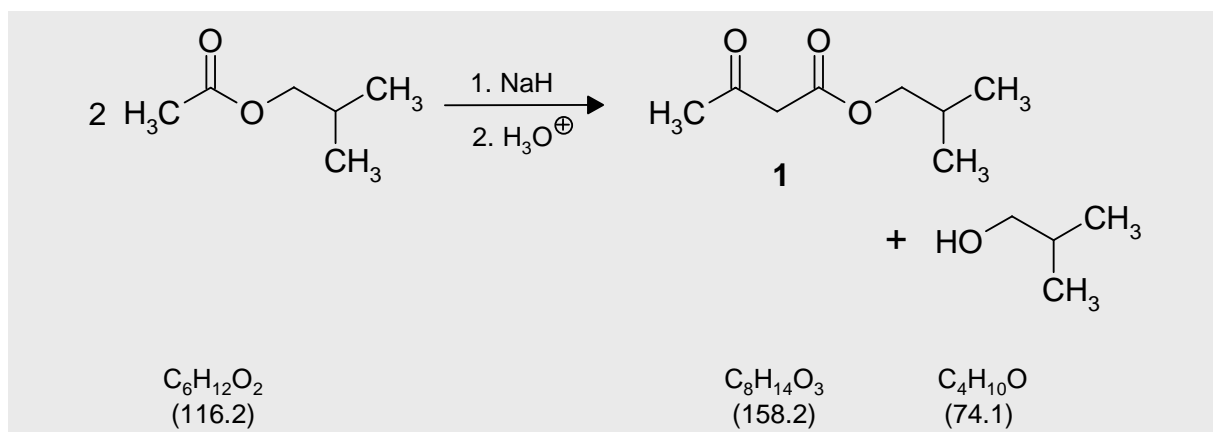


5.3.1 Claisen-Kondensation von Essigsäure-isobutylester in Gegenwart von Natriumhydrid zu Acetessigsäureisobutylester (1)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

Essigsäure-isobutylester
Natriumhydrid
(60% in Paraffinöl)

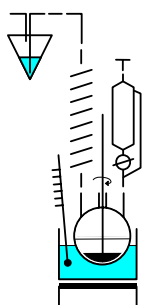
Sdp. 117 °C, $d = 0.87 \text{ g/ml}$.

Natriumhydrid zersetzt sich mit Wasser zu Wasserstoff und Natronlauge. Daher ist unter Ausschluss von Feuchtigkeit in trockenen Lösungsmitteln und im Abzug zu arbeiten.

Cyclohexan
Ethanol

Sdp. 80 °C, $d = 0.78 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.

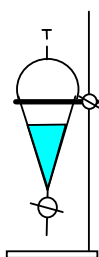
Sdp. 78 °C, $d = 0.79 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.



Durchführung

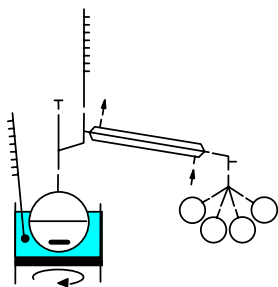
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Wegen der Entwicklung von Wasserstoff wird die Apparatur im Abzug aufgebaut! In einen trockenen 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, 100-ml-Tropftrichter, Rückflusskühler mit Kühlschlange aus Metall und Blasenähler gibt man 300 ml Cyclohexan und die Menge einer 40–80 proz. Natriumhydrid-Suspension in Paraffinöl, die 0.50 mol Natriumhydrid entspricht (20.0 g bei einer 60 proz. Suspension). Die weißgraue Suspension wird unter Rühren zum Sieden erhitzt, dann tropft man 0.40 mol Essigsäure-isobutylester (46.5 g, 52.4 ml) so zu, dass die Mischung ohne äußere Heizung weiter siedet (ca. 0.5 h). Danach erhitzt man unter Rühren so lange unter Rückfluss, bis die Entwicklung von Wasserstoff beendet ist (1.5–2 h).



Isolierung und Reinigung

Man kühlt die Suspension in einem Eisbad auf 10–20 °C, tropft rasch 50 ml Ethanol und danach unter fortgesetztem Rühren und Kühlen 2 M Salzsäure (etwa 200 ml) zu, bis sich der Feststoff gelöst hat. Man überführt in einen Scheidetrichter, spült den Kolben mit wenig Cyclohexan (2 x 30 ml), trennt die wässrige Phase ab und extrahiert sie zweimal mit je 50 ml Cyclohexan (→ **E**₁). Die vereinigten organischen Phasen werden 2–3 mal mit je 100 ml Wasser gewaschen (→ **E**₂). Achten Sie darauf, dass bei der letzten



Phasentrennung keine Wassertröpfchen in der organischen Phase zurück bleiben, damit sich das Trocknen mit einem Trockenmittel erübrigt. Man destilliert das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer ab ($\rightarrow \mathbf{R}_1$), wobei das in der organischen Phase noch gelöste Wasser durch azeotrope Destillation entfernt wird. Das zurückbleibende Öl wird in einen 50 ml-Kolben überführt und in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf (ca. 1–2 ml) erhält man **1** als farbloses Öl ($\rightarrow \mathbf{E}_3$). Ausbeute an **1**: 45–53%, Sdp. 90–92 °C/21 hPa, $n_D^{20} = 1.4245$.

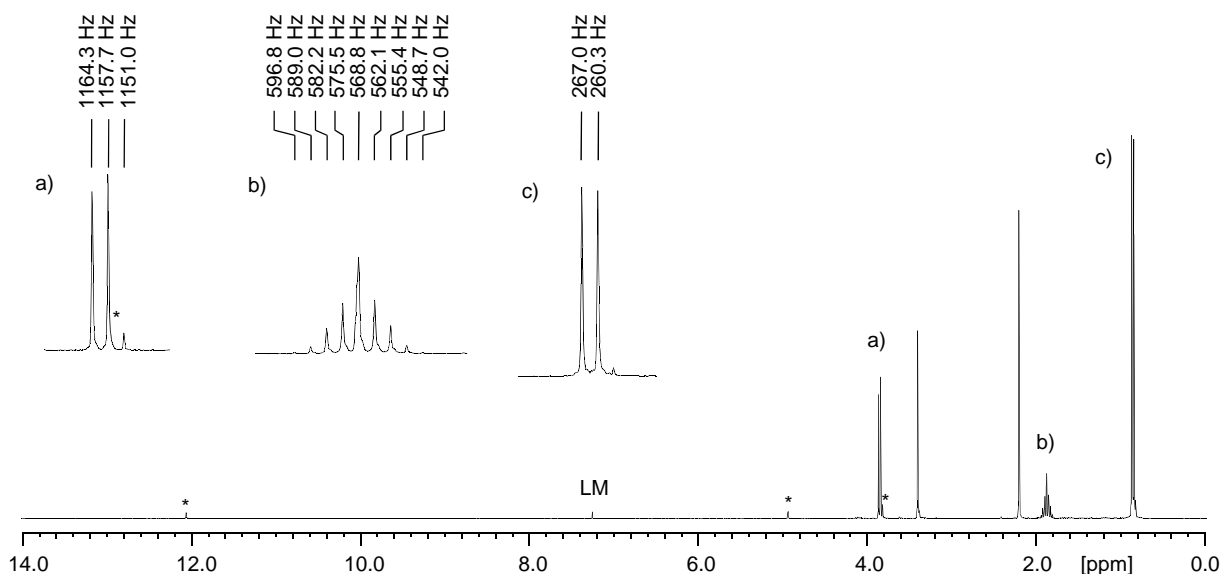
Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

- E₁**: Wässrige halogenhaltige Lösung mit organischen Verunreinigungen, Neutralisation mit verd. Natronlauge \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Wässrige Lösung mit organischen Verunreinigungen \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RH).
E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen \rightarrow Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Cyclohexan).

Auswertung des Versuchs

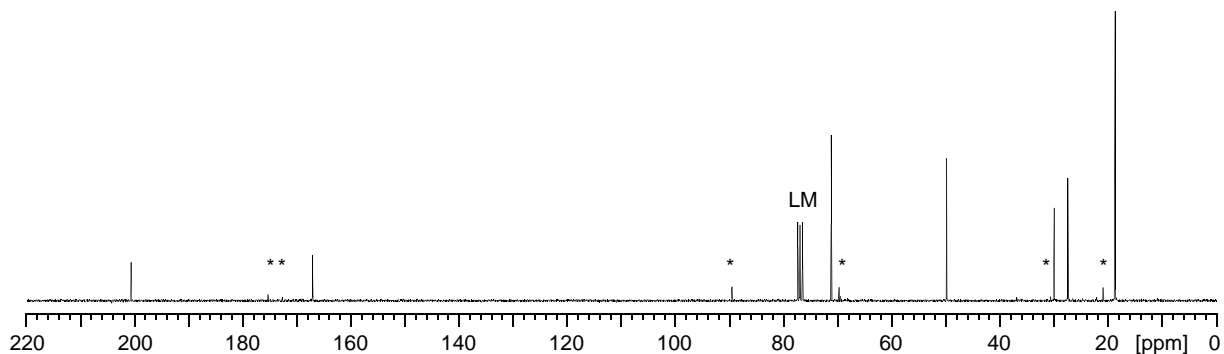
¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (6 H), 1.90 (1 H), 2.22 (3 H), 3.42 (2 H), 3.87 (2 H).

*) 3.84 (*d*, teilweise verdeckt), 4.95 (*s*), 12.05 (*s*), alle anderen Signale verdeckt.

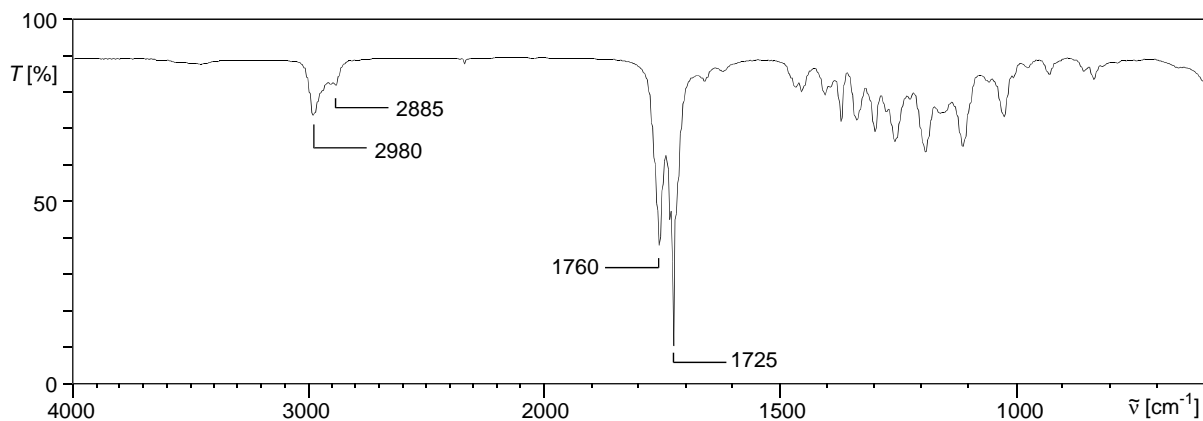


¹³C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 18.97 (CH₃), 27.59 (CH₃), 30.15 (CH), 50.05 (CH₂), 71.39 (CH₂), 167.19 (C), 200.67 (C).

*) 21.15 (CH₃), 27.70 (CH₃), 30.81 (CH), 69.95 (CH₂), 89.70 (CH), 172.71 (C), 175.38 (C), alle anderen Signale verdeckt.



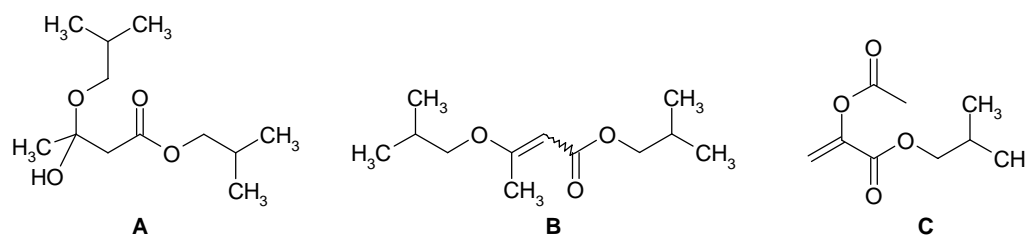
IR-Spektrum von **1** (Film):



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

* Neben den Signalen von **1** sind im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum Signale einer 2. Substanz (keine Verunreinigung!) zu erkennen (mit * gekennzeichnet). Um welche Substanz könnte es sich hierbei handeln? Formulieren Sie!

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich A–C ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe [Einführung Kap. 5.3](#). An Stelle von NaH wird häufig elementares Natrium eingesetzt,^[1] in beiden Fällen ist die Esterenolat-Bildung irreversibel.

[1] J.K.H. Inglis, K.C. Roberts in *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* (Hrsg. H. Gilman, A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1941**, S. 235–236.