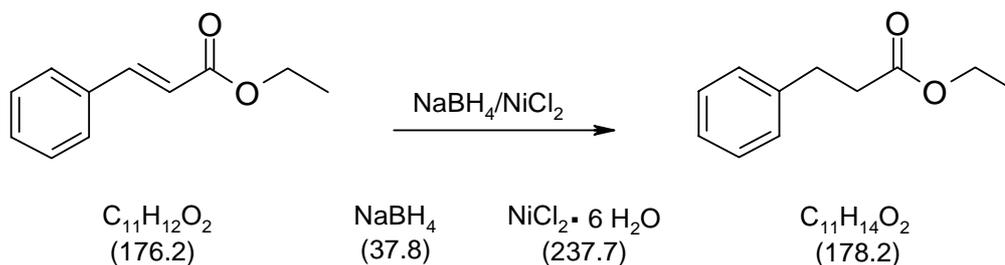


3023 Hydrierung von Zimtsäureethylester zu 3-Phenylpropionsäureethylester



Literatur

S.-K. Chung, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1014

Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Hydrierung, Reduktion, Addition an Alkene
Carbonsäureester, Alken, komplexes Metallhydrid

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Extrahieren, Ausschütteln, Abfiltrieren, Abrotieren, Destillieren unter vermindertem Druck, Kühlen mit Eisbad, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

500 mL Dreihalskolben, Rückflusskühler, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Innenthermometer, Blaszähler, Scheidetrichter, Pulvertrichter, Absaugflasche, Büchnertrichter, Destillationsapparatur, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Eisbad, Ölbad

Chemikalien

Zimtsäureethylester (Sdp. 271 °C)	17.6 g (16.8 mL, 100 mmol)
Natriumborhydrid	7.56 g (200 mmol)
Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat	2.38 g (10.0 mmol)
Ethanol (Sdp. 78 °C)	410 mL
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	350 mL
Wasser	220 mL
Celite-Filterhilfe	
Natriumsulfat zum Trocknen	

Durchführung der Reaktion

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Innenthermometer und Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenähler werden 17.6 g (16.8 mL, 100 mmol) Zimtsäureethylester zusammen mit 2.38 g (10.0 mmol) Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat in 360 mL Ethanol vorgelegt. Anschließend werden 7.56 g (200 mmol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen über einen Pulvertrichter durch den freien Schliff zugegeben, die Temperatur der Reaktionsmischung wird dabei mit einem Eisbad bei 20 °C gehalten. Nach vollständiger Zugabe des Natriumborhydrids wird noch 90 min bei 50 °C Innentemperatur weitergerührt. Dann sollte auch als Zeichen für das Ende der Reaktion keine Gasentwicklung mehr zu beobachten sein.

Aufarbeitung

Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über einen Büchnertrichter mit Celite-Filterhilfe abgesaugt, der Filterkuchen wird mit 50 mL Ethanol nachgewaschen. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abrotiert. Den Rückstand versetzt man mit 150 mL Wasser und extrahiert fünfmal mit je 70 mL *tert*-Butylmethylether. Die organische Phase wird mit 70 mL Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert das Trockenmittel ab und rotiert das Lösungsmittel ab. Rohausbeute: 16.4 g

Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 13.4 g (75.2 mmol, 75%); farblose Flüssigkeit, Sdp. 118 °C (12 hPa)

Anmerkungen

Nach beendeter Hydrierung sollte sofort aufgearbeitet werden, um das überschüssige Natriumborhydrid zu entfernen, andernfalls entsteht durch weitere Reduktion des Produkts 3-Phenylpropanol (siehe Analytik).

Abfallbehandlung**Recycling**

Die abrotierten Lösungsmittel Ethanol und *tert*-Butylmethylether werden gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
Filterkuchen	Feststoffabfall, quecksilberfrei
wässrige Phase	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig und schwermetallhaltig
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

4 bis 5 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Ausschütteln mit *tert*-Butylmethylether

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)**Geräte**

100 mL Dreihalskolben, Rückflusskühler, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Innenthermometer, Blasenzüher, Scheidetrichter, Pulvertrichter, Absaugflasche, Büchnertrichter, Destillationsapparatur, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Eisbad, Ölbad

Chemikalien

Zimtsäureethylester (Sdp. 271 °C)	1.76 g (1.68 mL, 10.0 mmol)
Natriumborhydrid	0.756 g (20.0 mmol)
Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat	0.238 g (1.00 mmol)
Ethanol (Sdp. 78 °C)	45 mL
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	50 mL
Wasser	20 mL
Celite-Filterhilfe	
Natriumsulfat zum Trocknen	

Durchführung der Reaktion

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Magnetprührstab, Innenthermometer und Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenzüher werden 1.76 g (1.68 mL, 10.0 mmol) Zimtsäureethylester zusammen mit 0.238 g (1.00 mmol) Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat in 35 mL Ethanol vorgelegt. Anschließend werden 0.756 g (20.0 mmol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen über einen Pulvertrichter durch den freien Schliff zugegeben, die Temperatur der Reaktionsmischung wird dabei mit einem Eisbad bei 20 °C gehalten. Nach vollständiger Zugabe des Natriumborhydrids wird noch 90 min bei 50 °C Innentemperatur weitergerührt. Dann sollte auch als Zeichen für das Ende der Reaktion keine Gasentwicklung mehr zu beobachten sein.

Aufarbeitung

Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über einen Büchnertrichter mit Celite-Filterhilfe abgesaugt, der Filterkuchen wird mit 10 mL Ethanol nachgewaschen. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abrotiert. Den flüssigen Rückstand versetzt man mit 10 mL Wasser und extrahiert fünfmal mit je 10 mL *tert*-Butylmethylether. Die organische Phase wird mit 10 mL Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert das Trockenmittel ab und rotiert das Lösungsmittel ab. Rohausbeute: 1.69 g

Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 1.35 g (7.58 mmol, 76%); farblose Flüssigkeit, Sdp. 118 °C (12 hPa)

Anmerkungen

Nach beendeter Hydrierung sollte sofort aufgearbeitet werden, um das überschüssige Natriumborhydrid zu entfernen, andernfalls entsteht durch weitere Reduktion des Produkts 3-Phenylpropanol (siehe Analytik).

Abfallbehandlung**Recycling**

Die abrotierten Lösungsmittel Ethanol und *tert*-Butylmethylether werden gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
Filterkuchen	Feststoffabfall, quecksilberfrei
wässrige Phase	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig und schwermetallhaltig
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

Etwa 4 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Ausschütteln mit *tert*-Butylmethylether

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik**GC**

Probenvorbereitung:

Ein Tropfen vom Roh- bzw. Reinprodukt wird mit 1 mL *tert*-Butylmethylether verdünnt, von der Lösung wird 1 µL eingespritzt.

GC-Bedingungen:

Säule: Macherey und Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, Länge 25 m, ID 0.32 mm, DF 0.25 µm

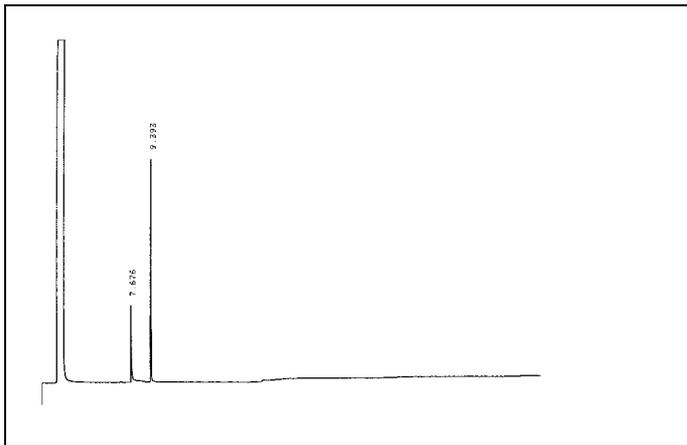
Aufgabesystem: Gerstel Kaltaufgabesystem KAS mit Steuergerät, Injektortemperatur 250 °C;
Splitverhältnis 1:20, eingespritzte Menge 1µL

Trärgas: Stickstoff, Säulenvordruck 62 kPa, Flussrate 1.04 mL/min

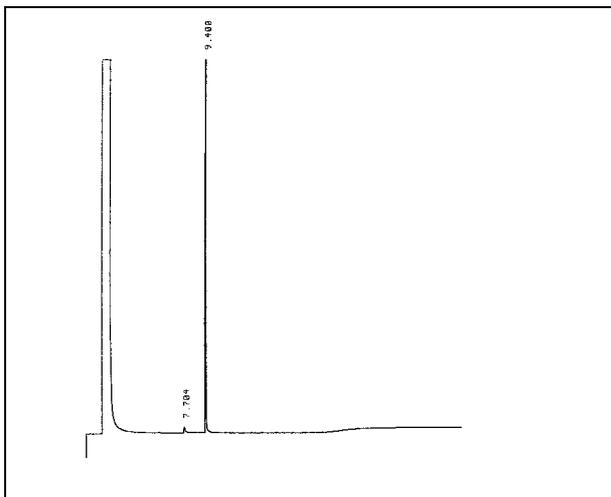
Ofentemperatur: Starttemperatur 100 °C, Haltezeit 1 min, Heizrate 10 °C/min, Endtemperatur 250 °C,
Haltezeit 30 min

Detektor: FID, 275 °C

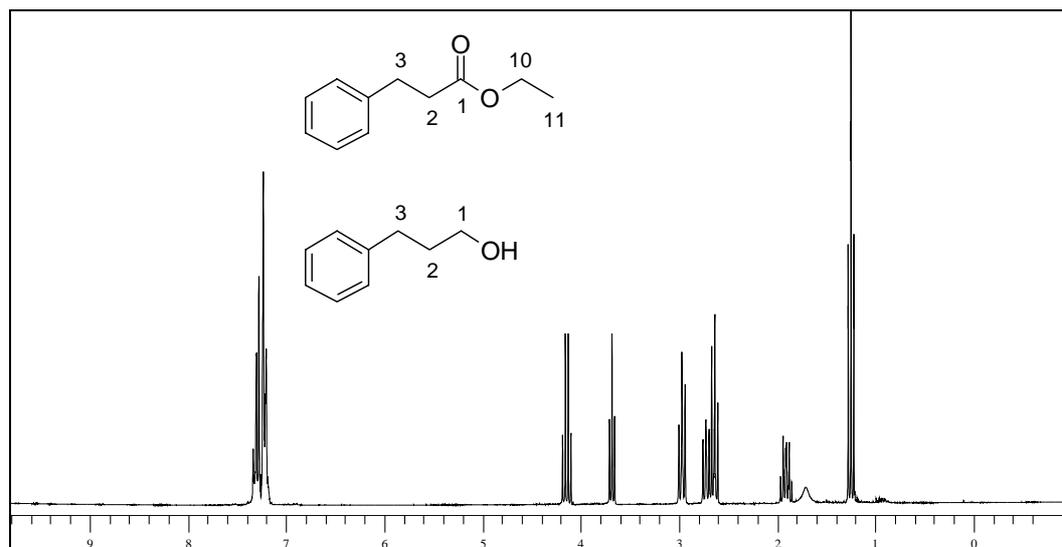
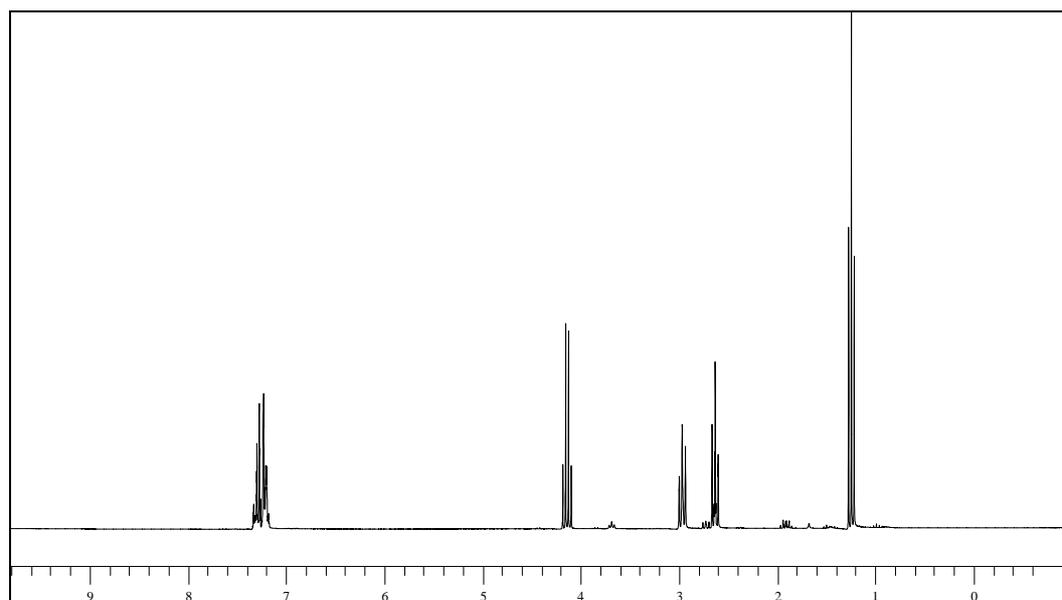
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt

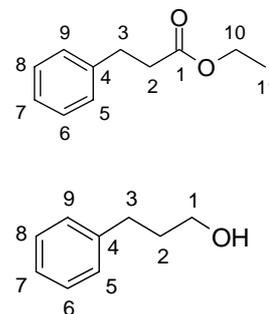
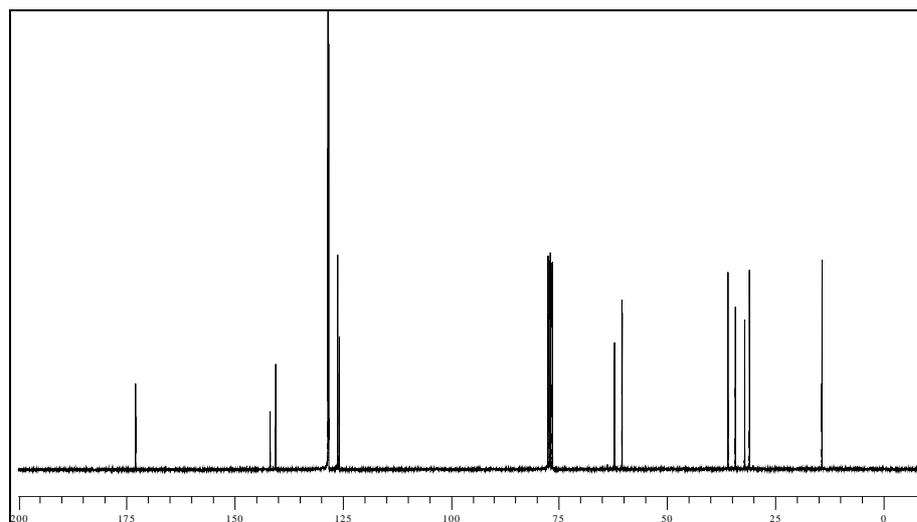
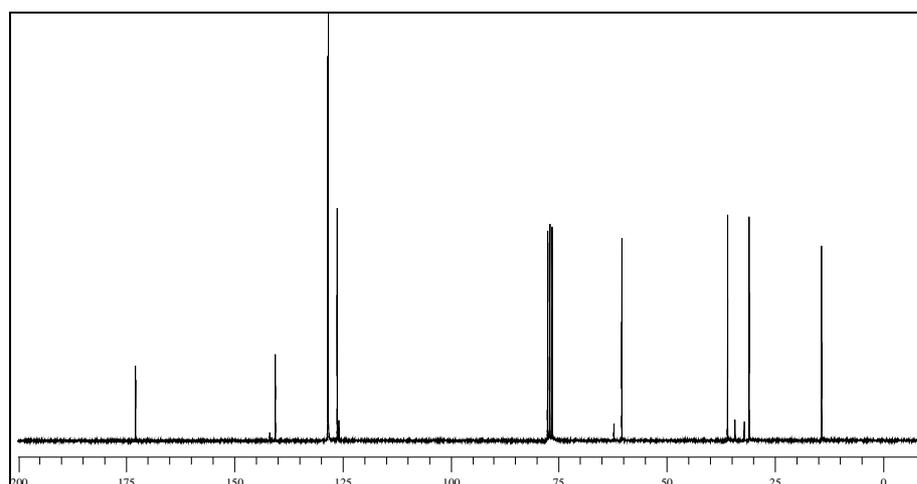
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
9.39	Produkt (3-Phenylpropionsäureethylester)	74
7.68	Nebenprodukt (3-Phenylpropanol, bestimmt mit GC/MS)	26

GC vom Reinprodukt

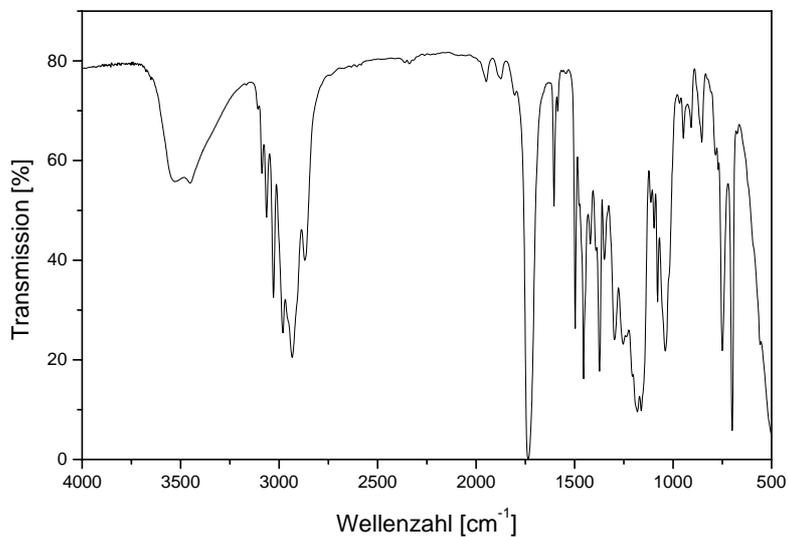
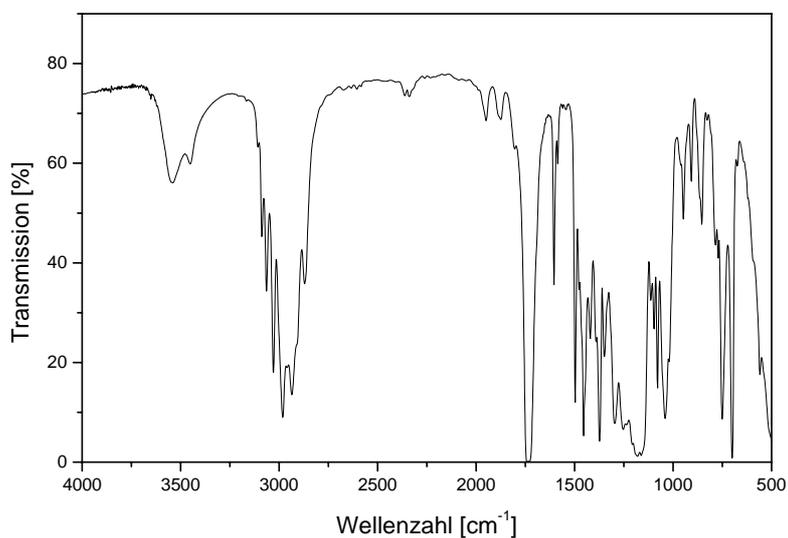
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
9.40	Produkt (3-Phenylpropionsäureethylester)	98
7.70	Nebenprodukt (3-Phenylpropanol, bestimmt mit GC/MS)	2

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (250 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	3-Phenylpropionsäureethylester		3-Phenylpropanol	
		Anzahl H	Zuordnung	Anzahl H	Zuordnung
1.25	t, $^3J=7.1$	3	11-H		
1.91	m			2	2-H
2.63	m	2	2-H		
2.73	m			2	3-H
2.97	m	2	3-H		
3.68	t, $^3J=6.4$			2	1-H
4.14	q, $^3J=7.1$	2	10-H		
7.17-7.35	m	5	CH Aromat	5	CH Aromat

¹³C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (62.5 MHz, CDCl₃)**¹³C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (62.5 MHz, CDCl₃)**

δ (ppm)	Zuordnung	
	3-Phenylpropionsäureethylester	3-Phenylpropanol
14.1	C-11	
30.9	C-3	
32.0		C-2
34.1		C-3
35.9	C-2	
60.3	C-10	
62.1		C-1
125.8		C-7
126.2	C-7	
128.2–128.4	C-5/C-9, C-6/C-8	C-5/C-9, C-6/C-8
140.5	C-4	
141.8		C-4
172.9	C-1	
76.5-77.5	Lsgm.	

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

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3554, 3464	O-H-Valenz
3088, 3064, 3030	C-H-Valenz, Aromat
2983, 2873, 2939	C-H-Valenz, Alkan
1745	C=O-Valenz, Ester
1604, 1496	C=C-Valenz, Aromat