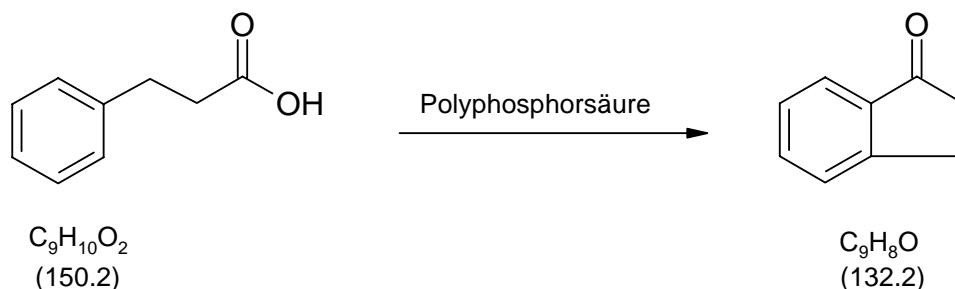


1010 Intramolekulare Acylierung von 3-Phenylpropionsäure zu 2,3-Dihydroindan-1-on (α -Indanon)



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Elektrophile Substitution an Aromaten, Ringschlussreaktion, Friedel-Crafts-Acylierung, Reaktion der Carbonylgruppe in Carbonsäuren
Carbonsäure, Aromat, Keton

Arbeitsmethoden

Extrahieren, Ausschütteln, Abrotieren, Abfiltrieren, Rektifizieren, Destillieren über eine Kolonne, Destillieren unter vermindertem Druck, Heizen mit Ölbad

Bei 10 mmol Ansatz:

Säulenchromatographie anstelle von Destillieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

500 mL Weithals-Erlenmeyerkolben, Glasstab zum Rühren, Innenthermometer, Heizplatte, 1 L Scheidetrichter, 20 cm Vigreux-Kolonnen, Rotationsverdampfer, Destillationsapparatur oder Vakuumkolonnenkopf, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

3-Phenylpropionsäure (Schmp. 47-49 °C)	15.0 g (100 mmol)
Polyphosphorsäure (83% P ₂ O ₅)	110 g
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	150 mL
zerstoßenes Eis	150 g
wässrige NaOH-Lösung (5%)	30 mL
MgSO ₄ zum Trocknen	etwa 3 g

Durchführung der Reaktion

Ein 500 mL Weithals-Erlenmeyerkolben wird mit einer Klammer so hoch über einem auf einer Heizplatte und Hebebühne stehenden Ölbad eingespannt, dass durch Höhenregulierung

mit der Hebebühne der Kolben geheizt oder nicht geheizt werden kann. In dem Erlenmeyerkolben werden 60 g Polyphosphorsäure im Ölbad auf 90 °C (Badtemperatur etwa 100 °C), erwärmt, dabei verflüssigt sich die Polyphosphorsäure. 15.0 g (100 mmol) 3-Phenylpropionsäure werden in einem Becherglas durch Erhitzen auf etwa 60 °C verflüssigt und auf einmal unter Rühren mit dem Glasstab zur Polyphosphorsäure gegeben. Das Ölbad wird abgesenkt, so dass der Erlenmeyerkolben nicht mehr eintaucht. Man rührt die Reaktionsmischung 3 Minuten mit dem Glasstab weiter, die Innentemperatur der Mischung sollte während dieser Zeit bei etwa 90 °C bleiben. Man gibt weitere 50 g Polyphosphorsäure zu, taucht den Reaktionskolben wieder in das heiße Ölbad (Badtemperatur 100 °C) ein und rührt kräftig mit dem Glasstab 4 Minuten weiter. Man senkt das Ölbad wieder ab und lässt die Reaktionsmischung auf 60 °C abkühlen, gibt dann 150 g zerstoßenes Eis zu und rührt bis die Polyphosphorsäure völlig hydrolysiert ist und sich ein gelbes Öl abgeschieden hat.

Aufarbeitung

Man überführt das gesamte Gemisch in einen 1 L Scheidetrichter und extrahiert dreimal mit je 50 mL *tert*-Butylmethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander einmal mit 50 mL H₂O, einmal mit 30 mL einer 5%igen wässrigen NaOH-Lösung und einmal mit 50 mL H₂O gewaschen. Sollte das Waschwasser nicht neutral reagieren, wird bis zur neutralen Reaktion noch jeweils mit 30 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein Öl als Rohprodukt.

Rohausbeute: 10.2 g

Das Rohprodukt wird bei vermindertem Druck über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 9.32 g (70.5 mmol, 71%); Sdp. 84-85 °C (2 hPa); farblose Flüssigkeit, die rasch kristallisiert; Schmp. 40-41 °C

Anmerkungen

Die Phenylpropionsäure sollte im Abzug abgewogen werden, da die Stäube stark hustenreizend sind.

Abfallbehandlung

Recycling

Der abrotierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenfrei
Magnesiumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Abrotieren des Lösungsmittels und vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)**Geräte**

250 mL Weithals-Erlenmeyerkolben, Glasstab zum Rühren, Innenthermometer, Heizplatte, 250 mL Scheidetrichter, Rotationsverdampfer, Ölbad, Chromatographiesäule (Länge 60 cm, Durchmesser 4 cm),

Chemikalien

3-Phenylpropionsäure (Schmp. 49-51 °C)	1.50 g (10 mmol)
Polyphosphorsäure (83% P ₂ O ₅)	11 g
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	30 mL
zerstoßenes Eis	30 g
wässrige NaOH-Lösung (5%)	5 mL
MgSO ₄ zum Trocknen	etwa 1g
Kieselgel 60 zur Säulenchromatographie	
<i>n</i> -Heptan : Essigsäureethylester = 9:1 (Laufmittel)	etwa 5 L

Durchführung der Reaktion

Ein 250 mL Weithals-Erlenmeyerkolben wird mit einer Klammer so hoch über einem auf einer Heizplatte und Hebebühne stehenden Ölbad eingespannt, dass durch Höhenregulierung mit der Hebebühne der Kolben geheizt oder nicht geheizt werden kann. In dem Erlenmeyerkolben werden 6.0 g Polyphosphorsäure im Ölbad auf 90 °C erwärmt (Badtemperatur etwa 100 °C), dabei verflüssigt sich die Polyphosphorsäure. 1.50 g (10.0 mmol) 3-Phenylpropionsäure werden in einem Becherglas durch Erhitzen auf etwa 60 °C verflüssigt und auf einmal unter Rühren mit dem Glasstab zur Polyphosphorsäure gegeben. Das Ölbad wird abgesenkt, so dass der Erlenmeyerkolben nicht mehr eintaucht. Man rührt die Reaktionsmischung 3 Minuten mit dem Glasstab weiter, die Innentemperatur der Mischung sollte während dieser Zeit bei etwa 90 °C bleiben. Man gibt weitere 5.0 g Polyphosphorsäure zu, taucht den Reaktionskolben wieder in das heiße Ölbad (Badtemperatur 100 °C) ein und rührt kräftig mit dem Glasstab 4 Minuten weiter. Man senkt das Ölbad wieder ab und lässt die Reaktionsmischung auf 60 °C abkühlen, gibt dann 30 g zerstoßenes Eis zu und rührt bis die Polyphosphorsäure völlig hydrolysiert ist und sich ein gelbes Öl abgeschieden hat.

Aufarbeitung

Man überführt das gesamte Gemisch in einen 250 mL Scheidetrichter und extrahiert dreimal mit je 10 mL *tert*-Butylmethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander einmal mit 30 mL H₂O, einmal mit 5 mL einer 5%igen wässrigen NaOH-Lösung und einmal mit 20 mL H₂O gewaschen. Sollte das Waschwasser nicht neutral reagieren, wird bis zur neutralen Reaktion noch jeweils mit 20 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein Öl als Rohprodukt.

Rohausbeute: 1.15 g

Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt:

Die Substanz wird auf die mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und mit etwa 5 L Laufmittel (n-Heptan : Essigsäureethylester = 9 : 1) eluiert. Die Fraktionen werden mit Dünnschichtchromatographie untersucht; der R_F-Wert des Produkts liegt bei 0.3. Die Produktfraktionen werden vereinigt, das Lösungsmittel wird abrotiert. Zurück bleibt das Produkt als farblose Festsubstanz.

Ausbeute: 1.04 g (7.87 mmol, 79%); Schmp. 40-41 °C

Anmerkungen

Die Phenylpropionsäure sollte im Abzug abgewogen werden, da die Stäube stark hustenreizend sind.

Abfallbehandlung**Recycling**

Der abrotierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Das abrotierte Laufmittel wird gesammelt und redestilliert; es kann nach GC-Kontrolle der Zusammensetzung für weitere chromatographische Trennungen im Praktikum eingesetzt werden.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Magnesiumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei
Kieselgel aus der Säule	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

1 Tag

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Abrotieren des Lösungsmittels und vor der Chromatographie

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik

DC

DC-Bedingungen:

Trägermaterial: Macherey und Nagel Polygram SilG/UV Fertigfolien, 0.2 mm

Laufmittel: Cyclohexan : Essigsäureethylester 9 : 1

R_f (3-Phenylpropionsäure) 0.16

R_f (α -Indanon) 0.30

GC

GC-Bedingungen:

Säule: 5CB Low Blend/MS, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 μ m

Aufgabesystem: Injektortemperatur 210 °C, Splitinjektion, eingespritzte Menge 1 μ L

Trägergas: H₂, Säulenvordruck 50 kPa

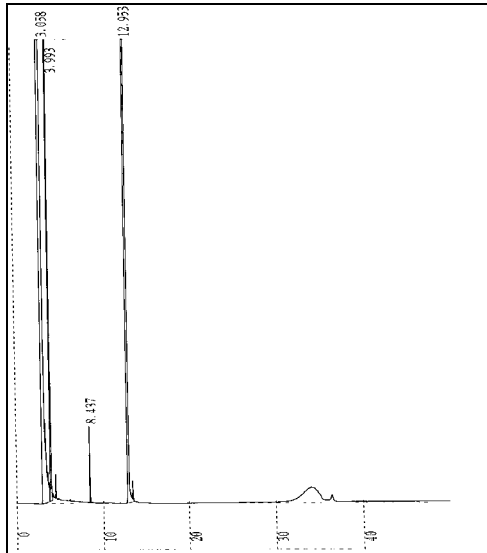
Ofentemperatur: 60 °C (2 min), Heizrate 10 °C/min, Isotherme 240 °C (30 min)

Detektor: FID, 310 °C

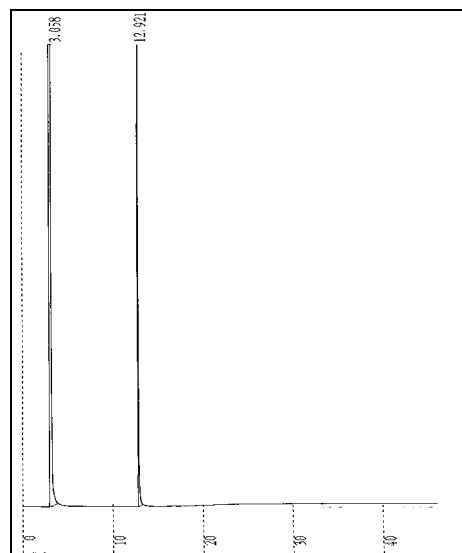
Integrator: Shimadzu

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

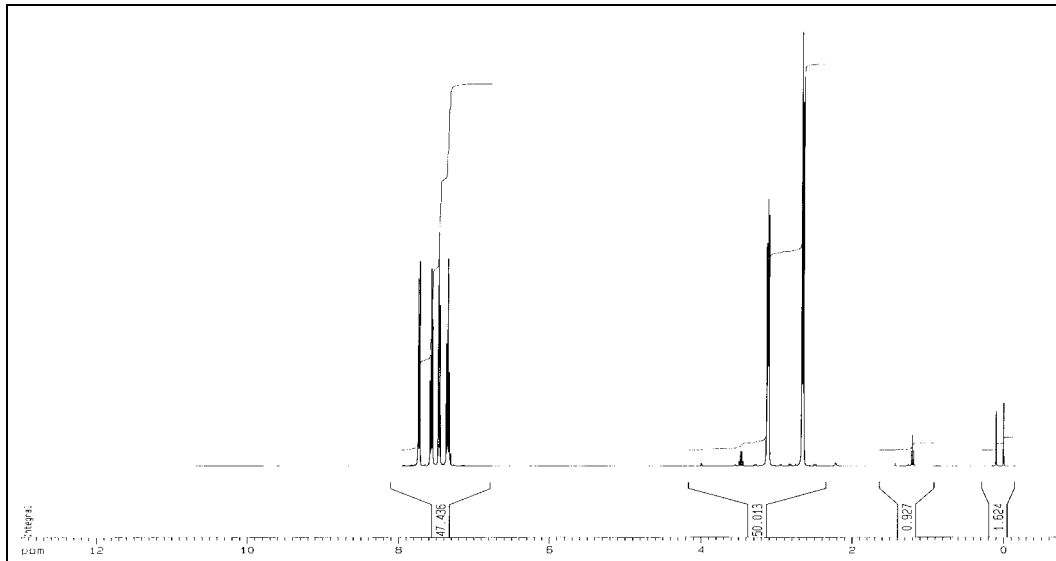
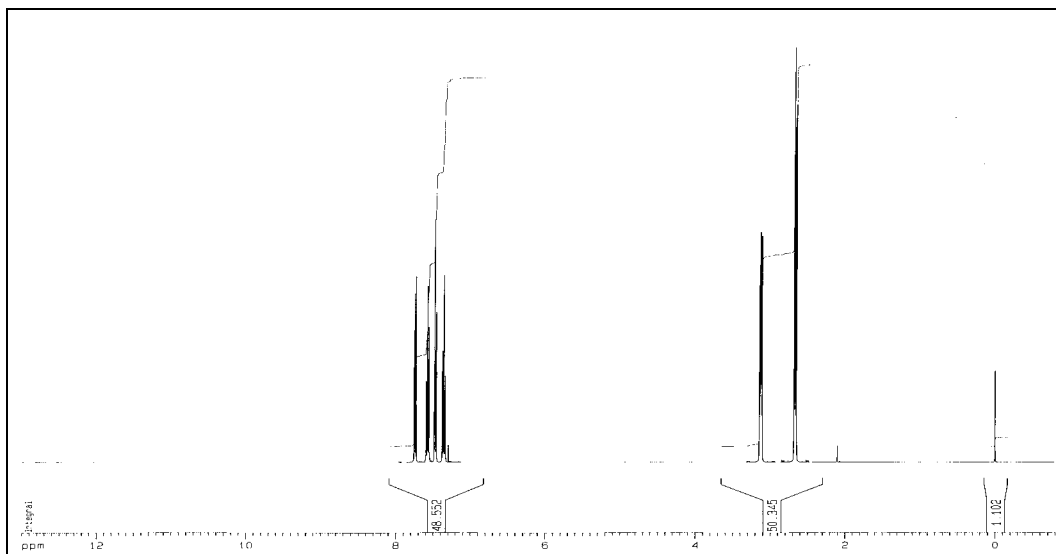
GC vom Rohprodukt



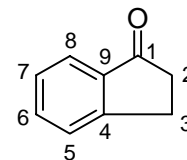
GC vom Reinprodukt

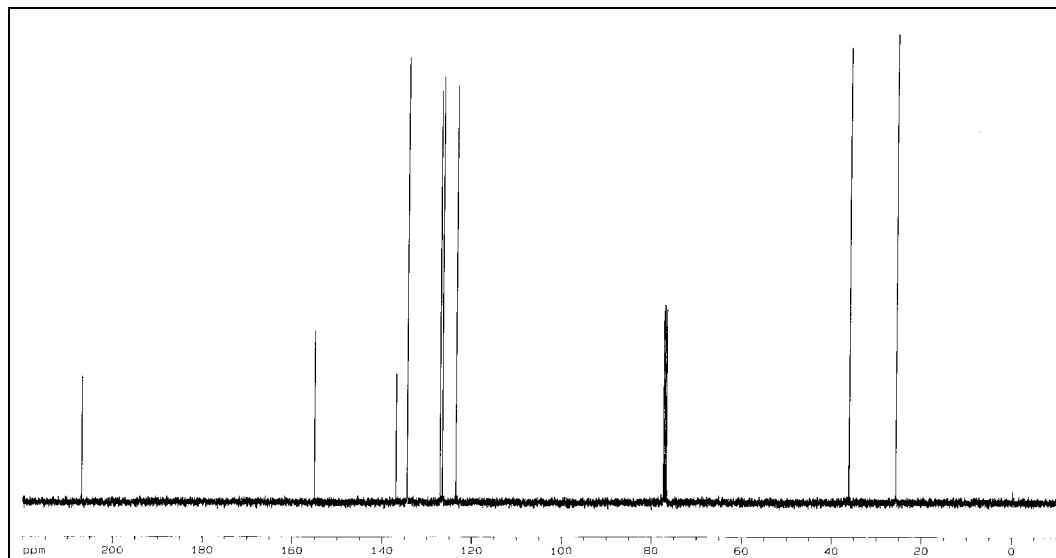


Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
12.1	Produkt	98 (im Reinprodukt)
sonstige	unbekannt	2 (im Reinprodukt)

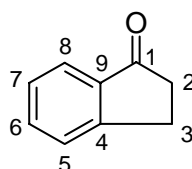
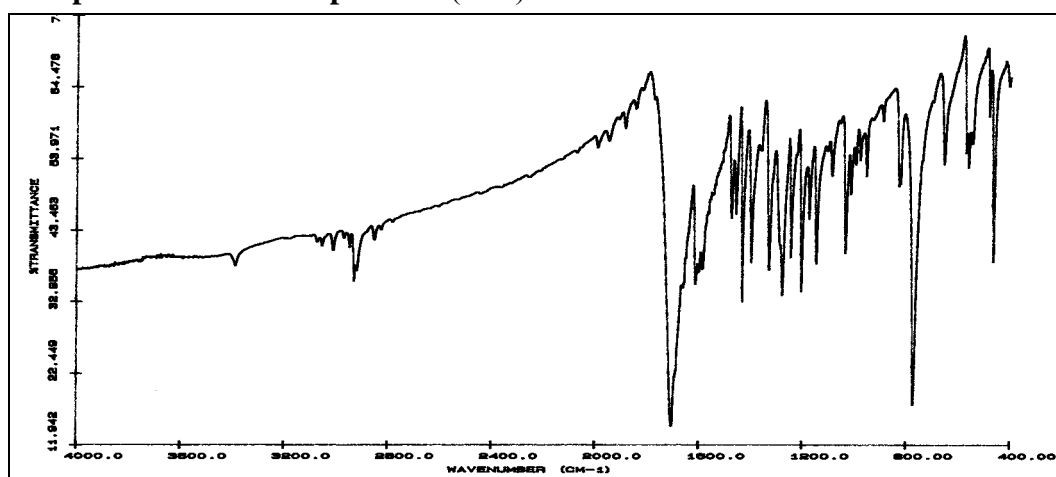
^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (400 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.66 - 2.69	m	2	2-H
3.12 - 3.15	m	2	3-H
7.34 - 7.38	m	1	6-H
7.46 - 7.48	m	1	5-H
7.56 - 7.60	m	1	7-H
7.73 - 7.76	m	1	8-H



^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (100 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung
25.68	C-3
36.07	C-2
123.55	C-8
126.59	C-5
127.15	C-7
134.47	C-6
136.95	C-9
155.05	C-4
206.92	C-1
76.5-77.5	Lsgm.

**IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)**

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
3065, 3050, 3010	C-H-Valenz, Aromat
2929, 2860	C-H-Valenz, Alkan
1702	C=O-Valenz, Keton
1600	C=C-Valenz, Aromat