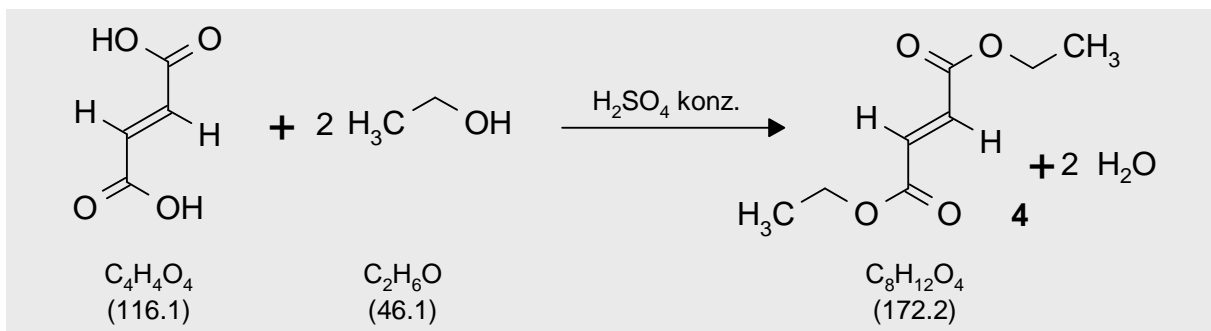


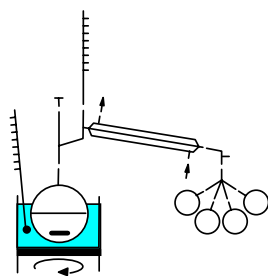
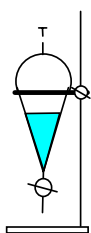
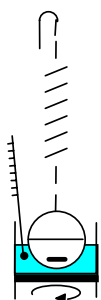
4.2.1.4 Umsetzung von Fumarsäure mit Ethanol in Gegenwart von Säure zu Fumarsäurediethylester (4)



Arbeitsmethoden: Destillation

Chemikalien

Fumarsäure	Schmp. 290 °C.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
Konz. Schwefelsäure	95–98proz., $d = 1.84$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, $d = 0.90$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer trockenen Apparatur (250-ml-Rundkolben, Rückflusskühler mit aufgesetztem Trockenrohr und Heizbad) werden 0.12 mol (13.9 g) Fumarsäure in 1.2 mol (55.3 g, 70.0 ml) trockenem Ethanol gelöst und nach Zusatz von 2.5 ml konz. Schwefelsäure 12 h (über Nacht) zum Sieden erhitzt.

Isolierung und Reinigung

Von der erkalteten Reaktionsmischung werden zwei Drittel des Alkohols am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$).¹ Der Rückstand wird in 150 ml Eiswasser gegossen, mit 100 ml Essigsäureethylester versetzt und intensiv geschüttelt. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt, die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 50 ml Essigsäureethylester extrahiert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Die organischen Phasen werden vereinigt, dreimal mit je 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung² und danach mehrmals mit je 30 ml Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgeschüttelt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird vom Trockenmittel abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{E}_2$), mit Essigsäureethylester nachgewaschen und das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_2$). Das Rohprodukt wird bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Kölbchen fraktionierend destilliert (Destillationsprotokoll!). Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt. Destillationsrückstand ($\rightarrow \mathbf{E}_3$). Ausbeute an **4**: 60–70%, Sdp. 95–96 °C / 16 hPa, $n_D^{20} = 1.4406$.

¹ Warum ist dieser Arbeitsschritt nötig?

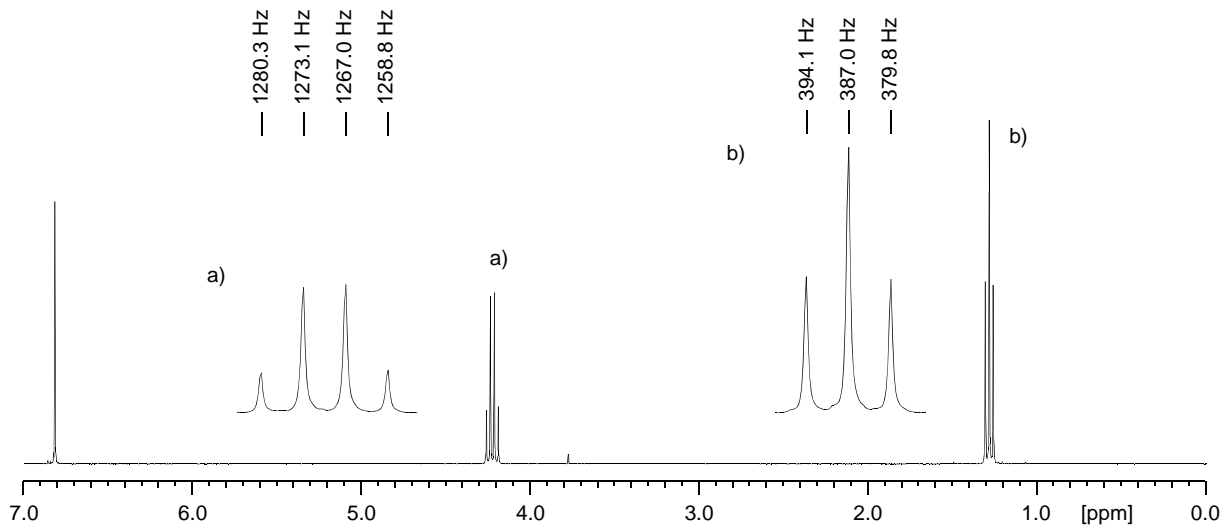
² Warum wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt?

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

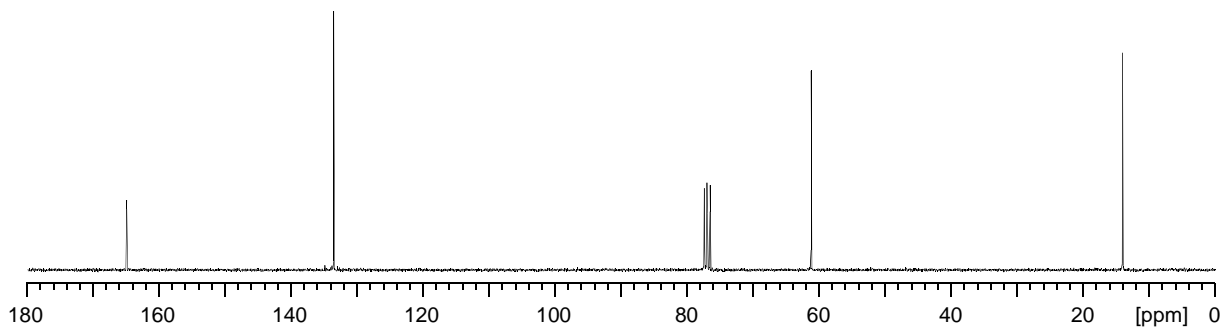
- E₁:** Wasserphasen mit organischen Verunreinigungen, nach Neutralisation mit Natronlauge → **Entsorgung** (H₂O mit RH).
E₂: Kontaminiertes Trockenmittel → **Entsorgung** (Anorg. Feststoffe).
E₃: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen, verunreinigte Fraktionen → **Entsorgung** (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → **Recycling** (Ethanol).
R₂: Abdestilliertes Lösungsmittel → **Recycling** (Essigsäureethylester).

Auswertung des Versuchs

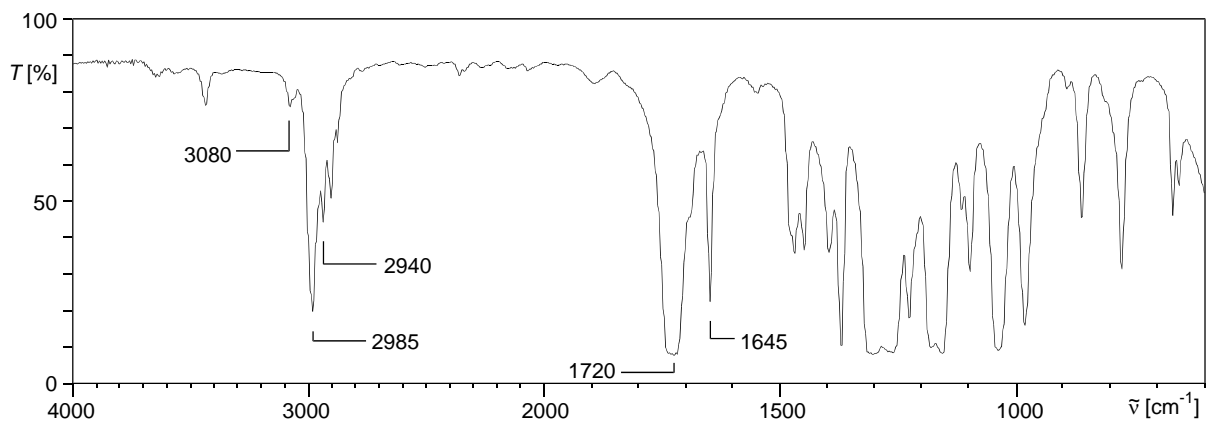
¹H-NMR-Spektrum von **4** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (6 H), 4.23 (4 H), 6.82 (2 H).



¹³C-NMR Spektrum von **4** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.08 (CH₃), 61.28 (CH₂), 133.61 (CH), 164.98 (C).

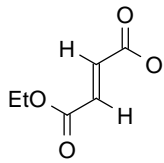


IR-Spektrum von **4** (Film):

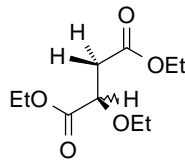


* Formulieren Sie den zu **4** führenden Reaktionsmechanismus.

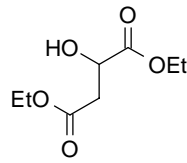
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



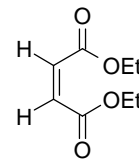
A



B



C



C

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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Veresterung von Carbonsäuren mit primären oder sekundären Alkoholen in Gegenwart katalytischer Mengen konz. Schwefelsäure ist eine sehr allgemeine Methode zur Darstellung von Carbonsäuren. Gewöhnlich wird die Alkoholkomponente im Überschuss eingesetzt. An Stelle von H_2SO_4 konz. kann auch eine Dispersion von konz. H_2SO_4 auf MgSO_4 oder konz. H_2SO_4 auf Kieselgel als Träger eingesetzt werden. Siehe [Einführung Kap. 4.2.1.](#)