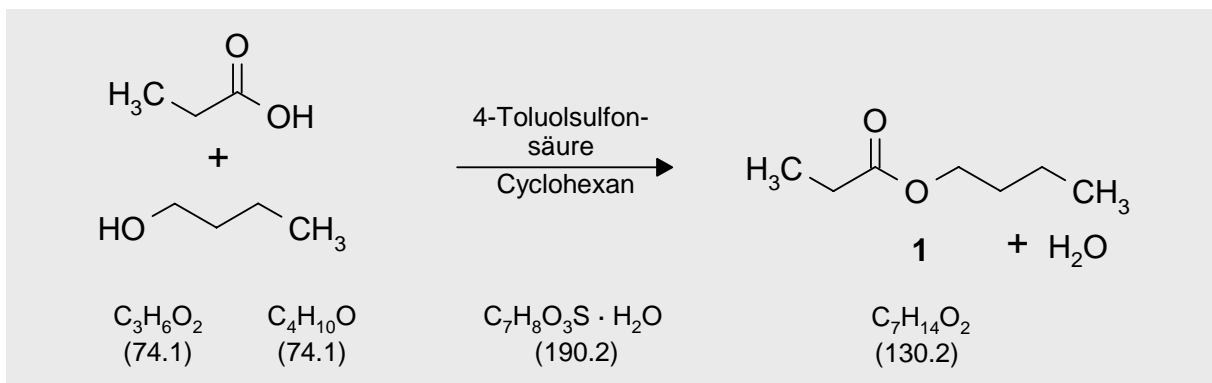


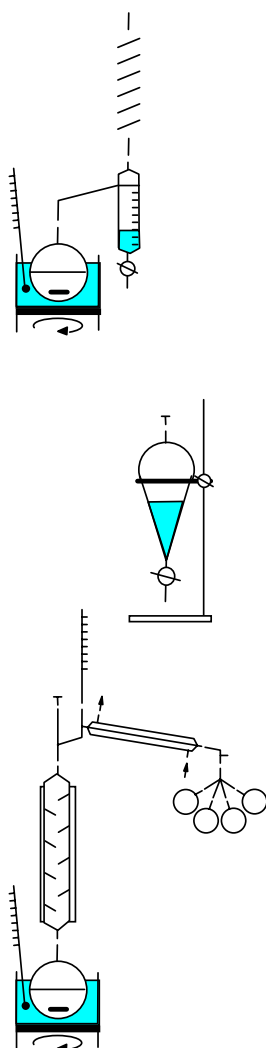
### 4.2.1.1 Säurekatalysierte Veresterung von Propionsäure mit 1-Butanol zu Propionsäure-1-butylester (1) unter azeotroper Abdestillation des Reaktionswassers



**Arbeitsmethoden:** Auskreisen von Wasser durch azeotrope Destillation, Destillation

#### Chemikalien

Propionsäure	Sdp. 141 °C, $d = 0.99$ g/ml. Verursacht <b>Verätzungen</b> , sofort mit viel Wasser abspülen.
1-Butanol	Sdp. 117 °C, $d = 0.81$ g/ml.
4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat	Schmp. 103–105 °C, hygroskopisch.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, Schmp. 6 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck 104 hPa/20 °C.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer Reaktionsapparatur aus einem 250 ml-Rundkolben, Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 0.12 mol (8.89 g, 9.0 ml) Propionsäure, 0.10 mol (7.41 g, 9.1 ml) 1-Butanol und 0.5 g 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 80 ml Cyclohexan solange zum Sieden erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet.<sup>1</sup> Die abgeschiedene Wassermenge wird in Abständen von 15 min protokolliert (graphische Darstellung, Wassermenge/Zeit), Reaktionszeit ca 3 h ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ).

#### Isolierung und Reinigung

Die Reaktionslösung wird nach dem Erkalten zweimal mit je 25 ml Wasser, einmal mit 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und abschließend mit 10 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen ( $\rightarrow \mathbf{E}_2$ ). Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird vom Trockenmittel abgesaugt ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ ) und mit wenig Cyclohexan nachgespült. Das Lösungsmittel wird in einer einfachen Destillationsapparatur unter Normaldruck weitgehend abdestilliert ( $\rightarrow \mathbf{R}_1$ ), der flüssige Destillationsrückstand in einen 50 ml-Rundkolben überführt (mit wenig Cyclohexan nachspülen!) und über eine kleine Vigreux-Kolonnen mit Destillationsbrücke, Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei Normaldruck fraktionierend destilliert ( $\rightarrow \mathbf{E}_4$ ). Ausbeute an **1**: 80–90%, Sdp. 146 °C,  $n_D^{20} = 1.4012$ .

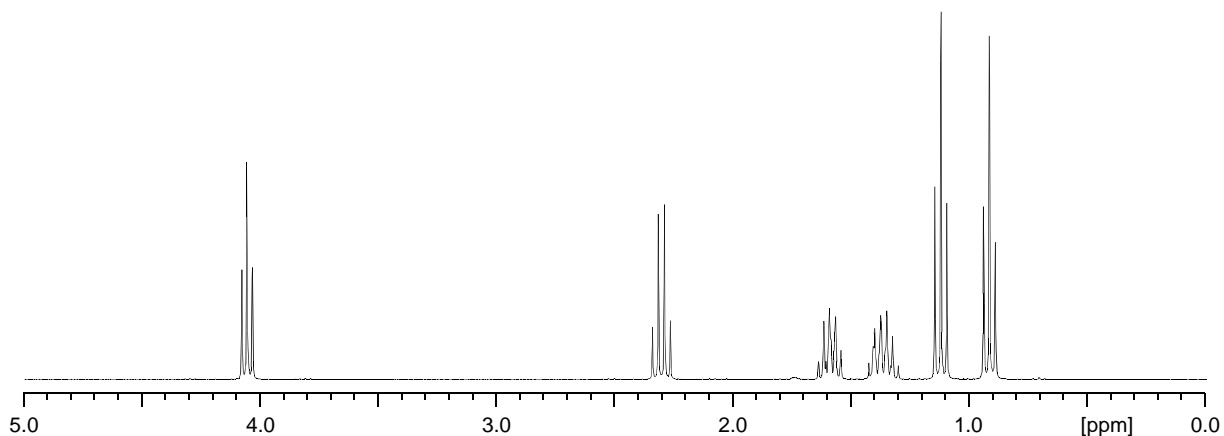
<sup>1</sup> Berechnen Sie die Menge des zu erwartenden Reaktionswassers.

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

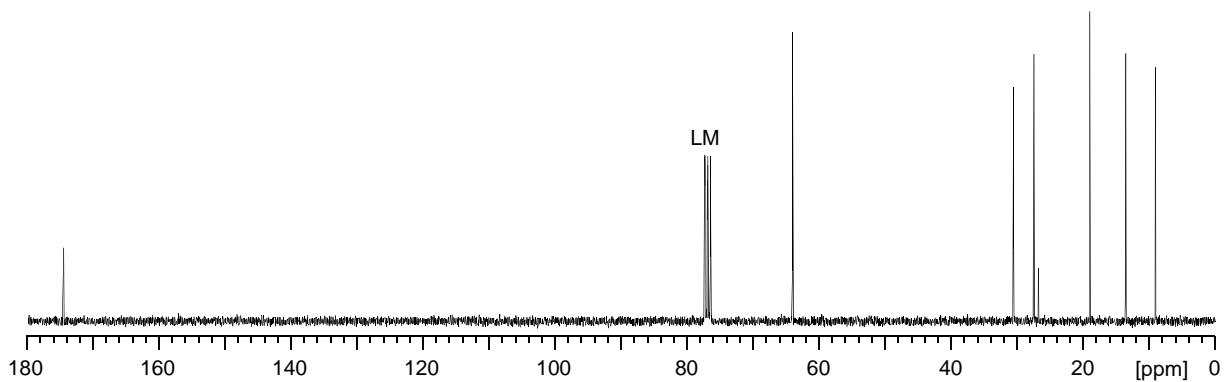
- E<sub>1</sub>:** Abgeschiedenes Wasser → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).
- E<sub>2</sub>:** Wässrige Phasen → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).
- E<sub>3</sub>:** Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E<sub>4</sub>:** Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen, verunreinigte Fraktionen → Entsorgung (RH).
- R<sub>1</sub>:** Abdestilliertes Lösungsmittel → Redestillation (Cyclohexan).

### Auswertung des Versuchs

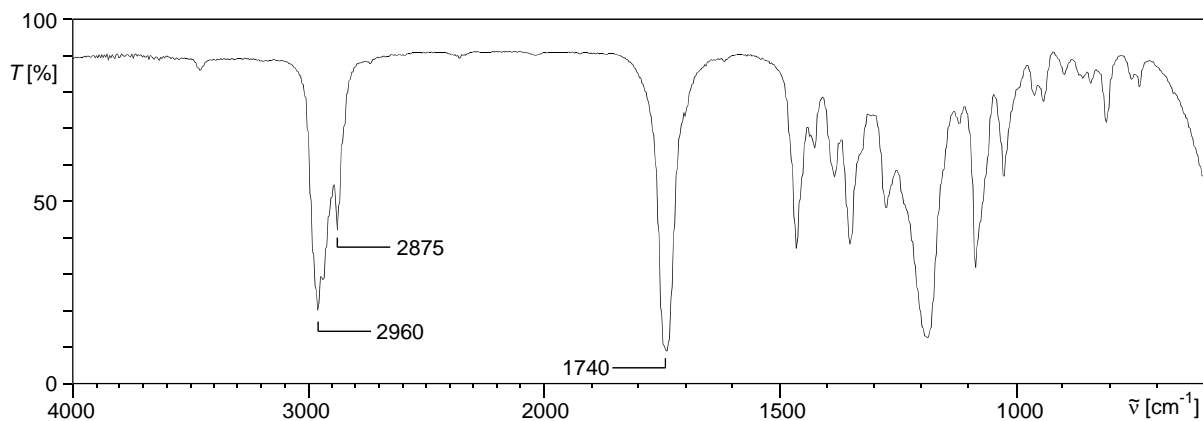
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **1** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.92 (3 H), 1.12 (3 H), 1.43 (2 H), 1.64 (2 H), 2.32 (2 H), 4.06 (2 H).



**<sup>13</sup>C-NMR Spektrum** von **1** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.15 (CH<sub>3</sub>), 13.71 (CH<sub>3</sub>), 19.14 (CH<sub>2</sub>), 27.61 (CH<sub>2</sub>), 30.71 (CH<sub>2</sub>), 64.17 (CH<sub>2</sub>), 174.62 (C).

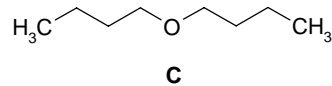
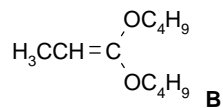
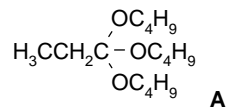


**IR-Spektrum** von **1** (Film):



\* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**



- \* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich A–C ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Die Entfernung des Reaktionswassers aus dem Gleichgewicht durch azeotrope Destillation ist eine allgemeine Methode zur Darstellung von Carbonsäureestern aus Carbonsäuren und Alkoholen, von Acetalen aus Aldehyden und Alkoholen ([Vers. 4.1.1.2](#) und [4.1.1.3](#)) und von Enaminen aus Ketonen und sek. Aminen ([Vers. 4.1.2.2](#) und [4.1.2.3](#)). Azeotrop Cyclohexan/Wasser (91:9), Sdp. 69 °C, siehe auch [Einführung Kap. 4.2.1](#).