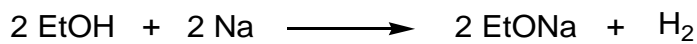


## Synthese von 2-Acetyl-hexansäureethylester

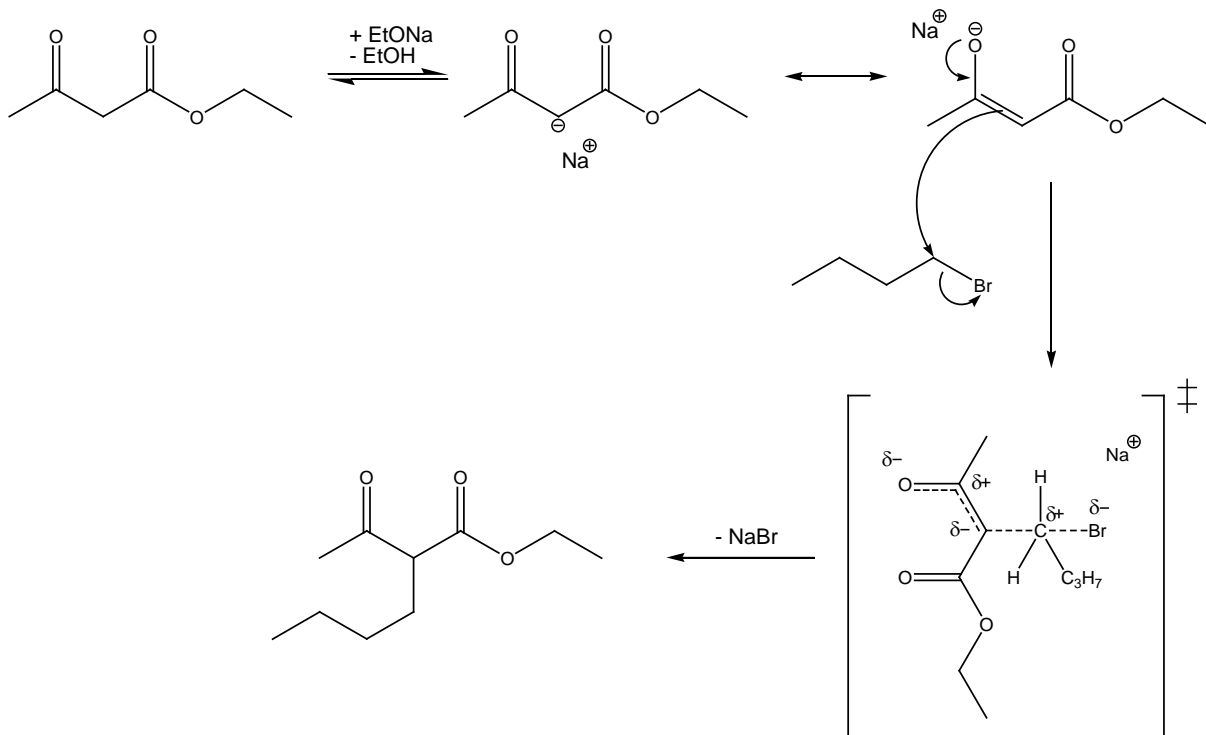
### Aufgabenstellung

Aus Acetessigsäureethylester und 1-Brombutan soll über eine Alkylierungsreaktion 2-Acetyl-hexansäureethylester hergestellt werden.

### Reaktionsmechanismus



Durch Auflösen von elementarem Natrium in Ethanol entsteht die benötigte Base Natriumethanolat und Wasserstoff.



Bei dem Acetessigsäureethylester handelt es sich um eine methylenaktivierte Verbindung. Das Natriumethanolat deprotoniert den Acetessigsäureester in  $\alpha$ -Position zu den beiden Carbonylgruppen. Das gebildete Enolat kann nun in einer nukleophilen Substitution ( $S_N2$ ) mit dem 1-Bromethan zum gewünschten Produkt reagieren. Dabei wird das Bromidion als Abgangsgruppe abgespalten und bildet Natriumbromid.

## Durchführung und Beobachtungen

Zunächst wurde die benötigte Reaktionsapparatur bestehend aus einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Glasstopfen und Magnetrührstäbchen aufgebaut. Über die freie Öffnung des Dreihalskolbens wurden 50 ml wasserfreies Ethanol in den Kolben gefüllt und der Kolbenöffnung wieder verschlossen. Der Dreihalskolben wurde in einem Eisbad gekühlt. Das Natrium wurde aus dem Paraffinöl entnommen und durch Abtupfen mit Filterpapier von Ölresten befreit. Die weiße Oxidschicht wurde mit einem Messer abgetrennt. Anschließend wurden 2,3 g Natrium (0,100 mol) abgewogen und in dem vorbereiteten Ethanol unter Eiskühlung portionsweise gelöst. Beim Lösen war eine starke Gasentwicklung (Wasserstoff) zu erkennen. Zunächst bildete sich eine Suspension. Nach 5 min Rühren bildete sich eine klare Lösung. Das Eisbad wurde daraufhin entfernt. Zu der hergestellten Natriumethanolat-Lösung wurden zunächst 13,0 g Acetessigsäureethylester (12,6 ml, 0,100 mol) langsam über den Tropftrichter zugeben. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 20 min 14,5 g frisch destilliertes *n*-Butylbromid (11,3 g, 0,105 mol) tropfenweise zugegeben. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so gewählt, dass das Reaktionsgemisch mäßig siedete (exotherme Reaktion). Danach wurde das Reaktionsgemisch für 20 h unter Rückfluss erhitzt bis der pH-Wert des Gemisches bei ca. 8 stagnierte (Prüfen mit Universalindikator-Papier).

Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in einen Einhalskolben überführt und die vorhandenen Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Dabei wurde das Vakuum schrittweise auf 150 mbar abgesenkt. Es verblieb ein gelbes, öliges Rohprodukt im Kolben. Dieses Rohprodukt wurde zunächst mit 30 ml Eiswasser gewaschen und danach in ca. 20 ml Diethylether gelöst. Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 100 ml Diethylether im Scheidetrichter extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Dabei klarte die anfänglich trübe Etherphase auf. Danach wurde das Trockenmittel über eine Glasfritte abgesaugt und mit ca. 20 ml Diethylether gespült. Der Diethylether wurde am Rotationsverdampfer bei einem Druck von ca. 750 mbar entfernt. Um restliche Spuren an Ether zu beseitigen, wurde am Ende der Druck am Rotationsverdampfer schrittweise auf 20 mbar abgesenkt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde schließlich über eine fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt. Bei einem Druck von 20 mbar wies die Produktfraktion eine Siedetemperatur von 115 °C auf. 2-Acetyl-hexansäureethylester wurde als farblose, leicht ölige Flüssigkeit erhalten (9,55 g, 0,051 mol).

## Produktdaten

Siedepunkt: 115 °C (20 mbar) (Literatur<sup>1</sup>: 116 °C bei 21 mbar)

Brechungsindex:  $n_D^{20} = 1,4295$  (Literatur<sup>1</sup>:  $n_D^{20} = 1,4246$ )

## Ausbeuteberechnung

$$m(\text{Produkt}) = 9,55 \text{ g} \quad \rightarrow \quad n(\text{Produkt}) = 0,051 \text{ mol}$$

maximal erreichbare Stoffmenge an Produkt:  $n_{\text{max}} = 0,100 \text{ mol}$

$$\text{Ausbeute: } \eta = 0,051 \text{ mol} / 0,100 \text{ mol} = 0,51$$

entspricht einer Ausbeute von 51 % (Literaturausbeute: 65 %)

$$51\% / 65\% = 0,78$$

Es wurden 78 % der Literaturausbeute erreicht.

## Diskussion




Beim Arbeiten mit Natrium müssen die restlichen Spuren an Paraffinöl sorgfältig entfernt werden, da es sonst zu Fehlern bei der Einwaage kommt, die sich direkt auf die Produktausbeute auswirken. Beim Entfernen des Ethanols am Rotationsverdampfer ist es zum Siedeverzug gekommen, der sich ebenfalls nachteilig auf die Ausbeute auswirkt. Bei der fraktionierten Vakuumdestillation wurde eine weitere Fraktion bei einer Siedetemperatur von 70 °C isoliert. Dies könnte auf nicht umgesetzten Acetessigsäureethylester hindeuten. Die Reinheit des erhaltenen Produkts ließe sich durch eine weitere Destillation oder durch chromatographische Trennung weiter verbessern.


## Literatur

<sup>1</sup> Autorenkollektiv, Organikum, 23. Auflage, S. 615

## Anhang

Alle Gefahrenhinweise wurden aus Material Sicherheitsdatenblättern der Firma Sigma-Aldrich entnommen.

Gefahrstoff	Gefahrensymbol	H-Sätze	P-Sätze
Natrium		260, 314, EUH 014	223, 231+232, 280, 305+351+338, 370+378, 422
Ethanol		225	210
Acetessigsäureethylester	-	-	-
1-Brombutan		225, 315, 319, 335, 411	210, 273, 280, 337+313, 391, 403+235

Diethylether		224, 302, 336, EUH 019, EUH 066	210, 261
Magnesiumsulfat	-	-	-

H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
H302	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
EUH 014	Reagiert heftig mit Wasser
EUH 019	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
EUH 066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
P210	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
P223	Keinen Kontakt mit Wasser zulassen
P231+P232	Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
P261	Einatmen von Staub/ Rauch/ Gas/ Nebel/ Dampf/ Aerosol vermeiden.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P370+P378	Bei Brand: Trockensand, Löschpulver oder alkoholbeständigen Schaum zum Löschen verwenden.
P391	Verschüttete Mengen aufnehmen.
P403+P235	Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren
P422	Inhalt in/unter inertem Gas aufbewahren.