

Herstellung von Butylmalonsäure

1. Methode

Hydrolyse (Verseifung) eines substituierten Malonsäurediethylester mit Kaliumhydroxid.

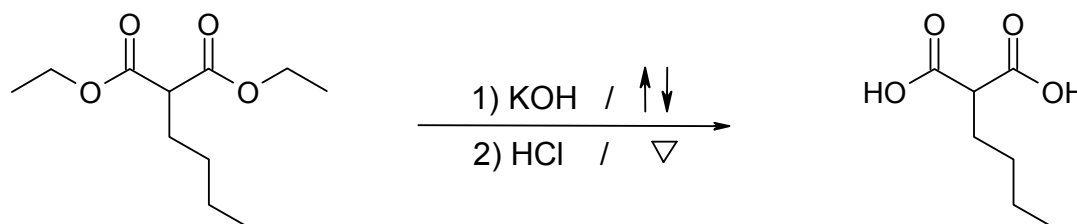
2. Einleitung

Butylmalonsäurediethylester wird mit Kaliumhydroxid hydrolisiert. Die substituierte Malonsäure wird mit Salzsäure freigesetzt und das Rohprodukt anschliessend durch Umkristallisation gereinigt. Die Reinheit des Rohproduktes und des gereinigten Produktes wird mittels Dünnschichtchromatografie und Schmelzpunkt kontrolliert.

Verlangt werden:

- Synthese-Protokoll
- Roh- und Reinprodukt in g und %
- Schmelzpunkt Reinprodukt
- Auswertung DC (Kopie der DC-Platte im Syntheseprotokoll)
- DC-Platte abgepackt (Kunststoffbeutel ist am Arbeitsplatz)
- Reinprodukt abgefüllt und beschriftet (Fläschchen mit Etikette ist am Arbeitsplatz)

3. Prinzip



4. Reagenzien

- | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| - Butylmalonsäurediethylester | (Aldrich Nr. 112038) |
| - Kaliumhydroxid Plätzchen (85 % KOH) | (Merck Nr. 105021), stark ätzend |
| - konz. Salzsäure (32 %) | (Merck Nr. 100319), stark ätzend |
| - Ethanol absolut | (Merck Nr. 100983) |
| - Diethylether | (Merck Nr. 100921) |
| - Toluol | (Merck Nr. 108325) |
| - gesättigte Natriumchloridlösung | (Lösung liegt auf) |
| - Magnesiumsulfat Trocknungsmittel | (Merck Nr. 106067) |

5. Sicherheit / Ökologie

Es sind die geeigneten Sicherheitsmassnahmen zu treffen und alle Arbeitsschritte in der Kapelle durchzuführen.

6. Arbeitsvorschrift

In einer geeigneten Apparatur wird der Ester (50 mmol) in 50 mL Ethanol gelöst. Dann wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Kaliumhydroxidlösung (150 mmol in 15 mL Wasser) zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Anschliessend wird die Hauptmenge des Ethanols am Rotationsverdampfer (60°C / bis 150 mbar) entfernt. Der Rückstand wird in 70 mL Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit konz. Salzsäure auf pH-Wert 1 gestellt. Es wird dreimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert und die Etherextrakte mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Anschliessend wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Diethylether vollständig am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit 25 mL Toluol umkristallisiert.

7. Identifikation

Vom getrockneten Produkt wird der Schmelzpunkt bestimmt und eine Reinheitskontrolle (inkl. Rohprodukt und Mutterlauge der Umkristallisation) mittels Dünnschichtchromatografie durchgeführt.

Stationäre Phase	: Merck Kieselgel 60 F ₂₅₄ (5 x 7.5 cm)
Mobile Phase	: Ethanol
DC-Lösungen	: 5 % in Ethanol
Auftragsvolumen	: 5 – 6 µL
Nachweis	: In Iodkammer (bereits vorbereitet im Zwischenraum)

Herstellung von Butylmalonsäure – Expertenblatt

Note Arbeitstechnik:

Bewertungskriterien	Sollvorgabe für die Note 6		Note
	welche Punkte wurden nicht erfüllt		
Sauberkeit und Ordnung	<ul style="list-style-type: none"> • sauberes Einwiegen, Dosieren, Filtrieren und Umfüllen • saubere Ordnung in Kapelle und im Labor, Behälter beschriftet 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Sicherheit und Umwelt	<ul style="list-style-type: none"> • Brille, Schurz, Handschuhe beim Umgang mit Salzsäure, Kaliumhydroxid und bei Extraktion mit Scheidetrichter. Arbeiten in der Kapelle, Peroxidtest • Ethanol, Diethylether und Mutterlauge der Umk. in LM-Abfälle entsorgen • saure Wasserphase nach Extraktion in Säureabfälle • LM-Verbrauch bei DC (Laufmittel und DC-Lösungen) 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Apparatur Umsetzung Apparatur Umkrist.	<ul style="list-style-type: none"> • mind. 2-Halskolben (100 oder 200 mL), Temp.-Fühler taucht ein und ist ablesbar, ev. Tropftrichter, Rückflusskühler, kein Trockenrohr • 1 oder 2-Halsruko, Rückflusskühler, Trockenrohr für Umkristallisation 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Einhalten der Vorschrift (Zeit, Temp. und Druck)	<ul style="list-style-type: none"> • 3 h bei Rückfluss, Badtemp. max. 90°C • Einengen Ethanol (60°C/bis 150 mbar), Einengen Diethylether < 50 mbar 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Methodik: Freisetzung / Extraktion	<ul style="list-style-type: none"> • in 70 mL H₂O lösen • Temp.-, pH-Kontrolle und Kühlung bei Zugabe konz. Salzsäure (ca. 15 mL) • 3 x mit je 25 mL Ether und 1 x mit max. 25 mL gesättigter NaCl-Lösung 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Methodik: Umkristallisation	<ul style="list-style-type: none"> • 25 mL Toluol abmessen, heiss lösen Temp.-Bad max 100°C, ev. heiss filtrieren oder heiss umfüllen, langsam abkühlen, bei RT filtrieren, mit ML überführen, trocken saugen, 2-3 x mit kaltem Toluol waschen 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Ansatzberechnung	10.8 g Diethyl butylmalonate 8.4 g → 9.9 g KOH (85 %)	erste Berechnung korrekt ?	Ja oder Nein
		zweite Berechnung korrekt ?	Ja oder Nein
Materialnachbezug	Diethyl butylmalonate oder Kaliumhydroxid	Ja oder Nein	
zusätzliche Bemerkungen			

Benotungsschlüssel:	sehr gut	6	alle Punkte erfüllt
	gut	5	1 Punkt nicht erfüllt
	genügend	4	2 Punkte nicht erfüllt
	ungenügend	3	3 - 4 Punkte nicht erfüllt
	schwach/unbrauchbar	2	mehr als 4 Punkte nicht erfüllt
	nicht durchgeführt	1	

Note Arbeitstechnik = Summe der Noten durch Anzahl Noten gerundet auf 0.5.

Kann ein Bewertungskriterium nicht bewertet werden, so bleibt er leer (z.B. nicht gesehen)

- Merke:
- DC wird nur in der Resultat- und Protokollnote bewertet
 - Ansatzberechnung vor Beginn kontrollieren
 - Reaktionsapparatur vor Arbeitsbeginn kontrollieren und ev. korrigieren (Sicherheitscheck)
 - Die Experten sollen falsche Ansatzberechnung oder Materialnachbezug im Bewertungsprotokoll klar vermerken (Ja / Nein) aber keine Noten-Abzüge bei der Arbeitstechnik machen. Diese Abzüge werden wir bei der endgültigen Auswertung machen.

Allgemeine Infos für die Experten:

- Gewichtung:

Arbeitstechnik	40 %
Protokoll	30 %
Resultat	30 %
- Abzüge in der Note Arbeitstechnik:

0.5 Note für 1. falsche Ansatzberechnung
0.5 Note für 2. Rechenfehler (Angabe durch Experten nötig)
1.0 Note für Materialnachbezug (Edukte)
- Reaktionsgemisch kann über Nacht stehen gelassen werden
- Im Vakuumtrockenschrank oder am Rotavapor bis zur Gewichtskonstanz trocknen
- Ausbeute Rohprodukt : 7.8 bis 8.0 g (weisser Feststoff)
- Ausbeute Reinprodukt : 7.7 g (weisses Kristallisat)
- Theoretische Ausbeute : 8.0 g = 50 mmol Butylmalonsäure
- **Schmelzpunkt** : **103 - 104°C (Literatur Aldrich 105 - 107°C)**
- Rf-Werte DC : RF Edukt ca. 0.8,
: RF Produkt ca. 0.6
- Arbeitszeit : **max.** 5 h