

Kapitel 10: Ester



Obst riecht unter anderem deswegen so lecker, da es Ester enthält. Diese sind Aromastoffe!

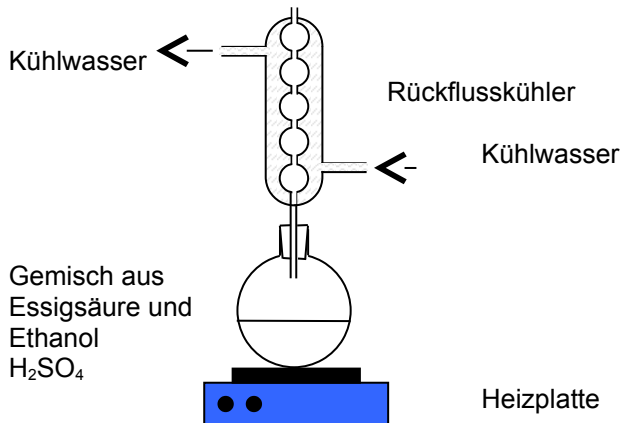
Inhalt

Kapitel 10: Ester.....	1
Inhalt.....	2
Versuche mit Estern.....	3
1. Darstellung von Essigsäureethylester.....	3
Veresterungen im Reagenzglas.....	4
a) Herstellung eines Esters aus anorganischen Säuren.....	4
b) Herstellung von Birnenaroma.....	4
c) Herstellung von Nelkenaroma.....	4
Was sind Ester?.....	5
Nomenklatur der Ester.....	5
Eigenschaften & Verwendung von Estern.....	6
Mechanismus der Veresterung mit Carbonsäuren und Alkanolen.....	7
1. Schritt: Protolyse.....	7
2. Schritt: Nukleophile Addition.....	7
3. Schritt: Innermolekularer Austausch eines Protons (Protolyse!).....	7
4. Schritt: Eliminierung.....	7
5. Schritt: Katalysatorabspaltung.....	7
Esterbildung durch Reaktivdestillation.....	8
Erhöhung der Ausbeute:.....	8
Vereinfachte Veresterung.....	9
Esterspaltung durch Hydrolyse (Hydrolyse und Verseifung).....	10
1. Säurekatalysierte Hydrolyse:.....	10
2. Esterspaltung durch Verseifung:.....	10
Fettspaltung durch Verseifung:.....	10
Esterspaltung durch Enzyme:.....	10
Typen der Hydrolyse.....	11
Beispiele für Veresterungen.....	12
Einfache Ester:.....	12
Komplexe Ester: Fette und Öle.....	12
Anorganische Ester.....	13
Phosphorsäureester.....	13
Schwefelsäureester.....	13
Ester weiterer Säuren.....	13
Aufgaben zum Thema Ester und Veresterung.....	14

Versuche mit Estern

1. Darstellung von Essigsäureethylester

In einem Rundkolben werden 50ml Ethanol und 50ml sowie 10ml konz. Schwefelsäure werden ca. 5 min. erhitzt.



Das Erhitzen geschieht aus Sicherheitsgründen mit einer elektrischen Heizplatte. Wenn die Reaktion abgelaufen und abgekühlt ist, wird alles aus dem Kolben in ein Becherglas mit Wasser erhitzt.

B: Ein flüssiges Produkt entsteht

S: Es entsteht Essigsäureethylester, welcher sehr flüchtig ist.

Zusatzversuch: In Essigsäureethylester kann leicht Styropor (= Polystyrol, auch PS) aufgelöst werden.

Veresterungen im Reagenzglas

a) Herstellung eines Esters aus anorganischen Säuren

V: 1ml Ethanol + 3ml konzentrierter Schwefelsäure werden über der Brennerflamme leicht erwärmt.

S: Es bildet sich Ethylschwefelsäureester, welcher einen typischen Estergeruch hat.

b) Herstellung von Birnenaroma

V: Zu 3ml Pentanol werden 3ml halbkonzentrierter Essigsäure und wenige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt. Dann wird alles kurz erwärmt. (Wegen der brennbaren Dämpfe nicht erhitzen!)

S: Es entsteht Essigsäurepentylester (naturidentischer Aromastoff), welcher ein Hauptbestandteil von Birnenaroma ist.

c) Herstellung von Nelkenaroma

V: Zu einer Spatelspitze Benzoesäure werden geringe Mengen (ca. 3ml) Ethanol sowie wenige Tropfen Schwefelsäure gegeben.

S: Es ist der naturidentische Aromastoff Benzoesäureethylester entstanden.



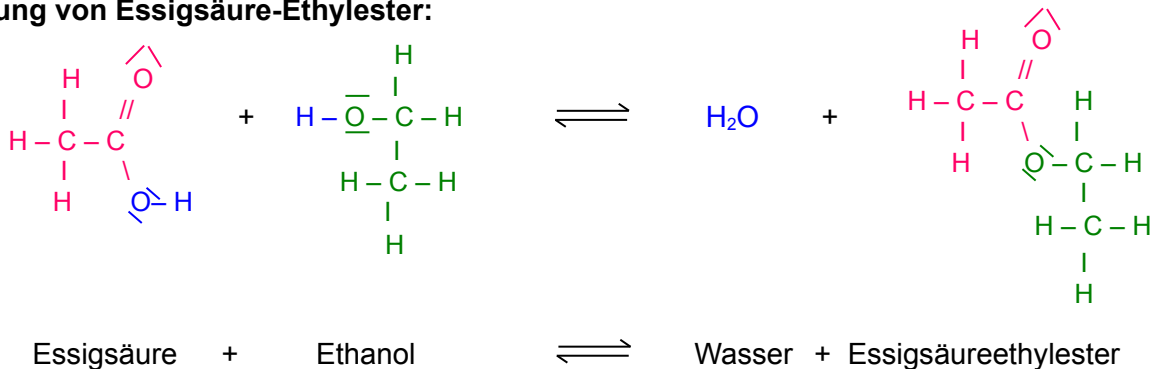
Frisches Obst riecht wegen seiner Ester so lecker!

Was sind Ester?

Ester entstehen bei der Reaktion einer organischen Säure¹ und eines Alkohols. Dabei wird immer Wasser abgespalten (=Kondensation bzw. Hydrolyse genannt).

Das Wort Ester ist aus der Bezeichnungen Essig-Äther abgeleitet (von Ethylacetat), diese Substanz ist kaum wasserlöslich (v.a. im Vergleich zur Essigsäure), aber ihre Dämpfe haben eine ähnlich betäubende Wirkung wie Diethylether.

Bildung von Essigsäure-Ethylester:



Diese Reaktion wird Veresterung genannt. Sie entspricht einer nucleophilen Addition². Beachte, dass formal das OH der Carbonsäure abspaltet und nicht das des Alkohols. Ursache ist v.a der -I-Effekt des zweiten O's der Carbonsäure.

Veresterungen laufen nicht einfach durch, solange bis kein Ausgangsstoff mehr vorliegt (wie z.B. es bei einer Verbrennung der Fall wäre). Es findet vielmehr immer auch eine Rückreaktion der Produkte zu den Ausgangsstoffen statt. Da Seife (welche aus langkettigen Fettsäuren besteht) über eine ähnliche Rückreaktion hergestellt wird, spricht man bei der Rückreaktion der Veresterung auch von „Verseifung“ bzw. Verseifungsreaktion.

Nach einiger Zeit stellt sich also innerhalb des Reaktionsgemisches ein sogenanntes chemischen Gleichgewicht ein. In diesem Zustand liegen alle vier Stoffe gleichzeitig vor.

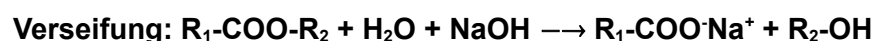
Ester sind Verbindungen mit der funktionellen Gruppe $R_1\text{-COOR}_2$ (R_1 =Rest 1; R_2 =Rest 2).
Es liegt hier ein gutes Beispiel für ein chemisches Gleichgewicht vor, bei dem neben einer Hinreaktion auch immer eine Rückreaktion stattfindet.
Bei Veresterungen nennt man diese Rückreaktion Verseifung!

Nomenklatur der Ester

Benannt werden Ester,

- entweder korrekt nach den beiden Komponenten und der funktionellen Gruppe: => Ethylethano**at**
- nach dem Prinzip „Rest des Alkohols“ mit -yl (also hier Ethyl) + Grundkörper der Säure (= Ethan) und der Endung „oat“ gebildet.
- manchmal auch durch Trivialnamen, die sich in der Regel aus den Trivialnamen der Salze der Säuren ableiten: Methylacetat (=Essigsäuremethylester), Ethylbutyrat (=Buttersäureethylester) u.a.

Bei der Seifenherstellung ist man natürlich an einer hohen Produktausbeute interessiert, so dass chemische Gleichgewichte störend sind. Deshalb spaltet man den Ester durch Kochen mit Lauge. Dadurch kommt es zur Neutralisation der Hydroxidionen mit den Protonen der Säuren. Dadurch wird eine Weiterreaktion der Säure unmöglich gemacht, sodass die Esterspaltung dann praktisch vollständig verläuft.



¹ Es gibt auch Ester von anorganischen Säuren (z.B. Phosphorsäure, Borsäure).

² zuerst greift der Alkohol an das partial positive Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe an.

Eigenschaften & Verwendung von Estern

- Carbonsäureester zeigen nur eine geringe Polarität (durch die beiden Sauerstoffatome). Sie lösen sich demzufolge nur minimal in Wasser, was auf der Ausbildung einer WBB zwischen dem Lösungsmittel Wasser und dem herausragenden, freien Sauerstoffatom beruht.
 - Je länger allerdings die Kohlenstoffketten werden, desto geringer ist die Wasserlöslichkeit, da die Wirkung des polaren Sauerstoffs im Verhältnis zu den unpolaren Kohlenstoffketten immer kleiner wird.
- Zum Vergleich:** In 1l Wasser lösen sich 250g Essigsäuremethylester, nur noch 80g Essigsäureethylester und weniger als 1g Essigsäurebutylester. Alle längerkettigen Ester sind also hydrophob.
- In Wasser reagieren sie neutral, also nicht als Säure!
 - Ihre Siedepunkte liegen im Vergleich zu Alkoholen bzw. Carbonsäuren gleicher Kettenlänge durch nur geringe Ausbildung von WBBs wesentlich niedriger.
 - Die Ester der kurzkettigen Carbonsäuren (C₁ bis C₅) sind stark flüchtig und haben einen angenehmen, fruchtigen Geruch. Das ist nicht zufällig so ;-) Man findet Ester als Aromastoffe in der ganzen Natur - unter anderem auch in reifen Früchten (Fruchtester)³.
 - Demzufolge sind Ester für die Lebensmittelindustrie unverzichtbar (u.a. für Aromastoffe für Fastfood, Limonaden, Weingummi, Bonbons).
 - Ester werden auch als Lösungsmittel z.B. im Farben und Lacken verwendet.
 - Wachse sind Ester aus langkettigen Säuren (z.B. Palmitinsäure) und langkettigen Alkoholen (>26 C-Atome). So besteht Bienenwachs hauptsächlich aus Estern des Myrcylalkohols (C₃₀H₆₁OH)
 - Fette und fette Öle sind Glycerinester langkettiger Carbonsäuren.
 - Da es ja auch Alkohole gibt, welche mehrere Hydroxidgruppen tragen, gibt es logischerweise auch Mehrfachester. Ein Beispiel sind die aus Glycerin gebildeten Phosphoglyceride als Zellmembranbestandteile
 - Seifen sind Alkalisalze der höheren Fettsäuren. Sie dissoziieren in Wasser und haben so eine waschaktive Wirkung. Diese Moleküle werden auch Tenside genannt. Sie haben ein polares Ende (COO⁻) sowie ein apolares (durch die lange Kohlenstoffkette)
 - Lactone sind eine besondere Form der Ester. Hier liegt nur ein Molekül vor, welches sowohl einen funktionelle Säure- und Alkoholgruppe hat.
 - Dicarbonsäuren und Mehrfachalkohole haben neben den Lactonen noch eine besondere Eigenschaft. Sie verestern zu langen Ketten. Man spricht von sogenannten Polyestern.
 - Der bekannteste Polyester ist der Kunststoff PET (PolyEthylenTerephthalat). Auch aus Zellulose, welche ja bekanntlich aus Glucosemolekülen aufgebaut ist und sehr viele Hydroxidgruppen trägt, kann mit Essigsäure prima Polymere bilden (so genannte Celluloseacetate). Sie werden u.a. als Textilfaser verwendet.
 - Aus dem Celluloseester „Cellulosenitrat“ (RCO-NO₂) stellt man heute Tischtennisbälle her.
 - Man verwendet Ester in Weichmachern für Kunststoffe wie PVC (Geruch nach neuem Auto!)
 - Medizinische Verwendung:
Ethylnitrit (CH₃-CH₂-O-N=O) wirkt harntreibendes und fiebersenkend, Amylnitrit ((CH₃)₂CHCH₂CH₂-O-N=O) wirkt krampflösend bei Asthma und bei epileptischen Anfällen.
 - Verwendung einiger Phosphorsäureester als Insektizid (z.B. Parathion (C₁₀H₁₄NO₅PS) und Dichlorvos (C₄H₇Cl₂O₄P)).
 - Glycerintrinitrat (O₂NO-H₂C-CH(ONO₂)-CH₂-ONO₂) auch bekannt als Nitroglycerin, wird für das Erzeugen großer Löcher verwendet.
 - Dummerweise werden von Ester auch als militärische Kampfstoffe verwendet.
Tabun (Dimethylphosphoramidocyansäureethylester) (C₅H₁₁N₂O₂P₂)
Soman Methylphosphonofluoridacid (C₇H₁₆FO₂P),
Sarin (Methylfluorophosphonsäureisopropylester) (CH₃P(O)(F)OCH(CH₃)₂)
 - Im Saft von Wolfsmilchgewächsen sind Phorbolster enthalten. Sie lösen neben ausgeprägten Hautverätzungen und starken Magenproblemen auch bösartige Tumore aus, da sie das Enzym Proteinkinase C, welches das Wachstumsverhalten von Krebszellen modifiziert stimuliert.

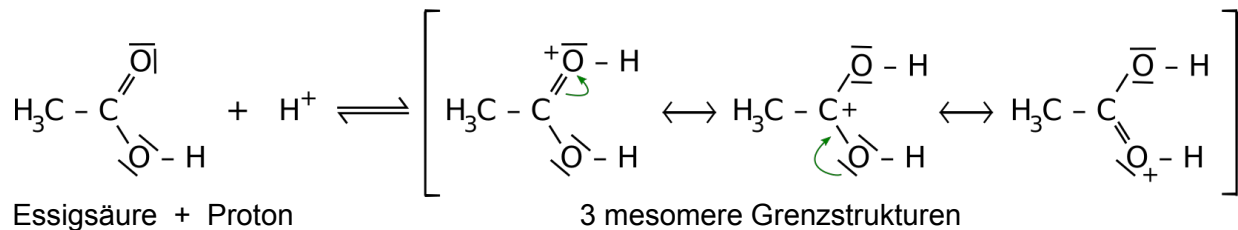
³ Beispiele: Ethansäure-2-butylester (CH₃COOC₄H₉) riecht nach Apfel
Ethansäure-2-methyl-1-propylester (CH₃COOCOC₃H₇) riecht nach Banane
Ethansäure-2-hexylester (CH₃COOC₆H₁₃) riecht nach Erdbeere.

Mechanismus der Veresterung mit Carbonsäuren und Alkanolen

1. Schritt: Protolyse

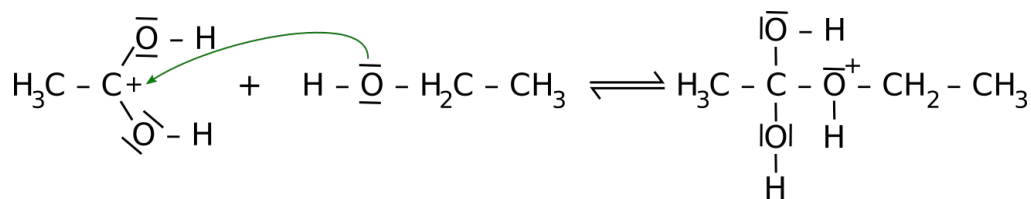
Durch Zugabe von Protonen (bzw. H_3O^+) z.B. aus Schwefelsäure findet eine Protonierung der organischen Säure statt. Das (Zwischen-)Produkt liegt in der Regel als Ion in mehreren mesomeren Grenzstrukturen vor. Man sagt auch, das Ion ist mesomeriestabilisiert.

Dabei gilt: Je mehr mesomere Grenzstrukturen vorliegen, desto stabiler ist ein Zwischenprodukt.



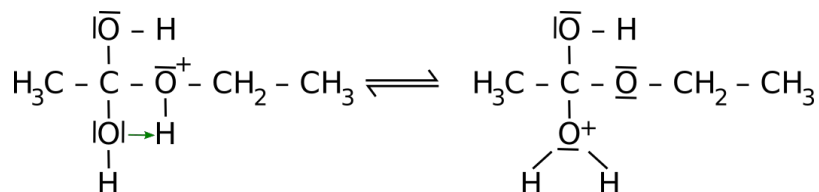
2. Schritt: Nukleophile Addition

Die negativ polarisierte Sauerstoffatom des Alkohols greift nun nukleophil das zu einem Drittel positive Sauerstoffatom der protonierten Carbonsäure an.



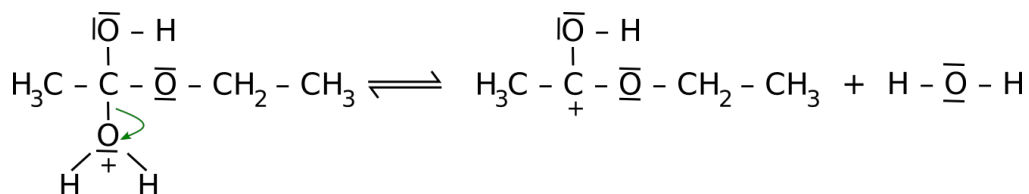
3. Schritt: Innermolekularer Austausch eines Protons (Protolyse!)

Das Proton am positiven Sauerstoff wird abgespalten, da es vom benachbarten Sauerstoff angezogen und dort dann gebunden wird.



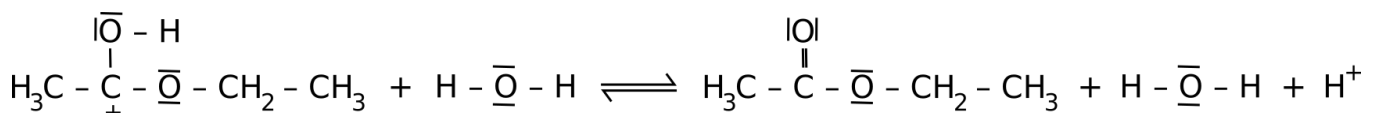
4. Schritt: Eliminierung

Abspaltung der OH₂-Gruppe vom Kohlenstoff. Das Elektronenpaar wird dabei durch die hohe Elektronegativität des Kohlenstoffes angezogen und somit „mitgenommen“. Zurück bleibt ein Carbeniumion.



5. Schritt: Katalysatorabspaltung

Durch Abspaltung des Protons von der Hydroxidgruppe wird der Katalysator wieder freigesetzt. Das zurückbleibende Elektronenpaar „klappt“ ein und so entsteht eine Doppelbindung zum Sauerstoff.

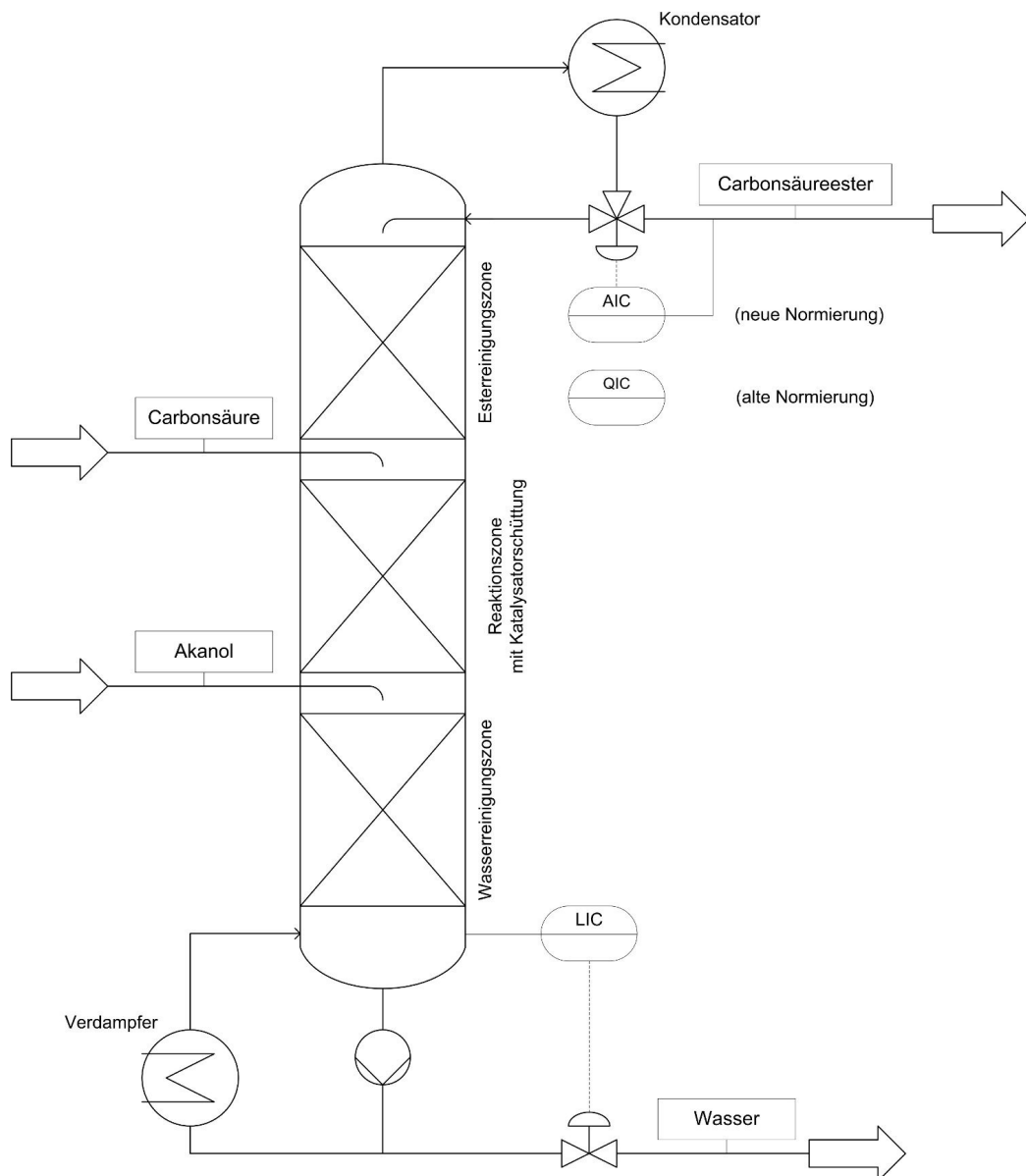


Esterbildung durch Reaktivdestillation

Die Reaktivdestillation ist eine mehrstufige Destillation, bei der chemische Gleichgewichte vorliegen. Durch die besondere Anordnung kann Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts (also ob das Gleichgewicht eher zur Seite der Produkte oder der Edukte reagiert) genommen werden.

Erhöhung der Ausbeute:

Durch permanentes Entfernen eines Reaktionspartners (zum Beispiel des Produkts) stellt sich das Gleichgewicht ständig neu ein und es wird so lange immer neues Produkt gebildet, bis keine Edukte mehr vorliegen.

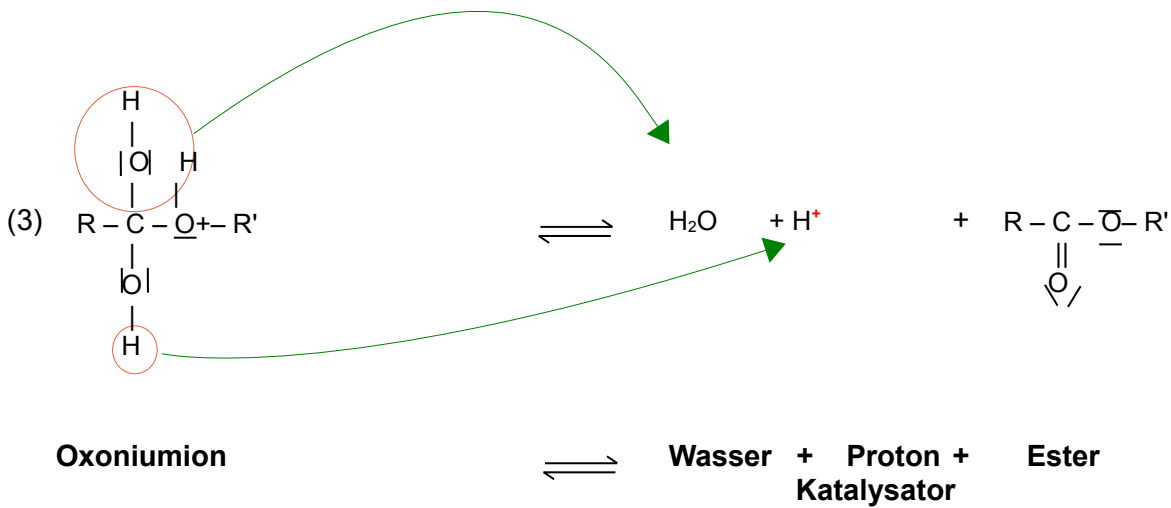
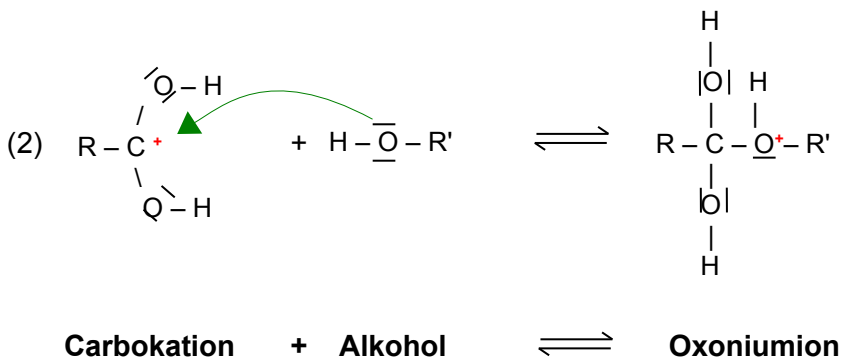
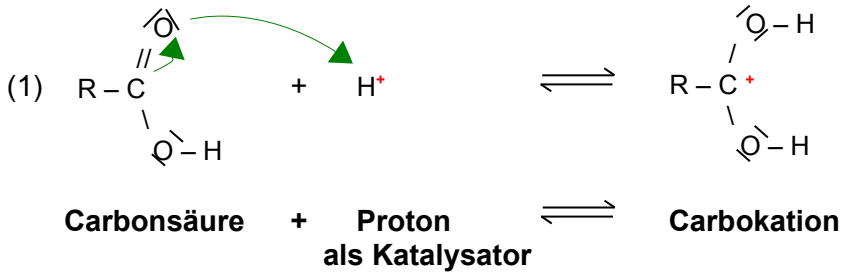


Quelle Bild: Public domain by wikicommonsuser philip1307 - thank you; <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Versterng2.jpg>

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Destillation#Reaktivdestillation>

Vereinfachte Veresterung



Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Veresterung>

Esterspaltung durch Hydrolyse (Hydrolyse und Verseifung)

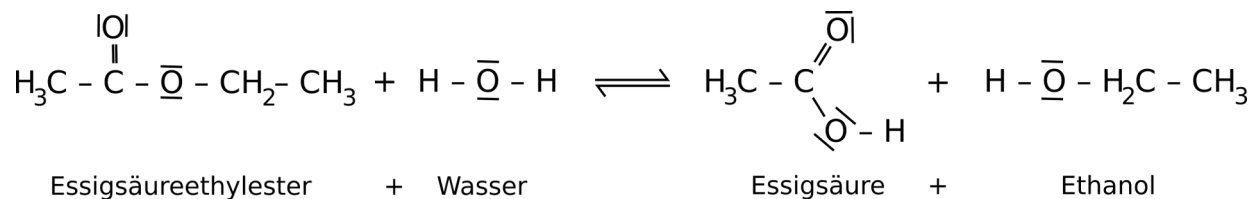
Durch Hydrolyse (Griech: hydor = Wasser; lysis „Lösung, Auflösung, Beendigung“) findet eine Spaltung einer Verbindung durch Wasser statt. Dies entspricht somit der Rückreaktion der Esterbildung. Man unterscheidet dabei zwischen einer säurekatalysierten und einer alkalischen (=basenkatalysierten) Hydrolyse. Letztere wird auch Verseifung genannt.

1. Säurekatalysierte Hydrolyse:

Wasser reagiert durch heterolytische Spaltung zu einem Proton und einem Hydroxidion. In der Regel reagiert dann das Proton mit dem einen „Spaltstück“ und das Hydroxidion mit dem anderen.

Eine typische Reaktion ist hierbei die Spaltung von pflanzlichen oder tierischen Fetten zu Glycerin und Fettsäuren.

Beispiel für eine Esterhydrolyse:



2. Esterspaltung durch Verseifung:

Der Name Verseifung wird oft allgemein für die Rückreaktion der Veresterung verwendet. Allerdings stellt er die spezielle Rückreaktion der wässrigen Hydroxidionen dar. Formal handelt es sich damit im Grunde noch um eine Hydrolyse, obwohl statt Wasser z.B. Natriumhydroxid zum Einsatz kommt. Die Verseifung entspricht einem kombinierten Additions-Eliminierungsmechanismus.

**Die Verseifung ist die Rückreaktion der Veresterung. Meist wird sie mit Hydroxidionen, anstelle des Wassers, durchgeführt. Dabei gilt:
Ester + Hydroxidionen reagieren zu Säureanion und Alkohol**

Fettspaltung durch Verseifung:

Als Verseifung bezeichnete man historisch gesehen nur eine bestimmte Esterspaltung, die Spaltung von Fetten (=Triglyceriden). Der Beruf des Seifensieders war im Mittelalter sehr wichtig. Seifensieder verwendeten tierische Fette oder pflanzliche Ölen, welche mit Natronlauge oder Kalilauge dann die Fettsäureanionen herstellten, welche Hauptbestandteil von Kernseifen sind. Kernseifen sind im Grunde Alkalisalze der in den Fetten verestert vorkommenden Fettsäuren.

Dabei gilt: Natriumsalze der Fettsäuren sind Kernseife, Kaliumsalze der Fettsäuren sind sogenannte Schmierseifen. Für weitere Informationen lese im Kapitel Seifen nach.

Eine wichtige Kennzahl in der Fettanalytik ist die Verseifungszahl!

Esterspaltung durch Enzyme:

Durch Enzyme, welche nach ihrer Aufgabe auch Esterasen heißen, werden Ester in Lebewesen gespalten. Eine solche Esterspaltung ist allerdings unumkehrbar und verfügt nicht über eine Rückreaktion, da der Carbonsäure das für die Veresterung nötige Proton fehlt!

Zusatzinformationen:

<http://de.wikipedia.org/wiki/Verseifung>

Typen der Hydrolyse

Eine Hydrolyse ist grundsätzlich eine Spaltung mithilfe von Wasser. Die Esterspaltung (die Rückreaktion der Veresterung) ist eine solche Hydrolyse, da der Ester ja mit Wasser reagiert und so Säure und Alkohol entstehen.

Bei jedem Estergleichgewicht, liegt ja immer als Edukt eine Säure vor, somit ist das ganze Reaktionsmilieu immer sauer, also ist die Rückreaktion, die eigentliche Spaltung des Esters auch eine saure Hydrolyse. Somit läuft diese Reaktion beständig ab (Gleichgewichtsreaktion)!

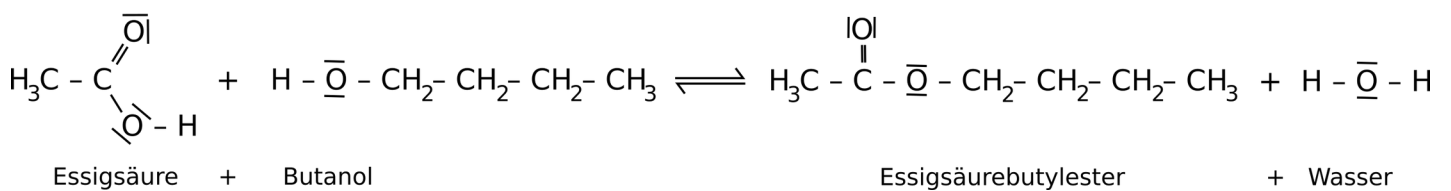
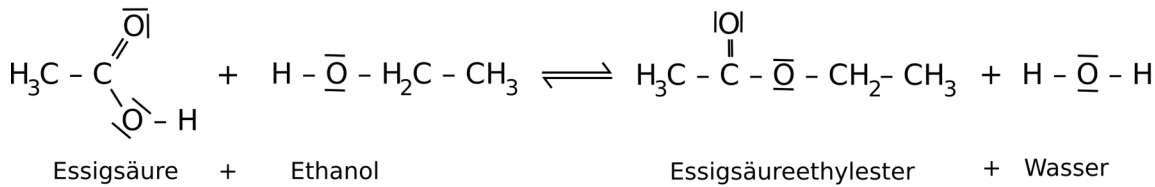
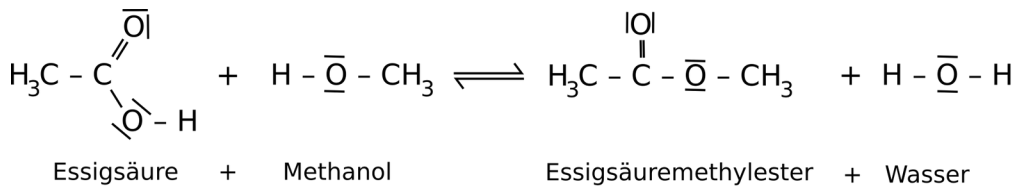
Bei der alkalischen Hydrolyse gibt man nun Hydroxidionen hinzu. Daraus folgt, dass der pH-Wert hoch ist, da durch Protonenabgabe des Wassers bei der Spaltung sogar noch zusätzliche OH^- entstehen.

Welchen Sinn hat das nun? Bei der Verseifung entsteht kurzzeitig eine Carbonsäure, aber diese reagiert sofort mit den freien Hydroxidionen weiter, indem die Protonen der Carbonsäure mit diesen Wasser bilden. Damit wird dem Gleichgewicht ein Edukt entfernt, da die Säure aus dem ja zum Säureanion reagiert. Die Folge ist (nach Le Chatelier), dass der Ester immer weiter in Säure und Alkohol gespalten wird.

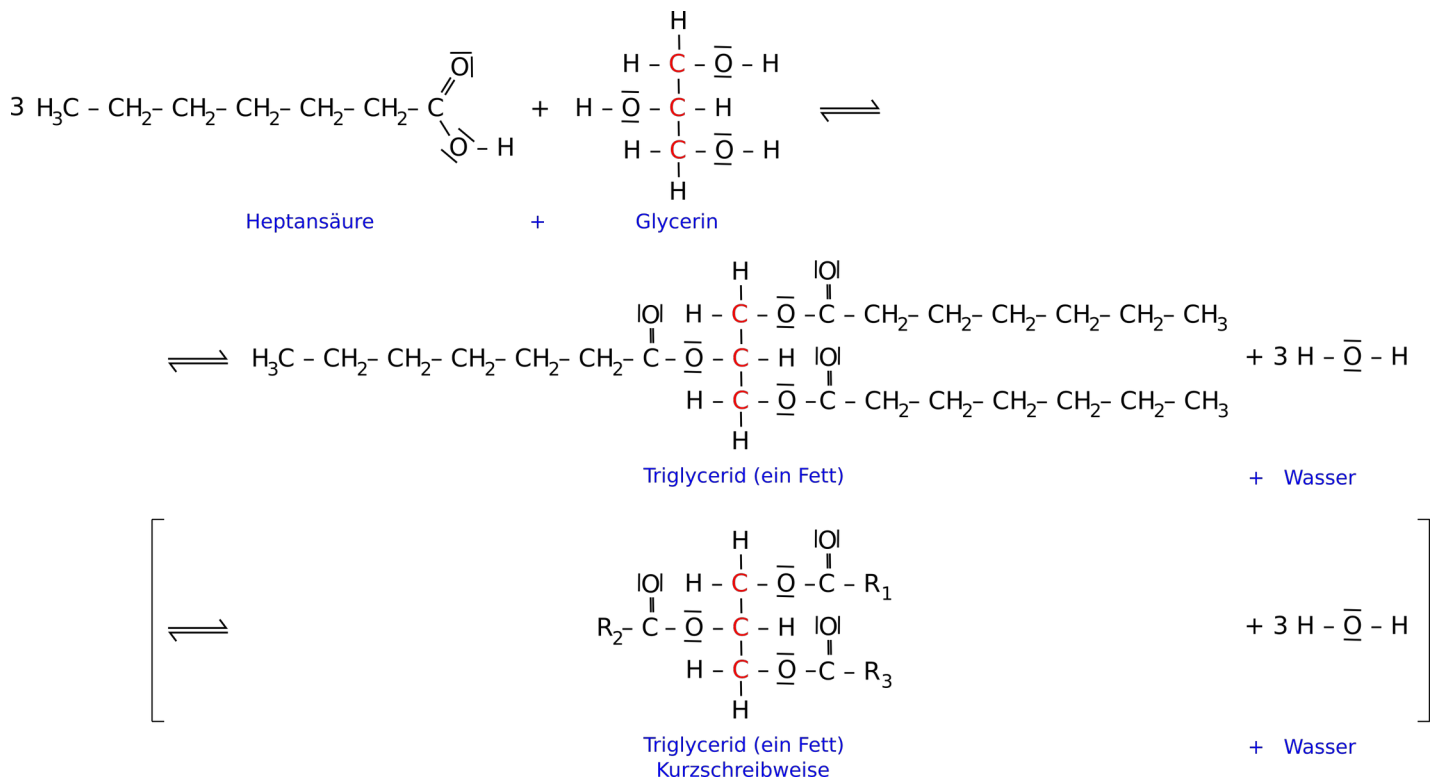
Die Verseifung ist die alkalische Hydrolyse eines Esters durch die wässrige Lösung eines Hydroxids (z.B. durch Natriumhydroxid oder spezielle Enzyme wie den Esterasen). Alkalische Hydrolysen sind nicht umkehrbar und somit keine Gleichgewichtsreaktionen.

Beispiele für Veresterungen

Einfache Ester:



Komplexe Ester: Fette und Öle



Anorganische Ester

Veresterungen müssen nicht zwangsläufig mit Carbonsäuren durchgeführt werden. Auch viele anorganische Säuren verfügen über Hydroxidgruppen, welche mit einem Alkohol reagieren können.

Phosphorsäureester

Phosphorsäure verfügt über drei Hydroxidgruppen und kann somit gut Phosphorsäureester bilden. Diese Ester bilden sich auch unter Abspaltung von Wasser. In der Natur findet man dies zum Beispiel in der DNA, denn Nukleinsäuren sind verknüpfte Ketten, welche abwechselnd Phosphorsäure mit der Alkoholfunktion von Zuckern (z. B. Ribose oder Desoxyribose) in Esterbindungen verknüpft haben.

Industriell hergestellte Phosphorsäureester sind u.a. als starke Insekten(nerven)gifte bekannt. Dazu gehört das bekannte E605. Als Nervengift wurden Phosphorsäureester auch in hochtoxische chemischen Kampfstoffen verwendet. Bekannte Vertreter sind Sarin, Tabun und Soman.

Schwefelsäureester

Auch Schwefelsäure bildet Ester aus. Diese Schwefelsäureester findet man in der lebendigen Natur sehr häufig. Carrageen zum Beispiel ist Bestandteil der Gehirnschubstanz.

Weiterhin findet man sie in Tensiden (Alkylsulfate) und in kosmetischen Produkten.

Dimethylsulfat und Diethylsulfat werden in der chemischen Industrie als Ausgangsstoffe für Synthesen verwendet.

Ester weiterer Säuren

- Glycerintrinitrat (Sprengstoff Nitroglycerin)
- Borsäuremethylester (Nachweis von Bor durch grüne Flammenfärbung)
- Kieselsäureester

Zusatzinformationen:

- Eine weitere (technisch bedeutende) Reaktion ist die **Umesterung**. Hierbei wird der Alkohol des bereits bestehenden Esters ausgetauscht. So werden beispielsweise aus einem Molekül Rapsöl, welches eine Glycerinester mit drei langkettigen Fettsäuren ist, drei Moleküle Rapsölmethylester hergestellt. Im Handel erhältlich unter der Bezeichnung **Biodiesel**.
- http://de.wikipedia.org/wiki/Ester_%28Chemie%29

Aufgaben zum Thema Ester und Veresterung

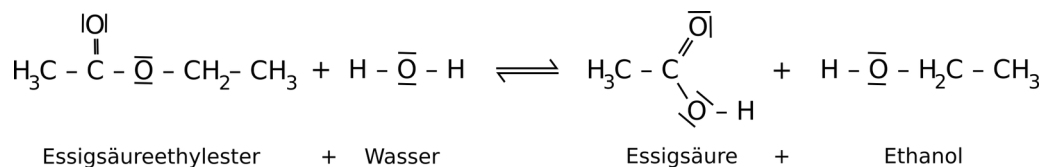
1. Erstelle die Reaktionsgleichung der Bildung von:

- a) Methansäurepentylester
- b) Essigsäurebutylester

2. Formuliere den kompletten Reaktionsmechanismus der Bildung von Pentansäuremethylester

3. Beschreibe die verschiedenen Möglichkeiten der Nomenklatur von Estern.

4. Erkläre die folgende Reaktion (saure Esterhydrolyse) mit eigenen Worten:



5. Formuliere und beschreibe den Mechanismus der alkalischen Verseifung von Essigsäuremethylester.

6. Vier organische und farblose Flüssigkeiten stehen in vier Bechergläsern bereit. Diese sind mit den Buchstaben A-D beschriftet. Alle vier Substanzen haben die Summenformel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Folgende Beobachtungen und Nachweise wurden durchgeführt:

- **Fehlingprobe:** Substanzen A und B reagieren positiv
- **Reaktion mit Natrium:** Substanzen C und D reagieren mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung
- **Reaktion mit Bromwasser:** braunes Bromwasser (Br_2) wird durch Substanzen C und D entfärbt.

a) Definiere den Begriff Isomerie und entscheide, ob hier ein Beispiel für Isomerie vorliegt.

b) Bestimme anhand der Beobachtungen und Nachweise, um welche Stoffe es sich jeweils handelt und gib deren korrekten Strukturformeln an.

c) Formulieren jeweils die passenden Reaktionsgleichungen für die in den Nachweisen beschriebenen Reaktionen.

d) Erstelle die Strukturformeln von vier weiteren Isomeren der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

7. Die als glänzende und nadelförmiger Feststoff vorliegende Benzoesäure ist kaum in kaltem Wasser zu lösen. In warmen Wasser ist das Lösevermögen deutlich besser. Bis zu 70g/l lassen sich lösen.

Die Benzoesäure ist eine Carbonsäure mit aromatischem Ring. Sie ist etwas saurer als die Essigsäure und hat eine antibakterielle sowie pilztötende Wirkung. Bei 100°C sublimiert sie. Das entstehende Gas ist reizend und hitzebeständig. Bei ca. 370°C findet die Zersetzung in Benzol und Kohlenstoffdioxid statt. Der Säurereste ist das Benzoat. Die Salze heißen entsprechend Benzoate.

Mithilfe von Protonen, z.B. aus Schwefelsäure reagiert Benzoesäure mit Alkoholen unter Bildung von Estern und Wasser. Viele der Ester der Benzoesäure sind gut riechende Aromastoffe in der Parfümindustrie.

