

Synthese von Acetessigsäureethylester

Acetessigsäureethylester ist der wohl bekannteste α -Ketoester und durch seine α -CH-acide Methylengruppe ($pK_a = 11$) leicht elektrophil zu substituieren, was ihn zu einem wichtigen Baustein in der organischen Synthese macht. Die Darstellung erfolgt über die Claisen-Kondensation, die basenvermittelte Acylierung eines Esters durch sich selbst oder einen weiteren Ester.

Geräte:

Rückflussapparatur, Rotationsverdampfer, Scheidetrichter, Filtrationsapparatur, Apparatur zur Vakuumdestillation

Chemikalien:

Ethylacetat (F, Xi)



Calciumchlorid, wasserfrei (Xi)



Natrium (C, F)



Schwefelsäure 10% (C)



Diethylether (F+, Xn)



Natriumsulfat, wasserfrei

Acetessigsäureethylester (Xi)



Durchführung:

150 mL Ethylacetat werden über Nacht mit Calciumchlorid getrocknet (eine Absolutierung ist nicht sinnvoll, da kleine Wasser- und Ethanolreste die gewünschte Reaktion begünstigen!) und anschließend destilliert.

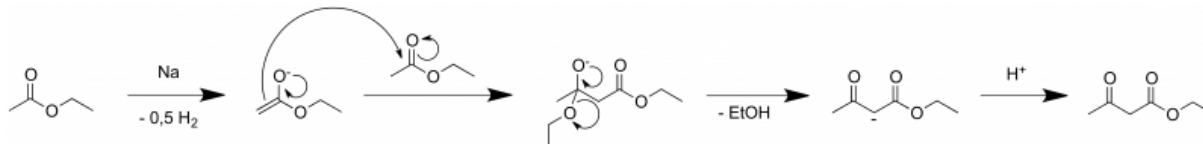
So getrocknetes Ethylacetat (100 mL, 1,02 mol, 3,4 equiv.) wird mit Natrium (6,9 g, 0,30 mol) in kleinen Stücken versetzt und so lange unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis das Natrium vollständig umgesetzt worden ist (drei bis vier Stunden). Überschüssiges Ethylacetat wird am Rotationsverdampfer so weit wie möglich entfernt und der feste, hellbraune Rückstand unter Rühren mit 10%iger Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung und deutlich sauren Reaktion versetzt. Der abgeschiedene Acetessigsäureethylester wird im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune, leicht ölige Rückstand wird im Vakuum fraktioniert destilliert. Ausbeute: 16,8 g (43 % d. Th.) Acetessigsäureethylester. Farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 1.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3); 2.23 (s, 3 H, CH_3); 3.41 (s, 2 H, CH_2); 4.16 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H, CH_2).

Entsorgung:

Ethylacetat, Diethylether und Acetessigsäureethylester werden zu den halogenfreien organischen Lösemittelabfällen gegeben. Schwefelsäure kann nach Neutralisation ebenso wie Calciumchlorid und Natriumsulfat verdünnt ins Abwasser gegeben werden. Natriumreste werden mit 2-Propanol unschädlich gemacht.

Erklärung:

Ethylacetat wird zum entsprechenden Enolat deprotoniert, welches dann weiteres Ethylacetat nukleophil angreift und so unter Abspaltung von Ethanol das Natriumsalz des Acetessigsäureethylesters bildet. Aus diesem entsteht durch Säurezugabe der freie Acetessigsäureethylester.



Bilder:



Zu Beginn der Reaktion



Kurz vor Ende der Reaktion



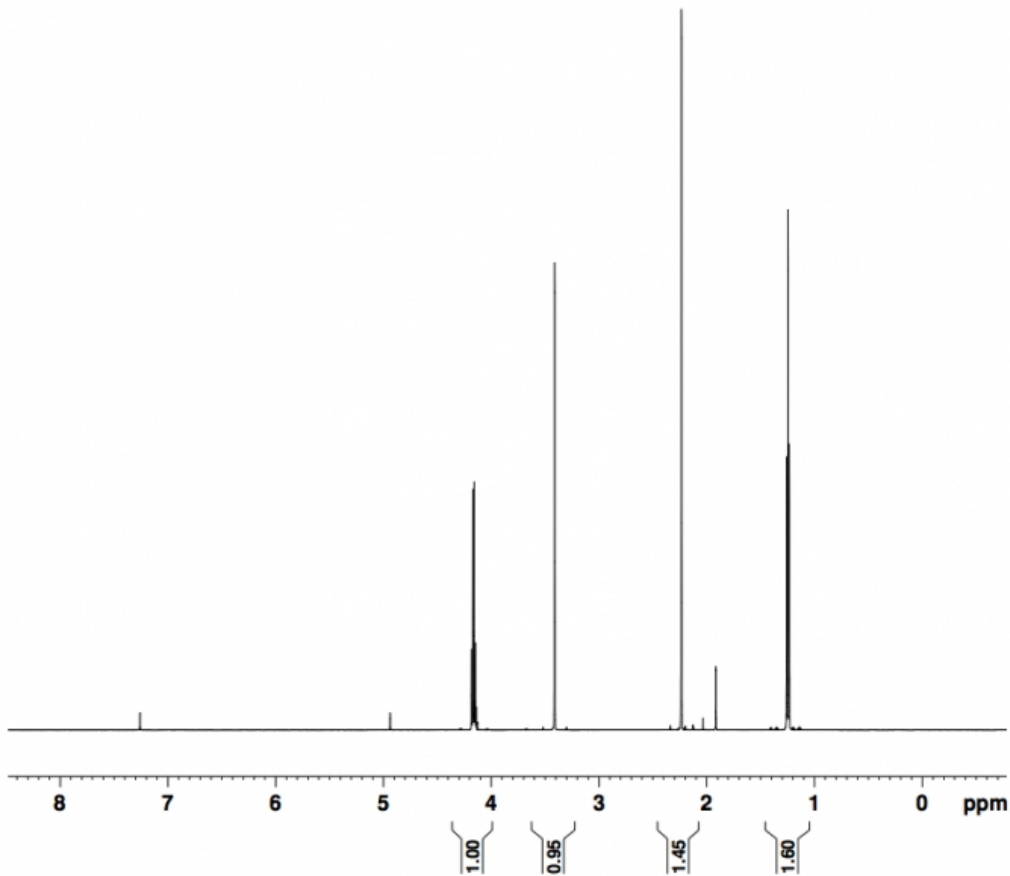
Feste Masse nach Entfernung überschüssigen Ethylacetats



Nach Versetzen mit Schwefelsäure scheidet sich Acetessigsäureethylester ab (zusammen mit restlichem Ethylacetat).



Gewonnener Acetessigsäureethylester nach der Destillation



600 MHz

¹H-NMR-Spektrum des Produkts in Chloroform-d, aufgenommen mit einem Varian VNMRS-600-Spektrometer