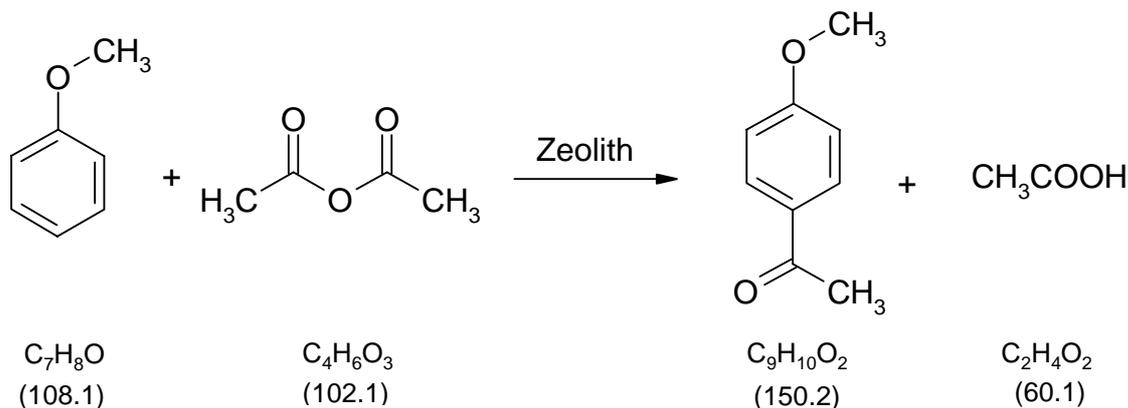


## 4010 Synthese von *p*-Methoxyacetophenon aus Anisol



### Klassifizierung

#### Reaktionstypen und Stoffklassen

Elektrophile Substitution an Aromaten, Friedel-Crafts-Acylierung, Reaktion der Carbonylgruppe in Carbonsäurederivaten

Aromat, Carbonsäureanhydrid, Säurekatalysator

#### Arbeitsmethoden

Erhitzen unter Rückfluss, Rühren mit Magnetrührer, Abfiltrieren, Abrotieren, Destillieren unter vermindertem Druck, Heizen mit Ölbad

### Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

#### Geräte

50 mL Rundkolben, Rückflusskühler, Büchnertrichter ( $\varnothing = 6.0$  cm), Absaugflasche, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Destillationsapparatur, Ölbad

#### Chemikalien

Anisol (Sdp. 156 °C)	10.8 g (10.9 mL, 100 mmol)
Essigsäureanhydrid (Sdp. 140 °C)	15.3 g (14.2 mL, 150 mmol)
Zeolith H-BEA 25 (Süd-Chemie)	2.88 g
Ethanol (Sdp. 78 °C)	20 mL

#### Durchführung der Reaktion

In einem 50 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Magnetrührstab werden 10.8 g (10.9 mL, 100 mmol) Anisol, 15.3 g (14.2 mL, 150 mmol) Essigsäureanhydrid und 2.88 g Zeolith H-BEA 25 unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C im Ölbad erhitzt.

#### Aufarbeitung

Der Katalysator wird über einen Büchnertrichter ( $\varnothing = 6.0$  cm) abfiltriert und mit 20 mL Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingedunstet.

Rohausbeute: 16.2 g; GC-Reinheit 78% (siehe Analytik)

Das Rohprodukt wird im Vakuum bei etwa 12 hPa fraktionierend destilliert (Ölbadtemperatur bis 165°C).

Ausbeute:

Fraktion 1: Sdp. 45 °C (12 hPa) (Edukte)

Fraktion 2: Sdp. 138 °C (12 hPa) (Produkt); 11.6 g (77.2 mmol, 77%), weißer Feststoff, Schmp. 36 °C; GC-Reinheit > 99%

### Anmerkungen

Bei Verwendung äquimolarer Mengen von Anisol und Essigsäureanhydrid ist eine Reaktionszeit von mindestens 20 Stunden erforderlich. Durch den verwendeten 1.5fachen Überschuss an Acetanhydrid wird die Reaktionszeit auf 6 Stunden verkürzt.

### Abfallbehandlung

#### Entsorgung

Abfall	Entsorgung
Fraktion 1 der Destillation	Lösungsmittel, halogenfrei
Destillationsrückstand	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenfrei
Waschethanol	Lösungsmittel, halogenfrei
Katalysatorrückstände	Feststoffabfall, quecksilberfrei

### Zeitbedarf

Für die Versuchsdurchführung 6 Stunden, für die Destillation 3 Stunden

### Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss und nach dem Einengen am Rotationsverdampfer

### Schwierigkeitsgrad

Leicht

### Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

#### Geräte

10 mL Rundkolben, Rückflusskühler, Büchnertrichter ( $\varnothing = 2.0$  cm), Absaugflasche, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Kugelrohrdestillationsapparatur oder Mikrodestillationsapparatur, Ölbad

#### Chemikalien

Anisol (Sdp. 156 °C)	1.08 g (1.09 mL, 10.0 mmol)
Essigsäureanhydrid (Sdp. 140 °C)	1.53 g (1.42 mL, 15.0 mmol)
Zeolith H-BEA 25, Süd-Chemie	0.29 g
Ethanol (Sdp. 78 °C)	15 mL

**Durchführung der Reaktion**

In einem 10 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Magnetrührstab werden 1.08 g (1.09 mL, 10.0 mmol) Anisol, 1.53 g (1.42 mL, 15.0 mmol) Essigsäureanhydrid und 0.288 g Zeolith H-BEA 25 unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C im Ölbad erhitzt.

**Aufarbeitung**

Der Katalysator wird über einen Büchnertrichter ( $\varnothing = 2.0$  cm) abfiltriert und mit 15 mL Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt.

Rohausbeute: 1.35 g

Das Rohprodukt wird mit einer Kugelrohrdestillationsapparatur bei 135 °C Ofentemperatur und etwa 25 hPa destilliert.

Ausbeute: 1.11 g (7.39 mmol, 74%), weißer Feststoff, Schmp. 35.6-37.5 °C

**Anmerkungen**

Bei Verwendung äquimolarer Mengen an Anisol und Essigsäureanhydrid ist eine Reaktionszeit von mindestens 20 Stunden erforderlich. Durch den verwendeten 1.5fachen Überschuss an Acetanhydrid wird die Reaktionszeit auf 6 Stunden verkürzt.

**Abfallbehandlung****Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
Destillationsrückstände	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenfrei
Waschethanol	Lösungsmittel, halogenfrei
Katalysatorrückstände	Feststoffabfall, quecksilberfrei

**Zeitbedarf**

Für die Versuchsdurchführung 6 Stunden, für die Destillation 1.5 Stunden

**Unterbrechungsmöglichkeit**

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss und nach dem Einengen am Rotationsverdampfer

**Schwierigkeitsgrad**

Leicht

**Analytik****Reaktionskontrolle mit GC**

Probenvorbereitung:

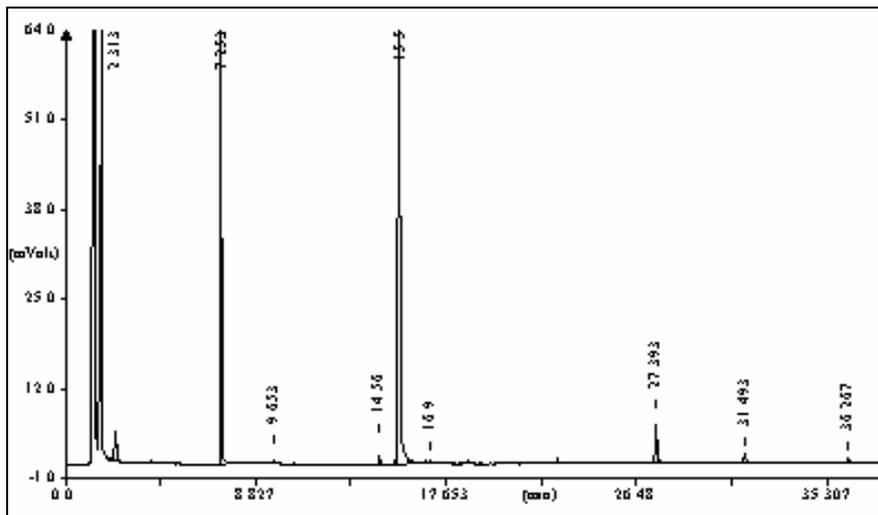
Dem Reaktionsgemisch wird mit einer Pasteurpipette ein Tropfen entnommen, mit 10 mL Dichlormethan verdünnt und filtriert. Vom Filtrat werden 0.2  $\mu$ L injiziert.

## GC-Bedingungen:

Säule: DB-1, 28 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25  $\mu\text{m}$   
 Aufgabesystem: On-Column-Injektion, eingespritzte Menge 0.2  $\mu\text{L}$   
 Trägergas: Wasserstoff (40 cm/sec)  
 Ofentemperatur: 40 °C (5 min), 10 °C/min auf 240 °C (30 min)  
 Detektor: FID, 270 °C

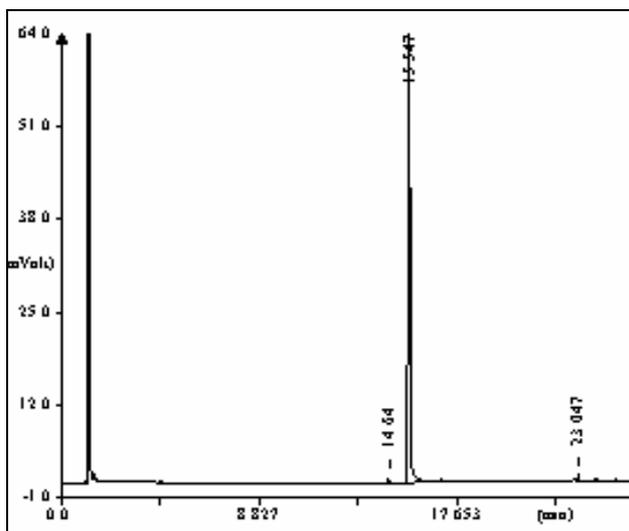
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

## GC vom Rohprodukt

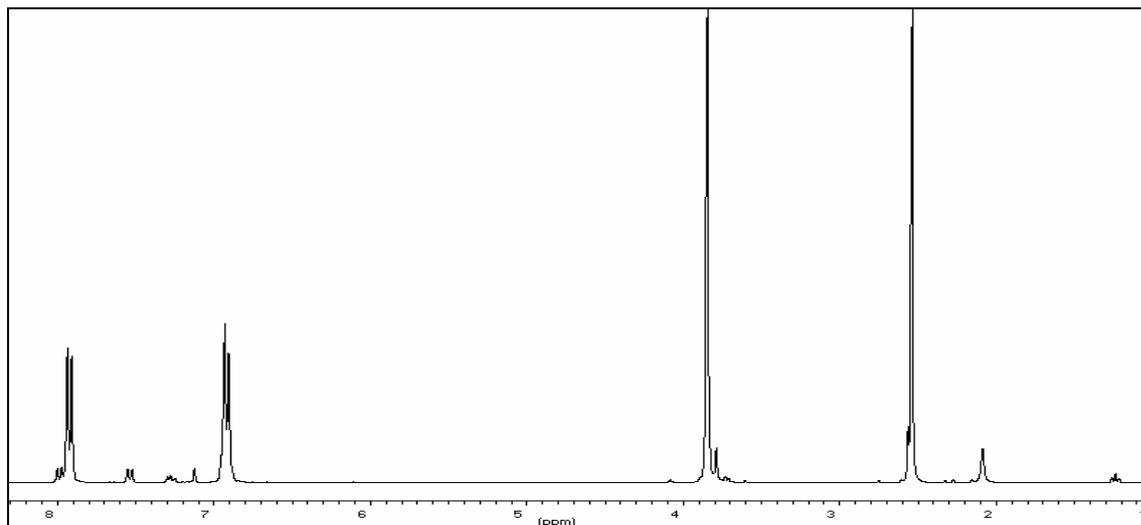
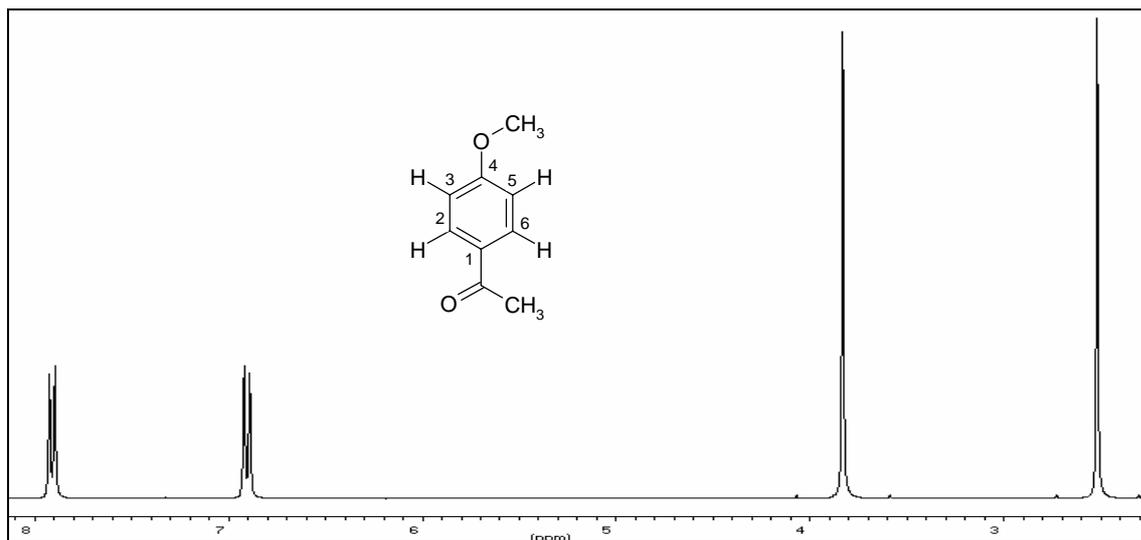


Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
2.31	Edukt (Essigsäureanhydrid)	5.8
7.25	Edukt (Anisol)	14.4
15.50	Produkt ( <i>p</i> -Methoxyacetophenon)	77.8
27.39	Nebenprodukt	0.96

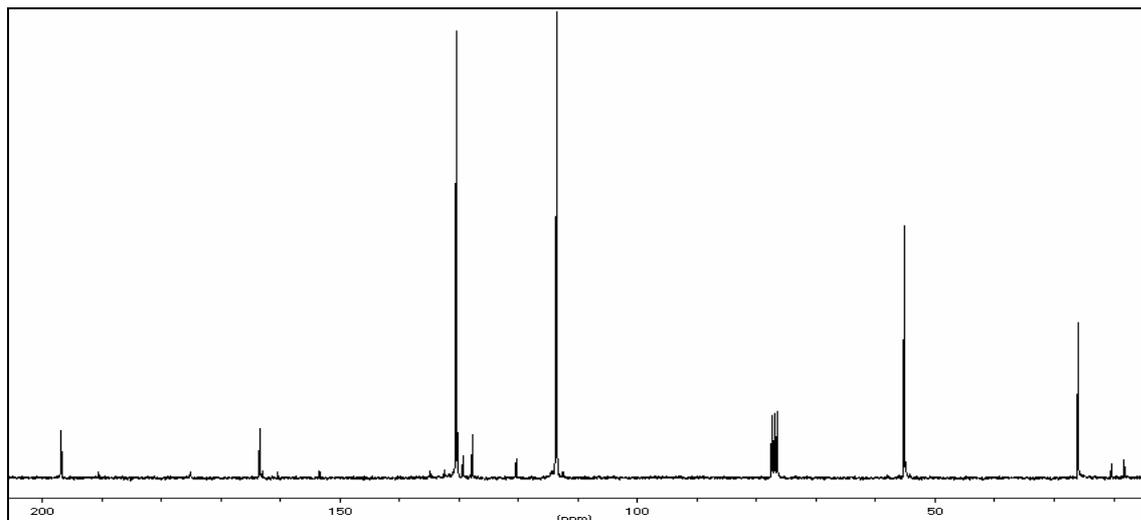
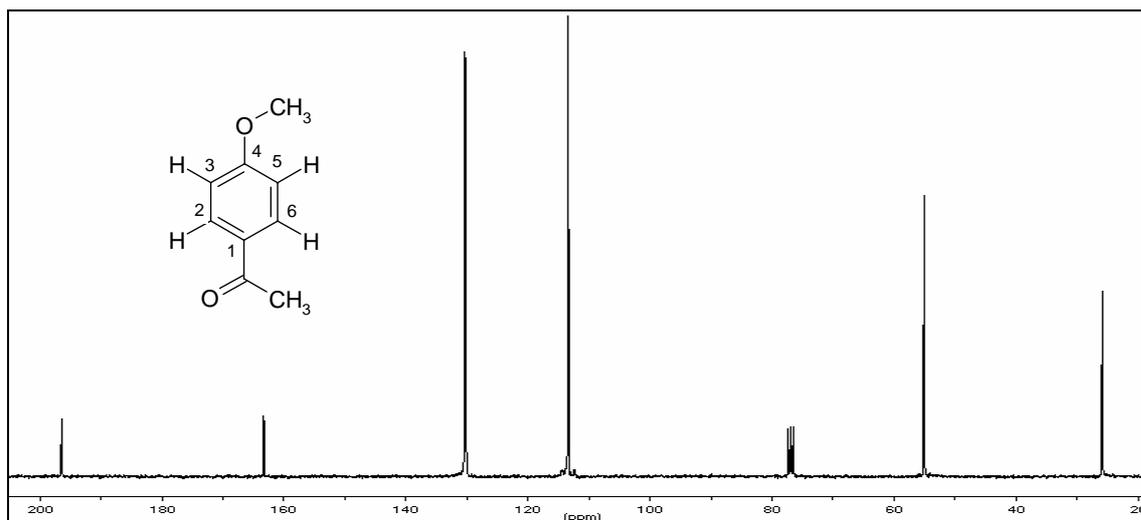
## GC vom Reinprodukt



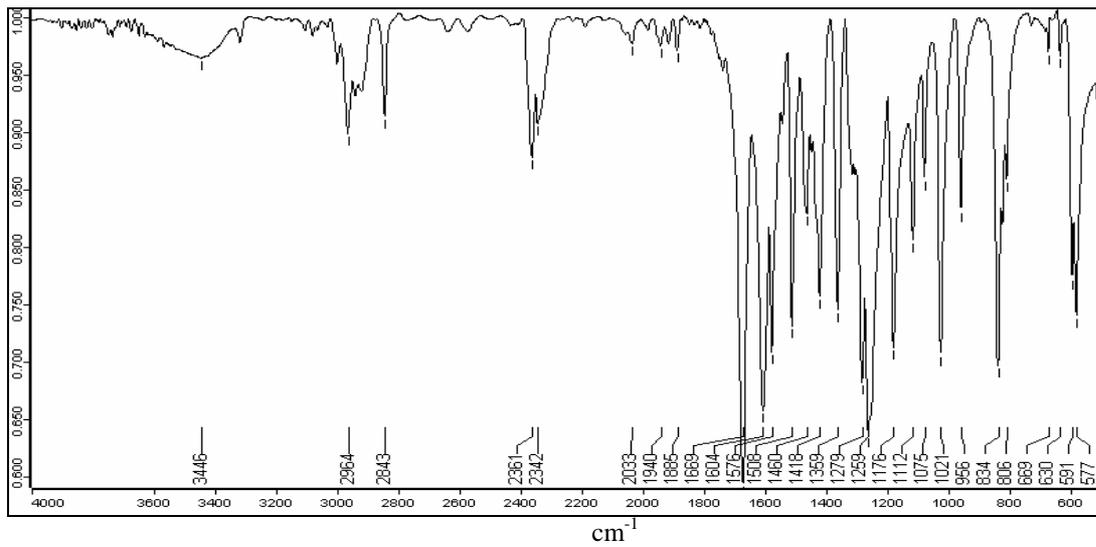
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
15.55	Produkt ( <i>p</i> -Methoxyacetophenon)	99.7

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

$\delta$ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.54	s	3	-CO-CH <sub>3</sub>
3.85	s	3	-O-CH <sub>3</sub>
6.91	m (AA')	2	3-H, 5-H
7.91	m (XX')	2	2-H, 6-H

**$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Rohprodukt (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Zuordnung
196.34	-CO-CH <sub>3</sub>
163.25	C-4
130.29	C-2, C-6
130.09	C-1
113.43	C-3, C-5
55.15	-O-CH <sub>3</sub>
25.98	-CO-CH <sub>3</sub>
76.5-77.57	Lsgm.

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

Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
3000	C-H-Valenz, Aromat
2964	C-H-Valenz, Alkan
2843	C-H-Valenz, Alkan, O-CH <sub>3</sub>
1617	C=O-Valenz, Keton
1604, 1576, 1508	C=C-Valenz, Aromat