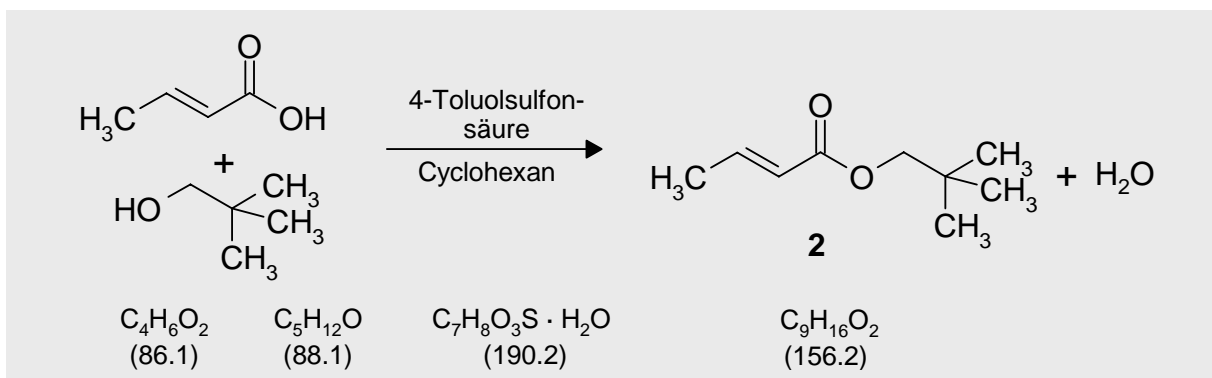


4.2.1.2 Säurekatalysierte Umsetzung von Crotonsäure mit 2,2-Dimethyl-1-propanol zu Crotonsäure-(2,2-dimethyl-propyl)ester (2) unter azeotroper Abdestillation des Reaktionswassers

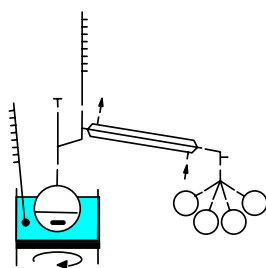
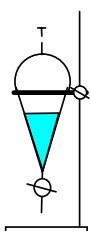
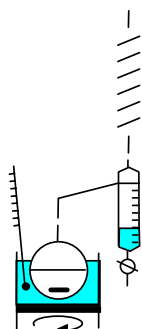


Arbeitsmethoden: Auskreisen von Wasser durch azeotrope Destillation, Destillation

[Edukt für 5.5.2](#)

Chemikalien

Crotonsäure	Schmp. 180–181 °C.
2,2-Dimethyl-1-propanol (Neopentylalkohol)	Sdp. 99 °C, $d = 0.81 \text{ g/ml}$.
4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat	Schmp. 103–105 °C, hygroskopisch.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Rundkolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 0.10 mol (8.61 g) Crotonsäure, 0.11 mol (9.69 g, 11.96 ml) 2,2-Dimethyl-1-propanol und 0.5 g 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 120 ml Cyclohexan solange zum Sieden erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet.¹ Die abgeschiedene Wassermenge wird zu Beginn in Abständen von 1 h registriert (graphische Darstellung, Wassermenge/Zeit). Es dauert etwa 1 Tag, bis sich die berechnete Wassermenge abgeschieden hat, man arbeitet deshalb im Nachraum und lasse über Nacht laufen. (→ **E₁**).

Isolierung und Reinigung

Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung zweimal mit je 25 ml Wasser, einmal mit 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und abschließend mit 10 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen (→ **E₂**). Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird vom Trockenmittel abgesaugt (→ **E₃**). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer weitgehend abdestilliert (→ **R₁**). Der flüssige Destillationsrückstand wird in einen 50 ml-Rundkolben überführt (mit wenig Cyclohexan nachspülen!) und in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert (→ **E₄**). Ausbeute an **2**: 70–80%, Sdp. 65–66 °C/16 hPa, $n_D^{20} = 1.4420$.

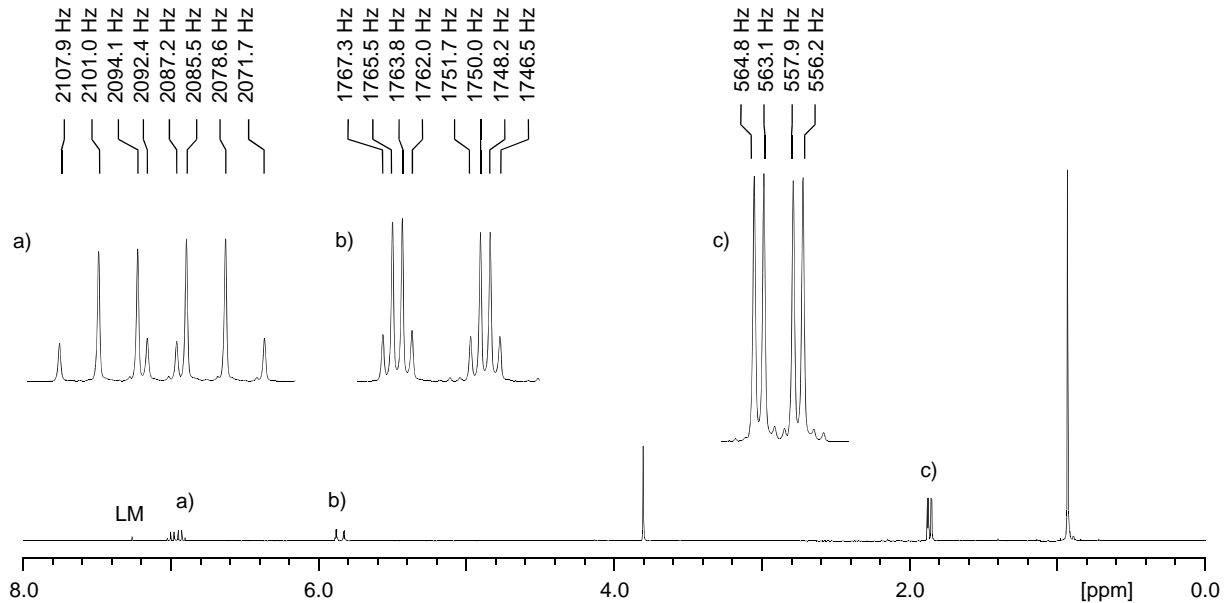
¹ Berechnen Sie die Menge des zu erwartenden Reaktionswassers.

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

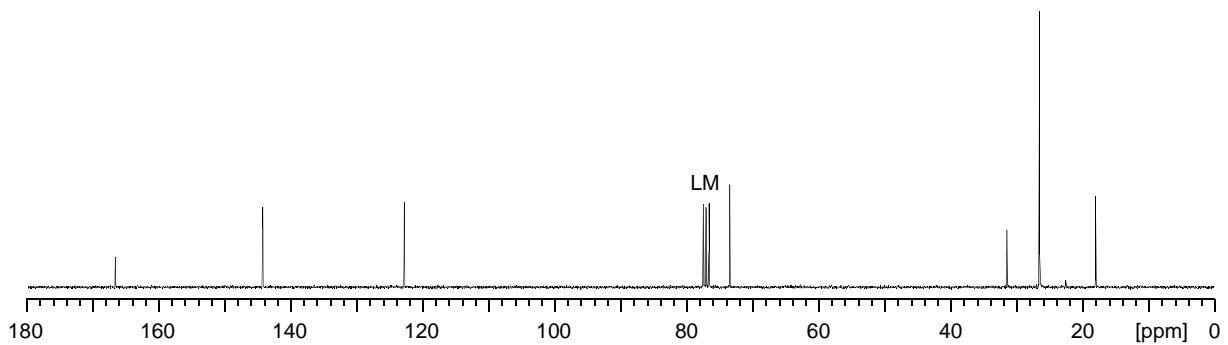
- E₁:** Abgeschiedenes Wasser → Entsorgung (H₂O mit RH).
E₂: Wässrige Phasen → Entsorgung (H₂O mit RH).
E₃: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₄: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen, verunreinigte Fraktionen → Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Redestillation (Cyclohexan).

Auswertung des Versuchs

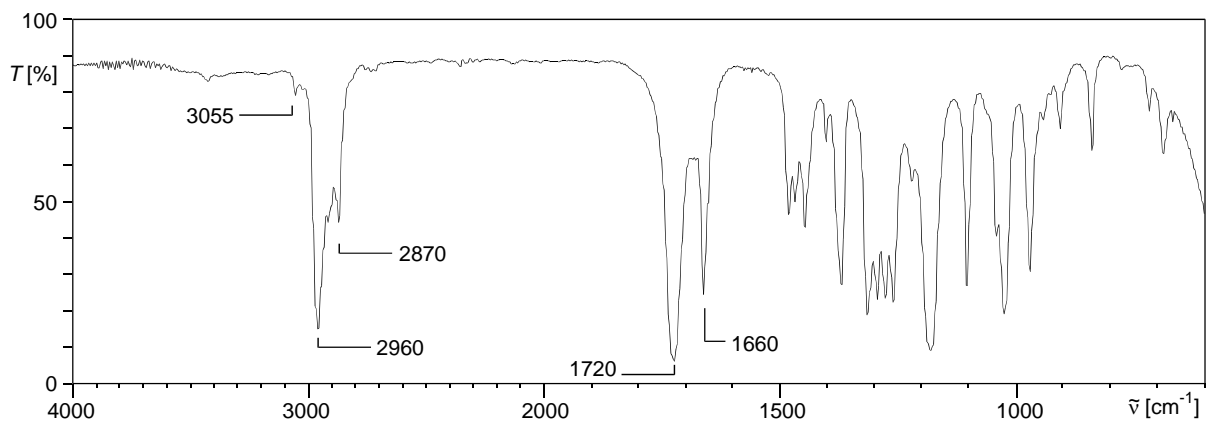
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.94 (9 H), 1.87 (3 H), 3.80 (2 H), 5.85 (1 H), 6.96 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 17.95 (CH₃), 26.47 (CH₃), 31.39 (C), 73.45 (CH₂), 122.84 (CH), 144.32 (CH), 166.68 (C).

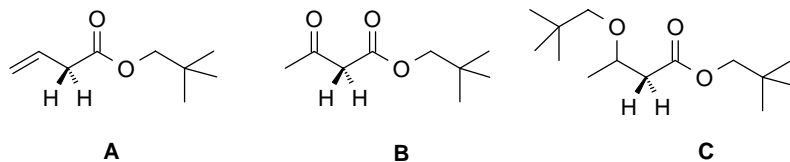


IR-Spektrum von **2** (Film):



* Formulieren Sie den zu **2** 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. 4.1.2.1](#) und [4.1.2.3](#)). Azeotrop Cyclohexan/Wasser (91:9), Sdp. 69 °C, siehe auch [Einführung Kap. 4.2.1](#).