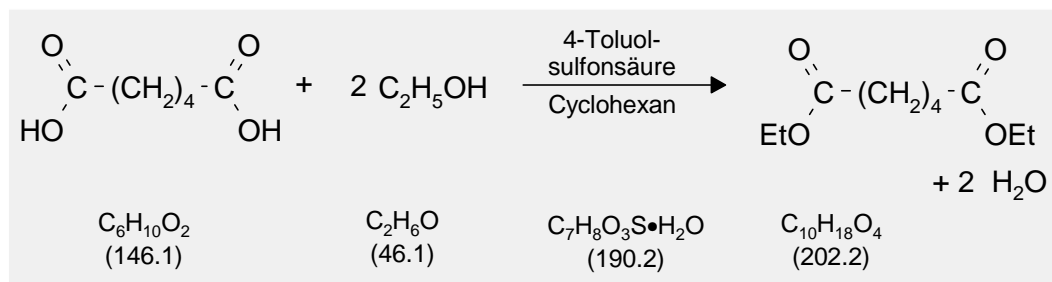


4.2 Säurekatalysierte Umsetzung von Adipinsäure mit Ethanol zu Adipinsäurediethylester unter azeotroper Abdestillation des Reaktionswassers.



Arbeitsmethoden: Auskreisen von Wasser durch azeotrope Destillation, fraktionierende Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Chemikalien

Adipinsäure: R 36; S -; Schmp. 148-151 °C, Löslichkeit in Wasser 15 °C 14 g/l.

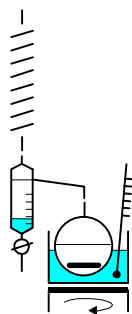
4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat: R 36/37/38; S 26-37; Schmp. 103-105 °C, wasserlöslich, hygroskopisch.

Cyclohexan: R: 11-38-50/53-65-67, S: 9-16-33-60-61-62; Sdp. 80 °C; Schmp. 6 °C; d = 0.78; Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa; Flammpunkt: -18 °C.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, d = 0.74; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

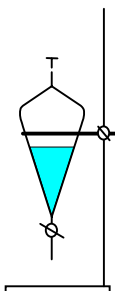
Durchführung

Betriebsanweisung beachten!

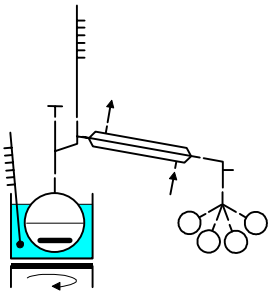


In einem 250 ml Rundkolben, der so am Stativ angeklammert wird, dass er in ein Ölbad mit Magnetrührer mit einer Hebebühne ein- bzw. ausgefahren werden kann, werden 14.61 g (0.10 mol) Adipinsäure zusammen mit 23.4 ml (18.5 g, 0.40 mol) Ethanol, 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 150 ml Cyclohexan vorgelegt. Man setzt jetzt einen Wasserabscheider mit Rückflusskühler auf (der Wasserabscheider wird am oberen Schliff (NS 29) an einem zweiten Stativ geklammert). Man erwärmt nun im Ölbad (Badtemp. 100-110°C) zum Sieden, Wasser aus dem Ethanol und 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wird jetzt mit dem Cyclohexan/ Wasser-Azeotrop ausgekreist, es setzt sich im graduierten Rohr des Wasserabscheiders ab. Die abgeschiedene Wassermenge wird in Abhängigkeit von der Zeit mitprotokolliert. Wenn kein Wasser mehr übergeht ist die Reaktion beendet (Dauer ca. 2 h), das Ölbad wird entfernt.

Isolierung und Reinigung



Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in einen 250 ml-Scheidetrichter überführt und mit 50 ml Wasser, dann mit 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (Scheidetrichter wegen der möglichen Entwicklung von Kohlendioxid öfters belüften) und zum Schluss nochmal mit 25 ml Wasser gründlich ausgeschüttelt (→ E₁). Die vereinigten Wasserphasen extrahiert man nochmal mit 50 ml Cyclohexan, die vereinigten organischen Phasen werden über wenig



Natriumsulfat getrocknet. Man filtert vom Trockenmittel über einen kleinen Büchnertrichter ab (mit 20 ml Cyclohexan nachwaschen) und destilliert das Lösungsmittel aus einem tarierten 250 ml NS29-Rundkolben am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck ab (\rightarrow **R₁**). Der ölige Rückstand ist das Rohprodukt, man bestimme die Rohausbeute!

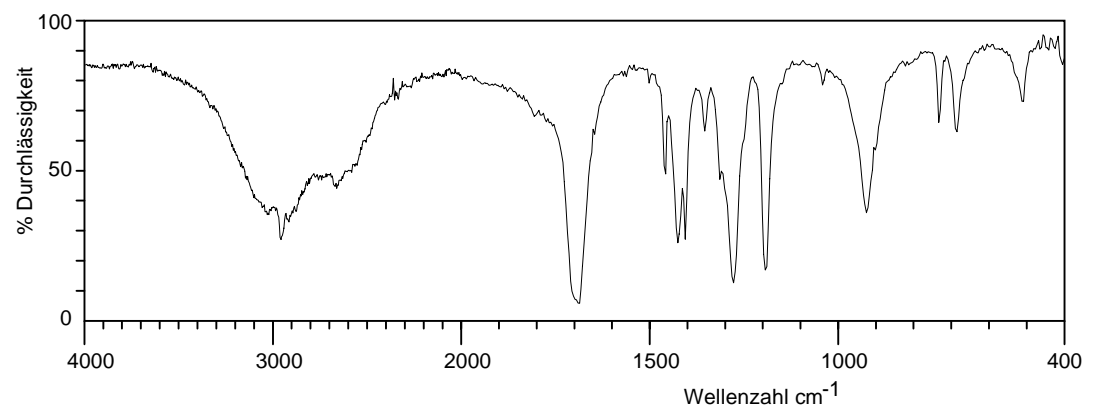
Das Rohprodukt wird in eine NS 14.5-Destillationsapparatur mit 100 ml Destillationskolben, Spinne tarierten Vorlagekölbchen (\leq 50 ml) überführt und bei vermindertem Druck (ca. 16 hPa) fraktionierend destilliert. Nach der Wegnahme eines kleinen Vorlaufs geht der Ester konstant bei 130-132°C/19 hPa (138-140 °C/ 27 hPa) als farblose Flüssigkeit über (\rightarrow **E₂**).

Ausbeute **Reinprodukt**: 15.0-18.0 g (74-89%), $n_D^{20} = 1.4275$.

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

- E₁**: Das Waschwasser enthält neben geringen Mengen von Adipinsäure und 4-Toluolsulfonsäure etwas Ethanol und wird mit Wasser verdünnt in das Abwasser gegeben.
- E₂**: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen und in den Sammelbehälter für halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** geben.
- R₁** Das bei Normaldruck bis zu einer Siedetemperatur von 80 °C übergehende Lösungsmittel kann in den Sammelbehälter für *Recycling-Cyclohexan* gegeben werden

IR-Spektrum von Adipinsäure (KBr)



Valenzschwingungen: O-H (COOH): 3200-2300; C=O (COOH): 1690 cm^{-1} .