

Universität Leipzig
Studiengang Chemie (Bachelor)
Grundpraktikum Organische Chemie

Toshiki Ishii

Leipzig, 26. Mai 2014

Malonsäuremonoethylester

Tag der Abgabe des Präparates –
Tag der Abgabe des Protokolls 26.05.2014

Malonsäuremonoethylester

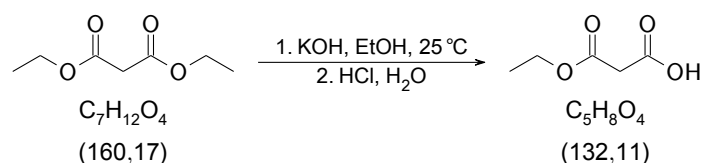
1. Einführung

Malonsäuremonoethylester wird gebildet durch einfache Hydrolyse von Malonsäurediethylester (Diethylmalonat) im alkalischen Medium. Weitere Hydrolyse des Produkts zur Malonsäure wird durch intermediäre Ausfällung des Kaliumethylmalonats und Verwendung von 1,0 eq KOH verhindert.

2. Literaturangabe

- [1] Universität Leipzig: Grundpraktikum Organische Chemie, Anleitung Div1: Malonsäuremonoethylester, Version vom 05.03.2014. https://moodle2.uni-leipzig.de/pluginfile.php/212921/mod_folder/content/0/Durchf%C3%BChrungen/7__Div1%20Malons%C3%A4uremonoethylester.pdf (abgerufen 25.05.2014, 15:23)
- [2] S. Niwayama, H. Cho, C. Lin, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4434–4436.
- [3] Patent: S. Niwayama, Texas Tech University, USA: WO2008150487, **2008**.
- [4] Patent: P. S. Mainkar et al, Evolva SA, Schweiz: IN2007CH02748A, **2009**.
- [5] Sigma-Aldrich: Sicherheitsdatenblatt Malonsäure (Version 5.0 vom 20.09.2012). (abgerufen 25.05.2014, 15:59)
- [6] Sigma-Aldrich: Sicherheitsdatenblatt mono-Ethyl malonate (Version 5.0 vom 19.12.2012). (abgerufen 25.05.2014, 15:57)

3. Durchführung



In einen ausgeheizten 250 mL-3H-Rundkolben unter N₂-Atmosphäre wurden 9,5 mL (10,0 g; 63 mmol; 1,00 eq) Diethylmalonat und 50 mL EtOH (absolut) vorgelegt. Über 1 h wurde eine Lösung von 3,54 g (63,1 mmol; 1,01 eq) KOH in 20 mL EtOH (absolut) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert, der Rückstand dreimal mit Et₂O gewaschen, in 30 mL H₂O gelöst, mit HCl (37 %) angesäuert (pH 1) und dreimal mit Et₂O extrahiert. Das Lösungsmittel wurde bei 40 °C unter vermindertem Druck entfernt. Es verblieben 0,26 g eines weißen kristallinen Feststoffes mit einer Schmelztemperatur von 132 °C ... 133 °C (Malonsäure: 132 °C ... 135 °C^[5]; Malonsäuremonoethylester: 13,2 °C^[6]).

Das Produkt konnte weder aus der Mutterlauge noch aus der wässrigen Raffinatphase isoliert werden. Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge blieb ein gelber öliges Film zurück, dessen Menge nicht für eine Bestimmung des Brechungsindex ausreichte.

4. Analytische Daten

(entfällt)

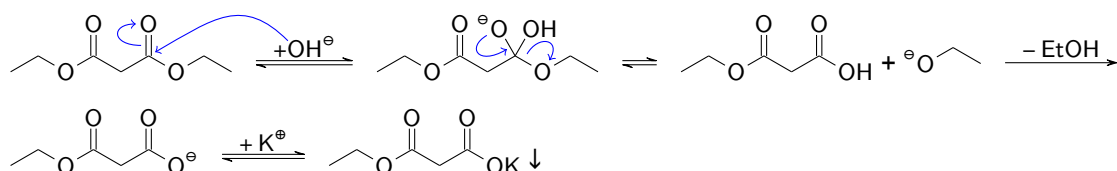
5. Fehlerbetrachtung

Sowohl mein Versuchspartner als auch zwei weitere Gruppen konnten das Produkt Malonsäuremonoethylester nicht isolieren. Alle Gruppen bezogen ihr Diethylmalonat aus derselben Flasche in Praktikumssaal B. Das Diethylmalonat wurde vor der Reaktion nicht aufgereinigt. Sollte die Flasche verunreinigt oder der Ester bereits teilweise hydrolysiert worden sein, wäre in der Reaktion ein Überschuss an KOH zugegeben worden, was die Ausbeute verringert haben könnte.

Ein weiteres Problem der Reaktion stellt die Decarboxylierung des gebildeten Malonsäuremonoethylesters dar. Nach der Extraktion mit Et₂O aus HCl-saurer Lösung wurde nur mit MgSO₄ getrocknet, nicht jedoch vorher mit NaHCO₃ gewaschen, sodass die Lösung an dieser Stelle noch HCl enthielt. Die Temperatur von 40 °C beim Entfernen des Lösungsmittels könnte zusammen mit den sauren Bedingungen zur Decarboxylierung des Malonsäuremonoethylesters geführt haben. Das entstandene Ethylacetat wäre dann zusammen mit dem Ether entfernt worden.

Laut Versuchsvorschrift^[1] sollte über Nacht bei Raumtemperatur mit 1,0 eq KOH in EtOH gerührt werden (Ausbeute: 55 % ... 70 %). In der Literatur finden sich eine Reihe weiterer möglicher Reaktionsbedingungen, darunter 1 h mit 0,8 eq KOH in THF/H₂O bei 0 °C (90 %)^{[2][3]} und 20 min mit 1,0 eq KOH in EtOH bei 0 °C (87 %).^[4] Gemein ist allen eine wesentlich kürzere Reaktionszeit und niedrigere Reaktionstemperatur.

6. Reaktionsmechanismus



Die alkalische Hydrolyse des Esters verläuft nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus ($\text{S}_{\text{N}}2$ t). Im ersten Schritt lagert sich OH^- an das Carbonyl-C-Atom an. Das gebildete Anion spaltet EtO^- ab, welches als sehr viel stärkere Base die freie Säure deprotoniert und damit das Gleichgewicht auf die Seite der Hydrolyseprodukte verschiebt.

Anschließend wird der gebildete Monoester durch K^+ ausgefällt, wodurch die Hydrolyse der zweiten Estergruppe verhindert wird, solange ausreichend Diethylester vorhanden ist.

7. Recycling und Entsorgung

Entsorgung in den organischen Abfall.

8. Anlagen

- Kopie der Originalvorschrift
- Kopie des Syntheseprotokolls
- Kopie des Laborjournals