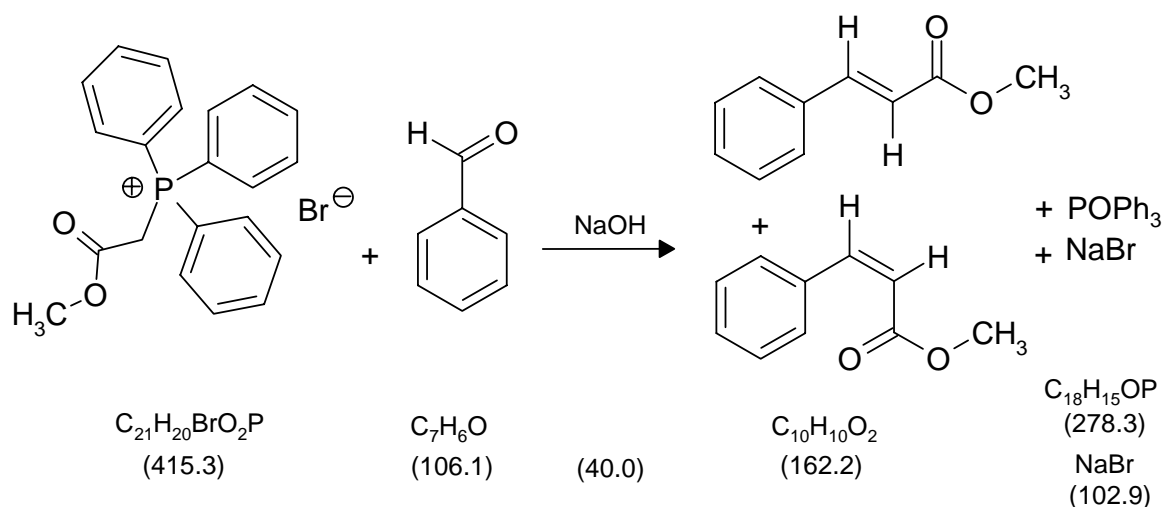


## 2030 Reaktion von Carbomethoxymethyltriphenylphosphoniumbromid mit Benzaldehyd



### Klassifizierung

#### Reaktionstypen und Stoffklassen

Reaktion der Carbonylgruppe in Aldehyden, Alkensäure, Wittig-Reaktion  
 Phosphororganische Verbindung, Phosphoniumsalz, Aldehyd, Alken

#### Arbeitsmethoden

Zutropfen mit Tropftrichter, Rühren mit Magnetrührer, Erhitzen unter Rückfluss, Abrotieren, Abfiltrieren, Destillieren unter vermindertem Druck, Extrahieren, Ausschütteln, Heizen mit Ölbad

### Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

#### Geräte

250 mL Dreihalskolben, 500 mL Rundkolben, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Innenthermometer, Rückflusskühler, Tropftrichter mit Druckausgleich, Scheidetrichter, Absaugflasche, Glasfritte (125 mL, Porosität 3), 100 mL Rundkolben, Destillationsapparatur, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Ölbad

#### Chemikalien

Benzaldehyd (frisch destilliert) (Sdp. 179°C)	10.6 g (10.1 mL, 100 mmol)
Carbomethoxymethyltriphenylphosphoniumbromid (Schmp. 154-157 °C, Produkt aus Versuch 2029)	41.5 g (100 mmol)
NaOH	4.1 g (103 mmol)
Methanol (Sdp. 65 °C)	150 mL
<i>n</i> -Heptan (Sdp. 98 °C)	250 mL
<i>tert</i> -Butylmethylether	100 mL

Natriumdisulfit ( $\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$ )	etwa 65 g (für 100 mL gesättigte wässrige $\text{NaHSO}_3$ -Lösung)
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 5 g

### Durchführung der Reaktion

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Magnetührstab werden 4.10 g (103 mmol) NaOH unter leichtem Erwärmen (30-40 °C) in 150 mL Methanol gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 41.5 g (100 mmol) Carbo-methoxymethyltriphenylphosphoniumbromid zugegeben; die zunächst hellgelbe Lösung wird dabei milchig weiß. Man lässt nun unter Rühren 10.6 g (10.1 mL, 100 mmol) frisch destil-lierten Benzaldehyd zutropfen (Zutropfzeit: 20-30 Minuten), die Reaktionsmischung wird dabei gelbbraun und klar, die Innentemperatur steigt auf 45 °C an. Anschließend erhitzt man 4 Stunden unter Rückfluss. Die Lösung bleibt dann über Nacht bei Raumtemperatur stehen.

### Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird in einen 500 mL Rundkolben überführt und das Methanol am Rotationsverdampfer vollständig abdestilliert. Es bleiben 55.8 g eines braunen Feststoffs als Rückstand; er enthält Zimtsäuremethylester, Triphenylphosphanoxid, Benzaldehyd und Natriumbromid (siehe Analytik).

Der Rückstand wird mehrmals mit je 50 mL *n*-Heptan digeriert:

Man verwendet dazu eine Glasfritte (125 mL, Porosität 3) mit Absaugflasche, die zunächst nicht an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist. In der Glasfritte suspendiert man den Fest-stoff in 50 mL *n*-Heptan und rührt die Suspension mit einem Glassstab solange das *n*-Heptan langsam in die Absaugflasche tropft (etwa 5 Minuten). Der letzte Rest wird durch Anlegen von Vakuum abgesaugt. Die *n*-Heptanlösung wird in einen 100 mL Rundkolben überführt, das Lösungsmittel abrotiert und die Menge an Rückstand bestimmt. Der in der Fritte noch vorhandene Feststoff wird erneut mit 50 mL *n*-Heptan versetzt und die Prozedur insgesamt vier- bis fünfmal durchgeführt.

Beispiel:

Lösungscharge	Menge Rückstand (g) aus der <i>n</i> -Heptan-Lösung	Eigenschaft
1	13.40	farblose Flüssigkeit
2	3.17	farblose Flüssigkeit
3	0.508	farblose Flüssigkeit
4	0.180	farblose Flüssigkeit mit festen Anteilen
5	0.125	farbloser Feststoff

Die flüssigen Rückstände bestehen zu etwa 90% aus Zimtsäuremethylester, der feste Rück-stand besteht zu über 90% aus Triphenylphosphanoxid (siehe Analytik).

Die Rückstände aus den Chargen 1 bis 4 werden vereinigt und als Rohprodukt der Reaktion weiterverarbeitet.

Rohausbeute 17.3 g; GC-Reinheit 87%, Gemisch aus *cis*- und *trans*-Zimtsäuremethylester im Verhältnis 32 : 68, etwa 5% Benzaldehyd

Um den noch vorhandenen Benzaldehyd zu entfernen, wird das Rohprodukt in 100 mL *tert*-Butylmethylether aufgenommen. (Falls dabei eine geringe Menge einer farblosen kristallinen Substanz nicht in Lösung geht, handelt es sich um Triphenylphosphanoxid. Man filtriert es über einen kleinen Glastrichter mit Filterpapier ab, wäscht mit wenig *tert*-Butylmethylether nach und vereinigt ihn mit der übrigen Menge des anfallenden Triphenylphosphanoxids). Die *tert*-Butylmethylether-Lösung des Rohprodukts wird in einem Scheidetrichter mindestens viermal mit je 20 mL einer gesättigten Natriumhydrogensulfit-Lösung sehr kräftig und ausdauernd ausgeschüttelt und einmal mit 20 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abfiltrieren des Trockenmittels wird der *tert*-Butylmethylether abrotiert. Als Rückstand bleibt eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 14.0 g; GC-Reinheit 97%, weniger als 1% Benzaldehyd

Dieses ausgeschüttelte Rohprodukt wird bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert.

Destillationsprotokoll (Beispiel):

Fraktion	Ausbeute	Sdp. (3.7 hPa)	GC-Reinheit	Verhältnis <i>cis</i> : <i>trans</i>
1	1.00 g (6.17 mmol, 6%)	bis 101 °C	95%	50 : 50
2	8.96 g (55.2 mmol, 55%);	101 °C	> 99%	35 : 65
3	1.41 g (8.69 mmol, 9%)	101-105 °C	> 99%	19 : 81

(Literaturwert für die Siedepunkte der Zimtsäuremethylester: *cis* 230-232 °C, *trans* 260 °C)

Destillationsrückstand: 1.83 g hellgelber Feststoff, vorwiegend Triphenylphosphanoxid (siehe Analytik)

Beim oben beschriebenen Digerieren des vom Lösungsmittel befreiten Reaktionsgemisches mit *n*-Heptan bleibt ein bräunlicher fester Rückstand, er besteht aus den Koppelprodukten Triphenylphosphanoxid und Natriumbromid.

Gesamtmenge: 36.1 g (95% der theoretisch zu erwartenden Menge)

Falls man das Triphenylphosphanoxid zur eindeutigen Identifizierung aus dem Gemisch isolieren will, löst man das Natriumbromid mit Wasser heraus. Dazu versetzt man den Feststoff in einem Becherglas mit 120 mL Wasser, rührt 15 Minuten mit einem Magnetrührer, saugt ab, wäscht noch zweimal mit je 20 mL Wasser nach und saugt möglichst trocken. Das Triphenylphosphanoxid wird im Vakuumexsikkator mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 27.5 g (98.8 mmol, 99%); farbloser Feststoff, Schmp. 150-153 °C (Lit. 155-158 °C)

### Anmerkungen

Der Benzaldehyd im Rohprodukt sollte unbedingt vor der Destillation durch Ausschütteln mit Natriumhydrogensulfit-Lösung weitgehend entfernt werden, weil er sonst in fast alle

Fraktionen mitgeschleppt wird. Er lässt sich allerdings nur durch mehrmaliges sehr intensives Schütteln mit möglichst konzentrierter Natriumhydrogensulfit-Lösung entfernen.

### Abfallbehandlung

#### Recycling

Das von der Reaktionslösung abdestillierte Methanol, das nach dem Digerieren abdestillierte *n*-Heptan und der nach dem Ausschütteln mit NaHSO<sub>3</sub>-Lösung abdestillierte *tert*-Butylmethylether werden jeweils gesammelt und redestilliert.

#### Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Natriumhydrogensulfit-Phase von den Ausschüttelvorgängen	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
wässriges NaBr-haltiges Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Destillationsrückstand	Feststoffabfall, quecksilberfrei
Triphenylphosphanoxid mit oder ohne NaBr	Feststoffabfall, quecksilberfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

#### Zeitbedarf

Insgesamt 10 Stunden; 5 Stunden für die Durchführung der Reaktion, 5 Stunden für die Aufarbeitung

#### Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss und zwischen allen folgenden Arbeitsschritten

#### Schwierigkeitsgrad

Leicht

### Analytik

#### GC-Messungen

GC-Bedingungen:

Säule:	Zebtron ZB-1, Länge 15 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 µm (Phenomenex, Torrance, CA, USA)
Aufgabesystem:	Injektortemperatur 280 °C; Splitinjektion; eingespritzte Menge 0.1 µL
Trärgas:	H <sub>2</sub> , Säulenvordruck 150 kPa
Ofentemperatur:	Starttemperatur 30 °C (2 min), 8 °C/min auf 250 °C (2 min)
Detektor:	FID, 300 °C, H <sub>2</sub> 25.1 mL/min; Synth Luft 393 mL/min
Integration:	Integrator 4290 (Thermo Separation Products)

Probenvorbereitung:

Etwa 25 mg Substanz wurden in 0.5 mL Dichlormethan gelöst.

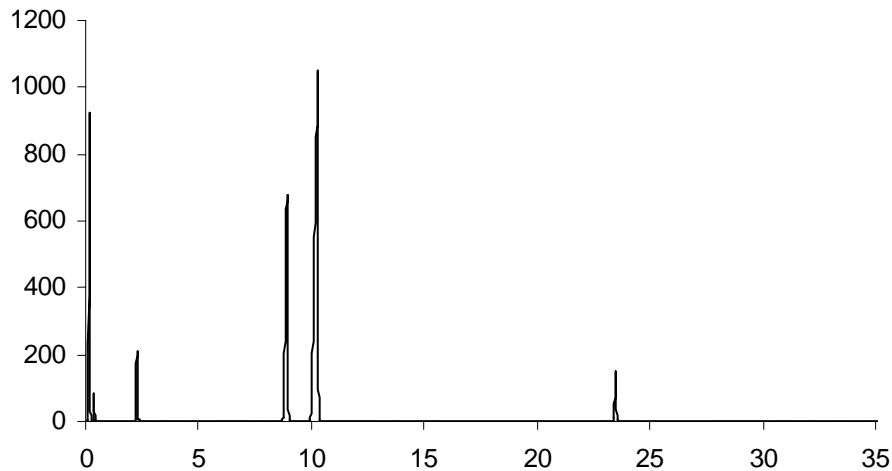
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

## Reaktionskontrolle mit GC

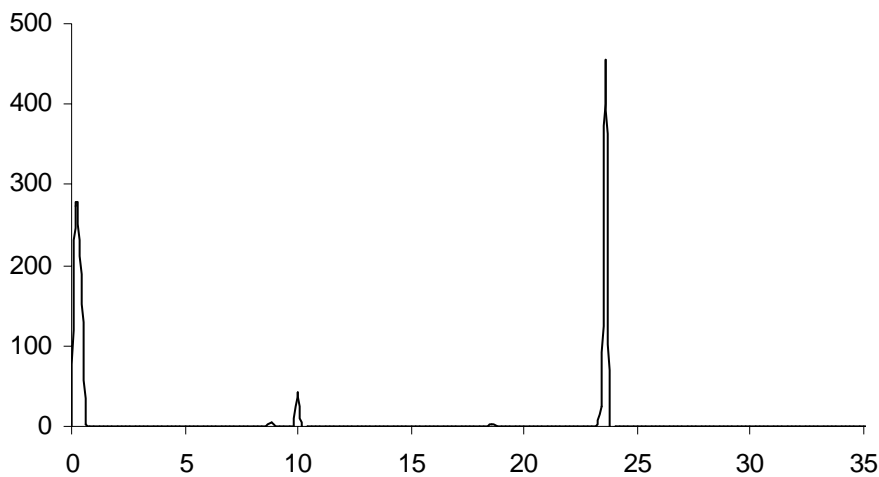
Probenvorbereitung:

Von der Reaktionslösung wurde nach Ende des Rückflusskochens und 20 Stunden später (24 Stunden nach Beginn der Reaktion) mit einer Pasteurpipette je eine kleine Probe entnommen und bei -15 °C bis zur Messung aufbewahrt. Von den Lösungen wurden jeweils 0.1 µL eingespritzt. Die Flächenverhältnisse von Zimtsäuremethylester (Isomergemisch), Triphenylphosphanoxid und Benzaldehyd waren im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit bei beiden Messungen gleich.

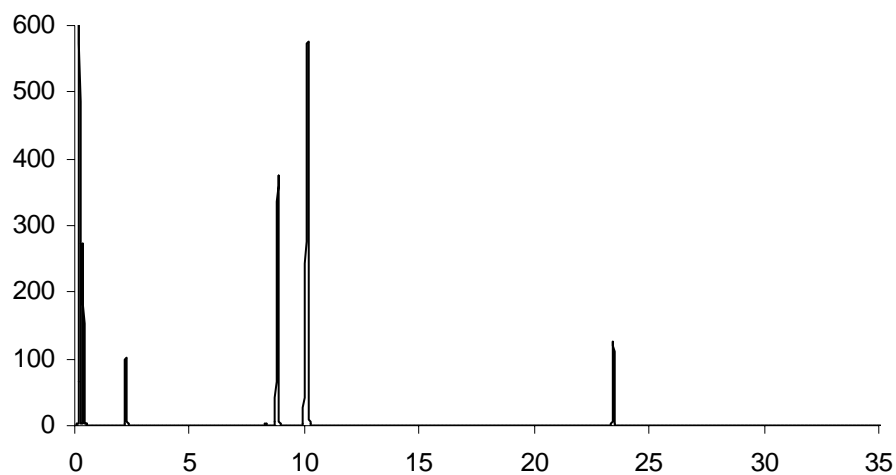
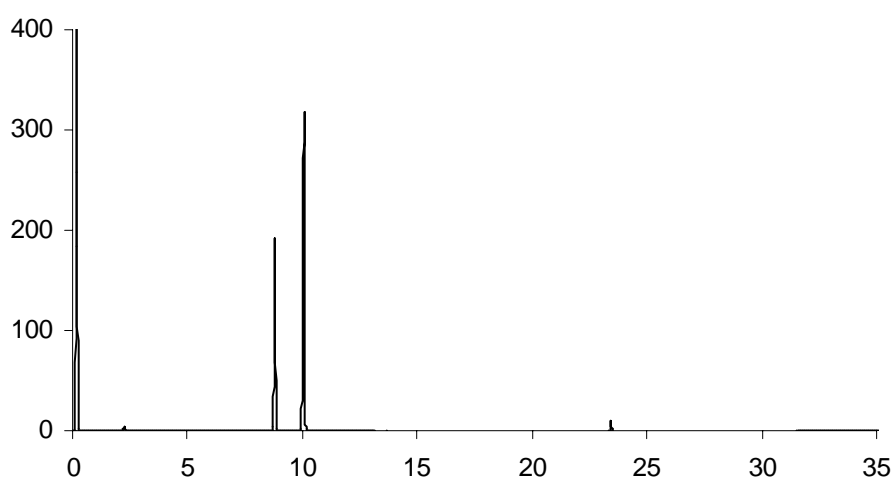
### GC vom Rückstand der *n*-Heptanlösung Charge 1 (vom Digerieren)



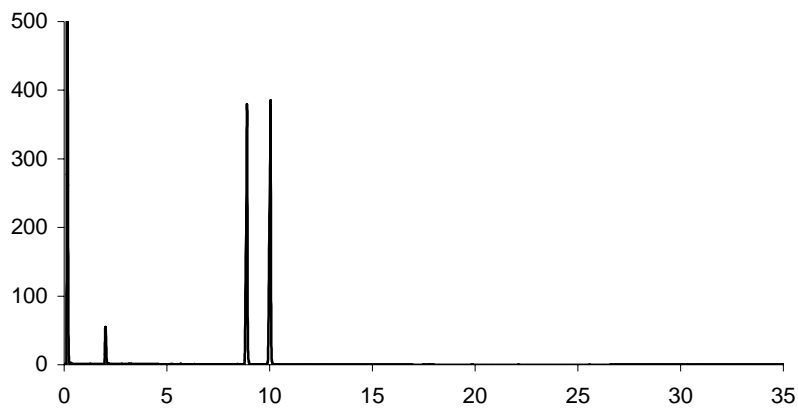
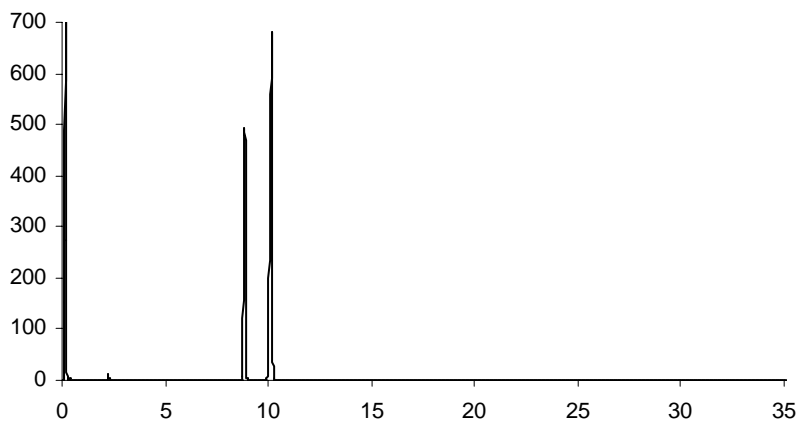
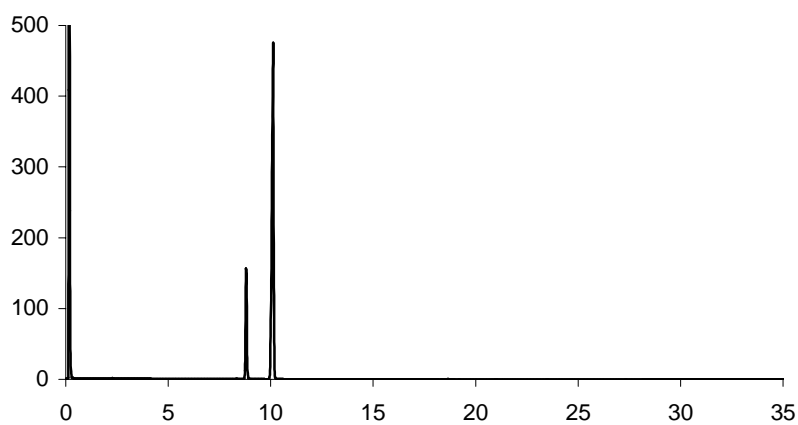
### GC vom Rückstand der *n*-Heptanlösung Charge 5 (vom Digerieren)



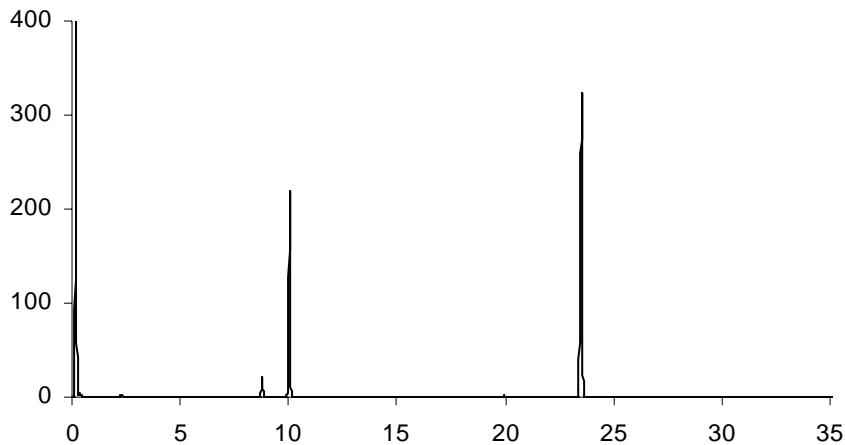
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent	
		1. Lösungscharge	5. Lösungscharge
2.2	Benzaldehyd	4.4	0.2
8.9	<i>cis</i> -Zimtsäuremethylester	27.5	1.1
10.2	<i>trans</i> -Zimtsäuremethylester	61.9	4.5
23.5	Triphenylphosphanoxid	5.9	94.2

**GC vom Rohprodukt vor dem Ausschütteln mit NaHSO<sub>3</sub>-Lösung****GC vom Rohprodukt nach dem Ausschütteln mit NaHSO<sub>3</sub>-Lösung**

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent	
		Vor dem Ausschütteln	Nach dem Ausschütteln
2.2	Benzaldehyd	5.3	0.8
8.9	<i>cis</i> -Zimtsäuremethylester	28.0	33.0
10.2	<i>trans</i> -Zimtsäuremethylester	58.8	64.2
23.5	Triphenylphosphanoxid	7.9	2.0

**GC vom Destillat (1. Fraktion)****GC vom Destillat (2. Fraktion)****GC vom Destillat (3. Fraktion)**

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent		
		1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion
2.2	Benzaldehyd	4.9	0.5	0.1
8.9	<i>cis</i> -Zimtsäuremethylester	49.7	35.0	19.3
10.2	<i>trans</i> -Zimtsäuremethylester	50.3	64.5	80.6

**GC vom Destillationsrückstand**

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
2.2	Benzaldehyd	0.1
8.9	<i>cis</i> -Zimtsäuremethylester	3.1
10.2	<i>trans</i> -Zimtsäuremethylester	32.8
23.5	Triphenylphosphanoxid	64.0

**DC Kontrolle beim Digerieren mit *n*-Heptan**

DC-Bedingungen:

Trägermaterial: DC-Aluminiumfolie (Kieselgel 60), F<sub>254</sub>  
 Laufmittel: Essigsäureethylester/*n*-Heptan im Verhältnis 1 : 9  
 Sichtbarmachung: UV-Lampe

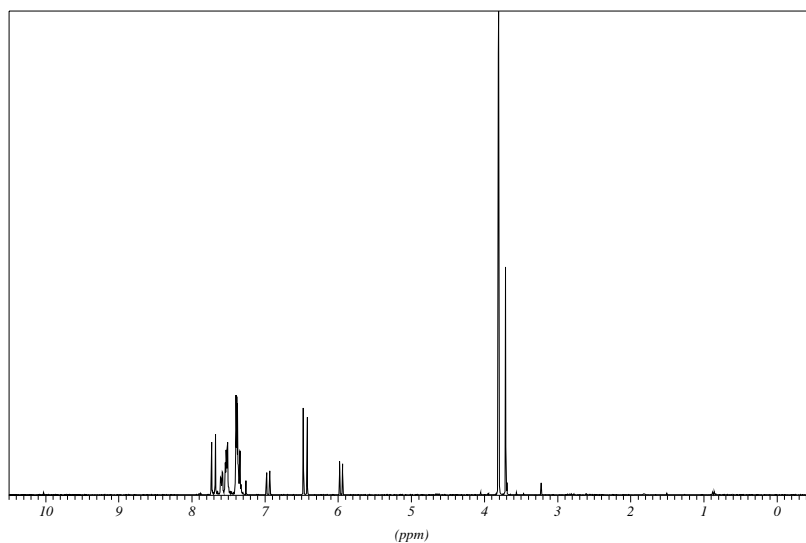
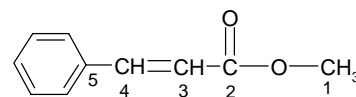
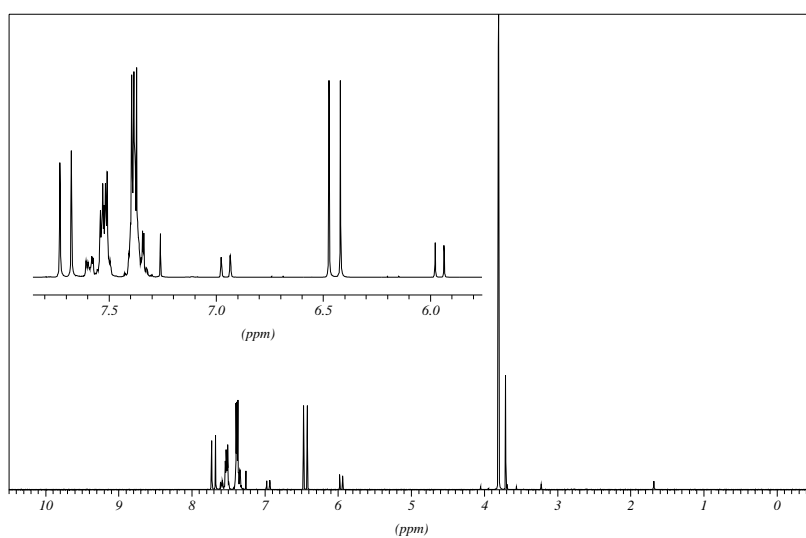
R <sub>f</sub>	Verbindung
0.44	Zimtsäuremethylester
0.44	Benzaldehyd
0.70	Triphenylphosphan
0.09	Triphenylphosphanoxid

Probenvorbereitung:

Von den beim Digerieren erhaltenen *n*-Heptan-Lösungen können direkt Proben aufgetragen werden.

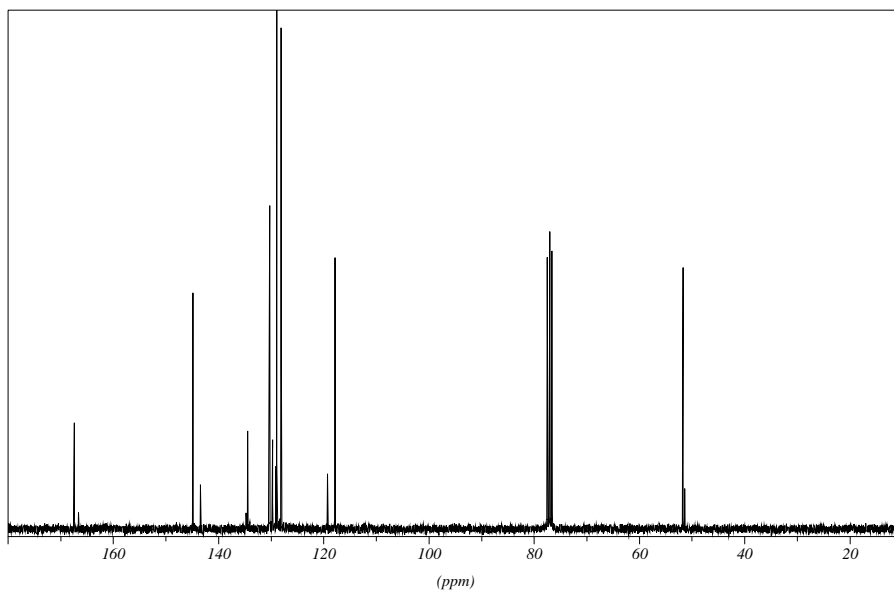
Zimtsäuremethylester und Benzaldehyd laufen gemeinsam, das Triphenylphosphanoxid bleibt auf der Startlinie sitzen. Triphenylphosphan ist in diesen Lösungen nicht zu erwarten.



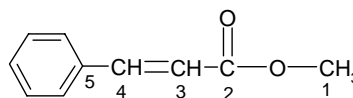
**<sup>1</sup>H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)****<sup>1</sup>H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (3. Fraktion der Destillation) (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

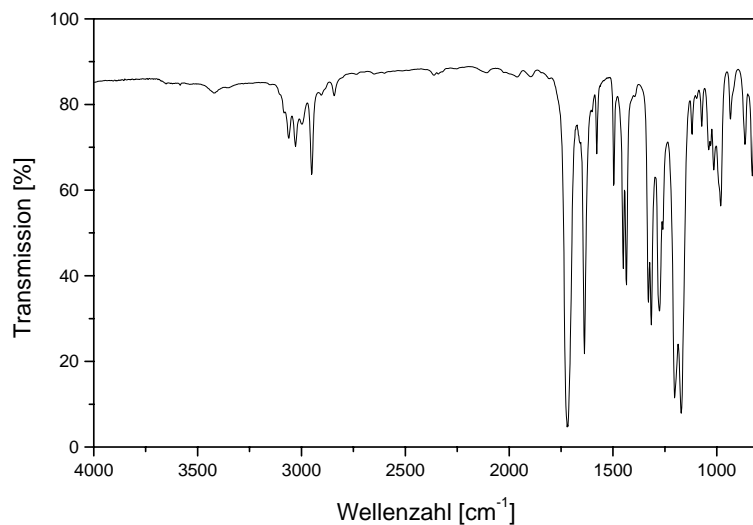
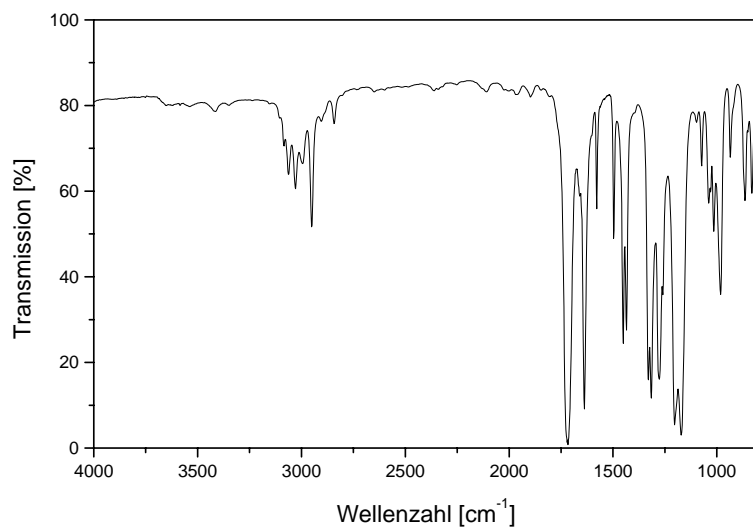
$\delta$ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
3.71	s	3	1-H ( <i>cis</i> )
3.81	s		1-H ( <i>trans</i> )
5.96 (J = 12.6)	d	1	3-H ( <i>cis</i> )
6.45 (J = 16.0)	d		3-H ( <i>trans</i> )
6.96 (J = 12.6)	d	1	4-H ( <i>cis</i> )
7.71 (J = 16.0)	d		4-H ( <i>trans</i> )
7.30-7.60	m	5	Aromaten-H
7.26			Lsgm.

Aus der Integration der Signale ergibt sich ein Isomerenverhältnis *cis* : *trans* von 17 : 83.

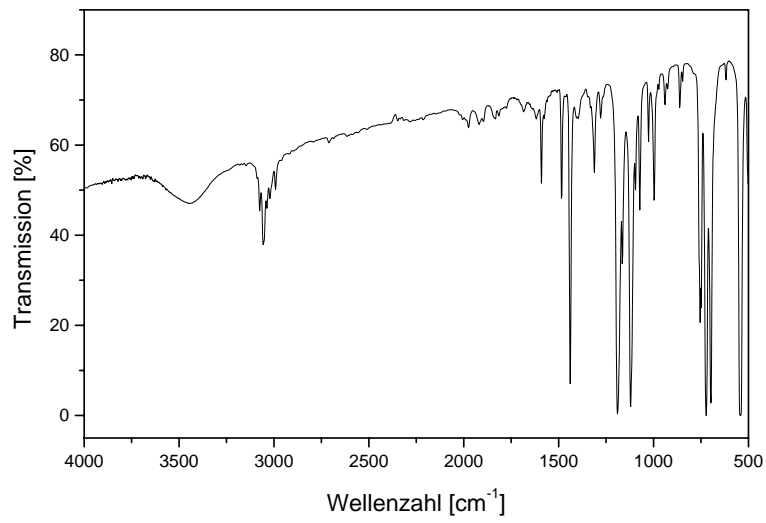
**$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (3. Fraktion der Destillation) (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Zuordnung ( <i>cis + trans</i> )
51.36 51.69	C-1
117.80 119.28	C-3
128.03 128.07 128.88 129.08 129.71 130.29	C Aromat außer C-5
134.39 134.76	C-5
143.39 144.86	C-4
166.48 167.41	C-2
76.5-77.5	Lsgm.



**IR-Spektrum vom Rohprodukt (Film)****IR-Spektrum vom Reinprodukt (Film)**

Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
3050, 3030	C – H – Valenz, Aromat und Alkan
2950, 2850	C – H – Valenz, Alkan
1720	C = O – Valenz, Ester
1640	C = C – Valenz, Alken
1580, 1495	C = C – Valenz, Aromat

**IR-Spektrum vom isolierten Triphenylphosphanoxid (KBr)**

Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
3055	C – H – Valenz, Aromat
1585, 1485	C = C – Valenz, Aromat
1440	P – Phenyl