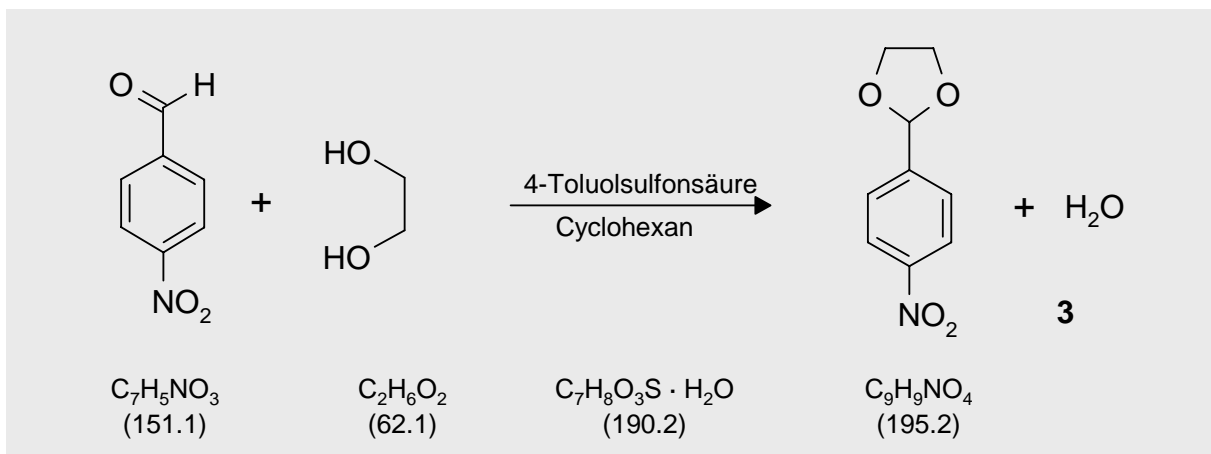


4.1.1.3 Säurekatalysierte Acetalisierung von 4-Nitrobenzaldehyd mit Ethandiol (Ethylenglykol) zum 1,3-Dioxolan 3



Arbeitsmethoden: Auskreisen von Wasser durch azeotrope Destillation, Umkristallisation

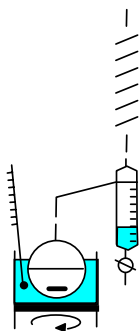
Chemikalien

4-Nitrobenzaldehyd	Schmp. 101–104 °C.
Ethandiol	Sdp. 198 °C, Schmp. –12 °C, $d = 1.11$ g/ml.
Cyclohexan	Schmp. 6 °C, Sdp. 80 °C, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa, $d = 0.78$ g/ml.
4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat	Schmp. 103–105 °C.

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer trockenen Apparatur aus 250 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab, Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 50.0 mmol (7.56 g) 4-Nitrobenzaldehyd, 55.0 mmol (3.42 g, 3.1 ml) Ethylenglykol und 0.40 g 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 90 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 abgeschiedenen Menge an Wasser pro Zeiteinheit (grafische Darstellung) ($\rightarrow \mathbf{E}_1$).¹



Isolierung und Reinigung

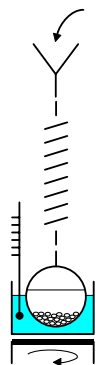
Die noch heiße Reaktionsmischung wird sofort vom öligen Rückstand in einen 250 ml-Erlenmeyerkolben abdekantiert, der Erlenmeyerkolben wird mit einem Uhrglas abgedeckt. Beim Abkühlen kristallisiert das Rohprodukt aus, zur Vervollständigung der Kristallisation wird noch 30 Minuten im kalten Wasserbad (ca. 5–10 °C) gekühlt. Das Rohprodukt wird abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{R}_1$) und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3); ($\rightarrow \mathbf{E}_1$)

Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0); ($\rightarrow \mathbf{E}_1$)

Cyclohexan (Sdp. 81 °C, DK <2.0); ($\rightarrow \mathbf{E}_1$)



Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Cyclohexan umkristallisiert. Nach der Kristallisation wird im kalten Wasserbad (ca. 5–10 °C) über einen Büchnertrichter abgesaugt (Mutterlauge → E₂) und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **3**: 60–70%, Schmp. 81–82 °C.

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

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

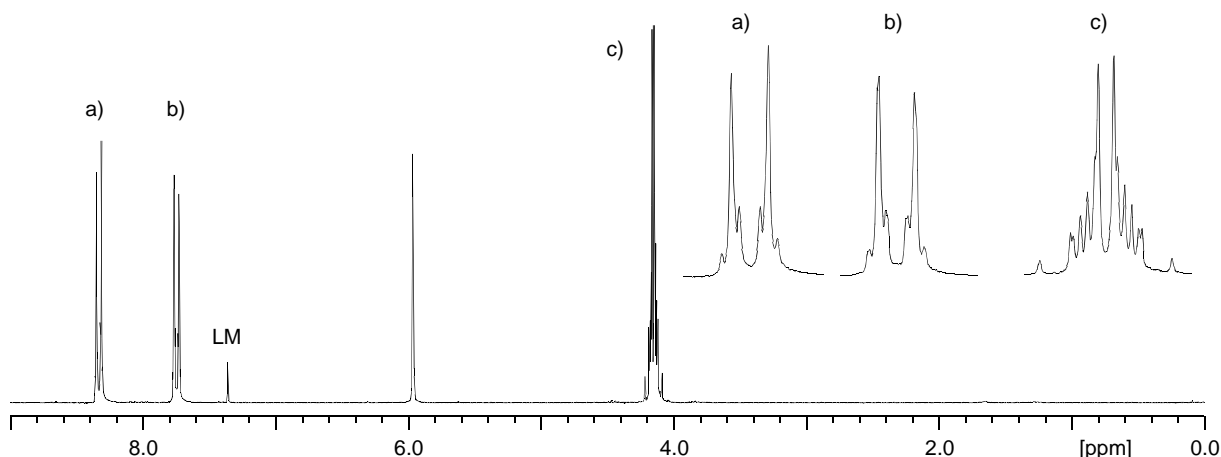
E₁: Abgeschiedene Wasserphase → Entsorgung (H₂O mit RH).

E₂: Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

R₁: Filtrat → Recycling (Cyclohexan).

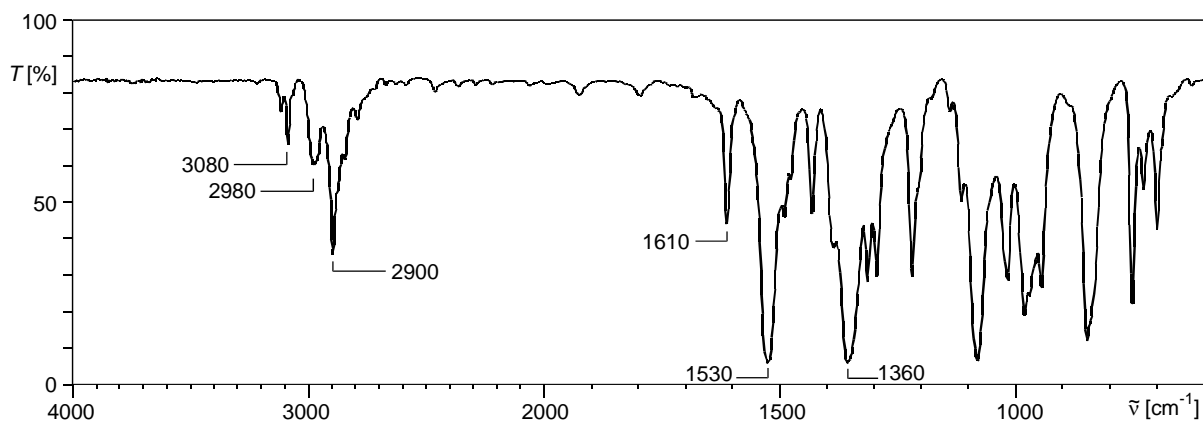
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **3** (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.98–4.16 (4 H), 5.89 (1 H), 7.65 (2 H), 8.24 (2 H).



¹³C-NMR Spektrum von **3** (62.2 MHz, CDCl₃): δ = 65.47 (CH₂), 102.28 (CH), 123.53 (CH), 127.39 (CH), 145.05 (C), 148.50 (C).

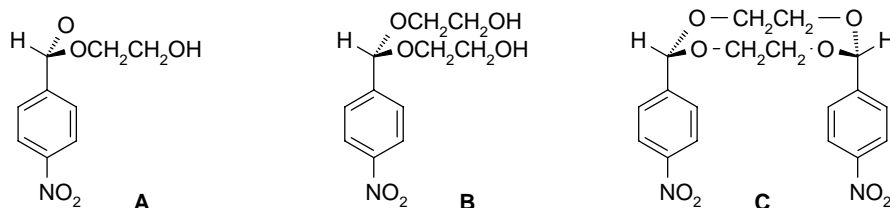
IR-Spektrum von **3** (KBr):



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

* Welche präparative Bedeutung kommt der Bildung der 1,3-Dioxolane zu?

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich A–C ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Reaktionen des 1,3-Dioxolans **3**

Man löse etwa 0.5 g **3** in 5 ml Cyclohexan und schüttle jeweils die Hälfte der Lösung in einem Mikoreagensglas

1. mit wenig halbkonz. Salzsäure
2. mit wenig 2 M Natronlauge.

Die Wasserphase wird mit einer Pipette abgezogen, man trocknet mit einer Spatelspitze Na_2SO_4 und lasse das Solvens auf einem Uhrglas abdunsten. Man vergleiche die IR-Spektren mit dem von **3**, Aussage?
Welche Bedeutung hat die Überführung von Aldehyden und Ketonen in die Acetale bzw. Ketale?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Darstellung der 1,3-Dioxolane von Aldehyden und Ketonen mit 4-Toluolsulfonsäure Monohydrat ist eine sehr allgemeine Methode.^[1] Acetale und Ketale lassen sich auch in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers und wasserfreiem CaSO_4 darstellen.^[2] Epoxide können mit Ketonen in Gegenwart von wasserfreiem CuSO_4 direkt in die 1,3-Dioxolane überführt werden.^[3]

[1] F.A.J. Meskens, *Synthesis* **1981**, 501–522.

[2] V.I. Stenberg, D.A. Kubik, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2815–2816.

[3] R.P. Hanzlik, M. Leimwetter, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 438–440.