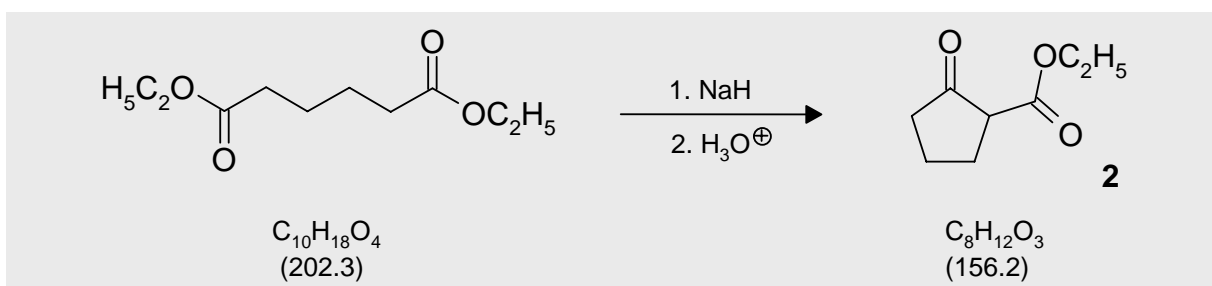


5.3.2 Intramolekulare Esterkondensation von Adipinsäurediethylester in Gegenwart von Natriumhydrid zu Cyclopentanon-2-carbonsäureethylester (2) (Dieckmann-Kondensation)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

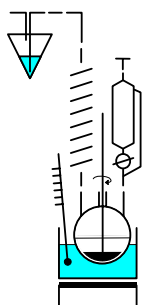
Chemikalien

Adipinsäurediethylester
Natriumhydrid
(60% in Paraffinöl)

Sdp. 240 °C, $d = 1.01 \text{ g/ml}$.
Natriumhydrid zersetzt sich mit Wasser zu Wasserstoff und Natronlauge.
Daher ist unter Ausschluss von Feuchtigkeit in trockenen Lösungsmitteln
und im Abzug zu arbeiten.

Cyclohexan

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



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Wegen der Entwicklung von Wasserstoff wird die Apparatur im Abzug aufgebaut! In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler mit Blasenzähler¹ und Trockenrohr werden 50 ml trockenes Cyclohexan und 50 mmol (2.0 g) Natriumhydrid als 60 %ige Suspension in Paraffinöl vorgelegt. Die Suspension wird anschließend zum Sieden erhitzt und innerhalb von 1 h tropft man 50 mmol (10.1 g) Adipinsäurediethylester zu. Anschließend wird noch 6 h (oder über Nacht) unter Rückfluss erhitzt.²

Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen gießt man die Reaktionslösung auf eine Mischung von etwa 20 g Eis und 5 ml konz. Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt (→ **E**₁). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml 10-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und 20 ml Wasser gewaschen (→ **E**₂) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel (→ **E**₃) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R**₁) und der Rückstand in einer kleinen Destillationsapparatur mit tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Ausbeuten und Brechungsindizes der Fraktionen (→ **E**₄), die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden. Ausbeute an **2**: 60–70%, Sdp. 109–110 °C/20 hPa, $n_D^{20} = 1.4512$.

¹ Warum wird ein Blasenzähler eingesetzt?

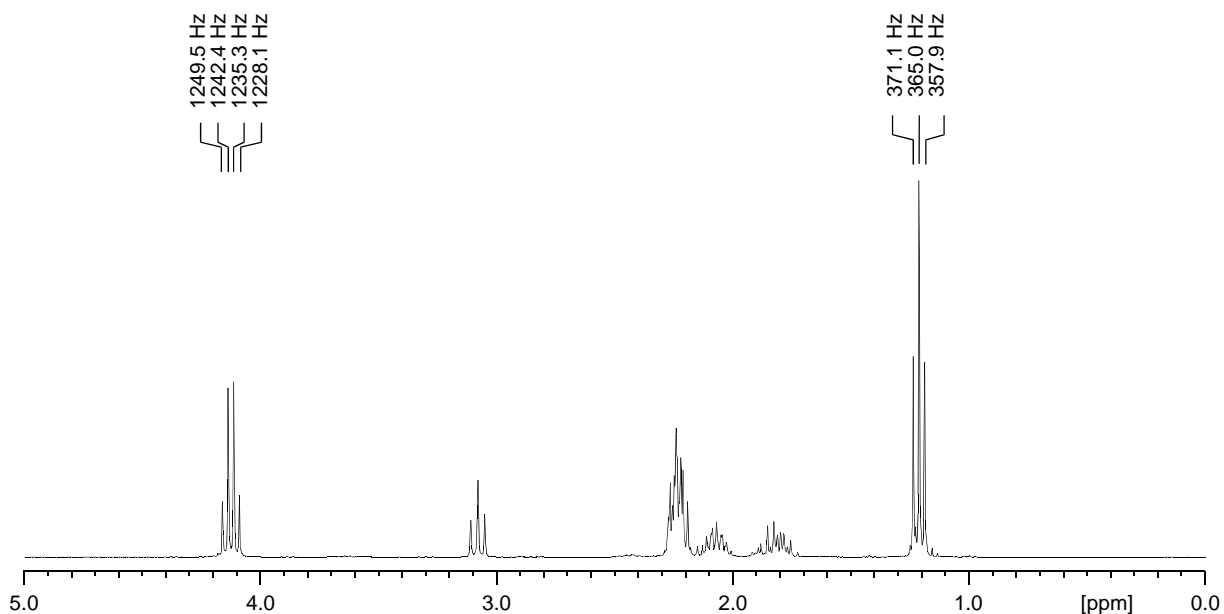
² Was ist zu beobachten?

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

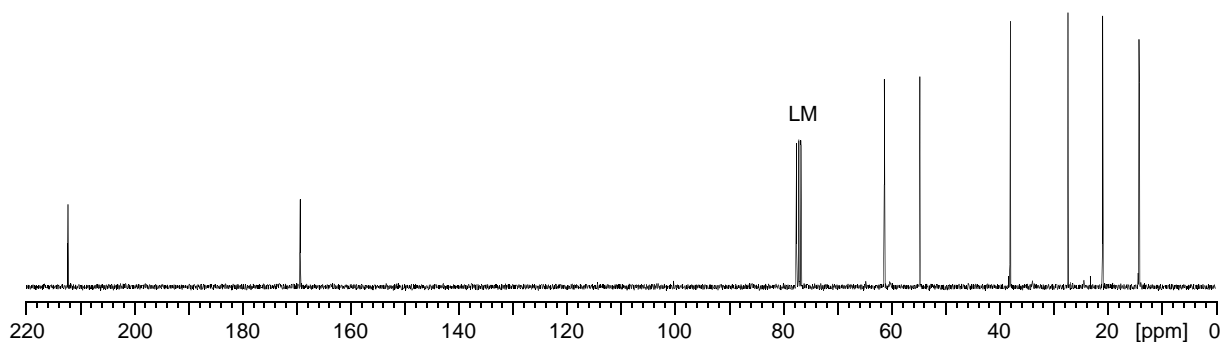
- E₁:** Wässrige halogenhaltige Lösung mit organischen Verunreinigungen, Neutralisation mit verd. Natronlauge → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Wässrige Lösung mit organischen Verunreinigungen → Entsorgung (H₂O mit RH).
E₃: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₄: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen → Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Cyclohexan).

Auswertung des Versuchs

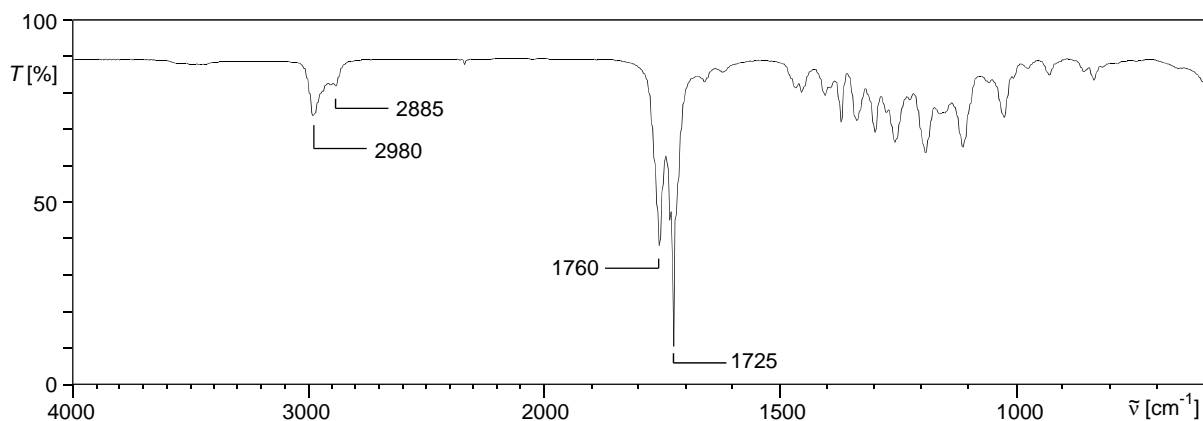
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (3 H), 1.72–1.93 (1 H), 2.00–2.16 (1 H), 2.18–2.30 (4 H), 3.08 (1 H), 4.13 (2 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.16 (CH₃), 20.90 (CH₂), 27.34 (CH₂), 38.00 (CH₂), 54.72 (CH₂), 61.26 (CH), 169.37 (C), 212.37 (C).

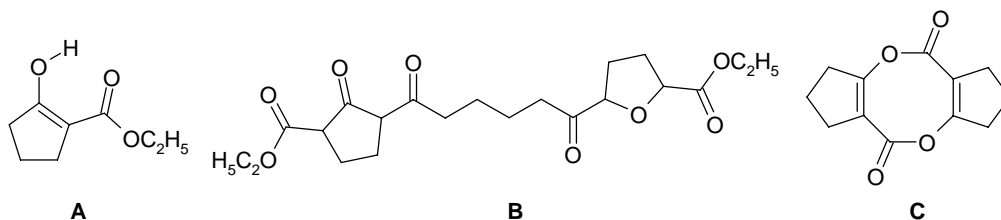


IR-Spektrum von 2 (Film):



* 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

Literatur, auf der dieser Versuch beruht: [1]. Die Dieckmann-Kondensation ist allgemein einsetzbar für die Synthese von 5- und 6-gliedrigen β -Ketocarbonsäureestern, siehe [Einführung Kap. 5.3](#).

[1] P.S. Pinkney in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 116–119.