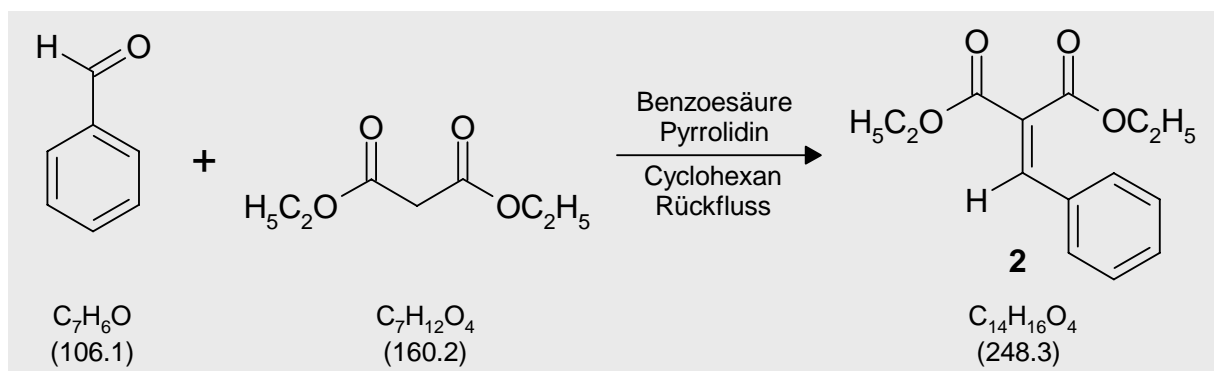


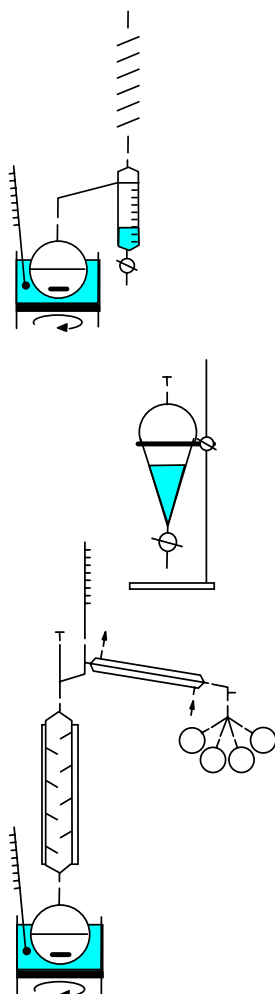
5.4.2 Kondensation von Malonsäurediethylester mit Benzaldehyd in Gegenwart von Pyrrolidin zu 2-Phenyl-1,1-ethyldicarbonsäurediethylester (2)



Arbeitsmethoden: Wasserabscheidung durch azeotrope Destillation, Destillation

Chemikalien

Benzaldehyd	Sdp. 179 °C, $d = 1.05$ g/ml. Benzaldehyd wird an der Luft leicht zu Benzoesäure oxidiert, frisch destillieren!
Benzoessäure	Schmp. 122 °C.
Malonsäurediethylester	Sdp. 199 °C, $d = 1.05$ g/ml.
Pyrrolidin	Sdp. 87 °C, $d = 0.86$ g/ml. Verursacht Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ 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 (16.0 g, 15.2 ml) Malonsäurediethylester, 0.11 mol (11.7 g, 11.2 ml) Benzaldehyd, 15.0 mmol Pyrrolidin (1.07 g, 1.24 ml) und 10.0 mmol (1.22 g) Benzoessäure in 100 ml Cyclohexan zusammengegeben. Man erhitzt solange am Wasserabscheider zum Sieden, bis die Reaktion beendet ist (ca. 15 h).

Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird mit 40 ml Cyclohexan versetzt, kräftig gerührt und die Lösung abdekantiert. Der nicht lösliche Rückstand wird nochmals mit 20 ml Cyclohexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander zweimal mit je 20 ml Wasser ($\rightarrow \mathbf{E}_1$), zweimal mit je 20 ml 1 M Salzsäure ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) und einmal mit 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) und über Natriumsulfat getrocknet.

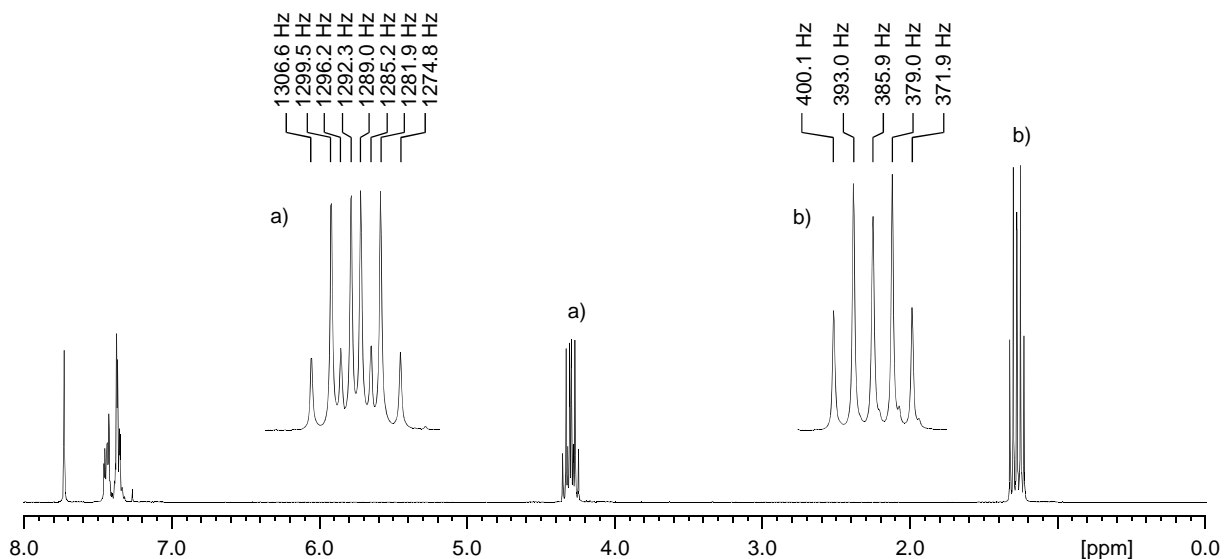
Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$) und das verbleibende Rohprodukt über eine kleine Vigreux-Kolonne bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert. Man bestimme Ausbeute und Brechungsindex der einzelnen Fraktionen ($\rightarrow \mathbf{E}_4$). Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt. Ausbeute an **2**: 55–65%, Sdp. 118–120 °C/0.1 hPa.

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

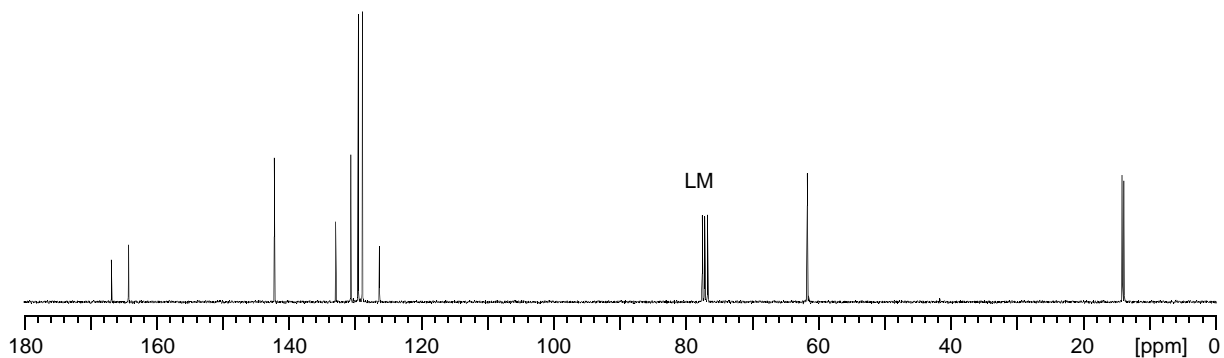
- E₁:** Wässrige Phase mit organischen Verunreinigungen → Entsorgung (H₂O mit RH).
E₂: Wässrige halogenhaltige Phase mit organischen Verunreinigungen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₃: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₄: Destillationsrückstand und verunreinigte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

Auswertung des Versuchs

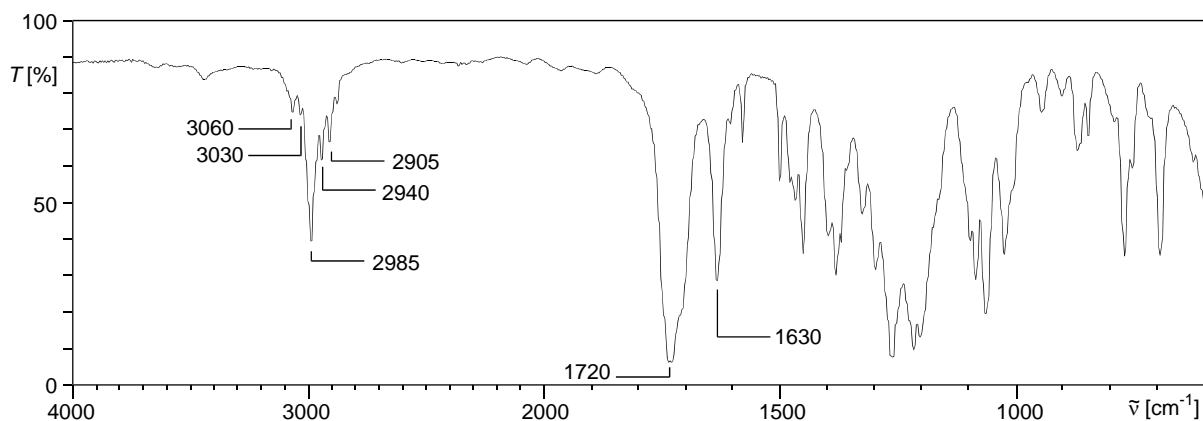
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (3 H), 1.31 (3 H), 4.29 (2 H), 4.33 (2 H), 7.30–7.39 (3 H), 7.39–7.47 (2 H), 7.72 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.90 (CH₃), 14.16 (CH₃), 61.66 (CH₂), 61.72 (CH₂), 126.29 (C), 128.82 (CH), 129.46 (CH), 130.58 (CH), 132.87 (C), 142.13 (CH), 164.13 (C), 166.72 (C).

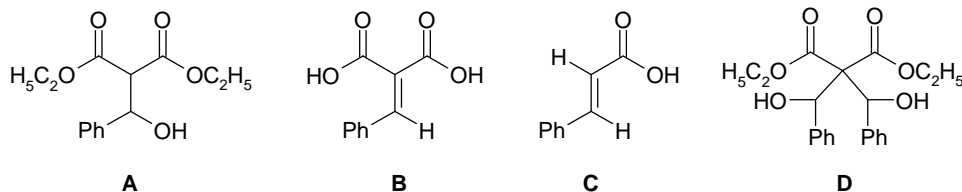


IR-Spektrum von **2** (Film):



* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–D** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A/D** und **B/C**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die durch Piperidin oder Pyrrolidin in Gegenwart katalytischer Mengen einer Carbonsäure bewirkte Aldolkondensation ist die Knoevenagel-Kondensation. Als reaktive Methylenverbindungen werden hauptsächlich eingesetzt Malonester, Acetessigester, Cyanessigester, seltener Phenylacetonitril, Benzylketone und aliphatische Nitroverbindungen. Siehe [Einführung Kap. 5.4](#).

F. H. Allen, F.W. Sprangler in *Organic Syntheses Coll. Vol. 3* (Hrsg. E.C. Horning), J. Wiley & Sons, New York, **1955**, S. 377–379.