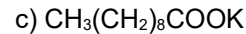
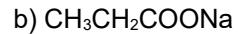
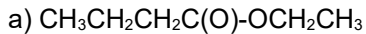


**Aufgaben zu Carbonsäuren, Carbonsäure-Estern und Fetten und Verseifung****TO****1. Aufgaben zu Carbonsäuren und Carbonsäureestern. Viele davon sind ehemalige Klausuraufgaben.**

1.1 Geben Sie den systematischen Namen folgender Carbonsäuren oder deren Derivate an. Geben Sie kurz an, wie sie aus den Carbonsäuren hergestellt werden können.



1.2 Vergleichen Sie die Acidität von Ethan, Ethanol und Ethansäure. Begründen Sie Ihre Aussagen mithilfe der Bindungsverhältnisse.

1.3 Methansäure wird mit Ammoniaklösung ( $\text{NH}_3_{\text{aq}}$ ) in einer Säure-Base-Reaktion umgesetzt. Formulieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung und geben Sie den Namen des Produkts an.

1.4 Der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert ist ein quantitatives Maß der Säurestärke: Je größer die Säurestärke, desto niedriger der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert. Ordnen Sie folgende Verbindungen nach sinkendem  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert: 2-Chlorbutansäure, Ethin, 3-Chlorbutansäure, Trifluoethansäure, Methanol, 2-Chlorpropansäure, 2-Methylpropansäure, 4-Chlorbutansäure.  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte: 0,3; 2,83; 2,86; 4,05; 4,52; 4,86; 16; 22

1.5 Aus Ethanol (steht unbegrenzt zur Verfügung) soll in einer 2-stufigen Synthese Essigsäureethylester hergestellt werden. Wie gehen Sie vor? Geben Sie die notwendigen Reaktionspartner und Reaktionsbedingungen an und formulieren Sie die Bruttoreaktionsgleichungen für beide Schritte. Hinweis: Beim ersten Schritt benutzen Sie  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen (Permanganat-Ionen) als Oxidationsmittel. Sie werden bei der Reaktion zu  $\text{Mn}^{2+}$  reduziert. Als Ladungsausgleich für diese Redoxreaktion können Sie  $\text{H}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$  benutzen.

1.6 Beim Erhitzen reagiert 4-Hydroxybuttersäure intramolekular zu einem Ester. Geben Sie die Bruttoreaktionsgleichung an.

1.7 Aus Ethandiol und Ethandisäure kann durch eine Polykondensation ein Polyester entstehen.

- Zeichnen Sie die beiden Ausgangsstoffe und erklären Sie weshalb es hier zu einer Polykondensation kommen kann. Tipp: Überlegen Sie selbst, was mit poly gemeint ist.
- Zeichnen Sie einen charakteristischen Ausschnitt (mit mindestens 7 C-Atomen) aus der Strukturformel des Polyesters.

1.8 Der systematische Name von Milchsäure ist 2-Hydroxy-propansäure.

- Formulieren Sie die Strukturformel und benennen Sie die auftretenden funktionellen Gruppen.
- Erläutern Sie mit zwei Argumenten, warum Carbonsäuren saure Eigenschaften besitzen.
- Beurteilen Sie die Acidität von Milchsäure im Vergleich zu Isobuttersäure (2-Methyl-propansäure) und Glycolsäure (Hydroxy-ethansäure). Zeichnen Sie für Ihre Begründungen auch die Strukturformeln dieser beiden Vergleichssubstanzen.

1.9 Maleinsäure ist der Trivialname für die ungesättigte, mehrwertige Carbonsäure, mit dem systematischen Namen *cis*-Buten-disäure.

- Geben Sie die Strukturformel an.
- Wie kann man den ungesättigten Charakter des Moleküls in einem Experiment qualitativ nachweisen?
- Unter intramolekularer Wasserabspaltung kann sich Maleinsäureanhydrid bilden. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung in Strukturformeln.

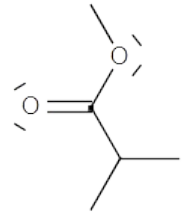
1.10 Oxalsäurediethylester wird hydrolytisch gespalten. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung in Strukturformeln. Hinweis: Oxalsäure (Ethandisäure):  $\text{HOOC-COOH}$

1.11 Ameisensäure (Methansäure) siedet erst bei ca. 100 °C, Ameisensäuremethylester siedet trotz seiner wesentlich höheren Molekülmasse schon bei ca. 30°C.

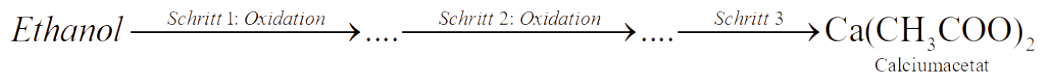
- Erklären Sie diesen Unterschied anhand der Molekülstruktur.
- Beurteilen Sie die Löslichkeit in Wasser für beide Stoffe.

1.12 a) Benennen Sie die rechts dargestellte Verbindung mit systematischen Namen.

- b) Formulieren Sie die Bruttoreaktionsgleichung für die Synthese der Verbindung aus zwei organischen Ausgangsstoffen.
- c) Vergleichen Sie die Säurestärke der beiden org. Ausgangsstoffe untereinander und begründen Sie die Unterschiede.



1.13 Ausgehend von Ethanol soll in einer dreischrittigen Synthese Calciumacetat,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , hergestellt werden. Im folgenden Schema sind nur organische Stoffe angegeben, weitere Edukte und Produkte sind möglich:



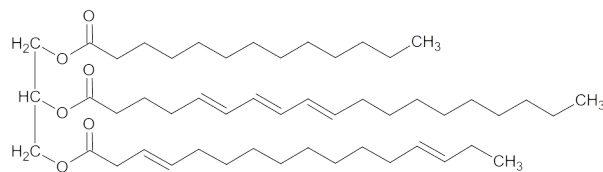
- a) Welcher organische Stoff entsteht bei Schritt 1? Geben Sie Namen und Strukturformel an!
- b) Bei Schritt 2 wird als Reaktionspartner eine saure  $\text{MnO}_4^-$ -haltige Lösung benutzt. Bei dieser Reaktion entsteht auch  $\text{Mn}^{2+}$ . Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
- c) Schritt 3: Geben Sie die Reaktionsgleichung für Schritt 3 incl. geeignetem Reaktionspartner an.
- d) Sortieren Sie alle 4 organischen Stoffe nach aufsteigendem Schmelz- und Siedepunkt incl. kurzer Begründung.

## 2. Fette, Verseifung und Waschwirkung von Seifen

2.1. Die Reaktion von Fetten mit Natronlauge wird *Verseifung* genannt.

- a) Formulieren Sie Reaktionsgleichung für die entsprechende Reaktion eines Fett, das Fettsäurereste der Linolensäure ( $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ ) und der Laurinsäure ( $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ ) im Verhältnis 2:1 enthält.
- b) Für die vollständige Verseifung gleicher Massen unterschiedlicher Fette werden jeweils unterschiedliche Stoffmengen an  $\text{NaOH}$  benötigt. Erklären Sie den Grund hierfür! Geben Sie auch an, welche Information aus einem relativ hohen Verbrauch an  $\text{NaOH}$  über das Fett gezogen werden kann.
- c) Welche Masse an  $\text{Br}_2$  können 20 g Linolensäure addieren?  $M(\text{Linolensäure}) = 278,4 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{Br}_2) = 159,8 \text{ g/mol}$

2.2. Ein (synthetisches) Fett besteht ausschließlich aus Molekülen mit folgender Strukturformel:



- a) Welche Stoffmenge  $n(\text{I}_2)$  (in mol) können 2 mol dieses Fetts maximal addieren (mit Begründung bzw. Angabe des Rechenwegs)?
- b) Wie viel Gramm Iod werden von 100 g Fett addiert (Iodzahl)? Hinweis:  $M(\text{Fett}) = 797,2 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g/mol}$

2.3 Berechnen Sie die Iodzahl für ein Fett, indem ausschließlich Linolsäure ( $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ) als Fettsäure vorkommt.  $M(\text{Fett}) = 879,4 \text{ g/mol}$

2.4 Wie lassen sich, ausgehend von Tierfetten Seifen herstellen?

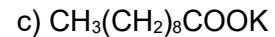
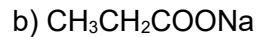
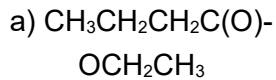
2.5 Erklären Sie die Waschwirkung von Natriumoleat ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ).

2.6 Beschreiben Sie den Aufbau von Micellen und erklären Sie, wie es zu Ihrer Bildung kommt.

2.7 Weshalb kommt es bei Einbringung von Seife zur Herabsetzung der Grenzflächenspannung von Wasser? Inwiefern ist diese Herabsetzung wichtig für den Waschvorgang.

## Lösungen – ohne Gewähr

1.1 Benennen Sie folgende Carbonsäurederivate. Geben Sie kurz an, wie sie aus den Carbonsäuren hergestellt werden können.



Bei Unklarheiten, Verbesserungsvorschlägen oder Fehler bitte ich um kurze E-Mail. Die E-Mail-Adresse finden Sie unter „Kontakt“ auf der Webseite.

1.1

a) Butansäureethylester

Reaktion der beiden Carbonsäuren mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Katalysator, Nebenprodukte sind Essigsäureethylester und Butansäurebutylester

b) Natriumpropanoat

Reaktion von Propansäure mit Natronlauge (Neutralisationsreaktion) und anschließendem Abdestillieren des  $\text{H}_2\text{O}$

c) Kaliumdecanoat

Reaktion von Decansäure mit Kalilauge und anschließender Entfernung des  $\text{H}_2\text{O}$

1.2

Ethan besitzt die unpolarste Bindung zu H, die Tendenz als  $\text{H}^+$  abgespalten zu werden, ist sehr gering. Das dabei entstehende Carbanion wird nicht besonders stabilisiert. Der  $\text{pK}_s$ -Wert, ein Maß für die Säurestärke (je höher, desto schwächer die Säure) ist entsprechend hoch:  $\text{pK}_s(\text{Ethan}) \approx 50$   
Bei Alkoholen ist immerhin eine polare OH-Bindung vorhanden, das Alkoholation wird jedoch nicht besonders stabilisiert.  $\text{pK}_s(\text{Ethanol}) \approx 16$

Die Acidität von Carbonsäuren ist wegen des negativen induktiven Effekts der O-Atoms der Carbonylgruppe und der Stabilisierung des Carboxylat-Anion durch Resonanz besonders hoch.  $\text{pK}_s(\text{Essigsäure}) = 4,75$

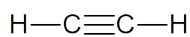
1.3

Es handelt sich dabei um eine gewöhnliche **Protolyse**, also eine Säure-Base-Reaktion. Dabei entsteht Ammoniumformiat (Ammoniummethanoat).

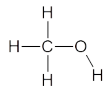
1.4

Je niedriger der  $\text{pK}_s$ -Wert, desto höher die Säurestärke.

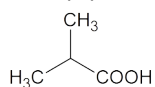
Ethin:  $\text{pK}_s = 22$



Methanol:  $\text{pK}_s = 16$

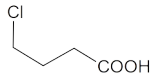


2-Methylpropansäure ( $\text{pK}_s = 4,86$ ) (Isobuttersäure)

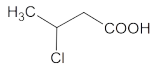


geringe Tendenz  $\text{H}^+$  abzuspalten, da CH-Bindung unpolar und das Carbanion nicht besonders stabilisiert wird.  
zwar polare OH-Bindung, das Methanolat-Anion kann sich jedoch nicht durch Resonanz (Delokalisation der negativen Ladung) stabilisieren.  
Die Carboxylgruppe aus den bekannten Gründen ist relativ stark sauer. Der Methylsubstituent in unmittelbarer Nachbarschaft der Carboxylgruppe senkt jedoch im Vgl. der Propansäure die Acidität etwas. Wegen dieser unmittelbaren Nachbarschaft ist die 2-Methylpropansäure auch schwächer sauer als die Butansäure.

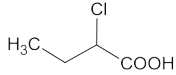
4-Chlorbutansäure,  $pK_s = 4,52$



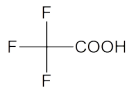
3-Chlorbutansäure;  $pK_s = 4,05$



2-Chlorbutansäure  $pK_s = 2,86$



Trifluoethansäure,  $pK_s = 0,3$



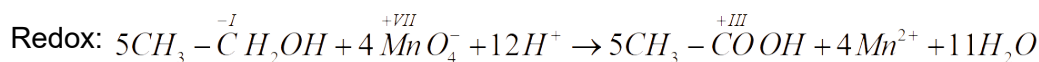
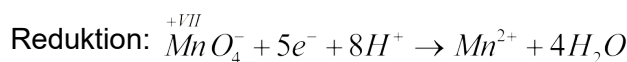
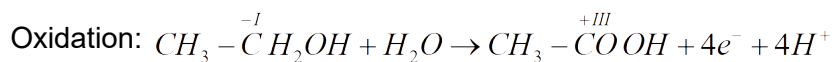
Bei diesen 3 Vertretern kann man beobachten, wie sich die Annäherung des (-)I-Substituenten an die Carboxylgruppe die Acidität steigert.

So erhöht das Cl am C<sub>4</sub>-Atom wegen der weiten Entfernung die Acidität im Vgl. zur Butansäure ( $pK_s = 4,82$ ) nur wenig. Je weiter der (-)I-Substituent entfernt ist, desto schwächer ist seine elektronenziehende Wirkung.

Wegen der 3 starken (-)I-Substituenten handelt es sich um eine der stärksten isolierbaren organischen Säuren überhaupt.

1.5

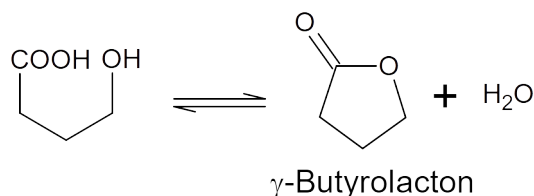
**Schritt 1:** Zuerst wird Ethanol zur Essigsäure aufoxidiert, geeignetes Oxidationsmittel ist z.B.  $MnO_4^-$ , das zu  $Mn^{2+}$  reduziert wird.



**Schritt 2:** Anschließend wird die Essigsäure mit Ethanol zum gewünschten Ester in einer Kondensationsreaktion umgesetzt. Als Katalysator dient konzentrierte Schwefelsäure. Um einen weitgehend vollständigen Stoffumsatz bei dieser Gleichgewichtsreaktion zu erreichen kann ein Produkt ( $H_2O$  oder Ester) durch Abscheidung/Abdestillation ständig entfernt werden:  $CH_3-CH_2-OH + HOOC-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-O-C(O)-CH_3 + H_2O$

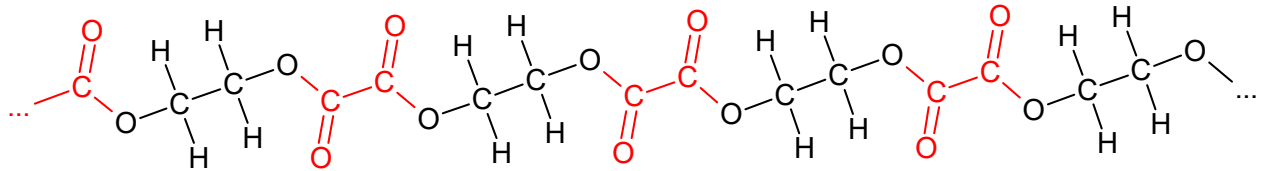
1.6

Da es nur einen Ausgangsstoff bei dieser Veresterung gibt, muss es sich zwangsläufig um eine intramolekulare Veresterung handeln. Dabei reagiert die OH-Gruppe am C<sub>4</sub>-Atom mit der Carboxylgruppe in einer Kondensationsreaktion unter Ringschluss.

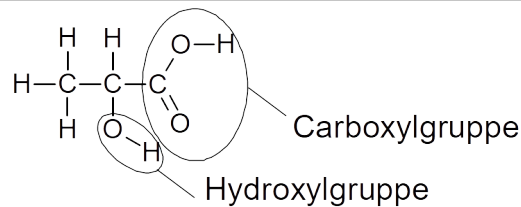


1.7

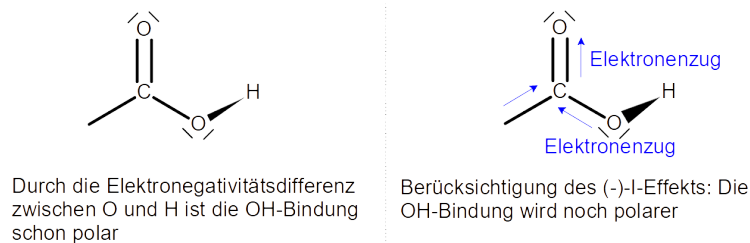
Da es sich um zweiwertige Alkoholmoleküle ( $HO-R-OH$ ) und Carbonsäure-Moleküle ( $HOOC-COOH$ ) handelt, lassen sich viele Moleküle hinter einander zu einem langkettigen Molekül verknüpfen:



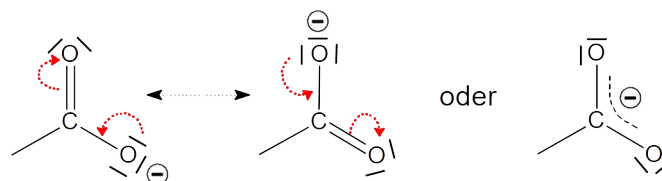
1.8



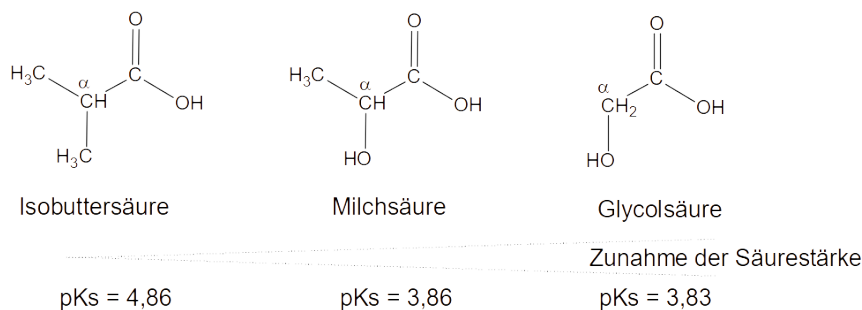
b) 1. Argument: Das Sauerstoffatom der C=O-Gruppe der Carboxylgruppe übt auf die Hydroxylgruppe einen negativen induktiven Effekt aus, d.h. es polarisiert durch Elektronenzug die OH-Gruppe noch stärker als sie es sowieso schon ist. Dadurch kann das H-Atom durch eine heterolytische Bindungsspaltung leicht als  $H^+$  abgespalten werden.



2. Argument: Das  $H^+$  kann deshalb leicht abgespalten werden, weil die negative Ladung der Carboxylatgruppe (deprotonierte Carboxylgruppe) über die beiden Sauerstoffatome delokalisiert ist. Das heißt, die negative Ladung wird über die beiden O-Atome gleichmäßig verteilt. Dadurch wird der Ladungsüberschuss energetisch stabilisiert und das Carboxylation kann sich leicht ausbilden.



c) Die Acidität nimmt in dieser Reihenfolge zu:

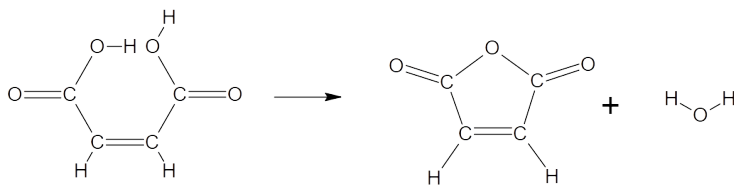


Als Substituent mit positivem induktiven Effekt schiebt die Methylgruppe Elektronenladung in Richtung Carboxylgruppe, so dass der (-)-I-Effekt des O-Atoms der C=O-Gruppe teilweise kompensiert wird. Die Säurestärke sinkt also durch den Einfluss der zusätzlich anhängenden Methylgruppe am  $\alpha$ -C-Atom. So ist die Isobuttersäure eine schwächere

Säure als die Milchsäure, zumal diese mit der OH-Gruppe an dieser Stelle einen Substituenten mit negativem induktiven Effekt besitzt. Die Milchsäure selbst ist durch die am  $\alpha$ -C-Atom anhängende Methylgruppe ihrerseits schwächer sauer als die Glycolsäure.

1.9

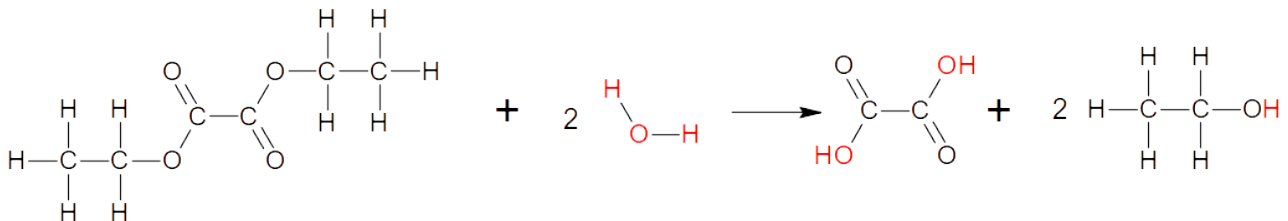
a) + c)



b) Der Nachweis von C=C-Doppelbindungen kann durch Brom erfolgen.  $\text{Br}_2$  addiert an die Doppelbindung, so dass beim Schütteln der Verbindung mit einer wässrigen Bromlösung („Bromwasser“), die gelbe Bromfarbe verschwindet.

1.10

Oxalsäurediethylester besitzt auf beiden Seiten eine Estergruppen:



1.11

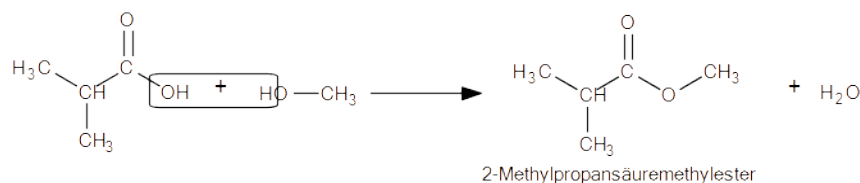
Ameisensäuremoleküle können untereinander Wasserstoffbrücken eingehen. Weiterhin gehen sie über Wasserstoffbrücken verbunden dimer in die Gasphase über. Einen kleinen Anteil am intermolekularem Zusammenhalt hat auch der polare Charakter der Carboxylgruppe (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich) und die (minimal wirkenden) van-der-Waals-Kräfte.

Ameisensäuremethylester besitzt zwar eine polare Estergruppe, aber die Moleküle können untereinander keine Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Zwischen den Molekülen wirken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen permanenterer Dipole und van-der-Waals-Kräfte. Diese zusammenhaltende Kräfte sind jedoch wesentlich schwächer als Wasserstoffbrückenbindungen.

1.12

a) Isobutansäuremethylester oder 2-Methylpropansäuremethylester

b) Alle Ester entstehen bei der Kondensation zwischen einer Säure und einem Alkohol. Carbonsäureester entstehen bei der Kondensation zwischen Carbonsäuren und Alkoholen.

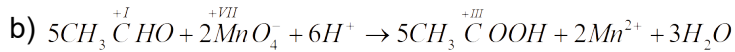


c) Carbonsäuren sind wesentlich stärkere Säuren als Alkohole, d.h. sie können leichter  $\text{H}^+$  abspalten. Dazu tragen 2 Gründe bei: **1.** Das Carboxylat-Anion ( $\text{R-COO}^-$ ) ist stabiler als das Alkoholat-Anion ( $\text{R-O}^-$ ), da die negative Ladung über die Carboxylatgruppe delokalisiert ist

(darstellbar in Form von mesomeren Grenzformeln, *siehe Unterrichtsunterlagen!*). Die Ausbildung des Carboxylat-Anions ist deshalb energetisch begünstigt. 2. Die OH-Bindung der Carboxylgruppe ist stärker polarisiert als die OH-Gruppe des Alkohols. Dies hängt mit dem elektronenziehenden Effekt der CO-Gruppe ((-)-I-Effekt) zusammen. In der Konsequenz kann das H-Atom leichter heterolytisch als  $H^+$  abgespalten werden.

1.13

a) Ethanal:  $CH_3-CHO$



c)  $Ca(OH)_2 + 2 CH_3COOH \rightarrow Ca(CH_3COO)_2 + 2 H_2O$  eine Säure-Base-Reaktion

d) Bitte einprägen: Wenn nach Siedepunkten/Schmelzpunkten gefragt wird, geht es um die zusammenhaltenden Kräfte zwischen den Teilchen und NICHT um chemische Stabilität o.ä. Eine Verbindung kann chemisch instabil sein und trotzdem einen hohen Smp/Sdp besitzen.

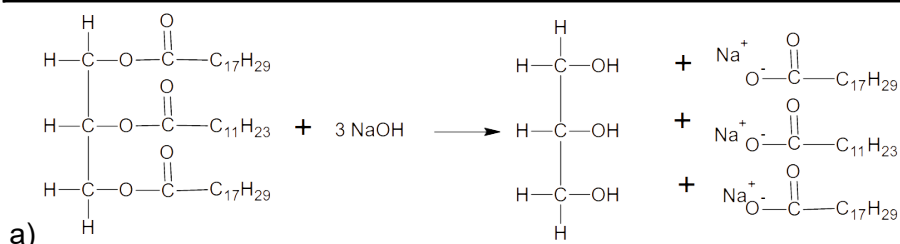
**Es gibt folgende Kräfte**

- \* **Wasserstoffbrückenbindung:** Dies sind die stärksten zwischenmolekularen Kräfte. Sie sind aber schwächer als Elektronenpaarbindungen oder Ionenbindungen.
- \* **Dipol-Dipol-Wechselwirkungen permanenter Dipole:** Hier geht es um die elektrostatische Anziehung von  $\delta^+$  und  $\delta^-$  polarer Moleküle (z.B. CO,  $H_2O$ )
- \* **Dipol-Dipol-Wechselwirkungen induzierter Dipole (= van-der-Waals-Kräfte).** Diese schwachen zusammenhaltenden Kräfte dominieren bei unpolaren Molekülen und wachsen mit größer werdender Moleküloberfläche.

**Wichtig ist, dass sich die Kräfte nicht gegenseitig ausschließen.** Beispiel: Der Zusammenhalt der Wassermoleküle beruht hauptsächlich auf den starken H-Brücken, aber auch auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der polaren Wassermoleküle. Van-der-Waals-Kräfte haben bei  $H_2O$  nur eine untergeordnete Bedeutung.

Ethanal < Ethanol < Ethansäure < Calciumacetat. Begründung: Ethanal kann keine H-Brücken mit seinesgleichen ausbilden. Nur schwache Dipol-Dipol-WW permanenter Dipole und van-der-Waals-Kräfte halten die Molekülen zusammen. Ethanol: Hier ist der Zusammenhalt zwischen den Molekülen stärker, weil zusätzlich H-Brücken untereinander ausgebildet werden können, die für sich alleine sogar schon stärker als die Dipol-Dipol-WW permanenter Dipole und die v.d.W.-Kräfte wären. Ethansäure hat einen noch höheren Sdp. weil die Carboxylgruppe insgesamt polarer als die OH-Gruppe ist. Weiterhin gehen hier die Moleküle dimer in die Gasphase über. Ca-Acetat hat den höchsten Sdp., da hier die Ionen untereinander von allen Seiten elektrostatisch verbunden sind (Ionenpackung) => Starke Zusammenhaltende Kräfte.

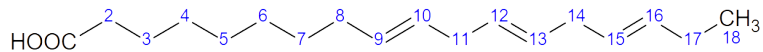
2.1



b) Wenn unterschiedliche Mengen an NaOH benötigt werden, dann müssen in den Fettportionen unterschiedliche Mengen an Esterbindungen (-O-(CO)-) vorliegen. Da aber alle Fettportionen die gleiche Massen haben, ist das nur möglich wenn sich die molaren Massen der Fettmoleküle

unterscheiden. Die Fettstoffmengen (in mol) und damit auch die Stoffmenge der Estergruppen (in mol) sind also unterschiedlich. Je mehr NaOH verbraucht wird, desto höher war die Fettmenge, d.h. desto kleiner ist die durchschnittliche molare Masse des Fetts.

c) Aus der Summenformel von Linolsäure kann man entnehmen, dass das Molekül 3 Doppelbindungen besitzt.



Berechnung der Stoffmenge an Linolsäure:

$$n(\text{Linol.}) = 20 \text{ g} / 278,4 \text{ g/mol} \approx 0,071839 \text{ mol}$$

Berechnung der Anzahl an Doppelbindungen

$$\Rightarrow n(\text{Dobi}) = 3 \cdot 0,071839 \text{ mol} \approx 0,215517 \text{ mol}$$

Pro Dobi wird ein Br<sub>2</sub>-Molekül benötigt.

$$\Rightarrow n(\text{Br}_2) \approx 0,215517 \text{ mol}$$

Umrechnung von n(Br<sub>2</sub>) in m(Br<sub>2</sub>)

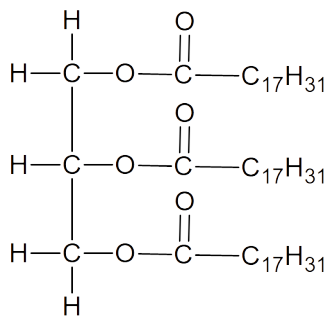
$$m(\text{Br}_2) = 0,215517 \text{ mol} \cdot 159,8 \text{ g/mol} \approx \underline{34,44 \text{ g}}$$

2.2

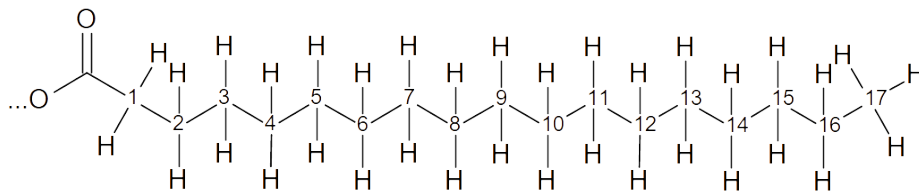
Bedenken Sie, dass an jede C-C-Doppelbindung ein Brommolekül addiert werden kann.

2.3

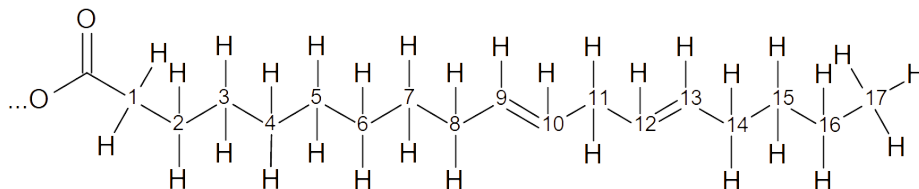
**2.2.1** Strukturformel des Fetts:



Die Fettsäurereste wären gesättigt, wenn sie die Summenformel ...C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> hätten:



Pro Fettsäure müssen also 2 Doppelbindungen vorhanden sein, um die Summenformel ...C<sub>17</sub>H<sub>31</sub> zu besitzen:



$\Rightarrow$  Pro Fettmolekül liegen also 6 Doppelbindungen vor (da 3 Fettsäurereste).

Die Frage ist welche Masse Iod von 100 g Fett addiert wird.

Berechnung der Stoffmenge an Fett:  $n = m : M = 100 \text{ g} : 879,4 \text{ g/mol} = 0,1137139 \text{ mol}$

Es wird die 6fache Stoffmenge I<sub>2</sub> addiert, da pro Doppelbindung 1 I<sub>2</sub>-Molekül addiert wird und pro Fettmolekül 6 C=C-Doppelbindungen vorkommen.



$$n(I_2) = 6 \cdot n(\text{Fett}) = 6 \cdot 0,1137139 \text{ mol} = 0,68228 \text{ mol}$$

$$\text{Umrechnung in die Masse: } m(I_2) = n(I_2) \cdot M(I_2) = 0,68228 \cdot 253,809 \text{ g/mol} \approx 173,17 \text{ g}$$

=> Die Iodzahl beträgt 173,13

(Beachten Sie, dass die Iodzahl keine Einheit hat! 100 g Fett addieren 173,13 g I<sub>2</sub>.)

2.4

2.5

2.6

2.7