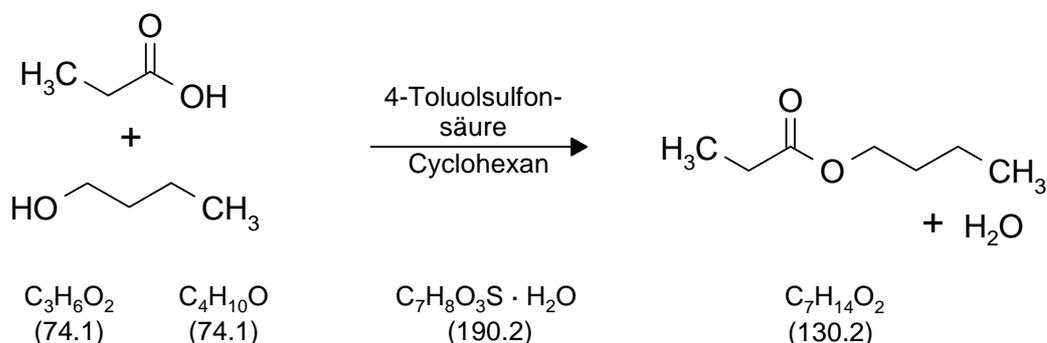


2008 Säurekatalysierte Veresterung von Propionsäure mit 1-Butanol zu Propionsäure-1-butylester



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Reaktion der Carbonylgruppe in Carbonsäuren, Veresterung
Carbonsäure, Carbonsäureester, Alkohol, Säurekatalysator

Arbeitsmethoden

Entfernen von Wasser durch azeotrope Destillation, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Fraktionierendes Destillieren über eine Kolonne, Rektifizieren, Rühren mit Magnetrührer, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 200 mmol)

Geräte

500 mL Rundkolben, 50 mL Rundkolben, Wasserabscheider, Rückflusskühler, Scheidetrichter, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, 30 cm Vigreux-Kolonne mit Vakuummantel (Schliffgröße möglichst NS 29/32), Kolonnenkopf oder Destillationsbrücke, Ölbad

Chemikalien

Propionsäure (Sdp. 141 °C)	17.8 g (18.0 mL, 240 mmol)
1-Butanol (Sdp. 117 °C)	14.8 g (18.2 mL, 200 mmol)
4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (Schmp. 103-105 °C)	1 g (5 mmol)
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	180 mL
Natriumhydrogencarbonat	etwa 10 g (für 100 mL gesättigte wässrige Lösung)
Natriumchlorid	etwa 7 g (für 20 mL gesättigte wässrige Lösung)
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 5 g

Durchführung der Reaktion

In einen trockenen 500 mL Rundkolben mit Magnetrührstab, Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 160 mL Cyclohexan, 17.8 g (18.0 mL, 240 mmol) Propionsäure, 14.8 g (18.2 mL, 200 mmol) 1-Butanol und 1 g (5 mmol) 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat gegeben und unter Rühren so lange am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet (etwa 1.5 Stunden, Ölbadtemperatur 100-120 °C, abgeschiedene Wassermenge 3.5 mL).

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird nach dem Erkalten in einem Scheidetrichter einmal mit 50 mL Wasser, zweimal mit je 50 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (Gasentwicklung!) und einmal mit 20 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird die Lösung über einen Faltenfilter in einen 500 mL Rundkolben filtriert und das Trockenmittel mit 20 mL Cyclohexan nachgewaschen.

Das Lösungsmittel wird über eine 30 cm lange Vakuummantel-Vigreux-Kolonne mit Kolonnenkopf oder Destillationsbrücke bei Normaldruck abdestilliert. Wenn bei 80 °C (Ölbadtemperatur 140-160 °C) nichts mehr übergeht, unterbricht man die Destillation. Im Destillationskolben bleibt das Rohprodukt als farblose Flüssigkeit zurück.

Rohausbeute 21.8 g; GC-Reinheit 90% (siehe Analytik)

Das Rohprodukt wird in einen 50 mL Rundkolben überführt und die fraktionierende Destillation über die Kolonne bei Normaldruck fortgesetzt.

Destillationsprotokoll (Beispiel):

Fraktion	Kopf-temperatur (°C)	Ölbadtemperatur (°C)	Masse (g)	GC-Reinheit (%) ^{*)}
1	bis 115	188	1.373	22.0
2	140-141	188	0.978	75.1
3	141-142	188	2.166	93.0
4	141-142	188	6.252	98.5
5	142	188	5.158	99.5
6	142-143	188	0.800	99.8
7	143	190-200	1.471	99.8

*) Hier ist der Gehalt einer Fraktion an Produkt angegeben, der Rest ist Cyclohexan.

Ausbeute (Fraktionen 4 bis 7): 13.7 g (105 mmol, 53%); farblose Flüssigkeit

Destillationsrückstand: 2.24 g; hellbraune Flüssigkeit

Von diesem Rückstand lassen sich ohne Kolonne über eine kleine Destillationsbrücke noch 1.20 g (9.22 mmol, 5%) reines Produkt abdestillieren.

Gesamtausbeute: 14.9 g (114 mmol, 57%)

Anmerkungen

Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung muss gründlich mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt werden, um den Überschuss an Propionsäure vollständig zu entfernen. Ester und Säure haben praktisch den gleichen Siedepunkt, sind also bei der Destillation nicht trennbar.

Es ist wichtig, das Lösungsmittel wie oben beschrieben sorgfältig über eine Kolonne abzudestillieren, weil sonst der Anteil an mitgeschlepptem Produkt in den abdestillierten Lösungsmittelfractionen zu deutlichen Ausbeuteverlusten führt: Im ersten Drittel des über die Kolonne abdestillierten Cyclohexans lassen sich mit GC 0.3% Propionsäurebutylester nachweisen, im zweiten Drittel 0.8% und im letzten Drittel 1.3%.

Abfallbehandlung**Recycling**

Das abdestillierte Cyclohexan ist nicht zum Recycling geeignet, weil es auch nach einer Rektifizierung schwankende Anteile von Propionsäurebutylester enthält.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase aus dem Wasserabscheider	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
wässrige Phase aus den Ausschüttelvorgängen ohne NaCl-Zusatz	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
wässrige Phase mit NaCl-Zusatz	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Cyclohexan	Lösungsmittel, halogenfrei
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

8 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Ausschütteln der Reaktionsmischung und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 1 mol)**Geräte**

1 L Rundkolben, 250 mL Rundkolben, Wasserabscheider, Rückflusskühler, Scheidetrichter heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, 30 cm Vigreux-Kolonne mit Vakuummantel (Schliffgröße möglichst NS 29/32), Kolonnenkopf oder Destillationsbrücke, Ölbad

Chemikalien

Propionsäure (Sdp. 141 °C)	88.9 g (89.8 mL, 1.20 mol)
1-Butanol (Sdp. 117 °C)	74.1 g (91.5 mL, 1.00 mol)
4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (Schmp. 103-105 °C)	5 g (26 mmol)
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	640 mL
Natriumhydrogencarbonat	etwa 25 g (für 150 mL gesättigte wässrige Lösung)
Natriumchlorid	etwa 20 g (für 50 mL gesättigte wässrige Lösung)
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 20 g

Durchführung der Reaktion

In einen trockenen 1 L Rundkolben mit Magnetrührstab, Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 600 mL Cyclohexan, 88.9 g (89.8 mL, 1.20 mol) Propionsäure 74.1 g (91.5 mL, 1.00 mol) 1-Butanol und 5 g (26 mmol) 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat gegeben und unter kräftigem Rühren so lange am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet (etwa 3 Stunden, Ölbadtemperatur 100-120 °C, abgeschiedene Wassermenge 18.8 mL).

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird nach dem Erkalten in einem Scheidetrichter zweimal mit je 50 mL Wasser, dreimal mit je 50 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (Gasentwicklung!) und einmal mit 50 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird die Lösung über einen Faltenfilter in einen 1 L Rundkolben filtriert und das Trockenmittel mit 40 mL Cyclohexan nachgewaschen.

Das Lösungsmittel wird über eine 30 cm lange Vakuummantel-Vigreux-Kolonnenkopf oder Destillationsbrücke bei Normaldruck abdestilliert. Wenn bei 80 °C (Ölbadtemperatur 140-160 °C) nichts mehr übergeht, unterbricht man die Destillation. Im Destillationskolben bleibt das Rohprodukt als farblose Flüssigkeit zurück.

Rohausbeute: 120 g; GC-Reinheit 90%

Das Rohprodukt wird in einen 250 mL Rundkolben überführt und die fraktionierende Destillation über die Kolonne bei Normaldruck fortgesetzt.

Destillationsprotokoll (Beispiel), siehe Tabelle nächste Seite:

Ausbeute (Fraktionen 4 bis 10): 99.0 g (760 mmol, 76%), farblose Flüssigkeit

Destillationsrückstand: 2.81 g; hellbraune Flüssigkeit

Von diesem Rückstand lassen sich ohne Kolonne über eine kleine Destillationsbrücke noch 1.50 g (11.5 mmol, 1.2%) reines Produkt abdestillieren.

Gesamtausbeute: 101 g (776 mmol, 78%)

Fraktion	Kopftemperatur (°C)	Ölbadtemperatur (°C)	Masse (g)	GC-Reinheit (%)*)
1	bis 117	160-180	6.29	66.4
2	125-135	182	5.16	67.1
3	138-142	182	6.70	94.2
4	142-143	182-185	19.25	99.5
5	143	185	16.77	99.5
6	143	185	16.49	99.6
7	143	185	17.50	99.8
8	143	185	18.48	99.9
9	143	185	7.11	99.9
10	140-143	185-200	3.40	99.9

*) Hier ist der Gehalt einer Fraktion an Produkt angegeben, der Rest ist Cyclohexan.

Anmerkungen

Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung muss gründlich mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt werden, um den Überschuss an Propionsäure vollständig zu entfernen. Ester und Säure haben praktisch den gleichen Siedepunkt, sind also bei der Destillation nicht trennbar.

Es ist wichtig, das Lösungsmittel wie oben beschrieben sorgfältig über eine Kolonne abzudestillieren, weil sonst der Anteil an mitgeschlepptem Produkt in den abdestillierten Lösungsmittelfractionen zu deutlichen Ausbeuteverlusten führt: Im ersten Drittel des über die Kolonne abdestillierten Cyclohexans lassen sich mit GC 0.3% Propionsäurebutylester nachweisen, im zweiten Drittel 0.8% und im letzten Drittel 1.3%.

Abfallbehandlung

Recycling

Das abdestillierte Cyclohexan ist nicht zum Recycling geeignet, weil es auch nach einer Rektifizierung schwankende Anteile von Propionsäurebutylester enthält.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase aus dem Wasserabscheider	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
wässrige Phase aus den Ausschüttelvorgängen ohne NaCl-Zusatz	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
wässrige Phase mit NaCl-Zusatz	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Cyclohexan	Lösungsmittel, halogenfrei
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

10 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

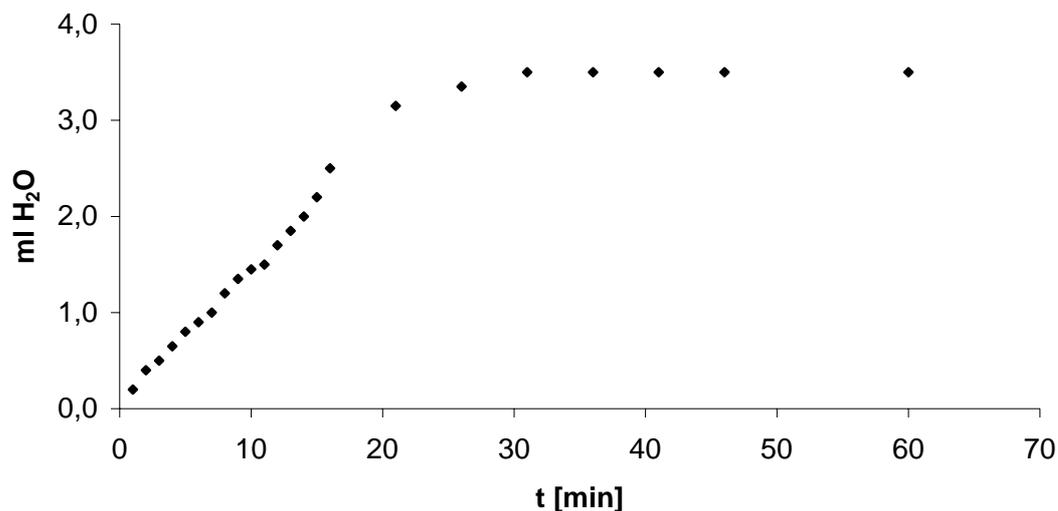
Nach dem Ausschütteln der Reaktionsmischung und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik**Reaktionskontrolle durch die während der Reaktion abgeschiedene Wassermenge**

Dargestellt ist die abgeschiedene Wassermenge in Abhängigkeit von der Zeit für die Ansatzgröße 200 mmol. Der Zeitpunkt 0 Minuten entspricht dem Einsetzen des Rückflusssiedens. Die Reaktionszeit variiert je nach Destillationsgeschwindigkeit.

**Reaktionskontrolle mit GC**

Probenvorbereitung:

Zur Entnahme von Proben während der Reaktion wird jeweils das Ölbad abgesenkt und der Rührer abgeschaltet. Man wartet etwa 2 Minuten, bis die Reaktionslösung nicht mehr siedet und entnimmt dann mit einer Pipette 2 mL Lösung, die man sofort in einem gekühlten Präparatgläschen mit 2 mL Dichlormethan mischt. Die Probe wird sofort im Eisbad gekühlt und bis zur Messung im Tiefkühlschrank aufbewahrt.

Zur Messung wurden von diesen Probelösungen jeweils 0.1 µL eingespritzt.

GC-Bedingungen:

Säule: CP-Wax 57 CB, Länge 50 m, Innendurchmesser 0.31 mm, Filmdicke 1.2 µm

Aufgabesystem: Injektortemperatur 250 °C; Splitinjektion

Trägergas: He, Säulenvordruck 50 kPa

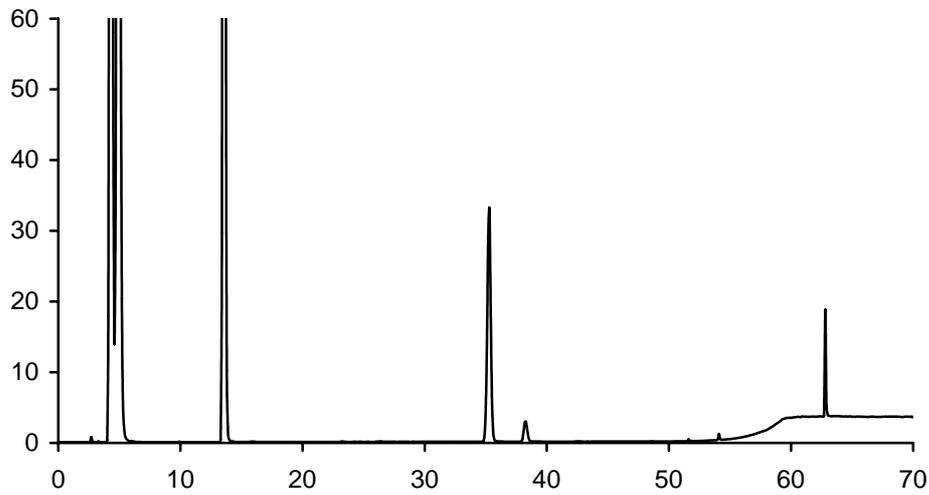
Ofentemperatur: Starttemperatur 30 °C (8 min isotherm), 4 °C/min auf 50 °C (0 min), 0.5 °C/min auf 68 °C (0 min), 10 °C/min auf 170 °C (bis 20 min)

Detektor: FID, 300 °C, Brenngas H₂ 93 mL/min; Synth Luft 300 mL/min

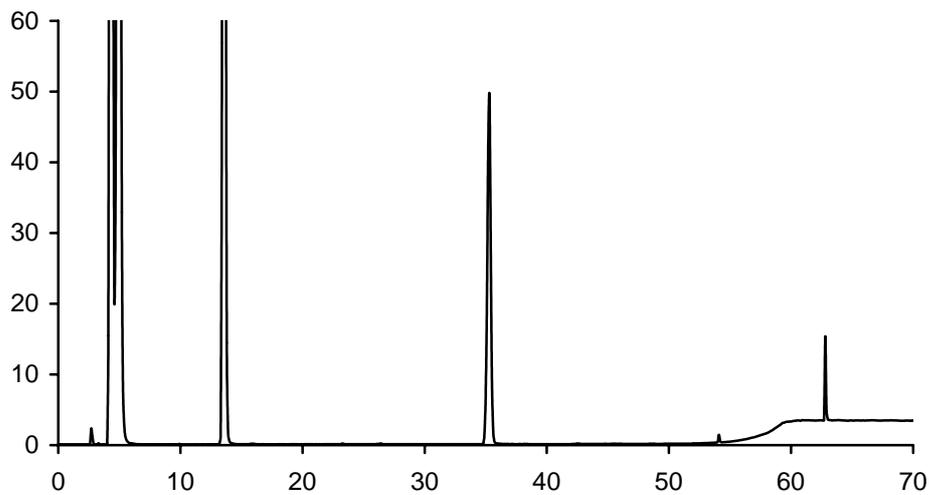
Integration: Integrator 4290 (Thermo Separation Products)

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC der Reaktionslösung (20 Minuten nach Beginn der Wasserabscheidung)



GC der Reaktionslösung (90 Minuten nach Beginn der Wasserabscheidung)



Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent	
		Probe nach 20 min	Probe nach 90 min
35.3	Propionsäurebutylester	81.3	93.5
38.3	1-Butanol	7.4	0.0
62.8	Propionsäure	11.3	6.5

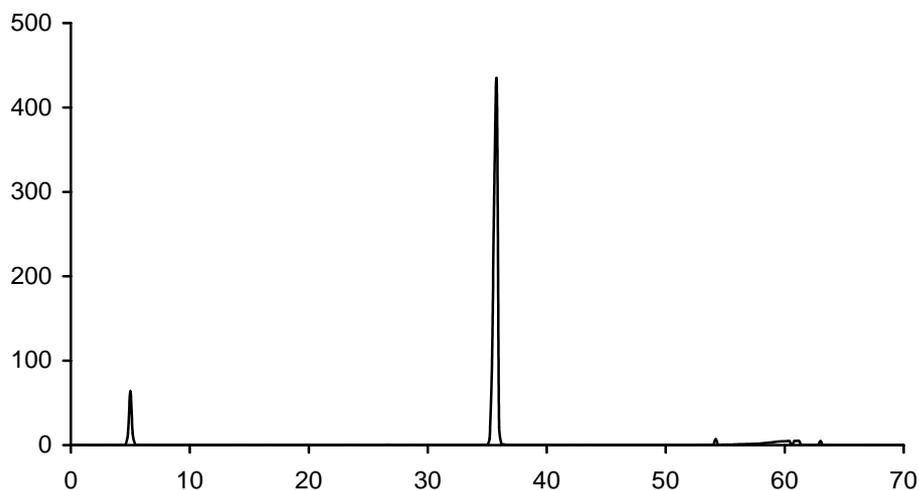
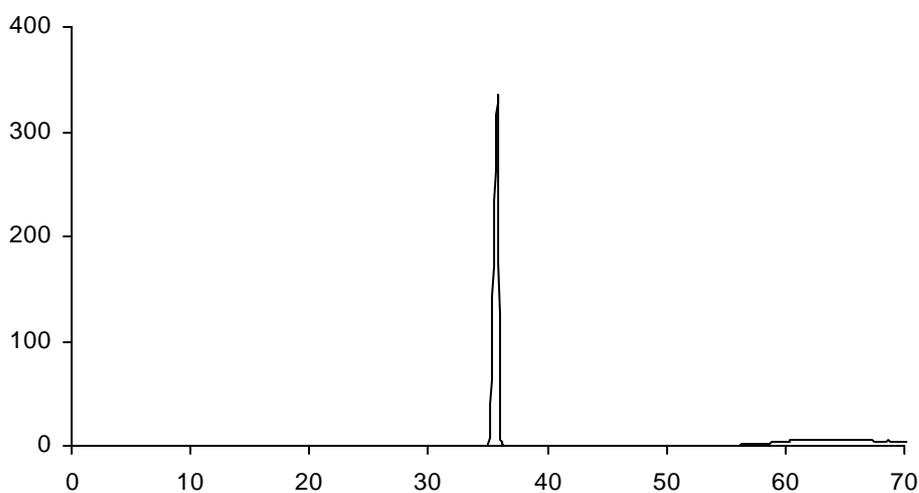
Bei den Prozentangaben sind nur die drei Reaktionskomponenten berücksichtigt, nicht die Lösungsmittel-Peaks in der linken Hälfte des Chromatogramms.

GC vom Produkt

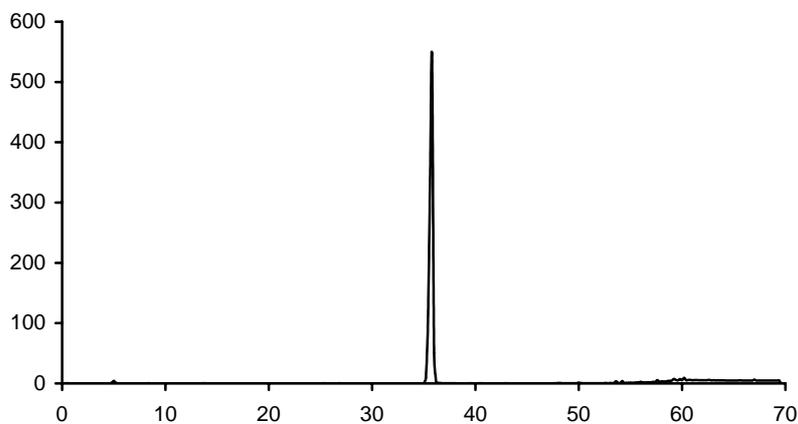
Probenvorbereitung:

Die Produktproben wurden ohne Zugabe von Lösungsmittel eingespritzt. Eingespritzte Menge: 0.05 μL .

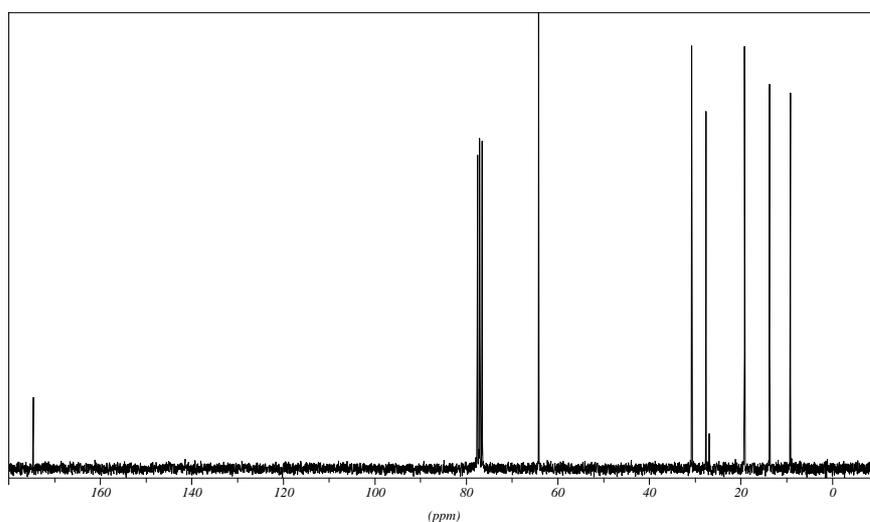
GC-Bedingungen wie bei der Reaktionskontrolle beschrieben.

GC vom Rohprodukt**GC vom Reinprodukt**

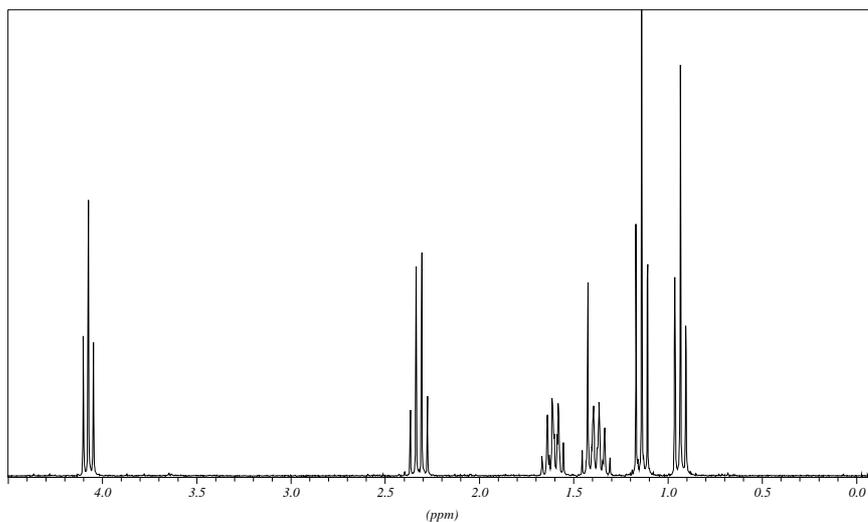
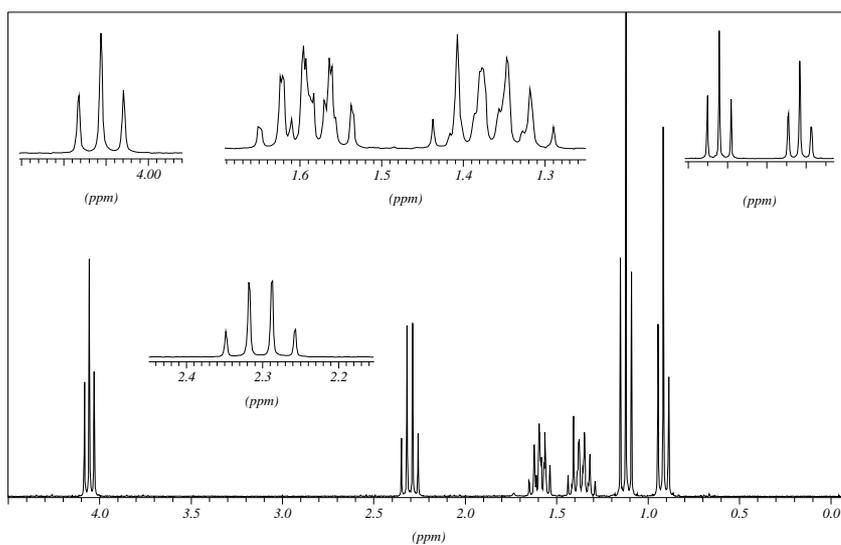
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent	
		Rohprodukt	Reinprodukt
4.99	Cyclohexan	9.9	0.0
35.8	Propionsäure-1-butylester	90.1	99.9

GC vom Destillationsrückstand

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
35.8	Propionsäure-1-butylester	96.4
	nicht identifiziert	3.6

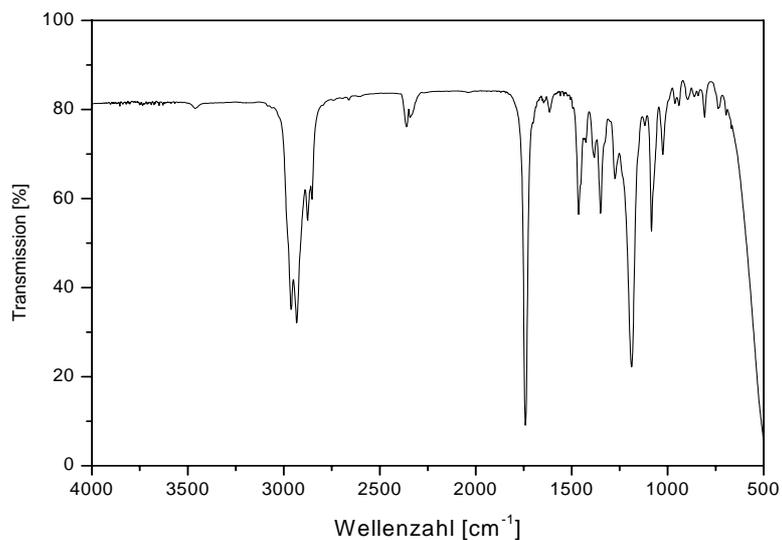
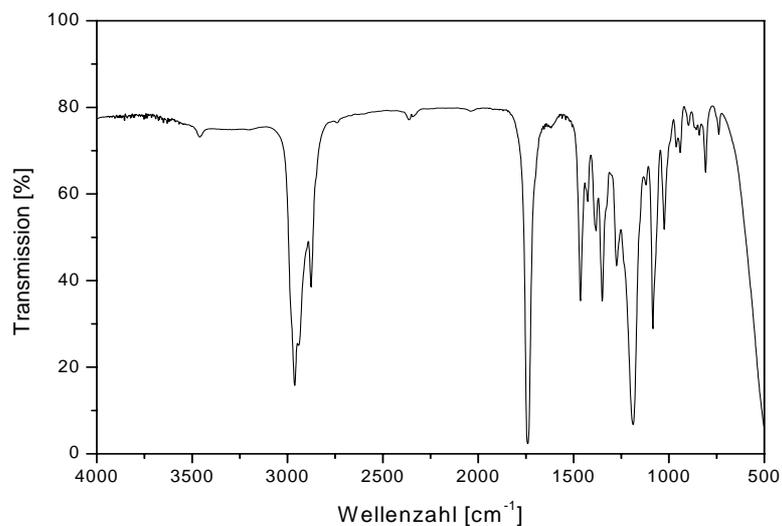
 ^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung
9.2	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} -$
13.7	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$
19.1	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$
27.6	$-\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} -$
30.7	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} -$
64.2	$-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2$
174.6	$-\text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 -$
26.9	CH_2 Cyclohexan
76.5-77.5	Lsgm.

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (250 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
0.99	t	3	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
1.13	t	3	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} -$
1.38	m	2	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
1.60	m	2	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
2.31	q	2	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} -$
4.06	t	2	$-\text{CH}_2 - \text{O} -$

Das Signal bei 1.42 ppm im Rohprodukt stammt von Cyclohexan.

IR-Spektrum vom Rohprodukt (Film)**IR-Spektrum vom Reinprodukt (Film)**

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2962, 2876	C – H – Valenz, Alkan
1741	C = O – Valenz, Ester