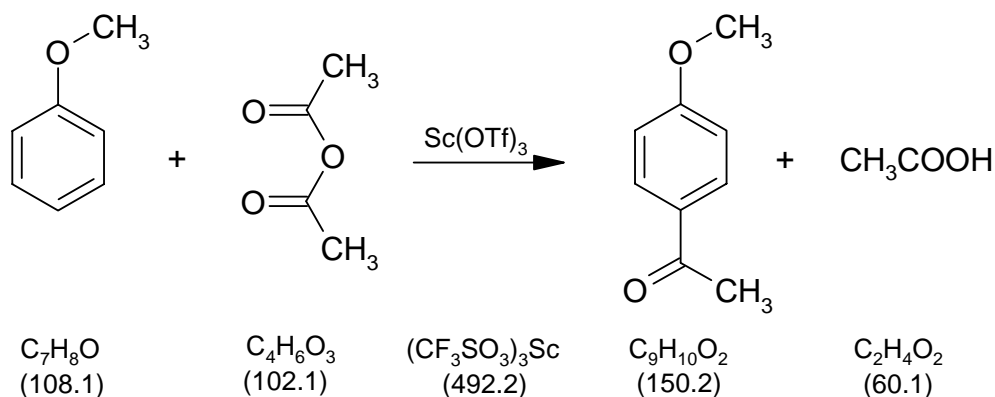


1035 Synthese von p-Methoxyacetophenon aus Anisol



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

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

Aromat, Carbonsäureanhydrid, Säurekatalysator

Arbeitsmethoden

Arbeiten unter Schutzgas, Zutropfen mit Tropftrichter, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Destillieren unter vermindertem Druck, Abrotieren, Rühren mit Magnetprüher, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 50 mmol)

Geräte

500 mL Dreihalskolben, Innenthermometer, Schutzgasversorgung, elektronischer Temperaturregler, Rückflusskühler, Trockenrohr, Tropftrichter mit Druckausgleich, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, 500 mL Scheidetrichter, Mikrodestillationsapparatur, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

Anisol (Sdp. 156 °C)	5.40 g (5.45 mL, 50.0 mmol)
Acetanhydrid (Sdp. 140 °C)	5.10 g (4.7 mL, 50.0 mmol)
Scandium(III)-triflat	4.90 g (10.0 mmol)
Nitromethan (Sdp. 101 °C)	60 mL
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	140 mL
MgSO ₄ zum Trocknen	etwa 3 g
NaCl	etwa 40 g (für 100 mL gesättigte wässrige Lösung)

Durchführung der Reaktion

Trocknen von Scandium(III)-triflat: In einem 500 mL Dreihalskolben mit Stickstoff- und Vakuumzuleitung werden 4.90 g (10.0 mmol) $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ für eine Stunde im Vakuum (etwa 1 hPa) in einem Ölbad auf 180 °C erhitzt, um alle Feuchtigkeit zu entfernen. Anschließend wird mit Stickstoff belüftet.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Kolben unter Stickstoffatmosphäre mit einem Rückflusskühler mit Trockenrohr, einem Tropftrichter mit Druckausgleich und einem Innenthermometer versehen. Man gibt über den Tropftrichter 60 mL Nitromethan zu und rührt 10 Minuten. Danach werden ebenfalls über den Tropftrichter 5.40 g (5.45 mL, 50.0 mmol) Anisol und 5.10 g (4.7 mL, 50.0 mmol) Acetanhydrid zugegeben. Die Mischung wird 6 Stunden unter Rühren auf 50 °C Innentemperatur erhitzt.

Aufarbeitung

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man mit 150 mL Wasser und überführt die Mischung in einen Scheidetrichter. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 70 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 100 mL gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Es bleibt ein blassgelber Rückstand als Rohprodukt.

Rohausbeute: 7.81 g; GC-Reinheit 96%

Das Rohprodukt wird mit einer Mikrodestillationsapparatur im Vakuum destilliert.

Ausbeute:

1. Fraktion 0.49 g; Sdp. bis 100 °C (0.6 hPa). Neben *para*-Methoxyacetophenon lassen sich mit GC 2% *ortho*-Methoxyacetophenon nachweisen.
2. Fraktion 4.46 g (29.7 mmol, 59%); Sdp. 110 °C (0.6 hPa); farblose Flüssigkeit, die rasch erstarrt; GC-Reinheit 99%

Destillationsrückstand: 1.24 g, teerartige Substanz

Aufarbeitung des Katalysators

Die vereinigten wässrigen Phasen werden am Rotationsverdampfer so weit wie möglich eingengt. Es bleibt ein kristalliner Rückstand, der im Vakuum bei 180 °C (etwa 1 hPa) für etwa 20 Stunden getrocknet wird. Ausbeute an zurückgewonnenem Scandium(III)-triflat: 3.50 g (70% der für die Reaktion eingesetzten Menge)

Mit zurückgewonnenem Katalysator werden die gleichen Versuchsergebnisse erhalten wie mit frischem Katalysator.

Anmerkungen

Das Kondensat in der Kühlfalle vor der Vakuumpumpe enthält laut ^1H NMR-Spektrum Nitromethan und Anisol.

Abfallbehandlung

Recycling

Scandiumtriflat wird zurückgewonnen.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
abrotiertes Lösungsmittelgemisch	Lösungsmittel, halogenfrei
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenhaltig, schwermetallhaltig
Magnesiumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei
abrotiertes Wasser	Abwasser

Zeitbedarf

Insgesamt 11 Stunden ohne Aufarbeitung des Scandiumtriflats

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor der Aufarbeitung und vor der Destillation

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik**Reaktionskontrolle**

DC ist zur genauen Reaktionskontrolle in diesem Fall nicht empfindlich genug. Schon nach 1.5 Stunden lässt sich kein Anisol mehr feststellen, während es im GC des Rohprodukts nach 4 Stunden Reaktionszeit immer noch sichtbar ist.

DC

DC-Bedingungen:

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

Laufmittel: *n*-Heptan/Essigsäureethylester 9:1

Das Nebenprodukt *ortho*-Methoxyacetophenon lässt sich nur erkennen, wenn die Folie nach dem Trocknen ein zweites Mal ins Laufmittel gestellt wird.

R _f	Verbindung
0.84	Anisol
0.42	<i>para</i> -Methoxyacetophenon
0.47	<i>ortho</i> -Methoxyacetophenon

GC

GC-Bedingungen:

Säule: 5CB Low Blend/MS, Länge 20 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 µm

Aufgabesystem: Injektortemperatur 210 °C, Splitinjektion, eingespritzte Menge 1 µL

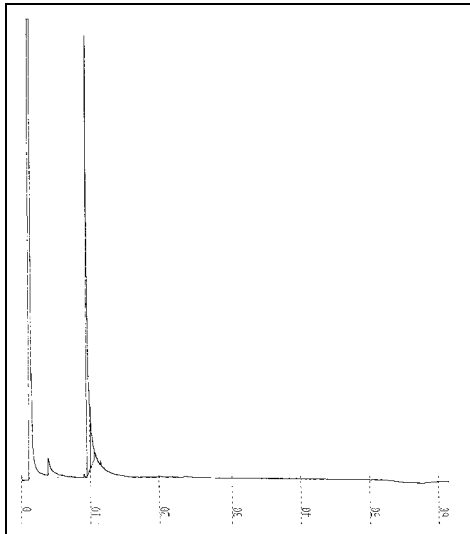
Trärgas: H₂, Säulenvordruck 50 kPa

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

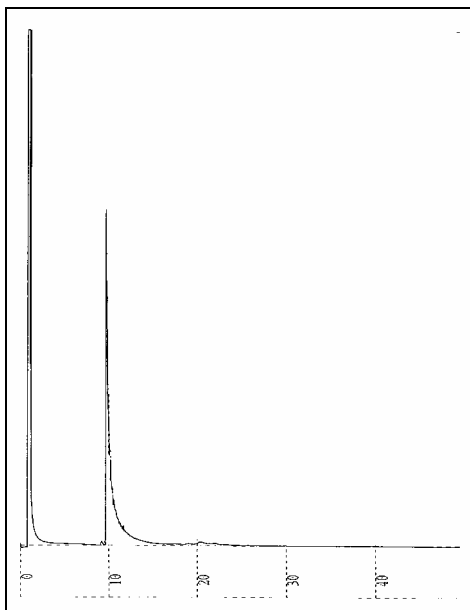
Detektor: FID, 310 °C

Integrator: Shimadzu

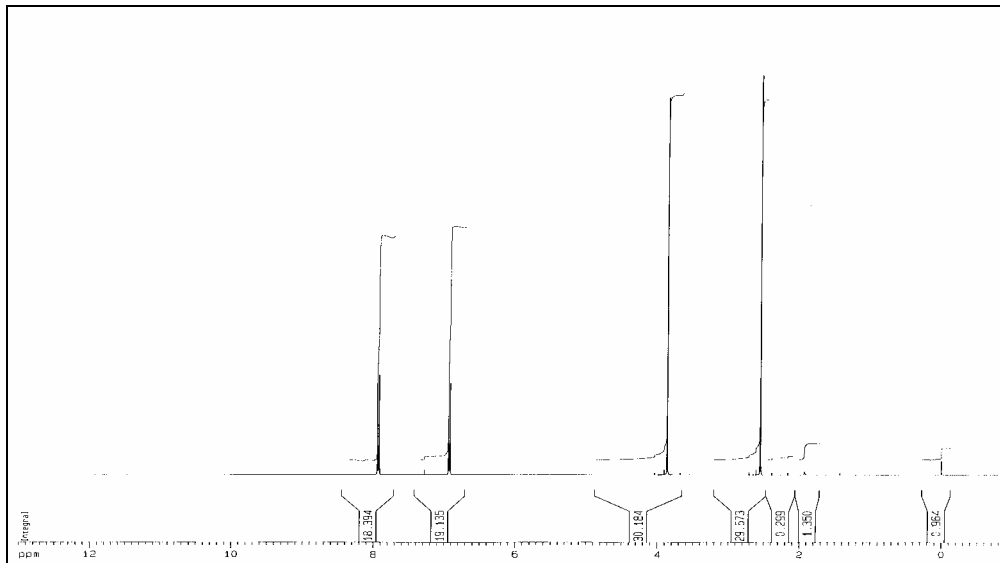
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt

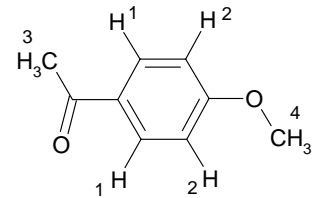
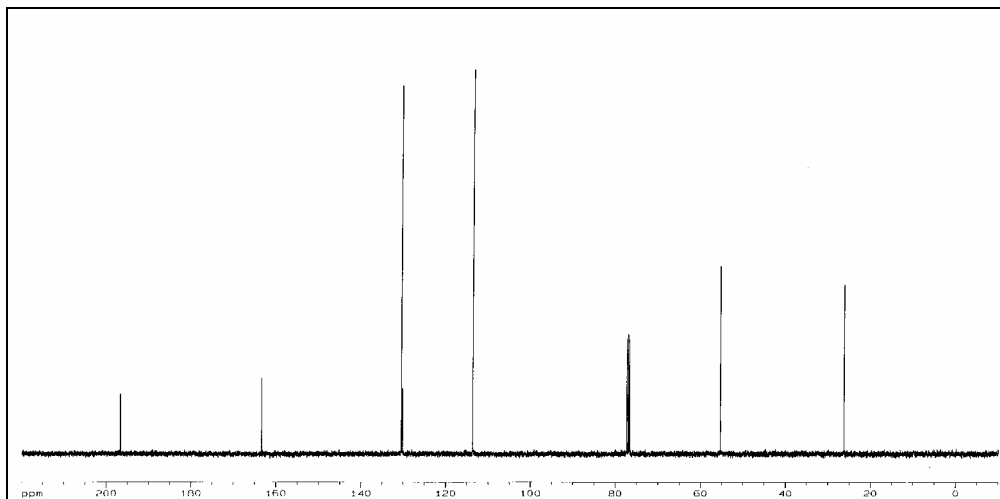
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
3.85	Anisol	4
9.54	<i>p</i> -Methoxyacetophenon	96

GC vom Reinprodukt

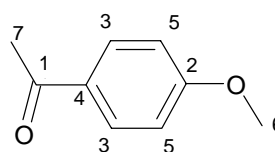
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
9.7	<i>p</i> -Methoxyacetophenon	99

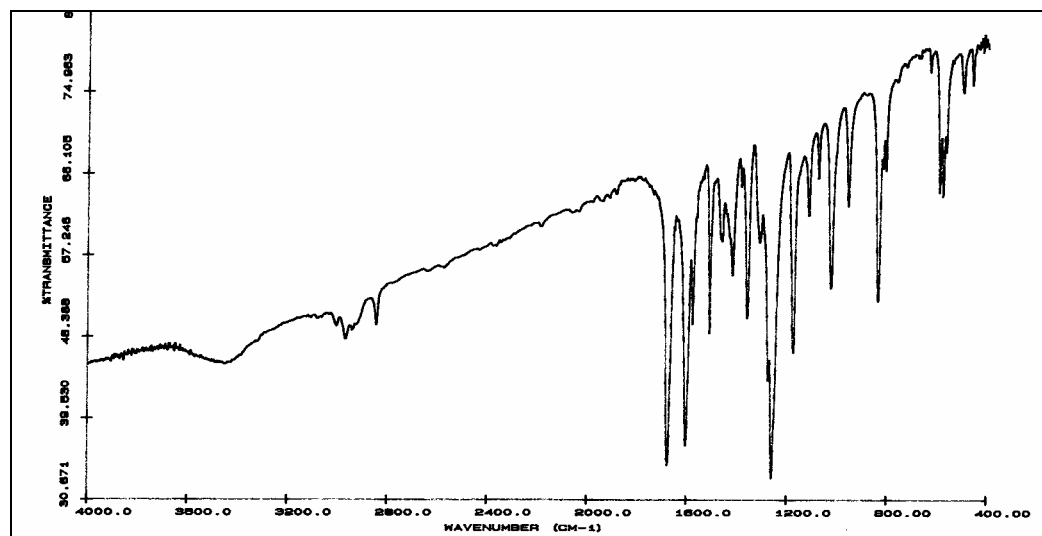
^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.55	s	3	3-H
3.86	s	3	4-H
6.91 – 6.95	m (AA')	2	2-H
7.91 – 7.95	m (XX')	2	1-H
4.3 (beim Rohprodukt)	s		Nitromethan

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

δ (ppm)	Zuordnung
26.2	C-7
55.4	C-6
113.6	C-5
130.2	C-4
130.5	C-3
163.4	C-2
196.7	C-1



IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3000	C – H – Valenz, Aromat
2960	C – H – Valenz, Alkan
2840	C – H – Valenz, Alkan, O-CH ₃
1675	C = O – Valenz, Keton
1602, 1580, 1500	C = C – Valenz, Aromat