

Vorlesung 41

Carbonsäureester

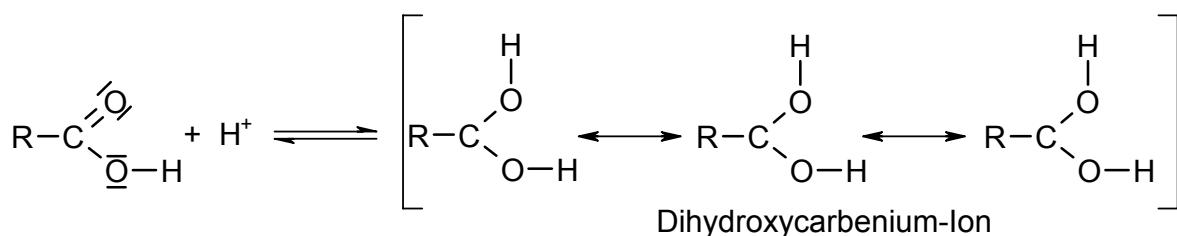
Die Entstehung von Carbonsäureestern bei der Umsetzung von Carbonsäurechloriden oder –anhydriden mit Alkoholen wurde bereits besprochen.

Carbonsäureester lassen sich auch direkt durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Alkoholen herstellen, wenn eine starke Säure anwesend ist, die die Einstellung des Gleichgewichts beschleunigt.

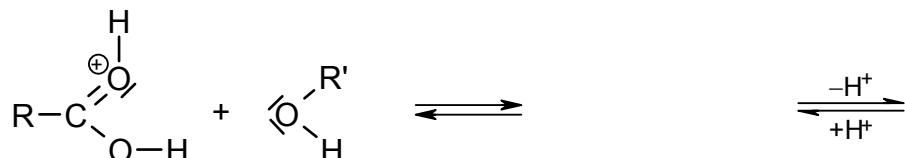
Versuch: Essigsäure und Propanol werden mit und ohne Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure kurz aufgekocht. Gießt man die beiden Mischungen nach Abkühlen in Wasser, beobachtet man nur bei dem mit Schwefelsäure erhitzen Gemisch Phasentrennung. Essigsäurepropylester ist mit Wasser nicht mischbar, während Essigsäure und Propanol mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind.

Mechanismus der Säure-katalysierten Veresterung

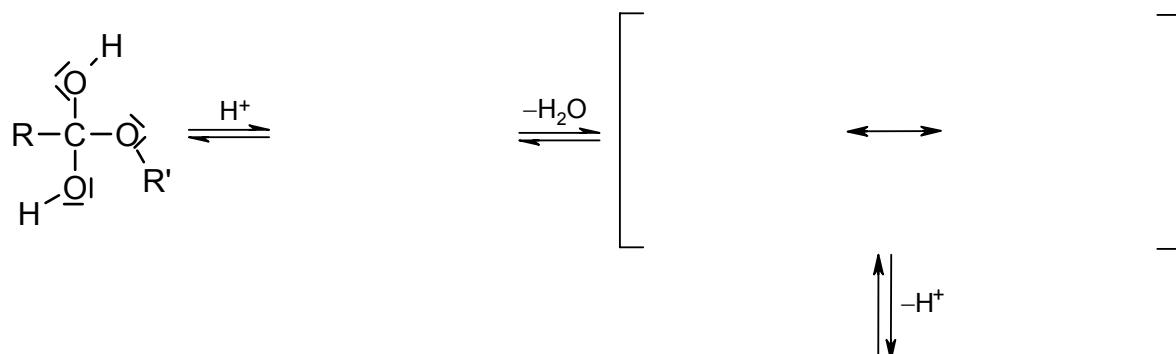
Schritt 1: Protonierung der Carboxylgruppe



Schritt 2:

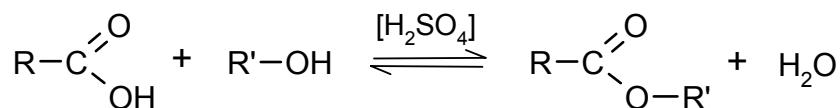


Schritt 3:



Beachten Sie, dass der Katalysator (H^+), sowohl die Hinreaktion als auch die Rückreaktion beschleunigt (Prinzip mikroskopischer Reversibilität).

Als Gesamtgleichung ergibt sich:



$$K = \frac{[\text{Ester}][\text{Wasser}]}{[\text{Carbonsäure}][\text{Alkohol}]} ; \quad [\text{Ester}] = K \cdot \frac{[\text{Carbonsäure}][\text{Alkohol}]}{[\text{Wasser}]}$$

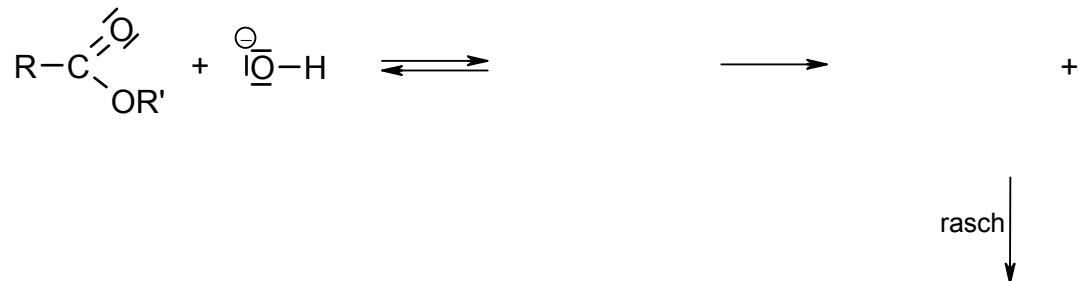
Um eine hohe Ausbeute an Ester zu erzielen, muss das oben formulierte Gleichgewicht nach rechts verschoben werden. Dies kann gelingen durch:

- Verwendung der billigen Komponente (Carbonsäure oder Alkohol) im Überschuss
- Destillative Abtrennung des Esters (falls tiefst siedende Komponente)
- Entfernung des Wassers (destillativ oder durch wasserbindende Zusätze)

Versuch: Herstellung des Essigsäureethylesters (Sdp. 77 °C) aus Essigsäure (Sdp. 118 °C) und Ethanol (Sdp. 78 °C) in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

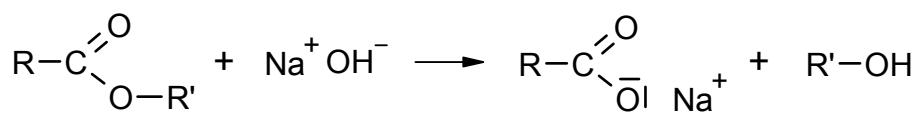
Unter basischen Bedingungen gelingt die quantitative Esterhydrolyse.

Mechanismus der basischen Esterhydrolyse

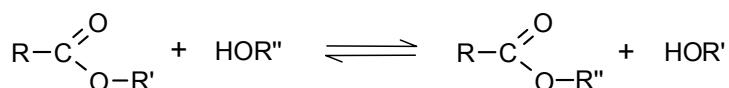


OH^- ist kein Katalysator, sondern Reagens!

Bruttogleichung



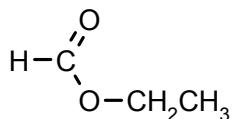
Übung A41-1. Überlegen Sie, ob eine Umesterung



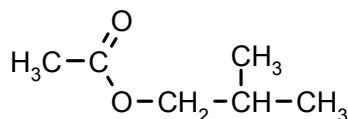
durch Säure (H^+), Base (OR'') oder beides katalysiert wird!

Übung B41-1. Warum kann die Esterbildung aus Carbonsäuren und Alkoholen nicht durch OH^- katalysiert werden? Formulieren Sie die Reaktion einer Carbonsäure mit OH^- !

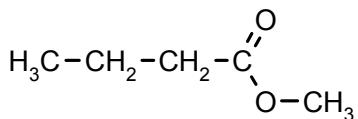
Aromastoffe



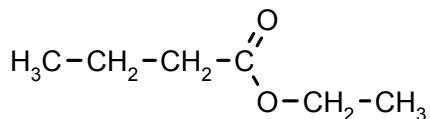
(Rum-Aroma)



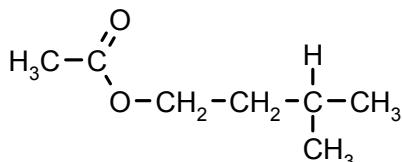
Essigsäure-isobutylester
(Banane)



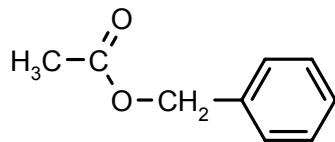
(Apfel)



(Ananas)



Essigsäure-isopentylester
(Birnenether)



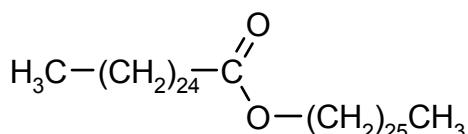
(Jasmin)

Die meisten Aromen bestehen aus einer Vielzahl von Komponenten, unter denen zahlreiche Ester sind. Durch Gaschromatographie wurden im Röstkaffee-Aroma über 400, im Wein über 200 Komponenten nachgewiesen.

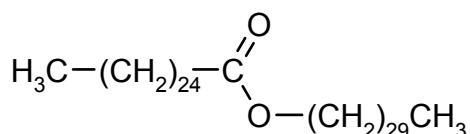
Übung C41-1. Schlagen Sie eine Synthesemethode vor, um aus Isopropanol, Essigsäure und Formaldehyd den Ester des Bananenaromas herzustellen! Hinweis: Verwenden Sie eine Grignard-Reaktion mit $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$!

Pflanzenwachse

Pflanzen schützen ihre Blätter in tropischen Gegenden mit einer dicken Wachsschicht vor dem Austrocknen. Bienenwachs besteht aus einem Gemisch von Cerotinsäure und Melissinsäure sowie einem Gemisch aus ca. 70 Estern von C₁₆–C₃₆–Säuren und C₂₄–C₃₆–Alkoholen.



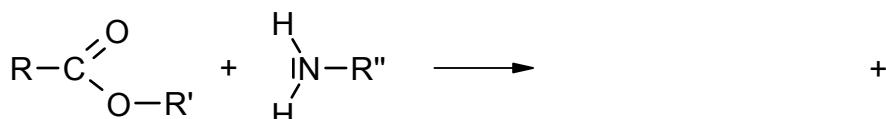
Cerotinsäure-melissylester
(Hauptbestandteil des Carnaubau-Wachs des Brasilianischen Fächerpalme)



Cerotinsäure-cerylester
(von Blattläusen ausgeschiedenes Insektenwachs)

Reaktionen der Ester mit Aminen

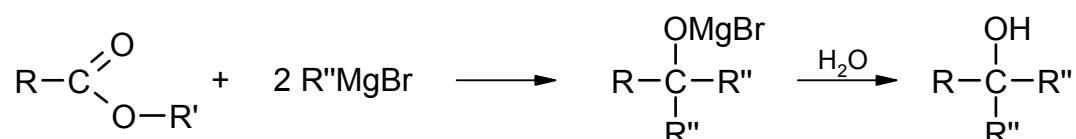
Amine sind nucleophiler als Alkohole und reagieren mit Estern zu Amiden. Es ist kein Katalysator erforderlich, doch muss i. A. erhitzt werden.



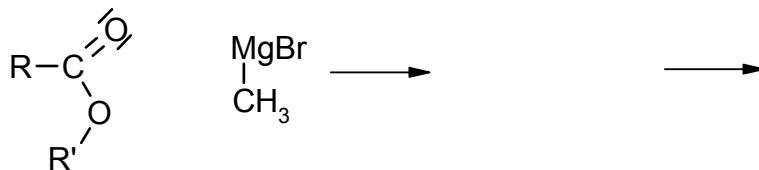
Übung B41-2. Formulieren Sie einen Mechanismus für die Bildung von Acetamid (CH₃–CONH₂) aus Methylacetat (Essigsäuremethylester) und Ammoniak.

Reaktionen der Ester mit Grignard-Verbindungen

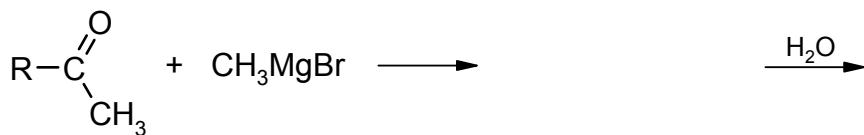
Carbonsäureester ergeben mit Grignardverbindungen tertiäre Alkohole (Ausnahme: Ameisensäureester → sekundäre Alkohole)



Der Bildungsweg folgt den bisher besprochenen Mechanismen.



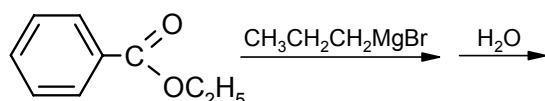
Ketone reagieren mit Grignard-Verbindungen rascher als Ester (warum?), sodass sie unter diesen Bedingungen nicht isoliert werden können und sofort weiterreagieren (vgl. Vorlesung 36/37)



Übung A41-2. Welches Produkt erwarten Sie bei der Umsetzung von Ameisensäureethylester mit Phenylmagnesiumbromid und nachfolgender wässriger Aufarbeitung.

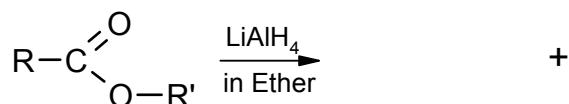
Übung A41-3. Schlagen Sie eine Methode vor, um aus Buttersäure 3-Ethyl-hexan-3-ol herzustellen. Warum dürfen Sie bei dieser Synthese die Buttersäure nicht direkt mit einem Grignard-Reagens umsetzen sondern müssen einen Umweg (z. B. über einen Buttersäureester) beschreiten? Vgl. dazu Übung B41-1!

Übung B41-3. Ergänzen Sie die folgende Reaktionsgleichung.



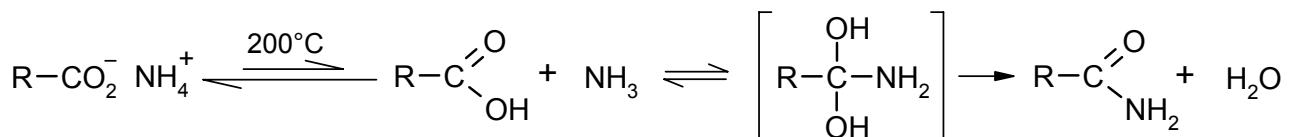
Reduktion von Estern

Ester sind weniger elektrophil als Ketone und reagieren daher nicht mit NaBH_4 . Die Reduktion mit LiAlH_4 in Ether verläuft analog der Reaktion von Estern mit Grignard-Reagenzien.

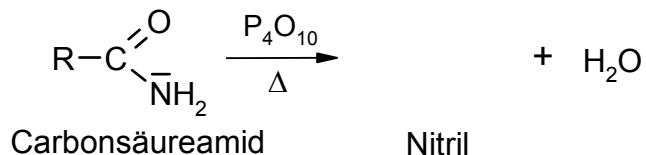


Carbonsäureamide und Nitrile

Die Herstellung von Carbonsäureamiden aus reaktiven Carbonsäure-Derivaten (Säurechloride und Anhydride) wurde in der vorausgehenden Vorlesung besprochen. Die Herstellung aus Carbonsäuren und Aminen (bzw. Ammoniak) gelingt nur bei hohen Temperaturen, weil Carbonsäuren und Amine zunächst Ammoniumsalze bilden, die erst bei hohen Temperaturen wieder gespalten werden.



Die Abspaltung von Wasser aus primären Amiden ergibt Nitrile.

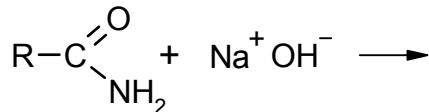


Versuch: Beim Erhitzen von festem Acetamid ($\text{H}_3\text{C}-\text{CONH}_2$) mit P_4O_{10} entsteht das bei 82°C überdestillierende Acetonitril ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$), ein wichtiges Lösungsmittel für die organische Synthese.

Ein alternativer Zugang zu Nitrilen durch $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion wurde in Vorlesung 11 besprochen.

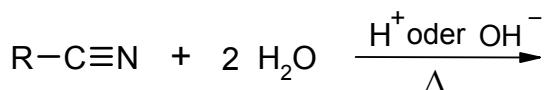


Im Einklang mit der hohen Stabilität der Carbonsäureamide gelingt ihre Hydrolyse nur durch Erhitzen unter stark sauren oder stark basischen Bedingungen.



Versuch: Acetamid wird mit Natronlauge vereinigt. Erst beim Erhitzen auf Siedetemperatur wird Ammoniak freigesetzt, der mit einem feuchten Lackmus-Streifen nachgewiesen wird.

Die Hydrolyse von Nitrilen erfordert ebenfalls Erhitzen unter stark sauren oder basischen Bedingungen

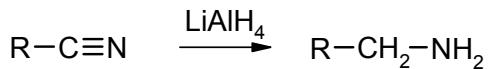
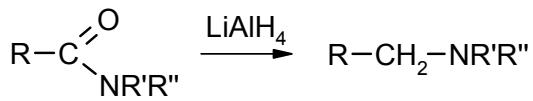


Übung B41-4: Schlagen Sie einen Mechanismus für die Hydrolyse von Acetonitril mit Schwefelsäure vor!

Übung B41-5: Kombinieren Sie nun zwei der obengenannten Reaktionen, um aus Benzylchlorid Phenylessigsäure herzustellen.

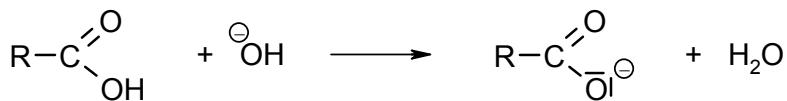
Reduktionen

Amide und Nitrile lassen sich durch LiAlH_4 in Ether (inertes Solvens) zu Aminen reduzieren.



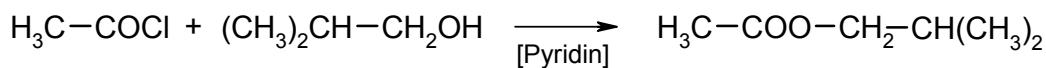
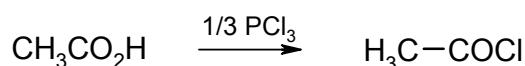
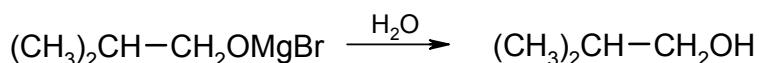
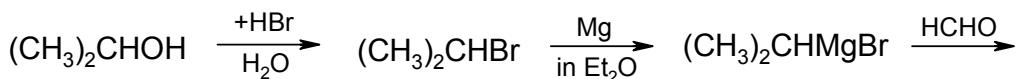
Übung A41-4. Entwickeln Sie ein allgemeines Verfahren, um eine Carbonsäure $\text{R}-\text{CO}_2\text{H}$ in die homologe Carbonsäure $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ zu überführen!

Lösung zu Übung B41-1:

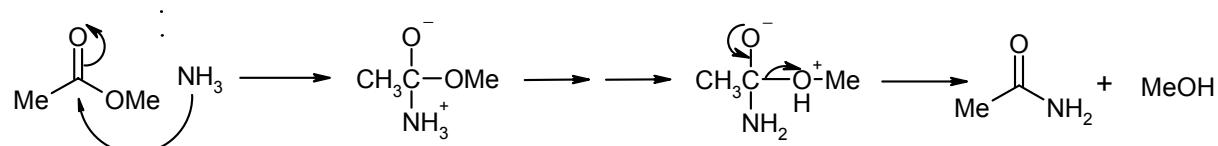


Die Reaktion von Carbonsäuren mit Basen (HO^- oder RO^-) führt zur Bildung des stabilen Carbonsäure-Anions, das von Alkoholat-Ionen nicht mehr angegriffen werden kann.

Lösung zu Übung C41-1:

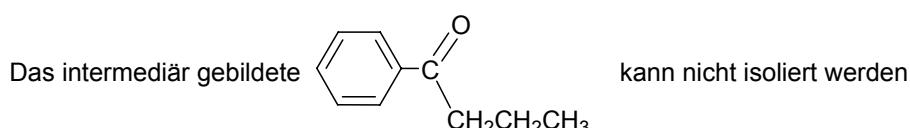
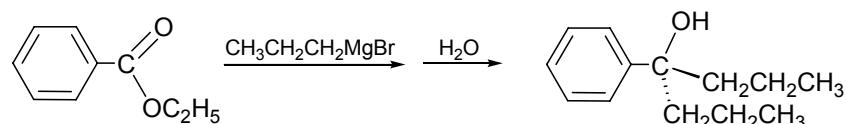


Lösung zu Übung B41-2:



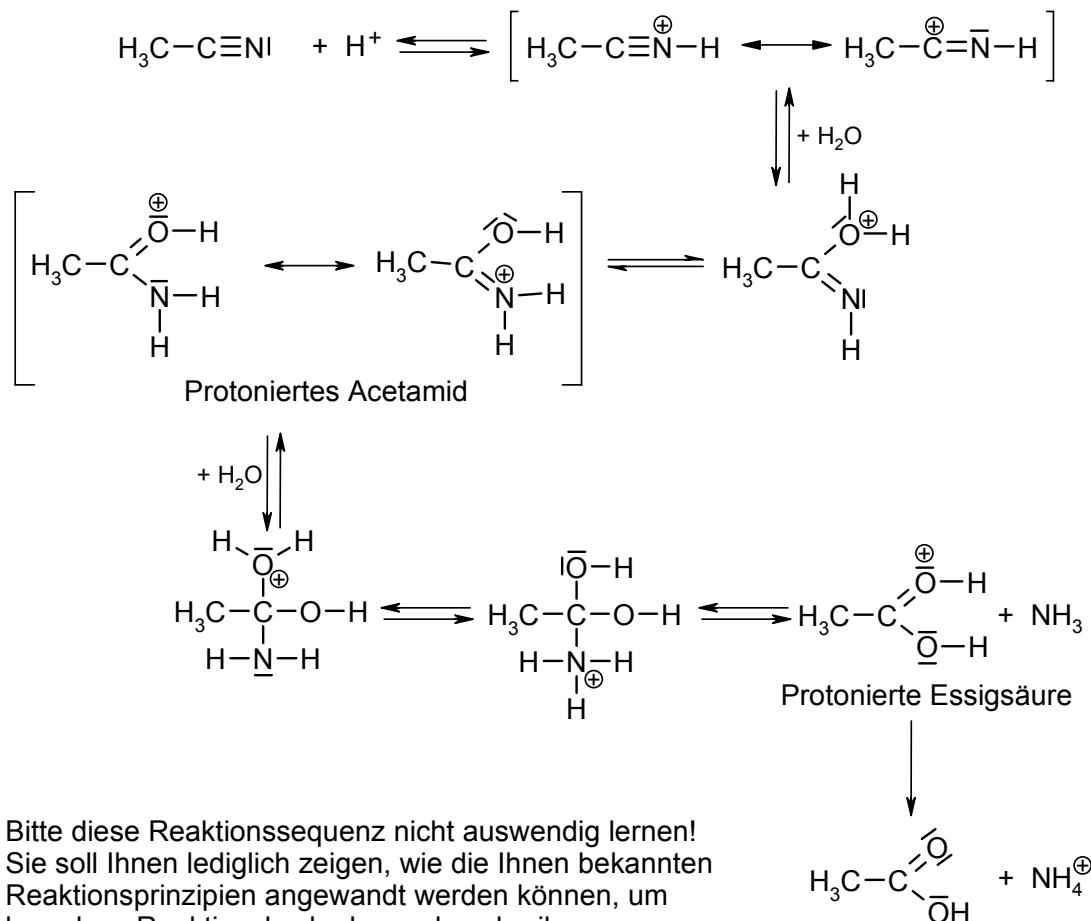
Lösung nach Vollhardt, 3. Aufl., S. 1381, 20-14; es sind auch andere Mechanismen, mit CH_3O^- als austretende Gruppe denkbar.

Lösung zu Übung B41-3:



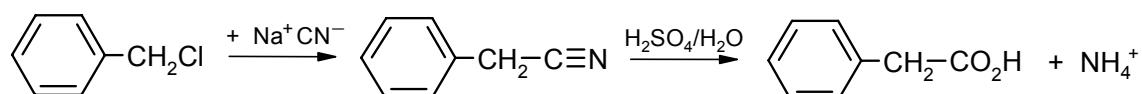
Um eine gute Ausbeute zu erzielen, wird man das Grignard-Reagens im Überschuss (> 2 Äquivalente) einsetzen.

Lösung zu Übung-B41-4:



Bitte diese Reaktionssequenz nicht auswendig lernen!
Sie soll Ihnen lediglich zeigen, wie die Ihnen bekannten
Reaktionsprinzipien angewandt werden können, um
komplexe Reaktionskaskaden zu beschreiben.

Lösung zu Übung B41-5:



Prioritätenliste der funktionellen Gruppen nach der

IUPAC-Nomenklatur

(Priorität nimmt von oben nach unten ab)

Verbindungs-klasse	Formel	Suffix	Präfix
Carbonsäure n	R-COOH	-<Stamm>säure -<R-Gruppe>ylcarbonsäure	(Carboxy-)
Carbonsäure-anhydride		-säureanhydrid	-
Ester		-<Stamm>säure-<R'-Gruppe>ylester	Alkoxy carbonyl- Aryloxy carbonyl-
Säure-halogenide		-<Stamm>oyl<Halogenid>	<Halogen>formyl
Säureamide		-<Stamm>säure-N,N-<R'-Gruppe>yl<R"-Gruppe>ylamid	Carbamoyl-
Nitrile	R-CN	-<Stamm>säurenitril -<R-Stamm>carbonitril	Cyano-
Aldehyde		-<Stamm>al -<R-Gruppe>carbaldehyd	Formyl-
Ketone		-<Stamm>on -<R-Gruppe>yl-<R'-Gruppe>ylketon	Oxo-
Alkohole	R-OH	-<Stamm>ol	Hydroxy-
Phenole	Ar-OH	-<Stamm>ol	Hydroxy-
Thiole	R-SH	-<Stamm>thiol	Mercapto-
Amine	NR ₃	-<Gruppe>ylamin	Amino-
Ether		-<R-Gruppe>yl-<R'-Gruppe>ylether -oxa<Stamm>an	<Gruppe>oxy-
Alkene		-<Stamm>en	<Gruppe>enyl-
Alkine		-<Stamm>in	<Gruppe>inyl-
Halogen-verbindungen	R-Halogen	-	<Halogen> -
Alkane	-	-<Stamm>an	<Gruppe>yl-