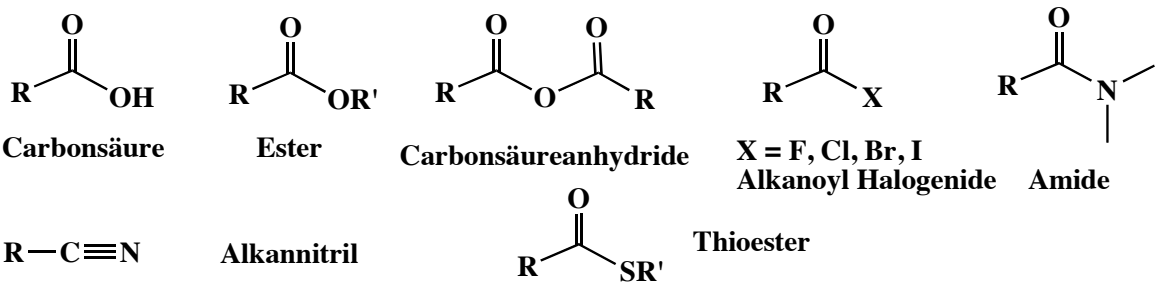
CHE 102.1: Grundlagen der Chemie-Organische Chemie

Prof Dr. E. Landau und Prof. Dr. J. A. Robinson

11. Carbonsäuren und ihre Derivate - Nucleophile Substitutionen

Ist an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe eine Hydroxygruppe gebunden, ergibt sich eine neue funktionelle Gruppe, die **Carboxygruppe**, die für die **Carbonsäuren** charakteristisch ist. Obwohl es zahlreiche Carbonsäure-Derivate gibt, werden wir hier nur vier in Betracht ziehen. Auch die Nitrilgruppe ist formal das Derivat einer Carbonsäure:



11.1 Nomenklatur

11.1.1 Carbonsäuren

Von vielen Carbonsäuren sind die Trivialnamen gebräuchlich. Im IUPAC-System wird der Name einer Carbonsäure aus dem Namen des Stammalkans durch Anhängen des Wortes **-säure** abgeleitet. Der Stamm der Alkansäure wird so numeriert, dass der Kohlenstoff der Carboxygruppe die Nummer 1 erhält. Alle Substituenten entlang der längsten Kette, die die funktionelle Gruppe enthält, werden dann mit einem entsprechenden Zahlenvorsatz versehen. Die Carboxygruppe hat eine höhere Priorität als alle anderen bisher diskutierten Gruppen. Gesättigte zyklische Säuren bezeichnet man als **Cycloalkancarbonsäuren**. Dicarbonsäuren werden systematisch als **Alkandisäuren**, häufig jedoch mit ihrem Trivialnamen, benannt.

Carbonsäure (Carboxylic acid)			**Acylgruppe (Acgroup)**	
Struktur	Name	Natürliches Vorkommen	Name	Struktur
HCOOH	Ameisens. (Formic)	Ameisen	Formyl	HCO-
CH_3COOH	Essigs. (Acetic)	Essig	Acetyl	CH_3CO-
CH_3CH_2COOH	Propions. (Propionic)	Milchprodukte	Propionyl	CH_3CH_2CO-
$CH_3CH_2CH_2COOH$	Butters. (Butyric)	ranzige Butter	Butyryl	$CH_3(CH_2)_2CO$-

$CH_3(CH_2)_3COOH$	Pentans. (Valeric)	Baldrianwurzeln		
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Hexans. (Caproic)	Ziegengeruch		
HOOCCOOH	Oxals. (Oxalic)		Oxalyl	-OCCO-
$HOOCCH_2COOH$	Malons. (Malonic)		Malonyl	$-OCCH_2CO-$
$HOOCCH_2CH_2COOH$	Bernsteins. (Succinic)		Succinyl	$-OC(CH_2)_2CO-$
$H_2C=CHCOOH$	Acryls.(Acrylic)		Acryloyl	$H_2C=CHCO-$

11.1.2 Alkanoylhalogenide

Die Verbindungen des Typs RCOX benennt man nach der IUPAC-Nomenklatur derart, das man an den Namen des Stammalkans der Carbonsäure, von der sie sich ableiten, die Endung **-oylhalogenid** anhängt. In der noch meist verwendeten Nomenklatur wird der Name aus der Bezeichnung des Stamms der Säuregruppe und der Endung-halogenid gebildet. Das Chlorid der Essigsäure würde dann nach der neuesten Nomenklatur Ethanoylchlorid im anderen Fall Acetylchlorid heissen:

Ethanoylchlorid (Acetylchlorid)

Propanoylchlorid

11.1.3 Carbonsäurenanhydride

Carbonsäureanhydride entstehen aus den Carbonsäuren durch Dehydratisierung. Entsprechend werden sie auch benannt, indem man das Wort **anhydrid** einfach an den Namen der Säure anhängt :

Ethansäureanhydrid
Essigsäure-Anhydrid
(Acetanhydrid)

Ethansäure-Propansäure-Anhydrid

Butandisäureanhydrid
(Bernsteinsäureanhydrid)

11.1.4 Ester

Nach der neuesten IUPAC-Nomenklatur bezeichnet man Ester als Alkylalkanoat. Im deutschen Sprachraum werden allerdings drei unterschiedliche Nomenklaturen benutzt .

Z.B.:

Methylethanoat
(Essigsäuremethylester)
(Methylacetat)

Ethylpropanoat
(Propionsäureethylester)
(Ethylpropionat)

3-Methylbutylpentanoat
(Valeriansäureisopentylester,
Bestandteil des Apfelaromas)

ß-Propiolacton

γ-Butyrolacton

Zyklische Ester bezeichnet man als **Lactone**.

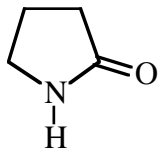
11.1.5 Amide

Systematisch bezeichnet man Amide als **Alkanamide**, bei den Trivialnamen wird an den Wortstamm der Säure die Endung **-amid** angehängt. Substituenten am Stickstoff werden durch den Vorsatz N- oder N,N-, je nach Anzahl der gebundenen Gruppen gekennzeichnet. Je nach Anzahl der an den Stickstoff gebundenen Gruppen unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Amide. Cyclische Amide nennt man **Lactame**:

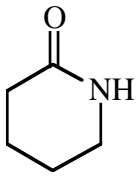
Methanamid
(Formamid)

N-Methylethanamid
(N-Methylacetamid)

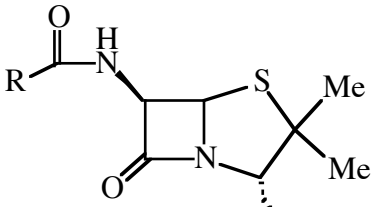
4-Brom-N-ethyl-N-methylpentanamid
(ein tertiäres Amid)



γ-Butyrolactam



δ-Valerolactam



Penicillin
(ein ß-Lactam Derivat)

11.2 Struktur und Eigenschaften von Carbonsäuren

Wie bei Ketonen ist das Carboxyl-Kohlenstoffatom sp^2-hybridisiert und deshalb planar:

Die Carboxylgruppe ist aufgrund der polarisierbaren Carbonyl-Doppelbindung und der Hydroxygruppe stark polar. Als reine Flüssigkeiten und sogar in recht verdünnten Lösungen liegen Carbonsäuren grösstenteils als über Wasserstoffbrücken gebundene Dimere vor:

Aufgrund ihrer Fähigkeit, im festen und im flüssigen Zustand Wasserstoffbrücken auszubilden, haben Carbonsäuren relativ hohe Schmelz- und Siedepunkte.

z.B.

Ethan Sdp. -88.6°C Ethylchlorid Sdp. 12.3°C Ethanol Sdp. 78.5°C Essigsäure Sdp.118.2°C

11.3 Acidität von Carbonsäuren

Wie schon der Name erkennen lässt, reagieren Carbonsäuren sauer. Das saure Verhalten ist weitaus stärker ausgeprägt als bei den Alkoholen, obwohl das saure Proton in beiden Fällen einer Hydroxygruppe entstammt:

Carbonsäuren sind mittelstarke Säuren: Vgl. HCl und Essigsäure:

Verbindung	pK_a
HCl	-7
CCl_3COOH	0.64
HCOOH	3.75
PhCOOH	4.19
CH_3COOH	4.72
CH_3CH_2OH	16

Warum sind Carbonsäuren saurer als Alkohole, wenn beide OH Gruppen besitzen?

Vergleichen wir die relative Stabilität von Alkoxid-Anionen und Carboxylat-Anionen:

Die negative Ladung in Carboxylgruppen wird über zwei O-Atome delokalisiert. Eine **Resonanzstabilisierung** des resultierenden Carboxylat-Ions erfolgt.

Wie bei Alkoholen und Phenolen wird die Acidität der Carbonsäure durch Substituenten in Nachbarschaft zur Carboxygruppe beeinflusst:

Verbindung	pK_a	Verbindung	pK_a
CH_3COOH	4.72	$CH_3CH_2CH_2COOH$	4.9
$ClCH_2COOH$	2.86	$CH_3CH_2CHClCOOH$	3.8
$Cl_2CHCOOH$	1.26	$CH_3CHClCH_2COOH$	4.1
Cl_3CCOOH	0.64	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	4.5
F_3CCOOH	0.23		

Woher kommen solche Effekte? Die Dissoziation einer Carbonsäure ist ein Gleichgewicht-Prozess. Ein Substituent, der das **Carboxylat**-Anion stabilisieren kann, führt zu einer Steigerung der Acidität, weil der Dissoziationkoeffizient erhöht wird. Elektronenziehende Substituenten (σ-Akzeptor) in Nachbarschaft zur Carboxygruppe erhöhen deshalb deren Acidität :

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

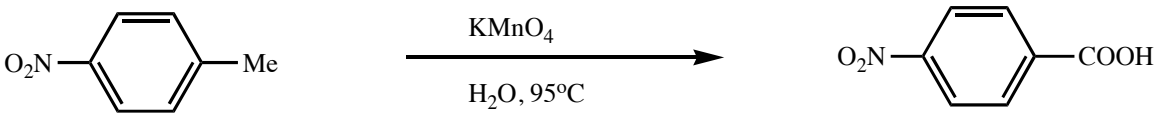
Der induktive Effekt ist weitaus weniger ausgeprägt, wenn sich der Substituent in einiger Entfernung von der funktionellen Gruppe befindet.

11.4 Herstellung von Carbonsäuren

Die meisten der Verfahren die wir hier beschreiben, wurden schon bei der Beschreibung der Chemie anderer funktioneller Gruppen erwähnt.

11.4.1 Oxidation

Alkylgruppen an aromatischen Ringen können mit Kaliumpermanganat zu Carboxylgruppen oxidiert werden (Seite-49):

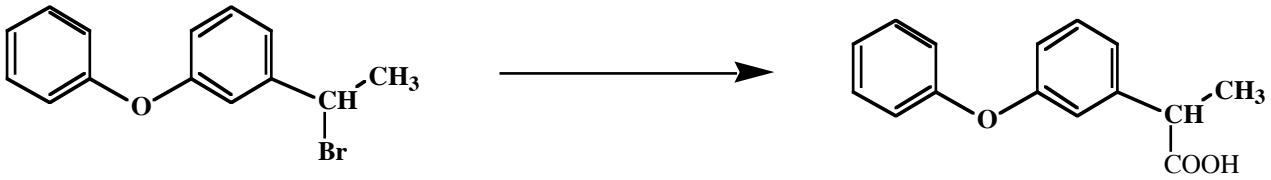


Primäre Alkohole sowie **Aldehyde** können zu Carbonsäuren oxidiert werden:

11.4.2 Hydrolyse von Nitrilen

Nitrile werden durch wässrige Säure oder Base zu den entsprechenden Carbonsäuren hydrolysiert:

Weil Nitrile oftmals aus Halogenalkanen hergestellt werden, können also Halogenalkane in zwei Schritten zu Carbonsäuren umgewandelt werden:



Fenoprofen (*Pharm.* Antiinflammatorisch)

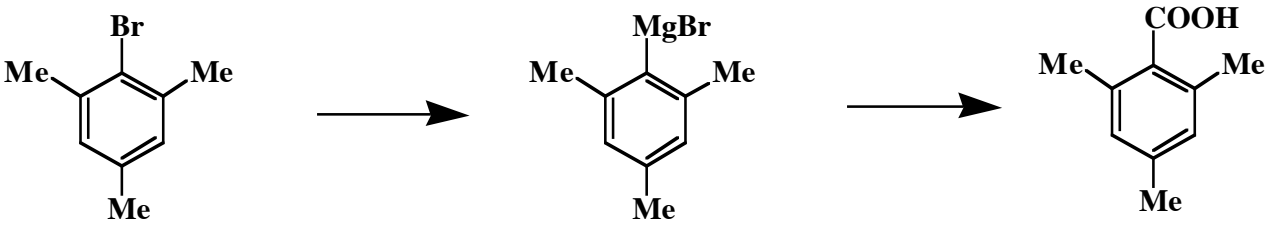
Diese Methode läuft am besten mit primären Alkylhalogeniden ab. Bei sekundären und besonders bei tertiären Alkylhalogeniden können Eliminierungen auftreten.

11.4.3 Carboxylierung von Grignard Reagenzien

Auf Seite-98 haben wir gesehen, wie Grignard-Reagenzien unter nucleophiler Addition mit Aldehyden und Ketonen reagieren. Analog wird auch Kohlendioxid von Grignard Reagenzien angegriffen. Es entsteht dabei ein Carboxylat, aus dem man nach wässriger Aufarbeitung und Ansäuern die Säure erhält:

Mechanismus:

Hier haben wir eine zweite Methode für die Herstellung der Carbonsäuren aus den entsprechenden Halogenalkanen:



11.5 Herstellung von Carbonsäure-Derivaten

Ausgehend von Carbonsäuren, wie können Säurechloride, Anhydride, Estern und Amide im Labor hergestellt werden?

Überführung in Säurechloride

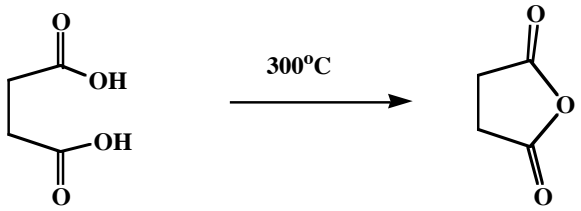
Die Reaktion einer Carbonsäure mit Thionylchlorid ($SOCl_2$) oder Phosphorpentachlorid (PCl_5) ergibt die entsprechenden **Alkanoylchloride**. Dadurch wird die OH-Gruppe durch eine -Cl Gruppe ersetzt:

Der Hydroxysubstituent ist nicht nur bei S_N2-, sondern auch bei Additions-Eliminierungs-Reaktionen eine schlechte Abgangsgruppe. Da die Halogene in den Alkanoylhalogeniden gute Abgangsgruppen sind und die benachbarte Carbonylfunktion aktivieren, sind diese Carbonsäure-Derivate wertvolle synthetische Zwischenprodukte bei der Herstellung anderer Carbonsäurederivate.

Überführung in Säureanhydride

Wie aus dem Namen ersichtlich, leiten sich die Anhydride der Carbonsäuren formal von diesen durch Abspaltung von Wasser ab. Nur bei gewissen *cyclischen Dicarbonsäuren* ist auf diese Weise leicht eine intramolekulare Wasserspaltung zu *cyclischen Anhydriden* möglich:

.



Überführung in Ester

Ester sind die wichtigsten Carbonsäure-Derivate. Wir werden hier zwei Methoden betrachten, nach denen man Ester ausgehend von Carbonsäuren herstellen kann.

Eine wichtige Methode ist die nucleophile Substitution (S_N2) von Halogenalkanen mit Carboxylat-Ionen:

Carboxylat-Ionen sind Nucleophile, die Ester über S_N2-Reaktionen bilden, insbesondere wenn die Substrate **primäre Halogenalkane** sind.

Gibt man eine Carbonsäure und einen Alkohol zusammen, findet keine Reaktion statt. Bei Zugabe katalytischer Mengen einer anorganischen Säure (H_2SO_4, oder HCl) reagieren jedoch beide Komponenten langsam miteinander, wobei ein **Ester** und Wasser gebildet werden, z.B.:

Man kann das Gleichgewicht in Richtung der Produkte verschieben, indem man entweder eine der beiden Ausgangsverbindungen im Überschuss einsetzt, oder indem man den Ester oder das Wasser selektiv aus dem Reaktionsgemisch entfernt. So werden Veresterungen häufig in dem entsprechenden Alkohol als Lösungsmittel durchgeführt (**Fischer Veresterung**).

Mechanismus :

Die Carboxylatgruppe wird durch die
Säure protoniert. Dadurch ist der nucleophile
Angriff an die Carbonylgruppe
erleichtert.

Nucleophiler Angriff von Alkohol.
Ein sp^3-hybridisiertes tetraedrisches
Zwischenprodukt wird gebildet

Ein Protonentransfer findet statt

Ein Verlust von H_2O und einem Proton gibt den Ester und den Katalysator zurück - **Der Additions-Eliminierungs-Mechanismus (Vgl. unten).**

Die Umkehrung der Veresterung ist die **Esterhydrolyse (Verseifung)**. Diese Reaktion wird unter denselben Bedingungen wie die Veresterung durchgeführt, nur dass man, zur Verschiebung des Gleichgewichts einen Überschuss an Wasser verwendet und in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel arbeitet. z.B.:

Überführung in Amide

Amine sind nucleophiler und basischer als Alkohole, und sie können auf beide Arten mit Carbonsäuren reagieren. Gibt man eine Säure und ein Amin zusammen, bildet sich sofort das **Ammoniumsalz** (nicht das Amid !):

Da das Carboxylat-Anion eine negative Ladung trägt, wird es jetzt von Nucleophilen nicht angegriffen. Nur bei viel höheren Temperaturen verlieren solche Salze H_2O und bilden dann Amide. Deswegen ist es meist notwendig **über ein Säurechlorid**, ein **Säureanhydrid** oder ein Ester zu gehen, um ein Amid zu bilden.

<u>REDUKTION</u> zu Alkoholen

Ein extrem starkes Nucleophil ist Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$). Dieses Reagenz reduziert Carbonsäuren bis zu den entsprechenden Alkoholen, die man nach wässriger Aufarbeitung erhält :

11.6 Reaktionen von Carbonsäure-Derivate: Der Additions-Eliminierungs-Mechanismus

Carbonsäure-Derivate reagieren an der Carbonylgruppe ähnlich wie Aldehyde und Ketone : der Carbonyl-Kohlenstoff wird von Nucleophilen angegriffen. Ein nucleophiler Angriff auf die Carbonylgruppe verläuft jedoch anders als bei Aldehyden und Ketonen.

Im allgemeinen:

Nucleophile Addition an Aldehyden und Ketonen

Nucleophile Substitution an Carbonsäure-Derivaten

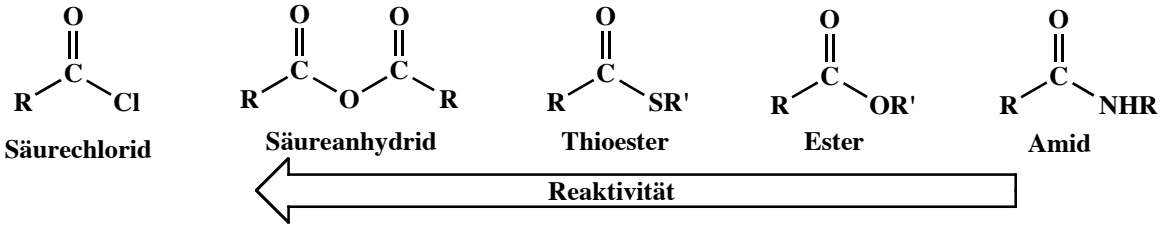
tetraedrisches Zwischenprodukt

Im Gegensatz zu den Additionsprodukten der Aldehyde und Ketone kann das intermediäre Alkoxid durch Abspaltung von X^- zerfallen. Diesen Prozess, in dem das Nucleophil an Stelle der X-gruppe ins Molekül eintritt, nennt man **Additions-Eliminierungs-Reaktion**.

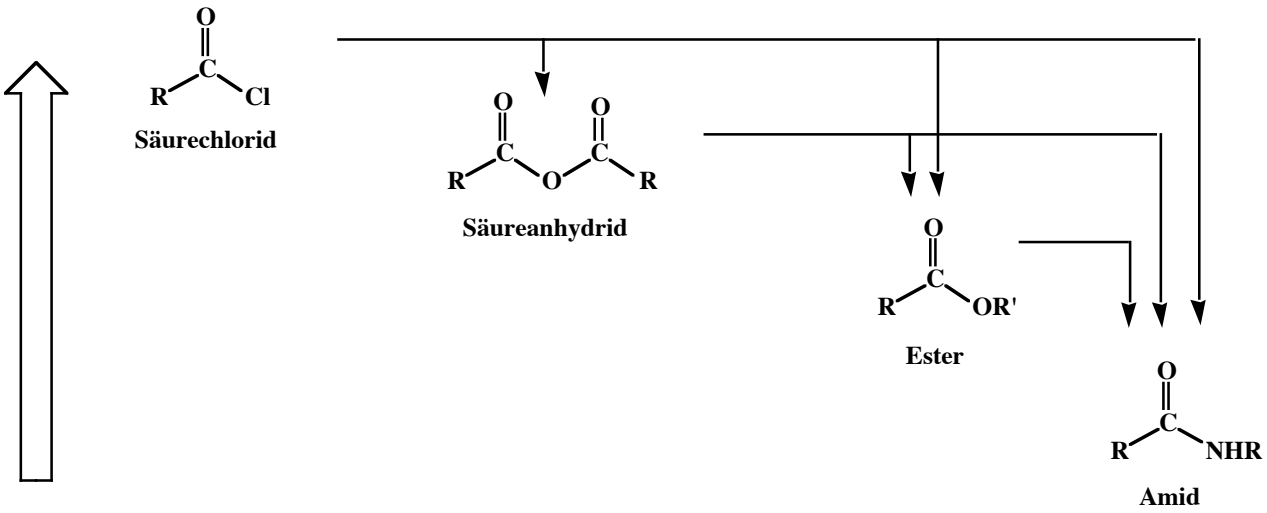
Vergleiche mit der S_N2-Substitution an **sp^3**-Zentren:

Kein Zwischenprodukt, sondern nur ein einziger Übergangszustand.

Wenn wir die Reaktivität von verschiedener Acyl-Derivaten vergleichen, wird die folgende Reaktivitätsreihenfolge beobachtet:



Diese Reihenfolge entspricht teilweise dem Austrittsvermögen und den elektronenziehenen Eigenschaften des an der Carbonylgruppe gebundenen Substituenten, sowie der Stärke seines mesomerie Effekts (bei -OR und -NHR stark; bei -Cl schwächer). Eine wichtige Konsequenz dieser Reaktivitäts-Reihenfolge ist dass es normalerweise möglich ist ein reaktiveres Derivat in ein weniger reaktives Derivat durch eine Additions-Eliminierungs-Reaktion umzuwandeln:



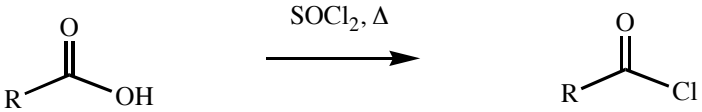
Durch dieses Schema bekommen wir einen Überblick über die Reaktivitat von Carbonsäure-Derivaten.

Erinnern wir uns aber auch daran, dass das **Hydroxy-proton einer Carbonsäure sauer reagiert** und die meisten Nucleophile basisch sind. Daher kann mit Carbonsäuren selbst eine Säure-Base-Reaktion in Konkurrenz zu dem nucleophilen Angriff treten.

11.7 Die Chemie der Alkanoylhalogenide

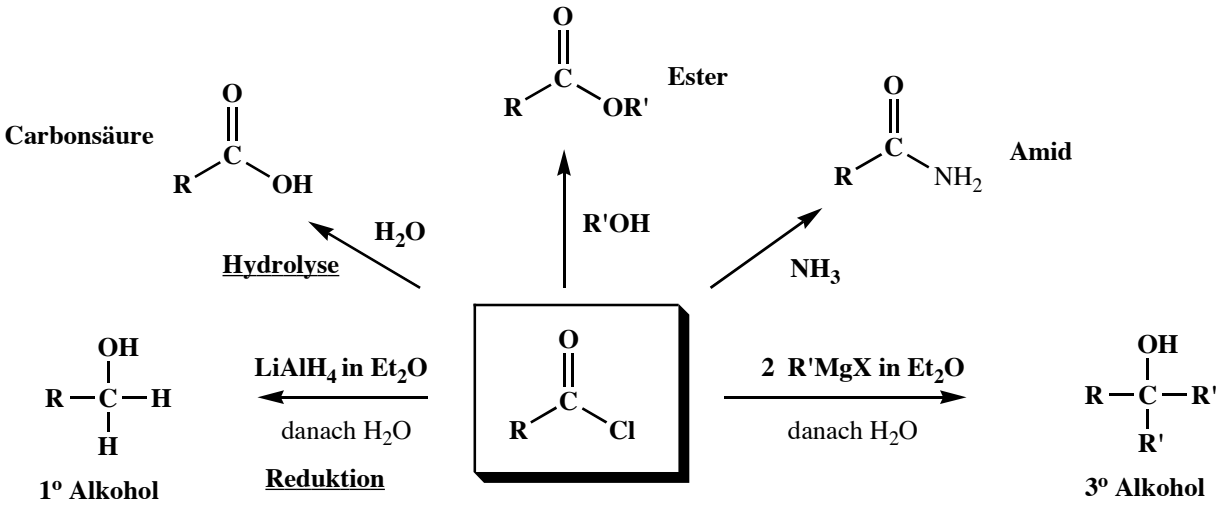
Herstellung

Wir haben gerade gesehen wie Carbonsäuren durch Behandlung mit Thionylchlorid ($SOCl_2$) oder PCl_5 die entsprechenden Alkanoylchloride (Säurechloride) ergeben.



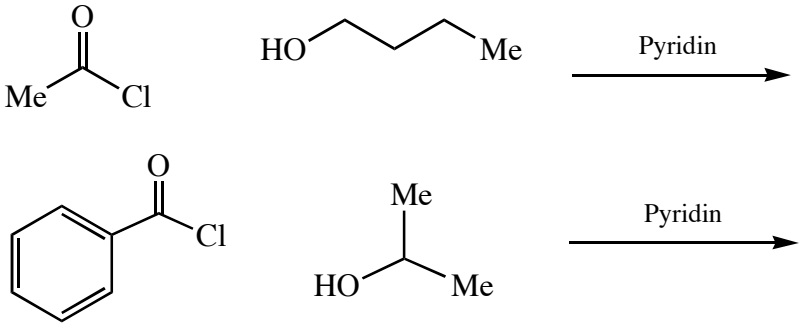
Reaktionen

Alkanoylchloride reagieren mit Nucleophilen über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Säurechloride sind einige der reaktivsten Carbonsäure-Derivate und lassen sich in zahlreiche andere funktionelle Gruppen überführen. Säurechloride reagieren zum Beispiel sehr **rasch** mit Wasser und bilden dann Carbonsäuren. Solche Reaktionen sind nicht reversibel:



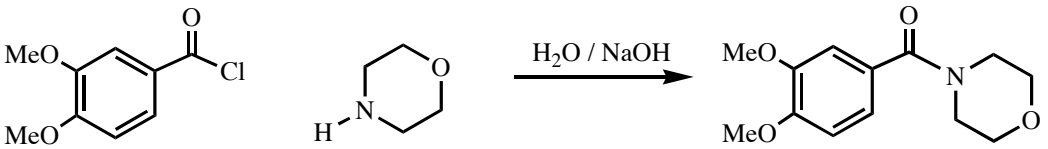
Die Reaktion von Säurechloriden mit Alkoholen verläuft über einen ähnlichen Mechanismus und ist eine sehr gute Methode zur Herstellung von Estern.

Z.B.:



Meist gibt man eine Base (z.B. Pyridin) zur Neutralisation des als Nebenprodukt entstehenden Chlorwasserstoffs hinzu.

Sekundäre und primäre Amine sowie Ammoniak setzen sich mit Alkanoylchloriden zu Amiden um. Das entstandene HCl wird wiederum durch die zugesetzte Base (die ein Überschuss Amin sein kann) neutralisiert . Z.B.:



Die **Reduktion** mit Lithium Aluminium Hydrid ($LiAlH_4$) erfolgt auch über eine Additions-Eliminations-Mechanismus:

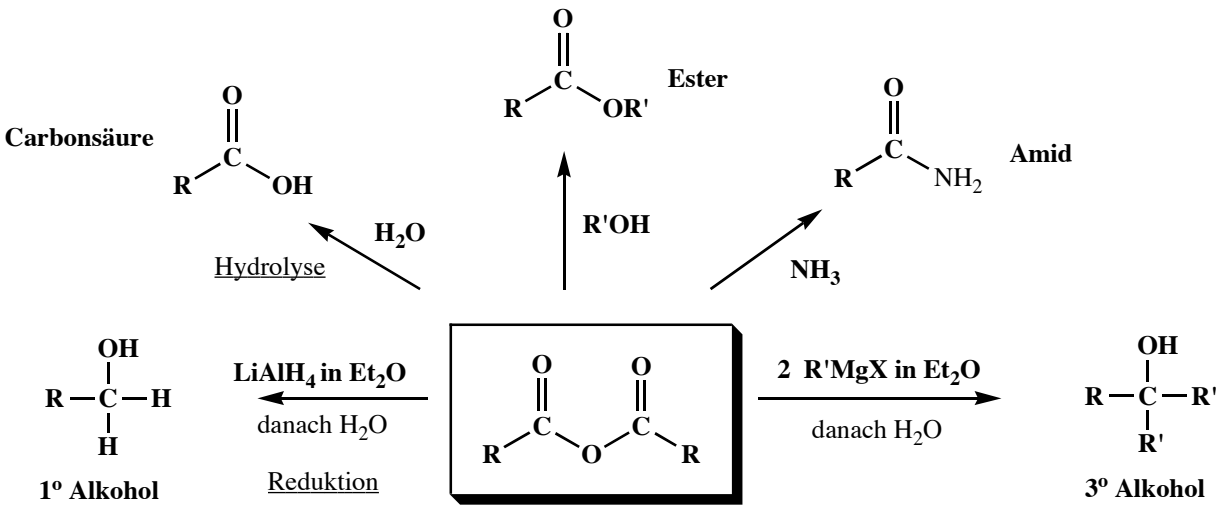
11.8 Die Chemie der Carbonsäureanhydride

Herstellung

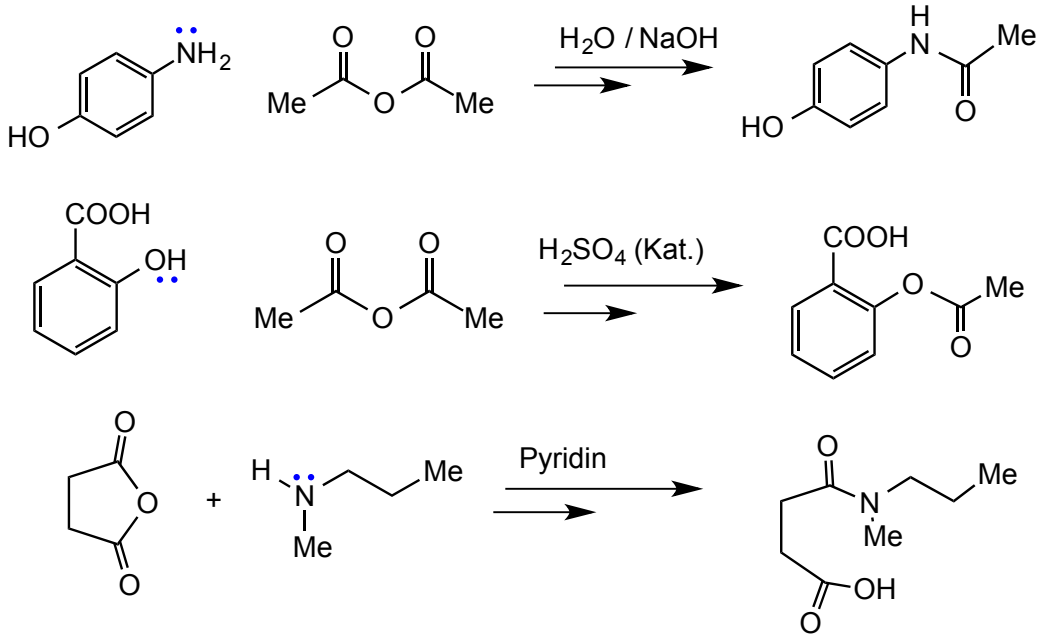
Eine Methode für die Herstellung von Carbonsäureanhydriden ist durch die Dehydratisierung von Carbonsäuren:

Reaktionen

Die Reaktionen der Carbonsäureanhydride verlaufen - wenn auch weniger heftig - analog zu denen der Alkanoylhalogenide. Die Abgangsgruppe ist ein Carboxylat- anstelle eines Halogenid-Ions.



Einige Beispiele folgen :

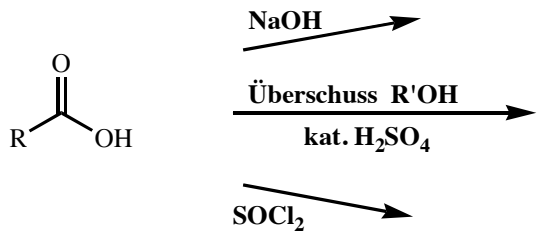


11.9 Die Chemie der Ester

Die Ester sind eine der wichtigsten Klassen von Carbonsäurederivaten. Viele Ester haben einen charakteristischen angenehmen Geruch. Sie sind wichtige Komponenten von natürlichen und künstlichen Fruchtaromen. Ester langkettiger Carbonsäuren und Alkohole sind die Hauptbestandteile der tierischen und pflanzlichen **Wachse**. Wachse und Fette gehören zu den **Lipiden** (Kapitel 18). Sie dienen als "Brennstoff" und Energiedepot und sind Bestandteile biologischer *Membranen*.

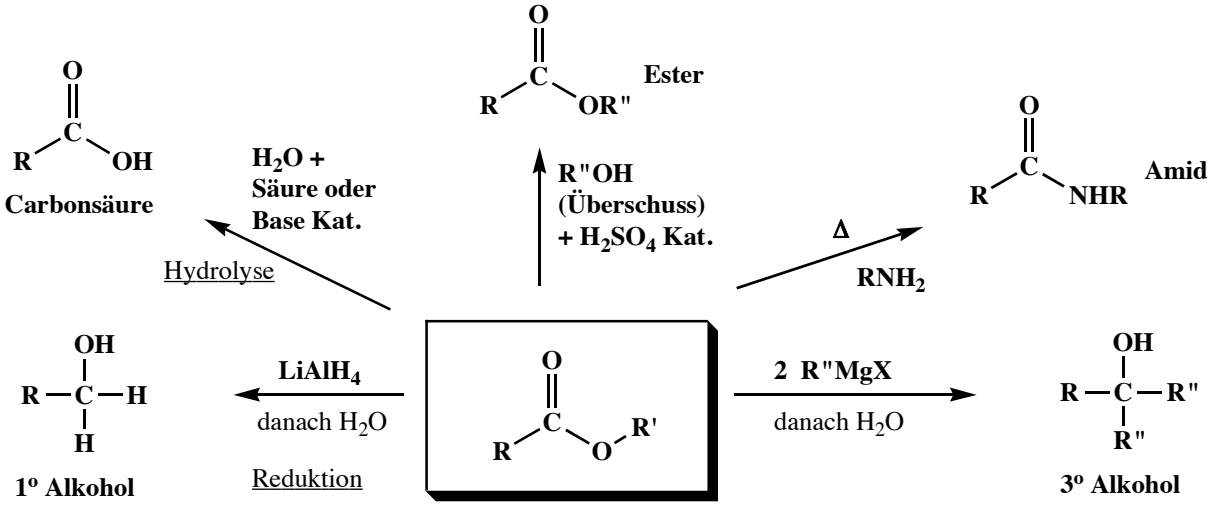
Herstellung

Ester können über die schon erwähnten Methoden ausgehend von Carbonsäuren hergestellt werden:



Reaktionen

Dieselben Reaktionen, die wir bei anderen Acyl-Derivaten gesehen haben, können bei Estern durchgeführt werden. Die Umsetzungen verlaufen aber viel langsamer, sodass meist ein Säure-Base-Katalysator gebraucht wird, um die Reaktion zu beschleunigen.



Hydrolyse

Im Gegensatz zu den Alkanoylhalogeniden und den Carbonsäureanhydriden reagieren Ester in Abwesenheit eines Katalysators nicht mit Wasser und Alkoholen. Erhitzt man Ester in einem Überschuss von Wasser in Gegenwart von Mineralsäuren, so **HYDROLYSIEREN** sie. Der Mechanismus ist die Umkehrung der säurekatalysierten Veresterung. DIE HYDROLYSE von Estern wird auch von Basen katalysiert:

Im Gegensatz zu der säurekatalysierten Hydrolyse ist die basekatalysierte Reaktion <u>kein</u> Gleichgewichtsprozess:

Der letzte Schritt, in dem die Säure in das Carboxylat-Ion überführt wird, ist unter den Reaktionsbedingungen irreversibel.

Amide aus Estern (Vgl. das Ribosom)

Ester reagieren nur langsam mit den nucleophileren Aminen ohne Zugabe eines Katalysators zu Amiden. Z.B.:

Auch diese Reaktion läuft über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus.

REDUKTION

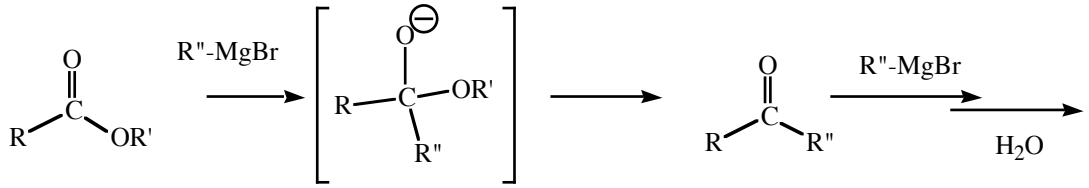
Die Reduktion von Estern zu Alkoholen benötigt 0.5 Äquivalente Lithiumaluminium-Hydride pro Esterfunktion:

Man kann das Nucleophil hier als Hydrid-Donor (H^-) betrachten (Vgl oben).

Mit Grignard Reagenzien

Ester reagieren mit zwei Äquivalenten Grignard-Reagenz zu Alkoholen. Auf diese Weise entstehen aus Ameisensäureestern sekundäre und aus allen anderen Estern tertiäre Alkohole:

Mechanismus:



Diese Reaktion verläuft, wie die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, über einen nucleophilen Additons-Eliminierungs-Mechanismus bis zu einem Aldehyd und dann weiter über eine nucleophile Addition bis zum Alkohol.

11.10 Die Chemie der Amide

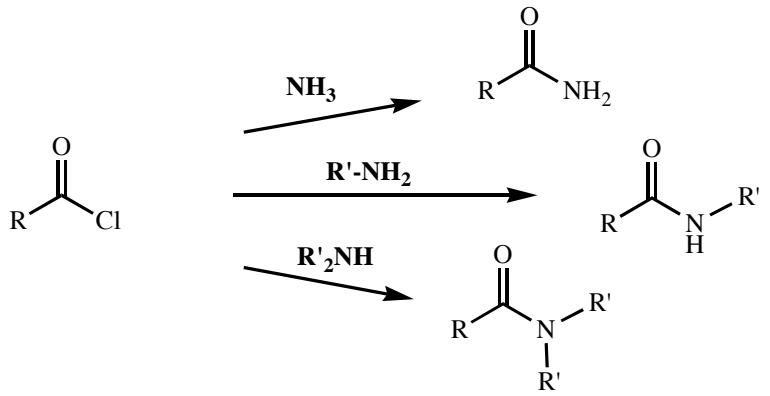
Die Carbonylgruppe der Carbonsäureamide wird von allen Carbonsäure-Derivaten am wenigsten leicht von Nucleophilen angegriffen. Die Amide sind aufgrund der besonderen Fähigkeit des freien Elektronenpaars am Stickstoff, in **Resonanz** zu treten, die reaktionsträgsten Carbonsäure-Derivate:

Aus diesem Grund sind Amidgruppen PLANAR ! (**Vgl. Peptide und Proteine**).

Für nucleophile Additions-Eliminierungs-Reaktionen an Amiden sind häufig energische Bedingungen (hohe Temperatur) erforderlich.

Herstellung

Amide werden normalerweise ausgehend von Säurechloriden (oder Anhydriden) und einem entsprechenden Amin hergestellt :



Reaktionen:

HYDROLYSE

So erfolgt eine HYDROLYSE (mit H_2O) beispielsweise nur bei langem Erhitzen in stark saurer (wässriger HCl) oder basischer (NaOH) wässriger Lösung:

Mechanismus unter basischen Bedingungen:

(und mit Säure Katalyse ??)

In wässriger Lösung bei pH 7 werden Amide mit einer Halbwertszeit von ca. 500 Jahre hydrolysiert.

11.11 Die Chemie der Nitrile

Nitrile, R-CN, rechnet man zu den Derivaten der Carbonsäuren, weil der Kohlenstoff in den Nitrilen in derselben Oxidationsstufe wie in der Carboxylgruppe vorliegt, und weil sich Nitrile leicht in andere Derivate von Carbonsäuren überführen oder aus ihnen darstellen lassen.

In den Nitrilen sind beide Atome der funktionellen Gruppen *sp*-hybridisiert, das freie Elektronenpaar am Stickstoff besetzt das *sp*-Hybridorbital:

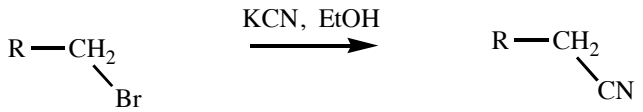
Die elektronenziehende Kraft des N-Atoms in der Nitrilgruppe lässt sich über eine dipolare Resonanzstruktur darstellen.

Das freie Elektronenpaar an N kann auch leicht protoniert werden.

Herstellung

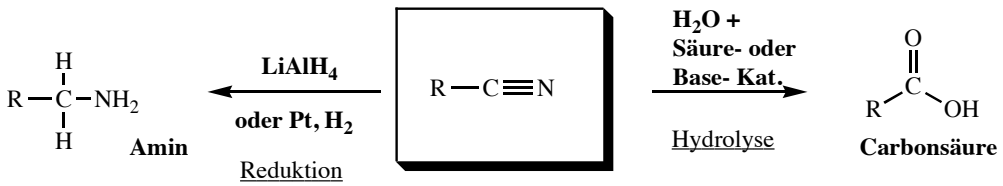
Die einfachste Methode Nitrile herzustellen ist durch die S_N2-Reaktion an Halogenalkanen.

Z.B.:

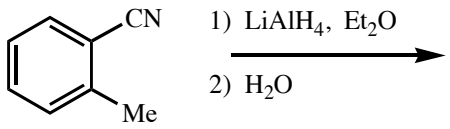


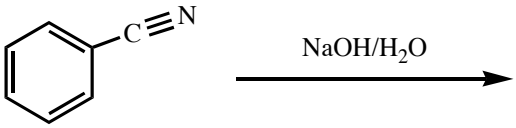
Reaktionen

Ein Vergleich zwischen Carbonyl-Verbindungen und Nitrilen zeigt eine grosse Ähnlichkeit in ihrer Reaktivität gegenüber Nucleophilen. Die wichtigsten chemischen Eigenschaften sind:



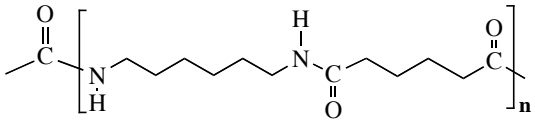
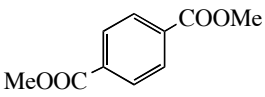
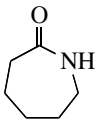
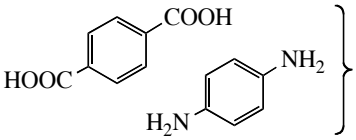
Beispiele :



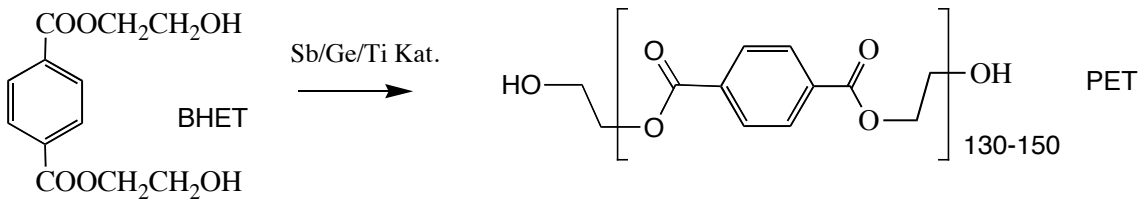


11.12 Nylon, Polyester und verwandte Polymere

Die radikalische Polymerisierung von Alkenen haben wir schon betrachtet. Die Gewinnung von Polyethylen, PVC und verwandten Polymeren läuft über Kettenreaktionen (**Kettenwachstumspolymerisation**). **Stufenwachstumspolymere** entstehen durch eine Reaktion zwischen zwei unterschiedlichen Monomeren. Hier handelt es sich oftmals um eine *nucleophile Acyl-Substitutionsreaktion*. Einige Beispiele folgen :

Monomere	Strukturen	Handelsname	Anwendung
Adipinsäure **Hexamethylendiamin**	**$HOOC-(CH_2)_4-COOH$** **$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$**	**Nylon 66**	**Fasern** **Kleider** **Reifen-Korde**
		**Nylon 66**	
Ethylenglycol **Dimethylterephthalat**	**$HO-CH_2CH_2-OH$** 	**Dacron** **Terylen** **Mylar** **PET**	**Fasern** **Kleider** **Reifen-Korde**
Caprolactam		**Nylon 6** **Perlon**	**Fasern** **Andere Artikeln**
1,4-Benzoldicarbonsäure **1,4-Benzoldiamin**		**Kevlar**	**Ski** **Kugelsichere-** **Westen**

Die PET-Trinkflaschen bestehen aus Polyethylen-Terephthalat. Dieses Polymer wird in zwei Stufen hergestellt. Zuerst wird Ethylenglykol und Terephthalsäure (oder Dimethylterephthalat) zu bis-(2-Hydroxyethyl-terephthalat (BHET) umgesetzt. Danach wird BHET mit ein Sb/Ge/Ti-Katalysator polymerisiert. Momentan werden jährlich ca. 9.5 mill Tonnen PET produziert.

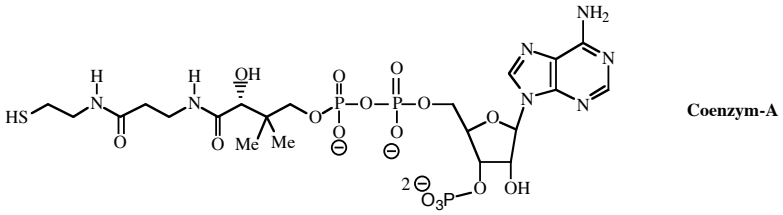


11.13 Thioester in der biologischen Chemie

In der Natur werden Säurechloride und Carbonsäureanhydride nicht gefunden (warum nicht?). Nucleophilen Acyl-Substitutionsreaktionen finden trotzdem häufig im Stoffwechsel statt. In der Natur werden aber anstelle von Säurechloriden oder Anhydriden Thioester verwendet. Wenn wir die pK_a-Werte von **Alkylthiole** betrachten, können wir feststellen, dass sie in ihrer Acidität zwischen Alkoholen und Carbonsäuren liegen:

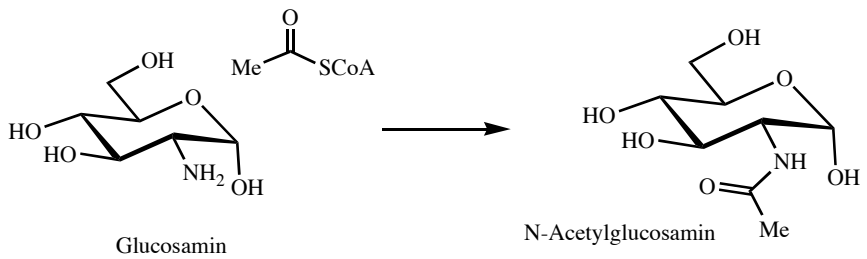
Dass heisst, ein Thiolat-Anion ist nicht nur ein **sehr gutes Nucleophil**, es ist auch in nucleophilen Acyl-Substitutionsreaktionen **eine sehr gute Abgangsgruppe**. In ihrer Reaktivität liegen Thioester zwischen Carbonsäureanhydriden und normalen Estern.

Coenzym-A ist das am häufigsten vorkommende Thiol in der Natur. Acetyl-CoA übernimmt genau dieselbe Rolle in der Natur wie Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid obwohl die Struktur von Acetyl-CoA etwas komplizierter ist :



Acetyl-CoA wird in der Natur oftmals (aber nicht ausschliesslich) als Acetylierungs-Reagenz eingesetzt:

Ein Beispiel findet man in der Biosynthese von N-Acetylglucosamin, einem wichtigen Bestandteil von bakteriellen Zellmembranen :


O
Me
SCoA
OH
O
HO
HO
NH2
OH
Glucosamin
OH
O
HO
HO
NH
OH
O
Me
N-Acetylglucosamin