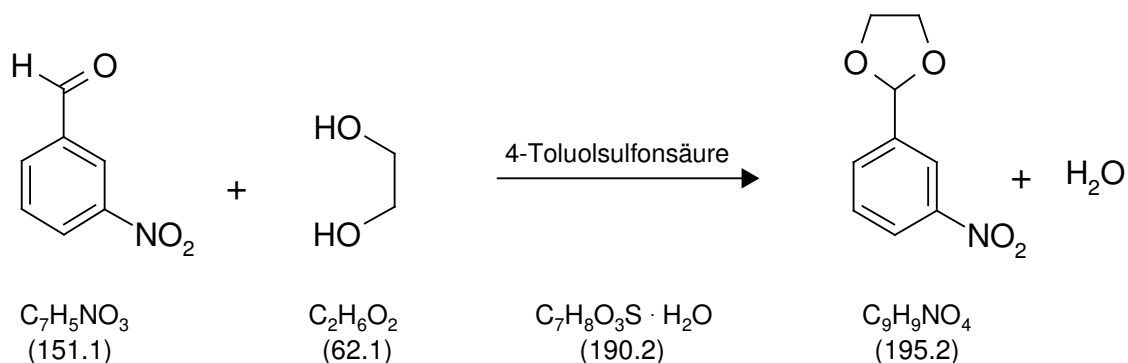


5004 Säurekatalysierte Acetalisierung von 3-Nitrobenzaldehyd mit Ethandiol zum entsprechenden 1,3-Dioxolan



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Reaktion der Carbonylgruppe in Aldehyden, Acetalisierung
Aldehyd, Alkohol, Acetal, Schutzgruppe, Säurekatalysator

Arbeitsmethoden

Synthese im Mikrowellenfeld, Rühren mit Magnetrührer, Erhitzen unter Rückfluss, Destillieren, Einleiten von Gas, Ausschütteln, Extrahieren, Abrotieren, Abfiltrieren, Umkristallisieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

100 mL Dreihalskolben, Destillationsbrücke, 100 mL Vorlagekolben, Blasenähler, Übergangsstück mit Schliff und Olive, 250 mL Zweihalskolben, Rückflusskühler, 250 mL Rundkolben, Magnetrührer, Magnetrührstab oder Kreuzrührer, Rotationsverdampfer, Absaugflasche, Büchnertrichter, Scheidetrichter, Exsikkator, Glasverbindungsrohr (NS 29, 40 cm), Mikrowellensystem ETHOS 1600

Chemikalien

3-Nitrobenzaldehyd (Schmp. 58 °C; Produkt aus Versuch 1003)	15.1 g (100 mmol)
Ethandiol (Sdp. 198 °C)	9.32 g (8.4 mL, 150 mmol)
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Monohydrat (Schmp. 103-105 °C)	1.0 g (5.3 mmol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	240 mL
Petrolether (Siedebereich 40-60 °C)	70 mL
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 15 g
Natriumdisulfit	etwa 13 g (für 20 mL gesättigte wässrige NaHSO ₃ -Lösung)

Durchführung der Reaktion

Zum Aufbau der Reaktionsapparatur im Mikrowellengerät siehe "Technische Anleitung zum Aufbau der Standarddruckfluss-Apparatur im Mikrowellemsystem ETHOS 1600".

Die hier verwendete Apparatur ist im Vergleich zur Standarddruckfluss-Apparatur etwas modifiziert: Anstelle des Zweihalskolbens wird ein Dreihalskolben verwendet, der Rückflusskühler wird durch eine Destillationsbrücke mit Vorlagekolben ersetzt. In den einen seitlichen Schliff des Dreihalskolbens wird der Temperaturmessfühler eingesetzt, am zweiten seitlichen Schliff wird über einen Schliffaufsatz ein PTFE-Schlauch angeschlossen, der durch die dafür vorgesehene Gehäusebohrung nach außen geführt und über einen Blasenähler und einen Absperrhahn an die Druckluft- oder Stickstoffversorgungsleitung angeschlossen wird. Der Durchfluss des Kühlwassers im Kühlmantel der Destillationsbrücke kann bei diesem Versuch sehr langsam eingestellt werden. Der Absperrhahn ist zunächst geschlossen.

Bild 1: Dreihalskolben mit Gaseinleitung und faseroptischem Temperaturmessfühler

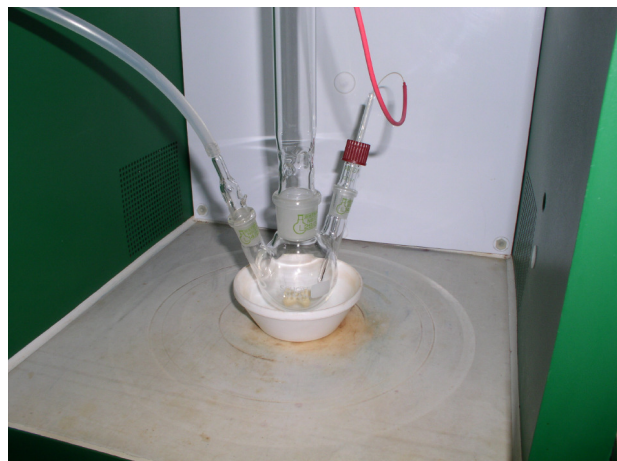


Bild 2: Destillationsbrücke als Aufbau auf dem Glasverbindungsrohr



In dem 100 mL Dreihalskolben mit Kreuzrührer werden 15.1 g (100 mmol) 3-Nitrobenzaldehyd, 9.32 g (8.4 mL, 150 mmol) Ethandiol sowie 1.0 g (5.3 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird insgesamt 50 Minuten mit 900 W bei einer Solltemperatur von 130 °C bestrahlt.

Während der ersten 25 Minuten bleibt der Gasabsperrhahn geschlossen. Dabei stellt sich im Glasverbindungsrohr ein schwacher Rückfluss ein. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemischs bestehen im wesentlichen aus Wasser und Ethandiol. Da die Absorption der

Mikrowellen in der Gasphase viel geringer ist als in der Flüssigphase, destilliert ohne zusätzlichen Luftstrom weder Wasser noch Ethandiol über.

Nach 25 Minuten Reaktionszeit unter Rückfluss wird bei laufendem Mikrowellenprogramm ein Luft- oder Stickstoffstrom mit einer solchen Geschwindigkeit durch die Apparatur geleitet, dass im Blasenähler keine einzelnen Blasen mehr sichtbar sind (bei vorhandenem Durchflussmesser 5 L/h). Im Vorlagekolben sammeln sich 3-8 mL eines Gemisches aus Wasser und überschüssigem Ethandiol mit geringen Mengen an Produkt.

Aufarbeitung

Nach Programmende wird der Reaktionskolben in ein Wasserbad gestellt und der ölige zur Kristallisation neigende Inhalt 5 Minuten gerührt. Man gibt dann 80 mL Wasser zu und rührt 15 Minuten intensiv weiter. Das Wasser wird über einen Faltenfilter von dem elfenbeinfarbenen festen Produkt abgetrennt; die in Kühler und Vorlagekolben auskristallisierten Produktsuren werden mit Wasser ausgespült und ebenfalls abfiltriert.

Rohausbeute: 18.6 g; Schmp. 50-52 °C; GC-Reinheit 98%

Um nicht umgesetzten Aldehyd als Natriumhydrogensulfit-Addukt zu entfernen, wird das Rohprodukt (es kann noch feucht sein) in 200 mL *tert*-Butylmethylether gelöst und einmal mit 20 mL gesättigter wässriger Natriumhydrogensulfit-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von maximal 40 °C vollständig abdestilliert. Die Badtemperatur sollte wegen des niedrigen Schmelzpunkts des Produkts nicht höher sein. Als Rückstand bleibt ein blassgelbes feinkristallines Produkt.

Ausbeute: 17.7 g (90.7 mmol, 91%); Schmp. 52-54 °C; GC-Reinheit 99.8%

Das Produkt kann aus dem Lösungsmittelgemisch *tert*-Butylmethylether/Petrolether umkristallisiert werden: Dazu wird das Produkt in einen 250 mL Zweihalskolben mit Magnetrührstab gegeben und mit einem Gemisch aus 40 mL *tert*-Butylmethylether und 50 mL Petrolether (40-60 °C) versetzt. Der Kolben wird, wie für die Standardrückflussapparatur beschrieben, im Mikrowellengerät installiert und 2 Minuten unter Rühren mit 500 W bei 55 °C unter Rückfluss erhitzt. Die klare Lösung wird während der fünfminütigen Ventilationszeit im Mikrowellengerät mit einem Wasserbad gekühlt. Den halbfesten Kristallbrei lässt man noch mindestens 15 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend noch etwa 1 Stunde im Kühlschrank stehen. Die Kristalle werden mit einem Büchnertrichter abgesaugt. Der Kristallisationskolben wird zweimal mit je 10 mL Petrolether ausgewaschen und das Produkt auf dem Filter damit gewaschen. Das umkristallisierte Produkt wird im Exsikkator bei vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute 16.4 g (84.0 mmol, 84%); Schmp. 53-55 °C

Nach Abrotieren des Lösungsmittels aus der Mutterlauge der Umkristallisation bleibt ein Rückstand von 1.2 g, der zu 95% aus Produkt besteht.

Anmerkungen

Wird die Reaktion nur unter Rückfluss ohne Abdestillieren der flüchtigen Substanzen durchgeführt, liegt der Umsatz von 3-Nitrobenzaldehyd unter 90%.

Mit dem Kondensatwasser geht etwas Ethandiol als Azeotrop mit in die Vorlage über.

Durch Ausrühren des Rohprodukts mit Wasser wird Ethandiol und ein Teil des nicht umgesetzten Aldehyds sowie *p*-Toluolsulfonsäure entfernt.

Bei der Umkristallisation verhindert die Wasserbadkühlung der erhaltenen Produktlösung im Mikrowellengerät bei geöffneter Gehäuseklappe die Freisetzung heißer Lösungsmitteldämpfe bei Entnahme des Kolbens.

Abfallbehandlung

Recycling

Der nach Aufarbeitung des Rohprodukts abrotierte *tert*-Butylmethylether kann zum Umkristallisieren verwendet werden. Der Rest des Ethers wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Mutterlauge von der Umkristallisation	Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

Umsetzung und Aufarbeitung bis zum Rohprodukt 2 Stunden

Aufarbeitung bis zum Reinprodukt 1 Stunde

Umkristallisation mit Trocknung etwa 2 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

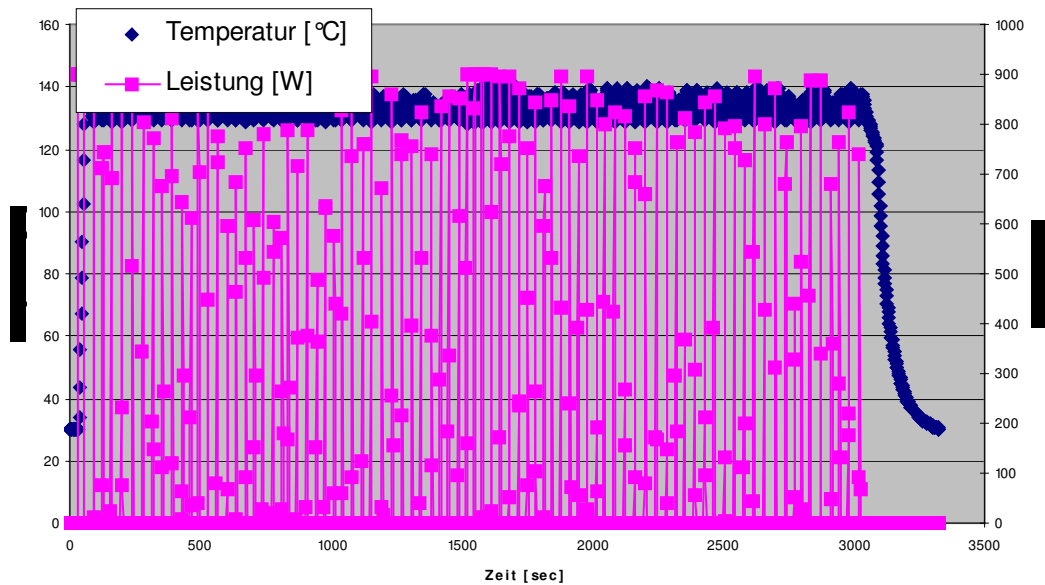
Nach Ausrühren des Reaktionsgemisches mit Wasser

Schwierigkeitsgrad

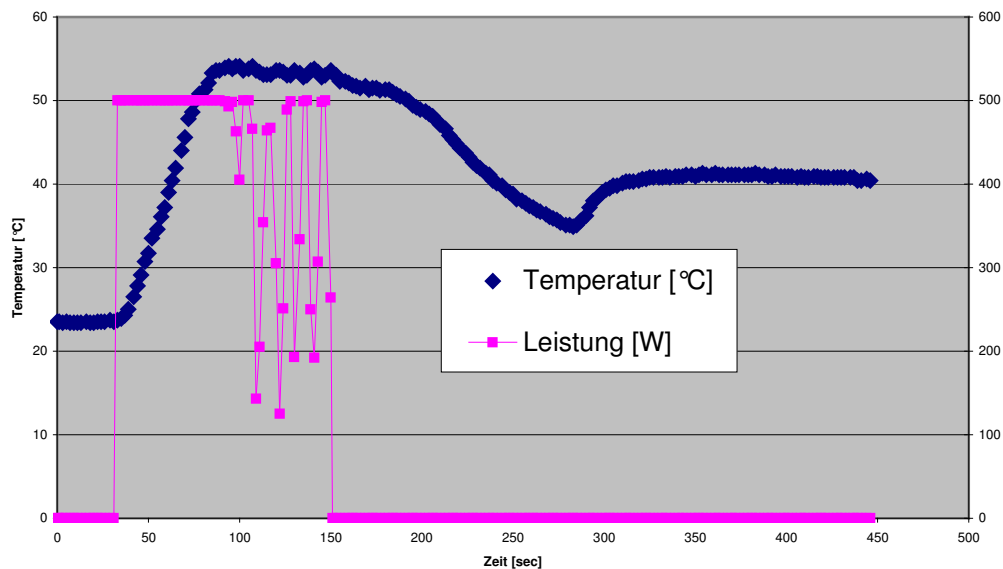
Mittel

Analytik

Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Synthese im Mikrowellenfeld



Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Umkristallisation im Mikrowellenfeld



Reaktionskontrolle mit GC

Probenvorbereitung: Jeweils eine 20 mg Probe wird in 0.5 mL Essigsäureethylester gelöst. 3 μ L dieser Lösung werden eingespritzt.
Zur Untersuchung des ausgeschüttelten Produkts können von der *tert*-Butylmethylether-Lösung 3 μ L eingespritzt werden

GC-Bedingungen:

Säule: HP-5; Länge 30 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 μ m

Aufgabesystem: Splitverhältnis 194:1

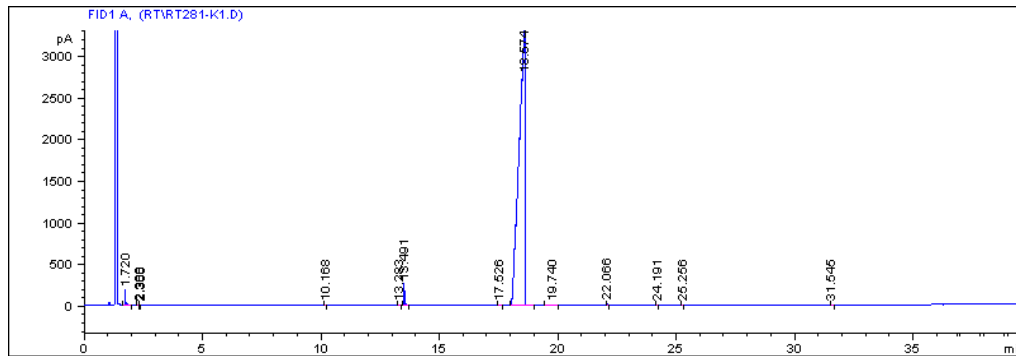
Trärgas: H₂, Säulenvordruck 31 kPa

Ofentemperatur: 3 min isotherm bei 50 °C, anschließend Temperaturrampe 8 °C/min auf 320 °C

Detektor: 300 °C

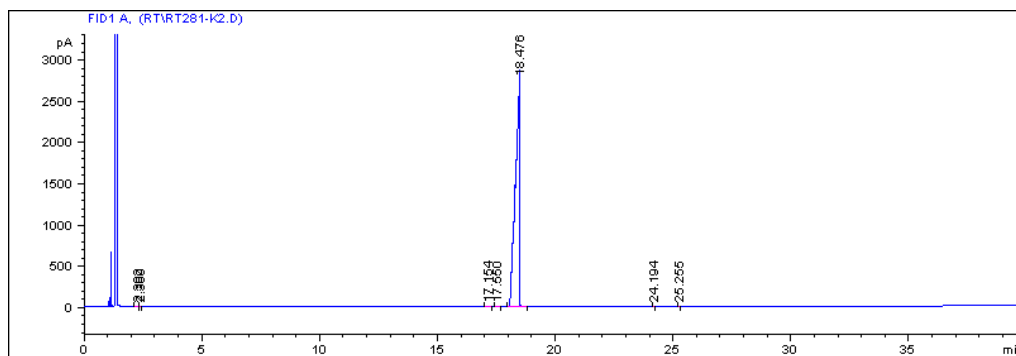
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt (aus Wasser)



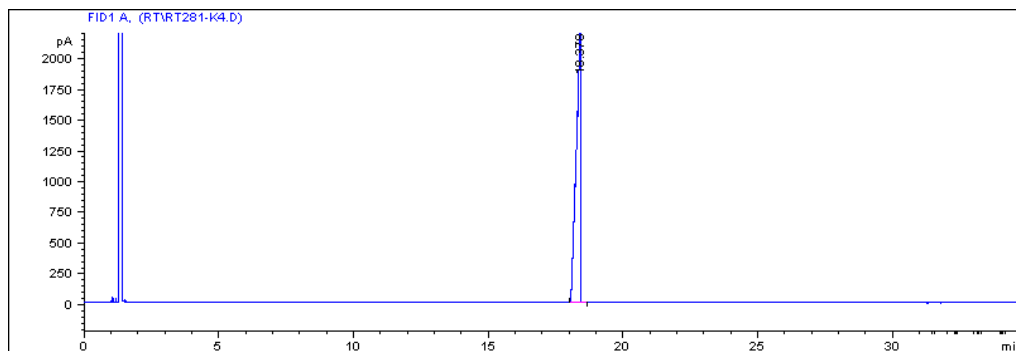
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
1.7	Edukt (Ethandiol)	0.7
13.5	Edukt (3-Nitrobenzaldehyd)	1.0
18.5	Produkt (2-(3-Nitrophenyl)-1,3-Dioxolan)	98.3

GC vom Produkt (nach Ausschütteln mit Hydrogensulfit-Lösung)



Die Probe enthält 99.8% Produkt

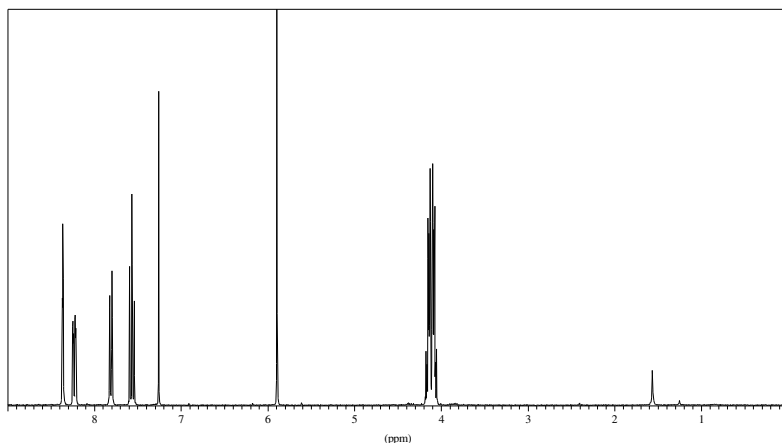
GC vom Produkt (nach Umkristallisieren)



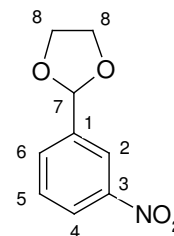
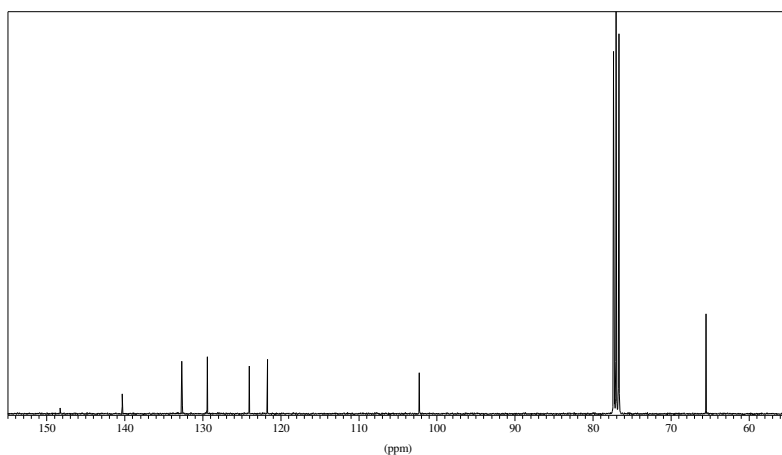
Die Probe enthält 100% Produkt

GC vom Rückstand der Mutterlauge (von der Umkristallisation)

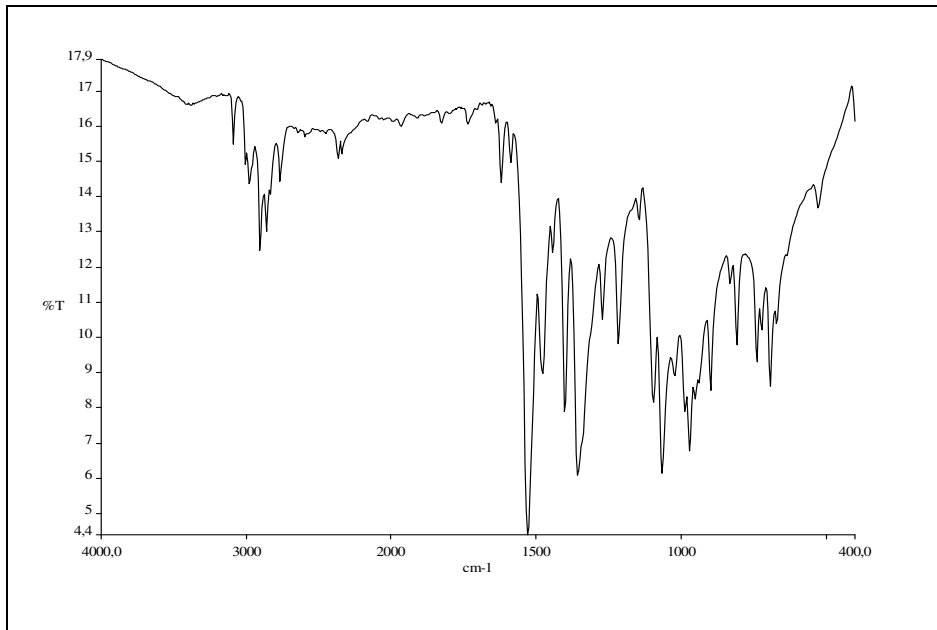
Der in der Mutterlauge enthaltene Rückstand (1.2 g) enthält neben 95% Produkt 5% nicht näher untersuchte Verunreinigungen.

^1H NMR-Spektrum vom Produkt (200 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
8.37 - 8.35	m	1	2-H
8.25 - 8.20	m	1	4-H
7.83 - 7.79	m	1	6-H
7.60 - 7.54	m	1	5-H
5.90	s	1	7-H
4.18 - 4.05	m	4	8-H
1.55			Wasser
7.26			Lsgm.

 **^{13}C NMR-Spektrum vom Produkt (300 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Zuordnung
65.5	- O - CH_2 - CH_2 - O -
102.3	- O - CH - O -
121.7	CH Aromat
124.0	CH Aromat
129.4	CH Aromat
132.7	CH Aromat
140.4	C - CH(Dioxolan) Aromat
148.3	C - NO_2 Aromat
76.5-77.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Produkt (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3093	C – H – Valenz, Aromat
2978, 2905, 2862	C – H – Valenz, Alkan
2769	C – H – Valenz, O – CH – O
1621, 1588	C = C – Valenz, Aromat
1532, 1359	N = O – Valenz, asymm. u. symm.