

Umsetzung von Aldehyden mit Acetanhydrid

Reaktionstyp: Perkin-Reaktion

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren, Wasserdampfdestillation

Geräte:

Standardgeräte, Wasserdampfkanne

Chemikalien:

Teil 1:

- Benzaldehyd (10.0 g)
- Acetanhydrid (15.0 g)
- Natriumacetat (5.0 g)
(wasserfrei)
- Natriumcarbonat
- Salzsäure
- Ethanol

Teil 2:

- Salicylaldehyd (15.0 g)
- Acetanhydrid (25.0 g)
- Natriumacetat (20.0 g)
(wasserfrei)
- Natriumcarbonat
- Diethylether (>350 mL)
- Natriumsulfat

Warnhinweise:

Acetanhydrid verursacht Verätzungen, besonders am Auge. Der stechende Geruch und der starke Tränenreiz des Dampfes bilden eine gute Warnwirkung.

Benzaldehyd ist mindergiftig und hat auf der Haut eine reizende und entfettende Wirkung. Da er im Körper zu der physiologisch unwirksamen

Benzoessäure oxidiert wird, gilt er als relativ harmlos.

Salicylaldehyd ist mindergiftig beim Verschlucken.

Das in Teil 1 erhaltene Produkt ist hautreizend.

Das Produkt in Teil 2 ist mindergiftig beim Verschlucken.

Hinweis:

Benzaldehyd zersetzt sich beim Stehenlassen relativ rasch (*Welche Verbindung entsteht dabei?*) und ist daher ohne weitere Reinigung fast immer unbrauchbar. Kontrollieren Sie die Substanz dünnschichtchromatografisch!

Zur Absolutierung wird zunächst mit wässriger Natriumcarbonat-Lösung gründlich gewaschen. (*Nötigenfalls dabei mit etwas Diethylether verdünnen.*).

Die abgetrennte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abtrennen des Trockenmittels am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Für die Umkristallisation in Teil 2 ist reichlich Zeit zu lassen, da die Substanz schwer auskristallisiert.

Ausführung:

Teil 1: Umsetzung von Benzaldehyd mit Acetanhydrid

Ein Gemisch von frisch destilliertem Benzaldehyd (10.0 g), Acetanhydrid (15.0 g) und wasserfreiem Natriumacetat (5.0 g) werden in einem 100-mL-Kolben mit Rückflusskühler im PEG-Bad 7 h zum Sieden erhitzt.

Die noch heiße Masse wird in 100 mL Wasser eingegossen und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Destillation wird abgebrochen, wenn keine zwei Phasen mehr übergehen (*Prüfen Sie dies, indem Sie den Vorlagekolben wechseln und für weitere 10 min destillieren!*).

Der Destillationssumpf wird sofort noch in der Wärme mit überschüssigem festem Natriumcarbonat versetzt und heiß filtriert. Das Filtrat wird vorsichtig (!) mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach dem Erkalten wird abgesaugt.

Ausbeute: g

Die Substanz wird aus wässrigem Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: g Schmelzpunkt.: °C

Teil 2: Umsetzung von Salicylaldehyd mit Acetanhydrid

In einem 250-mL-Rundkolben mit Rückflusskühler wird ein Gemisch von Salicylaldehyd (15.0 g), Acetanhydrid (25.0 g) und wasserfreiem Natriumacetat (20.0 g) 5 h lang im PEG-Bad erwärmt (Badtemperatur 140-145 °C).

Nach dem Erkalten wird Wasser hinzugefügt und fünfmal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mehrmals mit insgesamt 250 mL gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen.

Die gesammelten Waschlösungen werden zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Alle etherischen Phasen werden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren abgedampft.

Ausbeute: g

Der erhaltene Rückstand wird aus Diethylether oder aus wässrigem Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: g Schmelzpunkt.: °C

Wenn Sie Schwierigkeiten bei der Umkristallisation haben, so fertigen Sie ein Dünnschichtchromatogramm des Rohproduktes an und besprechen Sie das Ergebnis mit Ihrem Assistenten! Ziehen Sie dabei auch eine Vorreinigung des Produktes durch Feststoffdestillation in Betracht.

Fragen vor der Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion im Detail an. Benennen Sie die Produkte korrekt!
2. Nennen Sie Vorkommen und Verwendung der in Teil 2 herzustellenden Substanz!
3. Wie kann das Reaktionsende festgestellt werden?
4. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und deren Struktursicherung.
5. Welche Unterschiede zwischen Edukte und Produkt erwarten Sie im IR- und ¹H-NMR-Spektrum?

Aufgaben nach der Durchführung des Versuchs:

6. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 4!

Literatur:

--