

Chemie für Mediziner

Bearbeitet von

Herausgegeben von Axel Zeeck, Mitauteuren: Stephanie Grond, und Sabine Cécile Zeeck

9. Auflage. 2017. Buch. XVI, 528 S. Softcover

ISBN 978 3 437 42445 8

Format (B x L): 21 x 27 cm

[Weitere Fachgebiete > Medizin > Vorklinische Medizin: Grundlagenfächer > Physik, Chemie, Biologie für Mediziner](#)

schnell und portofrei erhältlich bei



Die Online-Fachbuchhandlung beck-shop.de ist spezialisiert auf Fachbücher, insbesondere Recht, Steuern und Wirtschaft. Im Sortiment finden Sie alle Medien (Bücher, Zeitschriften, CDs, eBooks, etc.) aller Verlage. Ergänzt wird das Programm durch Services wie Neuerscheinungsdienst oder Zusammenstellungen von Büchern zu Sonderpreisen. Der Shop führt mehr als 8 Millionen Produkte.

Zeeck

Chemie für Mediziner

9. Auflage

A. Zeeck S. Grond S. C. Zeeck



ELSEVIER

Urban & Fischer

Sicher durch die Prüfung mit dem Doppelpack *Chemie für Mediziner*



Das perfekte Doppel: Das Standardlehrbuch *Chemie für Mediziner* und *Prüfungstraining Chemie*

Für viele Medizinstudenten ist Chemie die erste große Hürde und DAS Angstfach im Studium. Aber auch wenn es sich nicht auf den ersten Blick erschließt: Chemie und Medizin gehören zusammen. Daher: bitte **keine Berührungsängste!** Der "Zeeck" zeigt Ihnen, wie **einfach Chemie sein kann** – auch wenn Sie keine Vorkenntnisse haben. **Verständlich** geschrieben und ohne allzu tief ins Dickicht der chemischen Formeln und Gesetze zu entführen, gibt er Ihnen Schritt für Schritt einen **fundierte Überblick**.

Und im dazu **passenden Arbeitsbuch** finden Sie über **350 Übungsaufgaben** - perfekt auf den GK abgestimmt und unter Berücksichtigung neuer möglicher Fragetypen, die sich aus dem NKLM ergeben können. Im Prüfungstrainer üben Sie das Zeichnen von chemischen Formeln und Reaktionsgleichungen sowie das Rechnen von chemischen Rechenaufgaben (pH-Wert, Stöchiometrie, ...).

Für Spaß und Abwechslung sorgen unterschiedliche **Trainingsformate**: Lückentexte, MC-Fragen, Rechenaufgaben, Kreuzworträtsel, Anregungen zum vernetzten Denken.

Alle Lösungen und detaillierte Rechenwege finden sich am Ende des Werks.

So kommen Sie sicher durch die Prüfung!

Inhalt (Kurzfassung)

Allgemeine Chemie

| | | |
|----|---|-----|
| 1 | Atombau | 3 |
| 2 | Periodensystem der Elemente | 15 |
| 3 | Grundtypen der chemischen Bindung | 29 |
| 4 | Erscheinungsformen der Materie | 51 |
| 5 | Heterogene Gleichgewichte | 67 |
| 6 | Chemische Reaktionen | 83 |
| 7 | Salzlösungen | 101 |
| 8 | Säuren und Basen | 113 |
| 9 | Oxidation und Reduktion | 139 |
| 10 | Metallkomplexe | 165 |

Organische Chemie

| | | |
|----|--|-----|
| 11 | Einführung und Kohlenwasserstoffe | 181 |
| 12 | Kinetik chemischer Reaktionen | 221 |
| 13 | Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen | 233 |
| 14 | Aldehyde und Ketone | 273 |
| 15 | Chinone | 289 |
| 16 | Carbonsäuren und Carbonsäurederivate | 295 |
| 17 | Derivate anorganischer Säuren | 321 |
| 18 | Stereochemie | 333 |
| 19 | Aminosäuren und Peptide | 349 |
| 20 | Kohlenhydrate | 377 |
| 21 | Heterocyclen | 403 |
| 22 | Medizinisch relevante Werkstoffe | 419 |
| 23 | Spektroskopie in Chemie und Medizin | 427 |
| | | |
| | Lösungen der Aufgaben | 441 |
| | Glossar | 489 |
| | Sachverzeichnis | 503 |



Medizinische relevante Themen

| | | | |
|--|-----|--|-----|
| Warum ist Elektrosmog bedenklich? | 13 | Cholesterin und Arteriosklerose | 243 |
| Elementhäufigkeit im menschlichen Körper | 21 | Inhalationsnarkotika | 247 |
| Vom Zusammenwirken der Elemente | 22 | Benzpyren und Krebs | 249 |
| Radioisotope in der Strahlentherapie | 25 | Schwefel im Knoblauch | 253 |
| Metalle als dentale Werkstoffe | 31 | Catecholamine sind Neurotransmitter | 258 |
| Salze für die Gesundheit | 36 | Nutzen und Schaden liegen dicht beieinander | 259 |
| Salzkristalle im Ohr für den Gleichgewichtssinn | 36 | Dioxin in Fleisch und Eiern | 263 |
| Was oben fehlt, macht unten krank | 45 | Formalin in der Anatomie | 275 |
| Abkühlung durch Schwitzen | 58 | Aceton in der Atemluft | 276 |
| Haben Zellen eine Wasserleitung? | 62 | Progesteron im weiblichen Zyklus | 277 |
| Tyndall-Effekt im Auge | 63 | PAS-Reaktion: Was verbirgt sich dahinter? | 278 |
| Taucher leben gefährlich | 68 | Chloralhydrat | 281 |
| Verteilungsprozesse im Körper | 69 | Transaminasen in der Diagnose | 284 |
| Die Lunge reguliert den Gasaustausch | 70 | Chemie des Sehens | 284 |
| Die Niere kontrolliert den Flüssigkeitshaushalt | 72 | Die Rolle von Vitamin K bei der Blutgerinnung | 293 |
| Osmodiuretika | 74 | Retinsäure für das Gehirn | 297 |
| Warum sind Regenwasser oder Meerwasser „giftig“? | 75 | Ursodeoxycholsäure, eine bärenstarke Gallensäure .. | 302 |
| Nervenreizleitung, was ist das? | 75 | Prostaglandine sind Gewebshormone | 304 |
| Kann der Mensch leuchten? | 89 | Aspirin® ist schon über 100 Jahre alt | 309 |
| Die Wärmeregulation – das A und O für Wohlbefinden und Gesundheit | 90 | Essentielle Fettsäuren | 313 |
| Gleichgewicht oder Fließgleichgewicht: Was braucht der Mensch? | 99 | Artemisinin hilft bei Malaria | 315 |
| Das Aussalzen von Proteinen | 104 | Acetylcholin – ein wichtiger Neurotransmitter | 316 |
| Salze als Abführmittel (Laxantien) | 104 | Wer bedient Cannabinoid-Rezeptoren? | 318 |
| Lithiumsalze in der Psychiatrie | 105 | Penicillin, ein β -Lactam-Antibiotikum | 319 |
| Nierensteine | 107 | Ammoniak ist ein Zellgift | 323 |
| Knochen- und Zahnbildung | 107 | Sulfonamide | 328 |
| Ionenwanderung im Wurzelkanal | 110 | Phosphor ist ein „anfeuerndes Element“ | 330 |
| Säuren und Laugen rufen Verätzungen hervor | 123 | Thalidomid hat zwei Gesichter | 346 |
| Lebensmittel beeinflussen den Säure-Base-Haushalt | 124 | Es gibt essentielle Aminosäuren | 351 |
| Allzu viel ist ungesund | 127 | Histamin – ein Mediator bei Allergien | 357 |
| Pufferkapazität des Blutes | 136 | Hormone der Schilddrüse | 359 |
| Im Notfall hilft eine Plastiktüte | 136 | Nicht nur Zucker schmeckt süß | 362 |
| Desinfektion ist unverzichtbar | 142 | Prolin im Gluten | 366 |
| Stickstoffoxide machen Karriere | 148 | Was führt zur Alzheimer-Erkrankung? | 372 |
| Stoffwechselenergie als Stromquelle | 151 | Ein Peptid reguliert den Zuckerstoffwechsel | 375 |
| Power für die Zellen | 162 | Vitamin C – ein Zuckerderivat | 387 |
| Platin in der Krebstherapie | 168 | Karies und Saccharose | 394 |
| Gift und Botenstoff zugleich | 176 | Lactoseintoleranz und Galaktosämie | 394 |
| Morbus Wilson | 177 | Herzwirksame Glykoside aus dem Fingerhut | 395 |
| Paraffine | 194 | Hyaluronsäure und Heparin – Glykosaminoglykane mit besonderen Eigenschaften | 398 |
| Chlorethan und Halothan | 202 | Gibt es essentielle Monosaccharide? | 401 |
| Oxidativer Stress | 203 | Bei Eisen gibt es ein Zuwenig und Zuviel | 406 |
| Benzol ist toxisch | 214 | Nicotin – zwischen Pflanzenschutz und Krebs | 408 |
| Benzol hat eine Sonderstellung | 217 | Serotonin und Melatonin. Nacharbeit als Diabetes-Risiko? | 410 |
| Jedes Enzym hat seine eigene Kinetik | 230 | Coffein macht munter | 411 |
| Unterschiedliche Alkoholwirkungen | 230 | Nucleinsäuren als Angriffsstöße für Arzneimittel | 414 |
| Methanol ist ein starkes Gift | 241 | Photometrische Blutuntersuchungen | 430 |
| Ethanol ist giftig und macht süchtig | 241 | Magnetresonanz-Tomographie (MRT) | 435 |
| | | Röntgendiagnostik | 437 |

Inhalt

Allgemeine Chemie

| | |
|--|-----------|
| 1 Atombau | 3 |
| 1.1 Elementarteilchen | 3 |
| 1.2 Aufbau eines Atoms | 4 |
| 1.3 Isotope | 5 |
| 1.4 Elemente | 5 |
| 1.5 Atommasse, Stoffmenge Mol | 6 |
| 1.6 Aufbau der Elektronenhülle | 8 |
| 1.6.1 Allgemeines | 8 |
| 1.6.2 Quantenzahlen | 8 |
| 1.6.3 Elektronenkonfiguration | 9 |
| 1.6.4 Atomorbitale | 11 |
| 2 Periodensystem der Elemente | 15 |
| 2.1 Übersicht und Historisches | 15 |
| 2.2 Beschreibung des Aufbaus | 15 |
| 2.3 Elektronenkonfiguration als Wegweiser | 17 |
| 2.4 Hauptgruppen- und Nebengruppenelemente | 18 |
| 2.5 Biochemisch und medizinisch wichtige Elemente | 20 |
| 2.6 Radioisotope | 23 |
| 3 Grundtypen der chemischen Bindung | 29 |
| 3.1 Oktettregel | 29 |
| 3.2 Metallische Bindung | 29 |
| 3.3 Ionenbindung | 31 |
| 3.3.1 Kationen | 31 |
| 3.3.2 Anionen | 32 |
| 3.3.3 Neigung zur Ionenbildung | 32 |
| 3.3.4 Atom- und Ionenradien | 33 |
| 3.3.5 Salze | 34 |
| 3.3.6 Namen wichtiger Ionen/Salze, Molberechnung | 35 |
| 3.4 Atombindung | 37 |
| 3.4.1 Schreibweise und Definitionen | 37 |
| 3.4.2 Moleküle | 38 |
| 3.4.3 Bindungslänge und Bindungsenergie | 39 |
| 3.4.4 Molekülorbitale | 39 |
| 3.4.5 Das Methan-Molekül | 40 |
| 3.4.6 C–C-Einfachbindungen | 41 |
| 3.4.7 Mehrfachbindungen | 42 |
| 3.4.8 Die polarisierte Atombindung | 45 |
| 3.4.9 Beispiele für Dipolmoleküle | 46 |
| 4 Erscheinungsformen der Materie | 51 |
| 4.1 Aggregatzustände | 51 |
| 4.2 Gase | 52 |
| 4.2.1 Druck und Druckmessung | 52 |
| 4.2.2 Gasgesetze | 53 |
| 4.3 Flüssigkeiten | 54 |
| 4.4 Feststoffe | 55 |
| 4.5 Phasenumwandlungen | 57 |
| 4.6 Eigenschaften von Wasser und Schwefelwasserstoff | 60 |
| 4.7 Reinstoffe und Stoffgemische | 62 |
| 4.7.1 Unterscheidungsmerkmale | 62 |
| 4.7.2 Homogen und heterogen | 63 |
| 5 Heterogene Gleichgewichte | 67 |
| 5.1 Gesättigte Lösungen und Löslichkeit | 67 |
| 5.2 Nernst-Verteilungsgesetz | 69 |
| 5.3 Henry-Dalton-Gesetz | 70 |
| 5.4 Adsorption an Oberflächen | 71 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.5 | Gleichgewichte in Gegenwart von Membranen | 71 |
| 5.5.1 | Membran | 71 |
| 5.5.2 | Diffusion | 71 |
| 5.5.3 | Dialyse | 72 |
| 5.5.4 | Osmose | 72 |
| 5.5.5 | Membranpotenzial | 75 |
| 5.6 | Verfahren zur Stofftrennung | 76 |
| 6 | Chemische Reaktionen | 83 |
| 6.1 | Definition | 83 |
| 6.2 | Chemische Gleichungen | 83 |
| 6.3 | Stöchiometrische Berechnungen | 85 |
| 6.4 | Energetik chemischer Reaktionen | 88 |
| 6.4.1 | Allgemeines | 88 |
| 6.4.2 | Reaktionswärme (= Reaktionsenthalpie) | 89 |
| 6.4.3 | Reaktionsentropie | 91 |
| 6.4.4 | Gibbs-Energie – Triebkraft chemischer Reaktionen | 92 |
| 6.5 | Chemisches Gleichgewicht | 93 |
| 6.5.1 | Allgemeines | 93 |
| 6.5.2 | Massenwirkungsgesetz | 94 |
| 6.5.3 | Prinzip des kleinsten Zwanges | 94 |
| 6.5.4 | Gibbs-Energie und chemisches Gleichgewicht | 95 |
| 6.6 | Gekoppelte Reaktionen | 97 |
| 6.7 | Fließgleichgewichte | 98 |
| 7 | Salzlösungen | 101 |
| 7.1 | Vorgänge beim Lösen von Salzen | 101 |
| 7.1.1 | Dissoziation | 101 |
| 7.1.2 | Hydratation von Ionen | 102 |
| 7.1.3 | Lösungsenthalpie | 105 |
| 7.2 | Löslichkeitsprodukt | 106 |
| 7.3 | Fällungs-Reaktionen | 107 |
| 7.4 | Elektrolyse | 109 |
| 8 | Säuren und Basen | 113 |
| 8.1 | Säure-Base-Definitionen | 113 |
| 8.2 | Konjugierte Säure-Base-Paare und Ampholyte | 115 |
| 8.3 | Eigendissoziation des Wassers, pH-Wert | 118 |
| 8.4 | Stärke von Säuren und Basen | 120 |
| 8.5 | Berechnung von pH-Werten | 123 |
| 8.5.1 | Starke Säuren | 123 |
| 8.5.2 | Schwache Säuren | 123 |
| 8.6 | Messung von pH-Werten | 125 |
| 8.7 | Neutralisation | 126 |
| 8.8 | pH-Wert von Salzlösungen | 127 |
| 8.9 | Säure-Base-Titration | 128 |
| 8.9.1 | Titrationskurven | 128 |
| 8.9.2 | Gehaltsbestimmung durch Titration | 130 |
| 8.10 | Pufferlösungen | 130 |
| 8.10.1 | Puffersubstanzen und ihre Wirkung | 131 |
| 8.10.2 | Puffergleichung | 131 |
| 8.10.3 | Pufferkapazität | 132 |
| 8.10.4 | pH-Optimum und Pufferbereich | 133 |
| 8.10.5 | Phosphat-Puffer | 134 |
| 8.10.6 | Kohlensäure-Puffer | 135 |
| 9 | Oxidation und Reduktion | 139 |
| 9.1 | Elektronenübergänge bei chemischen Reaktionen | 139 |
| 9.2 | Definitionen | 140 |
| 9.3 | Redox-Teilreaktionen sind umkehrbar | 142 |
| 9.4 | Spannungsreihe | 143 |
| 9.5 | Richtung des Elektronenflusses zwischen Redoxpaaren | 144 |
| 9.6 | Aufstellen von Redoxgleichungen | 145 |
| 9.6.1 | Oxidationsstufen als Hilfsgröße | 145 |
| 9.6.2 | Beispiele für Redoxgleichungen | 146 |
| 9.7 | Elektrochemische Zelle | 148 |
| 9.8 | Elektromotorische Kraft (EMK) | 150 |

| | | |
|--------------------------|---|------------|
| 9.9 | Elektrodenpotenziale | 152 |
| 9.10 | Nernst-Gleichung | 154 |
| 9.11 | Redox- und Säure-Base-Reaktionen im Vergleich | 156 |
| 9.12 | pH-Abhängigkeit von Redoxpotenzialen | 157 |
| 9.12.1 | Normalpotenziale bei pH = 7 | 157 |
| 9.12.2 | pH-Bestimmung durch Potenzialmessung | 158 |
| 9.13 | Knallgasreaktion und Atmungskette | 159 |
| 10 | Metallkomplexe | 165 |
| 10.1 | Koordinative Bindung | 165 |
| 10.2 | Aufbau von Metallkomplexen | 166 |
| 10.3 | Chelatkomplexe | 169 |
| 10.4 | Reaktionen mit Metallkomplexen | 170 |
| 10.4.1 | Ligandenaustausch-Reaktionen | 170 |
| 10.4.2 | Stabilität von Metallkomplexen | 171 |
| 10.5 | Durch Komplexbildung veränderte Eigenschaften von Metallionen | 172 |
| 10.6 | Bedeutung von Chelatkomplexen | 174 |
| Organische Chemie | | |
| 11 | Einführung und Kohlenwasserstoffe | 181 |
| 11.1 | Grundlagen | 181 |
| 11.1.1 | Organische Chemie – die chemische Brücke in die Welt des Lebens | 181 |
| 11.1.2 | Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff | 182 |
| 11.1.3 | Funktionelle Gruppen am Kohlenstoff | 184 |
| 11.1.4 | Elementare Reaktionstypen am Kohlenstoff | 185 |
| 11.1.5 | Kohlenstoff ist einzigartig | 186 |
| 11.2 | Alkane | 188 |
| 11.2.1 | Summenformel und Struktur | 188 |
| 11.2.2 | Nomenklatur | 190 |
| 11.2.3 | Molekülmmodelle | 191 |
| 11.2.4 | Konformationsisomere | 192 |
| 11.2.5 | Physikalische Eigenschaften | 194 |
| 11.3 | Cycloalkane | 195 |
| 11.3.1 | Struktur | 195 |
| 11.3.2 | Konformationen des Cyclohexans | 196 |
| 11.3.3 | Cyclohexanderivate | 196 |
| 11.4 | Reaktionen der Alkane | 198 |
| 11.4.1 | Homolytischer/heterolytischer Bindungsbruch | 198 |
| 11.4.2 | Radikalische Substitution | 199 |
| 11.4.3 | Oxidation der Alkane | 202 |
| 11.5 | Alkene | 204 |
| 11.5.1 | Konstitution und Nomenklatur | 204 |
| 11.5.2 | Geometrische Isomerie | 205 |
| 11.5.3 | Additions-Reaktionen | 206 |
| 11.5.4 | Diene und Polyene | 210 |
| 11.6 | Alkine | 212 |
| 11.7 | Aromaten (Arene) | 213 |
| 11.7.1 | Molekülbau und Mesomerie des Benzols | 213 |
| 11.7.2 | Reaktionen des Benzols | 214 |
| 11.7.3 | Einzelschritte der elektrophilen aromatischen Substitution | 217 |
| 12 | Kinetik chemischer Reaktionen | 221 |
| 12.1 | Von der Thermodynamik zur Kinetik | 221 |
| 12.2 | Reaktionsgeschwindigkeit | 222 |
| 12.2.1 | Geschwindigkeitsgesetz und Reaktionsordnung | 222 |
| 12.2.2 | Molekularität von Reaktionen | 224 |
| 12.2.3 | Temperaturabhängigkeit | 224 |
| 12.3 | Katalyse | 226 |
| 12.4 | Enzymkinetik | 228 |
| 13 | Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen | 233 |
| 13.1 | Alkanole und Phenole | 233 |
| 13.1.1 | Klassifizierung und Nomenklatur | 233 |
| 13.1.2 | Eigenschaften und Reaktionen | 236 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 13.1.3 | Mehrwertige Alkanole und Phenole | 239 |
| 13.1.4 | Wo spielen Alkanole eine Rolle? | 240 |
| 13.2 | Ether | 246 |
| 13.2.1 | Nomenklatur und Eigenschaften | 246 |
| 13.2.2 | Reaktionen | 247 |
| 13.2.3 | Kronenether | 249 |
| 13.3 | Thiole und Thioether | 251 |
| 13.3.1 | Nomenklatur und Eigenschaften | 251 |
| 13.3.2 | Reaktionen | 252 |
| 13.3.3 | Bedeutung des Schwefels | 254 |
| 13.4 | Amine | 256 |
| 13.4.1 | Klassifizierung und Nomenklatur | 256 |
| 13.4.2 | Basizität | 257 |
| 13.4.3 | Salzbildung | 257 |
| 13.4.4 | Beispiele für Amine | 258 |
| 13.5 | Halogenkane und Halogenaromaten | 261 |
| 13.6 | Nucleophile Substitution | 263 |
| 13.6.1 | Allgemeines | 263 |
| 13.6.2 | Eigenschaften der Reaktionspartner | 265 |
| 13.6.3 | S_N2 -Reaktion | 266 |
| 13.6.4 | S_N1 -Reaktion | 266 |
| 13.6.5 | Vergleich der S_N1 - und S_N2 -Reaktion | 267 |
| 13.7 | Eliminierungen | 268 |
| 13.7.1 | Allgemeines | 268 |
| 13.7.2 | E2-Reaktionen | 269 |
| 13.7.3 | E1-Reaktionen | 270 |
| 14 | Aldehyde und Ketone | 273 |
| 14.1 | Bau und Reaktionsverhalten der Carbonylgruppe | 273 |
| 14.2 | Struktur und Nomenklatur | 275 |
| 14.3 | Herstellung und Eigenschaften | 277 |
| 14.4 | Keto-Enol-Tautomerie | 278 |
| 14.5 | Nucleophile Addition von Wasser und Alkoholen | 280 |
| 14.6 | Addition primärer Amine | 282 |
| 14.7 | Reduktion der Carbonylgruppe | 285 |
| 14.8 | Aldol-Kondensation (C-C-Verknüpfung) | 286 |
| 15 | Chinone | 289 |
| 15.1 | Strukturen der Chinone | 289 |
| 15.2 | Redoxreaktionen | 291 |
| 16 | Carbonsäuren und Carbonsäurederivate | 295 |
| 16.1 | Carbonsäuren | 295 |
| 16.1.1 | Struktur und Nomenklatur | 295 |
| 16.1.2 | Eigenschaften | 297 |
| 16.1.3 | Salzbildung | 300 |
| 16.1.4 | Carbonsäuren mit zusätzlichen funktionellen Gruppen | 302 |
| 16.2 | Carbonsäurederivate | 305 |
| 16.2.1 | Allgemeines | 305 |
| 16.2.2 | Carbonsäurechloride | 307 |
| 16.2.3 | Carbonsäureanhydride | 308 |
| 16.2.4 | Carbonsäureester | 310 |
| 16.2.5 | Thioester | 315 |
| 16.2.6 | Carbonsäureamide | 316 |
| 17 | Derivate anorganischer Säuren | 321 |
| 17.1 | Kohlensäure und Harnstoff | 321 |
| 17.2 | Phosphorsäure | 323 |
| 17.3 | Schwefel- und Salpetersäure | 327 |
| 17.4 | Gibbs-Energie der Hydrolyse | 329 |
| 18 | Stereochemie | 333 |
| 18.1 | Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum | 333 |
| 18.1.1 | Grundbegriffe | 333 |
| 18.1.2 | Optische Aktivität | 335 |
| 18.1.3 | Chirale Erkennung und Stereoselektivität | 336 |
| 18.1.4 | Schreibweise und Nomenklatur chiraler Verbindungen | 338 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 18.2 | Verbindungen mit zwei Chiralitätszentren | 341 |
| 18.2.1 | Enantiomere und Diastereomere | 341 |
| 18.2.2 | Racemat und Racematspaltung | 342 |
| 18.2.3 | <i>meso</i> -Weinsäure | 343 |
| 18.3 | Zur Struktur organischer Moleküle | 344 |
| 18.3.1 | Arten der Isomerie | 344 |
| 18.3.2 | Konstitution, Konfiguration und Konformation | 344 |
| 18.3.3 | Chiralität bei Arzneimitteln | 346 |
| 19 | Aminosäuren und Peptide | 349 |
| 19.1 | Einfache Aminosäuren | 349 |
| 19.1.1 | Struktur | 349 |
| 19.1.2 | Chiralität | 351 |
| 19.1.3 | Zwitterion | 352 |
| 19.1.4 | Molekülform in Abhängigkeit vom pH-Wert | 352 |
| 19.1.5 | Chelatkomplexe | 353 |
| 19.1.6 | Titrationskurve und Puffereigenschaften | 354 |
| 19.1.7 | Isolelektrischer Punkt | 355 |
| 19.1.8 | Decarboxylierung zu biogenen Aminen | 357 |
| 19.1.9 | Veresterung und Acylierung | 358 |
| 19.2 | Peptide | 360 |
| 19.2.1 | Peptidbindung und Primärstruktur (Sequenz) | 360 |
| 19.2.2 | Aufbau von Peptidketten | 363 |
| 19.2.3 | Abbau von Peptidketten | 364 |
| 19.2.4 | Sekundärstruktur von Peptiden | 365 |
| 19.2.5 | Zur Raumstruktur von Peptiden und Proteinen | 368 |
| 19.2.6 | Posttranskriptionale Modifikation von Aminosäuren | 372 |
| 19.2.7 | Insulin | 373 |
| 20 | Kohlenhydrate | 377 |
| 20.1 | Bausteine und Biopolymere | 377 |
| 20.2 | Monosaccharide | 378 |
| 20.2.1 | Triosen | 379 |
| 20.2.2 | Tetrosen | 379 |
| 20.2.3 | Pentosen | 380 |
| 20.2.4 | Hexosen | 381 |
| 20.2.5 | Eigenschaften und Reaktionen der Monosaccharide | 382 |
| 20.2.6 | Bildung cyclischer Halbacetale, Haworth-Formel | 383 |
| 20.2.7 | Sesselform-Schreibweise der Pyranosen | 385 |
| 20.2.8 | Abgewandelte Monosaccharide | 387 |
| 20.2.9 | Glykoside | 388 |
| 20.3 | Disaccharide | 391 |
| 20.3.1 | Allgemeines | 391 |
| 20.3.2 | Beispiele wichtiger Disaccharide | 392 |
| 20.4 | Polysaccharide | 396 |
| 20.4.1 | Cellulose | 396 |
| 20.4.2 | Stärke | 396 |
| 20.4.3 | Glykogen | 397 |
| 20.5 | Glykolipide und Glykoproteine | 399 |
| 21 | Heterocyclen | 403 |
| 21.1 | Fünfgliedrige Heterocyclen | 403 |
| 21.2 | Sechsgliedrige Heterocyclen | 409 |
| 21.3 | Mehrkernige Heterocyclen | 409 |
| 21.4 | Nukleinsäuren | 411 |
| 21.5 | Riboflavin und Folsäure | 416 |
| 22 | Medizinisch relevante Werkstoffe | 419 |
| 22.1 | Allgemeines über Werkstoffe und Biomaterialien | 419 |
| 22.2 | Metalle | 420 |
| 22.3 | Keramische Materialien | 422 |
| 22.4 | Polymere | 423 |
| 23 | Spektroskopie in Chemie und Medizin | 427 |
| 23.1 | Allgemeines | 427 |
| 23.2 | UV/VIS-Spektroskopie | 428 |
| 23.3 | IR-Spektroskopie | 431 |

Inhalt

| | | |
|------------------------------|------------------------|------------|
| 23.4 | NMR-Spektroskopie | 433 |
| 23.5 | Röntgenstrukturanalyse | 436 |
| 23.6 | Massenspektrometrie | 438 |
| Lösungen der Aufgaben | | 441 |
| | Allgemeine Chemie | 441 |
| | Organische Chemie | 457 |
| Glossar | | 489 |
| Sachverzeichnis | | 503 |

3

Grundtypen der chemischen Bindung

Orientierung

Atome eines Elements können sowohl miteinander als auch mit Atomen anderer Elemente zusammentreffen. Dieses Wechselspiel des sich miteinander Verbindens und wieder Lösens liegt allen chemischen Prozessen zu grunde. Es geht in einem Chemiebuch darum, die Regeln für dieses Wechselspiel kennen zu lernen. Das, was die entstehenden Gebilde (Metalle, Salze, Moleküle) zusammenhält, bezeichnet man als *chemische Bindung*. Dabei prägt jedes Element der Materie seinen „Charakter“ ein, der formal mit der Elektronenkonfiguration der Atome zusammenhängt. Den Qualitäten von Elementen in ihren Verbindungen nachzuspüren ist der Weg, um aus der Welt der Atome und Elementarteilchen wieder zu den wahrnehmbaren Eigenschaften in der Welt der Minerale und der Lebewesen zu gelangen.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

- Was sind Metalle, was Nichtmetalle?
- Wie entstehen Ionen und was sind Salze?
- Wie kommt es zur Atombindung und was sind Moleküle?
- Wie sehen die Dipolmoleküle von Wasser und Ammoniak aus?
- Welche Bindungen gehen Kohlenstoffatome mit sich selbst und mit Atomen anderer Elemente ein?

3.1 Oktettregel

Für den Zusammenhalt von Atomen ist eine chemische Bindung erforderlich, von der es drei Grundtypen gibt: die **metallische Bindung**, die **Ionenbindung** und die **Atombindung**. Die Tendenz dazu, die eine oder andere Bindung einzugehen, hängt mit der Konfiguration der Valenzelektronen zusammen. Erreicht die Valenzschale eines Atoms durch die Bindung **Edelgaskonfiguration** mit acht Valenzelektronen (s^2p^6) wie im Neon, Argon oder Krypton bzw. mit zwei Valenzelektronen ($1s^2$) wie beim Helium, so ist die Anordnung *energetisch günstig* und damit stabil. Edelgasatome haben deshalb eine geringe Tendenz, miteinander oder mit Atomen anderer Elemente Bindungen einzugehen, Edelgase liegen atomar vor. Die Atome der meisten übrigen Elemente versuchen sich mit einem oder mehreren Bindungspartnern so zu arrangieren, dass möglichst die Edelgas-Konfiguration ($1s^2$ oder s^2p^6) auf der äußeren Schale erreicht wird.

Oktettregel



Oktettregel (Edelgasregel): Die Atome der Elemente ab der 2. Periode sind bestrebt, beim Ausbilden einer chemischen Bindung acht Valenzelektronen um sich anzuordnen.

3.2 Metallische Bindung

Metall

Metalle. Vorzugsweise Atome von Elementen mit einem oder zwei Valenzelektronen können sich fest zusammenlagern, indem sich die Atome in Gittern anordnen und die Valenzelektronen so weit gelockert sind, dass sie sich zwischen den räumlich fixierten, positiv geladenen *Atomrümpfen* frei bewegen können. Die Elektronen sind gleichsam ein „*Elektronengas*“, sie gehören zu keinem einzelnen Atom mehr, sie sind *delokalisiert, leicht beweglich und halten als Elektronenwolke die positiv geladenen Atomrümpfe zusammen*. Derartige Atomverbände haben einen regelmäßigen Aufbau, bilden Kristalle, glänzen an der Oberfläche, besitzen eine gute Wärmeleitfähigkeit und leiten den elektrischen Strom. Elemente

Nichtmetall

mit solchen Eigenschaften heißen **Metalle**. Alle Elemente, die keine metallische Bindung eingehen, bezeichnet man als **Nichtmetalle**.

metallische Bindung

! Die Anziehungskräfte, die zwischen Atomen durch delokalisierte Valenzelektronen zu stehen kommen, bezeichnet man als **metallische Bindung**.

Übergangsmetall

Metalle im Periodensystem. Im Periodensystem stehen die Metalle bevorzugt in den Hauptgruppen 1 und 2, und außerdem sind alle Elemente der Nebengruppen Metalle, was sich in dem Synonym **Übergangsmetalle** ausdrückt. Zwischen den Metallen und den Nichtmetallen gibt es sog. *Halbmetalle* wie z. B. Silicium oder Germanium.

Ein Blick auf das Periodensystem (Abb. 3/1) zeigt, wo man Metalle und Nichtmetalle findet. Innerhalb einzelner Hauptgruppen kann ein Wechsel der Eigenschaften eintreten. *Kohlenstoff* (Gruppe 14) ist ein Nichtmetall, *Silicium* und *Germanium* sind Halbmetalle, *Zinn* und *Blei* sind Metalle. Innerhalb einer Periode stehen links die Metalle (Alkali- und Erdalkalimetalle) und rechts die Nichtmetalle (*Sauerstoff/Schwefel, Halogene, Edelgase*). Anders ausgedrückt: Links unten im Periodensystem stehen typische Metalle (z. B. *Caesium*), rechts oben typische Nichtmetalle (z. B. *Fluor*).

! Der *metallische Charakter* eines Elements nimmt innerhalb einer *Hauptgruppe* von oben nach unten *zu* und innerhalb einer *Periode* von links nach rechts *ab*.

Legierung

Legierungen. Mischt man verschiedene Metalle, z. B. durch Schmelzen und Wiederabkühlen, so bilden sich häufig Mischkristalle. Man bezeichnet solche Metallsysteme, die als Werkstoffe von großer Bedeutung sind, als **Legierungen**. Dies sind keine Verbindungen oder Stoffgemische, sondern sog. *intermetallische Phasen*. In Abhängigkeit von der Größe der Metallatome und der Anzahl der Valenzelektronen weisen manche Legierungen eine definierte Zusammensetzung auf. Sie liegen in bestimmten Kristallstrukturen vor, die anders sind als die der reinen Komponenten. So wird verständlich, dass sich die physika-

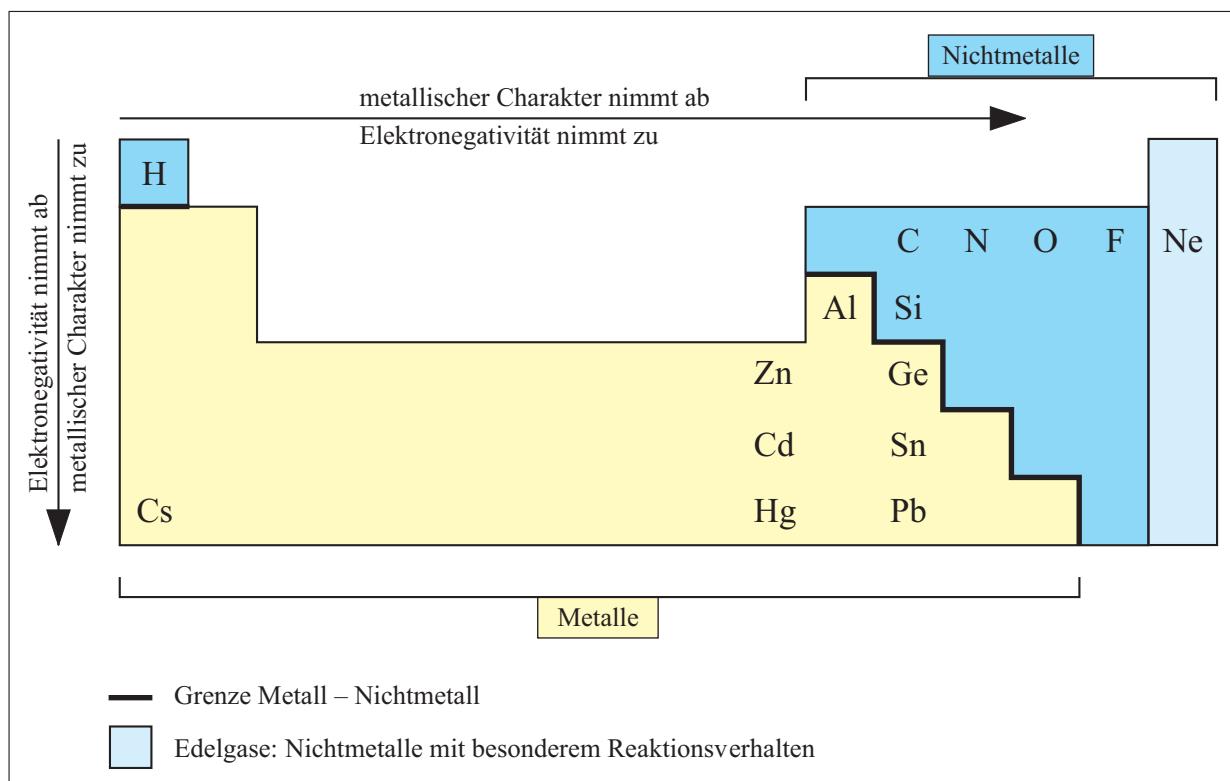
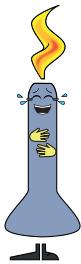


Abb. 3/1 Metalle und Nichtmetalle im Periodensystem. Änderung von Metallcharakter und Elektronegativität innerhalb der Perioden und Gruppen (beispielhaft Gruppe 14).

lischen Eigenschaften von Legierungen oft sehr stark von den Eigenschaften der reinen Metalle unterscheiden, z. B. durch eine veränderte *Leitfähigkeit* oder eine größere *Härte*. Aber auch die *Korrosionsbeständigkeit* kann sich erhöhen, wie z. B. beim Eisen durch Zulegieren von Chrom, Nickel oder Molybdän (*V2A-Stahl*). Andere Beispiele für Legierungen sind *Bronze* (Cu/Sn), *Messing* (Cu/Zn) und *Neusilber* (Cu/Ni/Zn).

! Legierungen sind metallische Werkstoffe, die aus zwei oder mehr chemischen Elementen bestehen.

Für die Entwicklung der Menschheit spielten die Fähigkeit, Metalle zu gewinnen, und das Erlernen der Metallverarbeitung eine große Rolle, weil sich dies unmittelbar auf die Werkzeug- und Waffentechnik auswirkte. Die Bezeichnungen Bronze- und Eisenzeit für bestimmte Epochen deuten darauf hin.



Metalle als dentale Werkstoffe

In der Zahnmedizin werden Metalle für konservierende Zwecke, für den Zahnersatz und für Implantate verwendet (☞ Kap. 22.2). Voraussetzung ist, dass die eingesetzten Metalle keine giftigen Ionen freisetzen, d. h., sie müssen im biologischen Milieu sicher (*biokompatibel*) sein. Dies können Edelmetalle bzw. deren korrosionsfeste Legierungen gewährleisten, z. B. **Gold**, das wegen seiner geringen Härte mit Platin, Palladium, Silber und Kupfer legiert wird. Für die Zahnkonservierung größte Bedeutung hat immer noch das **Silberamalgam**. Intensives Verreiben von Quecksilber mit einem Metallpulver, das überwiegend Silber und kleine Teile Zinn, Zink und/oder Kupfer enthält, liefert ein plastisches Material, das nach kurzer Zeit fest wird. Beim Aushärten dehnt sich der Metallkörper etwas aus, wodurch ein fester Sitz im Zahn erreicht wird. Silberamalgam wird wegen der Gefahr chronischer Gesundheitsbelastungen kritisch gesehen und durch Keramik-Materialien, z.B. auf der Basis von **Porzellan** oder **Zirkonoxid** (ZrO_2), ersetzt (☞ Kap. 22.3).

Für Implantate hat sich das **Titan** als Werkstoff der Wahl durchgesetzt. Das Metall ist korrosionsbeständig, biokompatibel sowie für die Belastungen im Mund ausreichend fest. Hinzu kommen im Vergleich zu Gold eine geringere Wärmeleitfähigkeit und eine größere Röntgentransparenz. Für den Aufbau implantatgetragener Suprastrukturen kann Titan mit **Aufbrenneramiken** verarbeitet werden, die den ästhetischen Anforderungen beim Zahnersatz Genüge tun.

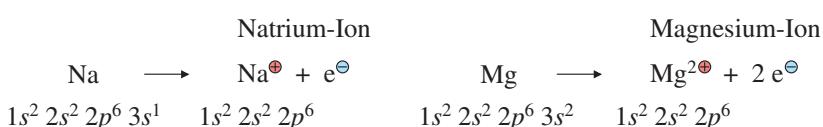
Eine Regel sollte allerdings Beachtung finden: Jeder Patient sollte nur **ein** Metall im Mund haben. Bei verschiedenen Metallen besteht die Gefahr, dass sich unter Einwirkung des Speichels Lokalströme ausbilden, die die Gesundheit beeinträchtigen.

3.3 Ionenbindung

3.3.1 Kationen

Kation

Atome mit einer *geringen* Anzahl Valenzelektronen (Metalle) haben eine Tendenz, diese abzugeben. Die darunter liegende, dann äußere Schale hat dann Edelgaskonfiguration (s^2p^6). Die Elektronenabgabe aus Atomen führt zu **Kationen**, die *positiv* geladen sind. Beispiele:



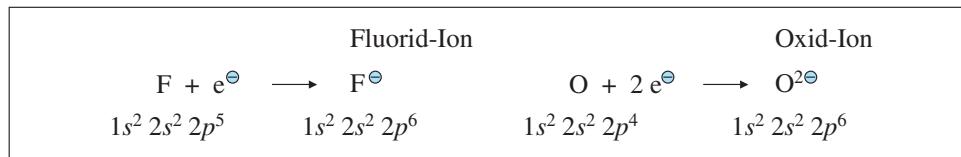
Ionisierungsenergie

Für das Herauslösen eines Elektrons aus einem Atom wird Energie benötigt, die man **Ionisierungsenergie** nennt. Sie nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts *zu* und innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten *ab*. Die Edelgase haben in einer Periode die höchste Ionisierungsenergie. Eine geringe Ionisierungsenergie ist typisch für Metalle.

3.3.2 Anionen

Anion

Atome, denen an der Edelgaskonfiguration der Valenzelektronen ($1s^2$ bzw. s^2p^6) ein oder zwei Elektronen fehlen (Nichtmetalle), haben eine Tendenz, diese aufzunehmen. Dabei entstehen negativ geladene Teilchen, die **Anionen**. Beispiele:



Elektronenaffinität

Im ersten Beispiel wird bei diesem Vorgang Energie frei (-328 kJ/mol), im zweiten muss Energie aufgewendet werden ($+704 \text{ kJ/mol}$). In beiden Fällen bezeichnet man diese Energie als **Elektronenaffinität** (Energieabgabe: $-$; Energieaufnahme: $+$). In den Perioden nimmt bei den Elementen der Gruppen 15 bis 17 die Tendenz, dass Energie frei wird, von links nach rechts zu. Beim Sauerstoff wird bei der Aufnahme des ersten Elektrons Energie frei (-141 kJ/mol), das zweite verbraucht dann Energie, die ein Reaktionspartner aufbringen muss. Die Edelgase zeigen keine Neigung, Elektronen aufzunehmen.

3.3.3 Neigung zur Ionenbildung

Elektronegativität

Elektronegativität. Die Neigung zur Bildung von Ionen, d. h. die Aufnahme/Abgabe von Elektronen, ist nicht bei allen Elementen des Periodensystems gleich ausgeprägt. Eine deutliche Tendenz zur *Bildung von Kationen* beobachtet man bei den Elementen der Hauptgruppen 1 und 2 sowie bei den Nebengruppenelementen. **Anionen** entstehen bevorzugt aus Elementen der Gruppen 16 und 17. Um bei der Abschätzung der Tendenz zur Ionenbildung nicht auf schwierig zu messende Energiegrößen (Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität) angewiesen zu sein, hat man den Begriff **Elektronegativität (EN)** eingeführt. Es handelt sich um eine relative Größe mit dimensionslosen Werten zwischen 0,7 und 4,0.

! Elektronegativität (EN) charakterisiert die Tendenz eines Atoms gegenüber einem Partner, Elektronen anzuziehen. Die Zahlenangaben für jedes Element sind als relative Größen dimensionslos.

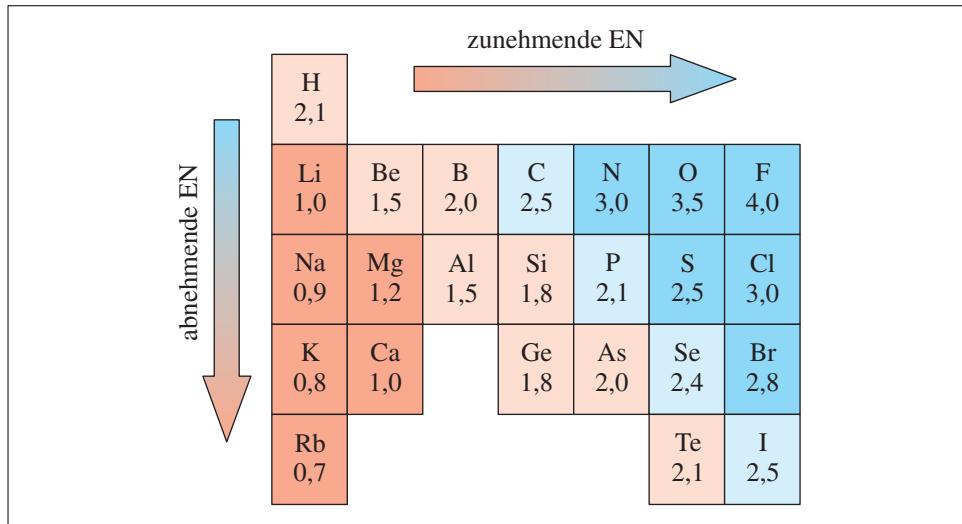


Abb. 3/2 Elektronegativität wichtiger Hauptgruppenelemente.

Hohe EN bedeutet, dass ein Atom z. B. in einer Verbindung eine starke Tendenz hat, Elektronen zu sich herüberzuziehen (Beispiele: F 4,0; O 3,5). Innerhalb einer Periode (ohne Edelgase) nimmt die EN von links nach rechts *zu*, innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten *ab* (Abb. 3/2).

Elemente, die sich in ihrer EN stark unterscheiden, bewirken eine gegenseitige Ionisierung der Atome, es entstehen Ionen und damit chemische Verbindungen, die man *Salze* nennt (☞ Kap. 3.3.5). Atome mit ähnlicher EN bilden untereinander *Atombindungen* aus (☞ Kap. 3.4). Zwischen diesen klar unterscheidbaren Prozessen gibt es Übergänge.

3.3.4 Atom- und Ionenradien

Atomradius. Für die Atome der Elemente lässt sich ein Atomradius angeben, der im Bereich von 37 – 265 pm (1 pm = 10^{-12} m) liegt. Die Atomradien ändern sich von Element zu Element. Sie nehmen innerhalb einer Periode (ohne Edelgase) von links nach rechts *ab*, denn durch die steigende positive Kernladung werden die negativen Elektronen stärker angezogen. Innerhalb einer Hauptgruppe nimmt der Atomradius von oben nach unten *zu*, weil jeweils neue, weiter außen liegende Schalen mit Elektronen besetzt werden.

Ionenradius. Bildet man aus einem Atom durch Entfernen der Valenzelektronen ein *Kation*, so nimmt der Radius des Teilchens deutlich *ab*. Betrachtet man den Ionenradius verschiedener Elemente (Abb. 3/3), so nimmt er innerhalb einer Hauptgruppe wegen hinzukommender Schalen von oben nach unten *zu*. Bei benachbarten Elementen einer Periode hat das zweifach positiv geladene Kation einen kleineren Radius als das einfach positiv geladene.

Entsteht aus einem Atom durch Aufnahme eines Valenzelektrons ein *Anion*, dann *vergrößert* sich der Radius des Teilchens. Durch die zusätzliche negative Ladung weitet sich die äußere Schale. Innerhalb einer Hauptgruppe (z. B. der Halogene) nimmt der Ionenradius von oben nach unten erwartungsgemäß *zu* (Abb. 3/3). Anionen innerhalb einer Periode sind deutlich größer als die Kationen.

In Tabelle 3/1 ist nochmals zusammengefasst, welche Größen sich bei der Bildung von Kationen bzw. Anionen aus den Atomen ändern und welche gleich bleiben.

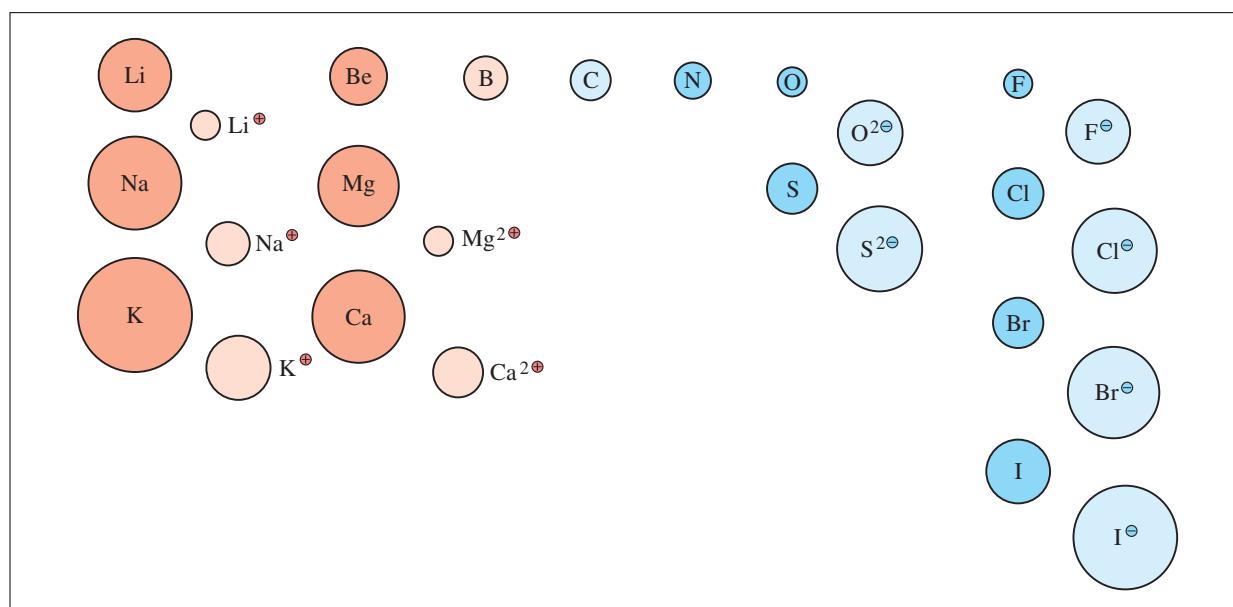


Abb. 3/3 Relative Größe von Atomen und Ionen einiger Hauptgruppenelemente im Vergleich.

Tab. 3/1 Ionenbildung bei den Elementen Natrium und Fluor (Änderungen sind durch einen Pfeil markiert).

| Element | Kernladungszahl | Masse (M_r) | Radius (pm) | Elektronenkonfiguration | Gesamtladung |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------|
| Atom Na $\downarrow -e^\ominus$ | 11 | 23 | 186 \downarrow | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ \downarrow | 0 \downarrow |
| Kation Na $^+$ | 11 | 23 | 95 | $1s^2 2s^2 2p^6$ | +1 |
| Atom F $\downarrow +e^\ominus$ | 9 | 19 | 64 \downarrow | $1s^2 2s^2 2p^5$ \downarrow | 0 \downarrow |
| Anion F $^-$ | 9 | 19 | 136 | $1s^2 2s^2 2p^6$ | -1 |

3

3.3.5 Salze

Gibt man in einem Reaktionsgefäß metallisches Natrium und Chlorgas zusammen, so tritt eine heftige Reaktion ein. Aus den Elementen entsteht eine farblose Verbindung, das *Natriumchlorid* (= Kochsalz). Es hat völlig andere Eigenschaften als die zugrunde liegenden Elemente. Kochsalz setzt sich aus Natrium- und Chlorid-Ionen zusammen, es ist eine *Ionenverbindung*. Die Schreibweise NaCl macht nicht deutlich, dass die Substanz aus Ionen aufgebaut ist ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$).



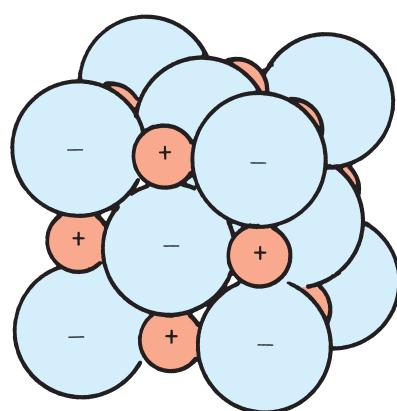
! Verbindungen, die in festem Zustand aus Ionen aufgebaut sind, heißen **Salze**.

Ionengitter

Bei der Reaktion der Elemente sind von den Natriumatomen Elektronen auf die Chloratome übergegangen. Die entstandenen Ionen bilden einen festen Ionenverband: In allen drei Richtungen des Raumes reihen sich Kationen und Anionen abwechselnd zu einem **Ionengitter** aneinander (Abb. 3/4). Der Zusammenhalt erfolgt einzig und allein durch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den Ionen. Die *Ionenbindung* (auch als *heteropolare Bindung* bezeichnet) ist *ungerichtet*, weil die Anziehungskräfte in alle Richtungen des Raumes wirken.

Ionenbindung

! Anziehungskräfte, die gegensinnig geladene Ionen zusammenhalten, bezeichnet man als **Ionenbindung**.

Abb. 3/4 Ausschnitt aus dem Ionengitter von Lithiumfluorid ($\text{Li}^+ \text{F}^-$).

Salze

Salze entstehen aus Elementen, die eine große Differenz in den Elektronegativitäten aufweisen (☞ Kap. 3.3.3). Sie *kristallisieren* leicht, haben *hohe Schmelzpunkte* (NaCl: 801 °C) und ihre *Schmelzen leiten den elektrischen Strom*. Bei den Leitungsvorgängen sind Ionen die Ladungsträger, nicht Elektronen wie bei den Metallen.

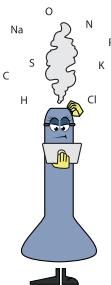
Die Bindungsenergie eines Salzes bezeichnet man als *Gitterenergie* (ΔH_U). Sie beträgt beim NaCl 788 kJ/mol. Diese Energie wird frei (negatives Vorzeichen), wenn sich Ionenkristalle bilden. Man muss sie aufwenden, wenn das Ionengitter gegen die elektrostatische Anziehung in die einzelnen Ionen zerlegt werden soll (☞ Kap. 7.1).

3.3.6 Namen wichtiger Ionen/Salze, Molberechnung

Ionen können entsprechend der Stellung der Elemente im Periodensystem einfach oder mehrfach positiv bzw. negativ geladen sein (Na^{\oplus} , $\text{Mg}^{2\oplus}$, $\text{Al}^{3\oplus}$ oder Cl^{\ominus} , $\text{S}^{2\ominus}$), abhängig davon, wie viele Elektronen zum Erreichen der Edelgaskonfiguration abgegeben bzw. aufgenommen werden müssen. Die Ladung steht rechts oben am Elementsymbol. Bei einfachen Ionen entspricht die Ladung zugleich der *Wertigkeit* bzw. *Oxidationsstufe* (☞ Kap. 9.6.1) des betreffenden Elementes.

Zur Benennung von Kationen ergänzt man den Elementnamen durch den Zusatz „*Ion*“. Manche Ionen treten mit unterschiedlicher Wertigkeit auf ($\text{Fe}^{2\oplus}$, $\text{Fe}^{3\oplus}$), was man im Namen berücksichtigen muss (Tab. 3/2). Die Wertigkeit einfacher Kationen und Anionen sollte man im Kopf haben.

Bei Anionen bedarf es des Zusatzes „*Ion*“ eigentlich nicht, weil die negative Ladung im Namen durch die Endsilbe „-id“ oder „-at“ ihren Ausdruck findet. Neben den einfachen gibt es häufig auch komplexe Anionen, die sich aus mehreren Atomen aufbauen und sowohl mineralischer wie auch organischer Natur sein können. Es bedarf etwas Übung, um dem Namen die richtige Formel zuzuordnen (Tab. 3/2 rechts).



Tab. 3/2 Formeln und Namen einiger wichtiger Ionen.

| | | | |
|------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------|
| Na^{\oplus} | Natrium-Ion | F^{\ominus} | Fluorid |
| K^{\oplus} | Kalium-Ion | Cl^{\ominus} | Chlorid |
| $\text{Mg}^{2\oplus}$ | Magnesium-Ion | Br^{\ominus} | Bromid |
| $\text{Ca}^{2\oplus}$ | Calcium-Ion | I^{\ominus} | Iodid |
| H^{\oplus} | Wasserstoff-Ion (Proton) | OH^{\ominus} | Hydroxid |
| $\text{Cu}^{2\oplus}$ | Kupfer(II)-Ion | $\text{S}^{2\ominus}$ | Sulfid |
| $\text{Fe}^{2\oplus}$ | Eisen(II)-Ion | $\text{SO}_4^{2\ominus}$ | Sulfat |
| $\text{Fe}^{3\oplus}$ | Eisen(III)-Ion | NO_3^{\ominus} | Nitrat |
| $\text{Co}^{2\oplus}$ | Cobalt(II)-Ion | $\text{PO}_4^{3\ominus}$ | Phosphat |
| NH_4^{\oplus} | Ammonium-Ion | HCO_3^{\ominus} | Hydrogencarbonat |
| | | $\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}$ | Acetat |

Salzformeln. Die Formeln der Salze sind bezüglich der Zahl der beteiligten Ionen unterschiedlich. Da Salze nach außen hin *neutral* sind, müssen sich die positiven und die negativen Ladungen der Ionen ausgleichen (Tab. 3/3). Um Salzformeln aufstellen zu können, muss man die Ladungen der beteiligten Ionen kennen. Beim Lithiumfluorid (LiF) lagern sich einfach positive (Li^{\oplus}) und einfach negative (F^{\ominus}) Ionen zusammen. Beim Calciumfluorid benötigt ein $\text{Ca}^{2\oplus}$ -Ion zwei F^{\ominus} -Ionen zum Ladungsausgleich, die Formel lautet CaF_2 . Beim Kaliumphosphat benötigt man drei Kationen (K^{\oplus}), um die Ladung des Anions ($\text{PO}_4^{3\ominus}$) auszugleichen. Die Formel lautet K_3PO_4 .

Stoffmenge. Die Stoffmenge n (mol) lässt sich analog auf Salze und Ionen anwenden: Man geht von der Salz-Formel aus und errechnet die molare *Formelmasse*.

1 mol NaCl entspricht der Summe der mittleren Atommassen in Gramm entsprechend der Salzformel, für NaCl sind dies 58,5 g (23 + 35,5). Die Atommassen entnehmen Sie für alle Berechnungen dem Periodensystem (Abb. 2/1).

Tab. 3/3 Formeln und Namen einiger Salze.

| Formel | Name | Formel | Name |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------|
| NaCl | Natriumchlorid | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Ammoniumsulfat |
| KI | Kaliumiodid | AgNO_3 | Silbernitrat |
| CaF_2 | Calciumfluorid | NaNO_2 | Natriumnitrit |
| NaHCO_3 | Natriumhydrogencarbonat | FeCl_3 | Eisen(III)-chlorid |
| Na_2CO_3 | Natriumcarbonat | NaH_2PO_4 | Natriumdihydrogenphosphat |
| MgSO_4 | Magnesiumsulfat | CuSO_4 | Kupfer(II)-sulfat |
| BaSO_4 | Bariumsulfat | CH_3COONa | Natriumacetat |

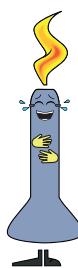
Für 1 mol MgCl_2 errechnen sich entsprechend 95,3 g ($24,3 + 2 \cdot 35,5$). Umgekehrt lassen sich aus 95,3 g Magnesiumchlorid 1 mol (= 24,3 g) Mg^{2+} -Ionen und 2 mol ($2 \cdot 35,5 = 71$ g) Cl^- -Ionen freisetzen. 1 mol MgCl_2 liefert insgesamt $3 \cdot N_A$ Ionen (N_A = Avogadro-Konstante, \Rightarrow Kap. 1.5).



Salze für die Gesundheit

Salze sind für das menschliche Leben genauso bedeutsam wie Wasser (\Rightarrow Kap. 4.6). Sie spielen u. a. für den Elektrolythaushalt, beim Knochen- und Zahnaufbau, bei der Nervenreizleitung und bei der Muskeltätigkeit eine Rolle und werden mit der Nahrung aufgenommen. Bei Störungen im Mineralstoffwechsel kommt es zu Gesundheitsschäden. Dabei ist es in der Regel keine Frage das Angebots. Vielmehr bleibt zu klären, ob die Mineralstoffe dorthin kommen, wo sie akut gebraucht werden.

Sprechen wir von Salz, denken wir zuerst an *Kochsalz* (NaCl). Durch Kristallisation gereinigtes Kochsalz, das als Speisesalz verfügbar ist, enthält nicht mehr die von Natur aus vorhandenen Begleitkomponenten und Spurenelemente. Es hat damit an Qualität gegenüber Meersalz oder Himalajasalz verloren. Wo Salze für Heilzwecke genutzt werden, kommen naturbelassene Salzgemische zur Anwendung, z. B. im Heilwasser bei Trinkkuren, in der Sole für Bäder, im Salzstollen für Astmatiker. Der Gesunderhaltung (Salutogenese) dient aber auch der Aufenthalt am Meer: Das Bad im Meerwasser hilft bei Hauterkrankungen, der Aufenthalt in der Brandung stärkt die Atemwege. Auch sollten wir nicht vergessen, dass z. B. unser Blut oder das Fruchtwasser, in dem ein Embryo heranwächst, eine etwa 1%ige Sole ist, deren Salzanteile dem Meerwasser entsprechen.



Salzkristalle im Ohr für den Gleichgewichtssinn

Kristalle im Innenohr, die *Otokonien* (Statolithen, Größe: 5 – 20 μm) genannt werden, bestehen zu mehr als 95 Gew.-% aus *Calcit* (CaCO_3) und aus einem kleinen Proteinanteil. Sie schwimmen zu Tausenden als feines „Kiesbett“ in der Endolymphe und stehen über Gelkissen mit den Haarsinneszellen in Verbindung. Verändert der Mensch seine Lage, so wirkt sich dies auf den Otokonienverbund aus und wird von den Haarsinneszellen wahrgenommen. Die Verarbeitung dieser Information im Gehirn führt zur passenden Reaktion. Der Lage- und Gleichgewichtssinn des Menschen basiert somit auf einem mikrokristallinen „Bewegungssensor“. Auflösung des Calcits durch Entzündungen, Alterungsprozesse oder Pharmazeutika, wie z. B. das ototoxische *Gentamicin*, beeinträchtigen diese Übertragungsprozesse *irreversibel*, was zu Schwindel und anderen Ausfällen im Bewegungsablauf führen kann.

13 Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen

Orientierung

Funktionelle Gruppen an Kohlenwasserstoffketten erleichtern chemische Reaktionen. Auch die Enzyme des Stoffwechsels nutzen solche Gruppen, um Moleküle zu verändern und ggf. auch pharmakologische Wirkungen hervorzurufen. Estradiol und Testosteron z. B. sind beides Steroidhormone mit einem Steran-Grundgerüst, kleine Unterschiede in den funktionellen Gruppen bestimmen die Wirkung bei Mann und Frau.

Die Mehrzahl biochemischer Moleküle ist multifunktionell, was beim Betrachten der Strukturen zunächst verwirrt. Deshalb beginnen wir mit der Besprechung einfacher funktioneller Gruppen und wenden uns den Alkoholen ($-OH$), Thioalkoholen ($-SH$) und Aminen ($-NH_2$) zu. Schritt für Schritt entwickeln wir in den Folgekapiteln weitere Beispiele. Wenn Sie diesem Weg folgen, erzeugen wir in Ihrem Kopf Ordnung und erleichtern Ihnen den Umgang mit komplexeren Molekülstrukturen, wie Vitaminen, Hormonen oder Enzymen.

Antwort erhalten Sie u. a. auf folgende Fragen:

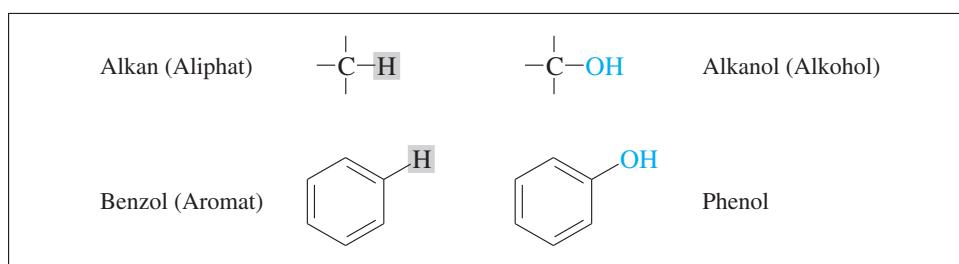
- Was sind Alkohole und wie unterscheiden sie sich in ihren Strukturen und Eigenschaften?
- Worin unterscheiden sich Thioalkohole von den Alkoholen?
- Was haben Amine mit Ammoniak gemeinsam und welche Qualität bringt der Stickstoff in ein Molekül?
- Welche Reaktionen sind für bestimmte funktionelle Gruppen typisch?
- Wie kann man durch Variation der Reaktionsbedingungen den Verlauf einer Reaktion verändern?

13.1 Alkanole und Phenole

13.1.1 Klassifizierung und Nomenklatur

Hydroxygruppe
Alkanol

Ersetzt man in einem gesättigten Kohlenwasserstoff (Alkan) ein H-Atom durch eine OH-Gruppe (= **Hydroxygruppe**), erhält man ein **Alkanol**, ausgehend von einem aromatischen Kohlenwasserstoff ein **Phenol**. Zur Benennung der Alkanole fügt man an den Namen des Stammkans die Endsilbe „-ol“. Die Bezeichnungen *Alkanol* und *Alkohol* werden synonym verwendet und tauchen in Lehrbüchern auch nebeneinander auf.



Alkanole und *Phenole* kann man sich auch so entstanden denken, dass im Wassermolekül ein H-Atom durch einen organischen Rest ersetzt wurde. Gewinkelter Bau und Dipolcharakter gelten entsprechend auch im Bereich der *Hydroxygruppe*. Das O-Atom trägt zwei freie Elektronenpaare, es ist gegenüber dem benachbarten H-Atom und dem organischen Rest negativ polarisiert (☞ Kap. 4.6). Entsprechend verleiht die Hydroxygruppe den Verbindungen im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen andere physikalische und chemische Eigenschaften. Je nach Anzahl der Hydroxygruppen im Molekül unterscheidet man ein-, zwei-, drei- oder mehrwertige Alkanole (☞ Kap. 13.1.3).



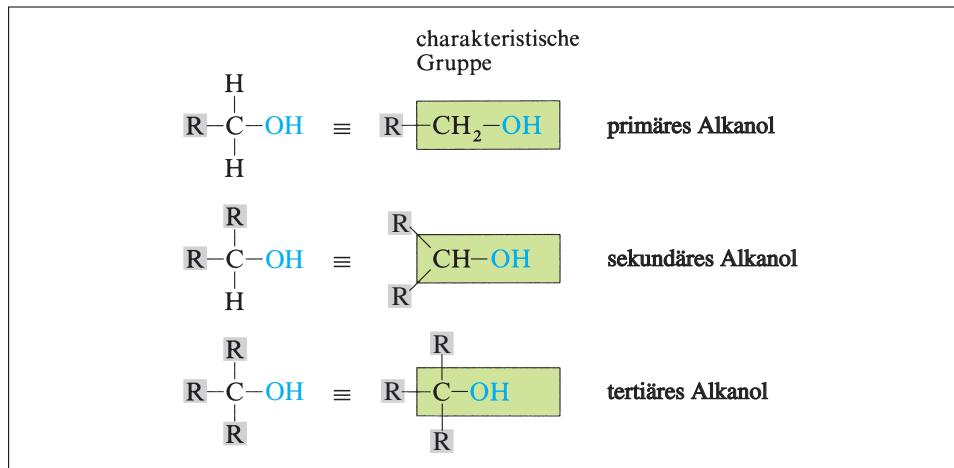
Das einfachste Alkanol ist **Methanol** (= Methylalkohol, CH_3OH), es folgt **Ethanol** (= Ethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), das als Endprodukt der alkoholischen Gärung allgemein bekannt ist. Beim Propan mit drei C-Atomen gibt es zwei Positionen, an denen die Hydroxygruppe gebunden sein kann: am Ende (**n-Propanol**, 1-Propanol) oder in der Mitte (**Isopropanol**, 2-Propanol). Diese Alkanole besitzen dieselbe Summenformel ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), jedoch unterschiedliche Strukturformeln, es sind Konstitutionsisomere (☞ Kap. 11.2.1). Beim Butanol erhöht sich die Zahl der Konstitutionsisomere auf vier, drei sind in der Tabelle 13/1 angegeben. Aus Tabelle 13/1 ergibt sich ferner, dass auch die Alkanole, deren allgemeine Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ lautet, eine homologe Reihe bilden (☞ Kap. 11.2.1).

primärer, sekundärer, tertiärer Alkanol

Primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole. Je nachdem, wie viele Alkylreste (= R) das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom trägt, an dem die Hydroxygruppe gebunden ist, unterscheidet man **primäre**, **sekundäre** und **tertiäre Alkanole**. Nehmen wir als Beispiel die in Tabelle 13/1 angegebenen Konstitutionsisomere des Butanols: 1-Butanol (*n*-Butanol) ist ein primäres, 2-Butanol (*sek*-Butanol) ein sekundäres und 2-Methyl-2-propanol (*tert*-Butanol) ein tertiäres Alkanol.

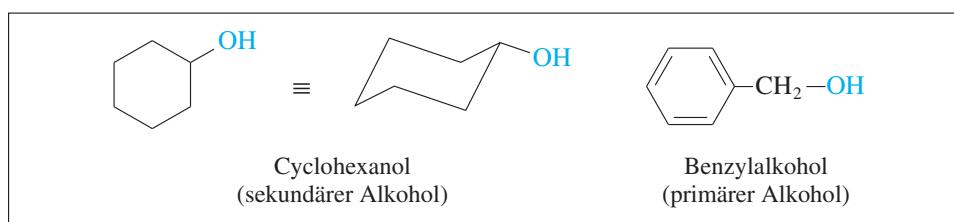
Tab. 13/1 Einfache Alkanole (Alkohole).

| Summenformel | Struktur | Vereinfachte Struktur | Name |
|--|----------|--|---|
| CH_4O | | $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ | Methanol |
| $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ | Ethanol |
| $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ | | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ | <i>n</i> -Propanol (= 1-Propanol) |
| $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ | | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ | Isopropanol (= 2-Propanol) |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ | | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ | <i>n</i> -Butanol (= 1-Butanol) |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ | | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ | <i>sek</i> -Butanol (= 2-Butanol) |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ | | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{OH}$ | <i>tert</i> -Butanol (= 2-Methyl-2-propanol) |
| $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ (allgemeine Summenformel der Alkanole) | | | |



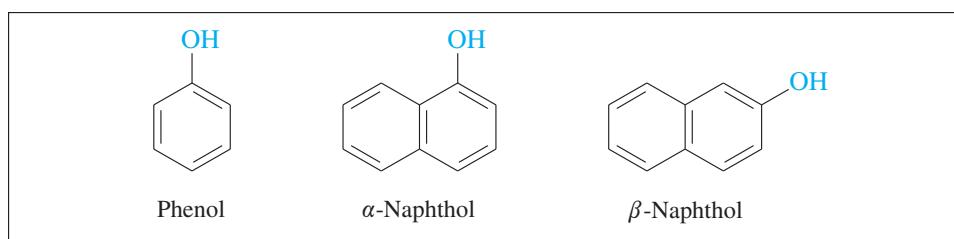
Nomenklatur

Nomenklatur. Die Stellung der Hydroxygruppe in einer aliphatischen C-Atom-Kette wird nach der IUPAC-Nomenklatur durch eine vor den Namen gesetzte Ziffer angegeben. Die Bezifferung der Kette (rechts oder links beginnend) ist so vorzunehmen, dass das C-Atom mit der OH-Gruppe eine möglichst kleine Zahl erhält. Liegt eine verzweigte C-Atom-Kette vor, verfährt man wie bei den Kohlenwasserstoffen. Die längste Kette gibt der Verbindung den Namen, hinzugefügt wird die Endsilbe „-ol“. Verzweigungen der Kette werden unter Angabe der Ziffer des C-Atoms, von dem die Verzweigung ausgeht, vor den Stammnamen gesetzt. *tert*-Butanol erhält somit den systematischen Namen *2-Methyl-2-propanol*. Sind im Molekül mehrere Hydroxygruppen enthalten, ändert sich die Endsilbe entsprechend in -diol, -triol usw.



Phenol

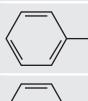
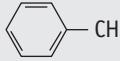
Die Reste R der primären, sekundären und tertiären Alkanole (Alkohole) können auch Teile eines Ringsystems sein. **Cyclohexanol** z. B. ist ein typisches sekundäres Alkanol, ein Cycloalkanol. **Benzylalkohol** ist ein typisches primäres Alkanol, auch wenn ein Aromat als Substituent am sp^3 -C-Atom hängt. Die Bezeichnung Phenol gilt nur dann, wenn die Hydroxygruppe *unmittelbar am aromatischen Kern* steht. Die einfachste Verbindung, das **Phenol** (= Hydroxybenzol), gibt der Reihe den Namen. Vom **Naphthalin** kommt man zum **Naphthol** (= Hydroxynaphthalin), wobei man die beiden möglichen Isomere mit dem Präfix α bzw. β kennzeichnet oder die Stellung der OH-Gruppe am Ringsystem beziffert (1-Hydroxynaphthalin = α -Naphthol bzw. 2-Hydroxynaphthalin = β -Naphthol). Bei den Phenolen ist es wegen der anderen Eigenschaften nicht erlaubt, von Alkoholen zu sprechen.



13.1.2 Eigenschaften und Reaktionen

Siedepunkte. Die niederen Alkanole (mit bis zu 10 C-Atomen) sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten, die eine geringere Dichte als Wasser aufweisen. Vergleicht man die *Siedepunkte* von Methanol oder Ethanol mit dem eines Kohlenwasserstoffs vergleichbarer Molmasse, dann ergeben sich erhebliche Unterschiede (Tab. 13/2). Methanol siedet 154 °C höher als Ethan, Ethanol 120 °C höher als Propan. Zwischen Phenol und Toluol beträgt die Differenz 71 °C.

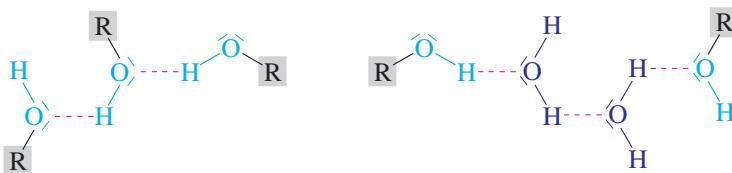
Tab. 13/2 Vergleich der Siedepunkte von Alkanolen bzw. Phenol und Kohlenwasserstoffen mit ähnlicher Molmasse.

| Verbindung | Formel | Molmasse (g/mol) | Siedepunkt (°C) | |
|------------|---|------------------|-----------------|------------------|
| Methanol | $\text{CH}_3\text{-OH}$ | 32 | 65 | 154 °C Differenz |
| Ethan | $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ | 30 | -89 | |
| Ethanol | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ | 46 | 78 | 120 °C Differenz |
| Propan | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ | 44 | -42 | |
| Phenol |  | 94 | 182 | 71 °C Differenz |
| Toluol |  | 92 | 111 | |

Wasserstoffbrückenbindung

Die Unterschiede erklären sich aus der Tatsache, dass Alkanol- bzw. Phenol-Moleküle untereinander **Wasserstoffbrücken** ausbilden und sich dadurch zu höhermolekularen Assoziaten zusammenlagern, wie es beim Wasser besprochen wurde (☞ Kap. 4.6). Je höher der Siedepunkt, umso mehr Energie muss für den Verdampfungsvorgang aufgewendet werden. Innerhalb der homologen Reihe der *n*-Alkanole ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$) nimmt der Siedepunkt mit jeder hinzukommenden CH_2 -Gruppe gleichmäßig um etwa 20 °C zu, entsprechend dem Anstieg der Molmasse.

Wasserstoffbrückenbindungen:



Alkanole

Alkanole in Wasser

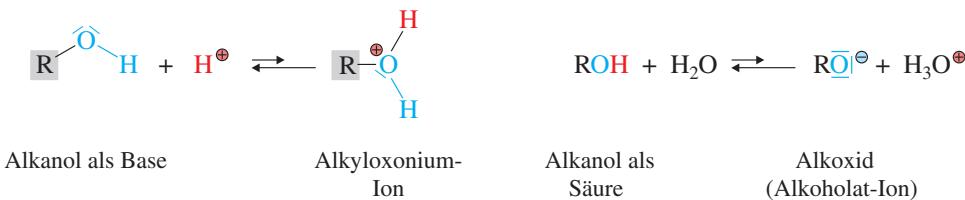
lipophil/hydrophob

Löslichkeit. Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht nur zwischen Alkanol- oder Phenol-Molekülen möglich, sondern auch von diesen zu Wassermolekülen. Beim Methanol, Ethanol und bei den Propanolen bestimmt die *hydrophile OH-Gruppe* das Lösungsverhalten der Moleküle, man findet vollständige Mischbarkeit mit Wasser. Bei längerer C-Atom-Kette gewinnt der *lipophile (= hydrophobe) Kohlenwasserstoffrest* an Bedeutung, das Lösungsverhalten der Moleküle ändert sich. *n*-Butanol löst sich nur noch begrenzt in Wasser (8,0 g/100 mL) und bildet, sobald die wässrige Lösung gesättigt ist, zwei Phasen; die höheren Alkanole, d.h. solche mit längerer C-Atom-Kette, werden zunehmend schlechter wasserlöslich. Man kann dennoch sagen, dass jede OH-Gruppe einer Verbindung einen Kontakt zur wässrigen Umgebung ermöglicht und außerdem für polare Wechselwirkungen, z.B. bei Enzymen oder Rezeptoren, genutzt werden kann.

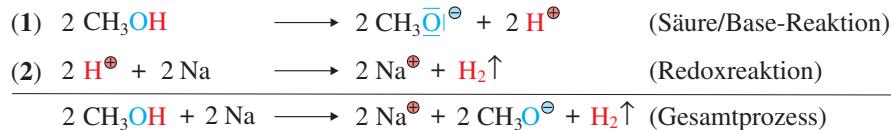
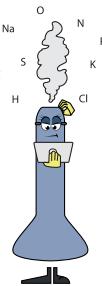
amphotter

Alkanole sind Säuren und Basen. Auch für die Alkanole gilt im Prinzip der amphotere Charakter des Wassers (☞ Kap. 8.2). In Gegenwart starker Säuren lagert sich ein Proton an

eines der freien Elektronenpaare an. Es entsteht ein *Alkyloxonium-Ion*, das Alkanol hat als Base reagiert. Alkanole sind allerdings sehr schwache Basen. Umgekehrt ist auch die Abspaltung eines Protons aus der Hydroxygruppe eines Alkanols möglich. Die *Acidität* von Methanol ($pK_s = 15,5$) entspricht etwa der des Wassers, Alkanole sind also sehr schwache Säuren. Das Anion der Alkanole wird als Alkoxid, Alkanolat oder auch allgemein als Alkoholat bezeichnet.



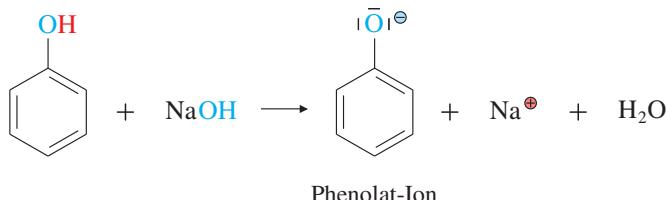
Versetzt man Methanol mit metallischem Natrium, dann reduziert dies die abgespaltenen Protonen zu Wasserstoff (H_2), der als Gas entweicht. Zurück bleibt das Salz *Natriummethoxid* (= *Natriummethanolat*). In dieser Umsetzung ist die Säure/Base-Reaktion (1) mit einer Redoxreaktion (2) gekoppelt. Alkoxide sind ihrerseits starke Basen.



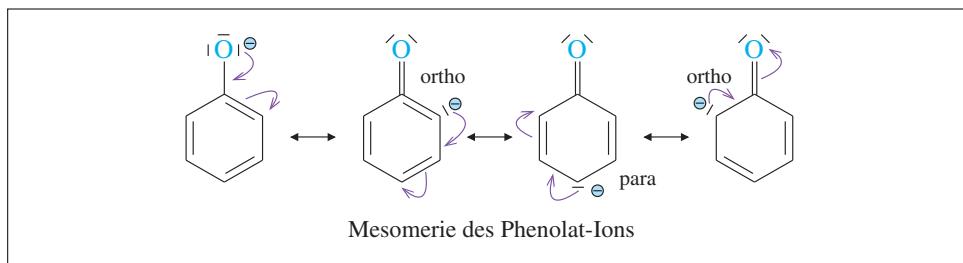
Phenol ist eine Säure. Während Cyclohexanol wie Methanol eine sehr schwache Säure ist, besitzt Phenol eine deutlich höhere Acidität ($pK_s = 10$) und lässt sich mit wässriger Natronlauge neutralisieren. Das gebildete Salz heißt *Natriumphenolat* und ist wie viele Salze gut wasserlöslich, während sich Phenol selbst weniger gut löst (9,3 g in 100 mL H_2O). Aufgrund seines pK_s -Wertes kann Phenol als schwache Säure eingeordnet werden.

! Phenole sind stärker sauer als Alkanole.

Neutralisation von Phenol:



Im Phenolat-Ion ist die negative Ladung nicht nur am Sauerstoffatom lokalisiert, sondern verteilt sich auch über den Phenylrest. Das Anion ist *mesomeriestabilisiert* (☞ Kap. 11.7.1). Die vier für das Phenolat-Ion angegebenen **Grenzformeln** besitzen als Einzelmoleküle *keine* Realität, sondern sind nur eine unvollständige Beschreibung der vorliegenden Bindungsverhältnisse. Die tatsächliche Elektronenverteilung liegt zwischen dem, was die Formeln ausdrücken. Der Gewinn an Mesomerieenergie begünstigt die Anion-Bildung, Phenol ist acider als eine vergleichbare Verbindung, deren Anion keine Möglichkeit zur *Mesomerie* hat.

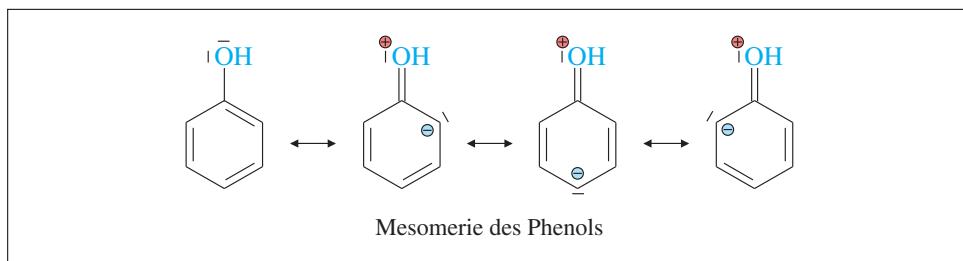


13

! Moleküle, in denen sich die Ladung auf mehrere Atome verteilen kann (*Mesomerie*), sind **energiärmer** als solche, in denen die Ladung an einem Atom lokalisiert ist.

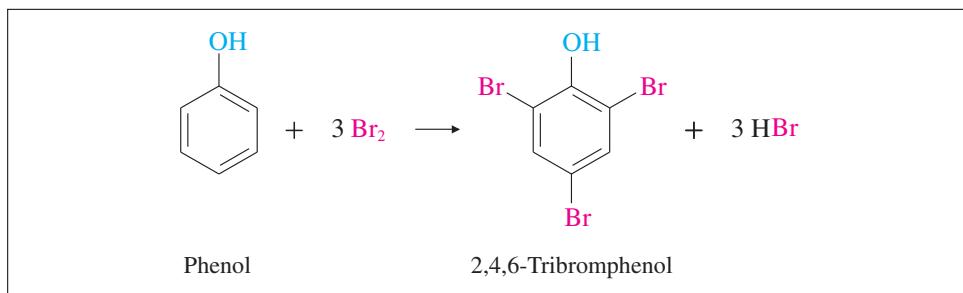
mesomerer Effekt

Elektrophile aromatische Substitution des Phenols. Ähnlich wie das Phenolat-Ion ist das Phenol selbst auch mesomeriestabilisiert. Ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms verschiebt sich in den Phenylrest, dadurch erhält man Grenzformeln, bei denen die C-Atome in *ortho*- bzw. *para*-Stellung zur OH-Gruppe ein freies Elektronenpaar und damit eine negative Ladung tragen, während das O-Atom in diesen Formeln positiv geladen ist. Man sagt, dass die OH-Gruppe einen positiven **mesomeren Effekt** (+M-Effekt) ausübt, durch den die C-Atome in *ortho*- und *para*-Stellungen bevorzugt von einem Elektrophil angegriffen werden können.



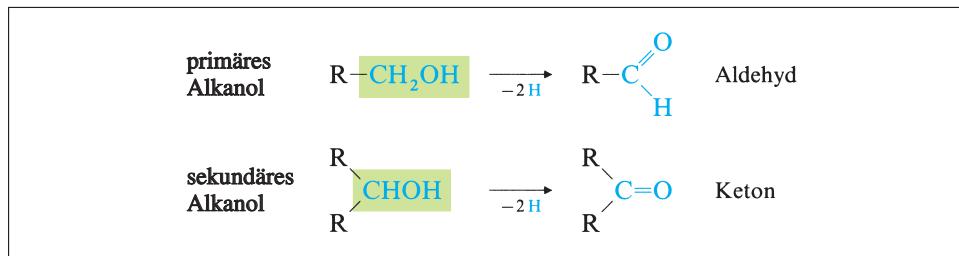
elektrophile Substitution

Durch die höhere Ladungsdichte in *ortho*- und *para*-Stellung wird Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger (☞ Kap. 12.2.3) der Reaktion für den Angriff eines Elektrophils herabgesetzt. Deshalb ist die *elektronophile Substitution* (vgl. Kap. 11.7.3) am Phenol gegenüber der Reaktion am Benzol erleichtert. Als Beispiel sei die Bromierung genannt, die beim Phenol ohne Katalysator abläuft und alle drei möglichen Positionen erreicht. Die OH-Gruppe dirigiert die neuen Substituenten in die *ortho*- bzw. *para*-Stellung am Phenylrest, es entsteht 2,4,6-Tribromphenol.



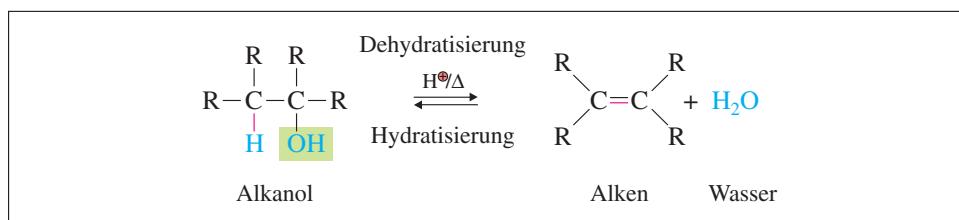
Oxidation (Dehydrierung) von Alkanolen. Primäre und sekundäre Alkanole können mit geeigneten Oxidationsmitteln (chemisch oder enzymatisch) zu **Aldehyden** bzw. **Ketonen** oxidiert werden. Formal werden zwei H-Atome abgespalten. Man bezeichnet die Oxidation bei organischen Verbindungen daher auch als *Dehydrierung*. Durch diese Reaktion wird die ursprüngliche funktionelle Gruppe verändert, die entstehenden Verbindungen haben andere Eigenschaften (☞ Kap. 14.3). Generell ist die milde Oxidation eines Alkanols nur möglich, wenn das C-Atom, an dem die OH-Gruppe steht, noch mindestens ein

H-Atom trägt. Bei *tertiären* Alkanolen ist dies nicht der Fall, sie sind unter vergleichbaren Bedingungen *nicht* oxidierbar.



Dehydratisierung

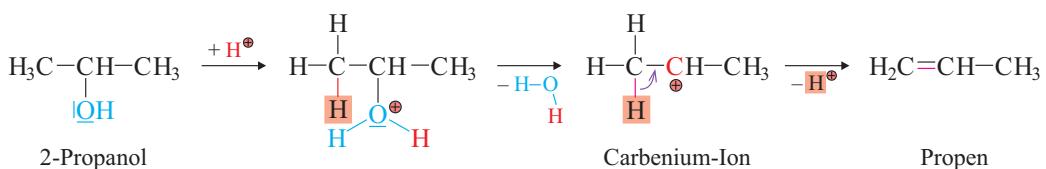
Dehydratisierung von Alkanolen. Die Reaktion von Alkanolen mit Mineralsäuren führt bei erhöhter Temperatur zur Abspaltung von Wasser. Dieser Prozess ist eine *Eliminierung* (☞ Kap. 13.7), die in diesem Fall als **Dehydratisierung** bezeichnet wird. Aus dem Alkanol entsteht ein **Alken**. Diese Reaktion ist reversibel, die Rückreaktion ist die Addition von Wasser an ein Alken, die *Hydratisierung* (☞ Kap. 11.5.3). Die Mineralsäure ist bei beiden Reaktionen der **Katalysator**.



Reaktionsmechanismus

Den **Reaktionsmechanismus** der Dehydratisierung zeigt das folgende Schema. Die Reaktion beginnt mit der Protonierung der OH-Gruppe zum *Alkyloxonium-Ion*. Aus diesem wird im nächsten Schritt Wasser abgespalten, es entsteht ein Carbenium-Ion. Dieses stabilisiert sich unter Abgabe eines Protons vom benachbarten C-Atom, das dort zurückbleibende Elektronenpaar bildet die Doppelbindung im Propen (☞ Kap. 13.7).

Mechanismus der Dehydratisierung:



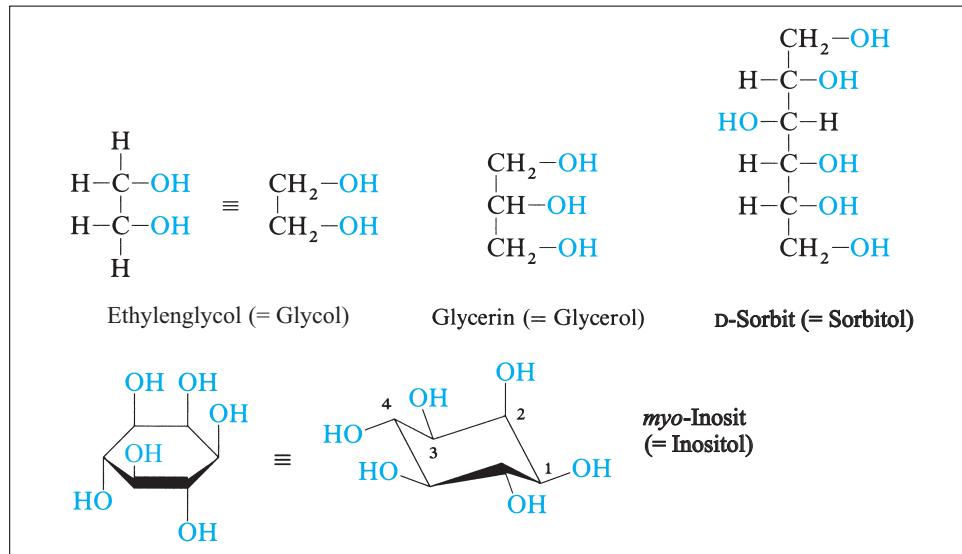
Die Dehydratisierung eines Alkanols erfolgt säurekatalysiert.

13.1.3 Mehrwertige Alkanole und Phenole

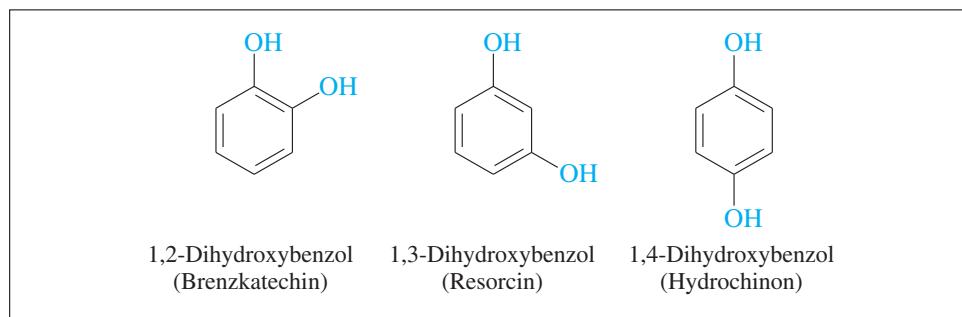
mehrwertige Alkohole

In einer Kohlenwasserstoffkette kann im Prinzip an jedem C-Atom ein H-Atom durch eine Hydroxygruppe substituiert sein. Die Zahl der OH-Gruppen im Molekül bestimmt die *Wertigkeit* des Alkohols, was nicht mit der Wertigkeit (= Oxidationsstufe) der Elemente in verschiedenen Verbindungen verwechselt werden darf. **Ethylenglycol** (1,2-Ethandiol, Glycol) ist der einfachste *zweiwertige* Alkohol und wird z.B. als Frostschutzmittel verwendet. **Glycerin** (engl. *glycerol*, 1,2,3-Propantriol), der einfachste *dreiwertige* Alkohol, ist Bestandteil der Neutralfette im Gewebe und der Glycerophospholipide der Zellmembran (☞ Kap. 17.2).

Bei längeren C-Ketten entstehen *Polyole*, die wie alle Verbindungen dieser Reihe durch die Häufung hydrophiler Gruppen gut wasserlöslich sind. Als Beispiele zu nennen sind **D-Sorbit**, das als Zuckerersatzstoff Verwendung findet (☞ Kap. 20), und **myo-Inositol**, dessen Triphosphat (IP_3) bei der zellulären Signalübermittlung eine wichtige Rolle spielt. Beides sind *sechswertige* Alkohole, denen ein Hexan- bzw. Cyclohexangerüst zugrunde liegt. Beim *myo*-Inositol stehen fünf der OH-Gruppen äquatorial und nur die an C-2 axial.

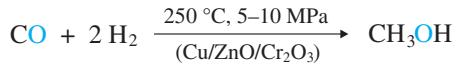


Ganz entsprechend existieren auch zwei- bzw. mehrwertige Phenole. Vom Phenol ausgehend, kann eine zweite OH-Gruppe die *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung einnehmen. Die zugehörigen Verbindungen sind *Brenzkatechin* (engl. *catechol*), *Resorcin* und *Hydrochinon*.



13.1.4 Wo spielen Alkanole eine Rolle?

Niedere Alkanole. Der einfachste Alkohol, **Methanol** (Holzgeist), entsteht bei der Destillation von Holz in Abwesenheit von Luftsauerstoff. Heute gewinnt man Methanol großtechnisch durch katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid unter Druck. Methanol wird als Lösungsmittel (Lacke, Polituren) und für die Gewinnung von Formaldehyd zur Kunststoffherstellung verwendet. Es ist eine leicht brennbare Flüssigkeit und kommt auch als Benzinersatz für Verbrennungsmotoren in Frage (*Methanol-Auto*).

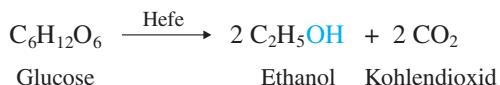


Methanol ist ein starkes Gift

Methanol führt schon in geringer Menge zu Vergiftungen, ca. 30 mL sind tödlich. Neben Rauscherscheinungen tritt eine Beeinträchtigung der Sehfähigkeit bis hin zur *Erblindung* ein. Ursache für die Degeneration des Sehnervs sind *Formaldehyd* und *Ameisensäure*, die durch metabolische Oxidation entstehen. Ameisensäure führt außerdem zu einer *Azidose*. Zur Therapie einer Methanolvergiftung setzt man eine hohe Dosis Ethanol ein. Es hat eine höhere Affinität zum Enzym *Alkoholdehydrogenase* (ADH) und hemmt die Oxidation von Methanol kompetitiv, so dass mehr Zeit verbleibt, das Methanol über die Lunge oder den Urin auszuscheiden.



Ethanol (Weingeist) entsteht als Endprodukt bei der *alkoholischen Gärung* von Glucose durch Mikroorganismen (Hefen). Dieser Prozess ist dem Menschen seit Jahrtausenden bekannt, die Aufklärung der *Glykolyse* und der Einzelschritte, die zur Ethanolbildung führen, gehört zu den großen Leistungen der Biochemie im 20. Jahrhundert.

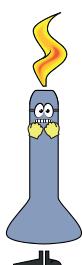


Durch Gärprozesse kann man Ethanol nur bis zu einem Gehalt von 15 Vol.-% anreichern, die produzierenden Organismen bringen sich durch das gebildete Ethanol selbst um. Ein höherer Gehalt lässt sich erreichen, wenn man die Gär Lösung destilliert (in der Spirituosen-industrie: „brennen“). Das so gewonnene Ethanol enthält auch bei sorgfältigem Arbeiten immer noch ca. 4% Wasser, da 96%iges Ethanol niedriger siedet (78,15°C, *azeotropes Gemisch*) als reines Ethanol (78,30°C). Um wasserfreies Ethanol (**absoluten Alkohol**) zu erhalten, muss man das Restwasser mit Trockenmitteln (z. B. CaO) binden. Um Missbrauch auszuschließen, wird das technische Ethanol durch schwer abtrennbare Zusätze (z. B. Pyridin oder Kohlenwasserstoffe) ungenießbar gemacht („vergällt“). 70%-iges Ethanol wirkt *keimtötend* (desinfizierend). Es wird auch zur Konservierung von Früchten (Rumtopf) verwendet. Sog. Bioethanol gewinnt man aus nachwachsenden Rohstoffen (Getreide, Zuckerrohr), es wird bis zu 10% dem Benzin (E 10) beigemischt.

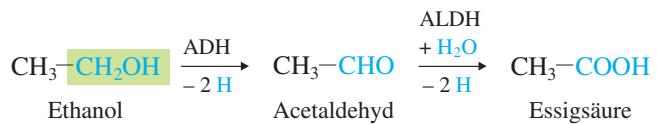
absoluter Alkohol

Ethanol ist giftig und macht süchtig

Die letale Ethanolkonzentration liegt bei ca. 4% (4 mg/mL im Blut). Die Giftwirkung äußert sich in zunehmender Euphorie, Enthemmung, Desorientierung, Sprachstörungen sowie verminderter Urteilskraft und führt im fortgeschrittenen Stadium zum Koma („Komasauen“). Ethanol erweitert die Blutgefäße und erzeugt deshalb ein Wärmegefühl, obwohl die Körpertemperatur eher absinkt. Die Zufuhr von ca. 60 g Ethanol pro Tag über einen längeren Zeitraum führt zur Abhängigkeit (Alkoholismus) mit der Folge erheblicher Schäden der Leber und des Nerven-/Sinnessystems. Eine Flasche Wein, 2 L Bier oder 2–3 Gläser Whisky entsprechen dieser Menge. Schon ein Viertel der Menge reicht, um den Alkoholspiegel des Bluts auf über 0,5% zu bringen. Ethanol wird schnell aus dem Magen und oberen Dünndarm resorbiert und in der Leber durch die *Alkohol-Dehydrogenase* (ADH) in Acetaldehyd und weiter durch die *Aldehyd-Dehydrogenase* (ALDH) in Essigsäure (Acetat) umgewandelt. Der Ethanolabbau erfolgt linear (ca. 7–10 g pro Stunde, [☞] Kap. 12.2.1 und 12.4), weil er durch die erforderliche Nachlieferung des Coenzymes NAD⁺ für das Enzym ADH limitiert ist. Die eigentliche toxische Wirkung geht vom primär entstehenden Acetaldehyd aus. Ethanol kann außerdem zur Krebsentstehung beitragen, es ist ein Kokarzinogen.



Für den Schnelltest bei Autofahrern verwendet man heute *Handmessgeräte*, die in Abhängigkeit vom Ethanolgehalt in der Atemluft nicht mehr Farbreaktionen auslösen, sondern auf Potenzialänderungen zwischen zwei Elektroden reagieren. Diese Geräte sind genauer und wiederholt einsetzbar.

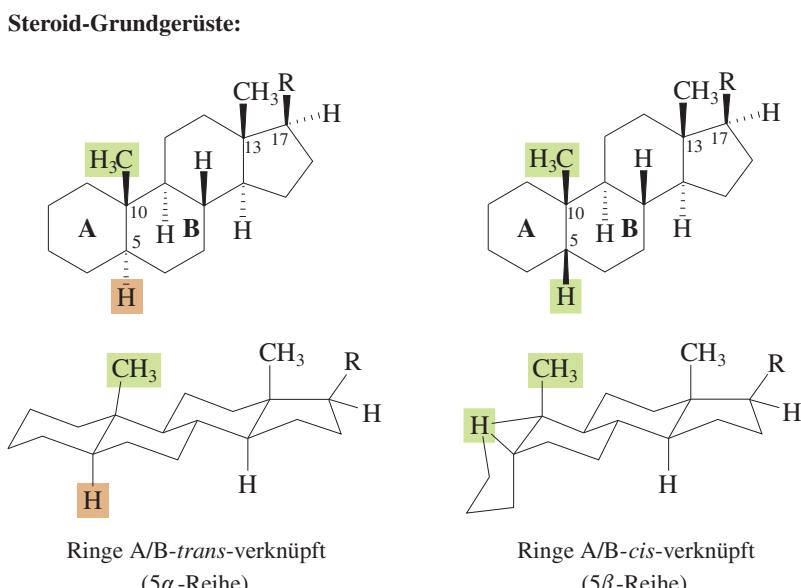


Steroide

Steran

Cholesterin und Östradiol. Steroide sind eine umfangreiche Gruppe natürlich vorkommender Verbindungen, die eine große Wirkungsvielfalt aufweisen. Von der Biosynthese her sind es Isoprenoide (☞ Kap. 11.5.4). Zu den Steroiden gehören z. B. Herzglykoside, Sexualhormone, Gallensäuren, Nebennierenhormone.

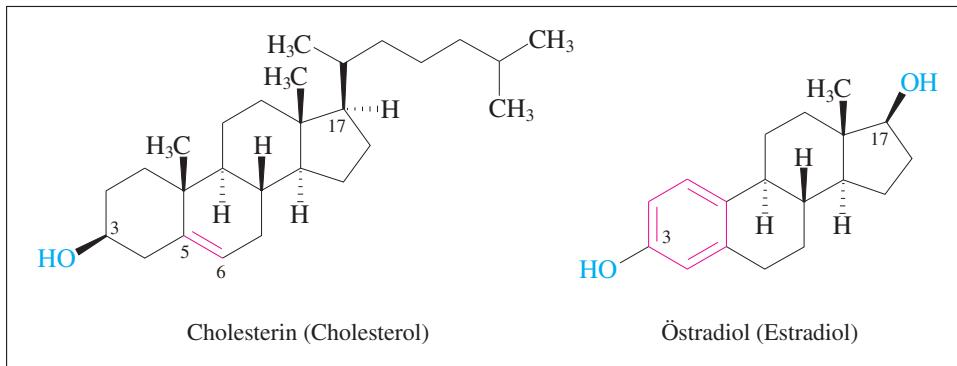
Ihr Grundgerüst leitet sich vom tetracyclischen Steran ab (☞ Kap. 11.3.3). Unter Anfügen von Methylgruppen an C-10 und C-13 des 5α -Gonans und einer Kohlenwasserstoffkette R an C-17 ergeben sich typische Steroid-Grundgerüste, die in Keilstrich- und Sesselform-Schreibweise angegeben sind. Letztere zeigt, dass das Moleköl bei der A/B-trans-Verknüpfung gestreckt gebaut ist (5α -Reihe, Formeln auf der linken Seite). Die Ringe A/B können aber auch cis-verknüpft sein (5β -Reihe, Formeln auf der rechten Seite), dann ist das Moleköl an dieser Stelle gewinkelt gebaut. Substituenten oder H-Atome, die bei dieser Schreibweise oberhalb der Ringbene liegen, werden als β -Substituenten bezeichnet, die unterhalb als α -Substituenten. Beide Grundgerüste enthalten zwei β -Methylgruppen, die sog. angularen Methylgruppen (lat. *angulus* = Winkel). Das Wasserstoffatom an C-5 ist in der linken Formel 5α - (orange) und in der rechten 5β - (grün) orientiert. Daraus ergeben sich zwei Familien von Steroiden mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften. Zur 5α -Reihe gehören viele Steroidhormone, zur 5β -Reihe die Gallensäuren, die in der Lage sind, Fette zu emulgieren.



Cholesterin

Cholesterin (engl. *cholesterol*) ist das bekannteste Steroid und am weitesten verbreitet. Es kommt in fast allen Geweben vor. Cholesterin ist ein sekundärer Alkohol mit einer β -ständigen OH-Gruppe an C-3, zusätzlich enthält es an C-5/C-6 eine olefinische Doppel-

bindung, die leicht mit Brom reagiert (Additions-Reaktion, \rightleftharpoons Kap. 11.5.3). Durch die Doppelbindung gibt es bei den Ringen A/B keine *cis/trans*-Isomerie mehr. Für die C₈-Seitenkette an C-17 ist die Zickzack-Konformation angegeben. Hinsichtlich der Löslichkeit muss man das Cholesterin als *lipophil* einstufen, es gehört zur Substanzklasse der Lipide.



Östradiol

Östradiol (engl. *estradiol*) gehört zu den Steroidhormonen und ist u. a. an der Ausprägung der sekundären weiblichen Geschlechtsmerkmale und an der Steuerung des weiblichen Zyklus beteiligt. Es leitet sich wie alle Steroidhormone vom Cholesterin ab. Ring A im Cholesterin wurde unter Abspaltung der angularen Methylgruppe an C-10 aromatisiert, entsprechend ist die OH-Gruppe an C-3 jetzt phenolisch. Ferner fehlt die C₈-Seitenkette, stattdessen findet man eine sekundäre β -OH-Gruppe an C-17.



Cholesterin und Arteriosklerose

Cholesterin ist deshalb so bekannt, weil seine Ablagerung in den Blutgefäßen zu Arteriosklerose und als Folge zu Herz-Kreislauf-Erkrankungen (z. B. Herzinfarkt) führen kann. Cholesterin ist in vielen Nahrungsmitteln enthalten (z. B. Eigelb), so dass es leicht zu einem Überangebot kommt. Der menschliche Körper enthält 200 – 300 g Cholesterin in verschiedenen Geweben. Cholesterin zirkuliert im Blut und wird durch *Lipoproteine* in Lösung gehalten. LDL (engl. *low density lipoprotein*) transportiert Cholesterin von der Leber, dem Hauptort der Biosynthese, in andere Gewebe, wo es z. B. in Steroidhormone oder Gallensäuren umgewandelt oder als Membranbaustein gebraucht wird. LDL gibt Cholesterin an der Membran der Zellen ab. HDL (engl. *high density lipoprotein*) ist ein „Cholesterinfänger“, es transportiert überschüssiges Cholesterin z. B. von Membranoberflächen zurück in die Leber. Höhere HDL-Werte gehen mit einem niedrigeren Risiko einher, eine koronare Herzerkrankung auszubilden. Dagegen sind hohe Konzentrationen von LDL im Blut unerwünscht, weil es zu Cholesterinablagerungen kommen kann, vor allem wenn die Cholesterinweitergabe von LDL an die Zellen gestört ist. Therapeutisch versucht man in solchen Fällen, den Serum-Cholesterinspiegel durch eine Diät oder durch Verabreichung von Hemmstoffen der Cholesterinbiosynthese zu senken.

Vitamine

Vitamine mit OH-Gruppen. Vitamine sind kleine organische Moleküle, die mit der Nahrung aufgenommen werden müssen. Sie sind eine biologisch definierte, aber keine chemisch einheitliche Stoffgruppe. Man unterscheidet fettlösliche (lipophile) und wasserlösliche (hydrophile) Vitamine, die mit verschiedenen Buchstaben des Alphabets bezeichnet werden.

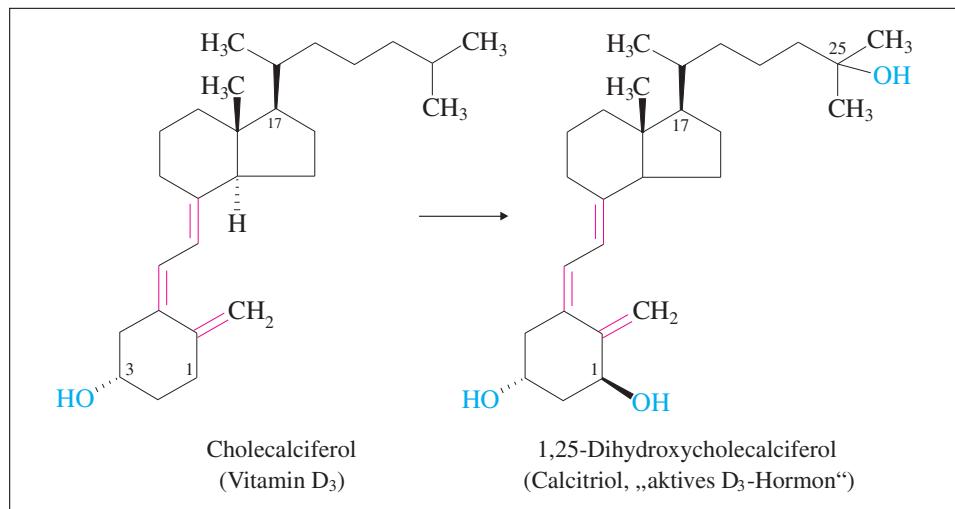
In diesem Buch finden Sie die Vitamine nicht in einem eigenen Kapitel, sondern dort, wo die chemische Struktur zu dem passt, was Sie auf der Basis der bisher abgehandelten Themen nachvollziehen und verstehen können. Angaben zur biologischen Funktion z. B. als Coenzym oder Antioxidans sowie der Bezug zur Medizin werden ergänzt.

Vitamin D₃, ein sekundärer Alkohol, kommt im Fischleberöl reichlich vor und gehört zu den fettlöslichen Vitaminen, d. h., ein Überangebot kann Schaden anrichten. Vitamin D₃ entsteht beim Menschen aus 7-Dehydrocholesterol in der Haut im Zuge einer lichtabhängigen Reaktion. Die eigentliche Wirkform ist 1,25-Dihydroxycholecalciferol, ein dreiwertiger



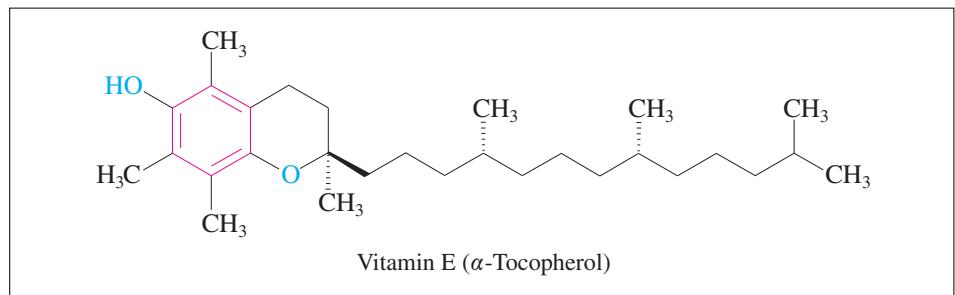
Alkohol, der in Niere und Leber aus Cholecalciferol hervorgeht. In seiner aktiven Form reguliert Vitamin D₃ den Blutcalciumspiegel und gewährleistet den Aufbau und Erhalt funktionstüchtiger Knochen.

Vitamin D₃



Vitamin E ist ein Sammelbegriff für lipophile, strukturell sehr ähnliche Substanzen mit **antioxidativer** Wirkung. Abgebildet ist das α -Tocopherol. Es enthält wie alle Vertreter dieser Stoffgruppe ein Hydrochinon, das auf einer Seite als Ether in eine Isopren-Seitenkette eingebunden ist. Vitamin E schützt u. a. ungesättigte Fettsäuren in Membranlipiden und Lipoproteinen vor einer Zerstörung durch Peroxidbildung (☞ Kap. 11.4.3). Daher ist es hautwirksam, schützt die Zellen der Blutgefäße vor Cholesterinablagerungen und beeinflusst die Blutgerinnung.

Vitamin E



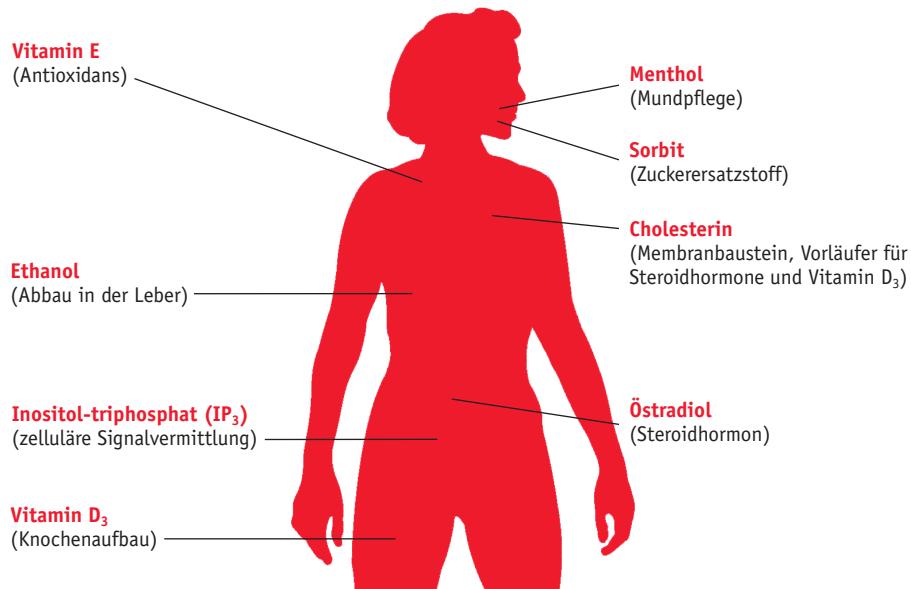
Checkliste

Folgende Bezeichnungen/Begriffe sollten Sie erklären oder definieren (s. a. Glossar) und – wo möglich – Beispiele, Gleichungen oder Formeln angeben können:

Alkanole (Alkohole) – amphoter – Hydroxygruppe – Wasserstoffbrückenbindung – primäre, sekundäre, tertiäre Alkanole – mehrwertige Alkohole – Dehydrierung – Dehydratisierung – Phenole – Phenolat – Mesomerie – elektrophile Substitution – Steroid – Antioxidans – Vitamine.

Aufgaben

1. Vom *Butanol* existiert ein vierter Konstitutionsisomer, das in Tabelle 13/1 fehlt. Geben Sie seine Struktur und seinen systematischen Namen an und formulieren Sie sein Oxidationsprodukt!
2. Welche Struktur hat *1-Octanol*? Wie schätzen Sie seine Wasserlöslichkeit ein?
3. Zeichnen Sie die Formeln und klassifizieren Sie folgende Alkanole als primär, sekundär oder tertiär:
 - a) 5-Chlor-4-methyl-2-hexanol
 - b) 2,2-Dimethylcyclobutanol
 - c) 1,4-Butandiol
4. Ein Inhaltsstoff des Thymians ist *Thymol* (2-Isopropyl-5-methylphenol), und einer des Pfefferminzöls heißt *Menthol* (2-trans-Isopropyl-5-cis-methylcyclohexanol). Geben Sie die Strukturformeln an und zeichnen Sie für Menthol zusätzlich den Cyclohexanring in der Sesselform!
5. Formulieren Sie die Umsetzung von *Ethanol* mit *Natrium* und benennen Sie die Reaktionsprodukte!
6. Die Kinetik des Ethanolabbaus im Blut ist pseudonullter Ordnung (☞ Kap. 12.2.1). Was bedeutet dies in der Praxis und was ist der Grund dafür?
7. Ordnen Sie folgende Verbindungen nach Acidität: *Phenol*, *Cyclohexanol*, *Salzsäure*, *Essigsäure*!
8. Warum ist *Phenol* acider als *Cyclohexanol*?
9. Siedet *n-Butanol* höher oder niedriger als *tert-Butanol*? Begründen Sie die Antwort!
10. Formulieren Sie die Dehydratisierung des *Cyclohexanol*s! Wie heißt das Reaktionsprodukt?
11. Wie sind die Ringe B/C und C/D im *Cholesterin* verknüpft?
12. Worin unterscheiden sich Cholesterin und Östradiol in ihrer Struktur?

Bedeutung für den Menschen**Alkohole**

Der Klassiker in der 9. Auflage



Für viele Medizinstudenten ist Chemie die erste große Hürde und DAS Angstfach im Studium. Aber auch wenn es sich nicht auf den ersten Blick erschließt: Chemie und Medizin gehören zusammen. Daher: bitte keine Berührungsängste!

Der Zeeck zeigt Ihnen, wie einfach Chemie sein kann – auch wenn Sie keine Vorkenntnisse haben. Verständlich geschrieben und ohne allzu tief ins Dickicht der chemischen Formeln und Gesetze zu entführen, gibt er Ihnen Schritt für Schritt einen fundierten Überblick.

Verstehen statt Auswendiglernen - dieses Lehrbuch ist alles andere als ein Repetitorium, das zum Auswendiglernen zwingt. Vielmehr vermittelt es durch sinngemäße Ergänzungen und Einordnen der Themen Wissen so, dass Sie es sich leicht merken können. , Jedem Kapitel vorangestellt ist dafür eine „Orientierung“, die Ihnen erläutert, inwiefern die folgenden Inhalte für Mediziner relevant sind. Aber auch Studenten der Biowissenschaften, Pharmazie oder Landwirtschaft sowie Schüler der gymnasialen Oberstufe können dieses Buch sinnvoll für ihren Einstieg in die Chemie nutzen.

Das erwartet Sie in „Chemie für Mediziner“:

- Verstehen statt Pauken: das komplette Wissen für das Fach Chemie verständlich aufbereitet
- Alles im Blick: zahlreiche Formelbilder und Reaktionsgleichungen, Abbildungen und übersichtliche Tabellen
- Übersichtlich: Checkliste zum Wiederholen am Kapitelende

Jetzt neu in der 9. Auflage: noch mehr Klinikbeispiele und praxisnahe Aufgaben aus dem medizinischen Alltag.

Chemie für Mediziner
9. Aufl. 2017. 544 S., kt.
ISBN: 978-3-437- 42445-8
€ [D] 35,99

Empowering Knowledge

