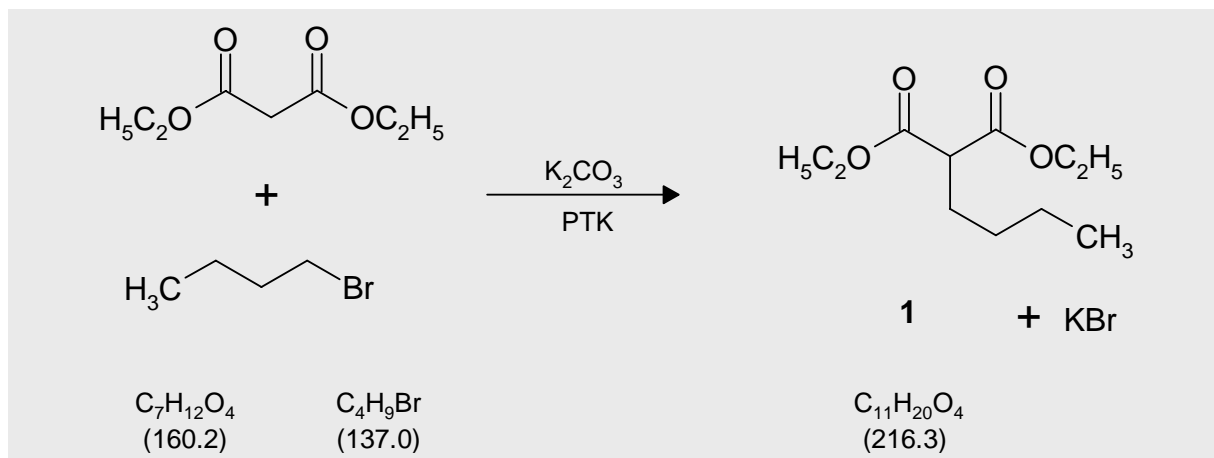


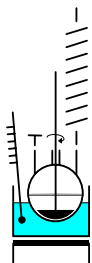
### 5.4.1 Alkylierung von Malonsäurediethylester mit 1-Brombutan zu 2-(Ethoxycarbonyl)hexansäure-ethylester (1) unter Phasentransfer-Katalyse



**Arbeitsmethoden:** Destillation

#### Chemikalien

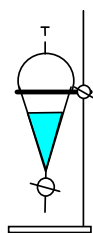
Malonsäurediethylester	Sdp. 199 °C, $d = 1.05$ g/ml, $n_D^{20} = 1.4135$ .
1-Brombutan	Sdp. 100–104 °C, $d = 1.27$ g/ml, $n_D^{20} = 1.4394$ .
18-Krone-6	( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$ , 264.3), Phasentransfer-Katalysator.
Adogen 464 (Aliquat 336)	Technisches Methyltrioctylammonium-chlorid ( $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$ , 404.2), Phasentransfer-Katalysator.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C. $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



#### Durchführung

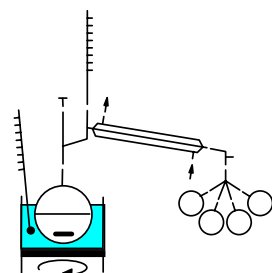
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einen 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Heizbad gibt man der Reihe nach 0.10 mol (16.0 g) Malonsäurediethylester, 0.105 mol (14.4 g) 1-Brombutan, 100 ml Cyclohexan, 0.24 mol (33.2 g) Kaliumcarbonat, 3.0 mmol (0.79 g) 18-Krone-6 und 3.0 mmol (1.21 g) Adogen zu und erhitzt die Suspension 2 h unter kräftigem Rühren und Rückfluss.



#### Isolierung und Reinigung

Die Suspension wird im Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 150 ml Wasser versetzt und gerührt, bis alles gelöst ist. Man gießt in einen 500-ml-Scheidetrichter, spült mit Cyclohexan nach (2 x 30 ml), trennt die wässrige Phase ab ( $\rightarrow \text{E}_1$ ) und wäscht die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat (2 x 50 ml) ( $\rightarrow \text{E}_1$ ). Ohne die organische Phase zu trocknen, destilliert man das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer ab ( $\rightarrow \text{R}_1$ ) und destilliert den flüssigen Rückstand in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck. Ausbeute und Brechungsindex der einzelnen Fraktionen? Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt ( $\rightarrow \text{E}_2$ ). Ausbeute an **1**: 75–85%, Sdp. 114–116 °C/16 hPa.

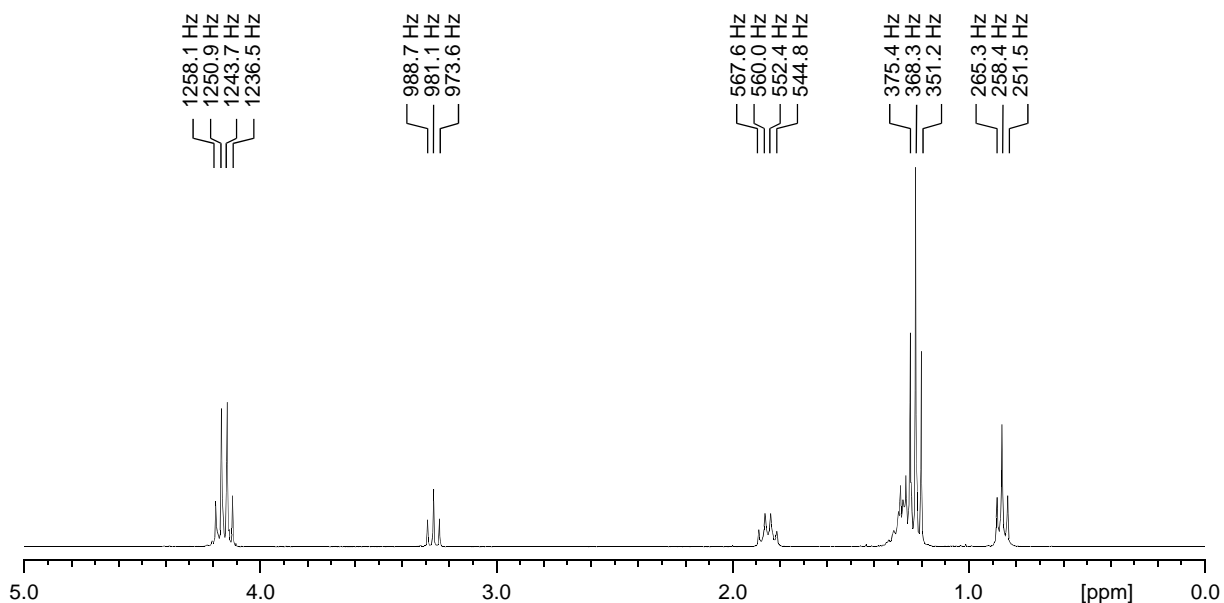


### Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

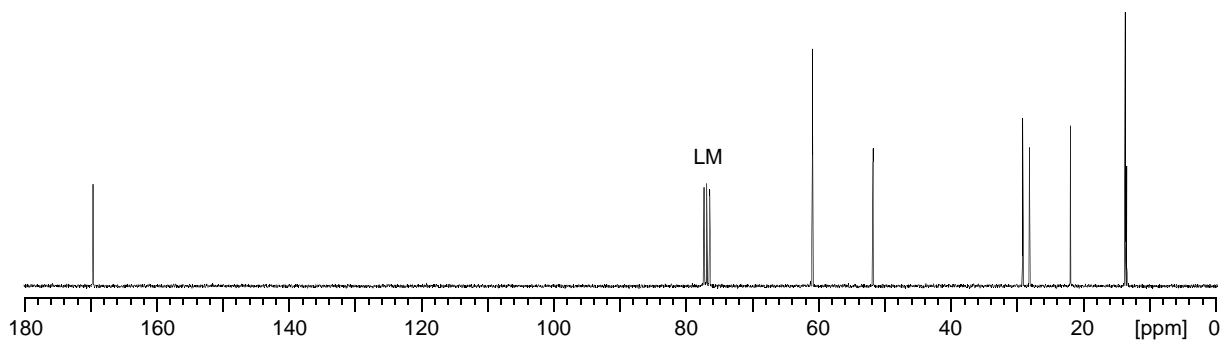
- E<sub>1</sub>**: Wässrige halogenhaltige Phase mit organischen Verunreinigungen → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/  
 Halogenid).  
**E<sub>2</sub>**: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen → Entsorgung (RHal).  
**R<sub>1</sub>**: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Cyclohexan).

### Auswertung des Versuchs

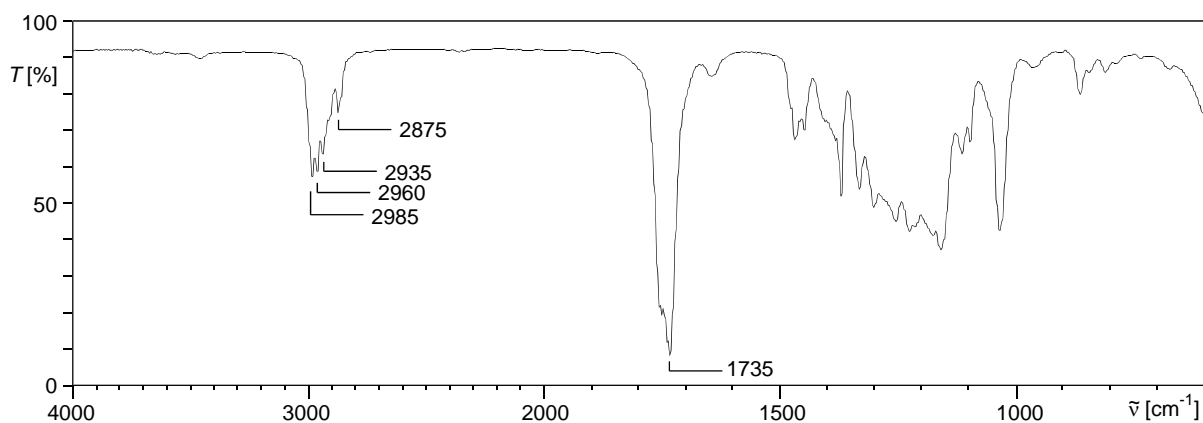
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **1** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (3 H), 1.23 (6 H), 1.26–1.38 (4 H), 1.85 (2 H), 3.27 (1 H), 4.16 (4 H).



**<sup>13</sup>C-NMR Spektrum** von **1** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.74 (CH<sub>3</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>), 22.29 (CH<sub>2</sub>), 28.43 (CH<sub>2</sub>), 29.44 (CH<sub>2</sub>), 52.01 (CH), 61.18 (CH<sub>2</sub>), 169.55 (C).

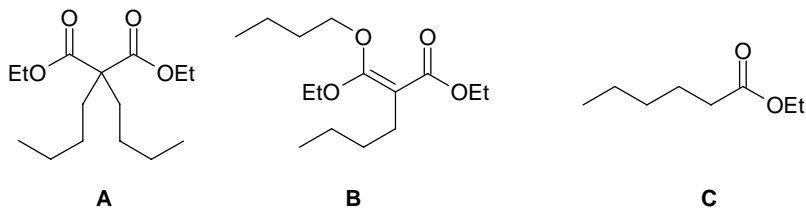


**IR-Spektrum** von **1** (Film):



\* 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**

Malonester geben mit allen Alkylierungsmitteln nur C-Alkylierungsprodukte. Unter den hier angewandten Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse vermeidet man eine doppelte Alkylierung.  $\beta$ -Oxoester geben unter Phasentransfer-Katalyse mit Alkylierungsmitteln hauptsächlich C-Alkylierungsprodukte neben geringen Mengen an O-Alkylierungsprodukten.

G.T. Szabó, K. Aranyosi, M. Csiba, L. Töke, *Synthesis* **1987**, 565–566; siehe auch H.O. House, *Modern Synthetic Reactions*, W.A. Benjamin Inc., New York **1972**, S. 510–546.