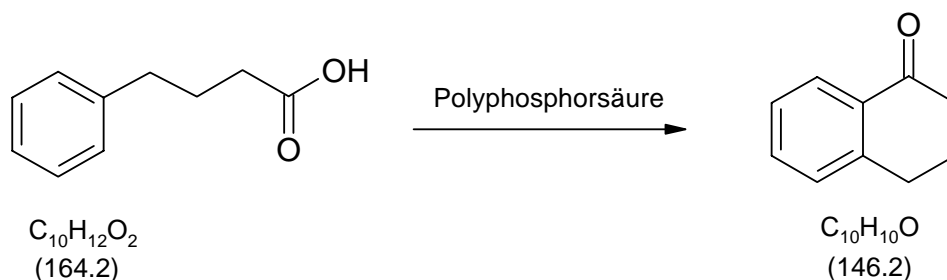


## 1009 Intramolekulare Acylierung von 4-Phenylbuttersäure zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-on ( $\alpha$ -Tetralon)



### 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, Rotationsverdampfer, 20 cm Vigreux-Kolonne, Destillationsapparatur oder Vakuumkolonnenkopf, Vakuumpumpe, Ölbad

#### Chemikalien

4-Phenylbuttersäure (Schmp. 49-51 °C)	16.4 g (100 mmol)
Polyphosphorsäure (83% $\text{P}_2\text{O}_5$ )	110 g
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	210 mL
zerstoßenes Eis	150 g
wässrige NaOH-Lösung (5%)	30 mL
$\text{MgSO}_4$ 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. 16.4 g (100 mmol) 4-Phenylbuttersäure werden in einem Becherglas durch Erhitzen auf etwa 70 °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 70 mL *tert*-Butylmethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander einmal mit 50 mL H<sub>2</sub>O, einmal mit 30 mL einer 5%igen wässrigen NaOH-Lösung und einmal mit 50 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Sollte das Waschwasser nicht neutral reagieren, wird bis zur neutralen Reaktion noch jeweils mit 30 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Als Rückstand bleibt ein Öl als Rohprodukt. Rohausbeute: 13.8 g

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

Ausbeute: 12.6 g (86.2 mmol, 86%); Sdp. 135-137 °C (20 hPa) oder 105-107 °C (1.7 hPa); farblose Flüssigkeit;  $n_D^{20} = 1.5685$

### 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, Chromatographiesäule (Länge 60 cm, Durchmesser 4 cm), Ölbad

**Chemikalien**

4-Phenylbuttersäure (Schmp. 49-51 °C)	1.64 g (10 mmol)
Polyphosphorsäure (83% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	11 g
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	30 mL
zerstoßenes Eis	30 g
wässrige NaOH-Lösung (5%)	5 mL
MgSO <sub>4</sub> zum Trocknen	etwa 1g
Kieselgel 60 zur Säulenchromatographie	
<i>n</i> -Heptan : Essigsäureethylester = 9:1 (Laufmittel)	etwa 4 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. 1.64 g (10.0 mmol) 4-Phenylbuttersäure werden in einem Becherglas durch Erhitzen auf 70 °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 H<sub>2</sub>O, einmal mit 5 mL einer 5%igen wässrigen NaOH-Lösung und einmal mit 20 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Sollte das Waschwasser nicht neutral reagieren, wird bis zur

neutralen Reaktion noch jeweils mit 20 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Als Rückstand bleibt ein Öl als Rohprodukt. Rohausbeute: 1.21 g

Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt:

Die Substanz wird auf die mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und mit etwa 4 L Laufmittel (*n*-Heptan : Essigsäureethylester = 9 : 1) eluiert. Die Fraktionen werden mit Dünnschichtchromatographie untersucht; der  $R_f$ -Wert des Produkts liegt bei 0.5. Die Produktfraktionen werden vereinigt, das Lösungsmittel wird abrotiert. Zurück bleibt das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.14 g (7.80 mmol, 78%);  $n_D^{20} = 1.5685$ .

### 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

$R_f$  (4-Phenylbuttersäure) 0.20

$R_f$  ( $\alpha$ -Tetralon) 0.53

### GC

GC-Bedingungen:

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

Aufgabesystem: Injektortemperatur 210 °C, Splitinjektion, eingespritzte Menge 1  $\mu$ L

Trägergas: H<sub>2</sub>, Säulenvordruck 50 kPa

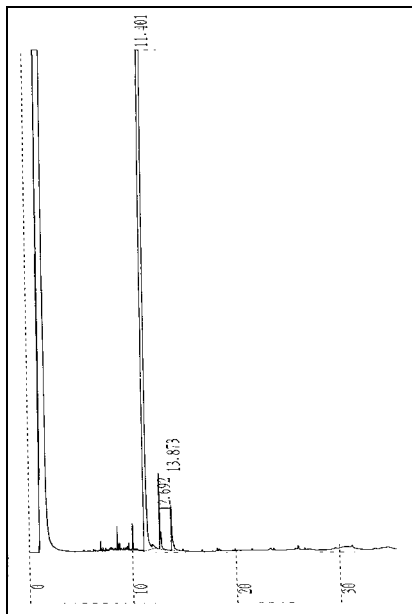
Ofentemperatur: 60 °C (2 min), Heizrate 10 °C/min, Isotherme 240 °C (30 min)

Detektor: FID, 310 °C

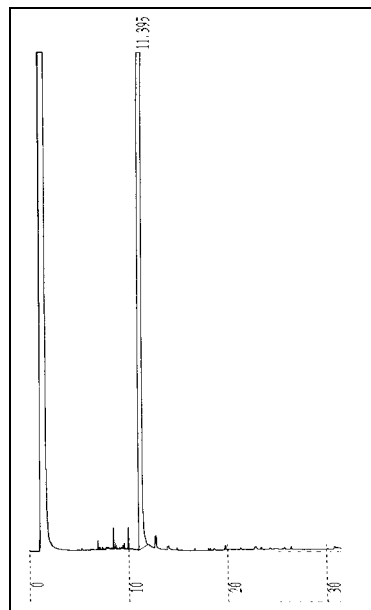
Integrator: Shimadzu

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

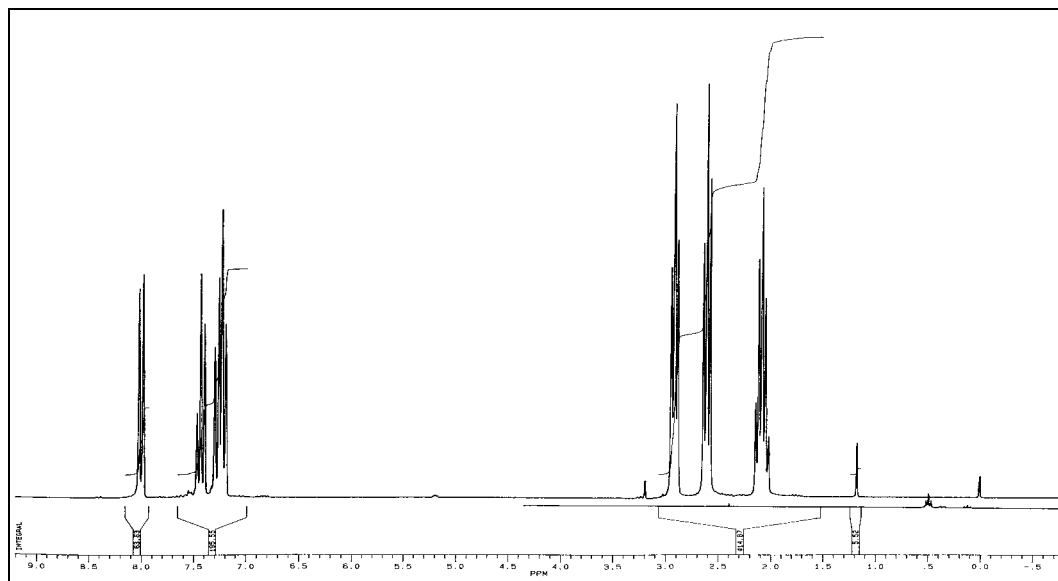
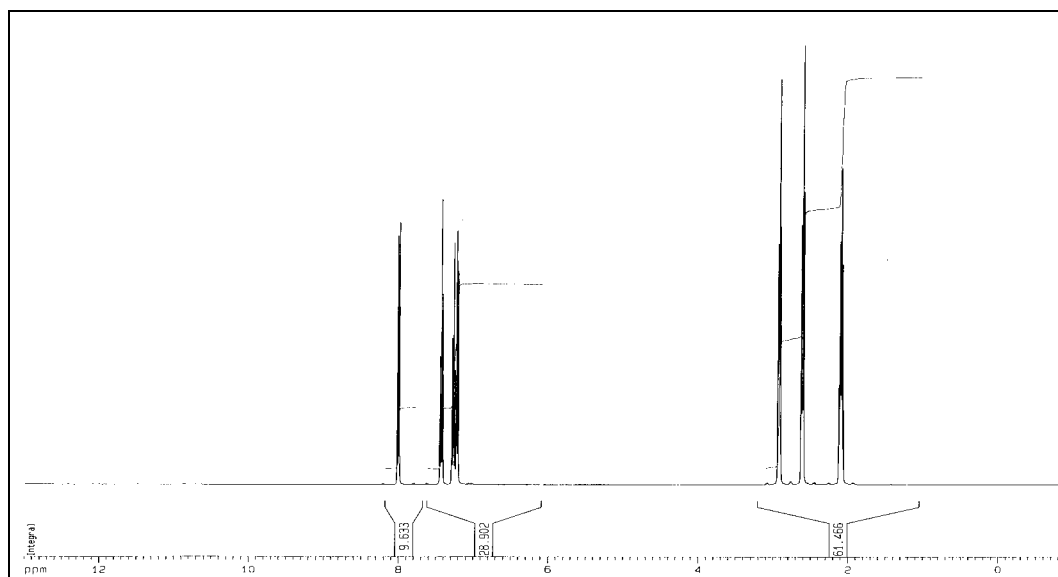
### GC vom Rohprodukt



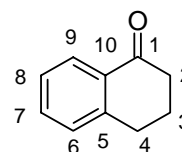
### GC vom Reinprodukt

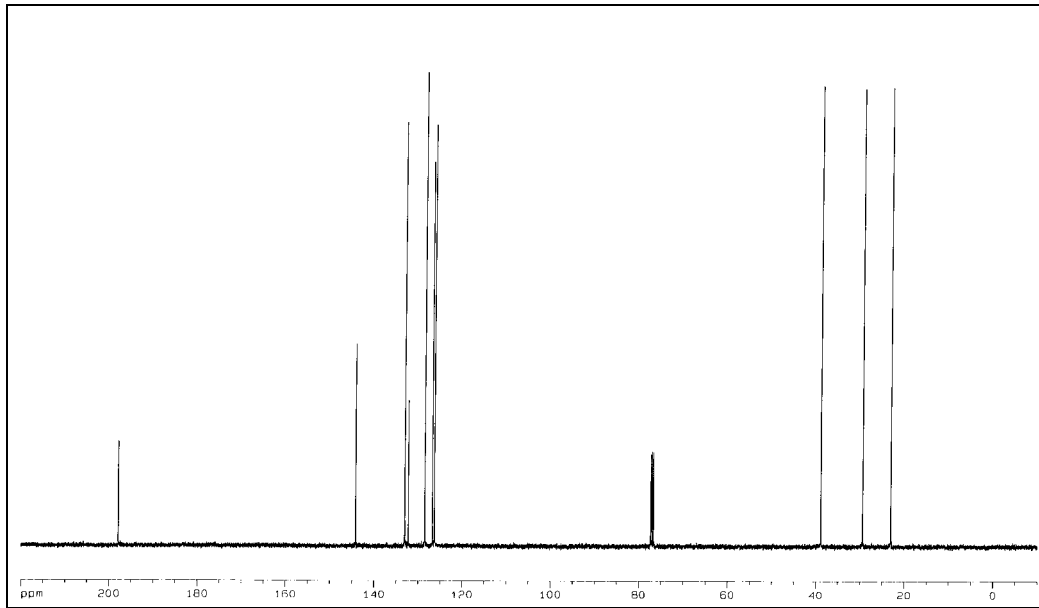


Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
11.4	Produkt	99 (im Reinprodukt)
sonstige	unbekannt	1 (im Reinprodukt)

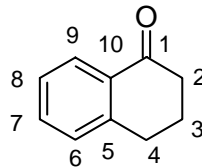
**$^1\text{H}$  NMR-Spektrum vom Rohprodukt (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

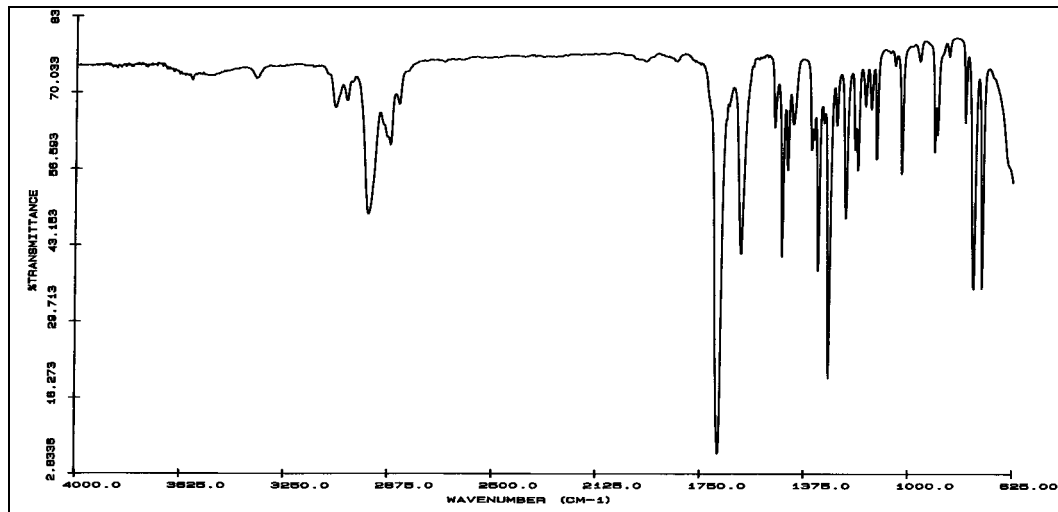
$\delta$ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.06 - 2.13	m	2	3-H
2.60 - 2.63	m	2	2-H
2.91 - 2.94	m	2	4-H
7.21 - 7.28	m	1	6-H
7.41 - 7.45	m	2	7-H, 8-H
7.99 - 8.01	m	1	9-H



**$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Zuordnung
23.00	C-3
29.38	C-4
38.85	C-2
126.29	C-8
126.78	C-6
128.51	C-9
132.30	C-10
133.08	C-7
144.20	C-5
197.91	C-1
76.5-77.5	Lsgm.



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

Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
3025, 3070	-CH-Valenz, Aromat
2945, 2870, 2860	C-H-Valenz, Alkan
1685	C=O-Valenz, Keton
1600	C=C-Valenz, Aromat