

10-16 Umsetzung von Aldehyden mit Acetanhydrid

Dieser Versuch erfordert eine gute Zeitplanung, damit er ohne Verzug durchgeführt werden kann! Sie sollten insbesondere den Teil 2 nicht als letzten Versuch durchführen, da sich die Kristallisation des Produktes längere Zeit hinziehen kann!

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren, Wasserdampfdestillation

Geräte: Standardgeräte, Wasserdampfkanne

Chemikalien:

Teil 1: Benzaldehyd (10 g), Acetanhydrid (15 g), Natriumacetat (wasserfrei) (5 g), Natriumcarbonat, Salzsäure, Ethanol

Teil 2: Salicylaldehyd, Acetanhydrid (25 g), Natriumacetat (wasserfrei) (20 g), Diethylether (350 ml), Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Diethylether

Warnhinweise:

Acetanhydrid verursacht Verätzungen, besonders am Auge. Der stechende Geruch und der starke Tränenreiz des Dampfes bilden eine gute Warnwirkung. Benzaldehyd ist gesundheitsschädlich und hat auf der Haut eine reizende und entfettende Wirkung. Da er im Körper zu der physiologisch unwirksamen Benzoesäure oxidiert wird, gilt er als relativ harmlos. Salicylaldehyd ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Das in Teil 1 erhaltene Produkt ist hautreizend. Das Produkt in Teil 2 ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

Hinweise:

- Benzaldehyd zersetzt sich beim Stehenlassen relativ rasch. (Welche Verbindung entsteht dabei?) Prüfen Sie durch ein Dünnschichtchromatogramm auf Einheitlichkeit! Beachten Sie, dass Sie dazu den Benzaldehyd nicht etwa pur auf die DC-Karte auftragen dürfen, sondern ihn in einem geeigneten Lösungsmittel lösen müssen. Benzaldehyd ist auf der DC-Karte sehr leicht zu erkennen, weil die Ränder des Flecks wolkig verwaschen sind. (Woran liegt das?) Rechnen Sie damit, dass Sie auf der DC-Karte immer auch das Zersetzungsprodukt sehen. Kleine Mengen davon sind unbedenklich. Versuchen Sie, die Menge des Zersetzungsprodukts zu schätzen. Ist das nicht mehr als 5 % können Sie sich die Aufreinigung auf jeden Fall sparen!

Unreiner Benzaldehyd ist vor der Destillation sehr gründlich mit Natriumcarbonatlösung auszusütteln oder - noch besser - intensiv zu verrühren. Wenn die organische Phase zu ölig ist, können Sie mit etwas Diethylether verdünnen¹. Prüfen Sie, ob die wässrige Phase nach dem Abtrennen noch basisch reagiert. Andernfalls ist erneut mit frischer Carbonatlösung zu waschen. Die abgetrennte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und über einer Spatelspitze Zinkpulver destilliert. Destillieren Sie zunächst ev. vorhandenen Diethylether bei Normaldruck ab! Anschließend wird der Benzaldehyd im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Arbeiten Sie bei möglichst niedrigem Druck und vermeiden Sie jede unnötige Wärmebelastung! Ermitteln Sie vor Beginn der Destillation den Siedepunkt, mit dem bei dem erhaltenen Druck Ihrer Apparatur zu rechnen ist! Der

¹ Beim Auftreten von Emulsionen siehe

<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~flehmann/gp/laborpraxis/scheidetrichter-phasengrenze.html>

Benzaldehyd ist danach nicht schon deshalb gereinigt, weil Sie viel Mühe investiert haben, sondern nur dann, wenn Sie auch alles richtig gemacht haben.

- Acetanhydrid hydrolysiert beim Stehen lassen zu Essigsäure. Derartige Chargen sind für diesen Versuch unbrauchbar. Die Einheitlichkeit kann im Haus derzeit nur per NMR-Spektrum untersucht werden². Dies müssen Sie rechtzeitig tun, damit Ihnen das Spektrum zur Verfügung steht, wenn Sie den Versuch beginnen wollen. Ansonsten muss das Anhydrid frisch destilliert werden. Informieren Sie sich zuvor über die Siedepunkte!! Wann siedet die Essigsäure, wann das Anhydrid? Wenn Sie nicht kompetent handeln, setzen Sie möglicherweise mit abdestillierter Essigsäure um. Die Versuche funktionieren dann auf gar keinen Fall!
- Für die Umkristallisation in Teil 2 ist reichlich Zeit zu lassen, da die Substanz schwer auskristallisiert. (Sie können in Raum 31.02 falls nötig einen Impfkristall erhalten.)

Ausführung:

1. Umsetzung von Benzaldehyd mit Acetanhydrid:

Ein Gemisch von frisch destilliertem Benzaldehyd (10 g), Acetanhydrid (15 g) und wasserfreiem Natriumacetat (5 g) werden in einem 100-ml-Kolben mit Rückflusskühler im PEG-Bad 7 Stunden zum Sieden erhitzt. Die noch heiße Masse wird in 100 ml Wasser eingegossen und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Destillation wird abgebrochen, wenn keine 2 Phasen mehr übergehen. (*Priüfen Sie dies, indem Sie den Vorlagekolben wechseln und für weitere 10 Min. destillieren!*) Der Destillationssumpf wird sofort noch in der Wärme mit überschüssigem festen Natriumcarbonat versetzt und heiß filtriert. Das Filtrat wird vorsichtig (!) mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal!

Die Substanz wird aus wässrigem Ethanol umkristallisiert. Bestimmen Sie die Reinausbeute.

2. Umsetzung von Salicylaldehyd mit Acetanhydrid:

In einem 250-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler wird ein Gemisch von Salicylaldehyd (15 g), Acetanhydrid (30 g) und wasserfreiem Natriumacetat (20 g) 5 Stunden lang im PEG-Bad erwärmt (*Badtemperatur 140-145 °C*). Nach dem Erkalten wird Wasser hinzugefügt und mit Diethylether (5 Mal 50 ml) extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mehrmals mit insgesamt 250 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die gesammelten Waschlösungen werden 2 Mal je 50 ml Diethylether extrahiert. Alle etherischen Phasen werden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren abgedampft. Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal!

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

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. Bestimmen Sie die Reinausbeute.

² Einfacher wäre ein GC, was dem Praktikum derzeit aber nicht zur Verfügung steht.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an! Benennen Sie die entstehenden Produkte korrekt.
2. Nennen Sie Vorkommen und Verwendung der in Teil 2 herzustellenden Substanz!
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 3!
5. Das in Teil 2 hergestellte Produkt ist ein heftig umstrittener Lebensmittelinhaltsstoff. Geben Sie einen Überblick.