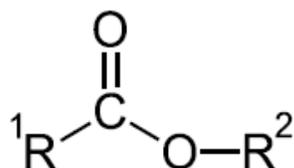


# Fischer-Veresterung von Isopentylacetat (Birnenöl): picoSpin 45

## Einführung

Ester bilden eine Verbindungsklasse, die in der Natur häufig vorkommt. Niedermolekulare Ester haben häufig ganz charakteristische Aromen und angenehme Gerüche, die generell mit ätherischen Ölen in Verbindung gebracht werden, obwohl es sich bei ätherischen Ölen meist um eine komplexe Mischung aus Naturstoffen handelt.



Bei den Seitenketten  ${}^1\text{R}$  und  ${}^2\text{R}$  kann es sich um lineare oder verzweigte aliphatische oder aromatische Gruppen handeln, die identisch sein, sich aber auch unterscheiden können.

Die funktionelle Ester-Gruppe kann nach den verschiedensten Methoden synthetisiert werden. Die einfachste Methode ist die Fischer-Veresterung, bei der Ester durch das Kochen von Carbonsäure und Alkohol unter Rückfluss in der Gegenwart eines konzentrierten Säurekatalysators gebildet werden. Um die Lage des Gleichgewichts unter Ausnutzung des von Le Chatelier formulierten Prinzips des kleinsten Zwangs nach rechts zu verschieben, wird dem Reaktionsgemisch einer der Reaktanten im Überschuss zugegeben. Dafür wird natürlich der kostengünstigere Reaktant, in diesem Fall die Carbonsäure verwendet.

Der Reaktionsmechanismus zur Herstellung von Ester besteht aus der anfänglichen Protonierung der Carboxylgruppe, dem nucleophilen Angriff durch die Hydroxylgruppe, der Protonenübertragung und der Abspaltung von Wasser. Abgeschlossen wird der Mechanismus durch die Abspaltung der katalysierenden Säure. Der Prozess wird thermodynamisch gesteuert, um so das stabilste Esterprodukt herzustellen. Bei der Fischer-Veresterung kommen normalerweise nur primäre und sekundäre Alkohole zum Einsatz, da tertiäre Alkohole leicht abgespalten werden. In diesem Laborversuch soll eine Fischer-Veresterung zur Herstellung von Isopentylacetat aus Isopentylalkohol und Essigsäure durchgeführt werden.

## Zielsetzung

In diesem Versuch soll Isopentylacetat (3-Methylbutylacetat) über eine Veresterungsreaktion zwischen Essigsäure und Isopentylalkohol (3-Methylbutanol) unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator synthetisiert werden. Das Produkt wird gewaschen, destilliert und dann mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

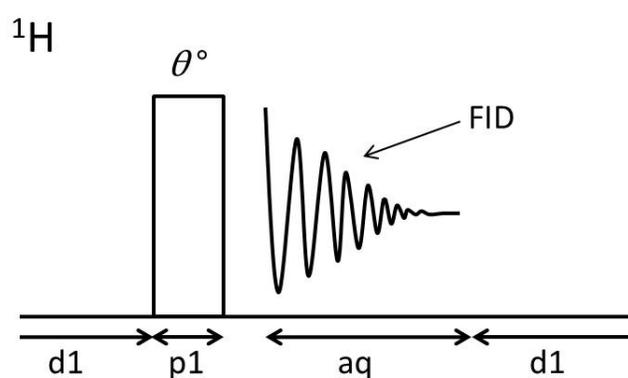
## Literaturverweise

Entnommen aus: Gokel, H. D.; Durst, G. W. *Experimental Organic Chemistry*; McGraw-Hill, New York, 1980; pp 344-348.

Weast, Robert C., ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 70th ed. Boca Raton, FL: CRC Press, Inc., 1990.

## Pulssequenz

In diesem Versuch verwenden wir einen einzelnen  $90^\circ$ -Standardpuls. Die Relaxationszeit ( $d1$ ) wird so angepasst, dass vor der Mittelung des nächsten FID-Signals eine maximale Signalintensität erhalten wird.



Sequenz:  $d1-[P^\circ-aq-d1]_{ns}$   
 $P^\circ$ : Anregungswinkel (Flipwinkel)  
FID: Free induction decay  
 $d1$ : Relaxationszeit ( $\mu\text{s}$ ) für Spin-Gitter-Relaxation  
 $p1$ : Impulslänge des HF-Senders ( $\mu\text{s}$ )  
 $aq$ : Aufnahmedauer (ms)  
 $ns$ : Anzahl der Messungen (einzelne FIDs)

## Arbeitsabläufe und Analyse

*Dauer:* 3 bis 3,5 Stunden

*Schwierigkeitsgrad:* Mittel

*Probe:* Essigsäure, Isopentylalkohol, Isopentylacetat

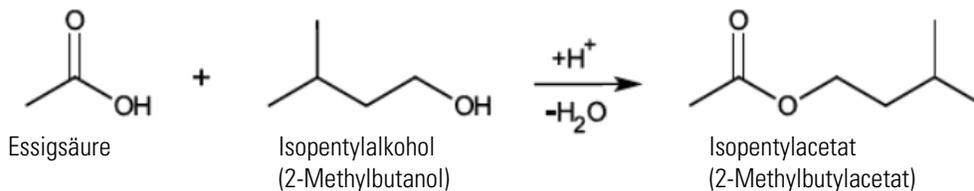
*Geräte/Materialien:*

- picoSpin 45
- NMR-Software (Mnova™)
- Ringständer
- Sandbad (oder elektrischer Heizmantel)
- Siedesteine
- Scheidetrichter
- Thermometer
- Klemmen (Kolben oder Keck)
- Einfache Destillationsapparatur
  - 100-ml-Rundkolben
  - 25-ml-Erlenmeyerkolben
  - Kühler
  - Dreiwegeaufsatz
  - Vakuumvorstoß
- Thermometeraufsatz
- Eisenring
- Eisbad
- Spritzenfilter (optionaler Filter)
- Spritzenport
- Portstopfen
- Schläuche
- Rückfluss-Destillationsapparatur
  - 50-ml-Rundkolben
  - Kühler
  - Trockenrohr
- picoSpin-Zubehörsatz
  - 1-ml-Polypropylenspritzen
  - 22-G-Dispensiernadeln mit stumpfer Spitze
  - Ablaufschlaucheinheit
- Einlassfilter

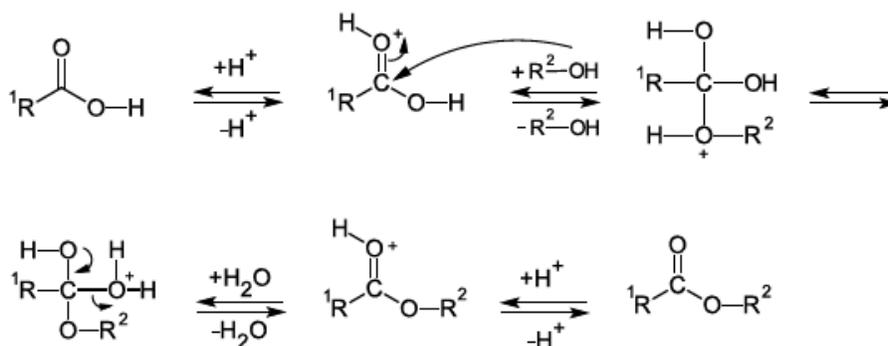
### Physikalische Daten

Substanz	FM (g/mol)	Menge	Smp (°C)	Sdp	Dichte (g/ml)
Essigsäure (Anhydr.)	60,05	25 mL	118		1,049
Isopentylacetat	130,1	Produkt		142	0,876
Isopentylalkohol	88,15	20 mL		130	0,809
Konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	5 mL			1,841
5 % NaHCO <sub>3</sub>	84,01	250 mL			1,0018
NaCl gesättigt		10 ml			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Anhydr.)	142,04				

## Reaktion



## Mechanismus



## Sicherheitshinweise



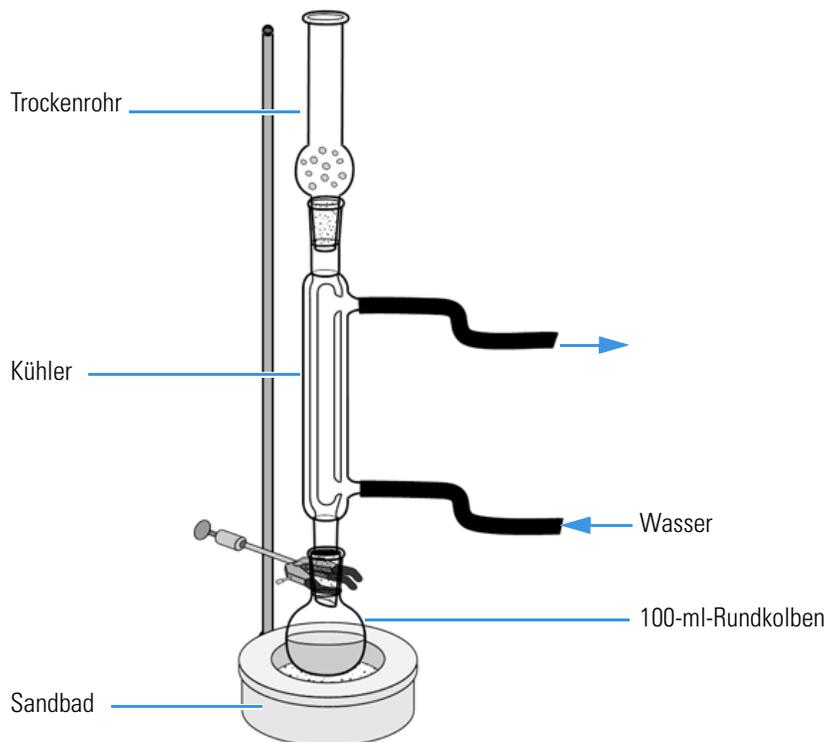
**HINWEIS** Stellen Sie sicher, dass alle Personen, die dieses System bedienen sollen, vorher die Anleitung zu Standort und Sicherheit gelesen haben.

## Versuchsablauf

- Geben Sie 25 ml (0,420 mol) Eisessig und dann 20 ml (0,185 mol) Isopentylalkohol (3-Methyl-1-butanol) in einen 100 -ml-Rundkolben.  
Schwenken Sie den Kolben, um die Schichten zu vermischen.
- Geben Sie (vorsichtig, Handschuhe tragen) 5 ml konzentrierte Schwefelsäure zur Lösung.  
Schwenken Sie bei der Zugabe von Schwefelsäure den Kolben (es entsteht Wärme).
- Geben Sie mehrere Siedesteine in den Kolben und setzen Sie dann wie in [Abbildung 1](#) dargestellt einen Rückflusskühler mit leicht eingefetteten Schlifften auf den Kolben auf.

**Abbildung 1**

Rückflussapparatur mit Ausschluss von Feuchtigkeit



4. Bringen Sie die Lösung mit einem Sandbad, elektrischen Heizmantel oder einer Flamme zum Sieden und lassen Sie sie 1 Stunde lang unter Rückfluss kochen.

5. Lassen Sie die Lösung danach auf Raumtemperatur abkühlen.

Überführen Sie die gesamte Lösung in einen Scheidetrichter und geben Sie 50 ml destilliertes Wasser hinzu. Schwenken Sie die Lösung, bis sich die Phasen getrennt haben und lassen Sie dann die untere wässrige Phase ab.

6. Geben Sie weitere 25 ml destilliertes Wasser zu, schütteln Sie den Kolben. Trennen Sie die Phasen und lassen Sie die untere wässrige Phase ab.

7. Extrahieren Sie die organische Phase dreimal mit jeweils 25 ml 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung, um überschüssige Essigsäure zu entfernen.

**Hinweis** Bedenken Sie, dass bei der Extraktion Kohlendioxid abgegeben wird.

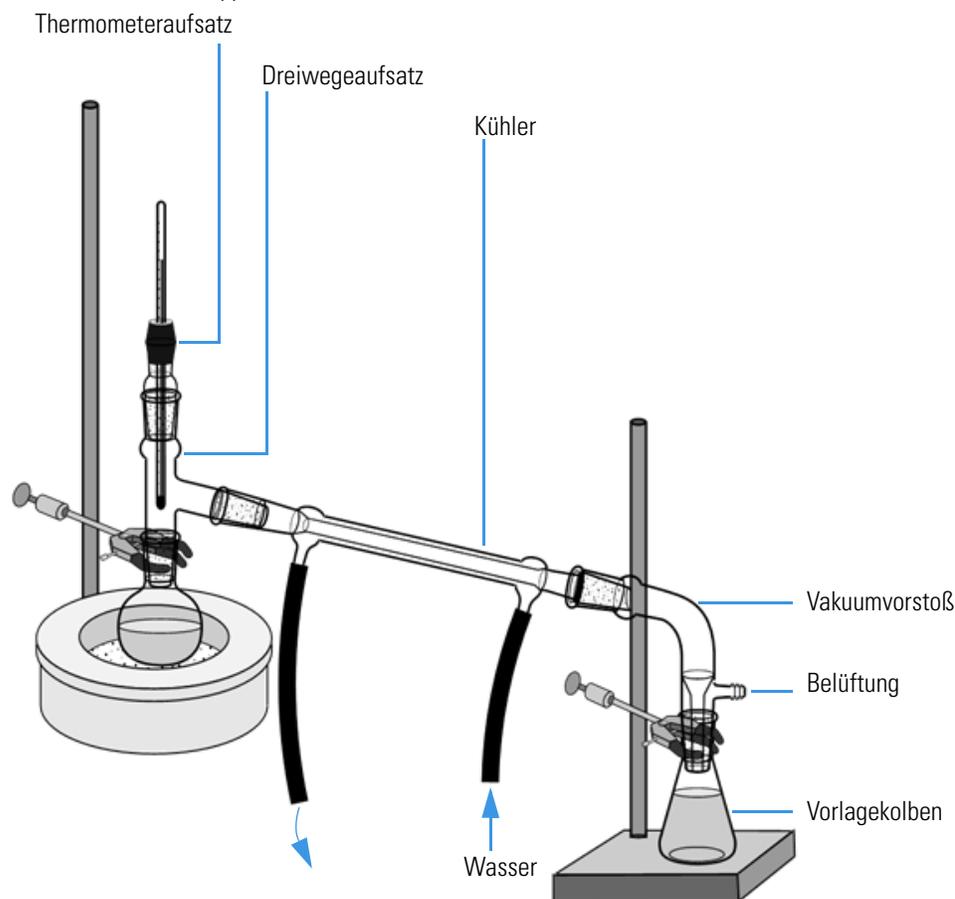
8. Messen Sie den pH des letzten Extrakts mit pH-Papier. Wenn die wässrige Phase nicht basisch ist, extrahieren Sie die organische Phase zwei weitere Male mit jeweils 25 ml Natriumhydrogencarbonatlösung ( $\text{NaHCO}_3$ ).

9. Waschen Sie die organische Phase nach dem Entfernen der Essigsäure zweimal mit jeweils 5 ml gesättigter Kochsalzlösung.

- Überführen Sie die organische Phase in einen 50 -ml-Erlenmeyerkolben und trocknen Sie über gekörntem wasserfreiem Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) oder Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4$ ).
- Dekantieren Sie die organische Phase nach dem Trocknen (die Flüssigkeit muss transparent sein) in einen 50 -ml-Rundkolben.
- Bauen Sie wie in [Abbildung 2](#) dargestellt eine einfache Destillationsapparatur auf.

### Abbildung 2

Einfache Destillationsapparatur



- Geben Sie mehrere Siedesteine hinzu und destillieren Sie mit einem Sandbad, elektrischen Heizmantel oder einer Flamme.
- Kühlen Sie den Vorlagekolben in einem Eisbad.
- Sammeln Sie die Fraktion, die zwischen 135 und 143 °C destilliert.

Das klare, farblose Produkt hat ein intensives Birnen-/Bananenaroma; die Ausbeute sollte zwischen 80 und 90 % liegen.

## Analyse

### *Erforderlich:*

Nehmen Sie von den folgenden Komponenten ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf:

- Essigsäure (Reaktant)
- 3-Methylbutanol (Reaktant)
- 3-Methylbutylacetat (destilliertes Produkt)

### *Optional:*

Nehmen Sie von den folgenden Komponenten ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf:

- Reaktionsgemisch zum Anfang (vor dem Refluxieren)
- Reaktionsgemisch nach dem Refluxieren
- Nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaHCO}_3$
- Nach dem Waschen mit  $\text{NaHCO}_3$ , der Salzextraktion und dem Trocknen

### Vorbereitung der NMR-Probe

Ziehen Sie mit einer neuen 1-ml-Polypropylenspritze, auf der eine Nadel mit stumpfer Spitze (22 G; 1,5 Zoll) aufgesetzt ist, 0,5 ml Eisessig auf und überführen Sie dies in ein geeignetes Glasfläschchen (0,5 oder 1 dram).

Ziehen Sie mit einer 1-ml-Einwegspritze aus Polypropylen, auf der eine Nadel mit stumpfer Spitze (22 -G; 1,5 Zoll) aufgesetzt ist, schnell 6 bis 10 Tropfen Tetramethylsilan (TMS) auf, sofern vorhanden, und geben Sie diese zur Probe hinzu.

**Hinweis** TMS fängt nach dem Eintauchen der Spritzennadel sofort an, zu sieden. Die Überführung in die Probe muss daher schnell erfolgen.

Wiederholen Sie diesen Vorgang bei der Vorbereitung der 3-Methylbutanol- und 3-Methylbutylacetat-Proben für die NMR-Analyse.

**Hinweis** Einige der optionalen Proben sind wässrig; TMS sollte daher nicht zugegeben werden.

## Instrumenteller Arbeitsablauf

Die Analyse von Proben läuft auf einem pioSpin NMR-Spektrometer im Allgemeinen wie folgt ab:



### Shimmen

Vergewissern Sie sich, dass das NMR-Spektrometer geschimmt und für die Proben bereit ist.

## Vor der Probenvorbereitung

1. Treiben Sie die Shimflüssigkeit von der picoSpin-Kapillarkartusche mit Luft heraus.
2. Spülen Sie die Kartusche mit 0,1 ml Chloroform und treiben Sie das Lösungsmittel dann mit einem Luftstoß heraus.
3. Richten Sie das onePulse-Skript für die in der Pulsskripttabelle aufgeführten Parameter ein.

## Vorbereitung der NMR-Probe

Ziehen Sie mit einer neuen 1-ml-Polypropylenspritze, auf der eine Nadel mit stumpfer Spitze (22 G; 1,5 Zoll) aufgesetzt ist, 0,5 ml Eisessig auf und überführen Sie dies in ein geeignetes Glasfläschchen (0,5 oder 1 dram).

Ziehen Sie mit einer 1-ml-Einwegspritze aus Polypropylen, auf der eine Nadel mit stumpfer Spitze (22 -G; 1,5 Zoll) aufgesetzt ist, schnell 6 bis 10 Tropfen Tetramethylsilan (TMS) auf, sofern vorhanden, und geben Sie diese zur Probe hinzu.

**Hinweis** TMS fängt nach dem Eintauchen der Spritzenadel sofort an, zu sieden. Die Überführung in die Probe muss daher schnell erfolgen.

Wiederholen Sie diesen Vorgang bei der Vorbereitung der 3-Methylbutanol- und 3-Methylbutylacetat-Proben für die NMR-Analyse.

**Hinweis** Einige der optionalen Proben sind wässrig; TMS sollte daher nicht zugegeben werden.

## Injektion

1. Ziehen Sie mit einer 1-ml-Einwegspritze aus Polypropylen, auf der eine Nadel mit stumpfer Spitze (22 -G; 1,5 Zoll) aufgesetzt ist, ein 0,2-ml-Aliquot der Probe auf.
2. Injizieren Sie ungefähr die Hälfte der Probe.

Stellen Sie sicher, dass sich in der Kartusche keine Luftblasen mehr befinden, indem Sie auf den Ablaufschlauch achten.

3. Verschließen Sie sowohl die Einlass- als auch die Auslassöffnungen mit PEEK-Stopfen.

## Datenaufnahme

1. Führen Sie das onePulse-Skript unter Verwendung der Werte aus der Parametertabelle aus.
2. Bereiten Sie nach Beendigung des onePulse-Skripts die Kartusche für den nächsten Anwender vor, indem Sie die Probe nach dem folgenden Protokoll aus der Kartusche her austreiben: Luft, Lösungsmittel, Luft.

### Pulsskript: onePulse

Parameter	Wert
tx frequency ( <b>tx</b> )	Larmor-Frequenz für Proton (MHz)
scans ( <b>ns</b> )	16 bzw. 25
pulse length ( <b>pl</b> )	gerätespezifische Impulslänge 90°
acquisition time ( <b>aq</b> )	750 ms
T1 recycle delay ( <b>d1</b> )	10 s
bandwidth ( <b>bw</b> )	4 kHz
post-filter atten. ( <b>pfa</b> )	10 (11) <sup>a</sup>
phase correction ( <b>ph</b> )	0 Grad (oder beliebiger Wert)
exp. filter ( <b>LB</b> )	0 Hz
max plot points	400
max time to plot	250 ms
min freq. to plot	-200 Hz
max freq. to plot	+1000 Hz
zero filling ( <b>zf</b> )	8192
align-avg. data	✓
live plot	✓
JCAMP avg.	✓
JCAMP ind.	nicht aktiviert

<sup>a</sup> Wählen Sie die **pfa**-Standardwerte des Spektrometers aus.

## Spektrenbearbeitung

Laden Sie die JCAMP-Spektrendateien herunter und öffnen Sie diese durch Importieren nach Mnova. Der FID wird einer automatischen Fourier-Transformation unterzogen und es wird ein Spektrum angezeigt.

Verarbeiten Sie nun jedes Spektrum unter Verwendung der folgenden Einstellungen:

Funktion	Wert
Zero-filling (zf) & Linear Predict (LP)	16 k
Forward predict (FP)	von aq → 16 k
Backward predict (BP)	von -2 → 0
Phase Correction (PH)	PH0: manuelle Einstellung PH1:0
Apodization	
Exponential (LB)	0,6 Hz
First Point	0,5
Shift reference (CS)	manuelle Referenzierung
Peak Picking (pp)	manuelle Auswahl der Linien
Integration (I)	automatische Auswahl
Multiplet Analysis (J)	-

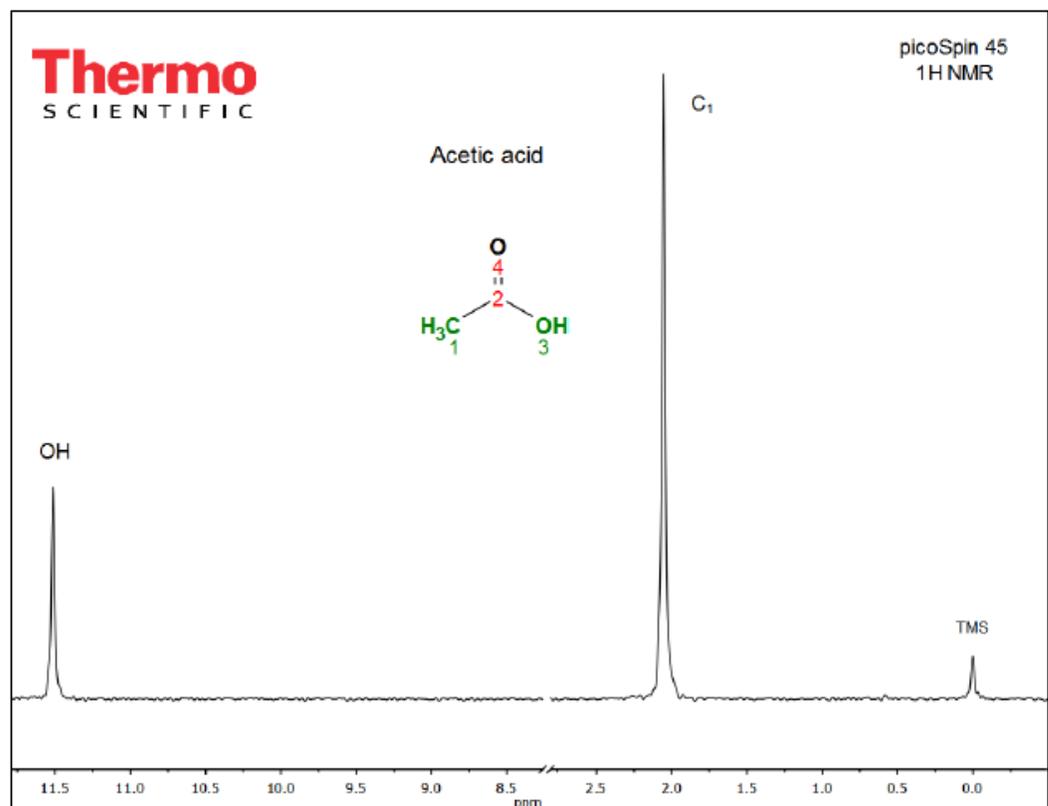
1. Importieren Sie jede Datei in den gleichen Arbeitsbereich von Mnova.
2. Führen Sie für jedes Spektrum eine manuelle Ph0-Phasenkorrektur durch.
3. Führen Sie mit dem TMS-Tool von Mnova für jedes Spektrum eine manuelle Referenzierung der Verschiebungen durch.
4. Verwenden Sie dazu das TMS-Signal (0 ppm) oder CHCl<sub>3</sub>-Signal (7,24 ppm), je nachdem, welches Signal vorhanden ist.
5. Identifizieren Sie alle in den Spektren vorhandenen Signale und weisen Sie diese zu.
6. Speichern Sie das Mnova-Dokument, drucken Sie alle Spektren aus und kleben Sie diese in Ihr Laborjournal ein.

## Ergebnisse

Essigsäure (Abbildung 3) enthält eine Carboxylgruppe. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren reiner Carbonsäuren lassen sich an einer charakteristischen Tieffeldverschiebung (d. h. zu höheren Frequenzen) des Säureprotons erkennen. Die Carbonsäureprotonen sind durch den Säurecharakter stark entschirmt, so dass die Signale typischerweise zwischen 11 und 12 ppm auftreten. Die Säureprotonen unterliegen zudem intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und lassen sich einfach austauschen. Protonen, die sich einfach austauschen lassen, zeigen normalerweise schmale Signale. Die Linie verschwindet, wenn ein Tropfen  $\text{D}_2\text{O}$  (schweres Wasser) zur Probe zugegeben wird, ein Nachweis für die Gegenwart einer Carbonsäure. Labile Protonen von Alkoholen, Aminen, Thiolen, Phenolen und Enolen zeigen jedoch ebenfalls dieses Austauschverhalten. Gleichmaßen findet zwischen den Säureprotonen ein intermolekularer Austausch mit labilen Protonen anderer Verbindungen wie z. B. Wasser statt, der dazu führt, dass sich das Signal verbreitert und in Richtung Hochfeld (d. h. zu niedrigeren Frequenzen) dichter zur chemischen Verschiebung des labilen Protons verschoben ist.

### Abbildung 3

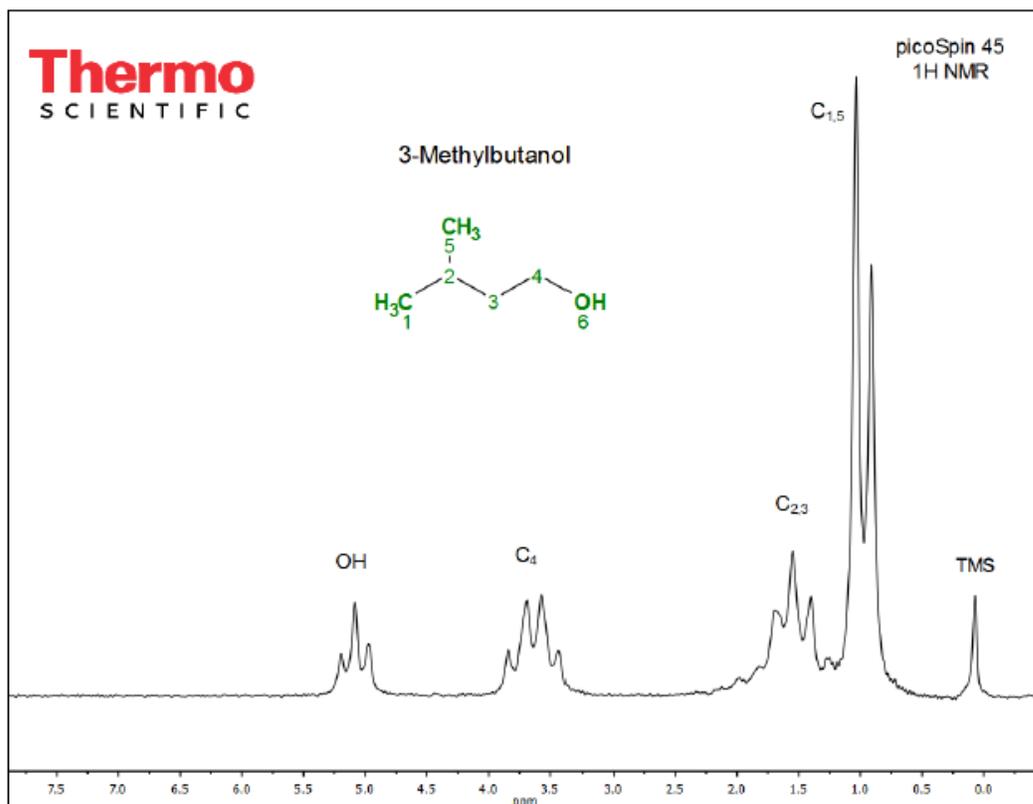
Vollständiges  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (45 MHz) von Essigsäure (anhydr., unverdünnt)



Ein charakteristisches Merkmal des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von 3-Methylbutanol (Abbildung 4) ist die Gegenwart eines gekoppelten Alkoholtripletts bei ungefähr 5 ppm. Ein Grund für das Auftreten einer Tripletstruktur ist der dynamische Austausch der Alkoholprotonen, der in unterschiedlichen Geschwindigkeiten stattfindet. Ein schneller Austausch führt zu Hydroxylprotonen, die mit benachbarten Protonen keine Kopplung zeigen, so dass ein Singulett auftritt. Bei einem langsamen Austausch ist jedoch genug Zeit für Kopplung vorhanden, so z. B. wie bei 3-Methylbutanol, wo das Proton der Hydroxylgruppe mit den beiden Methylenprotonen am benachbarten  $\text{C}_4$ -Kohlenstoff koppelt, was zu einem Triplet führt. Sterische Hinderung und intramolekulare Brückenbindungen können ebenfalls den dynamischen Austausch beeinflussen, so dass eine Kopplung mit benachbarten Protonen möglich wird. Die  $\text{C}_4$ -Protonen (3,5 ppm) koppeln wiederum mit dem Alkohol und den beiden Methylenprotonen an  $\text{C}_3$ , weshalb kein Triplet, sondern ein Quartett entsteht.

#### Abbildung 4

Vollständiges  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (45 MHz) von 3-Methylbutanol (unverdünnt)

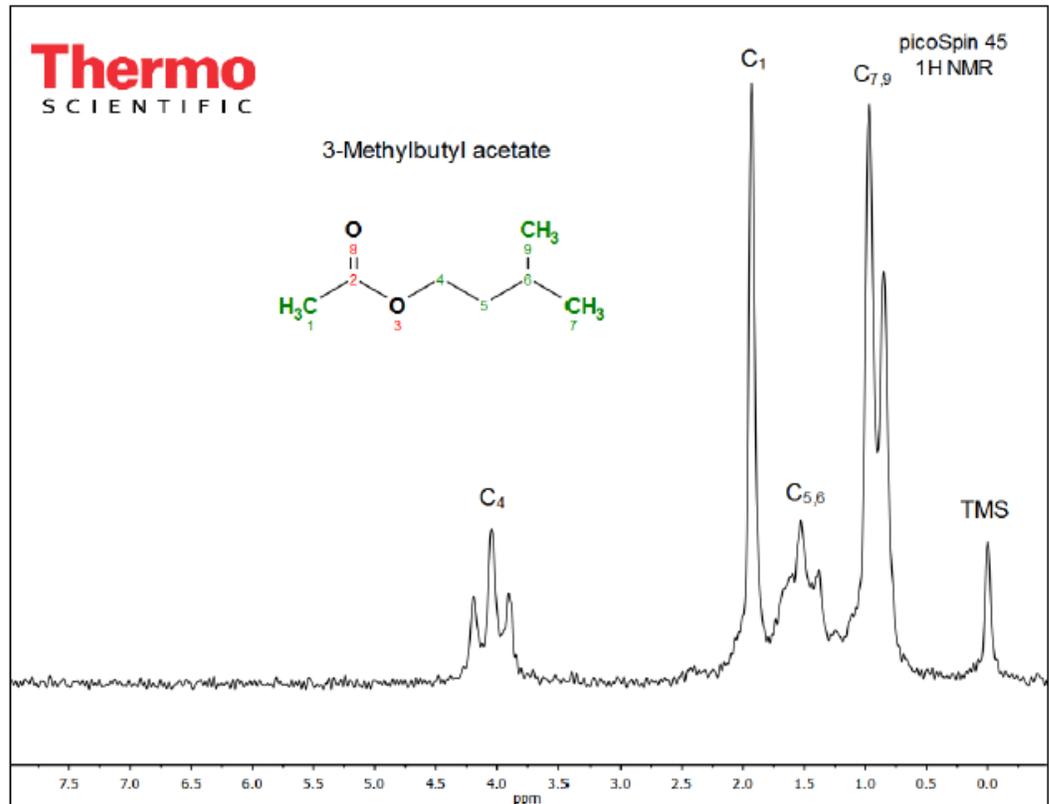


Wenn beim Fortschreiten der Reaktion 3-Methylbutylacetat gebildet wird (Abbildung 5), treten im NMR-Spektrum zwei charakteristische spektrale Merkmale auf. Das Alkoholsignal von 3-Methylbutanol verschwindet und das Quartett des  $\text{C}_4$ -Protons verwandelt sich durch den Verlust eines benachbarten Alkoholprotons in ein Triplet, das zudem von 3,5 ppm nach 4,0 ppm um 0,5 ppm tieffeldverschoben wird. Die Tieffeldverschiebung der  $\text{C}_4$ -Protonen geht auf eine verstärkte Entschirmung dieser Protonen zurück, die auftritt, wenn die benachbarte Alkoholgruppe in eine funktionelle Estergruppe mit stärkerem Elektronenentzug

umgewandelt wird. Ein weiterer Beleg für die Bildung des Produkts ist das Auftreten einer Singulettgruppe etwas unterhalb von 2 ppm, die zur Methylestergruppe (C<sub>1</sub>) der Carboxylgruppe (Abbildung 3 und Abbildung 5) gehört. Alle weiteren Signalgruppen, die auf Protonen in der Isobutylgruppe (C<sub>1-3,5</sub> in 3-Methylbutanol, C<sub>5-7,9</sub> in 3-Methylbutylacetat) zurückgehen, bleiben bei der Veresterung von 3-Methylbutanol weitgehend unverändert.

### Abbildung 5

Vollständiges <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (45 MHz) von 3-Methylbutanol (unverdünnt)



## Anmerkungen

Mit dem picoSpin 45 aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Protonenspektren von reiner Essigsäure, 3-Methylbutanol und 3-Methylbutylacetat sind in den Abbildungen 3 bis 5 dargestellt. Die chemischen Verschiebungen und zugehörige NMR-Daten können [Tabelle 1  \$^1\text{H}\$ -NMR-Spektraldaten](#) entnommen werden. Die chemischen Verschiebungen sind auf TMS bezogen. Die Spektren werden von unverdünnten Proben der Reaktanten, des Produkts und der Aliquote aufgenommen, die den Reaktionsgemischen entnommen werden. Die Proben müssen vor der Injektion in das picoSpin NMR-Spektrometer nicht verdünnt werden. 3-Methylbutanol ist im Vergleich zu 3-Methylbutylacetat jedoch etwas viskos, was zu einer Verbreiterung der Signale führt. Die Signalauflösung kann durch 50%ige Verdünnung in  $\text{CDCl}_3$  daher verbessert werden. Die Verwendung eines labilen deuterierten NMR-Lösungsmittels führt zum Austausch der Hydroxylprotonen (-OH), so dass das zugehörige Signal im Spektrum schwächer wird oder ganz verschwindet. Auch die Kopplung mit den Methylenprotonen ( $\text{C}_4$ ) ist davon betroffen.

**Tabelle 1**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektraldaten

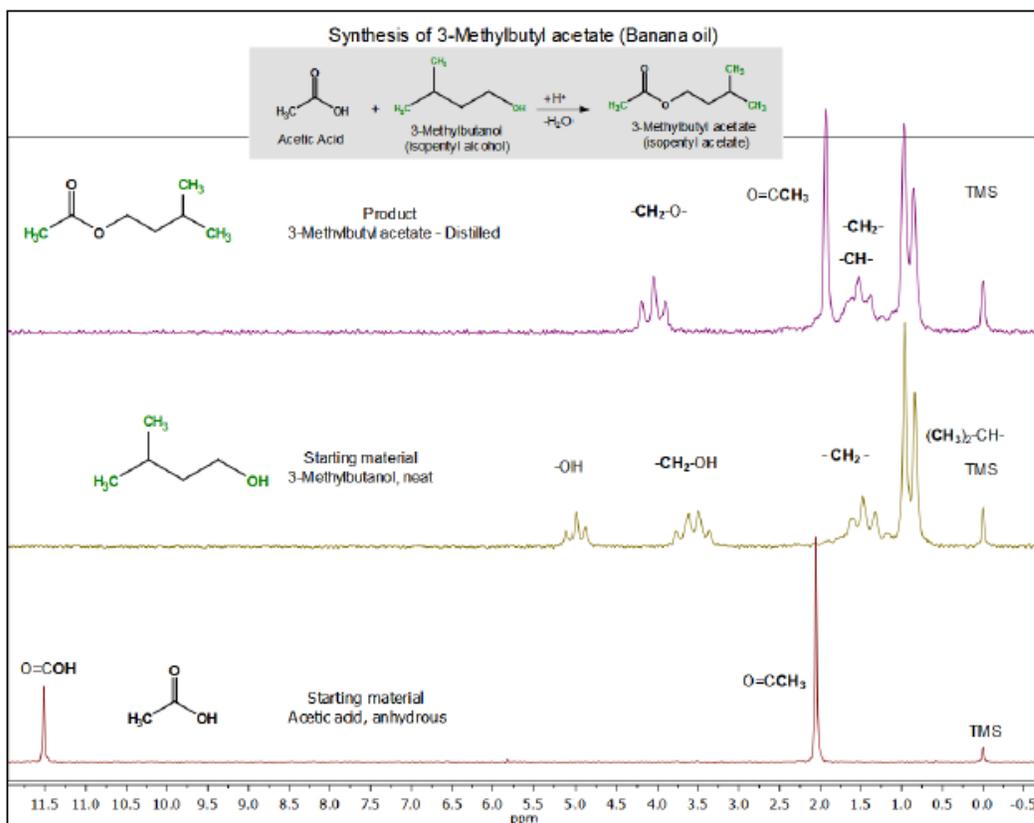
Abbildung	Verbindung	Signalgruppe	Chemische Verschiebung (ppm)	Nuklide	Multiplizität
3	Essigsäure	TMS	0	12 H	Singulett
		$\text{HO-C(=O)CH}_3$	2,05	3 H	Singulett
		$\text{HO-C(=O)CH}_3$	11,51	1 H	Singulett
4	3-Methylbutanol	TMS	0		Singulett
		$-\text{CH-(CH}_3)_2$	0,90	6 H	Dublett
		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH-}$	1,47	2 H	Triplett
		$-\text{CH-(CH}_3)_2$	1,47	1 H	Multipllett
		$-\text{CH}_2-\text{CH-(CH}_3)_2$	3,56	2 H	Quartett
		$\text{HO-CH}_2\text{CH}_2$	4,99	1 H	Triplett
5	3-Methylbutylacetat	TMS	0	12 H	Singulett
		$-\text{CH-(CH}_3)_2$	0,91	6 H	Dublett
		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH-}$	1,53	2 H	Triplett
		$-\text{CH}_2-\text{CH(CH}_3)_2$		1 H	Multipllett
		$\text{CH}_3\text{COO-}$	1,93	3 H	Singulett
		$\text{O=CO-CH}_2\text{-CH}_2$	4,05	2 H	Triplett

Die Abbildungen 6 bis 8 enthalten gestaffelte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von den unverdünnten Reaktanten, dem isolierten Produkt sowie Spektren, die in unterschiedlichen Phasen des Versuchs vom Reaktionsgemisch aufgenommen wurden. Diese Spektren machen auf sehr eindrückliche Weise deutlich, wie wichtig es ist, das Reaktionsgemisch vor der Destillation und Isolierung des Produkts richtig aufzuarbeiten. Außerdem sind die Änderungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei der Umwandlung der Reaktanten in die Produkte einfach zu erkennen.

Abbildung 6 zeigt einen Vergleich der Reaktanten und Produkte, wogegen Abbildung 7 auch das anfängliche Reaktionsgemisch vor der Zugabe des Säurekatalysators ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) enthält. Wir sehen ein Hydroxylsignal bei ungefähr 9,3 ppm, die scheinbare Änderung des Methylenquartetts in ein Triplet ( $\sim 3,5$  ppm), das Auftreten eines zweiten „Singulets“ des Methylesters unterhalb von 2,0 ppm und die Verbreiterung aller Signale. Die chemische Verschiebung der  $-\text{OH}$ -Gruppe spiegelt den schnellen Austausch zwischen dem Carbonsäureproton und dem Alkohol wider, die beide zu einem Signal verschmelzen. Seine Position wird durch die relativen Molbrüche der Bestandteile (Säure und Alkohol) bestimmt, ist die chemische Verschiebung doch eine lineare Funktion des Molbruchs der beiden labilen Protonen, die ausgetauscht werden. Dies ist ein weithin bekanntes Phänomen, das bei Alkoholgemischen auftritt.

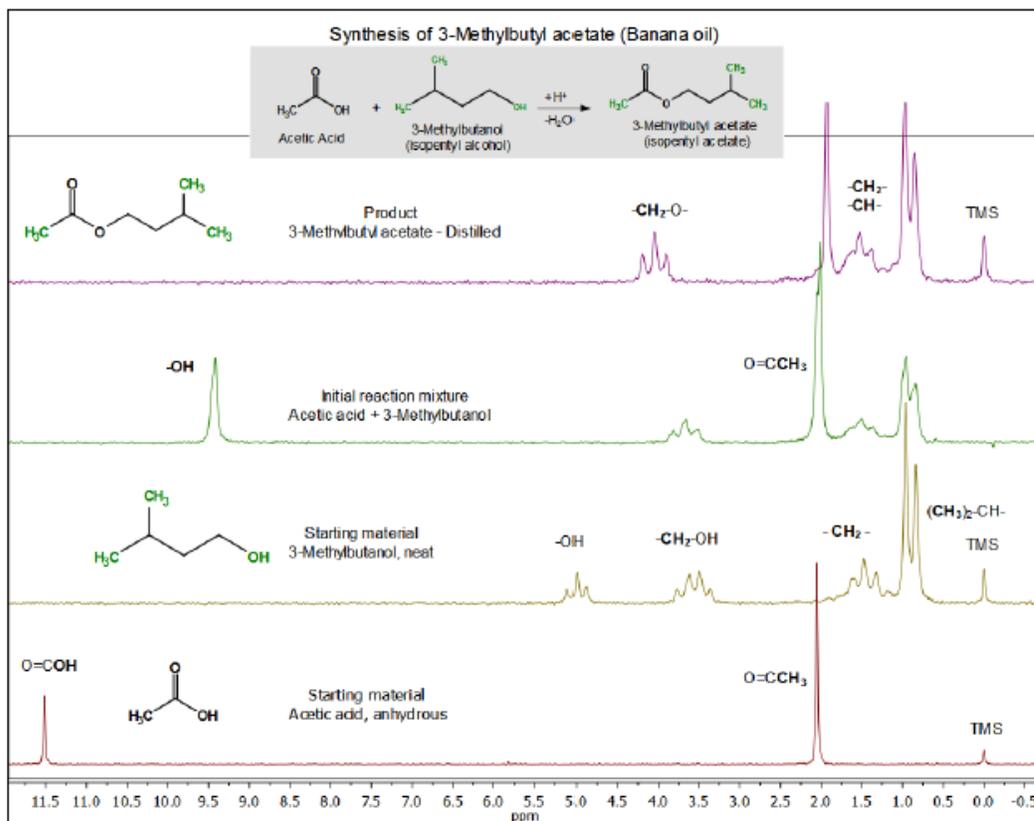
### Abbildung 6

Gestaffelte und gekennzeichnete vollständige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (45 MHz) von Essigsäure und 3-Methylbutanol (Reaktant) sowie 3-Methylbutylacetat (Produkt).



## Abbildung 7

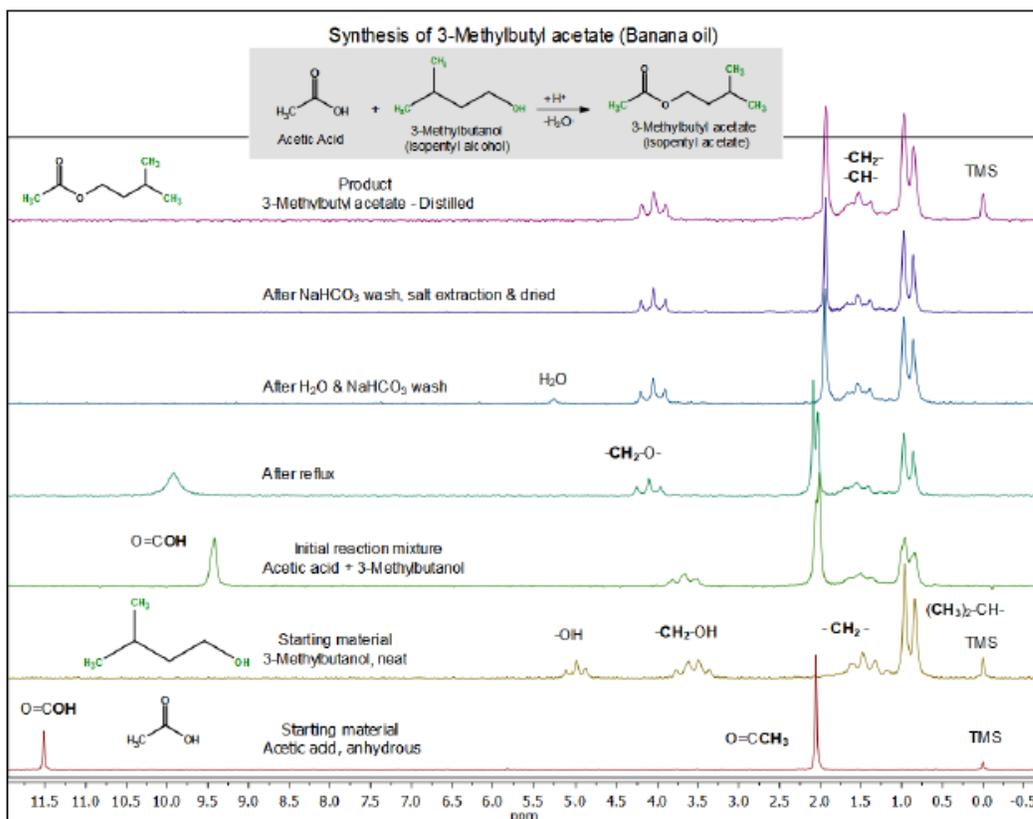
Gestaffelte und gekennzeichnete vollständige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (45 MHz) von Essigsäure und 3-Methylbutanol (Reaktanten), 3-Methylbutylacetat (Produkt) und dem anfänglichen Reaktionsgemisch vor dem Refluxieren.



In dem in [Abbildung 8](#) dargestellten Spektrum nach dem Refluxieren (4. Spektrum von unten) sind unterschiedliche und aufgelöste Singulettresonanzen erkennbar, die von den verschiedenen Typen von Carboxylmethylgruppen stammen: eine bei ungefähr 2,05 ppm von Essigsäure und eine zweite bei ungefähr 1,93 ppm vom Methylesterprodukt. Der Methylenester ( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), eine eindeutige Tripletstruktur, ist nach ungefähr 4,0 ppm tieffeldverschoben. Darüber hinaus ist das von der Mineralsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) stammende, verschmolzene Hydroxyl-/Carbonsäure-Signal, das im anfänglichen Reaktionsgemisch bei ungefähr 9,3 ppm auftritt, jetzt breiter und bei ungefähr 9,7 ppm zentriert. Die zusätzliche Tieffeldverschiebung ist auf eine Zunahme der  $\text{H}^+$ -Ionen im Gemisch zurückzuführen.

Abbildung 8

Gestaffelte und gekennzeichnete vollständige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (45 MHz) von Essigsäure und 3-Methylbutanol (Reaktanten), 3-Methylbutylacetat (Produkt) und Spektren, die zu verschiedenen Zeitpunkten während des Versuchs aufgenommen wurden.



Das verschmolzene Signal der labilen Hydroxyl-/Carbonsäure-Protonen (9,7 ppm) und das Carbonsäure-Signal (2,05 ppm) verschwinden nach dem Waschen mit Wasser und der Neutralisierung mit Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) (3. Spektrum von oben). Das Signal von Methylenester ( $-\text{CH}_2\text{-O}-$ ) ist besser aufgelöst und es ist außerdem ein Signal von Restwasser vorhanden. Das Produktspektrum wird vor der Destillation durch einen weiteren Waschschrift mit  $\text{NaHCO}_3$  und der anschließenden Salzextraktion und dem Trocknen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (oder  $\text{MgSO}_4$ ) weiter bereinigt. Die beiden in [Abbildung 8](#) dargestellten Spektren machen deutlich, dass das Produkt 3-Methylbutylacetat auch schon vor der Destillation gut isoliert ist, sind die beiden Spektren vor und nach der Destillation doch praktisch identisch.



## Bestellinformationen

Um diesen Lehrplan von der Lehrplansammlung *picoSpin NMR-Spektroskopie: Beispiellehrpläne nachzubestellen*, verwenden Sie bitte die Bestellnummer "LP52589\_E 05/14M picoSpin-Lehrplan Nr. 2, -Fischer-Veresterung".

Wenden Sie sich für technischen Support an die folgende Adresse:

Thermo Fisher Scientific  
Im Steingrund 4-6  
D-63303 Dreieich  
Telefon: +49 6103 408 1014  
E-mail: [analyze.de@thermo.com](mailto:analyze.de@thermo.com)

Wenden Sie sich für weltweiten Support an die folgende Adresse:

Thermo Fisher Scientific  
Telefon: +1 608 273 5017  
E-mail: [support.madison@thermofisher.com](mailto:support.madison@thermofisher.com)

**Hinweis** Bitte halten Sie die Seriennummer des Spektrometers bereit, wenn Sie sich an uns wenden.

## **Fischer-Veresterung von Isopentylacetat (Birnenöl): pioSpin 45**

Bestellinformationen

Diese Seite wurde bewusst leer gelassen.