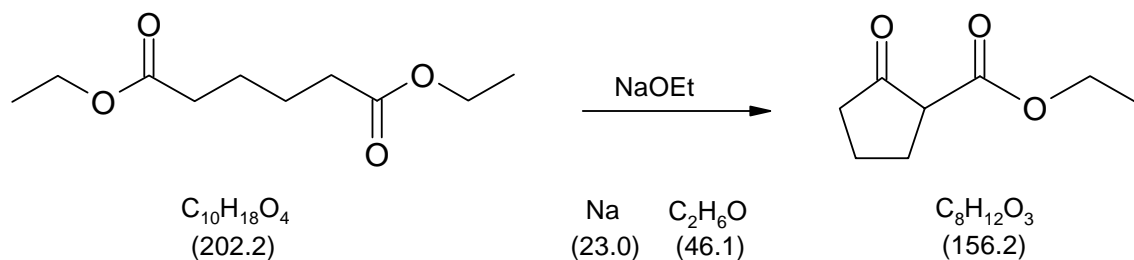


4023 Synthese von Cyclopentanon-2-carbonsäureethylester aus Adipinsäurediethylester



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Reaktion der Carbonylgruppe in Carbonsäurederivaten, Dieckmann-Kondensation, Ringschlussreaktion

Carbonsäureester

Arbeitsmethoden

Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Erhitzen unter Rückfluss, Rühren mit KPG-Rührer, Zutropfen mit Tropftrichter, Extrahieren, Ausschütteln, Abfiltrieren, Abrotieren, Destillieren unter vermindertem Druck, Heizen mit Ölbad

Bei 10 mmol Ansatz:

Rühren mit Magnetrührer anstelle von KPG-Rührer

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

100 mL Dreihalskolben, Tropftrichter mit Druckausgleich, Innenthermometer, Rückflusskühler (aus Sicherheitsgründen bevorzugt Metallrückflusskühler), Trockenrohr, Scheidetrichter, Kugelrohrdestillationsapparatur oder Mikrodestillationsapparatur, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

Adipinsäurediethylester (Sdp. 245 °C)	2.02 g (2.00 mL, 10.0 mmol)
Natrium	0.25 g (11 mmol)
Toluol (absolut) (Sdp. 111 °C)	40 mL
Ethanol (absolut) (Sdp. 78 °C)	0.030 g (0.038 mL, 0.65 mmol)
Diethylether (Sdp. 35 °C)	60 mL
konz. Salzsäure	5 mL
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 1 g

Durchführung der Reaktion

In einen 100 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter mit Druckausgleich, Innenthermometer und Rückflusskühler mit Trockenrohr werden 20 mL absolutes Toluol und 0.25 g (11 mmol) in grobe Stücke geschnittenes, von Krusten befreites Natrium gegeben. Unter sehr starkem Rühren mit dem Magnetrührer wird zum Sieden erhitzt bis das Natrium zu einer Suspension zerschlagen ist. Sobald die Suspension entstanden ist, wird der Rührer abgestellt und die Suspension auf etwa 80 °C abgekühlt. Dann lässt man eine Mischung von 2.02 g (2.00 mL, 10 mmol) Adipinsäurediethylester und 0.030 g absolutem Ethanol unter intensivem Rühren in 10 Minuten zutropfen. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Rückfluss erhitzt. Nach etwa 10 Minuten erfolgt die Bildung eines voluminösen Niederschlags. Nach Zugabe von 20 mL absolutem Toluol wird für weitere 1.5 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird abgekühlt, in 5 g Eiswasser gegeben und mit 5 mL konz. Salzsäure angesäuert. Die organische Phase wird in einem Scheidetrichter abgetrennt und aufbewahrt, die wässrige Phase wird dreimal mit je 20 mL Diethylether ausgeschüttelt. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 10 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel wird das Lösungsmittel abrotiert. Als Rückstand bleibt eine Flüssigkeit. Rohausbeute: 1.34 g

Das Rohprodukt wird bei vermindertem Druck in einer Kugelrohrdestillationsapparatur oder in einer Mikrodestillationsapparatur destilliert.

Ausbeute: 1.17 g (7.49 mmol, 75%); Sdp. 110 °C (25 hPa), farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1.4520$

Anmerkungen

Das Produkt wird in Versuch 4024 als Edukt eingesetzt.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
abrotiertes organisches Lösungsmittel-Gemisch	Lösungsmittel, halogenfrei
Destillationsrückstand	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

5-6 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Ausschütteln

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

500 mL Dreihalskolben, Tropftrichter mit Druckausgleich, Innenthermometer, Rückflusskühler (aus Sicherheitsgründen bevorzugt Metallrückflusskühler), Trockenrohr, Scheidetrichter, Destillationsapparatur, Rührmotor mit KPG-Rührer, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

Adipinsäurediethylester (Sdp. 245 °C)	20.2 g (20.0 mL, 100 mmol)
Natrium	2.5 g (110 mmol)
Toluol (absolut) (Sdp. 111 °C)	300 mL
Ethanol (absolut) (Sdp. 78 °C)	0.30 g (0.38 mL, 6.5 mmol)
Diethylether (Sdp. 35 °C)	210 mL
konz. Salzsäure	15 mL
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 5 g

Durchführung der Reaktion

In einem 500 mL Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflusskühler mit Trockenrohr werden 150 mL absolutes Toluol und 2.5 g (110 mmol) in grobe Stücke geschnittenes, von Krusten befreites Natrium gegeben. Unter sehr starkem Rühren wird zum Sieden erhitzt bis das Natrium zu einer Suspension zerschlagen ist. Sobald die Suspension entstanden ist, wird der Rührer abgestellt und die Suspension auf etwa 80 °C abgekühlt. Dann lässt man eine Mischung von 20.2 g (20.0 mL, 100 mmol) Adipinsäurediethylester und 0.30 mL absolutem Ethanol unter intensivem Rühren in 10 Minuten zutropfen. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Rückfluss erhitzt. Nach etwa 10 Minuten erfolgt die Bildung eines voluminösen Niederschlags. Nach Zugabe von 150 mL absolutem Toluol wird für weitere 2.5 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird abgekühlt, in 40 g Eiswasser gegeben und mit 15 mL konz. Salzsäure angesäuert. Die organische Phase wird in einem Scheidetrichter abgetrennt und aufbewahrt, die wässrige Phase wird dreimal mit je 70 mL Diethylether ausgeschüttelt. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel wird das Lösungsmittel abrotiert. Als Rückstand bleibt eine Flüssigkeit. Rohausbeute: 14.2 g

Das Rohprodukt wird bei vermindertem Druck ohne Kolonne destilliert.

Ausbeute: 11.8 g (75.5 mmol, 75%); Sdp. 113 °C (36 hPa, Ölbad 130 °C), farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1.4524$

Anmerkungen

Das Produkt wird in Versuch 4024 als Edukt eingesetzt.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
abrotiertes organisches Lösungsmittel-Gemisch	Lösungsmittel, halogenfrei
Destillationsrückstand	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

6 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Ausschütteln

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik**Reaktionskontrolle mit GC**

Probenvorbereitung aus der Reaktionslösung:

Der Reaktionslösung werden mit Hilfe einer Pasteurpipette 5 Tropfen entnommen, mit 10 mL Dichlormethan verdünnt und mit 3 Tropfen Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Von der Lösung werden 0.2 µl injiziert.

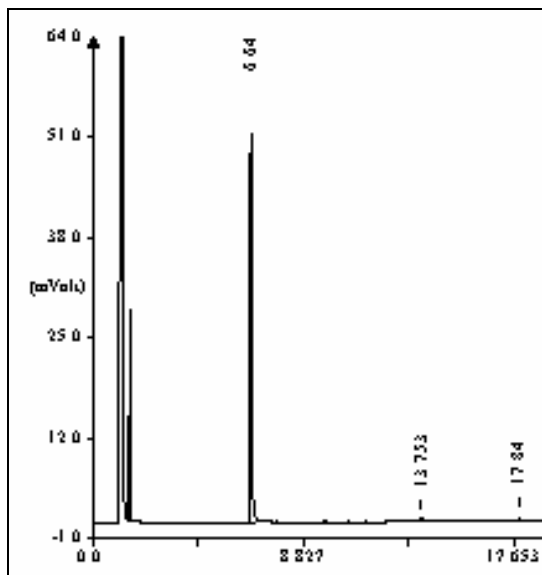
Probenvorbereitung vom isolierten Produkt:

1 Tropfen Produkt wird mit 10 mL Dichlormethan verdünnt. Von der Lösung werden 0.2 µl injiziert.

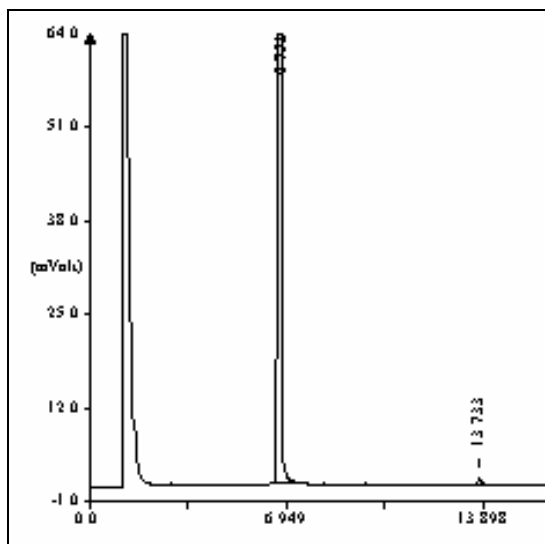
GC-Bedingungen:

Säule: DB-1, 28 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 µm
 Aufgabesystem: On-Column-Injektion
 Trägergas: Wasserstoff (40 cm/sec)
 Ofentemperatur: 90 °C (5 min), 10 °C/min auf 240 °C (30 min)
 Detektor: FID, 270 °C

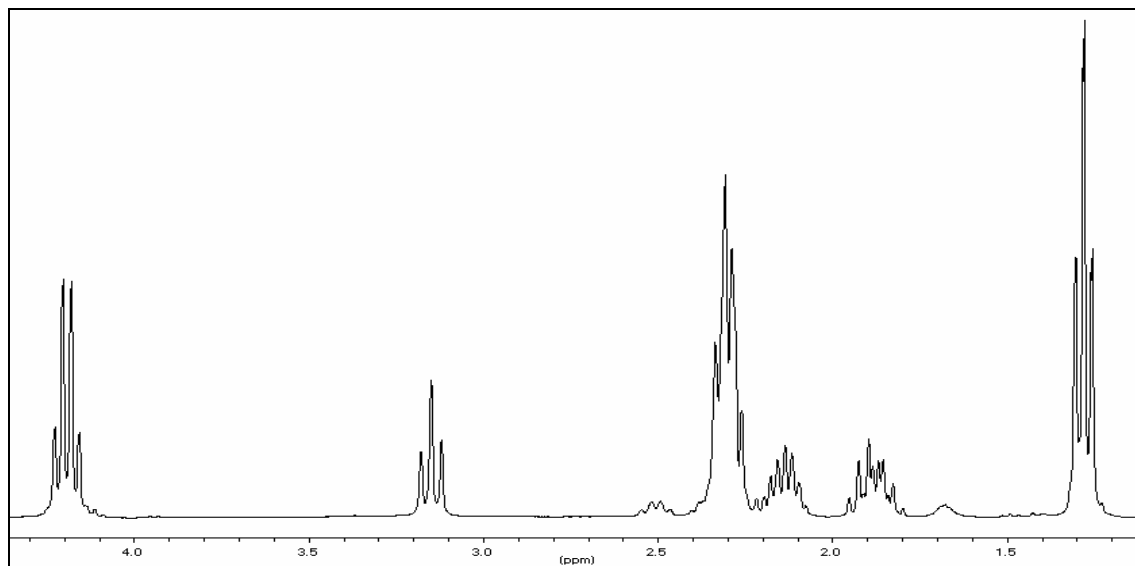
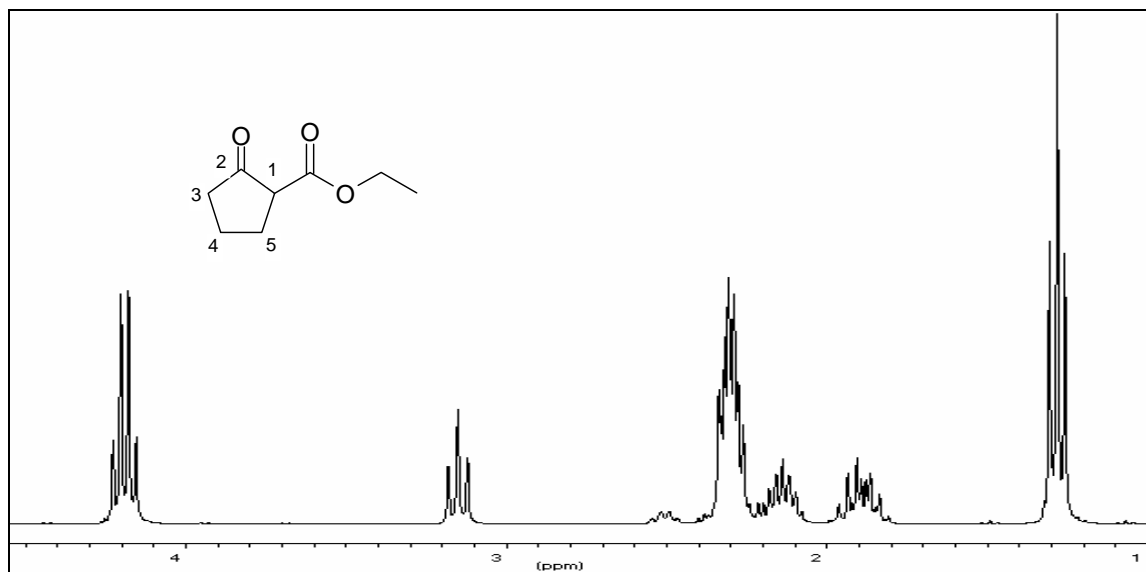
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt

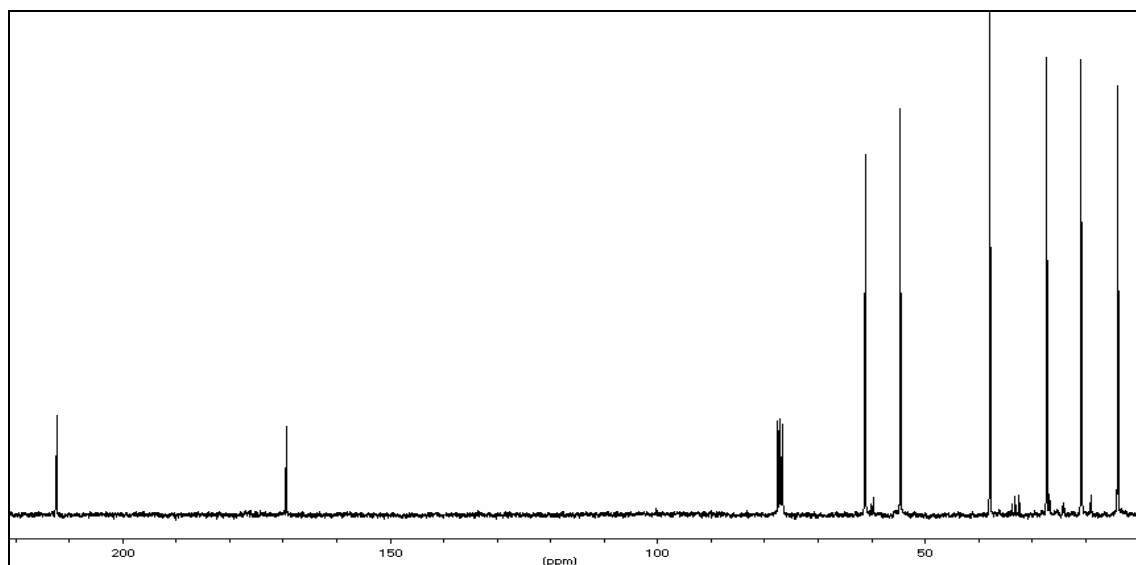
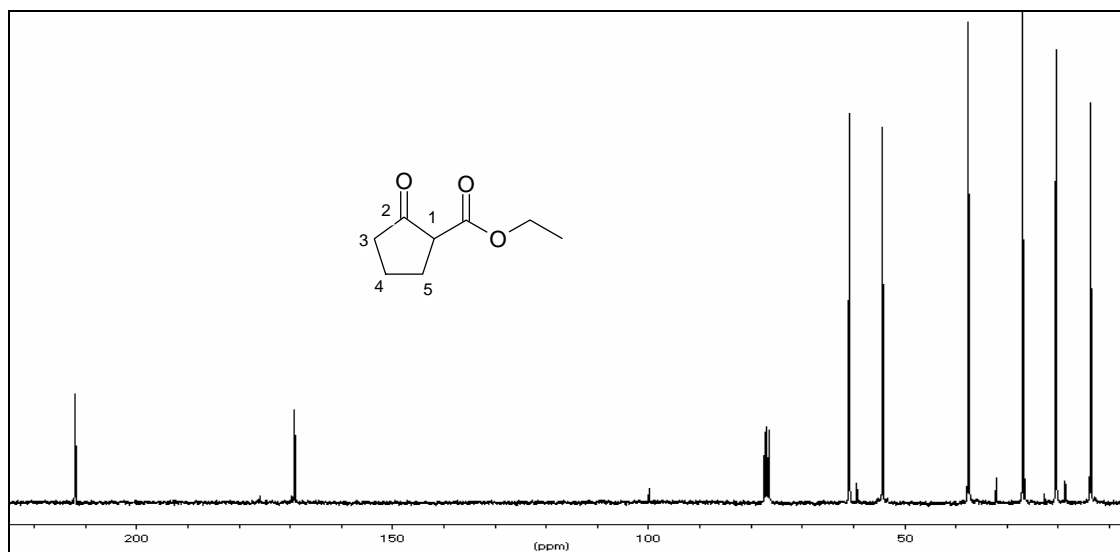
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
6.4	Produkt (Cyclopentanon-2-carbonsäureethylester)	98.7
sonstige	unbekannte Verunreinigungen	< 0.7 pro Peak

GC vom Reinprodukt

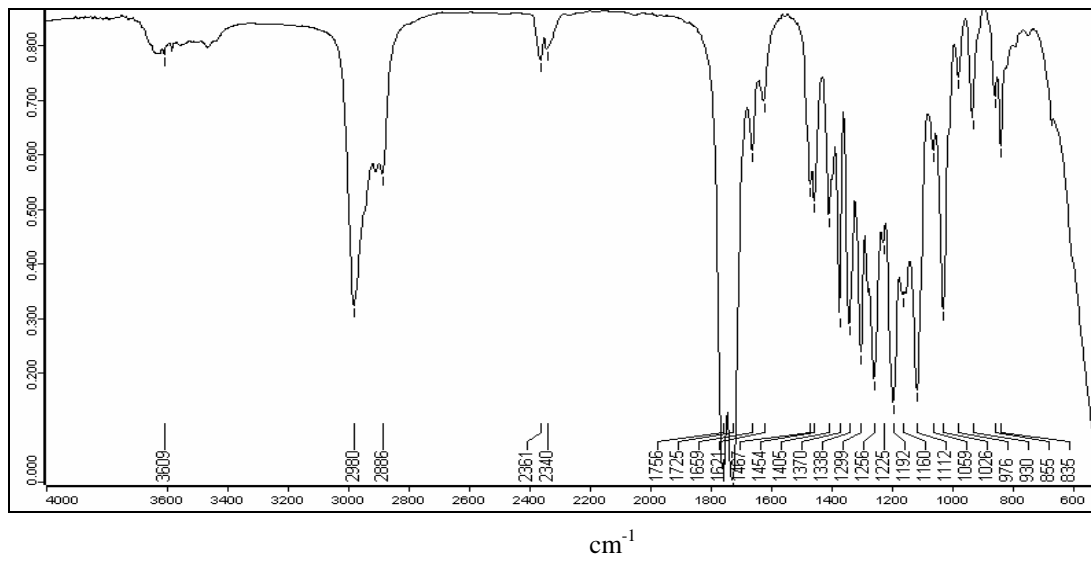
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
6.6	Produkt (Cyclopentanon-2-carbonsäureethylester)	99.7

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (300 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.28	t	3	O- CH_2CH_3
1.84	m	1	5- H_a
2.14	m	1	5- H_b
2.25	m	4	3-H, 4-H
3.15	dd	1	1-H
4.19	q	2	O- CH_2CH_3

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (75.5 MHz, CDCl_3) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Zuordnung
13.8	CH_3
20.6	C-4
27.1	C-5
37.7	C-3
54.4	C-1
60.9	O- CH_2CH_3
169.1	CO-O
211.9	C-2
76.5-77.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Reinprodukt (Film)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2980, 2886	C-H-Valenz, Alkan
1756	C=O-Valenz, Ester
1725	C=O-Valenz, Keton