

(21) ERGÄNZUNGEN.

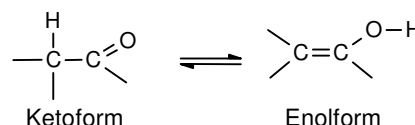
2-Chlorbutansäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
3-Chlorbutansäure	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	4,05
Benzencarbonsäure	-COOH	$6,6 \cdot 10^{-5}$	4,18
2-Chlorbenzencarbonsäure	Cl- -COOH	$12,5 \cdot 10^{-4}$	2,90
3-Chlorbenzencarbonsäure	Cl- -COOH	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,80
4-Chlorbenzencarbonsäure	Cl- -COOH	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,00
4-Nitrobenzencarbonsäure	$\text{O}_2\text{N- -COOH}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,40
zum Vergleich:			
Phenol	-OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,0

(21) Ergänzungen.

Hier geht es um Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen mit großer Bedeutung für die Biochemie!

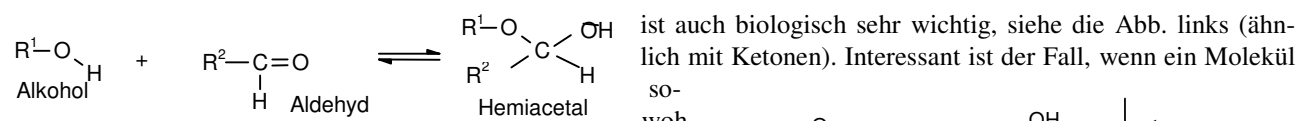
Keton oder Enol?

Eine typische Reaktion von Stoffen mit Oxogruppen ist verblüffend: es gibt manchmal nicht ein Molekül, sondern zwei, welche miteinander im Gleichgewicht stehen:

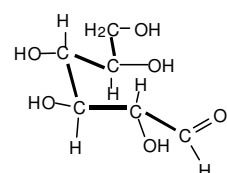


Man spricht von TAUTOMERIE (ein Molekül kann im selben System in zwei Gestalten vorliegen). Anwendungen: Zucker, DNA, ...

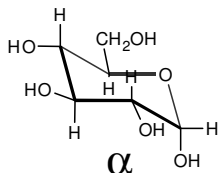
Es kommt offenbar auf die Wanderung eines Protons heraus, sowie eines Elektronenpaares. (↔ Pfeile!). Der Name Enol setzt sich natürlich zusammen aus (Alk)en und (Alkoh)ol. Der Fachausdruck für diese Form der Isomerie ist Tautomerie. Bei den meisten Oxoverbindungen überwiegt die Ketoform die Enolform bei weitem (beispielsweise bei Aceton zu 99,9997%). Anders stellt sich die Sachlage dar, wenn die Möglichkeit zu energetisch günstigen konjugierten Doppelbindungen besteht: in unserem Beispiel (2,4-Pentandion oder Acetylaceton) kommt noch die Möglichkeit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke dazu! (Abb.) Kein Enol gibt 's bei Molekülen, die kein H-Atom am der Oxogruppe benachbarten C-Atom haben!

Die Reaktion Oxoverbindung – Alkohol:

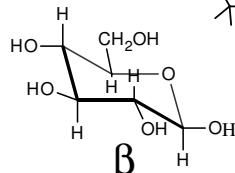
1 Alkohol als auch Aldehyd in einem ist: Das ist der Fall bei dem Molekül 5-Hydroxypentanal:



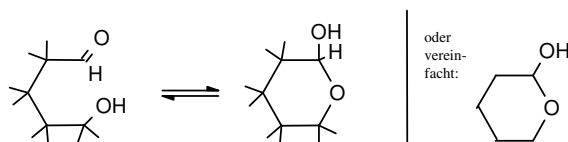
Glucose: offene oder Aldehydform



Halbacetalform: axial oder alpha



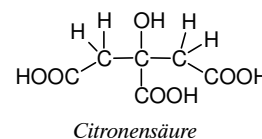
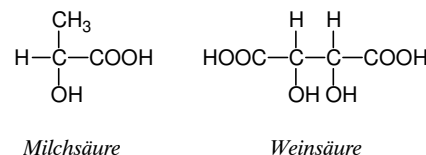
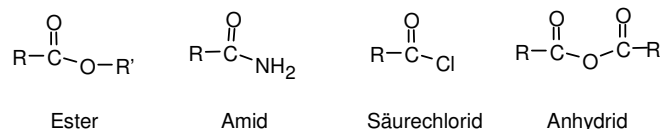
Halbacetalform: equatorial oder beta.



Bei vielen Zuckermolekülen (z.B. bei Glucose), spielt das eine große Rolle: Die sich bei Zuckern bildenden Fünf- und Sechsringe sind besonders stabil und damit energetisch begünstigt: Abb. links und Näheres im Biochemieskript.

Hydroxycarbonsäuren

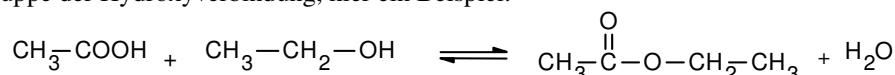
sind Carbonsäurederivate mit einer oder mehreren Hydroxygruppen. Einige Hydroxycarbonsäuren finden sich in Naturprodukten und sind biologisch bedeutsam (Abb.). Die IUPAC-Namen sind etwas komplizierter: 2-Hydroxypropansäure, 2,3-Dihydroxy-butandisäure und 2-Hydroxy-1,2,3-propan-tricarbonsäure. Biologisch wichtig ist noch die Brenztraubensäure oder 2-Oxo-propansäure ($\text{CH}_3\text{-C(O)-COOH}$) bzw. Ihre Salze, die Pyruvate (Biochemie). Eine wichtige aromatische Hydroxysäure ist die Salicylsäure, die 2-Hydroxybenzencarbonsäure. ⚡ Zeichne eine Struktur.

**Übersicht verschiedene Säurederivate:**

Formal entstehen diese Säurederivate (und noch ein paar andere) durch Ersatz der Hydroxygruppe aus der COOH-Gruppe. Wir sehen uns die erste Gruppe etwas genauer an:

Ester, etwas genauer betrachtet

ESTER entstehen formal (und auch real) aus Alkohol (bzw. Phenol) und Säure durch Ersatz der OH-Gruppe der Säure durch eine RO-Gruppe der Hydroxyverbindung, hier ein Beispiel:



Die Reaktion wird durch starke Säuren (z.B. Schwefelsäure) katalysiert und man kann das Gleichgewicht „nach rechts verlagern“, wenn man das Wasser oder den Ester aus dem Reaktionsgemisch entfernt. In unserem Beispiel entsteht als Produkt Ethylethanoat (Essigester), wohlbekannt als Lösungsmittel eines Klebstoffs in einer gelben Tube...

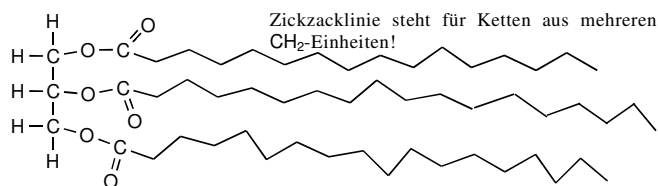
Ester, die aus kleineren Molekülen entstanden sind, nennt man Fruchtester. Warum?

Eigenschaften der Ester: Ester sind eher flüchtig und lipofil, daher gute Lösungsmittel für Fette.

Zwei Typen von biologischen Estern:

☞ Wachse sind Ester langkettiger Carbonsäuren mit ebenfalls langkettigen Alkoholen. Sie überziehen oft Pflanzenteile (Blätter, Früchte) zum Schutz vor Austrocknung. Beispiele: Carnaubawachs, Bienenwachs.

☞ SPEISEFETTE (Fette und Öle, Abb.): sind alle Ester von Glycerin und sogenannten Fettsäuren (das sind meist unverzweigt kettenförmige gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäuren, welche fast immer eine gerade Kohlenstoffzahl aufweisen).



Kurz zur Bedeutung der Fette: Für unsere Gesundheit sind sie aus zwei Gründen unverzichtbar:

☞ weil sie fettlösliche Stoffe transportieren (z.B. fettlösliche Vitamine) und ☞ weil manche (ungesättigte) Fettsäure selbst essentiell ist (essentiell bedeutet, dass Dein Körper diese Moleküle nicht zusammenbauen kann, sondern mit der Nahrung aufnehmen muss – essentiell sind die meisten Vitamine, einige Aminosäuren und natürlich die Mineralstoffe).

Organische Stickstoffverbindungen

Bereits kennen gelernt haben wir Nitroverbindungen und Ester der Salpetersäure. Nun zu Verbindungen, in denen die Stickstoffatome nicht so stark oxidiert sind, die einfachsten sind die

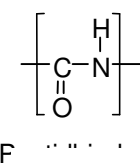
Amine:

Ihre Struktur ist leicht zu verstehen, da sie sich als Ammoniakderivate auffassen lassen, bei denen bis zu drei H-Atome durch Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt wurden.

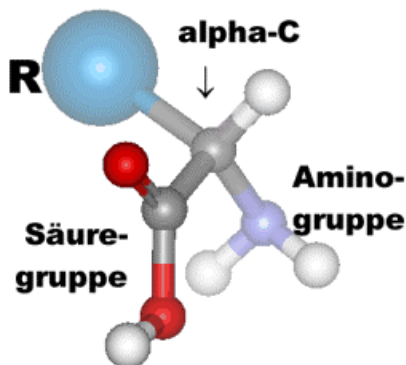


Ammoniak primäres Amin sekundäres Amin tertiäres Amin

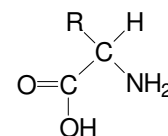
Niedere Amine (=kleine Moleküle, kurze Reste) riechen ähnlich wie Ammoniak bis fischähnlich und sind wie NH_3 Basen (nichtbindendes Elektronenpaar am N-Atom!). Die Nomenklatur ist einfach: man zählt die organischen Reste auf und hängt die Endung -amin dran. Amine sind typische Zwischen- bis Endprodukte des Stoffwechsels. Ihre üblen Gerüche warnen uns vor zersetztem Eiweiß (na ja, bis auf sehr reife Käsesorten...). Aus Ammoniak und Carbonsäure kann man sogar zwei Produkte basteln:

Amide:

sind Carbonsäurederivate, die in der Übersicht schon vorkamen. Sie entstehen durch Ersatz der OH-Gruppe der Säure durch Ammoniak (oder ein Amin). Die darin vorkommende Gruppe könnte man Amidbindung nennen, aber meistens wird sie als PEPTIDBINDUNG bezeichnet. Der abgebildete Strukturbaustein bildet, wiederholt aneinandergereiht, das Rückgrad einiger Kunststoffe (z.B. Polyamide) und der besonders wichtigen Gruppe von Naturstoffen, der PROTEINE. Diese bauen sich bekanntlich auf aus den sogenannten:

Aminosäuren

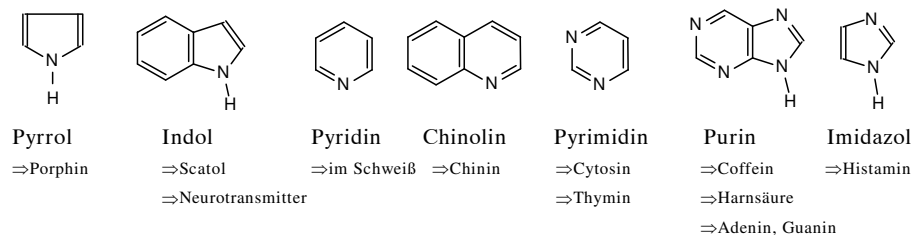
Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass die Aminogruppe am Nachbar-Kohlenstoffatom zur Carbonsäuregruppe hängt (dieses gilt wenigstens für die in der Natur vorkommenden Aminosäuren). Diese Aminosäuren kann man als 2-Aminosäuren bezeichnen, weil die Aminogruppe am zweiten C hängt (früher als α -C-Atom bezeichnet, daher α -Aminosäuren). Die Eigenschaften der Aminosäure werden natürlich besonders von der Art des Rests bestimmt – manche Reste sind lipofil, manche hydrophil, manche polar, manche geladen. Links die allgemeine Struktur der 2-Aminosäuren als Modelldarstellung, rechts als dazu passende Formel:



Die Reste der einzelnen Aminosäure (etwa 20 sind häufig in *allen* Lebewesen) bestimmen dann auch die Eigenschaften des daraus gebildeten Proteins. Ein Protein entsteht durch Kondensation von Aminosäuren, wobei deren Zahl mindestens 50 beträgt (ein Molekül aus weniger Aminosäuren nennen wir Peptid). Alle in der Natur unseres Planeten vorkommenden Aminosäuren (bis auf eine namens *Glycin*) sind L-Aminosäuren, d.h. sie alle haben dieselbe Konfiguration!

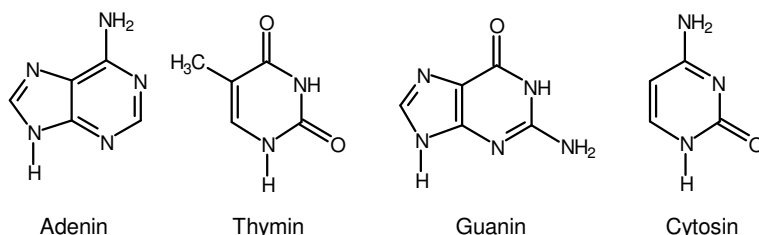
Stickstoffheterocyclen:

sind ringförmige Verbindungen – viele davon aromatisch – wobei ein oder mehrere C-Atome im Ring durch Stickstoffatome ersetzt sind. (Dioxin war ein Sauerstoffheterocyclen und es gibt auch welche mit Schwefel). rechts sind die wichtigsten einfachen Stickstoffheterocyclen abgebildet:

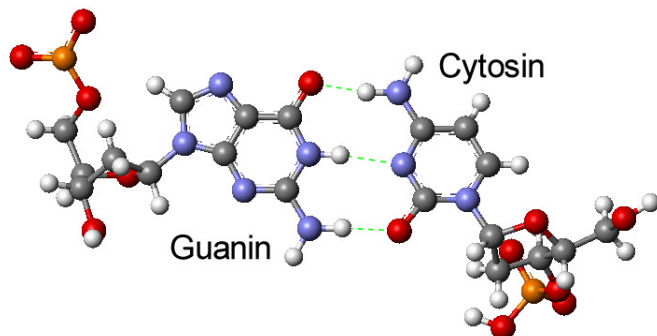


Die abgebildeten PYRIMIDINBASEN (T und C) und PURINBASEN (A und G) sind (unter anderem) bekannt geworden als integrierende Bestandteile von DNA:

DNA und RNA sind polymere Nucleinsäuren, durch die sich Lebewesen zu reproduzieren vermögen und ohne die es auch keinen Stoffwechsel geben kann. In DNA finden wir nur die vier abgebildeten Basen. Die menschliche DNA besteht aus mehr als 3 Milliarden Nucleotiden (ein Nucleotid ist eine Einheit aus Zucker, Phosphat und Base). Nur 25 davon codieren direkt für Proteine, insgesamt dürften 21 000 Gene für Proteine codieren (Sp.d.W. 04/2007, p58).



Es passen Guanin und Cytosin über Wasserstoffbrücken zusammen (Abb.), analog Adenin und Thymin.



Die Basen hängen (bei der DNA) am Zucker Desoxyribose (das ist das „D“ von DNA).

Die Basen bilden das Innenleben der DNA-Doppelhelix und werden dort durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten, bis die Information, die in ihnen steckt, gebraucht



wird.

In diesem vereinfachten Modell (rechts) steht zwei Bänder (diese bilden die Doppel-„Helix“ = Schraube, das Wort bedeutet eigentlich Schnecke) für die beiden Stränge des Moleküls. Diese werden aus Zuckermolekülen (Desoxy-Ribose bei DNA) abwechselnd mit Phosphorsäure gebildet – die Bindungen sind Esterbindungen:

Die Phosphorsäure hat drei OH-Gruppen, zwei davon sind mit je einem Zuckermolekül kondensiert (verestert), sodass sich ein polymeres Molekül bildet. Am Zucker hängt dann jeweils eine der vier erwähnten Basen. Wie dieser Strang ausschnittsweise und schematisch aussieht, zeigt Dir die Abbildung.

Diese Struktur ist 1953 aufgeklärt worden: Nobelpreis für Medizin 1962 an Francis Crick, Maurice Wilkins und James Watson. Den Nobelpreis für Chemie im selben Jahr erhielten John Kendrew und Max Perutz, für die Aufklärung der Struktur von Hämoglobin.

Ende des Chemieskripts.
