

Synthese von Benzylacetat

(Essigsäurebenzylester, Benzylum aceticum)

Benzylacetat spielt als natürlicher Geruchs- und Geschmackstoff eine wesentliche Rolle. Es handelt sich um einen Carbonsäureester. Nebst Extrakten (Ölen) von Jasmin (Anteil bis 65% gem. HAGER 1949), Hyazinthen, Gardenien und Azaleen, findet sich der Ester in Lebensmitteln wie Aprikosen, Mozzarella, Mango, Malz und Malzwhisky, die Liste ist nicht abschließend (Quelle: Fenarolis's *Handbook Of Flavor Ingredients*, Fourth Edition). Der Ester riecht fruchtig-frisch und süßlich. Trotz des hohen, natürlichen Anteils des Esters in Extrakten, wird der größte Teil des konsumierten Benzylacetats synthetisch hergestellt. In Kaugummi z.B. finden sich bis 152 ppm Benzylacetat (FEMA 1994). Benzylacetat lässt sich aus Eisessig und Benzylalkohol herstellen und kann als Raumlufterfrischer eingesetzt werden. Ziel ist es, durch eine azeotrope Veresterung das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten des Esters zu verschieben, da in vielen Forenbeiträgen eine Ausbeute von etwa 30 % als Normalwert postuliert wird.

Geräte:

Ölbad (hier Paraffinöl), 3-Hals-Rundkolben, 2 Thermometer, Rührfisch, Wasserabscheider, Dimroth-Kühler, Calciumchlorid-Rohr (Apparatur analog Bild), Glaswolle, Becherglas zum Auffangen des abgeschiedenen Wassers, Scheidetrichter, Destille mit klassischem Aufbau zur Unterdruckdestillation an der Wasserstrahlpumpe

Chemikalien:

Essigsäure 99% (C)



Benzylalkohol (Xn)



Schwefelsäure 95% (C)



Natriumhydrogencarbonat

Benzylacetat (Xi)



Durchführung:

Im Reaktionskolben legt man 108,2 g Benzylalkohol (1 Mol) und 115,6 g Essigsäure 99% (1,75 Mol) vor und fügt 5 g Schwefelsäure 95% hinzu (oder die Schwefelsäure vor der Zugabe mit der Essigsäure mischen). Danach wird der Kolben im Ölbad erhitzt. Bei 105 °C beginnt die Wasserabscheidung. Zuerst wird ein Destillat abgeschieden, welches das vorgelegte Wasser im Abscheidungsarm (8 ml) deutlich trübt. Nach Ablassen des abgeschiedenen Wassers gehen noch einmal ca. 5 ml über, die zu einer Wassertrübung führen, danach bleibt das Destillat klar bis zum Ende der Reaktion. Die Temperatur im Reaktionskolben bleibt konstant bei 105 °C, bis zu einer Abscheidung von gesamt 26 ml, danach beginnt sie stark anzusteigen, ohne weitere Abscheidung. In diesem Moment wird die Wärmezufuhr unterbrochen. Der Kolbeninhalt ist etwas bräunlich verfärbt und homogen. Nach Abkühlen erfolgt das vorsichtige Ausschütteln mit gesättigter NaHCO₃-Lsg.

1. Ausschütteln: Wässrige Phase: pH: 1,18

Untere Phase: pH: 3,2 / 150 ml

2. Ausschütteln: Wässrige Phase : pH 7,54

Untere Phase: pH 5,60 / 115 ml

3. Ausschütteln: Untere Phase: pH: 6,1 / 115 ml

Danach erfolgt die Destillation unter Unterdruck an der Wasserstrahlpumpe. Dabei zeigten sich diverse Knackpunkte. Apparatur gemäß Abbildung, die Kühlung erfolgt via Container gemäß hydrostatischer Gesetzgebung. Die Messung des Unterdruckes war aus technischen Gründen nicht möglich. Der Anschlussschlauch zur Wasserstrahlpumpe bestand aus PE, was sich im Nachhinein als Nachteil herausstellte, indem er unter dem Sog gleich an mehreren Stellen kollabierte. Dies entgegen anders lautenden Aussagen in diesem Forum:

1. Destillat bei 33 °C. Unbekanntes Material, ca. 1,5 ml

2. Destillat ab 95 °C. Destillation abhängig von Saugleistung der Wasserstrahlpumpe sowie des Zustandes des PE-Schlauchs der über mehre Strecken kollabiert war, was ich manuell unter Einsatz von Wäscheklammern an etwa 20 Stellen korrigieren musste. Der Rest war Korrelation der Rührfrequenz mit den Siedeverzügen.

3. Destillation Zwischen 95 und 105 °C ging der größte Teil des Esters als klares Destillat über. Nachdem die Destillation bis auf einen Rest von etwa 20 ml gelungen war, stieg die Temperatur über 150 °C an und die Wärmezufuhr wurde unterbrochen.

Die Ausbeute beträgt 85 ml Benzylacetat, das wunderbar nach Jasmin riecht, entspricht 88,4 g und damit 59% der Theorie. Die Dichtebestimmung im Pyknometer ergab: 1.04g/cm₃

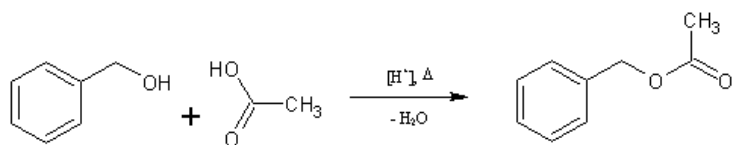
Erklärung:

Der chemische Vorgang ist die Fischer-Veresterung:

Die Lewis- oder wie in diesem Fall Brønstedt-Säure-katalysierte Veresterung einer Carbonsäure mit einem Alkohol zu Ester und Wasser ist eine typische Gleichgewichtsreaktion.

Artikel im Web: <http://illumina-chemie.de/synthese-von-benzylacetat-t3173.html>

Copyright illumina-chemie.de, Autor: platon58, Geschrieben am 12.02.2012

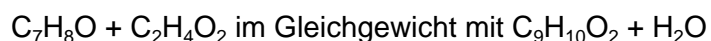


(Publiziert mit freundlicher Genehmigung von NI2)

Das Gleichgewicht kann durch das Entfernen eines Produktes (z.B. von Wasser durch azeotrope Destillation oder Einsatz von Molekularsieben) oder durch einen Überschuss eines Eduktes auf die Produktseite geschoben werden. Im vorliegenden Fall liegt einerseits die Säure im Überschuss vor, andererseits wird mit dem Wasserabscheider fortlaufend das Reaktionswasser entzogen.

Für die weiteren Details verweise ich auf den Artikel von frankie in diesem Forum.

Summenformel und Stöchiometrie bei Darstellung des Benzylacetats:



$$108,4 \text{ g/mol} + 60 \text{ g/mol} = 150,2 \text{ g/mol} + 18,5 \text{ g/mol}$$

Ertrag theoretisch: 150 g

Entsorgung:

Die Lösungsreste können nach Neutralisation mit Na_2CO_3 - oder $NaHCO_3$ - Lösung ins Abwasser gegeben werden. Der Ester wird asserviert und kann tropfenweise als Duftstoff verwendet werden (LD_{50} : 2490 mg/kg (Ratte, oral)). Er kann mit organischen Abfällen entsorgt werden.

Diskussion:

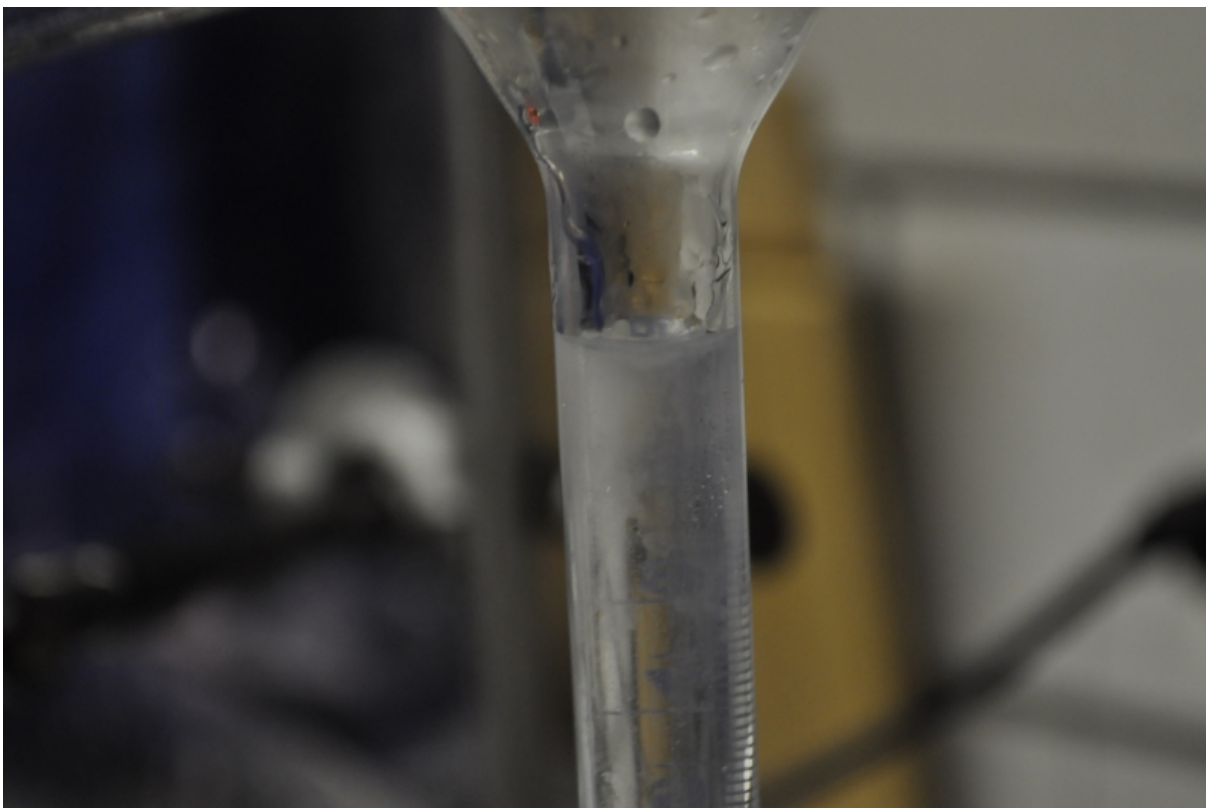
Der Ertrag haut einem nicht wirklich vom Hocker. Auf der anderen Seite habe ich die relativ kurze Zeit bis zur Beendigung der Reaktion geschätzt. Nachdem kein Wasser mehr abgeschieden (Zeit: ca. 30 Minuten) wird, ist das Ganze zu Ende. Man muss nicht stundenlang unter Reflux kochen, sondern danach einfach das Produkt herausholen. Die Reinigung des Esters sollte mit verdünnter $NaHCO_3$ -Lsg. geschehen. Im ersten Ansatz habe ich das Ganze mit Na_2CO_3 pur gemacht, was eine Verseifung des Materials provoziert hat.

Ich werde das Verfahren u. A. noch mit Salicylsäure, Benzoessäure und den vielen Alkoholen, die bei mir stehen durchführen und Euch wieder von der Esterfront berichten. Dabei werde ich für die Destillation unter Sog nur noch Vakuumschlauch benutzen. Es kommt sicher auch hinzu, dass die Veresterungen nicht zu meinem Alltagsgeschäft gehören und somit unter Optimierung der Prozesse der Ertrag gesteigert werden könnte.

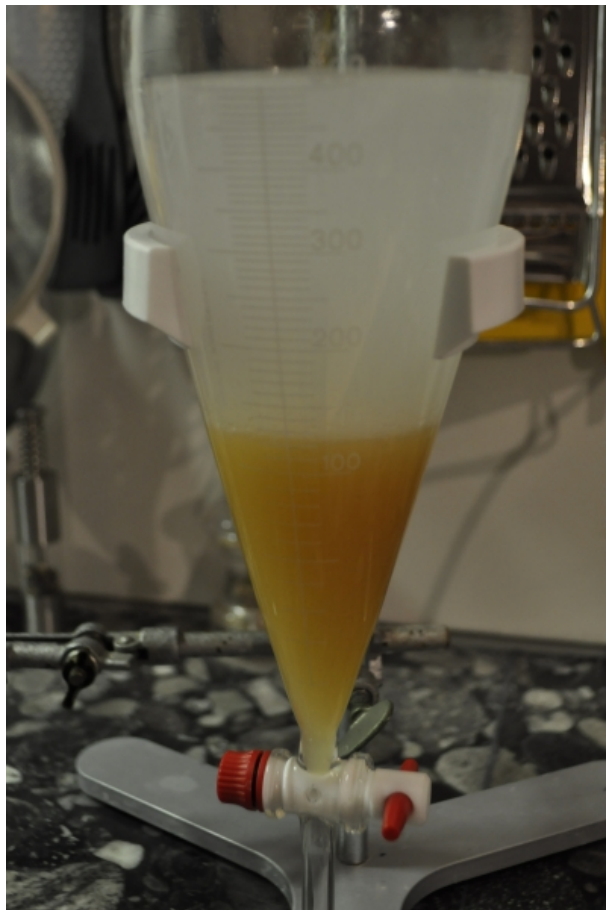
Bilder:



Aufbau der Apparatur



Vorlauf mit Trübung des vorgelegten Wassers



Nach Ausschüteln mit NaHCO_3 , die braune Färbung ist unklar, allerdings war der Benzylalkohol vorher schon braun tingiert.



Apparatur zur Destillation unter Sog an der Wasserstrahlpumpe. Schliff war nicht dicht. Messung des Drucks war nicht möglich. PE-Schlauch für Unterdruck-Destillation absolut ungeeignet. Aber es hat trotzdem funktioniert



Und hier der klare Ester nach Destillation, auf der rechten Seite ist ein Fremdstoff sichtbar, der dekantiert wurde (Anteil eines instabilen Siedesteins)