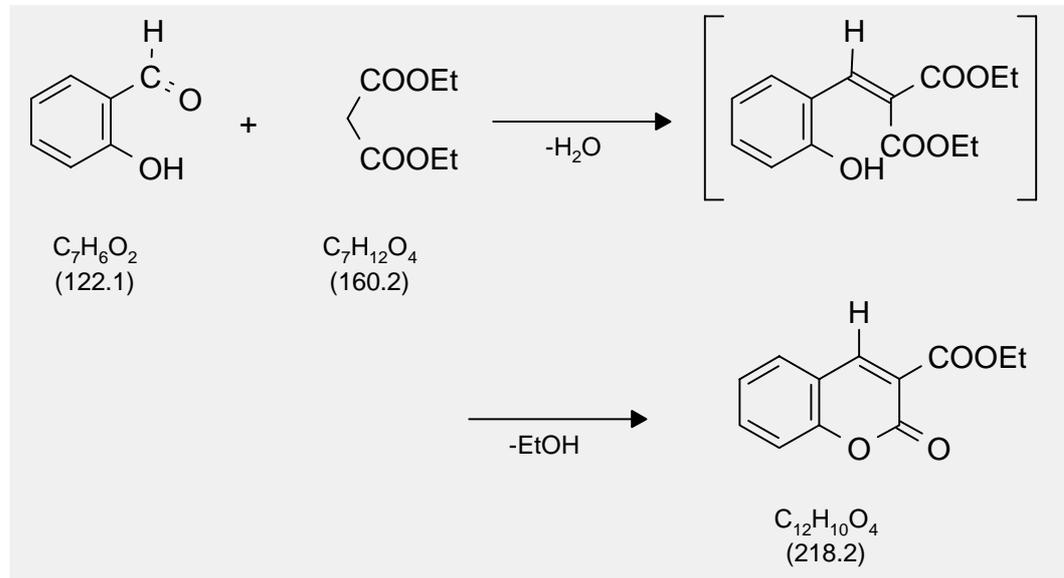


5.3 Aldolkondensation von Salicylaldehyd (2-Hydroxybenzaldehyd) mit Diethylmalonat (Malonsäurediethylester) zu Cumarin-3-carbonsäureethylester (Knoevenagel-Kondensation)



Arbeitsmethoden: Destillation im Wasserstrahlvakuum, Arbeiten mit dem Wasserabscheider, Umkristallisation

Chemikalien:

Salicylaldehyd: R 21/22-36/38; S 36/37; Sdp. 196°C, Schmp. -7 °C; d = 1.17; Dampfdruck bei 33 °C: 1.3 hPa; Flammpunkt: 77 °C.

Diethylmalonat: R -; S 24/25; Sdp. 199°C, 90°C / 21 hPa; d = 1.05; Dampfdruck bei 40 °C: 1.3 hPa; Flammpunkt: 73 °C.

Cyclohexan: R: 11-38-50/53-65-67, S: 9-16-33-60-61-62; Sdp. 80 °C; Schmp. 6 °C; d = 0.78; Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa; Flammpunkt: -18 °C.

Piperidin: R 11-23/24-34; S 16-26-27-45; Sdp. 106°C; Schmp. -10°C; d = 0.86; Dampfdruck bei 20 °C: 33 hPa; Flammpunkt: 16 °C; unbegrenzt mischbar mit Wasser Explosionsgrenze 1.5 - 10.3 Vol-%.

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

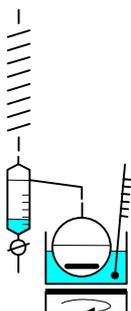
Achtung: Heißer Eisessig wirkt stark ätzend und blasenziehend auf der Haut!

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, d = 0.74; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

Durchführung der Reaktion

Betriebsanweisung beachten! Durchführung der Reaktion im Abzug!

In einem 100 ml Rundkolben (NS 29) werden 7.32 g (6.4 ml; 60 mmol) Salicylaldehyd, 9.60 g (9.5 ml; 60 mmol) Diethylmalonat, 1 ml (0.86 g) Piperidin (Einmalschutzhandschuhe, Abzug) und 0.2 ml Eisessig in 40 ml Cyclohexan gelöst.

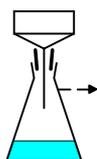


Danach wird der Wasserabscheider mit Rückflusskühler aufgesetzt, der Wasserabscheider wird am oberen NS 29-Schliff an einem zweiten Stativ angeklammert. Das schräge Steigrohr vom Reaktionskolben zum Rückflusskühler wird zur Wärmeisolierung mit Aluminiumfolie umwickelt.

Man erhitzt nun unter Rückfluss zum Sieden (Badtemperatur ca. 100°C), das Reaktionswasser wird durch das Azeotrop Cyclohexan/Wasser "ausgekrist".

Wenn die Wasserabscheidung beendet ist, (es sind etwa 4.6 ml Wasser zu erwarten, Reaktionszeit ca. 2 h) lässt man abkühlen.

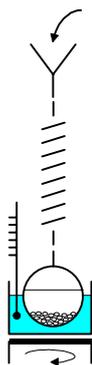
Isolierung und Reinigung



Der Reaktionskolben wird in ein Eisbad gestellt, der Cumarin-3-carbonsäureethylester kristallisiert aus (evtl. muss erst mit einem Spatel oder Glasstab angerieben werden).

Das ausgefallene Produkt wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$), der Niederschlag wird mit einem Spatel oder einem Glasstöpsel fest angedrückt und durch das Durchsaugen von Luft weitgehend von anhaftenden Lösungsmitteln befreit. Man überführt in eine tarierte Porzellanschale und trocknet im Exsikkator.

Ausbeute **Rohprodukt**: 11 - 13 g, Schmp. 85 - 88°C.



Zur Reinigung wird der Cumarinsäureester in einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler im Ölbad mit 20 ml Ethanol zum Sieden erhitzt (Siedesteinchen), durch den Rückflusskühler gibt man in 5 ml-Portionen Ethanol so zu, dass sich der Ester in siedendem Ethanol gerade löst.

Man nimmt den Kolben aus dem Ölbad (Ölfilm abwischen!) und versetzt die heiße Lösung unter Umschwenken vorsichtig tropfenweise mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Die Kristallisation wird durch Anreiben oder Versetzen mit einem Impfkristall aus dem Rohprodukt beschleunigt, man lässt noch 1 h im Kühlschrank stehen, saugt ab ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) und trocknet im Exsikkator wie oben.

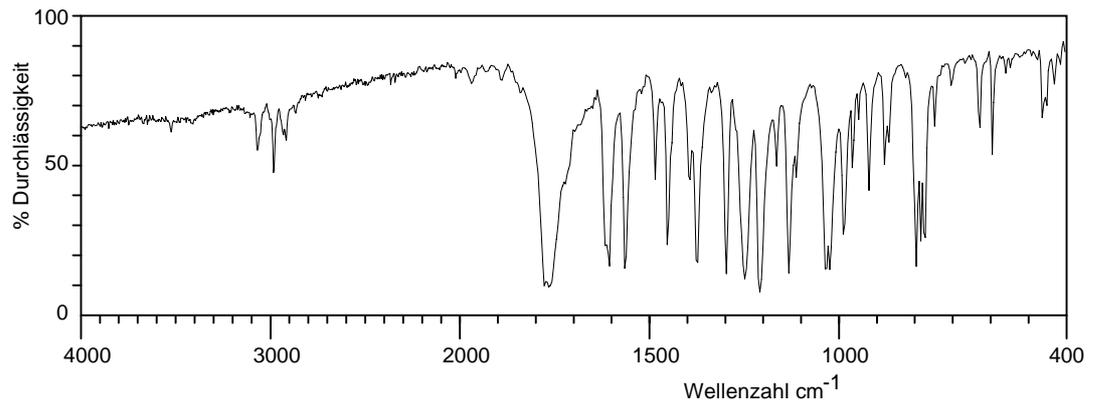
Ausbeute **Reinprodukt** 9.15 - 11.1 g (70 - 85%) farblose Kristalle, Schmp. 92°C.

Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

E₁: Das Filtrat enthält schwer abtrennbare Verunreinigungen und kann daher nicht aufgearbeitet werden. Es wird deshalb in den halogenfreien organischen Sonderabfall **A₂** gegeben.

E₂: Die wässrige ethanolische Mutterlauge wird in den wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.

IR-Spektrum von Cumarin-3-carbonsäureethylester



Valenzschwingungen: =C-H: 3050; C=O: 1750, 1765; C=C: 1600, 1605 cm⁻¹.

Ergebnis und Schlussfolgerung

- Malonsäureester (Cyanessigsäureester, Malondinitril) können mit Piperidinacetat nach Knoevenagel mit Aldehyden und Ketonen im Sinne einer Aldolkondensation umgesetzt werden.
- Die Bildung des Cumarin-3-carbonsäureethylesters aus dem Benzalmalonester ist eine intramolekulare Umesterung = Lactonbildung.