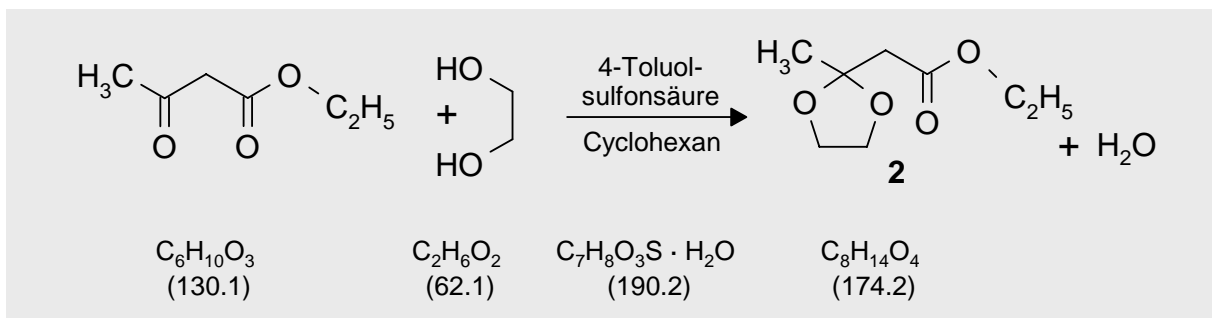


4.1.1.2 Säurekatalysierte Acetalisierung von Acetessigsäureethylester (Ethylacetoacetat) mit Ethandiol (Ethylenglykol) zum Dioxolan 2



Arbeitsmethoden: Auskreisen von Wasser durch azeotrope Destillation, Destillation **Edukt für 4.3.2.4**

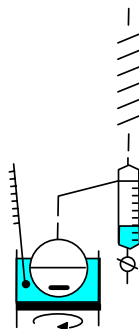
Chemikalien

Acetessigsäureethylester	Sdp. 180 °C, $d = 1.03$ g/ml.
Ethandiol	Sdp. 198 °C, $d = 1.11$ g/ml.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat	Schmp. 103–105 °C, hygroskopisch.

Durchführung

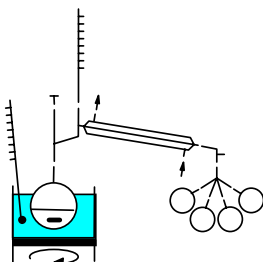
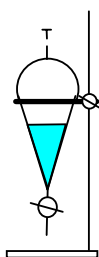
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer trockenen Apparatur aus 250 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab, Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 0.10 mol (13.01 g, 12.6 ml) Acetessigsäureethylester, 0.12 mol (7.45 g, 6.7 ml) Ethylenglykol und 0.5 g 4-Toluolsulfonsäure in 100 ml Cyclohexan vorgelegt und unter Rühren solange am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet (ca. 2 h). Man verfolgt den Reaktionsablauf durch Messung der abgetrennten Menge an Wasser pro Zeiteinheit (grafische Darstellung) ($\rightarrow \mathbf{E}_1$).¹



Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter überführt und nacheinander mit 20 ml 1 M Natronlauge² und 2 x 25 ml Wasser ausgeschüttelt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Die organische Phase wird über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet. Anschließend wird vom Trockenmittel abgesaugt (Hirschtrichter mit Absaugflasche) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der ölige Rückstand wird in einer Halbmikro-Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert (Destillationsprotokoll mit Angabe von Druck, Siedepunkt und Menge der jeweiligen Fraktionen). Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt. Bestimmen Sie die Ausbeute an *Reinprodukt 2*, Destillationsrückstand ($\rightarrow \mathbf{E}_3$). Ausbeute an **2**: 60–70%, Sdp. 104–106 °C/18 hPa, $n_D^{20} = 1.4326$.



Das Reaktionsprodukt **2** wird in **Versuch 4.3.2.4** weiter umgesetzt.

¹ Berechnen Sie die theoretisch zu erwartende Menge Reaktionswasser und vergleichen Sie mit der abge-
schiedenen Menge. Ethylenglycol geht hier teilweise als Azeotrop mit Wasser und Cyclohexan über und muss
deshalb im Überschuss zugegeben werden.

² Warum ist das Waschen mit Natronlauge für die Ausbeute an **2** wichtig?

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

E₁: Abgeschiedene Wasserphase → Entsorgung (H₂O mit RH).

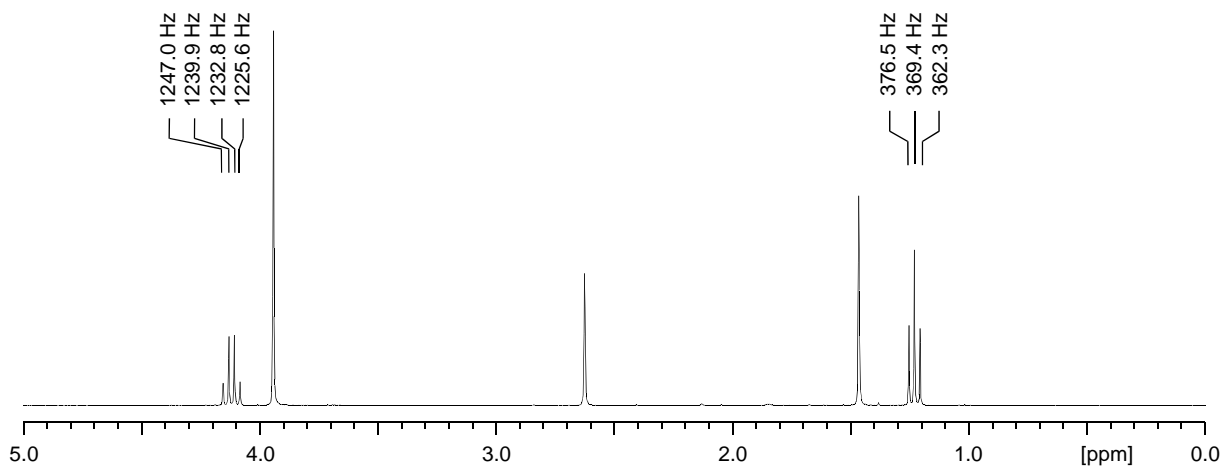
E₂: Verunreinigtes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₃: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RH).

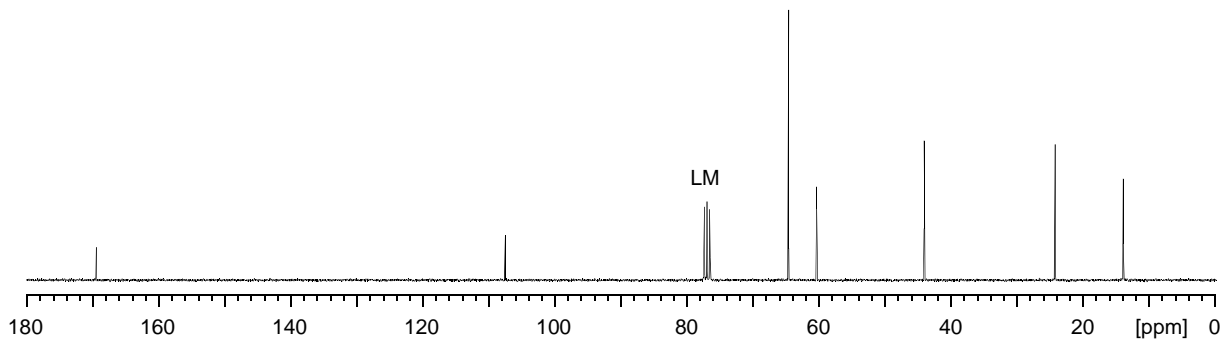
R₁: Abdestilliertes Solvens → Recycling (Cyclohexan).

Auswertung des Versuchs

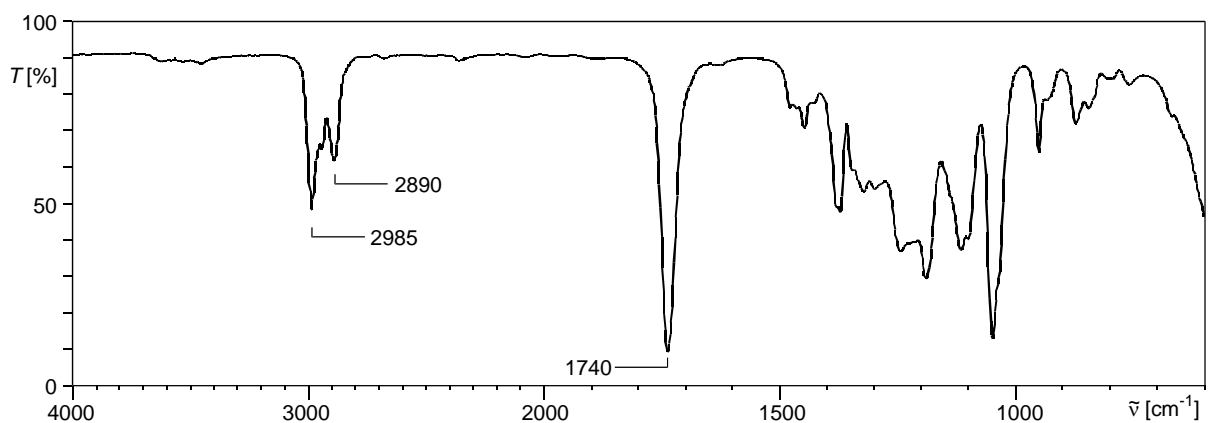
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (3 H), 1.47 (3 H), 2.63 (2 H), 3.94 (4 H) 4.12 (2 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.15 (CH₃), 24.45 (CH₃), 44.22 (CH₂), 60.50 (CH₂), 64.75 (CH₂), 107.60 (C), 169.44 (C).

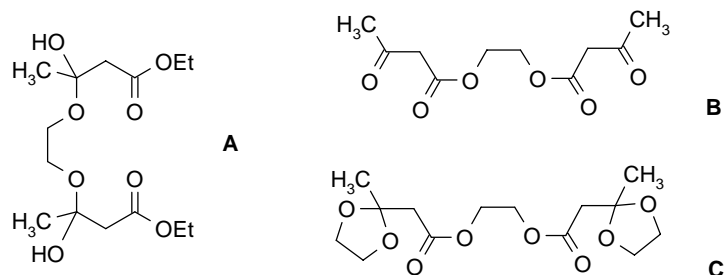


IR-Spektrum von **2** (Film):



* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich A–C ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

[1] Der Versuch basiert auf der Vorschrift von D. R. Paulson, A.L. Hartwig, G. F. Movan, *J. Chem. Educ.* **1973**, 50, 216–217. Das zum Auskreisen des Wassers verwendete Benzol wurde durch Cyclohexan ersetzt (Azeotrop Cyclohexan/Wasser (91:9), Sdp. 69 °C).