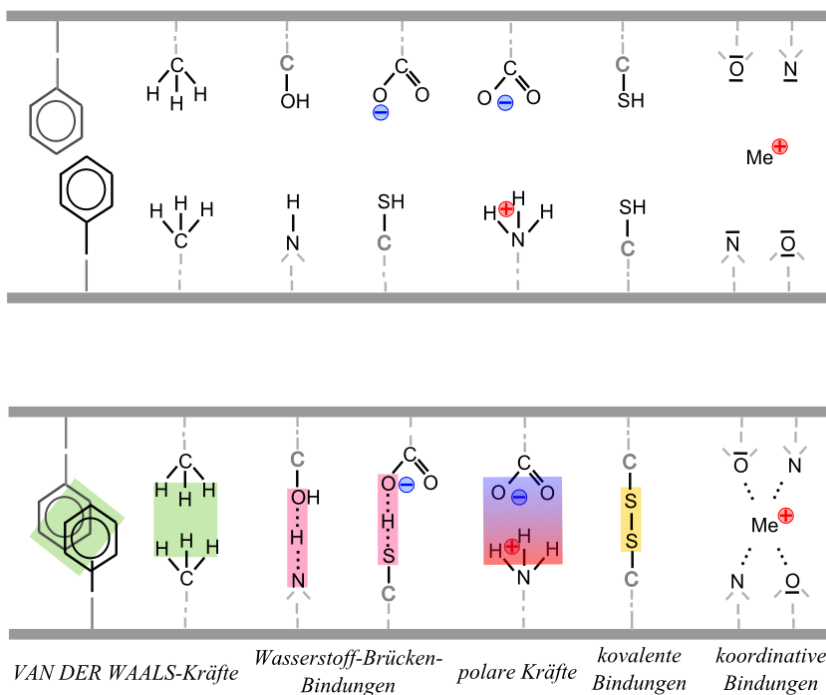
Struktur bei. Oft sind sie Teil des reaktiven Zentrums (aktives Zentrum) eines Enzyms.

Immer werden also gewissermaßen Brücken zwischen den Seitenketten (Rückgrat der Polypeptidkette) ausgebildet. Diese verfestigen und stabilisieren die Raum-Strukturen.

Wie wir schon gesehen haben, ordnen sich manchmal Faltblatt-Strukturen parallel zueinander. Man nennt dies auch Supersekundär-Strukturen. Solche Supersekundär-Strukturen treten auch bei Helices auf. Mehrere Helices winden sich dann umeinander. Auch Kombinationen aus Helix und Faltblatt sind bekannt geworden.



Zusammenlagerung von zwei gegenläufigen Faltblatt-Strukturen



*VAN DER WAALS-Kräfte*    *Wasserstoff-Brücken-Bindungen*    *polare Kräfte*    *kovalente Bindungen*    *koordinative Bindungen*

maßgebliche Struktur-bildende Phänome für die Tertiär-Struktur

Zur übersichtlicheren Darstellung benutzt man häufig die Bänder-Modelle (Band-Modelle, Ribbons). Dabei stellt man sich das Rückrat (Peptid-Bindungs-Kette) als ein Band vor. Auf das Einzeichnen der Reste wird verzichtet. Ev. werden stabile chemische Brücken mit dargestellt.

Für faserförmige Eiweiße wird keine Tertiär-Struktur betrachtet, da hier auch im Allgemeinen keine molekularen internen Verknüpfungen vorliegen.

Bei globulären Eiweißen stellen die Tertiär-Strukturen die Bauelemente für das fertige Eiweiß dar.

Letztendlich lagern sich meist mehrere Tertiär-Strukturen zur endgültigen **Quartär-Struktur** zusammen (4. Ordnungsstufe). Sie stellt das funktionsfähige Eiweiß (Super-Protein) dar.

Für das Protein Hämoglobin – den menschlichen, roten Blutfarbstoff – sind die Strukturen sehr gut aufgeklärt:

Das funktionsfähige Hämoglobin (Quartär-Struktur) besteht aus 4 Untereinheiten (Tertiär-Strukturen).

In der nebenstehenden Abbildung sind die einzelnen Bausteine mit verschiedenen Farben gekennzeichnet. Jede Tertiär-Struktur besitzt mehr oder weniger zentral die sogenannte Häm-Scheibe (in der Abb. als atomare Strukturen eingezeichnet).

Diese ist für den Sauerstoff-Transport zuständig. Das zentrale Eisen(II)-Ion ist orange eingefärbt. An ihm lagert sich der Sauerstoff an (s.a. untere Abb.).

Die Häm-Scheibe selbst ist ein Nicht-Protein-Bestandteil (auch prosthetische Gruppe genannt).

Chemisch gesehen ist die Häm-Scheibe ein Porphorin-Derivat. Das Porphorin selbst ist die Ring-artige Anordnung von vier Pyrrol-Ringen (heterocyclische Fünfer-Ringe um das Eisen-II-Ion. Die nach außen zeigenden Molekül-Anhänge sind in den einzelnen Tier-Gruppen leicht unterschiedlich. Sie stellen die Verbindung zum umliegenden Eiweiß-Anteil (Globin) des Hämoglobin her.

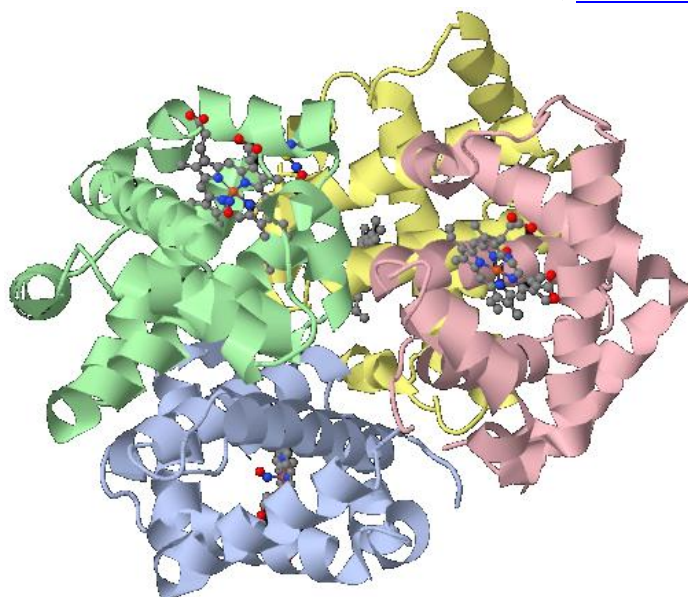


#### Zusatzinformation:

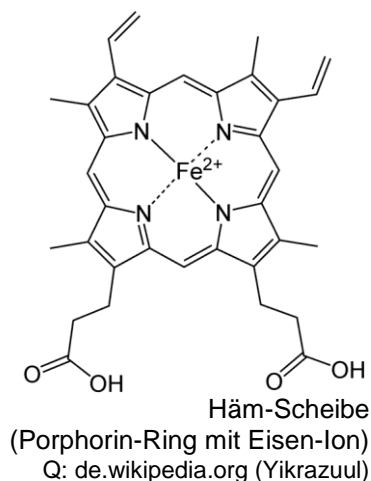
Das Eisen-Ion kann durch Kohlenmonoxid dauerhaft blockiert werden (festere Bindung, 26.000x stärker als zu O<sub>2</sub>, im Prinzip irreversibel). Die Affinität des Eisen-Ions ist zu Kohlenmonoxid 325x größer, als zu Sauerstoff. Ist CO am Eisen gebunden, dann ist kein Sauerstoff-Transport mehr möglich.

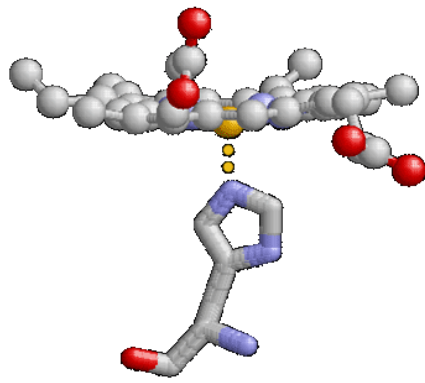


menschliches Wachstumshormon G  
Q: [www.rcsb.org](http://www.rcsb.org)

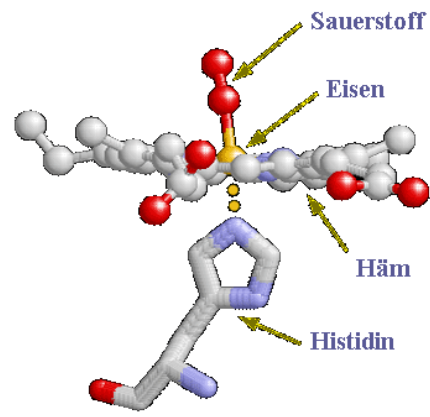


Q: [www.rcsb.org](http://www.rcsb.org)





Desoxy-

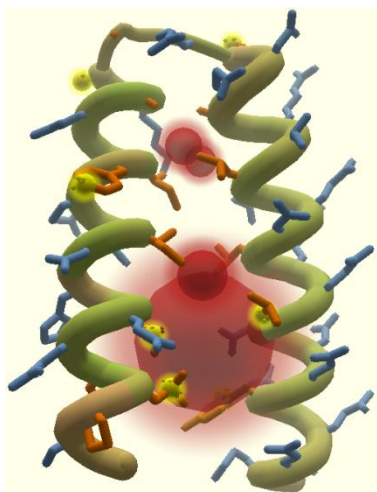


Oxy-Form

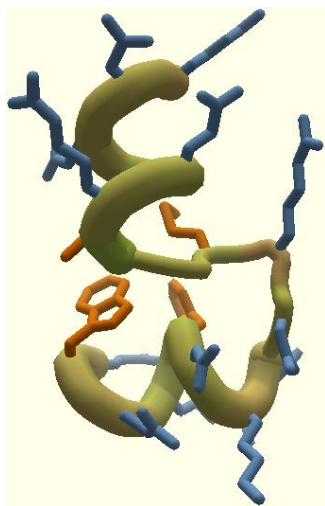
Q: [www.rcsb.org](http://www.rcsb.org) (geänd. drews)

**interessante Links:**

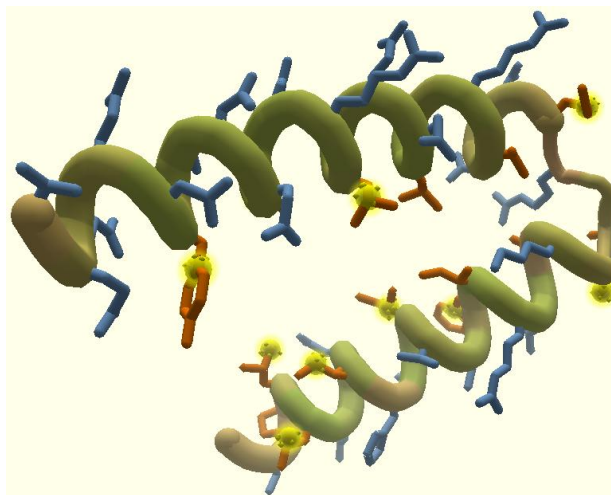
<http://fold.it/portal>



Beispiel-Protein aus fold.it mit verschiedenen "Problemen", die der Nutzer / Spieler lösen muß



Informationen und ein download-bares Spiel zum Thema Protein-Faltung / Protein-Strukturen (ob das wirklich ein Spiel ist, sei dahingestellt; sehr gut ist aber der informative Charakter; einfach 3D-Manipulation von Peptiden und Strukturen möglich; leider nur englisch); es gibt ein deutsches Wiki (<http://de.foldit.wikia.com/wiki/Foldit>) mit vielen Informationen; Das Projekt soll u.a. dem Vergleich von menschlichen Lösungs-Strategien und Computer-basierten Algorithmen dienen.



gelöstes Problem – das Protein hat einen optimalen energetischen Wert

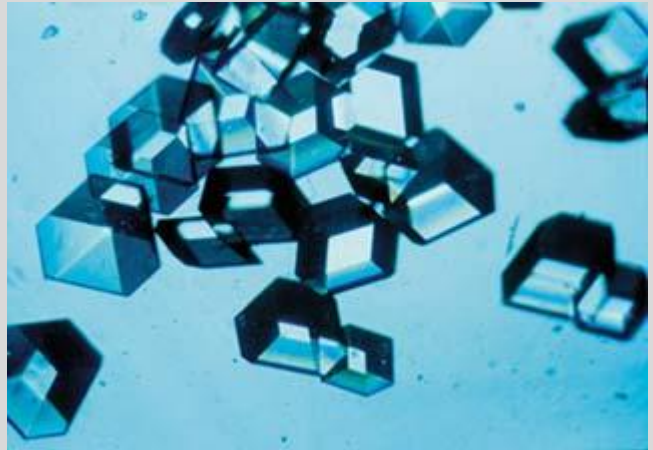
weiteres Beispiel-Protein mit verschiedenen (Strukturbestimmenden) Seitenketten

## Exkurs: Struktur-Ebenen von Proteinen am Beispiel des menschlichen Insulin's

Gen auf Chromosom 11

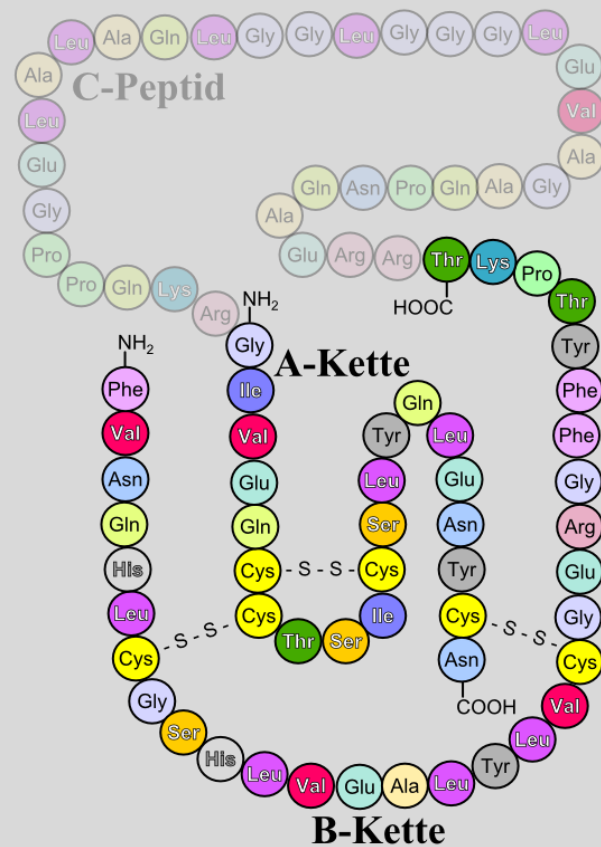
rund 300 Nucleotide

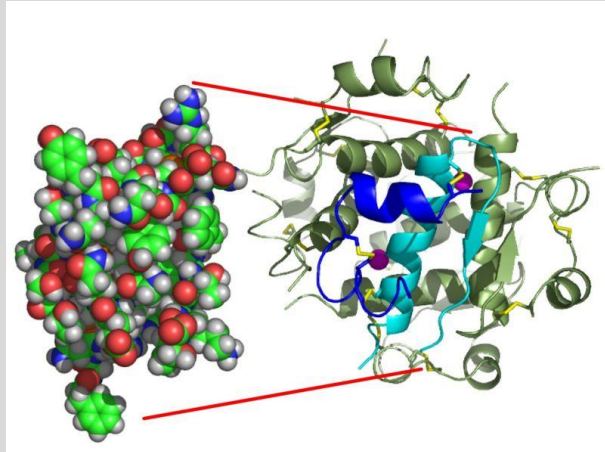
Produktion in den  $\beta$ -Zellen der LANGERHANSschen Inseln in der Bauchspeicheldrüse



Insulin-Kristalle

Q: de.wikipedia.org (US NASA (MARSHALL))

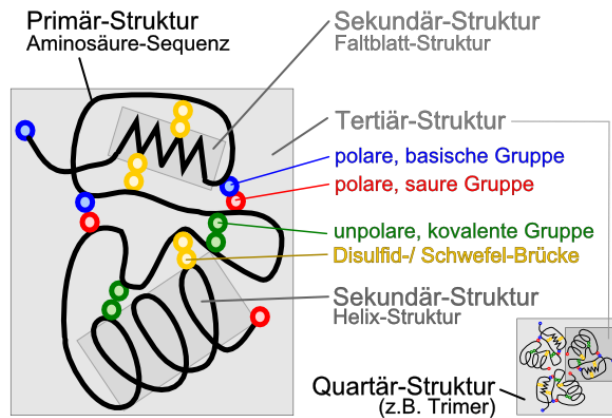




Monomer als Kalottenmodell (links)  
sowie das Hexamer als Bändermodell (rechts)  
Q: de.wikipedia.org (Isaac Yonemoto)

**Aufgaben:**

**1. Erläutern sie anhand der schematischen Abbildung die Struktur-Ebenen eines Proteins!**



### 3.3.3.4.4. Die Vielfalt der Eiweiße



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Gibt es mehr mögliche Peptide / Proteine als Teilchen im Universum?

Wie wir schon bei den Kohlenhydraten und Fetten gesehen haben, spielt die Anordnung der einzelnen Bausteine (Einfachzucker bzw. Fettsäuren) eine entscheidende Rolle für die späteren Merkmale eines Stoffes.

Bei den Eiweißen ist die Variationsfähigkeit auf die Spitze getrieben. Betrachten wir als ein vereinfachtes Modell nur 3 der insgesamt 20 Aminosäuren. Wir bezeichnen sie mit A, B und C. Das entstehende Eiweiß soll nur aus einer viergliedrigen Kette bestehen. In der Natur sind Ketten mit bis zu einigen tausend Aminosäuren bekannt.

Wieviele Viererkombinationen (Tetrapeptide) lassen sich nun erzeugen?

Durch Probieren erhalten wir exakt 81 Möglichkeiten:

A A A A	A A A B	A A A C	A A B A	A A B B	A A B C	A A C A	A A C B	A A C C
A B A A	A B A B	A B A C	A B B A	A B B B	A B B C	A B C A	A B C B	A B C C
A C A A	A C A B	A C A C	A C B A	A C B B	A C B C	A C C A	A C C B	A C C C
B A A A	B A A B	B A A C	B A B A	B A B B	B A B C	B A C A	B A C B	B A C C
B B A A	B B A B	B B A C	B B B A	B B B B	B B B C	B B C A	B B C B	B B C C
B C A A	B C A B	B C A C	B C B A	B C B B	B C B C	B C C A	B C C B	B C C C
C A A A	C A A B	C A A C	C A B A	C A B B	C A B C	C A C A	C A C B	C A C C
C B A A	C B A B	C B A C	C B B A	C B B B	C B B C	C B C A	C B C B	C B C C
C C A A	C C A B	C C A C	C C B A	C C B B	C C B C	C C C A	C C C B	C C C C

Aber sind das auch alles unterschiedliche Kombinationen, oder ist z.B. das Peptid **ABCA** gleich dem **ACBA**? Auf den ersten Blick sieht es so aus. Wenn man sich aber vergegenwärtigt, dass die Sequenz an dem einen Ende eine Aminogruppe und am anderen Ende eine Säuregruppe noch ungebunden hat, dann wird schnell klar, dass es wirklich verschiedene Peptide sind. In der Biologie werden die Peptide deshalb auch mit den freien Restgruppen geschrieben. Für unser Beispiel ergibt sich dann:



Es handelt sich also um zwei verschiedene Peptide und so verhält es sich bei allen obigen Kombinationen. Mathematisch berechnet sich die Anzahl der Möglichkeiten durch:

$$3 * 3 * 3 * 3 = 3^4 = 81 \quad \text{Anzahl\_der\_Aminosäuren}^{\text{Kettenlänge}} = \text{Anzahl\_Eiweiße}$$

Für eine relativ kurze Kette mit nur 100 Aminosäuren beträgt die Zahl der möglichen Eiweiße schon:

$$20^{100} \approx 10^{130}$$

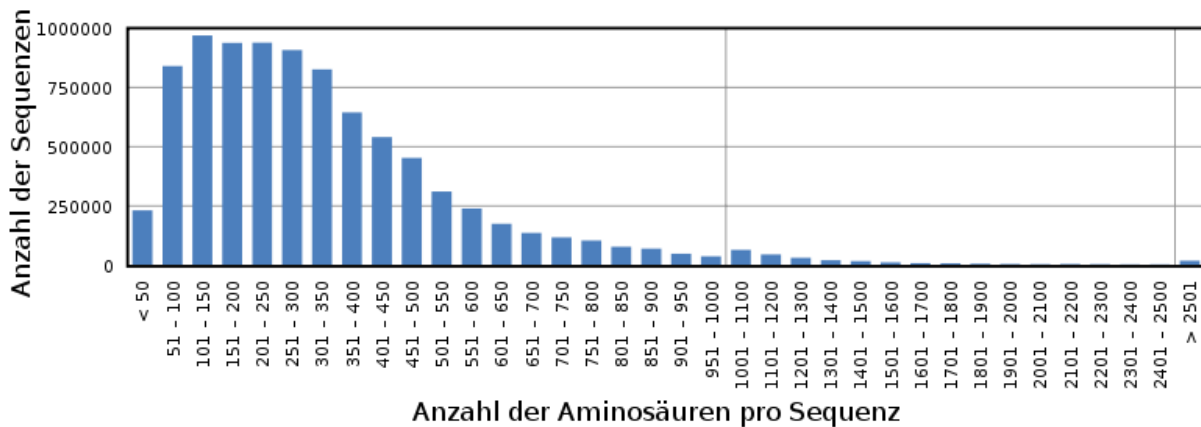
Die Zahl ist so groß, dass die Teilchen unseres bekannten Universums nicht ausreichen, um alle Kombinationen auch nur einmal nachzubauen. Daneben existieren aber auch noch mögliche Ketten mit 99, 98, 97, ... und auch mit 101, 102, 103, ... Gliedern.

Exakterweise muß man sogar noch einschränken, dass dies nur die Zahl möglicher Polypeptide ist. Die Peptide ordnen sich intern auch noch zu unterschiedlichen Knäulen (Tertärstrukturen). Somit steigt die entgültige Zahl noch weiter.

(Näheres finden Sie dazu im Script [Biologie – Genetik](#).)

Natürlich werden in der Natur nur "einige wenige" Millionen Kombinationen wirklich genutzt. Die meisten der – theoretisch möglichen – Peptide können entweder gar nicht weiter benutzt werden oder sie sind biochemisch inaktiv.

Einen ersten Eindruck über die wirkliche Zahl von Proteinen gibt vielleicht das folgende Diagramm. Hier wurde alle bekannten Proteine einer Protein-Datenbank ihrer Länge nach erfasst. Es wurde jeweils Gruppen von 50 Peptiden gebildet. Unsere berechnete Kette würde sich in der zweiten Gruppe (51 – 100 Aminosäure) befinden. In der Datenbank sind laut Diagramm für diese Gruppe rund 850'000 Proteine bekannt. Das wären also grob gerechnet 17'000 mit der exakten Länge von 100 Aminosäuren.



Häufigkeits-Verteilung (Histogramm) von bekannten Proteinen nach der Peptid-Kettenlänge  
Q: de.wikipedia.org (UniProtKB--TrEMBL Protein Datenbank)

Jeder Mensch enthält tausende verschiedener Eiweiße. Diese sind zu rund 94% so ähnlich, wie die vergleichbaren Proteine eines Haus-Schweins. Bei (nicht-verwandten) Menschen untereinander haben die Proteine eine Ähnlichkeit von 99%.

Jedes Eiweiß besitzt meist wenige – aber sehr spezielle – Funktionen / Aufgaben in unseren Zellen bzw. im Körper. Viele Eiweiße – vorrangig die globulären – sind Funktions-Eiweiße. Sie arbeiten als Enzyme (Biokatalysatoren) im Stoffwechsel (s.a.: → 3.5. Vitamine; 4. Stoffwechsel).

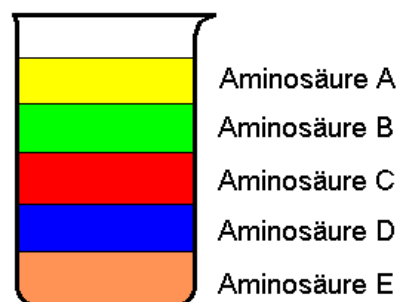
Die Anordnung der Aminosäuren ist übrigens in der Erbsubstanz (RNS / DNS) gespeichert. (s.a.: Biosynthese der Eiweiße → [Biologie – Genetik](#))



---

### Aufgaben:

1. In einem reichlich großen Reaktionsgefäß befinden sich 5 verschiedene Aminosäuren-Lösungen. Alles wird gründlich durchgemischt und es herrschen optimale Bedingungen zur Bildung von Peptiden. Wieviele verschiedene Dipeptide können nach ausreichend langer Zeit gefunden werden? Begründen Sie Ihre Vermutung!



2. Wieviele verschiedene Pentapeptide befinden sich nach ausreichend langer Zeit im Reaktionsgefäß? Erklären Sie, wie Sie auf Ihre Vermutung kommen!
3. Wieviele verschiedene Peptide insgesamt kann man nach ausreichender Zeit vorfinden?
4. Wie sehen die Zahlen aus, wenn statt den 5 Aminosäuren alle proteinogen vorhanden sind?

### für die gehobene Anspruchsebene

5. Erstellen Sie ein grobes Diagramm in dem die Anzahl der Proteine je Peptid-Kettenlänge dargestellt wird! Der Nutzer soll also ablesen können, wieviele Proteine mit einer Länge von z.B. 238 Aminosäuren ungefähr bekannt sind.
6. Versuchen Sie mit Hilfe einer Tabellen-Kalkulation (z.B. EXCEL oder CALC) zu ermitteln, welche Kettenlängen-Spanne für ungefähr 80% der Proteine gilt!  
(einfache Lösung: von 0 beginnend; exakt von Mittelwerten ausgehend!)
7. Mit welchen Ergebnissen rechnen Sie, wenn das Reaktions-Gefäß von Aufgabe 1 extrem lange vor sich hinreagieren kann? Stellen Sie mindestens eine These auf und präsentieren Sie diese vor den anderen Kursteilnehmern!

Die Veränderung nur einer Aminosäure in einer Peptidkette kann für die Strukturierung (Sekundär- bis Quartiär-Struktur) dramatische Folgen haben. Ursache für die veränderte Peptidkette ist zumeist eine Mutation. Es reicht hier schon die Veränderung eines "Buchstabens" im genetischen Code und es wird eine andere, als die sich über Millionen Jahre bewährte, Aminosäure eingebaut.

Da sich neben der Primär-Struktur auch die Sekundär- bis Quartiär-Strukturen mehr oder weniger stark ändern, können die "mutierten" Proteine ihre natürliche (übliche) Funktion nicht mehr, wie gewohnt erfüllen. Zumeist verschlechtert sich die Situation in der Zelle. Die Zelle hat es mit Über- oder Unter-Funktionen zu tun, die den Stoffwechsel belasten.

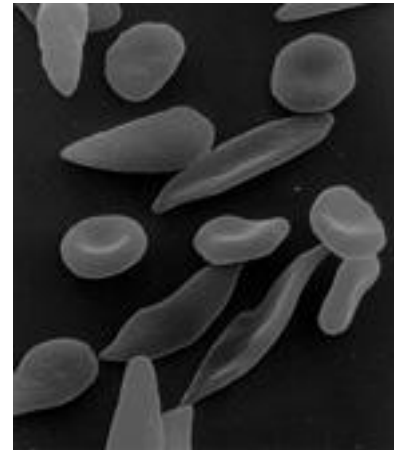
Eines der bekanntesten Beispiel für eine kleine – aber sehr dramatische – Veränderung ist die Sichel-Zellen-Anämie. Bei dieser besitzen die roten Blutkörperchen eine untypische Sichel-Form (normal: eingedrückte Linsen-förmig). Ursache ist veränderte Protein-Struktur des Hämoglobins durch nur eine einzige geänderte Aminosäure in einer der Peptid-Ketten.

Ganz konkret ist es die Aminosäure Valin, die statt Glutaminsäure an der Position 6 in der Peptid-Kette des  $\beta$ -Proteins sitzt.

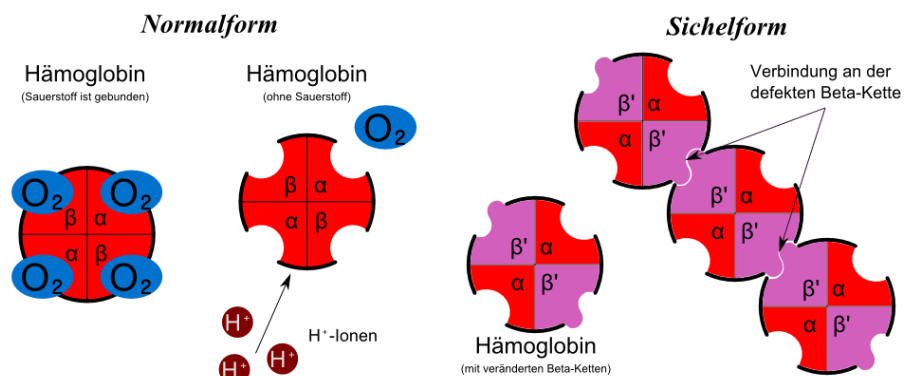
Die Form-Veränderung des roten Blutkörperchens wäre sicher leicht zu verschmerzen. Aber das "mutierte" Hämoglobin kann nicht so viel Sauerstoff transportieren, wie das "normale". Grund dafür ist eine Verklumpung (Polymerisierung) der mutierten  $\beta$ -Einheiten untereinander.

Die Träger haben eine deutlich verringerte Leistungsfähigkeit und sterben (im homocytogen Fall (Mutter und Vater haben das mutierte Gen vererbt)) meist schon vor der Geschlechts-Reife.

Hat nur einer der Eltern das mutierte Gen für das nicht-funktionierende Hämoglobin vererbt, dann sind die Träger zwar weniger Leistungsfähig, aber sie sind auch immun gegen Malaria. Dies ist auch der entscheidende Grund dafür, dass diese Mutation nicht schon über die letzten hunderttausende bis millionen Jahre ausgemerzt wurde.



natürliche und mutierte Rote Blutkörperchen  
Q: de.wikipedia.org (NIDDK)



Q: de.wikipedia.org (Jan path) + geänd.: dre

---

### Aufgaben:

- 1.
- 2.
3. **Wieviele verschiedene Tripeptide können aus Alanin (Ala), Glutamin (Gln) und Serin (Ser) entstehen? Geben Sie für die Bildung eines Tripeptides die chemische(n) Gleichung(en) mit ausführlichen Struktur-Formeln an!**
4. **Was versteht man unter Denaturierung von Proteinen? Durch welche (externen) Faktoren kann die Denaturierung ausgelöst werden?**
- 5.

### 3.3.3.4.5. Eigenschaften von Poly-Peptiden u. / od. Proteinen



Wir haben schon aufgezeigt, dass die Anzahl möglicher Proteine praktisch unendlich ist. Auch die nebenbei erwähnten Beispiele haben sicher schon gezeigt, dass Proteine quasi eine Stoffgruppen mit sehr weit gefächerten Eigenschaften sind. Trotzdem können wir einige gemeinsame – vielleicht besser gesagt typische – Eigenschaften festhalten.

Abbau durch Enzyme (Proteasen) zu Aminosäuren.  
biologisch abbaubar

enger Temperaturbereich in dem Proteine aktiv sind  
erste Proteine gerinnen über 40 °C die anderen folgen im Bereich bis 120 °C

i.A. brennbar, verbrennen mit charakteristischem Geruch nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff

mehr oder weniger gut quellbar

### 3.3.3.4.6. Nachweise für Aminosäuren, Peptide u. / od. Proteine



#### Probe auf Eiweiß mit Biuret-Reaktion:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	gleiche Menge 10%ige Natronlauge zusetzen + einige Tropfen 10%ige Kupfersulfat-Lösung <i>(hellblau)</i>	leicht erwärmen	Violettfärbung	Eiweiß
			anderes	kein Eiweiß

Aus der Urin-Analytik gibt es diverse Teststreifen für spezielle Eiweiße. Mit ihnen werden z.B. Albumine (im Urin) mit einem recht einfachen Farbstoff-Indikator nachgewiesen. Dabei nutzt man eigentlich einen Effekt aus, der in der Säure-Base-Analytik als Indikator-Fehler beschrieben wird. Normalerweise zeigen Säure-Base-Indikatoren eine bestimmte für einen bestimmten pH-Wert. Durch bestimmte Eiweiße – eben z.B. die Albumine – entsteht ein fehlerhafter Farbeindruck. Genau diesen nutzt man für die Teststreifen. Praktisch reagieren die Aminogruppen von Proteinen bzw. Aminosäuren direkt mit dem Indikator (Tetrabromphenolblau). Der Indikator übernimmt dabei Wasserstoff-Ionen und reagiert – wie gewöhnlich (bei seinen Säure-Base-Reaktionen) – mit einer Verfärbung.

Moderne Streifen lassen eine semiquantitative Aussage über den Eiweiß-Gehalt in der Lösung zu. (Da die Teststreifen normalerweise für Urin-Proben gedacht sind, ist eine Eichung auf andere Lösungen aber unbedingt erforderlich. Die abgelesenen Werte sind ohne Eichkurve mit Vorsicht zu genießen!)

#### Nachweis von löslichen Eiweißen (Albuminen) mit Teststreifen:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
flüssige Probe +	Eiweiß-Teststreifen	(siehe Packung)	Verfärbung entsprechend Skala	Eiweiß (Albumin)
			Farbe unverändert oder anders	kein Albumin

Eine sehr einprägsame Nachweis-Reaktion für Proteine ist Xanthoprotein-Probe. Dafür ist zum Einen der Name und zum anderen wohl auch die intensiv gelbe Färbung bei einem positiven Verlauf verantwortlich. Da der Versuch ein hohes Gefährdungs-Potential besitzt, sollte er nun von geschultem Personal durchgeführt werden.

## Xanthoprotein-Reaktion (Nachweis von Proteinen (III) mit aromatischen Aminosäuren)

### Hinweise:

Konzentrierte Salpetersäure ist stark ätzend und reagiert auch mit Gewebe (Haut, ...) mit einer starken Gelbfärbung! Hautkontakt ist deshalb unbedingt zu verhindern! Das Tragen von Schutzbrille und Handschuhen ist unbedingt erforderlich!



### Materialien / Geräte:

Reagenzglas, Reagenzglas-Ständer, konzentrierte Salpetersäure; Brenner; Probe (z.B. Eiklar, ...); ev. zur Absicherung konzentrierte Ammoniak-Lösung

### Durchführung / Ablauf:

- Probe in Reagenzglas geben
- mind. 1, Konz. Salpetersäure auffüllen
- erwärmen
- ev. kann nach dem Farbumschlag eine Überprüfung mit konz. Ammoniak-Lösung erfolgen (solange zugeben, bis Lösung basisch ist) → jetzt erfolgt Farbumschlag nach orange

### Probe auf Eiweiß mit Xanthoprotein-Reaktion:

	Nachweismittel	Bedingungen	Beobachtungen	Ergebnis
Probe +	<b>konzentrierte</b> (ev. verdünnt auf 24%ig) <b>Salpetersäure</b>  ( <i>farblos</i> )	<i>leicht erwärmen</i>	<b>Gelbfärbung</b> Ausflockung	<b>Eiweiß</b> (exakt: Eiweiß enthält AS Tyrosin, Tryptophan u./od. Phenylalanin)
			anderes	wahrscheinlich kein Eiweiß  (exakt: enthält NICHT die AS Tyrosin, Tryptophan od. Phenylalanin)



Sehr empfindlich – aber auch nicht hundertprozentig spezifisch – ist die Ninhydrin-Reaktion. Mit ihr werden frei Aminogruppen in den Proteinen nachgewiesen.

### Probe auf Eiweiß mit Ninhydrin-Reaktion (MOBERG-Test):

	<i>Nachweismittel</i>	<i>Bedingungen</i>	<i>Beobachtungen</i>	<i>Ergebnis</i>
Probe +	1%ige Ninhydrin-Lösung ( <i>farblos</i> )	<i>leicht erwärmen</i>	Blau- / Violett-färbung	(Aminosäure Peptid) Eiweiß
			anderes	kein Eiweiß

In der Praxis lassen sich mit Ninhydrin schon Spuren von Aminosäuren (Proteinen) nachweisen. Macht man einen Handabdruck auf Filterpapier oder hat man Chromatogramme von ev. Eiweiß- od. Aminosäure-haltigen Lösungen, dann reicht schon ein leichtes Einsprühen und nachträgliches Erhitzen (z.B. auch mit einem Bügeleisen), um die typische blaue bis violette Färbung zu erhalten.

### 3.3.3.4.7. weitere Experimente zu Aminosäuren, Peptiden und Proteinen



#### **Herstellen einer Eiklar-Lösung**

#### ***Materialien / Geräte:***

Ei (roh); demineralisiertes Wasser, 2x Becherglas 250 ml; Glas-Filter; Watte; Stativ mit Filter-Halterung

#### ***Durchführung / Ablauf:***

- Eiklar abtrennen in Becherglas und mit 100 ml deminer. Wasser mischen
- Watte-Bausch in Filter geben und die Lösung durchfiltrieren

---

## Nachweis von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Eiweißen

### **Materialien / Geräte:**

gut getrocknetes Eiklar od. Trocken-Gelantine; Reagenzglas; Reagenzglas-Halter; Reagenzglas-Ständer; Brenner

### **Durchführung / Ablauf:**

- von der Probe etwas in eine RG geben
- über dem Brenner zuerst vorsichtig erhitzen → Wasser-Bildung deutet auf vorhandenen Wasserstoff und Sauerstoff hin
- dann kräftiger erhitzen → Bildung einer schwarzen, porösen Struktur → bedeutet Verkohlungs (also Nachweis von Kohlenstoff)

### **Zusatzuntersuchung:**

- Probe auf Schwefel und Stickstoff

---

## Nachweis von Schwefel und Stickstoff in Proteinen

### **Materialien / Geräte:**

Dreibein mit Asbest-Drahtnetz; Brenner; Porzellan-Schale; Glas-Trichter (Durchmesser etwas kleiner als Porzellan-Schale); Bleiacetat-Papier, pH-Indikator-Papier (Unitest-Papier)

### **Durchführung / Ablauf:**

- Probe (3 ml od. kleiner Würfel) in die Porzellan-Schale geben und Glas-Trichter drüberstülpen
- nach einiger Zeit die austretenden Gase an der Glastrichter-Spitze mit jeweils angefeuchteten Test-Papieren testen

---

## Nachweis von Stickstoff in Proteinen

### **Hinweise:**

Festes Natriumhydroxid (in Plätzchen-Form)) sowie Lösungen von Natriumhydroxid wirken stark ätzend!

Salzsäure ist stark ätzend und wirkt stark reizend.

Hautkontakt zu beiden Stoffen ist deshalb unbedingt zu verhindern! Das Tragen von Schutzbrille und Handschuhen ist unbedingt erforderlich!



### **Materialien / Geräte:**

Reagenzglas, Reagenzglas-Ständer, festes Natriumhydroxid (Plätzchen); Brenner; Probe (z.B. Eiklar-Lösung, Milch, ...); Glas-Stab; konzentrierte Salzsäure

### **Durchführung / Ablauf:**

- 1 ml Probe und 4 Natriumhydroxid-Plätzchen in Reagenzglas geben
- Gemisch vorsichtig erhitzen
- Geruch prüfen und mit einem Tropfen der Salzsäure an einem Glas-Stab über der Öffnung gegenprüfen ( $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl(s)}$  (Nebel-Bildung))



---

### 3.3.4. Aminobasen



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

?

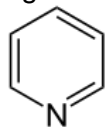
#### Definition(en): Aminobasen

Aminobasen sind Stickstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe), die.

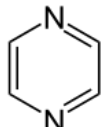
Aminobasen sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen, die.

### 3.3.5. Stickstoff-haltige Heterocyclen

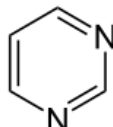
wichtige Grund-Körper:



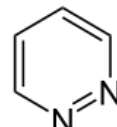
Pyridin



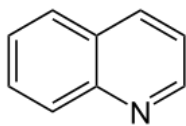
Pyrazin



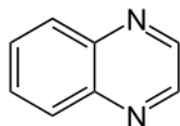
Pyrimidin



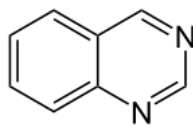
Pyridazin



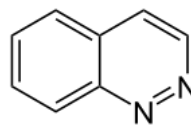
Chinolin



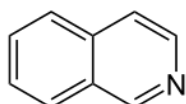
Chinoxalin



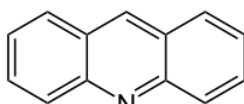
Chinazolin



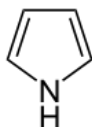
Cinnolin



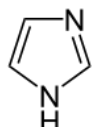
Isochinolin



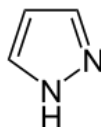
Acridin



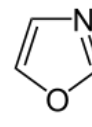
Pyrrol



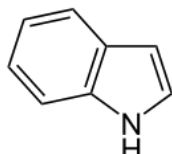
Imidazol



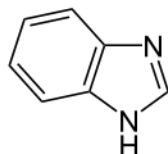
Pyrazol



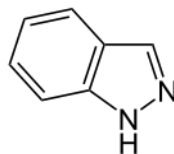
Ozazol



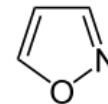
Indol



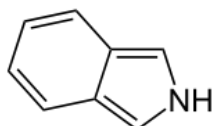
Benzimidazol



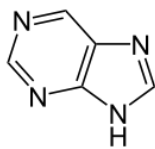
Idazol



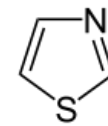
Isoxazol



Isoindol



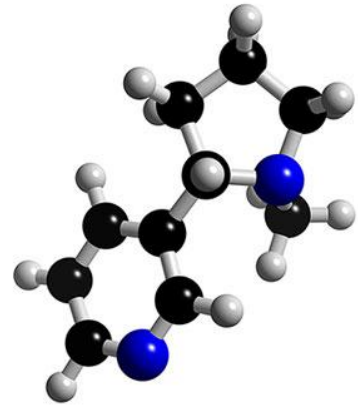
Purin



Thiazol

---

Nicotin

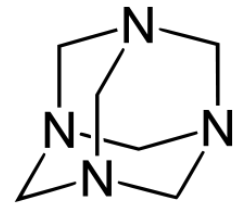
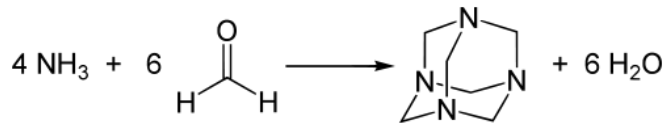


Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Urotropin (Hexamethylentetramin, 1,3,5,7-Tetraazaadamantan,  
Hexamin, Methenamin)

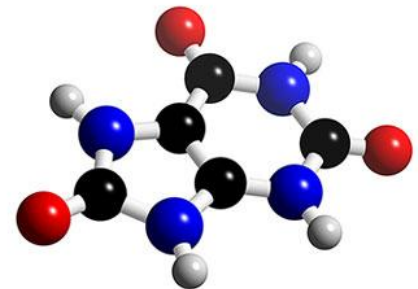
Trockenspiritus

Herstellung durch Einleitung von Ammoniak in Formalin



Q: [de.wikipedia.org](http://de.wikipedia.org) (Yikrazuul)

Harnsäure



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

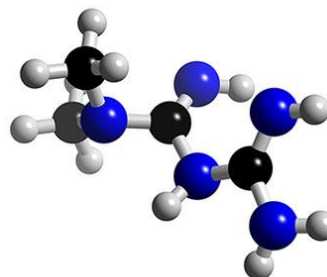
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

### 3.3.6. weitere Stickstoff-Derivate von Kohlenwasserstoffen

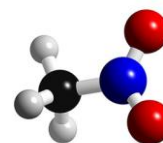


Metformin



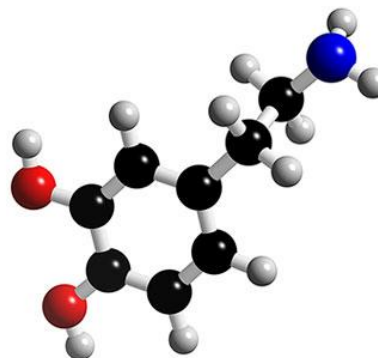
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Nitromethan



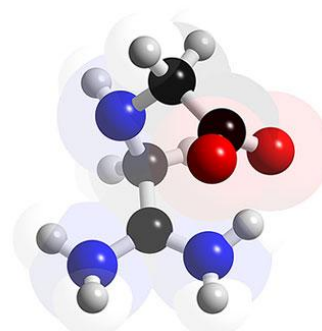
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Dopamin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Kreatin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

---

Phenol-Derivate:  
Pikrinsäure (pikros: bitter)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

---

### 3.2.x. Wiederholung und Systematisierung organische Chemie (Kohlenwasserstoffe, Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoff- Derivate)



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

?

#### Aufgaben:

- 1.
- 2.
- 3.
4. *Notieren Sie die Struktur-Formeln der optischen Isomere des Alanins! Geben Sie mindestens zwei Möglichkeiten an, um die Stereo-Isomere aus einem Racemat zu trennen*
- 5.

### 3.4. Schwefel-Derivate



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

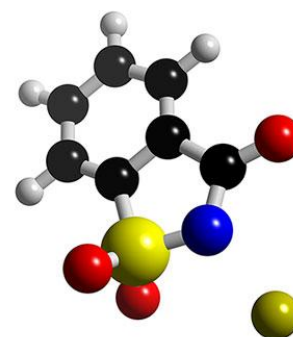
?

#### Definition(en): Schwefel-Derivate

Schwefel-Derivate (der Kohlenwasserstoffe) sind organische Stoffe, die von der Grundstruktur Kohlenwasserstoffen entsprechen, bei denen aber einzelne oder mehrere Wasserstoff-Atome durch Schwefel ersetzt oder ein oder mehrere Kohlenstoff-Atome durch Schwefel ersetzt wurden.

Stickstoff-Derivate (der Kohlenwasserstoffe) sind Abkömmlinge von (reinen) Kohlenwasserstoffen. Sie enthalten außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Schwefel.

Saccharin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

???

## 3.5. diverse weitere gemischte Derivate der Kohlenwasserstoffe

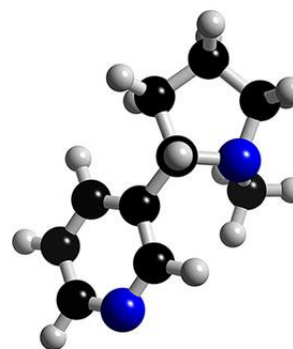


### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

?

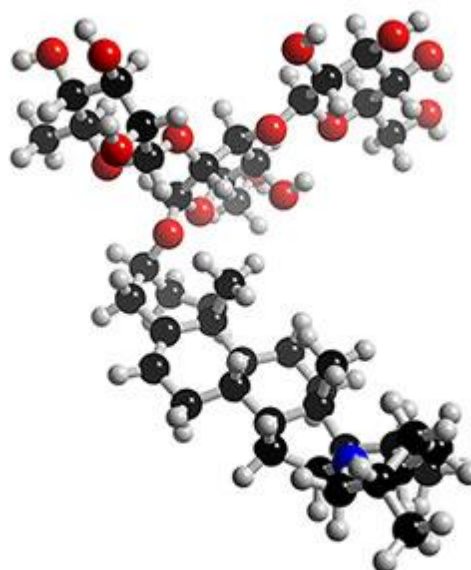
### 3.5.x. Alkaloide

Nikotin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

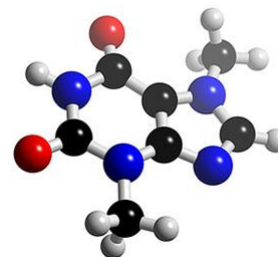
Solanin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

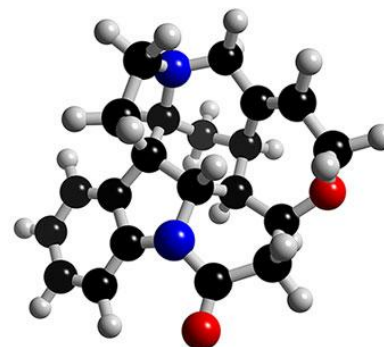


Theobromin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Strychnin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

### 3.5.x. Neurotransmitter



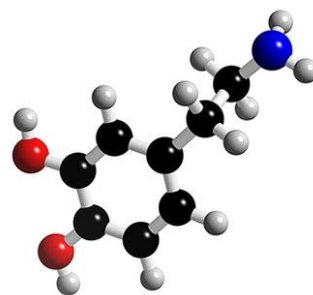
#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

?

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

---

Dopamin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

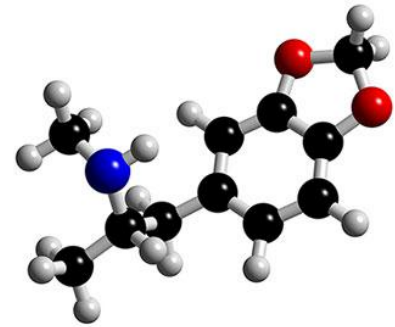
## 3.5.x. psychogene Stoffe



### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

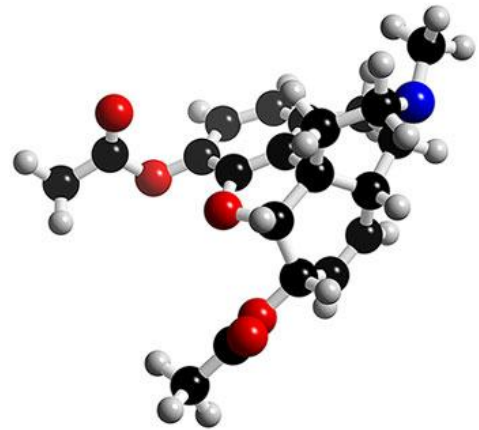
?

Ecstasy



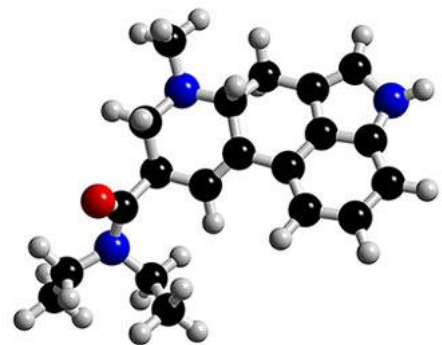
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Heroin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

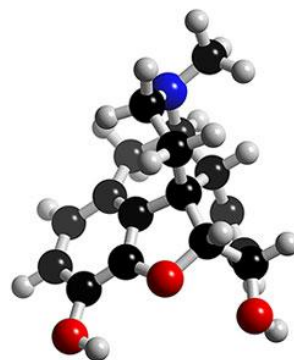
LSD



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

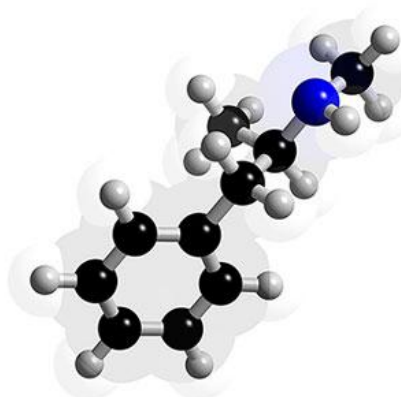
---

Morphin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Methamphetamin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

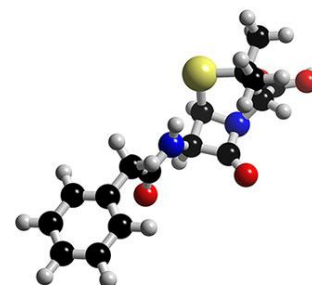
## 3.5.x. Medikamente



### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

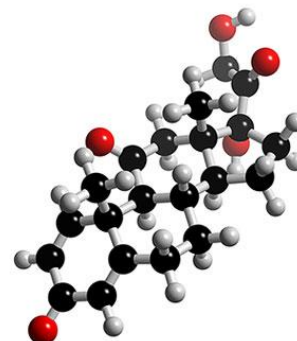
?

Penicillin



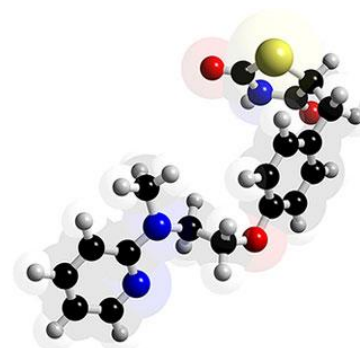
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Prednisolon



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

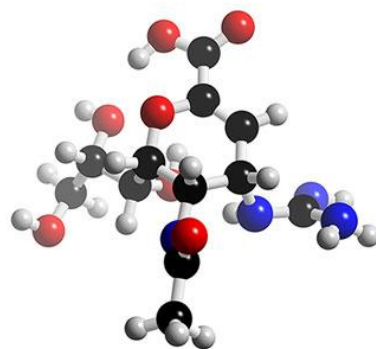
Rosaglitazon



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

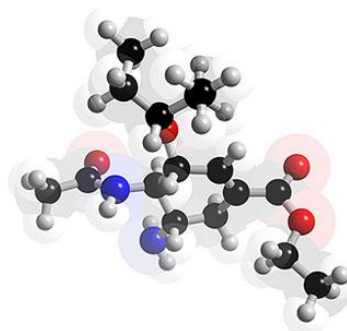
---

Relenza



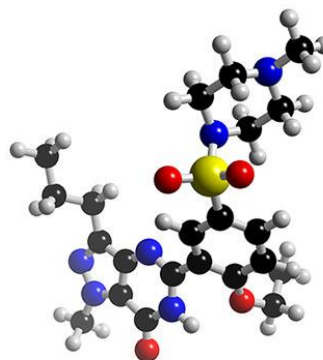
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Tamiflu



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Viagra



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

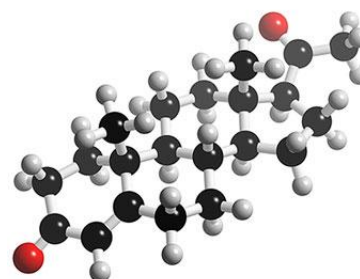
### 3.5.x. Hormone



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

?

Progesteron



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

### 3.5.x. Farbstoffe



#### Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen

Sind nicht alle organischen Stoffe weiß oder farblos?

Ist Farbigkeit nicht eigentlich ein Merkmal anorganischer Verbindungen (Oxide, Salze, ...)?

Woher kommt die Farbe in organischen Verbindungen?

#### Definition(en): Farbstoffe (i.w.S.) / Farbmittel

Farbstoffe (Farbmittel) sind Stoffe, die elektromagnetische Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes (Wellenlänge 380 – 780 nm, Frequenz Hz) absorbieren oder emittieren (bzw. fluoreszieren).

Farbstoffe (Farbmittel) sind Stoffe, die andere Stoffe färben.

Farbmittel (lt. DIN der Oberbegriff)

Farbstoffe sind Farbmittel, die sich im Anwendungs-Medium lösen.

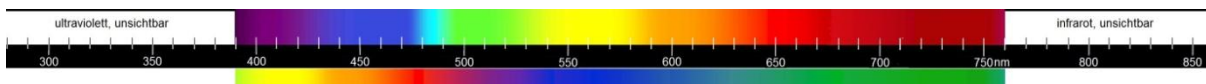
Pigmente sind Farbmittel, die im Anwendungs-Medium unlöslich sind.

In der Biologie usw. werden die Definitionen nicht ganz so eng gefasst. Meist spricht man allgemein von Farbstoffen und meint damit sowohl die Pigmente als auch die Farbstoffe lt. der DIN.

Um das Phänomen Farbstoff zu verstehen, muss man sich zuerst einmal mit den physikalischen Hintergründen beschäftigen. Das Ganze wird vielleicht dann deutlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, wie ein Gegenstand gelb sein kann. Auf der Straße nachts kennt jeder die mehr oder weniger beliebten gelben Straßen-Laternen mit Natrium-Dampf-Lampen. Sie leuchten gelb, weil sie nur den gelben Licht-Anteil aussenden. Das machen sie sehr günstig, was auch einer der wesentlichen Gründe für ihre weite Verbreitung ist. Die früheren Quecksilber-Dampf-Lampen sendeten schön weißes Licht. Diese Lampen emittieren alle Licht-Anteile gleichmäßig, was eben genau weißes Licht ausmacht. Nur ist Quecksilber ein gesundheitlich sehr bedenklicher Stoff, was seiner Verbreitung entgegensteht.

Die zweite Variante, wie ein Gegenstand farbig – z.B. eben gelb – sein kann, können wir nicht direkt beobachten. Unser gelbes Shirt, oder was auch immer, ist eben nicht deshalb gelb, weil es den gelben Licht-Anteil aussendet. Nein hier ist es so, dass der Stoff / das Material unseres Shirts den blau-violetten Lichtanteil aus dem weißen Umgebungs-Licht entzieht (absorbiert).





oben: normales Farb-Spektrum (Emissions-Spektrum)  
 unten: Komplementär-Farben zu den obigen Licht-Anteilen  
 Q: de.wikipedia.org (selbst), bearb.: dre

Wir sehen nun das Rest-Licht – ohne den absorbierten blau-violetten Anteil – und dieser erzeugt in unserem Gehirn die Wahrnehmung eines gelben Gegenstandes. Das unser Farbsehen so besonders funktioniert, kann man an Farb-blinden Personen beobachten oder auch in der Dämmerung oder in der Nacht. Da sehen wir die Farben kaum noch, weil andere Licht-Sinneszellen nur noch Hell und Dunkel unterscheiden können.

**Definition(en): Farbstoff (i.e.S.)**

Farbstoffe (i.e.S.) sind Farbmittel (Farbstoffe i.w.S.), die sich im Anwendungs-Medium lösen können.

**Definition(en): Pigmente**

Pigmente sind Farbmittel (Farbstoffe i.w.S.), die sich im Anwendungs-Medium nicht lösen können.

typische (klassische, historische) Einteilung:

natürliche Farbstoffe / Naturfarbstoffe

aus Tieren: Purpur (Purpur-Schnecke),

aus Pflanzen: Indigo (Färberwaid), Chlorophyll, Crocetin (Krokus), Carotin (Karotte)

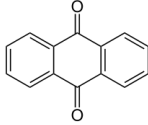
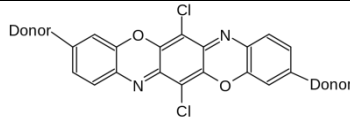
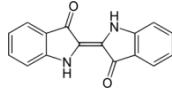
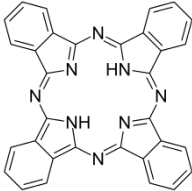
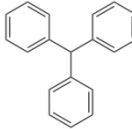
künstliche / synthetische Farbstoffe

in der Färbe-Technik und in der Farbstoff-Chemie sind noch andere Einteilungen gebräuchlich

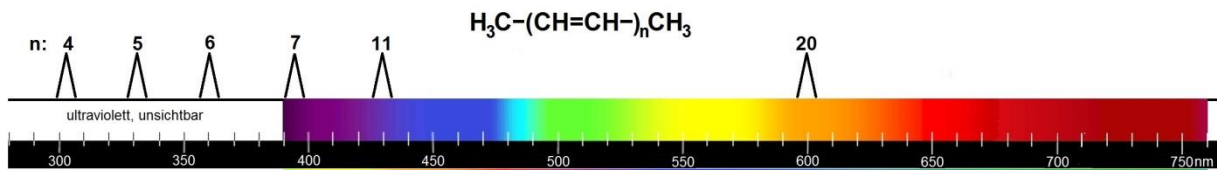
in der Färbetechnik gebräuchlich:

Farbstoff-Gruppe	Beschreibung	Eignung ...	Beispiele
<b>Säure-Farbstoffe</b>	Wasser-lösliche, anionische Farbstoffe	für Wolle, Polyamid	Naphtholgelb S; Patentblau
<b>Beizen-Farbstoffe</b>	Säure-Farbstoffe, die auf vorher gebeiztes Färbegut aufgetragen werden	für beizbare (mit $\text{Cr}^{3+}$ -, $\text{Fe}^{3+}$ - od. $\text{Al}^{3+}$ -Salzen) Oberflächen	Alizarin
<b>Dispersions-Farbstoffe</b>	Wasser-unlösliche, fein verteilte Pigmente	für Polyester, Polyamid, Polyacrylnitril, Triacetat- od. Di-Tri-Acetat-Fasern	div. Azo-Farbstoffe
<b>Entwicklungs- od. Kupplungs-Farbstoffe</b>	Farbstoffe, die in mind. 2 Schritten aufgebracht werden und erst im 2. Schritt die eigentliche Farbe entwickeln	Cellulose (Viskose)	Naphthol S od. Anilide mit Diazonium-Salze; Anilinschwarz, Naphtholrot
<b>Kationische Farbstoffe (basische Farbstoffe)</b>	basische Farbstoffe	für Polyacrylnitril-Fasern	
<b>Küpen-Farbstoffe</b>	Wasser-unlösliche (meist farblose) Färbemittel, die durch Reduktion in basischer Lösung in Farb-Form überführt werden		
<b>Metallkomplex-Farbstoffe</b>	Säure-Farbstoffe, die Komplex-artig gebundene Metalle, wie z.B. Cr, Co und Cu als Zentral-Atom enthalten		Azo-Farbstoffe, Phthalocyanine
<b>Pigment(-Farbstoffe)</b>	Pigmente, die durch spezielle Stoffe auf das Färbegut aufgebracht werden (Verlackung)	für Textil-(Auf-)Drucke	
<b>Reaktiv-Farbstoffe</b>	Farbstoffe bilden kovalente Bindungen zum Färbegut auf	für Cellulose (Viskose)	Remazol-Farbstoffe Levafix-Farbstoffe Procionbrilliantorange GS
<b>Substantive Farbstoffe Direkt-Farbstoffe</b>	Farbstoffe, die direkt aufgetragen werden	für Cellulose (Viskose), Polyamid	Kongorot, Benzopurpurin

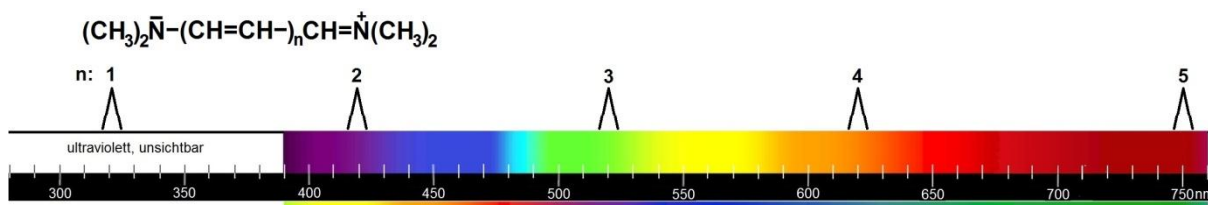
## Farbstoff-Gruppen nach chemischer Struktur

Farbstoff-Gruppe	chemischer Grund-Körper, Grund-Struktur	Beispiele	
Anthrachinon-Farbstoffe	 Anthrachinon	Indathren Alizarin(-rot)	
Azo-Farbstoffe Dioxazin-Farbstoffe	 Dioxarin		
Indigo-Farbstoffe	 Indigo		
Nitro- u. Nitroso-Farbstoffe		Pikrinsäure Amidogelb B	
		Pigmentgrün B Naphtholgrün B	
Phthalocyanin-Farbstoffe	 Phthalocyanin		
Schwefel-Farbstoffe (Sulfin-Farbstoffe)	div. Aromaten, genaue Konstitution unbekannt		für Baumwolle
Triphenylmethan-Farbstoffe	 Triphenylmethan	Fuchsin, Fluorescein, Kristallviolett, Eosin, Phenolphthalein, Bromphenolblau	

**funktionelle Farbstoffe** sind Farbstoffe, die spezielle Funktionen erfüllen  
ihre Farbe oder Farb-Veränderung wird selten ästhetischen Ansprüchen genügen  
z.B. Indikatoren, Spannung-abhängige Farbstoffe (z.B. für Laser-Drucker), Träger-Schichten  
in beschreibaren CD's bzw. DVD's



Absorptions-Maxima von konjugierten Polyenen  
Q: de.wikipedia.org (selbst), geändert. u. erw.: dre



Absorptions-Maxima von Cyaninen mit konjugierten Strukturen  
Q: de.wikipedia.org (selbst), geänd. u. erw.: dre

"farbige" Strukturen in organischen Stoffen:

Struktur	Name	
$\begin{array}{c} \backslash \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$	C-C-Doppel-Bindung	
$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{C} = \text{O} \\ / \end{array}$	Carbonyl-Gruppe	
$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{C} = \text{N} - \\ / \end{array}$	Azomethin-Gruppe	
$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{C} = \text{S} \\ / \end{array}$	Thiocarbonyl-Gruppe	
- N = O	Nitroso-Gruppe	
- N = N -	Azo-Gruppe	

### Definition(en): Chromophore

Chromophore sind Atom-Gruppen, die durch vorhandene  $\pi$ -Elektronen-Systeme, die Farbigkeit von Stoffen bewirken.

Chromophore sind Atom-Gruppen, die durch die Absorption von Anteilen des sichtbaren Lichtes (/ elektromagnetischen Spektrums) eine Farbigkeit des Stoffes verursachen.

bathochromer Effekt

Verschiebung des Absorptions-Maximas zum längerwelligen Anteil (in Richtung Rot) durch +M- oder -M-Effekte bewirkt werden

auxochrome Strukturen

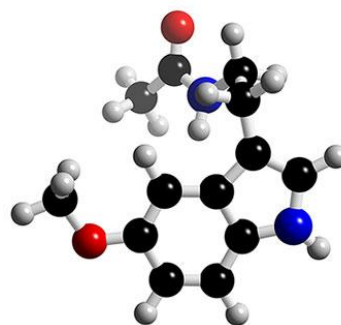
funktionelle Gruppe / Name	Struktur	+M-Effekt		
	$  \begin{array}{c}  \text{R} \\  / \\  - \text{N} \\  \backslash \\  \text{R}  \end{array}  $			
	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\  / \\  - \text{N} \\  \backslash \\  \text{R}  \end{array}  $			
	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\  / \\  - \text{N} \\  \backslash \\  \text{H}  \end{array}  $			
	- O - R			
	- O - H			

anti-auxochrome Strukturen

funktionelle Gruppe / Name	Struktur	-M-Effekt		
	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  // \\  - \text{C} \\  \backslash \\  \text{H}  \end{array}  $			
	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  // \\  - \text{N} \\  // \\  \text{O}  \end{array}  $			
	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  // \\  - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\  // \\  \text{O}  \end{array}  $			

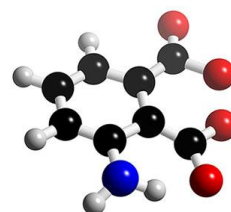
---

Melatonin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Luminol



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

b-Carotin

Lutein

Astaxanthin

### 3.5.x.y. Einteilung, Klassifikation und Systematik der Farbstoffe



Standard-Werk ist der "Clour Index" (Abk.: C.I.)

seit 1925, erfasst alle Farbstoffe, mit Formeln, Trivialnamen, Patente, Herstellungs- und Verarbeitungs-Vorschriften usw.; Angaben sind weitestgehend freiwillig, so dass diese nicht vollständig sind und z.B. häufig Strukturen und Herstellungs-Vorschriften fehlen

#### **Einteilung in C.I.-Klassen**

Kurzbezeichnung	Kürzel	Name
Acid	A	Säure-Farbstoffe
Basic	B	basische Farbstoffe
Direct	D	Direkt-Farbstoffe
Sulfur		Schwefel-Farbstoffe
Azoic		Azo-Farbstoffe
Reactive	R	Reaktiv-Farbstoffe
Vat	V	Küpen-Farbstoffe
Solvent	S	nicht-wasserlösliche Farbstoffe
Food	F	Lebensmittel-Farbstoffe
Disperse	DS	Dispersions-Farbstoffe
Natural		natürliche (Pflanzen-)Farbstoffe
Pigment	P	Pigmente

#### **C.I.-Farbbezeichnungen**

Gruppe	Farbe	Farb-Bezeichnung
Farben	Yellow	gelb
	Orange	orange
	Red	rot
	Violet	violett
	Blue	blau
	Green	grün
unbunte Farben	White	
	Black	
Effekte	Metal	
	Brown	

---

## C.I.-Konstitutions-Nummern

Gruppe	Nummern-Bereich	
Nitroso	10000 – 10299	
Nitro	10300 – 10999	
Monoazo	11000 – 19999	
Disazo	20000 – 29999	
Stilben	40000 - 40799	
Diphenylmethan	41000 – 41999	
Triarylmethan	42000 – 44999	
Xanthen	45000 – 45999	
Acridin	46000 – 46999	
Chinolin	47000 – 47999	
Methin	48000 – 48999	
Thiazol	49000 – 49399	
Indamin	49400 – 48699	
Indophenol	49700 – 49999	
Azin	50000 – 50999	
Oxazin	51000 – 51999	
Thiazine	52000 – 52999	
Aminoketone	56000 – 56999	
Anthrachinon	58000 – 72999	
Indigold	73000 – 73999	
Phthalocyanin	74000 – 74999	
anorg. Pigmente	77000 – 77999	



## Beispiele

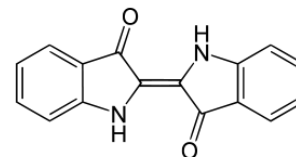
Trivialname	C.I. Constitution Number	C.I. Generic Name	CAS-Nummer	IUPAC-Name			
Anilin	C.I. 56000	C.I. Oxidation Base 1	62-53-3	Phenylamin			
Berliner Blau	C.I. 77510	C.I. Pigment Blue 27	14038-43-8	Eisen(III)-hexacyanidoferrat(II/III)			
Chlorophyll	C.I.	C.I.					
	C.I.	C.I.					
Fluorescein	C.I. 45350	C.I. Acid Yellow 73	2321-07-5	6-Hydroxy-9-(2-carboxyphenyl)-(3 <i>H</i> )-xanthen-3-on 2-[6-Hydroxy-3-oxo-(3 <i>H</i> )-xanthen-9-yl]-benzoesäure			
Indigo	C.I. 73000	C.I. Pigment Blue 66	482-89-3	2,2'-Bis(2,3-dihydro-3-oxoindolylden)			
	C.I.	C.I.					
Kalziumsulfat-Dihydrat	C.I. 77231	C.I. Pigment White 25	10101-41-4				
	C.I.	C.I.					
	C.I.	C.I.					
Patenblau V, E 131	C.I. 42051	C.I. Food Blue 5	20262-76-4	4-[4,4',-Bis-diethylamino- $\alpha$ -hydroxy-benzhydryl]-6-hydroxy-benzol-1,3-disulfonsäure 2,4-Disulfon-5-hydroxy-4',4''-bis- (diethylamino)-triphenylcarbinol			
Patenblau V, Na-Salz	C.I. 42051	C.I. Acid Blue 3	20262-76-4				
	C.I.	C.I.					

### 3.5.x.y. Küpen-Farbstoffe

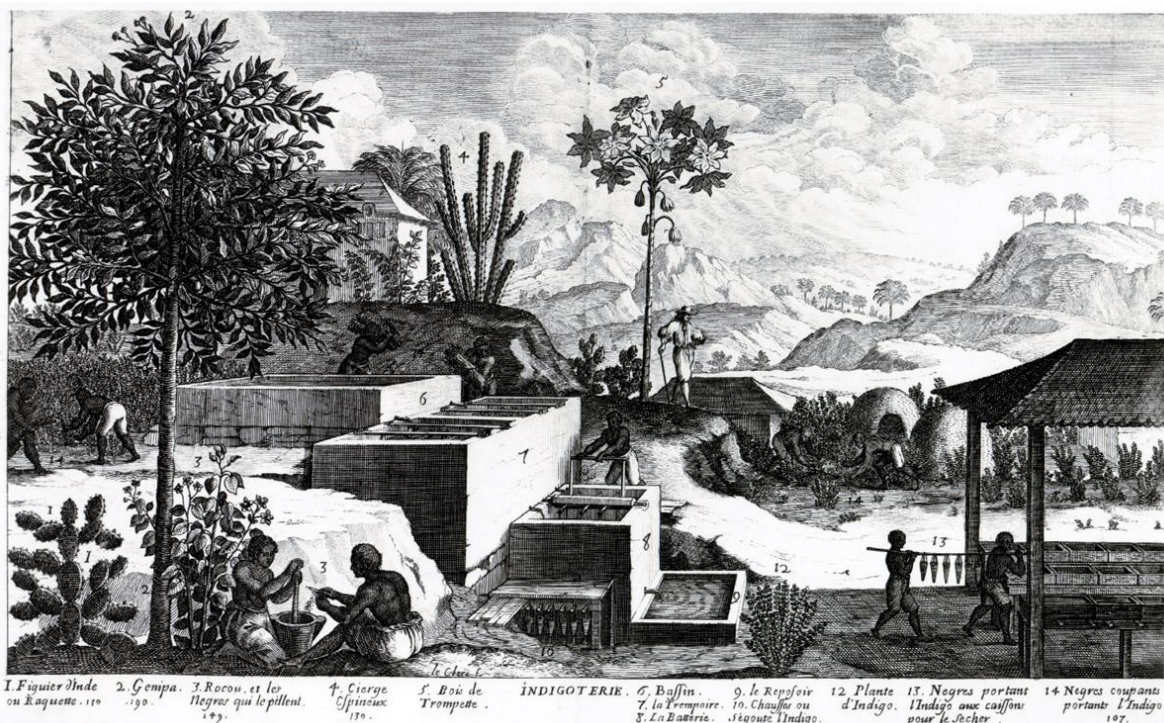
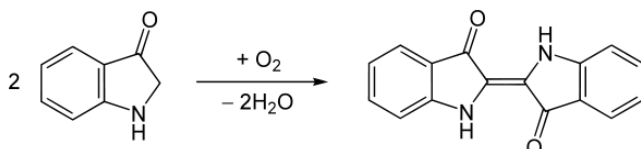


#### Indigo

blauer Farbstoff  
 klassischer Jeans-Farbstoff  
 aus der Färberwaid-Pflanze ((s) *Isatis tinctoria*)  
 Vorstufe (in der Pflanze) ist Indican, das erst durch Kontakt  
 mit Luft aus dem gelben Indoyl zum blauen Indigo wird



Q: de.wikipedia.org (Yikrazuul)

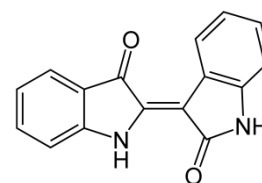


Arbeitsritte in einer Indigoterie

Q: de.wikipedia.org („Indigoterie-1667“ von Jean-Baptiste du Tertre - Histoire générale des Antilles, 4 vols, Paris, 1667)

#### Indirubin (Indigorot)

rot-violett  
 aus der Färberwaid-Pflanze ((s) *Isatis tinctoria*), (s) *Indigofera tinctoria* oder ausgewählten Schnecken gewon-  
 nen  
 Struktur-Isomer des Indigo



Q: de.wikipedia.org (Jü)

## Isoindigo

Q: de.wikipedia.org ()

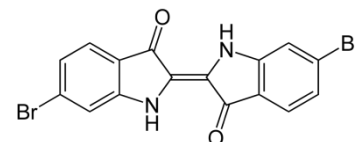
## Purpur

Dibromindigo

aus der Purpur-Schnecke ((s) ) gewonnen

Verfahren schon in der Antike bekannt und durch ARISTOTELES und PLINIUS beschrieben

als billigerer wurde auch Kermes (Karmin) benutzt, dass aus trächtigen Schildlaus-Weibchen der Kermes-Schildlaus ((s) *Coccus ilicis*) gewonnen wird



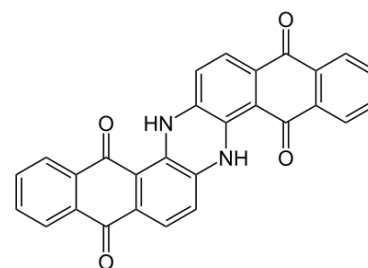
Q: de.wikipedia.org (Benjah-bmm27)

## Indanthen-Farbstoffe

chemischer Trivial-Name Indanthron

Indanthren ist Markenname

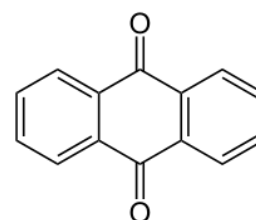
blaues Pigment / Farbmittel



Indanthron-Grundkörper

Q: de.wikipedia.org ()

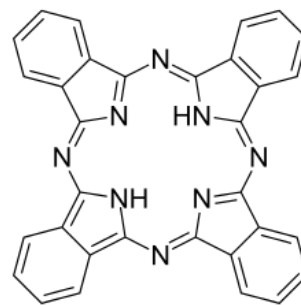
## anthrachinonide Farbstoffe



Anthrachinon-Grundkörper

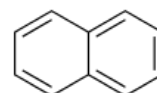
Q: de.wikipedia.org (NEUROtiker)

## Phthalocyanin-Farbstoffe



Phthalocyanin-Grundkörper  
Q: de.wikipedia.org (Emeldir)

## Naphthalin-Farbstoffe



Naphthalin-Grundkörper  
Q: de.wikipedia.org (Emeldir)

Q: de.wikipedia.org ()

## 3.5.x.y. Entwicklungs-Farbstoffe



## 3.5.x.y. Direkt-Farbstoffe



substantive Farbstoffe

---

### 3.5.x.y. Dispersions-Farbstoffe



### 3.5.x.y. Reaktiv-Farbstoffe



Reaktiv-Farbstoff enthalten als molekulare Bausteine ein Farb-gebendes Chromophor, ein löslich-machende Gruppe und ein oder mehrere reaktive Anker, damit die reaktive Anker keine oder nur geringe Farb-verändernde Wirkung haben, sind zwischen reaktivem Anker und Chromophor noch Brücken-Glieder eingebaut.

Bsp.: Basilene®, Novacrone®, Procione®, Remazole®

reaktive Anker sind häufig Chlor-haltige ungesättigte heterocyclische Molekül(-Rest)e reagieren unter Abspaltung von HCl mit den Hydroxyl-Gruppen des zu färbenden Materials weiterhin 2-Sulfonylethylhydrogensulfate als Anker-Gruppen bekannt, diese spalten Sulfationen bei der Bildung der kovalenten Bindung ab, es bilden sich stabile Vinylsulfone, über MICHAEL-Addition werden nucleophile Gruppen gebunden, es entsteht letztendlich eine stabile Ether-Bindung  
mehrere Reaktiv-Anker dienen einer hohen Fixier-Ausbeute (liegt dann meist um 90%)

### 3.5.x.y. Lebensmittel-Farbstoffe



Forderung einer sehr geringen Giftigkeit oder anderweitigen gesundheitlichen Belastung  
wenige sind natürlich

früher auch giftige Stoffe verwendet, meist durch die verwendeten geringen Mengen Gefährlichkeit unterschätzt

Quecksilbersulfid ( ) für Käse

Bleioxid ( ) für Zuckerwaren

Fuchsin ( ) für Wein

mit dem ersten Lebensmittel-Gesetz (1887) wurden Schwermetall-haltige Zusätze verboten  
allerdings waren viele – heute als sehr bedenklich eingestufte – Stoffe noch nicht betrachtet  
und es fehlten auch Grenzwerte

Lebensmittel-Farben auch häufig in anderen Bereichen eingesetzt, z.B. Herstellung und Färbung von Spielzeug (Knete, Kinder-Mal-Farben, Kosmetik, Paint-Ball, Stoffpuppen für Baby's)

Farbe	Farbstoff	Untergruppe	Quelle	
rot	Betanin	Beten-Farbstoff	Rote Beete	
	Carotin			
	Chlorophyll	Blattgrün-Farbstoff		
	Cumarin		Gelb-Wurz	
	Safran			

man unterscheidet die Lebensmittel-Farbstoffe von den färbenden Lebensmittel

---

(in der EU) zugelassene Lebensmittel-Farbstoffe

Lebensmittel-Farbstoff	E-Nummer	Formel	Farbe	Bemerkungen
Curcumin	E 100		gelb, orange, rot	
Lactoflavin	E 101			
Riboflavin (Vit. B2)	E 101		gelb, orange, rot	
Riboflavin-5-phosphat	E 101a		gelb, orange, rot	
Tartrazin	E 102		Zitronengelb; gelb, orange, rot	"Kann Aktivität und Aufmerksamkeit bei Kindern beeinträchtigen"
Chinolingelb	E 104		gelb, orange, rot	"Kann Aktivität und Aufmerksamkeit bei Kindern beeinträchtigen"
Gelborange S	E 110		gelb, orange, rot	"Kann Aktivität und Aufmerksamkeit bei Kindern beeinträchtigen"
Koschenille Kamin	E 120		gelb, orange, rot	
Azorubin	E 122		rot; gelb, orange, rot	"Kann Aktivität und Aufmerksamkeit bei Kindern beeinträchtigen"
Amaranth	E 123		rot; gelb, orange, rot	
Cochenillerot A	E 124		gelb, orange, rot	"Kann Aktivität und Aufmerksamkeit bei Kindern beeinträchtigen"
Erythrosin	E 127		gelb, orange, rot	
Allurarot AC	E 129		rot; gelb, orange, rot	"Kann Aktivität und Aufmerksamkeit bei Kindern beeinträchtigen"
Patentblau V	E 131		blau	
Indigotin	E 132		blau	
Brilliantblau FCF	E 133		blau	
Chlorophyll	E 140		grün	
Cupfer-haltige Komplexe der Chlorophylle und Chlorophylline	E 141		grün	
Grün S	E 142		grün	

Lebensmittel-Farbstoff	E-Nummer	Formel	Farbe	Bemerkungen
Zuckerulör	E 150a		braun, schwarz	
Sulfitlaugen-Zuckerulör	E 150b		braun, schwarz	
Ammoniak-Zuckerulör	E 150c		braun, schwarz	
Ammonsulfit-Zuckerulör	E 150d		braun, schwarz	
Brilliant schwarz BN	E 151		braun, schwarz	
Pflanzkohle Aktivkohle	E 153		braun, schwarz	
Braun FK	E 154		gelb- braun	
Braun HT	E 155		rot-braun; braun, schwarz	
Carotin	E 160a		gelb, orange, rot	
Annatto (Carotin)	E 160b		gelb, orange, rot	
Capsanthin (Carotin)	E 160c		gelb, orange, rot	
Lycopin (Carotin)	E 160d		gelb, orange, rot	
8'-Apo- $\beta$ -caroten-8'-al (Carotin)	E 160e		gelb, orange, rot	
Ethyl-8'-apo- $\beta$ - caroten-8'-oat (Carotin)	E 160f		gelb, orange, rot	
Lutein	E 161b		gelb, orange, rot	
Canthaxanthin	E 161g		gelb, orange, rot	
Zeaxanthin	E 161h		gelb, orange, rot	
Betanin	E 162		rot; gelb, orange, rot	
Anthocyane	E 163		violett, blau	



Lebensmittel-Farbstoff	E-Nummer	Formel	Farbe	Bemerkungen
Calciumcarbonat	E 170	CaCO <sub>3</sub>	weiß	
Titandioxid	E 171	TiO <sub>2</sub>	weiß	
Eisenoxid	E 172		rot	
Aluminium	E 173			z.Z. stark in der Diskussion!
Silber	E 174	Ag	silber	
Gold	E 175	Au	gold	
Litholrubin BK	E 180		gelb, orange, rot	
Saflor			kirschrot bis braun- gelb	

Der Zusammenhang zwischen den Farbstoffen und dem Warn-Inhalt ist nicht eindeutig bewiesen worden, deshalb ist derzeit nur der "Warn-Hinweis" auf den Lebensmittel-Etiketten vorgeschrieben. Vielfach wird aber der Verbot der Azo-Farbstoffe für die Verwendung in Lebensmitteln gefordert!

allgemein gelten die Lebensmittel-Farbstoffe als gesundheitlich unbedenklich trotzdem erlaubte Tages-Dosen (ADI, Acceptable Daily Intake) festgelegt, Werte werden an Tieren ermittelt, diese nehmen einen bestimmten Farbstoff ihr gesamtes Leben in einer bestimmten Konzentration / Menge / Dosis zu sich (meist auf Körper-Masse bezogen) praktisch sollte der ADI-Wert also eine Belastungs-Dosis sein, bei der – selbst bei lebenslanger Einnahme / Belastung – (sicher) keine gesundheitliche Schädigung auftritt für den ADI-Wert wird die höchste Dosis verwendet, bei der keine Beeinträchtigung festgestellt wurde (NOAEL, no observed adverse effect level) und dieser Wert durch 100 geteilt (Sicherheits-Faktor) nächst höhere Dosis – bei der also eine Beeinträchtigung festgestellt wurde – ist der LOAEL (lowest observed adverse effect level) wie bei allen Studien dieser Art, werden Synergie-Effekt zwischen verschiedenen Farbstoffen oder der Farbstoffe mit anderen belastenden Faktoren nicht betrachtet ein wenig zusätzliche Vorsicht ist also zu empfehlen

### 3.5.x.y. Färben – von der Tradition bis zur modernen Technologie



#### **Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen**

?

#### **Definition(en): Färben**

Färben ist eine Arbeits-Technik (Technologie), um die Farbe von Materialien oder deren Oberflächen zu verändern.

### 3.5.x.y. allgemeine Unterscheidung der Verfahren



drei Grund-Technologien; Färbe-Verfahren aus technologischer Sicht

#### **Auszieh-Verfahren (diskontinuierliches Färben)**

Farbstoffe in Wasser gelöst oder dispergiert, nach bestimmten Zeit- und / oder Temperatur-Plan wird Farbstoff auf das Material aufgezogen

Fixierung erfolgt gleich im Färbe-Bad oder seltener auch in einem zweiten Behandlungs-Bad durch verschiedenste chemische Zusätze kann Farbstoff-Aufzug und Fixierung beeinflusst werden, besonders wenn das Material nicht optimal zum Farbstoff passt  
in nachfolgenden Behandlungs-Bädern werden nicht fixierte Farbstoff ausgewaschen

#### **Kontinue-Verfahren / Foulardieren / Klotzen**

Farbstoff-Lösung wird durch Foulardieren (Klotzen) auf das Material aufgetragen; praktisch durch mechanische Behandlung in das Material hineingearbeitet, üblich sind Walzen oder Pressen

als Nächstes erfolgt die Fixierung, z.B. durch Dampf (100°C, PadSteam-Verfahren) oder überhitzten Dampf (bis 180°C, ) oder bei Trocken-Hitze (bis 220°C, )

nicht-fixierter Farbstoff wird in folgenden Behandlungs-Bädern ausgewaschen

#### **Semikontinue-Verfahren**

das eigentliche Färben erfolgt wie beim Foulardieren in einem kontinuierlichem Ablauf das Fixieren ist zeitliche abgesetzt und kann diskontinuierlich, aber auch kontinuierlich, erfolgen

z.B. Klotz-Kalt-Verweil-Verfahren zur Färbung von Baumwolle mit Reaktiv-Farbstoffen

---

Färbe-Verfahren aus chemischer und physikalischer Sicht

### **Direktfärbe-Verfahren (Direkt-Färbung)**

wasser-lösliche Farbstoff haften aufgrund molekularer Kräfte am Material / Färbe-Gut  
keine weiteren Chemikalien

für Wolle und Seide, diese Materialien besitzen von Natur aus frei funktionelle Gruppen, die die Anhaftung des Farbstoff ermöglichen und mit ihm reagieren

nach Art der Bindung unterscheidet man:

#### **substantive Färbung**

Anhaftung der Farbstoffe durch VAN-DER-WAALS-Kräfte, Dipol-Kräfte und / oder Wasserstoff-Brücken-Bindung

z.B. Färbung von Wolle, Baumwolle oder Viskose (Zellulose-Derivat)

z.B. mit Polyazo-Farbstoffe mit einer ( ) oder mehrere Sulfo-Gruppe (Kongo-Rot)

i.A. nicht sehr waschfest

#### **Direkt-Färbung**

farbige Anionen saurer Farbstoffe werden durch polare Kräfte am Material gebunden (Ionen-Beziehung, Ionen-Bindung)

chemisch ist es eine Salz-Bildung

z.B. Amino-Gruppen der Wolle oder Seide reagieren mit Azo-, Azin-, Anthrachinon-Farbstoffen

Beispiele: Acidol, Isolan, Nigrosin

basische Gruppe des Leders reagieren ebenfalls gut mit den Säure-Farbstoffen und bilden recht Licht-echte Salze; sehr brillante Färbung

auch Bindung von basischen Farbstoffen (kationische Farbstoff-Moleküle) an sauren Gruppen möglich, auch sehr gut geeignet für Polyacrylnitril-Fasern

z.B. Mauvein

### **Entwicklungs-Färbung (i.w.S.)**

aus (Wasser-)löslichen – zumeist farblosen – Vorstufen der Farbstoffe wird durch chemische Umwandlung der Farbstoff direkt auf dem Material entwickelt, diese sind (Wasser-)unlöslich

#### **Küpen-Färbung**

sehr alte Färbe-Technologie, benannt nach dem verwendeten Bottich – der Küpe

heute versteht man unter der Küpe die Farb-Flotte

Küpen-Färberei (auch Kùperei) wird hauptsächlich bei Cellulose-Fasern angewendet, aber auch Protein- bzw. Polypeptid-Fasern (Wolle, Seide, Polyamid) und Polyester (Polyethylterephthalat)

Indigo (Färberwaid), Pupur

Wasser-unlösliche Farbstoffe werden mit Hilfe eines Reduktionsmittels (Natriumhydrogensulfid, Natriumthionit, Natriumhydroxymethansulfonat, Borhydride) in eine Wasser-lösliche – meist anders farbige – Leuko-Form überführt; früher wurde Harnstoff – direkt aus dem Urin - verwendet

einfachste Rück-Oxidation durch Aufhängen in der Luft – also mit dem Luft-Sauerstoff

ansonsten nicht-aggressive Oxidationsmittel (Wasserstoffperoxid, Kaliumdichromat, Natriumhypochlorit, Natriumchlorit, Essigsäure) genutzt

---

### **Beizen-Färbung**

vor dem eigentlichen Färben wird Material mit Metall-Salzen (vorrangig Chrom-Salze) vorbereitet (gebeizt), die anhaftenden Metall-Ionen bilden mit den Farbstoffen fest anhaftende Wasser-unlösliche Farb-Lacke

besonders gut geeignet für Baumwolle, sehr brillante Färbung

teuer und Zeit-aufwendig; nur noch für spezielle Stoffe verwendet (z.B. Bühnen-Kostüme)

kaum noch in der Industrie verwendet

z.B. Luteolin des Färberwau-Pflanze (Resede, Wau), Alazarin aus der Krapp-Pflanze (Färber-Krapp, Echte Färber-Röte)

### **eigentliche Entwicklungs-Färbung; Entwicklungs-Färbung (i.e.S.)**

auf dem Material entseht durch chemische Reaktion aus zwei unabhängigen Komponenten das Farbmittel

häufig wird in einem Vor-Bad die lösliche Vorstufe des Farbstoffes auf das / in das Material übertragen (z.B. Naphtol AS u. Derivate)

im nächsten Bad kommen dann Diazonium-Salze als Kupplungs-Komponente dazu

auf / im Material entsteht durch chemische Reaktion das unlösliche Pigment, haftet durch Adsorption auf Material

besonders gut geeignet für Wolle, Baumwolle, Seide, Polyamid

restliche Komponenten werden später ausgewaschen; meist sehr Licht-echt

Bsp.: Variaminblau

### **Reaktiv-Färbung**

Farbstoffe werden durch kovalente Bindung am Material gebunden, meist im alkalischen Milieu

Färbe-Bad wird meist erwärmt (20 – 102°C), dient der Erzielung einer optimalen / ausreichend großen Reaktions-Geschwindigkeit (beeinflusst aber dadurch auch Hydrolyse des Farbstoffes); Fixier-Ausbeute um 90%

meist sehr Licht- und Wasch-echt

restliche Komponenten werden später ausgewaschen; meist sehr Licht-echt

Bsp.: Basilene®, Novacrone®, Procione®, Remazole®

### **Dispersions-Färbung**

(synthetische) Farbstoffe sind in Wasser schwer oder praktisch unlöslich; Farbmittel werden fein zermahlen und mit speziellen Dispergier-Mitteln vermischt mit Wasser zu einer Dispersion (Aufschlammungs-, Schlamm- bis Brei-artig) vermischt

gut i, Transfer-Druck-Verfahren zum Bedrucken von Kleidung geeignet

Farbmittel diffundieren in Material und lösen sich dort bzw. stellen dort feste Verbindungen her

z.B. für Polyester, feinfaserige (Sport-)Bekleidung

Licht- und Wasch-echt

---

### 3.5.x.y.1. natürliches Färben / handwerkliches Färben



oft auf Textilien beschränkt betrachtet  
gefärbt werden aber auch Lebensmittel, Papier, Oberflächen, ...

natürliche mineralische Farbstoffe, wie Ocker, Zinnober, Mennige  
pflanzliche Farbstoffe, wie Indigo, Rotholz, Färber-Krapp  
tierische Farbstoffe, wie Schildlaus, Purpur-Schnecke

nachweislich gezieltes Färben mit Krapp (Färber-Krapp, Echte Färberröte) schon bei den Ägyptern (Textilien gefunden)

Krapp ist eine Pflanze ((s) *Rubia tinctorum*), deren Wurzel rote Farbstoffe enthält  
Alizarin-Glycoside  
eines der Ersten/ das Erste roten Farbstoffe, kostenkünstig

auch schon zum Überfärben geblauter Wolle, um purpur zu erreichen  
besonders für Baumwolle geeignet (das lange in Europa gar nicht bekannt war), lichtbeständig und waschfest  
mit Metalloxiden entstehen sogenannte Krapp-Lacke, die als Künstler-Farben, Tapeten-Färbemittel und Druck-Farben Verwendung fanden

bis ins hohe Mittelalter waren die Färber in Zünften organisiert  
intern nach Farben geteilt  
besonders hoch angesehen waren die Schwarzfärber, weil das Schwärzen als besonders schwierig betrachtet wurde  
weitere Gruppierung nach Material-Art, wie z.B. Seiden-Färber

Färben galt als schmutziges Handwerk, Färber waren selbst gefärbt, galten deshalb auch als unrein  
geheime Machenschaften (geheime Rezepturen und Techniken) verstärkten die gesellschaftliche Isolierung  
ab 13. Jhd. stetig steigendes Interesse an gefärbten Materialien (vor allem Stoffe), steigendes gesellschaftliches Image der Färberei  
in Florenz etablierte sich eine erste übergeordnete Qualitäts-Kontrolle – die "Art di Calinala", die minderwertige Ware verbrannte und die Färber bestrafte

Textil-Druck muss als lokales Färben verstanden werden

im 19. Jhd. Entwicklung der ersten Reaktiv-Farbstoffe

später dann Dispersions- und Direkt-Farbstoffe

Farbstoff-Lösung () wird als Farb-Flotte / Färbe-Flotte oder Färber-Bad bezeichnet

gefärbt werden kann bei der Textil-Produktion in praktisch jedem Herstellung-Schritt  
Roh-Faser, Garn, Stoff (Gewebe bzw. Gestrick), Produkt

---

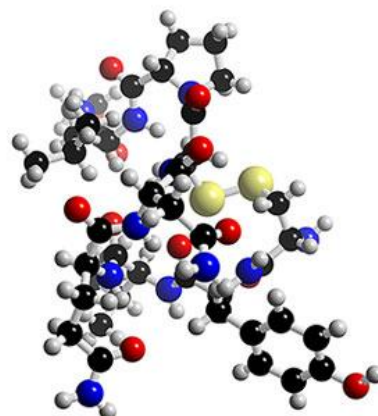
### 3.5.x.y.2. Färben als moderne Technologie / chemisch-industrielles Färben



### 3.5.x. verschiedene "andere" Stoffe und Stoffgruppen

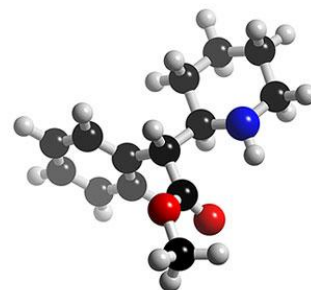


Oxytocin



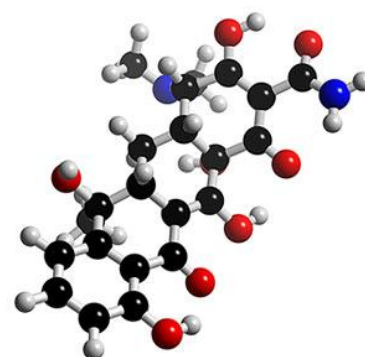
Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Ritalin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Tetracyclin



Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

Q: [www.3dchem.com](http://www.3dchem.com)

## Exkurs: Stoff-Erkennung über Farbstoff-Reaktionen

### Fluoreszenz



Nilblau (freie Base) bei Tageslicht (obere Reihe) und UV-Licht (366 nm, untere Reihe) in verschiedenen Lösungsmitteln. V.l.n.r.: 1. Methanol, 2. Ethanol, 3. *tert*-Butylmethylether, 4. Cyclohexan, 5. n-Hexan, 6. Aceton, 7. Tetrahydrofuran, 8. Ethylacetat, 9. Dimethylformamid, 10. Acetonitril, 11. Toluol, 12. Chloroform

Q: commons.wikimedia.org (Armin Kübelbeck)



---

## ***3.6. ausgewählte technische Stoffgruppen***



hier solche Stoffgruppen betrachtet, die Vertreter aus den verschiedensten funktionellen Stoff-Gruppen haben  
haben aber ähnliche oder gleiche Verwendungen und Reaktions-Prinzipien

### **3.6.1. Tenside**



#### **Problem-Fragen für Selbstorganisiertes Lernen**

?

strukturell geteiltes Molekül, eine Seite unpolar (meist aliphatisch) und damit lipophil (Fett-freundlich, Wasser-feindlich, hydrophob), andere Seite polar (hydrophil, Wasser-freundlich, Fett-feindlich, lipophob)

bilden um nicht-wasser-lösliche "Schmutz-Partikel" eine Hülle, Tensid-Moleküle richten sich so aus, dass unpolare Teil zum Schmutz zeigt und der polare Teil zum Wasch-Wasser  
Tensid ist also Lösungs-Vermittler

auch Schäume und der Lösungs-Vermögun über Flotation spielen beim Waschen eine wichtige Rolle, allerdings sind Schäume in modernen Waschmaschinen nicht mehr erwünscht

anionische Tenside

kationische Tenside

amphotere Tenside

nicht-ionische Tenside

***böse Frage zwischendurch:***

***Wie geht den der restliche Schmutz aus der Wäsche?***

---

### **3.7. Alles Interessante, was noch keinen Platz gefunden hat!**

#### **Aroma-Stoffe / Aromen / ...**

<b>Name</b>	<b>Struktur</b>	<b>Geruch / Geschmack</b>	<b>Stoffgruppe(n) weitere Eigenschaften</b>
2-Phenyethanol		Rose (grüne Hyazinthe)	Aromat, Alkohol
Benzaldehyd		Bittermandel	Aromat, Aldehyd
(2Z)-2-Phenyl-2-butenal		Kakao (Nuss)	Aromat, Aldehyd
Bernsteinsäurediethylester		(leichte, angenehme Note)	Ester
Milchsäureethylester		Butter	Ester
Essigsäureethylester		Klebstoff	Ester
3-Methylbutanol		ranzig, bitter	Alkohol
2-Methylbutanol		Schweiß, ranzig	Alkohol
2-Methylpropanol		Fusel (aufdringlich, Wein-artig)	Alkohol
$\gamma$ -Nonalacton		Kokosnuss	Heterocycle, Lacton

---

## Literatur und Quellen:

- /1/ WÜNSCH, Prof. Dr. Karl-Heinz; MIETCHEN, Doz. Dr. Ralf; EHLERS, Dr. Dieter:  
Organische Chemie – Grundkurs.- Berlin: Dt. Verl. d. Wissenschaften; 1986; 5. be-  
richt. Aufl.  
ISSN 0233-0806
- /2/ FITTKAU, Dr. Siegfried:  
Organische Chemie.-Jena: G. Fischer Verl.; 1984; 5., überarb. Aufl.
- /3/ BOTSCH, Walter; HÖFLING, Erich; MAUCH, Jürgen:  
Chemie ind Versuch, Theorie und Übung.- Frankfurt am Main: Verl. M. Diesterweg;  
Aarau, Frankfurt am Main, Salzburg: Verl. Sauerländer; 1984; 2., neubearb. Aufl.  
ISBN 3-425-95421-0  
ISBN 3-7941-2522-3
- /4/ HÄUSLER, Karl:  
Chemie kompakt – Formeln, Regeln, Gesetze.-München: R. Oldenburg Verl.; 1994;  
1. Aufl.  
ISBN 3-486-88567-7
- /5/ SCHLEIP, Alfred; KÖHLER, Georg:  
Fundamentum CHEMIE – Sekundarstufe I – Lehr- und Arbeitsbuch.-Bonn: Ferd.  
Dümmlers Verl.; 1994  
ISBN 3-427-43101-0
- /6/ LÜTHJE – GALL - REUBER:  
Verf.: THOMAS, Dr. Wolfgang; QUANTE, Marion; QUANTE, Uwe; HEFELE, Gerd:  
Lehrbuch der Chemie – Organische Chemie.-Frankfurt am Main: Verl. M. Diesterweg;  
1983  
ISBN 3-425-050496-6
- /7/ WHITE, Emil H.:  
Grundlagen der Chemie für Biologen und Mediziner.-Stuttgart: Kosmos – Gesell. d.  
Naturfreunde; Franckh'sche Verlagshandlung; 1973.- 3. verbesserte Aufl.  
ISBN 3-440-03981-1
- /8/ Chemie – Lehrbuch für Klasse 9  
(TEICHMANN, Jochen; OBST, Heinz; ARNDT, Barbara); Hrsg.: TEICHMANN;  
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1980; 11. Aufl.
- /9/ Chemie – Lehrbuch für Klasse 8  
(ARNDT, Barbara; LANGE, Peter; OBST, Heinz; TEICHMANN, Jochen);  
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1985; 6. Aufl.
- /10/ Organische Chemie – Lehrbuch für die Oberschule 9. und 10. Klasse  
(HRADETZKY, Albert; WOLFFGRAMM, Horst; RENNEBERG, Werner);  
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1967
- /11/ Schüler-DUDEN: Die Chemie  
Mannheim: Bibliogr. Inst. & F. A. Brockhaus; überarb. Aufl.  
ISBN

- 
- /12/ HAFNER, Lutz:  
Biochemie – Materialien für den Sekundarbereich II – Chemie.-Hannover: Schroedel  
Schulbuchverl.; 1993  
ISBN 3-507-10604-3
- /13/ HAFNER, Lutz:  
Einführung in die Organische Chemie – Unter besonderer Berücksichtigung der Bio-  
chemie – Materialien für den Sekundarbereich II – Chemie.-Hannover: Schroedel  
Schulbuchverl.; 1976; 2. Aufl.  
ISBN 3-507-10600-0
- /14/ OEHMICHEN, Jobst:  
Chemie für Landwirte.-Alfeld-Hannover: Verl. M. & H. Schaper; 1989.-2. überarb. u.  
erw. Aufl.  
ISBN 3-7944-0147-6
- /15/ ANDERS, A.; DEIBNER, H.; PAAR, F.; SCHWARZER, J.; SINDEL, G.:  
Chemie – Fachschule Technik.-Troisdorf: Bildungsverl. EINS (Stam); 1994.-2. Aufl.  
ISBN 3-8237-0039-1
- /16/ HACKL, Manfred; VOLKMANN, Hans; ...:  
Chemie für Fachoberschulen – Ausgabe B.-Stuttgart, Dresden: Klett Verl. f. Wissen u.  
Bildung; 1993.-1. Aufl.  
ISBN 3-12-804300-0
- /17/ JÄCKL, Manfred; RISCH, Karl (Hrsg.):  
Chemie heute – Sekundarbereich II.-Hannover: Schroedel Schulbuchverl.; 1991  
ISBN 3-507-10618-3
- /18/ KIRSCH, Wolfgang; MANGOLD, Marietta; SCHLACHTER, Brigitte; TSCHIEDEL,  
Martina:  
Abitur clever vorbereitet – Chemie (Schülerhilfe).-Potsdam: tandem Verl.  
ISBN 978-3-8427-0361-2  
(für Schüler sehr zu empfehlen; die Chemie kurz gefasst; Kosten-günstig)
- /1/ :  
  
ISBN
- /1/ :  
  
ISBN

---

/A/ Wikipedia  
<http://de.wikipedia.org>

Die originalen sowie detailliertere bibliographische Angaben zu den meisten Literaturquellen sind im Internet unter <http://dnb.ddb.de> zu finden.

**Abbildungen und Skizzen entstammen den folgende ClipArt-Sammlungen:**

/A/ 29.000 Mega ClipArts; NBG EDV Handels- und Verlags AG; 1997

/B/

andere Quellen sind direkt angegeben.

**Alle anderen Abbildungen sind geistiges Eigentum:**

// lern-soft-projekt: drews (c,p) 2006 – 2023 lsp: dre  
für die Verwendung außerhalb dieses Skriptes gilt für sie die Lizenz:



**CC-BY-NC-SA**



Lizenz-Erklärungen und –Bedingungen: <http://de.creativecommons.org/was-ist-cc/>  
andere Verwendungen nur mit schriftlicher Vereinbarung!!!

*verwendete freie Software:*

Programm	Hersteller:
Inkscape	inkscape.org ( <a href="http://www.inkscape.org">www.inkscape.org</a> )
CmapTools	Institute for Human and Maschine Cognition ( <a href="http://www.ihmc.us">www.ihmc.us</a> )
ChemSketch	ACD Labs (Advanced Chemistry Development, Inc.) ( <a href="http://www.acdlabs.com">www.acdlabs.com</a> )

⌘- (c,p)1998 - 2023 lern-soft-projekt: drews -⌘  
⌘- [drews@lern-soft-projekt.de](mailto:drews@lern-soft-projekt.de) -⌘  
⌘- <http://www.lern-soft-projekt.de> -⌘  
⌘- 18069 Rostock; Luise-Otto-Peters-Ring 25 -⌘  
⌘- Tel/AB (0381) 760 12 18 FAX 760 12 11 -⌘