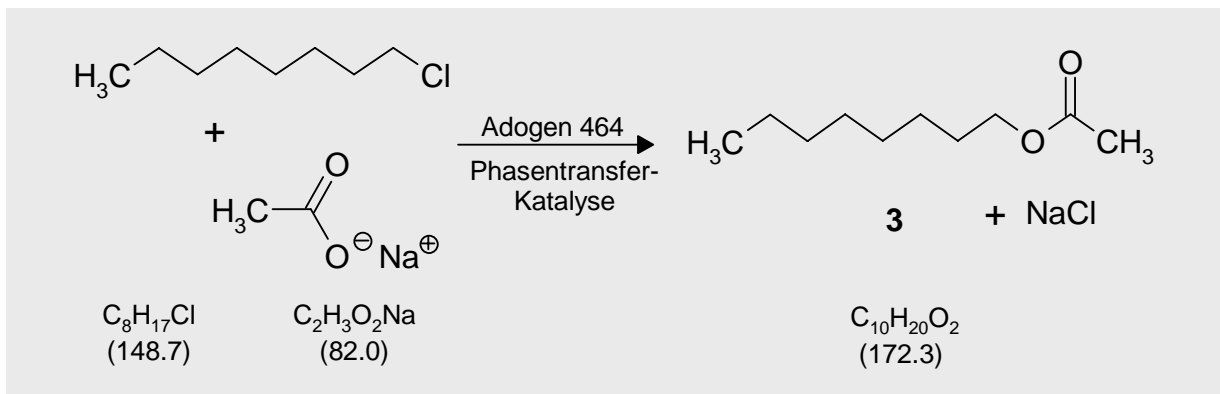


1.2.3 Essigsäure-1-octylester (3) durch nucleophile Substitution von 1-Chloroctan mit Natriumacetat unter Phasentransferkatalyse



Arbeitsmethoden: Destillation

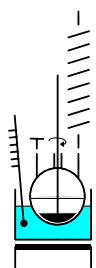
Chemikalien

1-Chloroctan
Adogen 464 (Aliquat 336)

Sdp. 182 °C; $d = 0.87$ g/ml.
technisches Methyltrioctylammonium-chlorid ($\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$, 404.2), Phasentransfer-Katalysator.

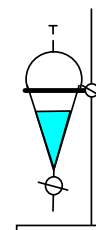
tert-Butylmethylether

Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



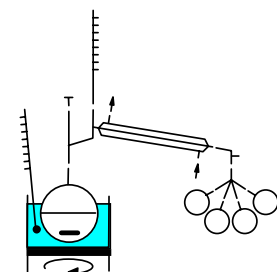
Durchführung

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden unter Rühren 0.10 mol (14.9 g, 17.1 ml) 1-Chloroctan, 0.20 mol (16.4 g) Natriumacetat und 2.2 g Adogen 464¹ vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren² (ca. 500 Umdrehungen/min) bei einer Badtemperatur von 140–150 °C 1.5 h erhitzt.



Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird mit soviel destilliertem Wasser versetzt, dass sich der gesamte Feststoff löst. Im Scheidetrichter werden die organische und die wässrige Phase getrennt und die wässrige noch zweimal mit je 25 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt (→ **E**₁). Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel (→ **E**₂) am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R**₁) und der Rückstand bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert. Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Menge und Brechungsindizes der erhaltenen Fraktionen, die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden (→ **E**₃). Ausbeute an **3**: 65–75%, Sdp. 97–99 °C/20 hPa, $n_D^{20} = 1.4150$.



¹ Welche Funktion hat diese Verbindung?

² Weshalb?

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

E₁: Wässrige Lösung mit Spuren organischen Verbindungen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

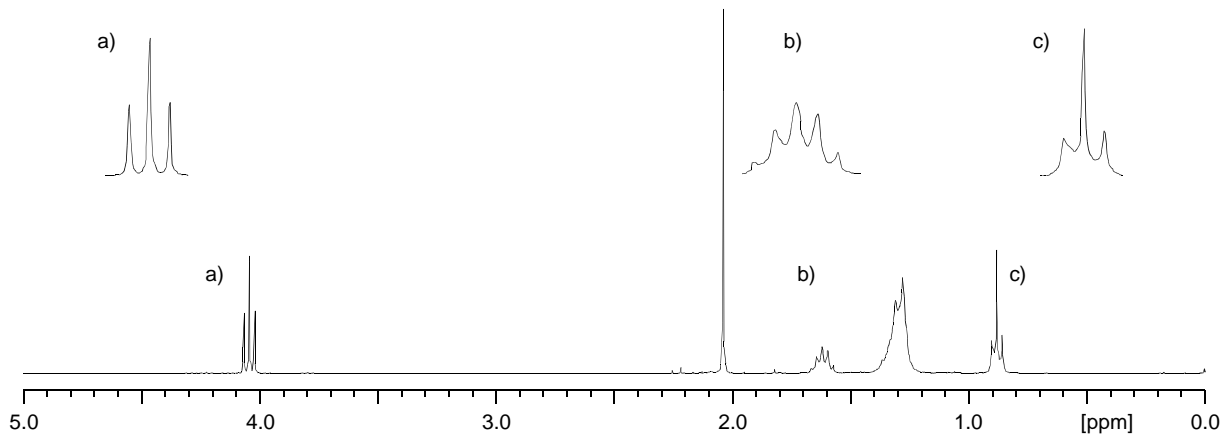
E₂: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RHal).

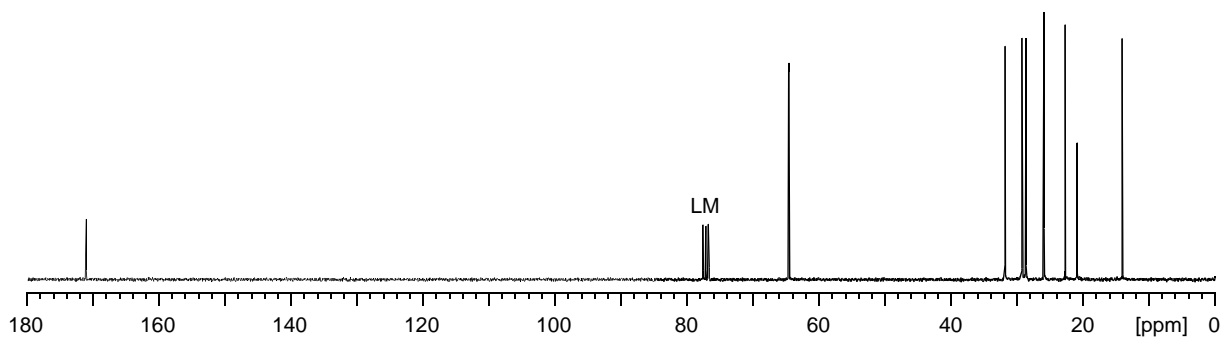
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

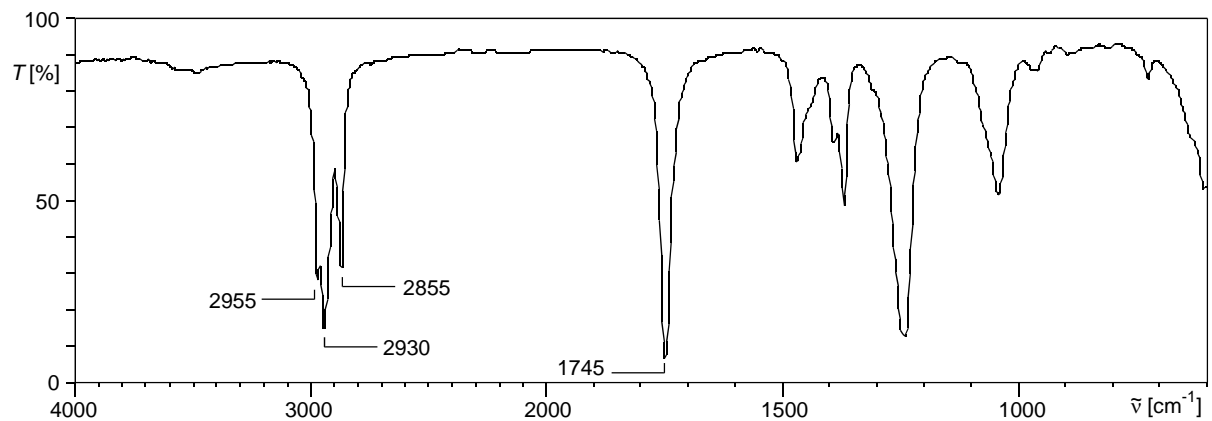
¹H-NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (3 H), 1.22–1.40 (10 H), 1.62 (2 H), 2.14 (3 H), 4.05 (2 H).



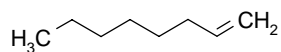
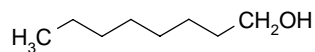
¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl₃) von **3**: δ = 14.12 (CH₃), 20.98 (CH₃), 22.72 (CH₂), 26.01 (CH₂), 28.70 (CH₂), 29.28 (CH₂), 29.32 (CH₂), 31.88 (CH₂), 64.68 (CH₂), 171.17 (C).



IR-Spektrum von **3** (Film):



* Formulieren Sie den zu **3** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**A****B**

- * Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A** und **B** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die nucleophile Substitution von Alkylhalogeniden $\text{R}'\text{X}$ mit Carboxylationen RCO_2^\ominus zu Estern $\text{RCO}_2\text{R}'$ ist weniger üblich, im Gegensatz zur normalen Veresterung stammen beide Sauerstoffatome des Esters aus der Carbonsäure. Zum Einsatz der Phasentransferkatalyse siehe:

- [1] H.A. Zahalka, Y. Sasson, *Synthesis*, **1986**, 763–765.
- [2] E.V. Dehmlow, S.S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, 3. Aufl., VCH Weinheim, **1993**.