

Ester

1979/II/4

Äthanol reagiert mit Essigsäure.

- 4.1 Stellen Sie die Reaktion in einer Gleichung dar und wenden Sie auf diese Reaktion das Massenwirkungsgesetz an. 2BE
- 4.2 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion aufgrund des folgenden Experimentalbefundes:
Bei Einsatz von einem Mol Essigsäure und einem Mol Alkohol findet man im Gleichgewicht noch ein Drittel Mol Essigsäure. 4BE
Wie wird die Einstellung des Estergleichgewichts bei der präparativen Esterhydrolyse verhindert?
Reaktionsgleichung und Begründung. 4BE

1984/IV/4

- 4.1.1 Stellen Sie die Reaktion von Ethanol mit Ethansäure in einer Gleichung dar, und wenden Sie auf diese Reaktion das Massen Wirkungsgesetz an! 3BE
- 4.1.2 Berechnen Sie, welche Stoffmenge Ester im Gleichgewicht vorliegt, wenn man bei dieser Reaktion von 1 mol Ethansäure und 1 mol Ethanol ausgeht!
Gleichgewichtskonstante $K = 4$. 4BE

1986 I/1

- 1 1 mol Benzoesäure und 1 mol 2-Propanol werden nach Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure unter vorsichtigem Erwärmen zur Reaktion gebracht. Der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion beträgt. 4
- 1.1 Formulieren Sie für die Reaktion die Strukturformelgleichung! Berechnen Sie die Stoffmengen aller im Gleichgewichtszustand vorliegenden Stoffe! 5
- 1.2 Erläutern Sie unter Mitverwendung der entsprechenden Strukturformeln den Mechanismus dieser Reaktion und die Bedeutung des Zusatzes von konzentrierter Säure! 7

1988/III/2

- 2 Essigsäurebutylester (Butylacetat, Butylethanoat) ist eines der gebräuchlichsten Lacklösungsmittel.
- 2.1 Geben Sie unter Verwendung von Strukturformeln die Gesamtgleichung für die Synthese dieses Esters aus den beiden entsprechenden Komponenten an! 2
- 2.2 Begründen Sie, weshalb die Veresterungsreaktion nach Zusatz einer kleinen Menge konzentrierter Schwefelsäure wesentlich schneller erfolgt!
Formulieren Sie die entsprechenden Strukturformelgleichungen für den Mechanismus dieser Reaktion! 4
- 2.3 Stellen Sie die Massenwirkungsgleichung für die in Nr. 2.1 formulierte Reaktion auf! 2
- 2.4 Wieviel mol Ethansäure müssen zu 9 mol 1-Butanol gegeben werden, damit im Gleichgewichtszustand 6 mol des entsprechenden Esters vorliegen? Die Gleichgewichtskonstante beträgt 4,5. 5
- 2.5 Erläutern Sie unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes den Einfluss von Wasser, das nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes dem Reaktionssystem von Nr. 2.1 bzw. 2.3 zugegeben wird!

1991/III/2.4

- 2.4 Ein Gemisch aus 1-Pentanol und konzentrierter Ethansäure wird im Reagenzglas mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach einigen Minuten tritt ein fruchtiger Geruch auf.
Stellen Sie den Verlauf der Reaktion in Einzelschritten mit Strukturformelgleichungen dar! 6

1994/I/2

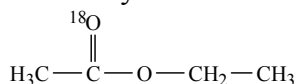
- 2 Manche Ester spielen als Duft- und Aromastoffe eine wichtige Rolle. Bringt man Benzoesäure (Phenylmethansäure) mit Ethanol und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zur Reaktion, so entsteht ein Produkt mit pfefferminzartigem Geruch.
- 2.1 Erläutern Sie den Mechanismus dieser Reaktion unter Mitverwendung von Strukturformeln, und benennen Sie das organische Endprodukt! 8
- 2.2 Nennen Sie zwei Möglichkeiten, das sich einstellende Gleichgewicht zugunsten des Esters zu verschieben! 2
- 2.3 Für die säurekatalysierte Veresterung wird konzentrierte Schwefelsäure, für die säurekatalysierte Hydrolyse dagegen verdünnte Schwefelsäure eingesetzt. Begründen Sie die Verwendung unterschiedlich konzentrierter Schwefelsäuren für die beiden Vorgänge! 3

1995/I/2.4

- 2.4 Propansäure soll in säurekatalysierter Reaktion mit Methanol umgesetzt werden. Beschreiben Sie unter Mitverwendung von Strukturformeln den Mechanismus dieser Reaktion! 5

1999/I/3

- 3 Aromastoffe gehören unterschiedlichen Stoffgruppen an. So ist für das Kakaoaroma das 5-Methyl-2-phenylhex-2-enal mitverantwortlich, während das Aroma von Wein u. a. durch höhere Alkohole und verschiedene Ester bestimmt wird.
- 3.1 5-Methyl-2-phenylhex-2-enal entsteht durch Wasserabspaltung aus 3-Hydroxy-5-methyl-2-phenylhexanal. Dieses Hydroxyalkanal kann aus zwei unterschiedlichen Stoffen, die der gleichen Verbindungsklasse angehören, synthetisiert werden. Schreiben Sie die Strukturformeln der Eduktmoleküle, die für diese Synthese benötigt werden und benennen Sie den Reaktionstyp! 4
- 3.2 Ethylethanoat (Essigsäureethylester) trägt zum Bukett von Rotwein bei. Versetzt man Ethylethanoat mit isotoopenmarkiertem Wasser (H_2^{18}O) und etwas Schwefelsäure und analysiert nach einiger Zeit das Reaktionsgemisch, so findet man neben Hydrolyseprodukten und unmarkiertem Ethylethanoat auch die folgende Verbindung:



Formulieren Sie, ausgehend von den gegebenen Edukten, den Reaktionsmechanismus für die Bildung dieser Verbindung! 6

2000/I/2

- 2 Gleichgewichtsreaktionen sind in der organischen Chemie weit verbreitet. Zu ihnen zählen auch die Synthese und die Hydrolyse von Estern.
- 2.1 Formulieren Sie mit Strukturformeln den Ablauf der sauren Hydrolyse von Ethylmethanoat (Ameisensäureethylester)! 6
- 2.2 Bei der Synthese des Esters wird Ethanol im Überschuss eingesetzt. Bei der Hydrolyse des Esters setzt man verdünnte Schwefelsäure und nicht wie bei der Synthese konzentrierte Schwefelsäure ein. Begründen Sie diese Vorgehensweisen! 4

2002/IV/2

- 2 Salicylsäure (2-Hydroxybenzolcarbonsäure) kann sowohl mit Methanol als auch mit Essigsäure (Ethansäure) reagieren. Die beiden organischen Reaktionsprodukte entstehen nach demselben Reaktionsmechanismus und gehören derselben Stoffklasse an. Im ersten Fall entsteht ein im Kaugummi enthaltener naturidentischer Aromastoff; im zweiten Fall der im Aspirin vorhandene schmerzstillende Wirkstoff.
- 2.1 Stellen Sie die Strukturformeln für die Moleküle der beiden organischen Reaktionsprodukte auf und geben Sie den Namen des gemeinsamen Reaktionsmechanismus an! 2

- 2.2 Bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus kann man folgendermaßen vorgehen: Es wird in getrennten Versuchender Sauerstoff der alkoholischen Hydroxygruppe der Salicylsäure bzw. der Sauerstoff der OH-Gruppe der Essigsäure ¹⁸O-markiert. Legen Sie dar, inwiefern diese Isotopenmarkierung Auskunft über den Reaktionsmechanismus geben kann, und formulieren Sie die Einzelschritte des Mechanismus mit Strukturformeln! 7

2003/IV/4

- 4 Die Spaltung von Estern kann sowohl im Sauren als auch im Alkalischen erfolgen.
 4.1 Formulieren Sie die Einzelschritte der säurekatalysierten Hydrolyse von Methylethanoat mit Strukturformeln! 5
 4.2 Im Gegensatz zur säurekatalysierten Hydrolyse führt die alkalische Esterspaltung nicht zu einem Gleichgewicht. Begründen Sie diesen Befund! 3

2004/III/2

- 2 Mit der Summenformel C₄H₈O₂ lassen sich verschiedene isomere Verbindungen formulieren, unter anderem
 I Butansäure
 II 2-Hydroxybutanal
 III Propylmethanoat (Methansäurepropylester)
 IV But-2-en-1,4-diol.

Mit jeder dieser Verbindungen werden folgende drei Nachweisreaktionen durchgeführt: Zugabe von Bromwasser, Silberspiegelprobe und Reaktion mit Natrium. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Isomer Reaktion mit Bromwasser Silberspiegelprobe Reaktion mit Natrium

Isomer	Reaktion mit Bromwasser	Silberspiegelprobe	Reaktion mit Natrium
A	negativ	positiv	negativ
B	negativ	negativ	positiv
C	negativ	positiv	positiv
D	positiv	negativ	positiv

- 2.1 Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen I - IV, ordnen Sie diese den Ergebnissen A - D der Tabelle zu und begründen Sie jeweils Ihre Entscheidung! 10
 2.2 Formulieren Sie je eine Strukturformelgleichung für die obigen drei Nachweisreaktionen!

4

2006/I/1.2

- 1.2 Aus der Rinde von Weidenbäumen kann das Glykosid Salicin isoliert werden. In diesem Molekül sind β-D-Glucose und Salicylalkohol glykosidisch verknüpft. Die glykosidische Bindung wird zwischen der Hydroxygruppe am C¹-Atom der β-D-Glucose und der ringständigen Hydroxygruppe eines Salicylalkoholmoleküls (2-Hydroxymethylphenol) geknüpft.
 1.2.1 Erstellen Sie die Strukturformel des Salicinmoleküls! 3 BE
 1.2.2 Ausgehend von Salicin kann das Schmerzmittel Acetylsalicylsäure über folgende Stufen synthetisiert werden:
 - saure Hydrolyse

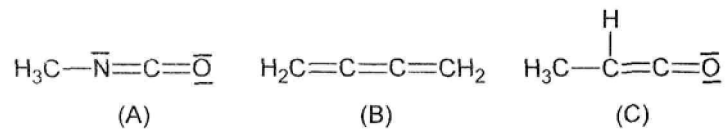
- Oxidation des Salicylalkohols zur Carbonsäure
 - Veresterung des Oxidationsprodukts mit Essigsäure
- Leiten Sie über die Strukturformeln der organischen Zwischenprodukte die Strukturformel der Acetylsalicylsäure her! 3 BE

2006/IV/3.3

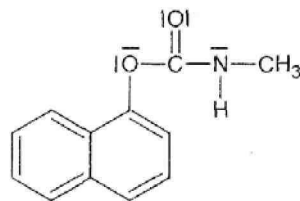
- 3.3 Oxidationsprodukte von Alkoholen können zur Synthese von Aldolen oder Estern verwendet werden.
Stellen Sie ausgehend von Propan-1-ol die Strukturformeln der Oxidationsprodukte dar, die zur Aldol- bzw. Estersynthese verwendet werden können und formulieren Sie die Mechanismen der beiden Synthesen mit Strukturformelgleichungen! 9 BE

2007/B2

- 1 In der Nacht vom 2. auf den 3. Dezember 1984 kam es in Bhopal, Indien, zu einem folgenschweren Unfall. Bei diesem Unglück strömte aus einem Lagertank Methylisocyanat (A) aus. Diese Verbindung diente als Ausgangsstoff zur Herstellung des Insektizids Carbaryl. Sie zeigt strukturelle Ähnlichkeiten mit den beiden Verbindungen B und C.



- 1.1 Methylisocyanat (A) neigt zu Additionsreaktionen mit Hydroxyverbindungen. Ein mögliches Additionsprodukt ist Carbaryl:



Carbaryl

Formulieren Sie die Strukturformelgleichung für diese Additionsreaktion! [2 BE]

- 1.2 Beschreiben Sie den räumlichen Bau von Verbindung B unter Mitverwendung einer beschrifteten Orbitalskizze! [8 BE]
- 1.2 Acrolein (Propenal) ist zu Verbindung C isomer. Erläutern Sie unter Mitverwendung der Strukturformel des Acroleins den hier vorliegenden Isomerietyp! [3 BE]
- 1.3 Acrolein wird der Fehlingprobe unterzogen. Beschreiben Sie das Experiment und erläutern Sie die Versuchsbeobachtungen anhand einer Reaktionsgleichung mit Teilgleichungen! Geben Sie auch die Strukturformel des organischen Produkts an! [7 BE]
- 1.4 Substanz C addiert sehr leicht Ethanol unter Bildung von Propansäureethylester (Ethylpropanoat). Der Ester ist eine sehr schwache Brönsted-Säure, da seine korrespondierende Base (ein Carbanion) mesomeriestabilisiert ist.

Erläutern Sie unter Mitverwendung mesomerer Grenzstrukturformeln der jeweiligen korrespondierenden Basen, weshalb die Acidität des Propansäureethylesters geringer ist als die der Propansäure! [8 BE]

2008/ B1

In der Adventszeit 2006 konnte man in den deutschen Medien Schlagzeilen finden, die vor einem übermäßigen Verzehr von Zimtprodukten warnten. Eine minderwertigere Zimtsorte, der so genannte „Cassiazimt“, enthält die Verbindung Cumarin (vgl. Abb. 2), die im Verdacht steht, Krebs auszulösen. Auf der anderen Seite kann Cumarin das Wachstum von ganz bestimmten Tumoren stoppen und ist deshalb für den Synthesechemiker von besonderem Interesse.

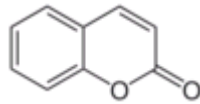
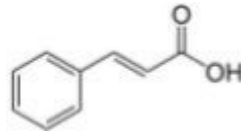


Abb.2 Cumarin

Ausgangsstoff für die Synthese von Cumarin ist Cumarinsäure, die sich von der (Z)-



Zimtsäure (= Allozimtsäure) durch eine Hydroxygruppe am C²-Atom des Benzolrings unterscheidet.

durch eine Hydroxygruppe am C²-

- 3.1 Stellen Sie die Strukturformelgleichung für die oben beschriebene Darstellung von Cumarin auf und benennen Sie den Reaktionstyp! [4 BE]
- 3.2 Aus einer bestimmten Menge Allozimtsäure soll Cumarin hergestellt werden. Erläutern Sie eine Maßnahme, mit der die Ausbeute an Cumarin bei dieser Synthese erhöht werden kann! [3 BE]
- 3.3 Beurteilen Sie die jeweilige Löslichkeit von Cumarinsäure und Cumarin in Wasser! [4 BE]

2009/B1

- 1 Das Aroma von Erdbeeren resultiert aus dem Zusammenwirken einer Vielzahl von Inhaltsstoffen. Eine wesentliche Komponente stellt Methylantranilat dar.



Abb. 1: Strukturformel des Methylantranilats

- 1.1 Methylantranilat kann synthetisch aus Anthranilsäure (2-Aminobenzoesäure) gewonnen werden.
 - 1.1.1 Ein Plan zur Synthese von Anthranilsäure sieht die Nitrierung von Benzoesäure zu 2-Nitrobenzoesäure und die anschließende Reduktion des Produktes vor. Formulieren Sie den Mechanismus der Nitrierung von Benzoesäure und erläutern Sie unter Verwendung von Grenzstrukturen, ob die beschriebene Vorgehensweise zur Anthranilsäure führt! [8 BE]
 - 1.1.2 Anthranilsäure wird in einer Gleichgewichtsreaktion weiter zu Methylantranilat

umgesetzt. Geben Sie die Reaktionsgleichung an und beschreiben Sie zwei Möglichkeiten, die Ausbeute des Produkts zu erhöhen! Begründen Sie Ihre Aussage! Die Ausbeute sei definiert als der Anteil umgesetzter Anthranilsäure. 4 BE