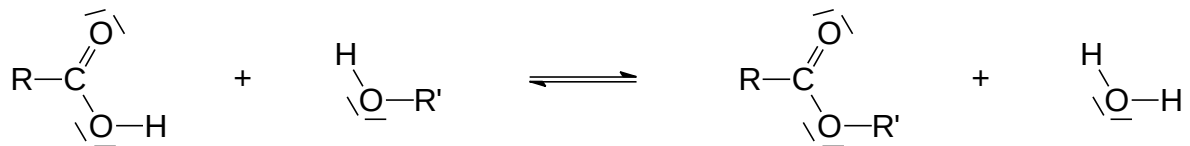


Synthese eines Fruchtesters

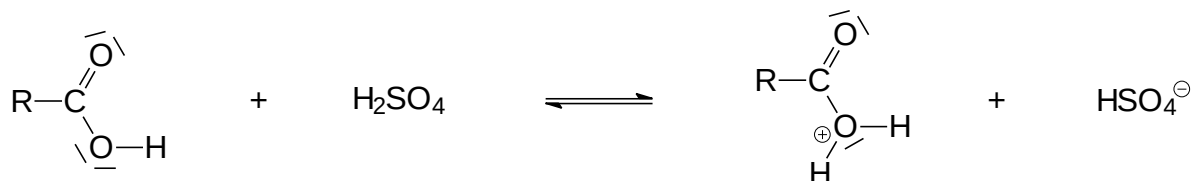
Theorie

Carbonsäuren können mit Alkoholen unter Abspaltung eines Wasser-Moleküls zu Carbonsäure-Estern reagieren:

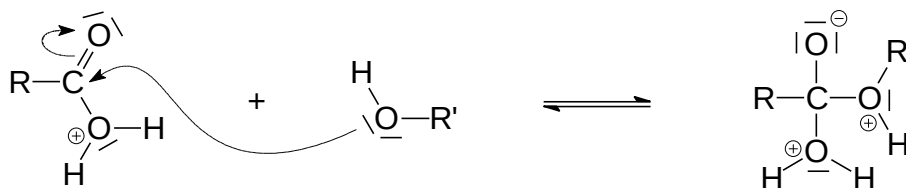


Die Einstellung der Gleichgewichts-Lage dieser als *Veresterung* bezeichneten Reaktion erfolgt in der Mehrzahl der Fälle recht langsam, so daß zur Erzielung einer hinreichend schnellen Reaktionsgeschwindigkeit meist ein Katalysator eingesetzt wird. Zu diesem Zweck eignet sich beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure. Der genaue Verlauf der Veresterung, d.h. der *Reaktions-Mechanismus*, kann dann in die folgenden Teilschritte zerlegt werden:

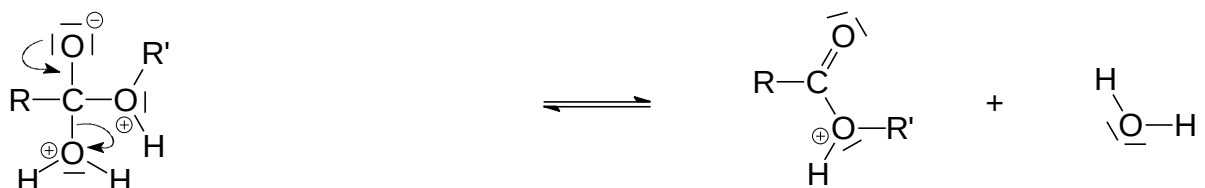
- ① Im ersten Reaktionsschritt wird das lediglich einfach gebundene Sauerstoff-Atom der Carboxyl-Gruppe der Carbonsäure durch die Schwefelsäure protoniert:



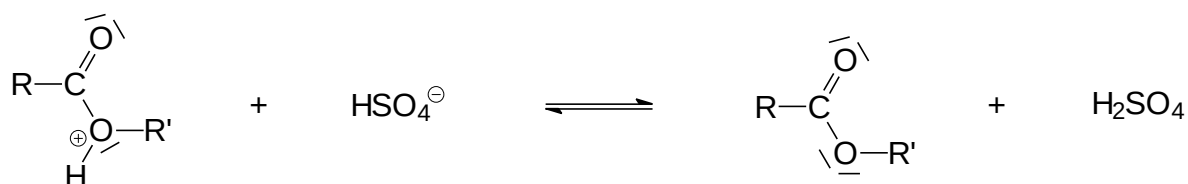
Dann greift ein freies Elektronenpaar des Sauerstoff-Atoms des Alkohols am stark positiv polarisierten Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe der Carbonsäure an, wobei eine neue Kovalenzbindung ausgebildet wird. Gleichzeitig wird die Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoff-Atom und dem Sauerstoff-Atom in der Carboxyl-Gruppe zu einer Einfachbindung:



Im nächsten Reaktionsschritt bildet sich die eben gelöste Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoff-Atom und dem Sauerstoff-Atom wieder zurück, wobei ein Wasser-Molekül eliminiert wird:



Schließlich wird das Wasserstoff-Kation der ursprünglichen Hydroxyl-Gruppe des Alkohols an das Hydrogensulfat-Ion übertragen, das im ersten Reaktionsschritt entstanden ist:



Besitzt der Carbonsäure-Ester den tiefsten Siedepunkt von allen Komponenten im Gleichgewicht, so kann er durch eine einfache Destillation aus dem Reaktions-Gemisch entfernt werden, was seine Ausbeute erheblich vergrößert. Dies ist z.B. bei der Herstellung von Ameisensäure-methyl-ester der Fall.

Liegt diese Bedingung nicht vor, so muß durch Einsatz eines entsprechenden Carbonsäure-Überschusses das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben werden. Diese Methode wird in der hier zur Anwendung gelangenden Arbeitsvorschrift benützt.

Eine spezielle Untergruppe der Carbonsäure-Ester stellen die sogenannten *Fruchtester* dar. Sie machen - zusammen mit einigen weiteren Aromastoffen - den typischen Geruch und Geschmack diverser Früchte aus. Im Fall des Essigsäure-pentyl-esters, der im folgenden synthetisiert werden soll, handelt es sich um einen wesentlichen Bestandteil des Birnen-Aromas.

Um in der Nähe des Siedepunktes der Reaktanden arbeiten zu können, ohne daß diese in die Labor-Atmosphäre verdampfen, wird ein *Rückflußkühler* verwendet, der die Gasphase wieder zum Kondensieren bringt. Das Kondensat tropft so ständig ins Reaktions-Gemisch zurück.

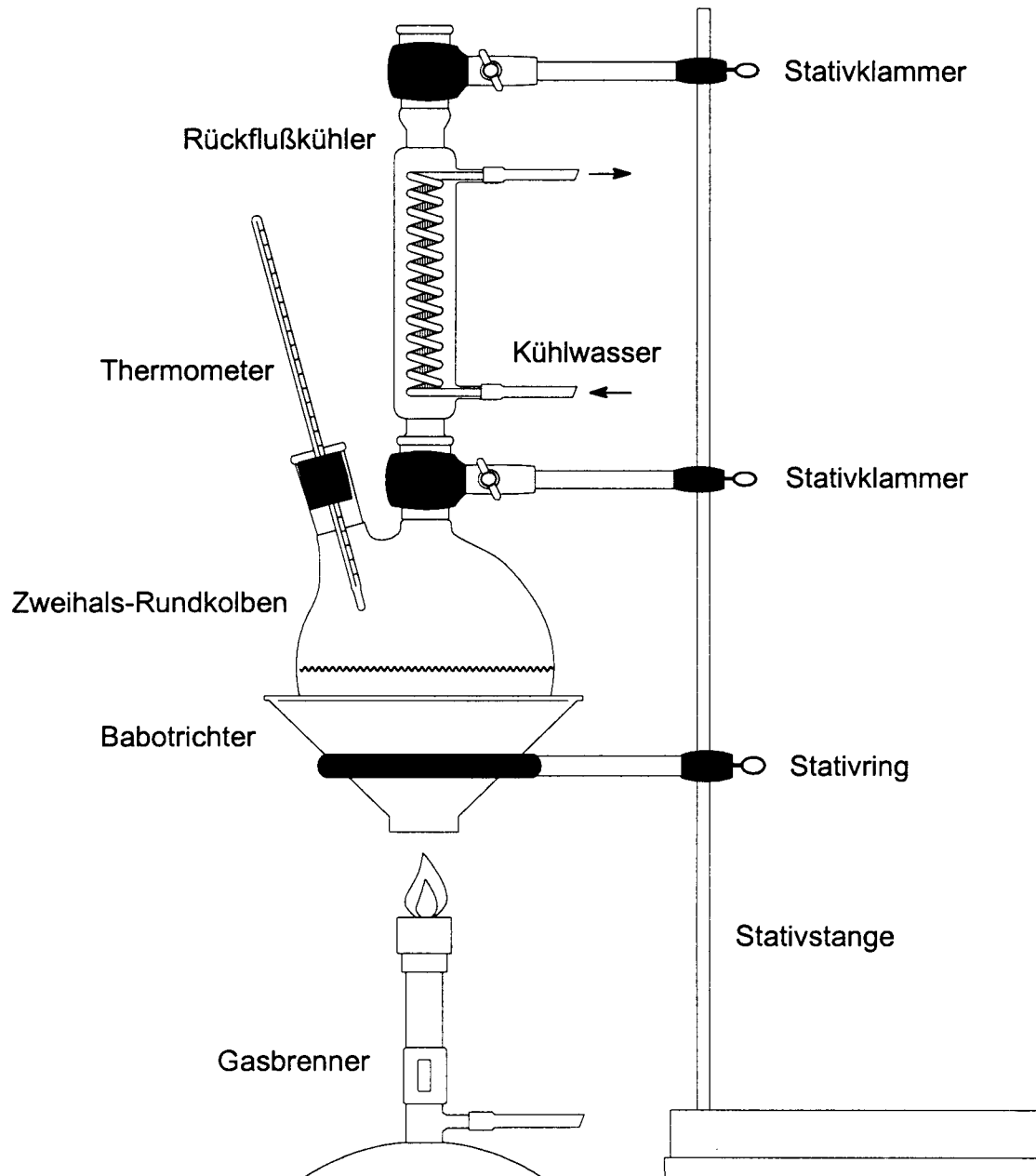
Ausgewählte Daten der auftretenden Verbindungen				
Verbindung	Siedepunkt	Dichte	Molare Masse	Wasserlöslichkeit
Essigsäure	119 °C	1.05 g/cm ³	60.06 g/mol	∞
Pentan-1-ol	138 °C	0.82 g/cm ³	88.17 g/mol	gering
Essigsäure-pentyl-ester	149 °C	0.88 g/cm ³	130.21 g/mol	sehr gering
Schwefelsäure	338 °C	1.83 g/cm ³	98.08 g/mol	∞

Ziele

1. Kenntnis der organischen Stoffklassen Carbonsäuren, Alkohole und Carbonsäure-Ester.
2. Praktische Anwendung des Prinzips von Le Châtelier bei einer Synthese.
3. Herstellung von Essigsäure-pentyl-ester als Beispiel eines synthetischen Frucht-Aromas.

Arbeitsvorschrift

- 1) Für die Synthese wird die folgende Apparatur benötigt:



- 2) Der Zweihals-Rundkolben 250 ml wird auf einen Korkring gestellt. Man fügt ihm 27 ml Pentan-1-ol und 33 ml reine Essigsäure zu. Durch Umschwenken wird das Gemisch homogenisiert.
- 3) Tropfenweise wird aus einer Pasteurpipette ca. 1 ml konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, d.h. rund eine Pipette voll, wobei der Rundkolben ständig leicht umgeschwenkt wird.
- 4) Dem Reaktionsgemisch im Rundkolben wird ein Siedesteinchen beigegeben, das Siedeverzüge verhindern soll.

- 5) Nun wird die Apparatur gemäß obiger Abbildung zusammengebaut. Das Thermometer soll die Temperatur im Dampfraum des Kolbens messen und darf deshalb nicht in die Flüssigkeit eintauchen. Sämtliche Schliff-Verbindungen werden mit Schliff-Klammern gesichert.
- 6) Dann wird das Wasser des Rückflußkühlers eingeschaltet. Der Wasserhahn darf nicht zu stark aufgedreht werden, damit der Schlauch nicht weggesprengt werden kann.
- 7) Nun erhitzt man die Reaktions-Mischung vorsichtig zum Sieden. Dabei soll die Gasbrenner-Flamme gleichmäßig unter dem Babotrichter hin und her bewegt werden, damit keine lokale Überhitzung auftreten kann, die zu einer Verkohlung der Reaktanden führen könnte.
- 8) Dann läßt man die Mischung während 45 Minuten am Rückfluß kochen. Die Temperatur im Dampfraum soll zwischen 100 °C und 105 °C betragen. Außerdem muß die Rückfluß-Geschwindigkeit auf etwa 3 bis 5 Tropfen pro Sekunde einreguliert werden.
- 9) Nach Ablauf der Kochzeit wird der Gasbrenner entfernt. Man wartet, bis im Rückflußkühler keine Kondensation mehr feststellbar ist, und stellt dann das Kühlwasser ab.
- 10) Der Rundkolben wird aus der Apparatur ausgebaut. *Vorsicht, er ist sehr heiß!*
Nun gießt man seinen Inhalt in einem dünnen Strahl durch den seitlichen Kolbenhals in ein Becherglas 250 ml, in dem sich 100 ml deionisiertes Wasser befinden. Es werden zwei Phasen erkennbar, von denen die obere den gewünschten Ester enthält.
- 11) Das Zweiphasen-Gemisch wird in einen Scheidetrichter transferiert, aus dem man die untere Phase in ein großes Becherglas ablaufen läßt, das als Auffangbehälter für wäßrige Abfälle dient.
- 12) Die obere Phase wird zur Reinigung dreimal hintereinander im Scheidetrichter mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach der Phasentrennung läßt man jeweils die untere Phase wieder in das große Becherglas ablaufen.
- 13) Das vorgereinigte Rohprodukt wird zum Trocknen in einen trockenen Erlenmeyer gegeben, der etwa 3 g wasserfreies Magnesiumsulfat enthält. Man schwenkt ca. eine Minute lang um.
- 14) Ein weiterer sauberer Erlenmeyer wird nun tariert, d.h. man bestimmt sein Leergewicht.

Tara des Erlenmeyers: g.

- 15) Dann filtriert man die Suspension durch einen mit etwas Watte ausgekleideten Trichter in den tarierten Erlenmeyer.
- 16) Der Erlenmeyer wird nun samt Inhalt erneut gewogen, woraus die Masse an synthetisiertem Ester bestimmt wird.

Masse des Erlenmeyers inklusive Produkt: g.

Masse an synthetisiertem Essigsäure-pentyl-ester: g.

- 17) Die Ausbeute an Essigsäure-pentyl-ester kann jetzt in Prozenten berechnet werden, indem man die Molzahl an synthetisiertem Ester auf die anfänglich eingesetzte Molzahl an Pentan-1-ol bezieht.

Molzahl an synthetisiertem Essigsäure-pentyl-ester: mol.

Molzahl an eingesetztem Edukt Pentan-1-ol: mol.

Ausbeute an Essigsäure-pentyl-ester bezüglich des Eduktes Pentan-1-ol:

%

- 18) Der hergestellte Fruchtester wird in das bereit stehende Vorratsgefäß eingefüllt.

Für einen höheren Reinheitsgrad des Syntheseproduktes müßte dieses nun mittels einer Destillation von noch übrig gebliebenen Edukten und eventuellen Nebenprodukten abgetrennt werden. Aus Zeitgründen wird auf diese Reinigungsstufe jedoch verzichtet.

Entsorgung

- Der Inhalt des Becherglases mit den gesammelten wäßrigen Phasen aus dem Scheidetrichter kann unter Nachspülen mit Leitungswasser in den Abguß gegeben werden.
- Das feuchte Magnesiumsulfat wird in den Behälter für feste Abfälle geschüttet.

Aufgaben

1. Formulieren Sie die vier Teilschritte des Veresterungs-Mechanismus' mit Hilfe von Reaktionsgleichungen, ohne im Theorieteil nachzuschlagen.
2. Wieviele Prozent beträgt der molzahlmäßige Überschuß an Essigsäure, der in der vorliegenden Synthese-Vorschrift eingesetzt wird?
3. Bestätigen Sie anhand der Reaktionsschritte im Theorieteil, daß die Schwefelsäure in der vorliegenden Reaktions-Folge tatsächlich allen Bedingungen genügt, die einen Stoff zu einem Katalysator machen.
4. Warum sind üblicherweise Carbonsäure-Ester schlechter wasserlöslich als die Carbonsäuren und die Alkohole, aus denen sie hergestellt werden?
5. Wie heißt die Umkehrung der Carbonsäure-Veresterung? Wo wird sie in der Praxis eingesetzt?