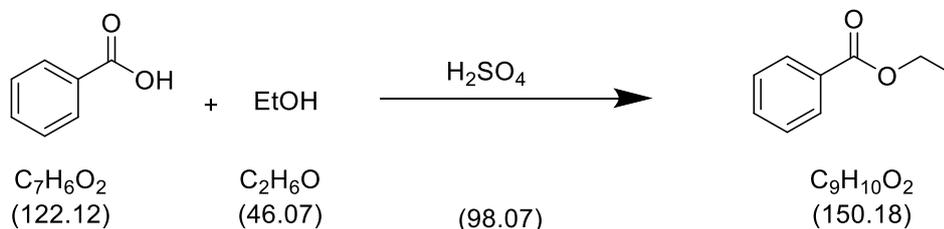


Versuch X: Benzoesäureethylester, säurekatalysierte Veresterung

Lit.: Organikum, 2. Auflage, H.G.O. Becker et al., Wiley-VCH 1999, Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Veresterung von Carbonsäuren, S. 442.



Eingesetzte Mengen:

Substanz	Menge	Stoffmenge	
Benzoessäure	12.2 g	100 mmol	1 equiv.
Ethanol	40 mL	686 mmol	6.9 equiv.
Konz. Schwefelsäure	1.0 mL	20 mmol	0.2 equiv.

12.2 g (100 mmol) Benzoesäure wurden in einen 100 ml-NS 14-Rundkolben mit Magnetrührstab in 40 mL Ethanol unter Rühren gelöst und anschließend mit 1.0 mL konz. Schwefelsäure versetzt (mit Hilfe der Messpipette). Danach wurde ein Rückflusskühler mit Trockenrohr (Orangeegel) aufgesetzt und die Mischung unter Rühren im Ölbad 4 h refluxiert, Ölbadtemp. 100 – 105 °C. Die Mischung färbte sich mit der Zeit dunkler

Nach Abkühlen über Nacht wurde der Rückflusskühler durch eine einfache Destillationsbrücke ersetzt und das überschüssige Ethanol so weit möglich unter Normaldruck abdestilliert. Es wurden 24.9 g Destillat erhalten, entsprechend 540 mmol Ethanol.

Zum abgekühlten abgekühlte Destillationsrückstand wurden unter Eiskühlung und Rühren zuerst einige Eisflocken und danach langsam 40 mL Eiswasser gegeben. Anschließend wurde die Mischung in einen 250 mL-Scheidetrichter überführt, der Kolben mit 40 mL Ethylacetat nachgespült und die Spüllösung ebenfalls in den Scheidetrichter gegeben und kurz geschüttelt. Die untere, wässrige Phase wurde abgetrennt und noch dreimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zur Entfernung von Säureresten noch zweimal mit jeweils 25 ml 10 %ige Natriumcarbonat-Lösung gewaschen (beim ersten Mal starke Gasentwicklung!), danach noch zweimal mit je 25 mL Wasser und abschließend mit 20 mL ges. Kochsalzlösung und danach über Calciumchlorid getrocknet (über Nacht).

Das Trockenmittel wurde abfiltriert, der Filtrerrückstand noch zweimal mit je 10 mL Ethylacetat nachgewaschen und vom Filtrat das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (60 °C Wasserbad, 240 mbar, am Ende wurde der Druck auf 100 mbar reduziert).

Rohprodukt: gelbliche, ölige Flüssigkeit, 15.1 g, (> 100%, enthält also wahrscheinlich noch Lösungsmittelreste).

Das Rohprodukt wurde in einer NS14-Destillationsapparatur im Vakuum gereinigt:

Eingesetzte Masse Rohprodukt: 14.95 g

Fraktion	Zeit	Ölbadtemp.	Siedetemp.	Druck	Masse	Brechungsindex
1		- 124	- 95 °C	22 - 20	0.57 g	1.4987
2		124 -125	95-97 °C	20	1.04 g	1.5042
3		125 -127	97-98 °C	20	11.54 g	1.5055
4		127 - 128	97 – 92 °C	19	0.25 g	1.5056
Destillationsrückstand:					0.41 g	---
Summe der Massen:					13.81 g	---
Destillationsverlust:					1.14 g	---

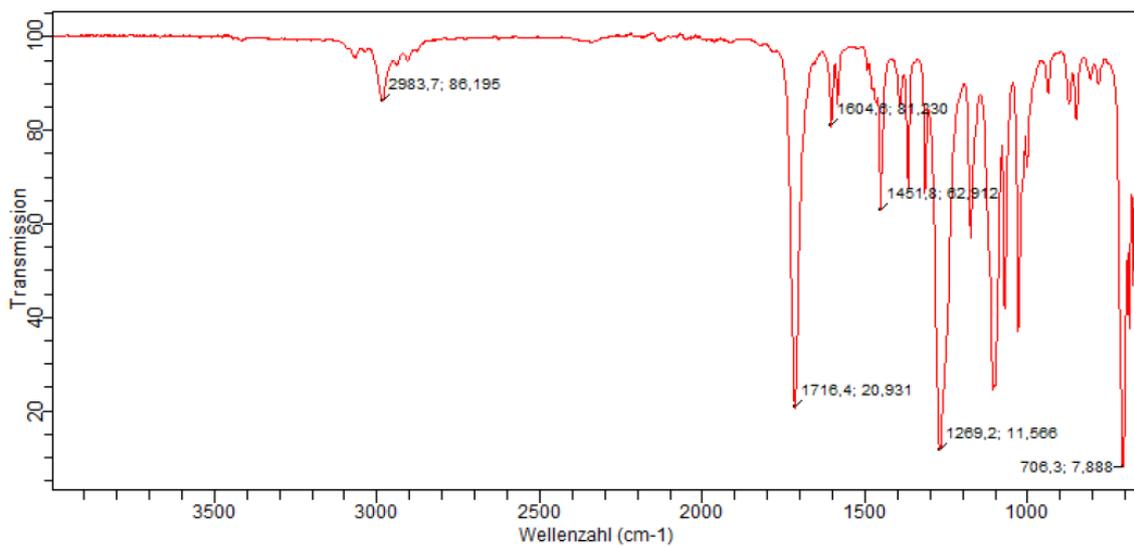
Brechungsindex und Siedepunkt der Fraktionen 3 und 4 stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein, sie werden als Reinprodukt angesehen, Gesamtmasse 11.79 g. Fraktion 2 ist nach dem Brechungsindex zu urteilen leicht, Fraktion 1 stark verunreinigt. Beide Fraktionen wurden verworfen.

Der relativ hohe Destillationsverlust von 1.14 g ist auf Ethylacetat-Reste (Lösungsmittel) im Rohprodukt zurückzuführen.

Reinprodukt: farbloses Öl, 11.79 g, 78.5 mmol, 78% der Theorie, Sdp. 97-98 °C/20 mbar, $n_D^{20} = 1.5055$ (Lit.: Ausbeute 90%, Sdp. 95 °C/17 mbar, $n_D^{20} = 1.5057$).

Fragen zur Versuchsdurchführung:

1. Das Trockenrohr auf dem Rückflusskühler soll das Eindringen von Luftfeuchtigkeit verhindern. In Gegenwart von Säure und Wasser werden Ester zu Carbonsäure und Alkohol hydrolysiert, das Produktgleichgewicht also auf die Eduktseite verschoben.
2. Das Waschen mit Natriumcarbonat-Lösung entfernt Säurespuren, die unter den wässrigen Aufarbeitungsbedingungen die Hydrolyse von Estern katalysieren können.
3. Calciumchlorid ist zunächst ein effektives Trockenmittel zur Entfernung von Wasserresten. Es kann aber auch mit Alkoholen schwerlösliche Ca-Komplexe bilden und entfernt deshalb auch etwaige Ethanol-Reste aus der organischen Phase.

IR-Spektrum (Diamant-ATR)

3100 cm^{-1} : sp^2 -CH-Streckschwingung

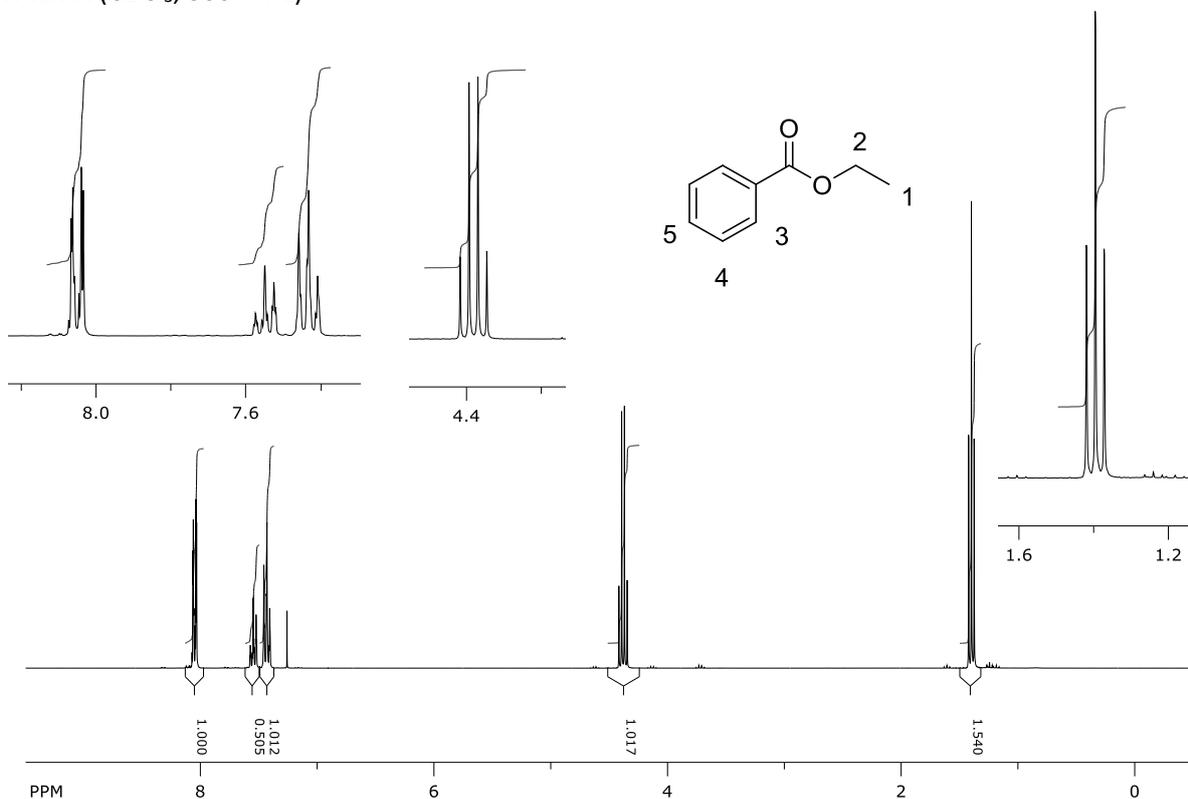
2984 cm^{-1} : sp^3 -CH-Streckschwingung

1716 cm^{-1} : C=O-Streckschwingung in Estern

1269 cm^{-1} : C-O-Streckschwingung in Estern

1604-1451 cm^{-1} : sp^2 -CH-Streckschwingung in Aromaten

703 cm^{-1} : CH-out of plane-Schwingung in Aromaten

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz):

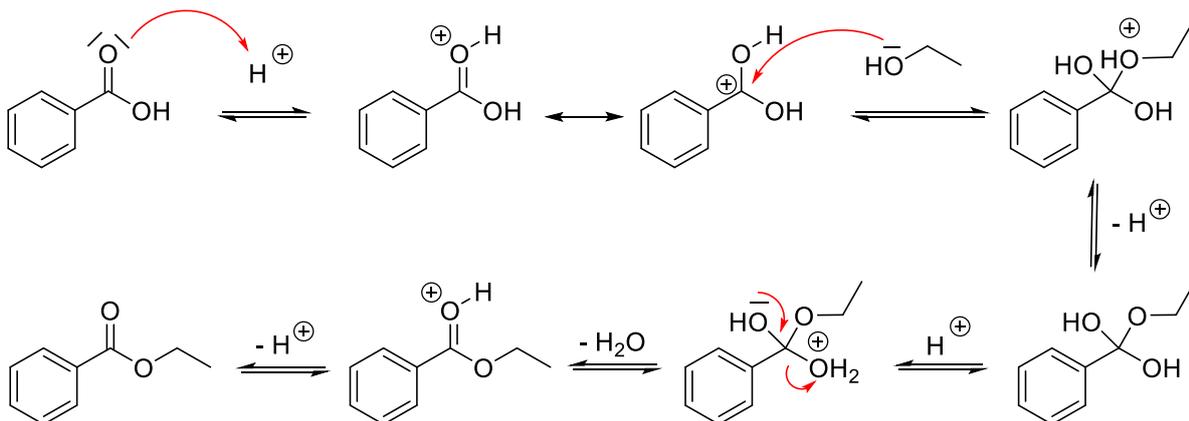
Auswertung $^1\text{H-NMR}$:

δ [ppm]	Mult.	J [Hz]	Integral	Zuordnung	Kopplungspartner
1.40	t	7.1	3	C-H1	C-H2
4.38	q	7.1	2	C-H2	C-H1
7.40 -7.47	m	--	2	C-H4	Alle Phenylprotonen untereinander
7.51 – 7.58	m	--	1	C-H5	
8.02 – 8.08	m	--	2	C-H3	

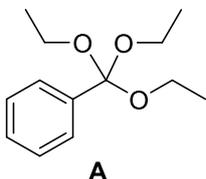
Alternativ Kurzschreibweise in komprimierter Form:

$\delta = 1.40$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3), 4.38 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, 7.1 Hz, CH_2), $7.40-7.47$ (m, 2H, *meta*-Phenyl), $7.51-7.58$ (m, 1H, *para*-Phenyl), $8.02-8.08$ (m, 2H, *ortho*-Phenyl).

Neben den Produktsignalen sind nur sehr geringe Signale von Verunreinigungen bei 1.24 und 3.72 ppm zu beobachten. Es könnten möglicherweise Ethanol-Reste sein, die entweder bei der Reinigung nicht vollständig abgetrennt werden konnten oder durch Säurespuren im CDCl_3 durch Hydrolyse von Benzoesäureethylester wieder entstanden sind.

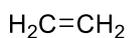
Mechanismus: H^+ -katalysierte Veresterung

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



A ist ein Orthoester. Die Bildung ist unwahrscheinlich, weil Orthoester unter sauren Bedingungen rasch zum Ester hydrolysiert werden.

Orthoester würden im IR-Spektrum keine $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung zeigen, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum würde man für **A** wegen der Äquivalenz der O-Ethyl-Gruppen zwar auch nur ein Triplet und Quartett erwarten aber mit einem rel. Verhältnis 9 : 6 : 5 bezogen auf die 5 Phenylprotonen. Gemessen wurde das Verhältnis 3 : 2 : 5.



B

B ist Ethen und könnte durch sauer-katalysierte Wassereliminierung aus Ethanol gebildet werden, ist also bei den gewählten Reaktionsbedingungen ein plausibles Nebenprodukt.

Ethen ist unter Normaldruck ein Gas, es würde sofort über den Rückflusskühler entweichen und kann deshalb nicht ohne Weiteres nachgewiesen werden.

