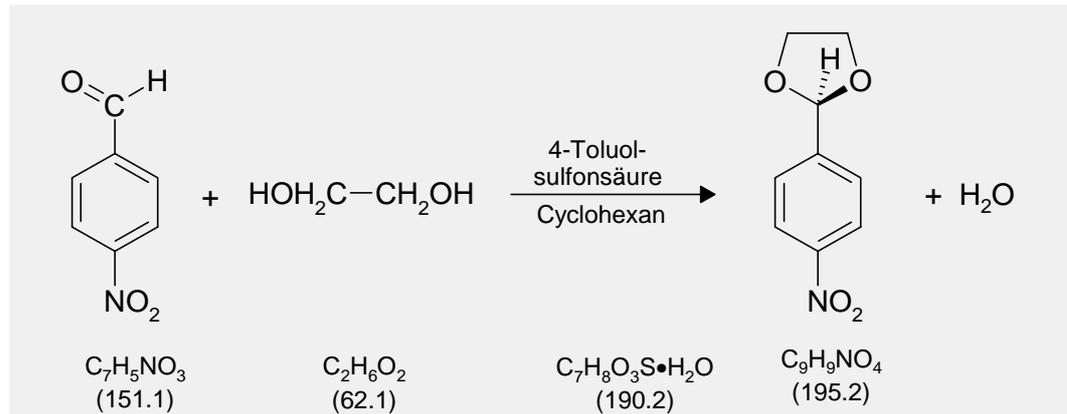


4. Reaktionen der Carbonylgruppe in Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten

4.1 Säurekatalysierte Umsetzung von 4-Nitrobenzaldehyd mit Ethylenglykol zum 1,3-Dioxolan



Arbeitsmethoden: Auskreisen von Wasser durch azeotrope Destillation, Umkristallisation.

Chemikalien

4-Nitrobenzaldehyd: R -; S 24/25; Schmp. 101-104 °C, begrenzt wasserlöslich.

Ethylenglykol: R 22; S -; Sdp. 198 °C, Schmp. -12 °C, d = 1.11, Dampfdruck bei 20 °C: 0.06 hPa, unbegrenzt mischbar mit Wasser, hygroskopisch.

4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat: R 36/37/38; S 26-37; Schmp. 103-105 °C, wasserlöslich, hygroskopisch.

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.

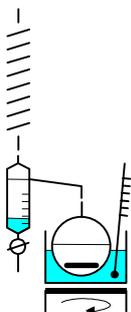
Durchführung

Betriebsanweisung beachten!

In einem 250 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab werden 3.0 ml (3.40 g, 55 mmol) Ethylenglykol, 100 ml Cyclohexan und ca. 0.30 g 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat vorgelegt. Der Kolben wird an einem Stativ so festgeklammert, dass er in ein Ölbad mit Magnetrührer mit der Hebebühne ein- bzw. ausgefahren werden kann.

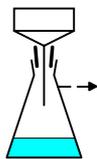
Man setzt jetzt einen Wasserabscheider mit Rückflusskühler auf (der Wasserabscheider wird am oberen Schliff (NS 29) an einem zweiten Stativ angeklammert). Im Ölbad (Badtemp. ~100 °C) wird jetzt so lange unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis sich kein Wasser mehr im graduierten Rohr des Wasserabscheiders abscheidet (Zeitbedarf etwa 30 min).

Jetzt gibt man 7.55 g (50 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd zu und erhitzt erneut unter Rückfluss zum Sieden. Die Menge des azeotrop abgeschiedenen Wassers wird in

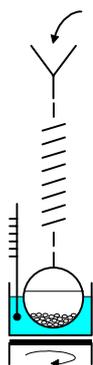


Abhängigkeit von der Zeit protokolliert. Wenn die Wasserabscheidung beendet ist (etwa 2 h), nimmt man die Apparatur aus dem Ölbad.

Isolierung und Reinigung



Die noch heiße Reaktionsmischung wird sofort vom öligen Rückstand in einen 250 ml-Erlenmeyerkolben abdekantiert. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Uhrglas abgedeckt, beim Abkühlen kristallisiert das Rohprodukt aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird abschließend noch 1 h in ein kaltes Wasserbad (ca. 6-10 °C) gestellt. Das Rohprodukt saugt man über einen Büchnertrichter/Absaugflasche ab ($\rightarrow \mathbf{E}_1, \mathbf{R}_1$), saugt lufttrocken und überführt das Produkt in eine tarierte Porzellanschale. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator wird die Rohausbeute durch Zurückwiegen bestimmt. Es sind etwa 10 g Rohprodukt zu erwarten.



Zur Reinigung wird das Rohprodukt in einem NS 29 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler in siedendem Ethanol gelöst, zur Kristallisation lässt man 1 h bei Raumtemperatur, danach noch 1 h im Eisbad stehen.

Das auskristallisierte Reinprodukt wird über einen Hirschtrichter abgesaugt, mit sehr wenig eiskaltem Ethanol nachgewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) und lufttrocken gesaugt. Das Produkt wird in eine tarierte Porzellanschale überführt und im Exsikkator im Vakuum getrocknet.

Ausbeute **Reinprodukt**: 7.5-8.7 g (75 - 80%) schwach gelbliche Kristallnadeln, Schmp. 80 - 81 °C.

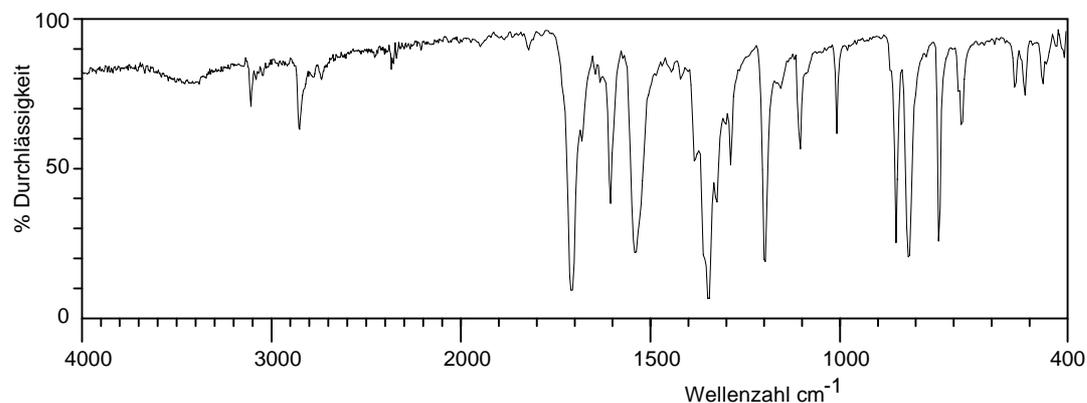
Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

E₁: Das Filterpapier wird in den Sammelbehälter für festen org. Sonderabfall **F₂** gegeben.

E₂: Die Mutterlauge wird in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall **A₂** gegeben, das Filterpapier in den Sammelbehälter für festen org. Sonderabfall **F₂**.

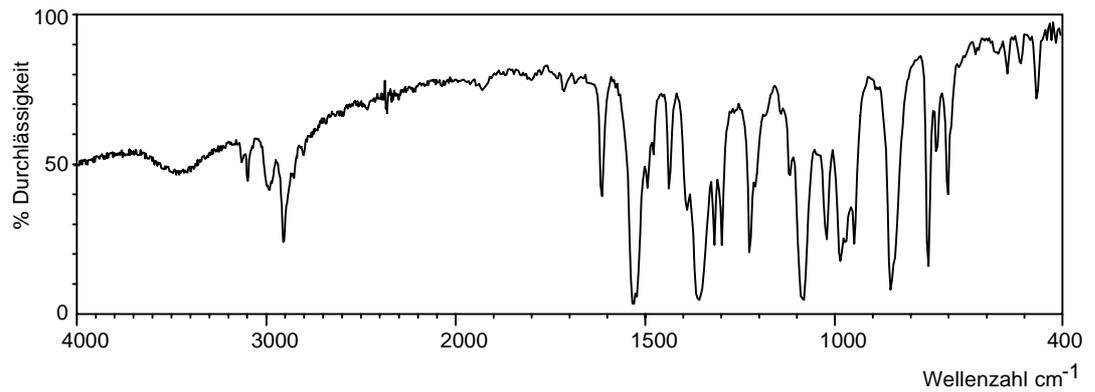
R₁: Das Filtrat kann in den Sammelbehälter für *Recycling-Cyclohexan* gegeben werden.

IR-Spektrum von 4-Nitrobenzaldehyd (KBr):



Valenzschwingungen: C-H (arom.): 3100; C=O: 1705 ; NO₂: 1535, 1350 cm⁻¹.

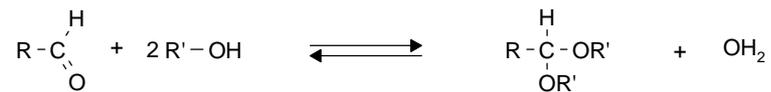
IR-Spektrum vom 1,3-Dioxolan des 4-Nitrobenzaldehyds (KBr):



Valenzschwingungen: C-H (arom.): 3100; C-H (aliphat.): 3000, 1910; C=C (arom.): 1605 ; NO₂: 1520, 1370 cm⁻¹.

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Bei allen Gleichgewichtsreaktionen, bei denen Wasser gebildet wird, also auch bei Acetal- und Ketalbildung:



kann das Gleichgewicht durch azeotrope Abdestillation des Wassers, z.B. mit Benzol, Toluol oder Cyclohexan (= "Auskreisen") zur Produktseite hin verschoben werden. Dies ist die allgemeinste Methode zur Darstellung der Acetale und Ketale.