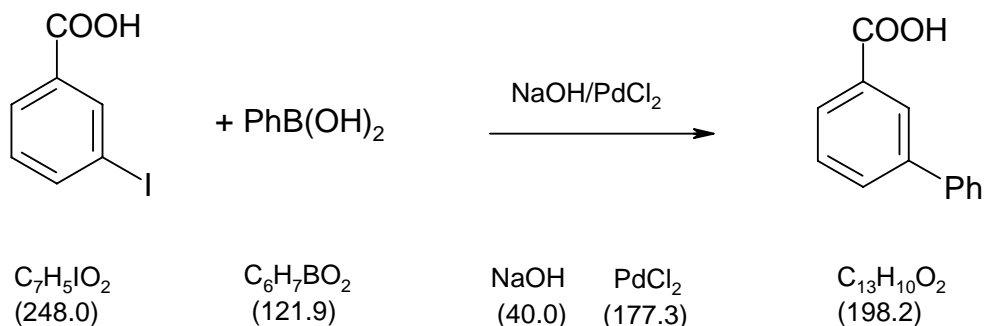


**3018 Synthese von 3-Phenylbenzoesäure aus 3-Iodbenzoesäure****Literatur**

N. A. Bumagin, V. Bykov, *Tetrahedron* **1997**, 53, 14437-14450.

**Klassifizierung****Reaktionstypen und Stoffklassen**

Suzuki-Reaktion

Arylboronsäure, Aromat, Iodaromat, Übergangsmetallkatalysator

**Arbeitsmethoden**

Arbeiten unter Schutzgas, Rühren mit Magnetrührer, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Abrotieren

**Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 2 mmol)****Geräte**

50 mL Zweihalskolben, Schutzgasversorgung, Übergangsstück (mit Schliff, Olive und Hahn), Blasenähler, Scheidetrichter, Glasfritte (Porosität 2), Absaugflasche, Rotationsverdampfer, Magnetrührer, Magnetührstab

**Chemikalien**

3-Iodbenzoesäure (Schmp. 186-188 °C)	496 mg (2.00 mmol)
Benzolboronsäure (Schmp. 217-220 °C)	268 mg (2.20 mmol)
NaOH	320 mg (8.00 mmol)
Palladiumchlorid	3.55 mg (0.020 mmol)
Wasser	108 mL
konz. Salzsäure	einige Tropfen
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	30 mL
Kieselgel 60 (0.063-0.200 mm)	
Natriumsulfat zum Trocknen	

**Durchführung der Reaktion**

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 50 mL Zweihalskolben mit einem Übergangsstück mit Schliff, Olive und Hahn zum Einleiten von Stickstoff, einem Blasenähler und einem Magnetrührstab. In dem Reaktionskolben wird eine Lösung von 320 mg (8.00 mmol) Natriumhydroxid in 8 mL Wasser vorgelegt. Dazu gibt man bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre und unter Rühren 496 mg (2.00 mmol) 3-Iodbenzoesäure. Diese Lösung wird mit 268 mg (2.20 mmol) Benzolboronsäure und 3.54 mg (0.020 mmol) Palladiumchlorid versetzt und zehn Minuten weitergerührt.

**Aufarbeitung**

Das Reaktionsgemisch wird über eine Glasfritte oder einen Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird mit 100 mL Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und in etwa 30 mL *tert*-Butylmethylether gelöst. Die Etherlösung wird über Kieselgel filtriert, in einem Scheidetrichter mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Als Rückstand bleibt das kristalline Produkt.

Ausbeute: 353 mg (1.78 mmol, 89%); farbloser Feststoff, Schmp. 166 °C (Reinheit siehe Analytik)

**Abfallbehandlung****Recycling**

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

**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig, schwermetallhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei
Kieselgel	Feststoffabfall, quecksilberfrei

**Zeitbedarf**

1 Stunde

**Unterbrechungsmöglichkeit**

Nach dem Ausfällen der 3-Phenylbenzoesäure

**Schwierigkeitsgrad**

Leicht

## Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

### Geräte

100 mL Zweihalskolben, Schutzgasversorgung, Übergangsstück (mit Schliff, Olive und Hahn), Blasenähler, Scheidetrichter, Glasfritte (Porosität 2), Absaugflasche, Rotationsverdampfer, Magnetprü�rer, Magnetprü�rstab

### Chemikalien

3-Iodbenzoesäure (Schmp. 186-188 °C)	2.48 g (10.0 mmol)
Benzolboronsäure (Schmp. 217-220 °C)	1.34 g (11.0 mmol)
NaOH	1.60 g (40.0 mmol)
Palladiumchlorid	17.7 mg (0.100 mmol)
Wasser	290 mL
konz. Salzsäure	einige Tropfen
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	100 mL
Kieselgel 60 (0.063-0.200 mm)	
Natriumsulfat zum Trocknen	

### Durchföhrung der Reaktion

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 100 mL Zweihalskolben mit einem Übergangsstück mit Schliff, Olive und Hahn zum Einleiten von Stickstoff, einem Blasenähler und einem Magnetprü�rstab. In dem Reaktionskolben wird eine Lösung von 1.60 g (40.0 mmol) Natriumhydroxid in 40 mL Wasser vorgelegt. Dazu gibt man bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre und unter Röhren 2.48 g (10.0 mmol) 3-Iodbenzoesäure. Diese Lösung wird mit 1.34 g (11.0 mmol) Benzolboronsäure und 17.7 mg (0.100 mmol) Palladiumchlorid versetzt und zehn Minuten weitergeröhrt.

### Aufarbeitung

Das Reaktionsgemisch wird über eine Glasfritte oder einen Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird mit 250 mL Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und in etwa 100 mL *tert*-Butylmethylether gelöst. Die Etherlösung wird über Kieselgel filtriert, in einem Scheidetrichter mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Als Rückstand bleibt das kristalline Produkt.

Ausbeute: 1.73 g (8.72 mmol, 87%); farbloser Feststoff, Schmp. 166 °C (Reinheit siehe Analytik)

### Abfallbehandlung

### Recycling

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

**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig, schwermetallhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei
Kieselgel	Feststoffabfall, quecksilberfrei

**Zeitbedarf**

1 Stunde

**Unterbrechungsmöglichkeit**

Nach dem Ausfällen der 3-Phenylbenzoesäure

**Schwierigkeitsgrad**

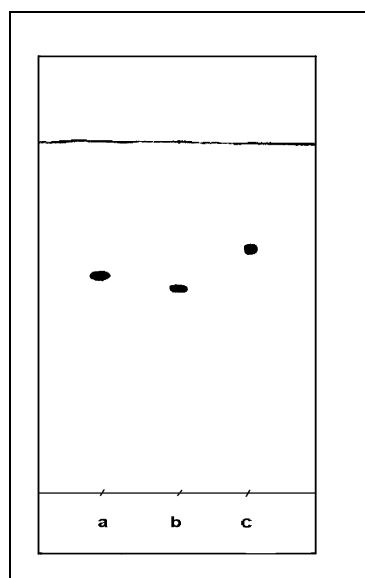
Leicht

**Analytik****DC**

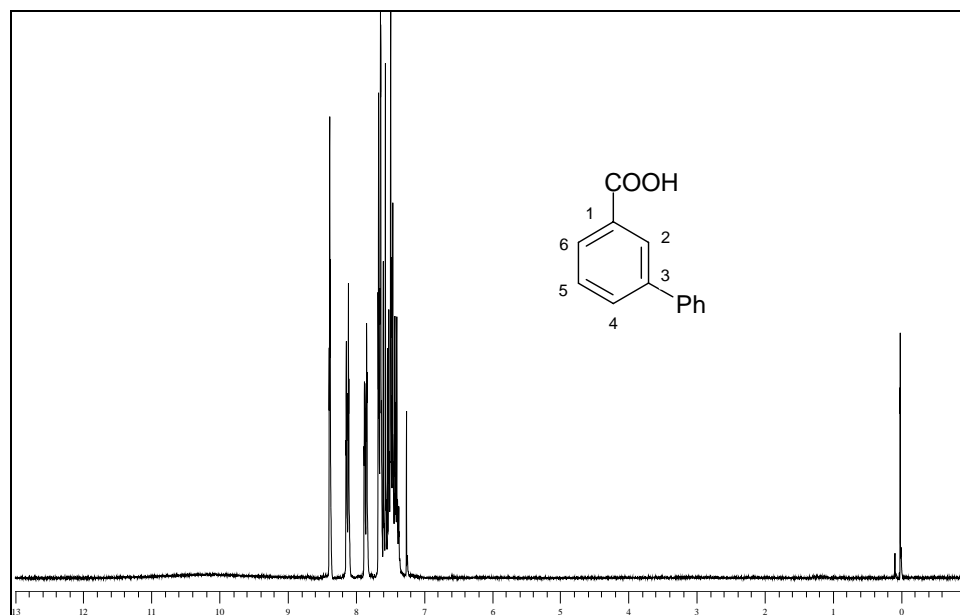
DC-Bedingungen:

Trägermaterial: Merck Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, 5 x 10 cm

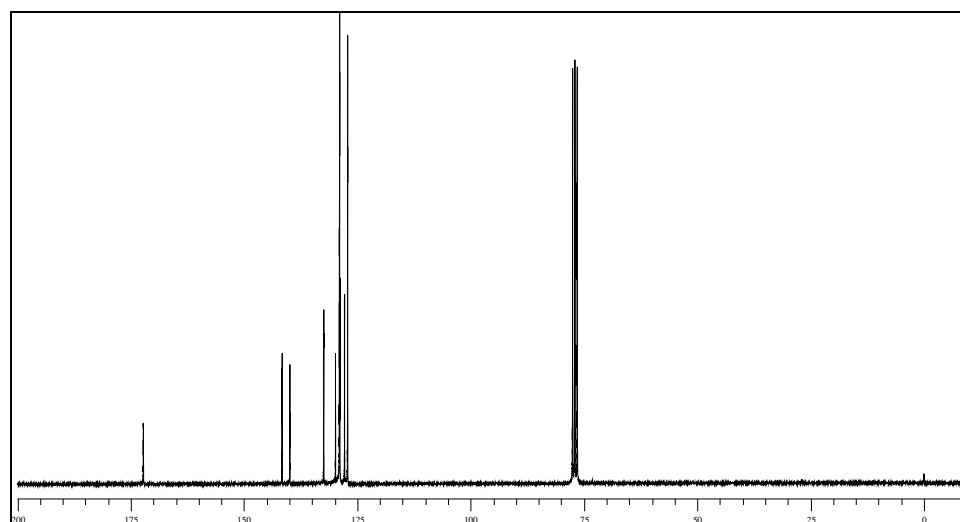
Laufmittel: Ethanol

R<sub>f</sub> (3-Phenylbenzoesäure) 0.61R<sub>f</sub> (3-Iodbenzoesäure) 0.58R<sub>f</sub> (Benzolboronsäure) 0.69

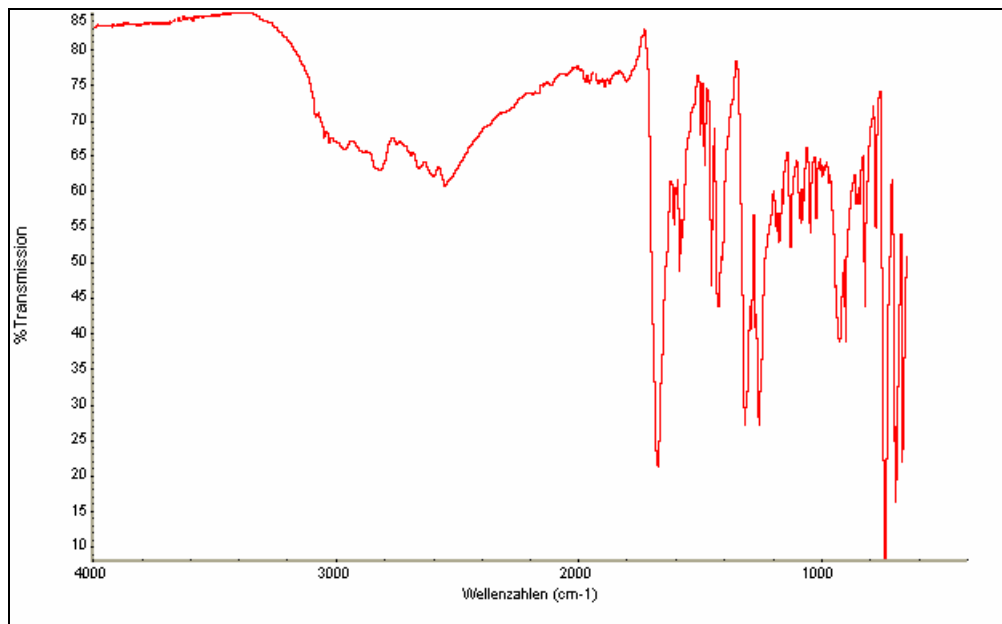
- a) 3-Phenylbenzoesäure (Produkt)
- b) 3-Iodbenzoesäure (Edukt)
- c) Benzolboronsäure (Edukt)

**$^1\text{H}$  NMR-Spektrum vom Produkt (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
7.34-7.69	m	6	Phenyl-H + 5-H
7.86	m (d)	1	4-H
8.12	m (d)	1	6-H
8.38	m (s)	1	2-H
10.20	bs	1	COOH
7.26			Lsgm.

 **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Produkt (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta = 127.16, 127.83, 128.85, 128.92, 128.95, 128.98, 129.82, 132.42, 139.91, 141.62, 172.22$  (COOH), 76.5-77.5 (Lsgm.)

**IR-Spektrum vom Produkt (ATR)**

Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
2500-3300	O-H-Valenz, Carbonsäure, überlagert von C-H-Valenz
1675	C=O-Valenz, Carbonsäure
1584	C=C-Valenz, Aromat