

2.7. Carbonsäuren und Ester

2.7.1. Benennung und homologe Reihe der Carbonsäuren

Carbonsäuren besitzen eine **Carboxylgruppe** (COOH-Gruppe) und werden durch die Endung **-säure** gekennzeichnet. Einwertige Carbonsäuren heißen **Alkansäuren**, mehrwertige Carbonsäuren werden entsprechend _____, **-trisäuren**, usw. genannt. Sind außerdem Hydroxyl- oder Carbonylgruppen vorhanden, so werden diese durch die Vorsilben **Hydroxy** bzw. **Oxo-** gekennzeichnet. Bei der **Nummerierung** der C-Kette erhält das Carboxyl-C-Atom eine möglichst _____ Ziffer. Die **Salze** der Alkansäuren heißen **Alkanoate**.

Einige Monocarbonsäuren

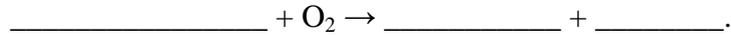
Formel	Säure	Salz	Sp / °C	Vorkommen und Verwendung
HCOOH	Methansäure (Ameisensäure)	Methanoat (Formiat)	100	Gift der _____, Konservierungsmittel E 236 - 238
CH ₃ COOH	_____ (Essigsäure)	Ethanoat (Acetat)	118	_____, Konservierungsmittel E 260 - 263
	Propansäure (Propionsäure)	_____ (Propionat)	141	Holzessig _____ E 280 - 283
C ₂ H ₃ COOH	_____ (Acrylsäure)	Propenoat (Acrylat)	141	Kunststoffe (Acrylglas)
_____	Butansäure (Buttersäure)	_____ (Butyrat)	164	Milchfett, ranzige _____
C ₅ H ₇ COOH	2,4-Hexadiensäure (Sorbinsäure)	2,4 Hexadienoat (Sorbit)	133	Vogelbeeren, Konservierungsmittel E 200 - 203
C ₆ H ₅ COOH	Phenylmethansäure (Benzoesäure)	_____ (Benzoat)	Fp 122	Pflanzen, Konservierungsmittel E 210 - 213

2.7.2. Physikalische Eigenschaften der Carbonsäuren

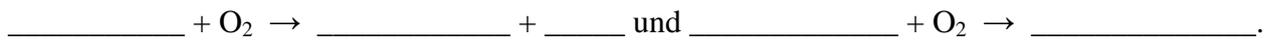
Aufgrund der stark polaren Carboxylgruppe haben die Carbonsäuren die _____ Siedepunkte unter den organischen Verbindungen. Die **Dicarbonsäuren** (aufgrund der _____-Kräfte) und die langkettigen **Fettsäuren** (aufgrund der _____-Kräfte) sind bei Raumtemperatur fest und nicht unzersetzt verdampfbar.

2.7.3. Herstellung der Carbonsäuren

Ethansäure (_____) wird seit ca. 5000 Jahren **biochemisch** aus **Ethanol** hergestellt. Dabei lässt man ethanolhaltige Flüssigkeiten wie z.B. Getreidemaische oder Traubenmost an der Luft über Buchenholzspäne rieseln, die mit **Essigsäurebakterien** (aus vorher hergestelltem _____ oder aus der Luft) besetzt sind. Diese _____ Ethanol zu Ethansäure:

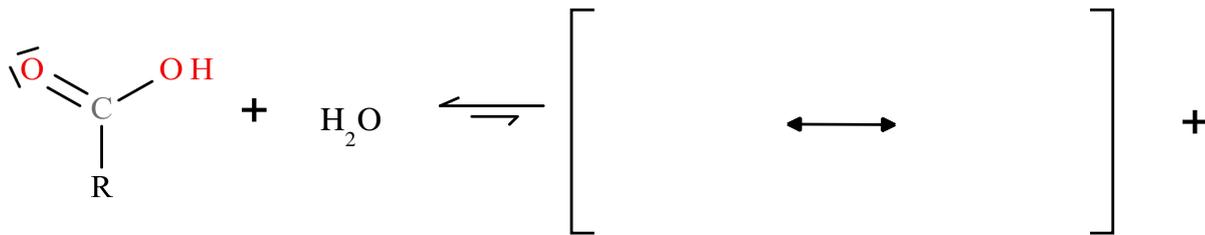


Technische Ethansäure wird durch **katalytische Oxidation** (mit Palladium _____ PdCl₂) von **Ethanal** erzeugt, welche wiederum durch katalytische Oxidation (mit Mangan _____ Mn(CH₃COO)₂) aus **Ethen** gewonnen wird:



2.7.4. Säure-Base-Reaktionen der Carbonsäuren

Die Säurewirkung der Carboxylgruppe ist aufgrund der _____ **stabilisierung** des Carboxylat-Anions viel stärker als die der Hydroxylgruppe:

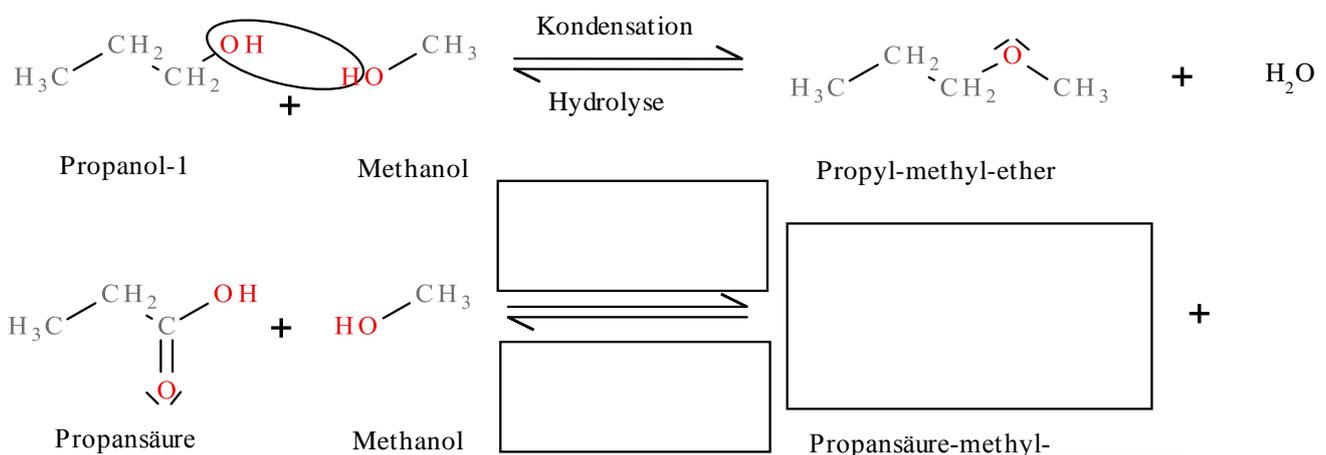


Mit steigender Kettenlänge nimmt die Säurewirkung wegen des +I-Effektes des Alkylrestes ____

2.7.5. Veresterung

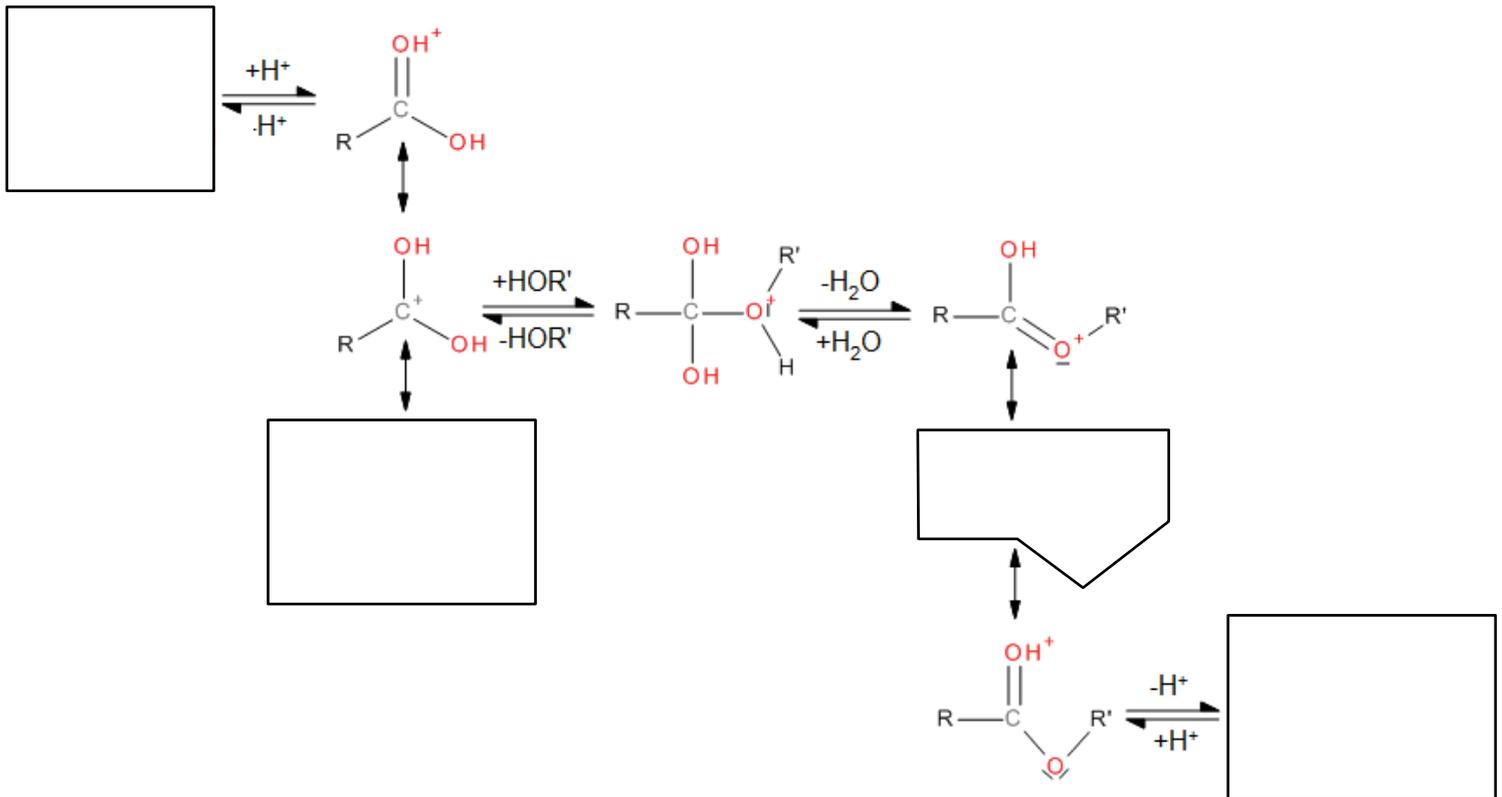
Bei der **Kondensation** zweier Alkohole entstehen _____. Ersetzt man einen der Reaktionspartner durch eine Carbonsäure, so erhält man **Ester**, die man mit dem Namen der Carbonsäure, dem Rest des Alkohols und der Endung -Ester benennt. Die Umkehrung der Veresterung bzw. _____ heißt **Verseifung**:

Beispiel:



Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung und Verseifung

Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der C=O-Gruppe kondensieren die OH-Gruppen der Carbonsäuren wesentlich leichter als die der Alkohole. Dabei wird zunächst die C=O-Gruppe _____. An das _____-stabilisierte Carbenium-Ion _____ sich zunächst der Alkohol. Nach einer weiteren (intramolekularen) Protolyse wird Wasser _____. Den **Ester** erhält man durch **Deprotonierung** der C=O-Gruppe. Im Gegensatz zur Veresterung mit Mineralsäuren (siehe 3.) wird die OH-Gruppe der _____ abgespalten. Die Rückreaktion (_____) läuft nach dem gleichen Mechanismus ab:



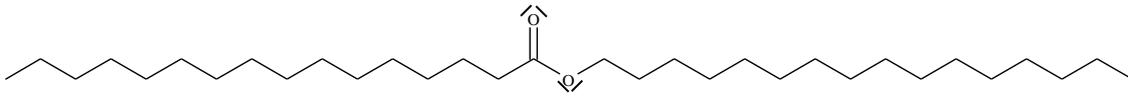
Um die Ausbeute zu erhöhen, wird meist **Schwefelsäure** verwendet, die das freigesetzte _____ bindet und so die Rückreaktion verhindert.

Verwendung und Eigenschaften der Ester

Carbonsäureester ähneln physikalisch und chemisch mehr den Ketonen als den Ethern. Sie sind ähnlich wie Ketone wichtige **Lösungsmittel** (_____-entferner!) für polare und unpolare Stoffe und aufgrund ihrer C=O-Doppelbindung ziemlich reaktionsfreudig. Viele Ester haben einen angenehmen Geruch und werden als _____ eingesetzt.

2.7.6. Wachse

Wachse sind Ester höherer Alkohole mit Fettsäuren. Bienenwachs besteht aus 75 % Palmitinsäure-myricyl-ester, 10 % Palmitinsäure-cetyl-ester und 15 % Paraffin. **Myricylalkohol** ist ein schwer trennbares Gemisch aus $C_{30}H_{61}OH$ und $C_{32}H_{63}OH$. **Cetylalkohol** hat die Formel $C_{16}H_{33}OH$.



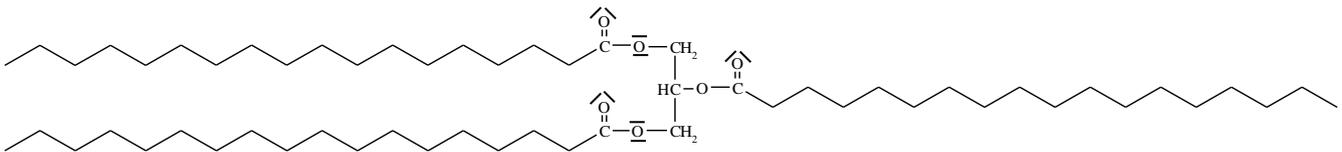
Palmitinsäure-cetyl-ester

2.7.7. Fette

Fette sind Ester, die aus **Fettsäuren** und **Glycerin** gebildet werden:

Formel	Name der Säure	Name des Salzes	Vorkommen
$C_{15}H_{31}COOH$	Hexadecansäure (Palmitinsäure)	Hexadecanoat (Palmitat)	tierische Fette, Seifen
$C_{17}H_{35}COOH$	Octadecansäure (Stearinsäure)	Octadecanoat (Stearat)	tierische Fette, Seifen
$C_{17}H_{33}COOH$	cis-9-Octadecensäure (Ölsäure)	cis-9-Octadecenoat (Oleat)	pflanzliche Öle, Seifen
$C_{17}H_{31}COOH$	cis, cis-9,12-Octadecadiensäure (Linolsäure)	cis,cis-9,12,15-Octadecadienat (Linolat)	pflanzliche Öle, Seifen
$C_{17}H_{29}COOH$	all-cis-9,12,15-Octadecatriensäure (Linolensäure)	all-cis-9,12,15-Octadecatrienat (Linolenat)	pflanzliche Öle, Seifen

Tierisches Depotfett besteht hauptsächlich aus **Tristearinsäure-Glycerin-ester**.

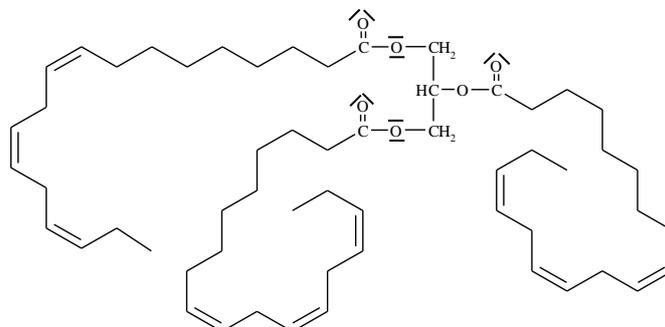


Tristearinsäure-glycerin-ester

Physikalische Eigenschaften:

Aufgrund der starken Van-der-Waals-Kräfte zwischen den langen Ketten sind Fette bei Normaldruck nicht unzersetzt verdampfbar. Beim Braten mit überhöhten Temperaturen **zersetzen** sie sich in z.T. giftige und krebserregende Produkte. (siehe 4.1. Fette und Seifen)

Pflanzliche Fette enthalten häufig **ungesättigte Fettsäuren** mit cis-Doppelbindungen:



Tri-Linolensäure-Glycerin-Ester

Physikalische Eigenschaften:

Die starren cis-Doppelbindungen behindern den Kontakt der langen Alkylreste und schwächen dadurch die Van-der-Waals-Kräfte. Pflanzliche Fette haben daher **geringere Schmelzpunkte** als tierische Fette und sind bei Raumtemperatur **flüssig**. Sie werden daher auch **Öle** genannt.

2.7. Carbonsäuren und Ester

2.7.1. Benennung und homologe Reihe der Carbonsäuren

Carbonsäuren besitzen eine **Carboxylgruppe** (COOH-Gruppe) und werden durch die Endung **-säure** gekennzeichnet. Einwertige Carbonsäuren heißen **Alkansäuren**, mehrwertige Carbonsäuren werden entsprechend **Alkandisäuren**, **-trisäuren**, usw. genannt. Sind außerdem Hydroxyl- oder Carbonylgruppen vorhanden, so werden diese durch die Vorsilben **Hydroxy** bzw. **Oxo-** gekennzeichnet. Bei der **Nummerierung** der C-Kette erhält das Carboxyl-C-Atom eine möglichst niedrige Ziffer. Die **Salze** der Alkansäuren heißen **Alkanoate**.

Einige Monocarbonsäuren Aggregatzustand, Geruch und Wasserlöslichkeit untersuchen

Formel	Name der Säure	Name des Salzes	Sp in °C	Vorkommen und Verwendung
HCOOH	Methansäure (Ameisensäure)	Methanoat (Formiat)	100	Gift der Ameisen, Konservierungsmittel E 236 - 238
CH ₃ COOH	Ethansäure (Essigsäure)	Ethanoat (Acetat)	118	Essig, Stoffwechsel der Säugetiere, Konservierungsmittel E 260 - 263
C ₂ H ₅ COOH	Propansäure (Propionsäure)	Propanoat (Propionat)	141	Holzessig Konservierungsmittel E 280 - 283
C ₂ H ₃ COOH	Propensäure (Acrylsäure)	Propenoat (Acrylat)	141	Kunststoffe (Acrylglas)
C ₃ H ₇ COOH	Butansäure (Buttersäure)	Butanoat (Butyrat)	164	Milchfett, ranzige Butter
C ₅ H ₇ COOH	2, 4 Hexadiensäure (Sorbinsäure)	2, 4 Hexadienoat (Sorbat)	133	Vogelbeeren, Konservierungsmittel E 200 - 203
C ₆ H ₅ COOH	Phenylmethansäure (Benzoesäure)	Phenylmethanoat (Benzoat)	Fp 122	Pflanzen, Konservierungsmittel E 210 - 213

Übungen: Aufgaben zu Carbonsäuren Nr 1

2.7.2. Physikalische Eigenschaften der Carbonsäuren

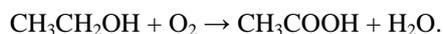
Löslichkeit in Wasser und Benzin untersuchen

Aufgrund der stark polaren Carboxylgruppe haben die Carbonsäuren die höchsten Siedepunkte unter den organischen Verbindungen. Die **Dicarbonsäuren** (aufgrund der Dipol-Dipol-Kräfte) und die meisten **Fettsäuren** (aufgrund der Van-der-Waals-Kräfte) sind bei Raumtemperatur fest und sind nicht unzersetzt verdampfbar.

Übungen: Aufgaben zu Carbonsäuren Nr 2

2.7.3. Herstellung der Carbonsäuren

Ethansäure (Essigsäure) wird seit ca. 5000 Jahren **biochemisch** aus **Ethanol** hergestellt. Dabei lässt man ethanolhaltige Flüssigkeiten wie z.B. Getreidemaische oder Traubenmost an der Luft über Buchenholzspäne rieseln, die mit **Essigsäurebakterien** (aus vorher hergestelltem Essig oder einfach aus der Luft) besetzt sind. Diese oxidieren Ethanol zu Ethansäure:



Technische Ethansäure wird durch **katalytische Oxidation** (PdCl₂) von Ethanal erzeugt, welche wiederum durch katalytische Oxidation (MnAc₂) aus Ethen gewonnen wird:

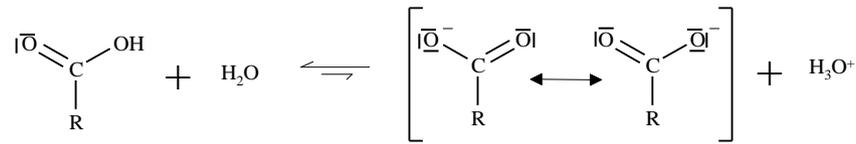


Übungen: Aufgaben zu Carbonsäuren Nr 3 und 4

2.7.4. Säure-Base-Reaktionen der Carbonsäuren

pH-Werte von 1 m. Ethansäure, 1 m Ethandisäure und 1 m Sorbinsäure vergleichen

Die Säurewirkung der Carboxylgruppe ist aufgrund der **Mesomeriestabilisierung** des Carboxylat-Anions viel stärker als die der Hydroxylgruppe:



Mit steigender Kettenlänge nimmt die Säurewirkung wegen des +I-Effektes des Alkylrestes ab

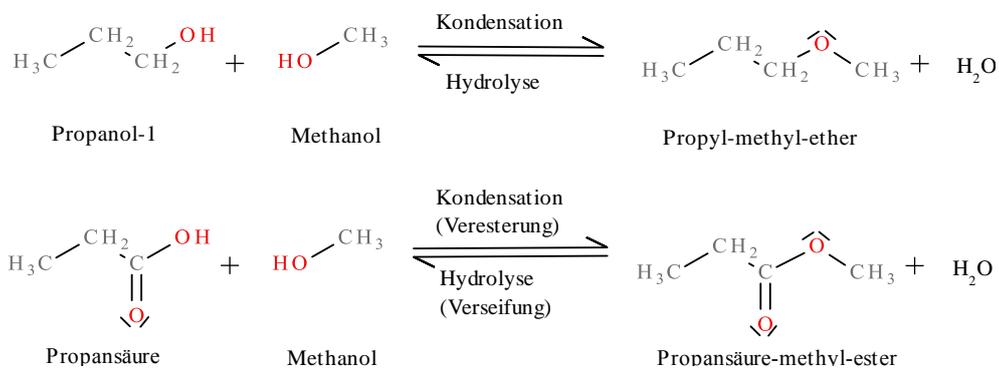
Übungen: Aufgaben zu Carbonsäuren Nr 5 - 8

2.7.5. Veresterung

Herstellung von Aromastoffen

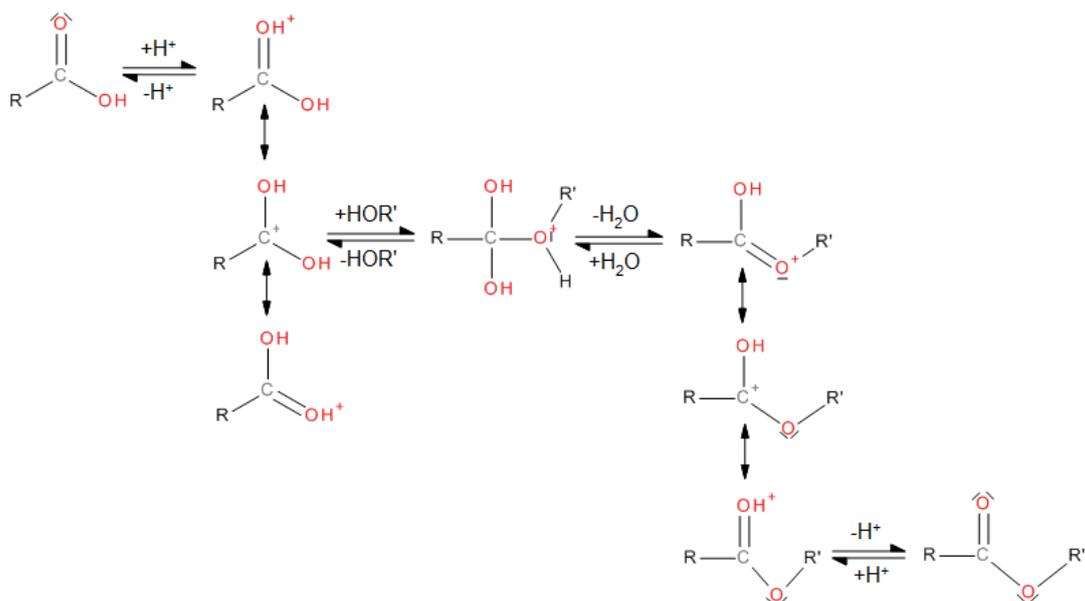
Bei der Kondensation zweier Alkohole entstehen **Ether**. Ersetzt man einen der Reaktionspartner durch eine Carbonsäure, so erhält man **Ester**, die man mit dem Namen der Carbonsäure, dem Rest des Alkohols und der Endung -Ester benennt. Die Umkehrung der Veresterung heißt **Verseifung**:

Beispiel:



Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung und Verseifung

Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der C=O-Gruppe kondensieren die OH-Gruppen der Carbonsäuren wesentlich leichter als die der Alkohole. Dabei wird zunächst die C=O-Gruppe **protoniert**. An das mesomeriestabilisierte Carbenium-Ion **addiert** sich zunächst der Alkohol. Nach einer weiteren (intramolekularen) Protolyse wird Wasser **elminiert**. Den **Ester** erhält man durch **Deprotonierung** der C=O-Gruppe. Im Gegensatz zur Veresterung mit Mineralsäuren (siehe 3.) wird die OH-Gruppe der **Säure** abgespalten. Die Rückreaktion (Esterhydrolyse) läuft nach dem gleichen Mechanismus ab:



Um die Ausbeute zu erhöhen, wird meist **Schwefelsäure** verwendet, die das freigesetzte Wasser bindet und so die Rückreaktion verhindert.

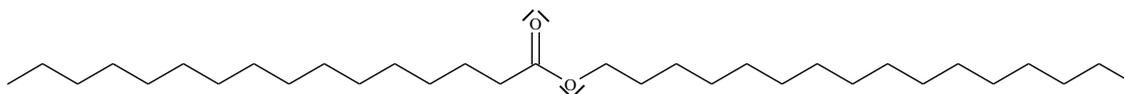
Verwendung und Eigenschaften der Ester

Carbonsäureester ähneln physikalisch und chemisch mehr den Ketonen als den Ethern. Sie sind ähnlich wie Ketone wichtige **Lösungsmittel (Nagellackentferner!)** für polare und unpolare Stoffe und aufgrund ihrer C=O-Doppelbindung ziemlich reaktionsfreudig. Viele Ester haben einen angenehmen Geruch und werden als **Fruchtaromen** eingesetzt.

Übungen: Aufgaben zu Carbonsäuren Nr 9 - 14
Hydrolyse von Ethansäure-Ethyl-Ester

2.7.6. Wachse

Wachse sind Ester höherer Alkohole mit Fettsäuren. Bienenwachs besteht aus 75 % Palmitinsäure-myricyl-ester, 10 % Palmitinsäure-cetyl-ester und 15 % Paraffin. **Myricylalkohol** ist ein schwer trennbares Gemisch aus $C_{30}H_{61}OH$ und $C_{32}H_{63}OH$. **Cetylalkohol** hat die Formel $C_{16}H_{33}OH$.



Palmitinsäure-cetyl-ester

Übungen: Aufgaben zu Carbonsäuren Nr 15

2.7.7. Fette

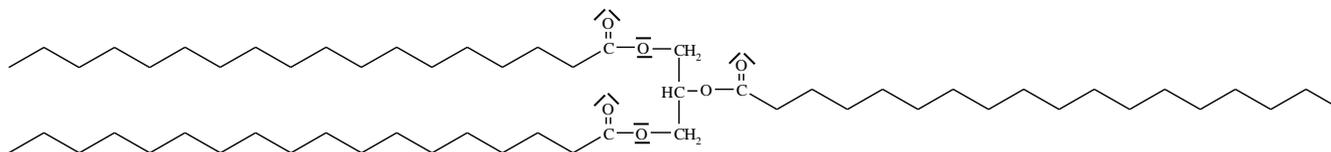
Fetthaltige Nahrungsmittel, Verteilung der Fettzellen bei Frauen und Männern

Fette sind Ester, die aus **Fettsäuren** und **Glycerin** gebildet werden.

Einige Fettsäuren

Formel	Name der Säure	Name des Salzes	Vorkommen
$C_{15}H_{31}COOH$	Hexadecansäure (Palmitinsäure)	Hexadecanoat (Palmitat)	tierische Fette, Seifen
$C_{17}H_{35}COOH$	Octadecansäure (Stearinsäure)	Octadecanoat (Stearat)	tierische Fette, Seifen
$C_{17}H_{33}COOH$	cis-9-Octadecensäure (Ölsäure)	cis-9-Octadecenoat (Oleat)	pflanzliche Öle, Seifen
$C_{17}H_{31}COOH$	cis, cis-9,12-Octadecadiensäure (Linolsäure)	cis,cis-9,12,15-Octadecadienat (Linolat)	pflanzliche Öle, Seifen
$C_{17}H_{29}COOH$	all-cis-9,12,15-Octadecatriensäure (Linolensäure)	all-cis-9,12,15-Octadecatrienat (Linolenat)	pflanzliche Öle, Seifen

Tierisches Depotfett besteht hauptsächlich aus **Tristearinsäure-Glycerin-ester**.



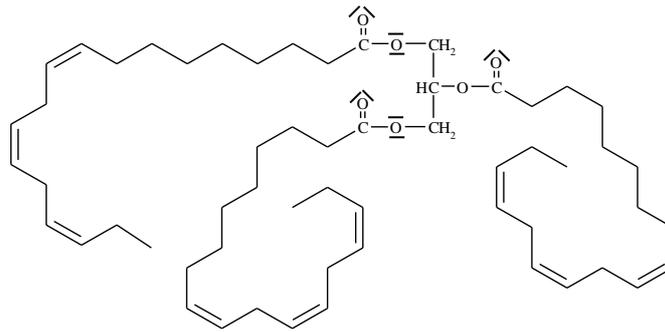
Tristearinsäure-glycerin-ester

Physikalische Eigenschaften:

Aufgrund der starken Van-der-Waals-Kräfte zwischen den langen Ketten sind Fette bei Normaldruck nicht unzersetzt verdampfbar. Beim Braten mit überhöhten Temperaturen **zersetzen** sie sich in z.T. giftige und krebserregende Produkte. (siehe 4.1. Fette und Seifen)

Pflanzliche Fette enthalten häufig **ungesättigte Fettsäuren**:

Ölhaltige Nahrungsmittel, Olivenöl und Palmin vergleichen



Tri-Linolensäure-Glycerin-Ester

Physikalische Eigenschaften:

Die starren cis-Doppelbindungen behindern den Kontakt der langen Alkylreste und schwächen dadurch die Van-der-Waals-Kräfte. Pflanzliche Fette haben daher **geringere Schmelzpunkte** als tierische Fette und sind bei Raumtemperatur **flüssig**. Sie werden daher auch **Öle** genannt.

Übungen: Aufgaben zu Carbonsäuren Nr 16

Identifizierung funktioneller Gruppen: Nr 17 – 19

Estergleichgewicht. Nr 20 - 22