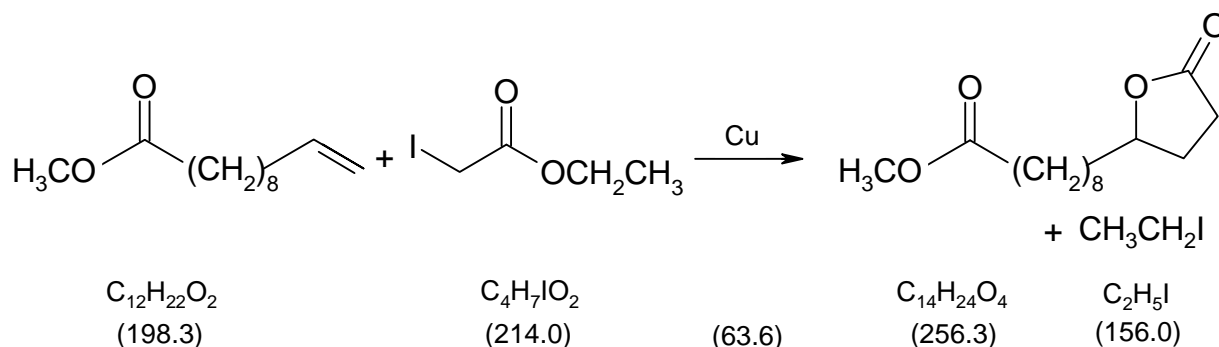


4005 Synthese von 9-(5-Oxo-tetrahydrofuran-2-yl)nonansäuremethylester



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Addition an Alkene, Radikalreaktion, Ringschlussreaktion

Alken, Halogencarbonsäureester, Lacton

Arbeitsmethoden

Arbeiten unter Schutzgas, Rühren mit Magnetprüher, Erhitzen unter Rückfluss, Abrotieren, Abfiltrieren, Umkristallisieren, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

50 mL Zweihalskolben, Schutzgasversorgung, Rückflusskühler, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Rotationsverdampfer, Büchnertrichter, Absaugflasche, Exsikkator, Ölbad

Chemikalien

Undecensäuremethylester (Sdp. 248 °C)	1.98 g (2.23 mL, 10.0 mmol)
Iodessigsäureethylester (Sdp. 73-74 °C/ 21 hPa)	2.78 g (1.54 mL, 13.0 mmol)
Kupferpulver (feingepulvert, >230 mesh ASTM)	3.05 g (48.0 mmol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	50 mL
Petrolether (Sdp. 60-80 °C)	150 mL

Durchführung der Reaktion

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetprührstab werden unter Schutzgas 1.98 g (2.23 mL, 10.0 mmol) Undecensäuremethylester mit 2.78 g (1.54 mL, 13.0 mmol) Iodessigsäureethylester und 3.05 g (48.0 mmol) Kupferpulver vermischt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Schutzgasatmosphäre bei 130 °C Ölbadtemperatur 4 Stunden gerührt. Eine Umsatzkontrolle erfolgt dünnschicht- oder gaschromatographisch (siehe Analytik).

Aufarbeitung

Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 20 mL *tert*-Butylmethylether versetzt, 5 Minuten gerührt und abfiltriert; das Kupferpulver auf dem Filter wird dreimal mit je 10 mL *tert*-Butylmethylether gewaschen. Filtrat und Waschlösungen werden vereinigt, das Lösungsmittel wird abrotiert. Es bleibt ein gelbes Öl als Rohprodukt.

Rohausbeute: 2.5 g.

Das Rohprodukt wird in 150 mL Petrolether unter Rückfluss gelöst. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und stellt sie dann zum vollständigen Auskristallisieren über Nacht in den Kühlschrank. Das kristalline Produkt wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und im Vakuumexikkator getrocknet. Die Mutterlauge wird zur Überprüfung der Vollständigkeit der Kristallisation erneut in den Gefrierschrank gestellt.

Ausbeute: 1.84 g (7.20 mmol, 72%); weißer Feststoff, Schmp. 33-34 °C

Anmerkungen

Es wird ein fünffacher Überschuss an Kupfer verwendet, damit die Reaktion nach vier Stunden quantitativ abgelaufen ist.

Abfallbehandlung**Recycling**

Das Kupferpulver kann dreimal verwendet werden.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
abrotierter <i>tert</i> -Butylmethylether (kann Iodethan enthalten)	Lösungsmittel, halogenhaltig
Mutterlauge vom Umkristallisieren	Lösungsmittel, halogenhaltig
Kupferpulver	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

6-7 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen und vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

250 mL Zweihalskolben, Schutzgasversorgung, Rückflusskühler, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Rotationsverdampfer, Büchnertrichter, Absaugflasche, Exsikkator, Ölbad

Chemikalien

Undecensäuremethylester (Sdp. 248 °C)	19.8 g (22.3 mL, 100 mmol)
Iodessigsäureethylester (Sdp. 73-74 °C/ 21 hPa)	27.8 g (15.4 mL, 130 mmol)
Kupferpulver (feingepulvert, >230 mesh ASTM)	30.5 g (480 mmol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	130 mL
Petrolether (Sdp. 60-80 °C)	300 mL

Durchführung der Reaktion

In einem 250 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetprührstab werden unter Schutzgas 19.8 g (22.3 mL, 100 mmol) Undecensäuremethylester mit 27.8 g (15.4 mL, 130 mmol) Iodessigsäureethylester und 30.5 g (480 mmol) Kupferpulver vermischt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Schutzgasatmosphäre bei 130 °C Ölbadtemperatur 4 Stunden gerührt. Eine Umsatzkontrolle erfolgt dünn-schicht- oder gaschromatographisch (siehe Analytik).

Aufarbeitung

Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 30 mL *tert*-Butylmethylether versetzt, 5 Minuten gerührt und abfiltriert; das Kupferpulver auf dem Filter wird viermal mit je 25 mL *tert*-Butylmethylether gewaschen. Filtrat und Waschlösungen werden vereinigt, das Lösungsmittel wird abrotiert. Es bleibt ein gelbes Öl als Rohprodukt.

Rohausbeute: 25.4 g.

Das Rohprodukt wird in 300 mL Petrolether unter Rückfluss gelöst. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und stellt sie dann zum vollständigen Auskristallisieren über Nacht in den Kühlschrank. Das kristalline Produkt wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Mutterlauge wird zur Überprüfung der Vollständigkeit der Kristallisation erneut in den Gefrierschrank gestellt.

Ausbeute: 19.5 g (76.1 mmol, 76%); weißer Feststoff, Schmp. 34 °C

Anmerkungen

Es wird ein fünffacher Überschuss an Kupfer verwendet, damit die Reaktion nach vier Stunden quantitativ abgelaufen ist.

Abfallbehandlung

Recycling

Das Kupferpulver kann dreimal verwendet werden.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
abrotierter <i>tert</i> -Butylmethylether (kann Iodethan enthalten)	Lösungsmittel, halogenhaltig
Mutterlauge vom Umkristallisieren	Lösungsmittel, halogenhaltig
Kupferpulver	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

6-7 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen und vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik**Reaktionskontrolle mit DC**

Probenvorbereitung:

Dem Reaktionsgemisch werden mit Hilfe einer Pasteurpipette 2 Tropfen entnommen und mit 0.5 mL Diethylether verdünnt.

DC-Bedingungen:

Trägermaterial: DC-Aluminiumfolie (Kieselgel 60)

Laufmittel: Petrolether (60/80) : Essigsäureethylester = 7 : 3

Sichtbarmachung: Die DC-Aluminiumfolie wird in 2 N H₂SO₄ eingetaucht und anschließend mit einem Heißluftföhn getrocknet.**Reaktionskontrolle mit GC**

Probenvorbereitung:

Dem Reaktionsgemisch wird mit Hilfe einer Pasteurpipette ein Tropfen entnommen und mit 10 mL Dichlormethan verdünnt. Von dieser Lösung werden 0.2 µL injiziert.

Vom festen Produkt werden 10 mg in 10 mL Dichlormethan gelöst. Von der Lösung werden 0.2 µL injiziert.

GC-Bedingungen:

Säule: DB-1, 28 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 µm

Aufgabesystem: On-Column-Injektion

Trägergas: Wasserstoff (40 cm/s)

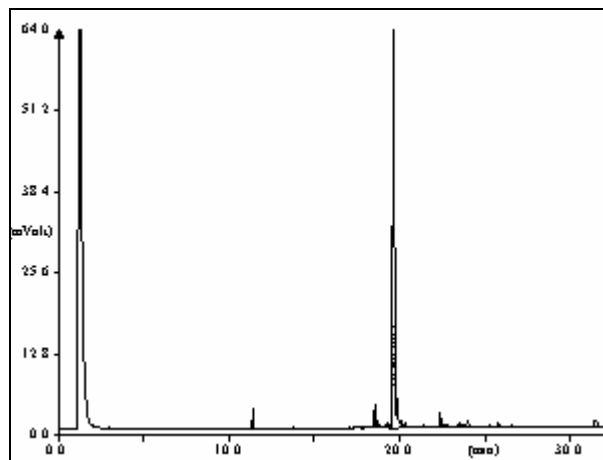
Ofentemperatur: 90 °C (5 min), 10 °C/min auf 240 °C (40 min)

Detektor: FID, 270 °C

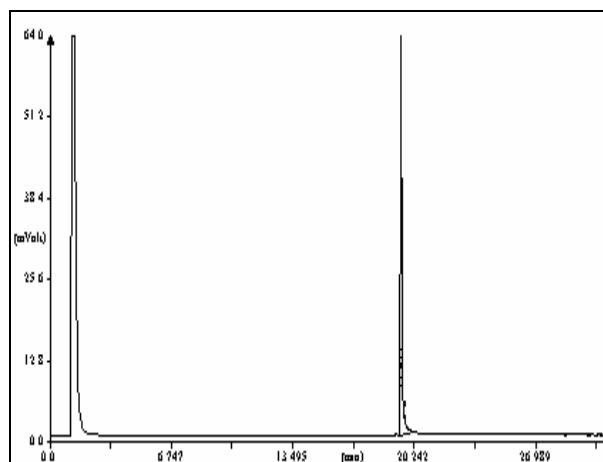
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt

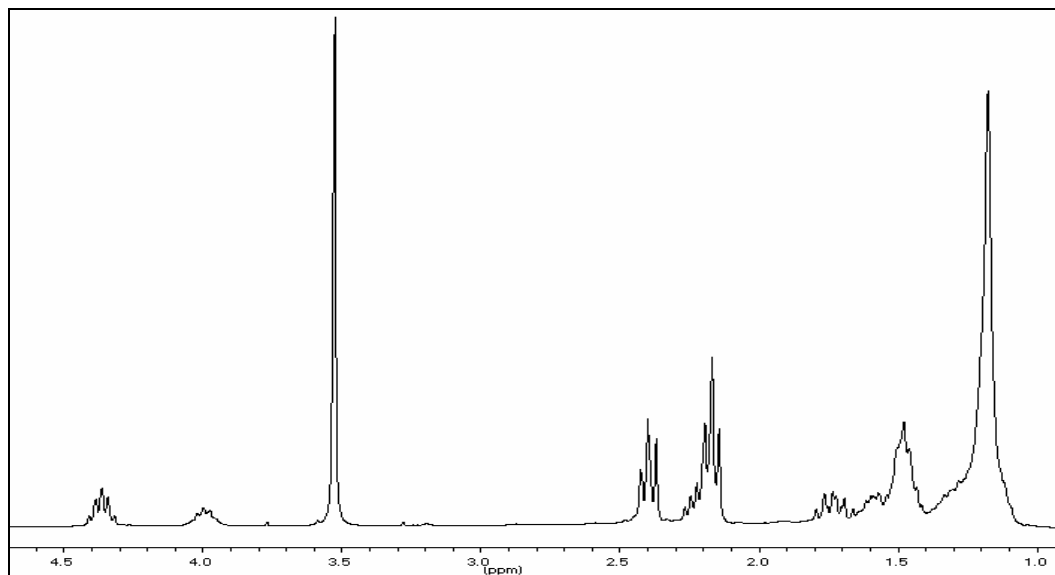
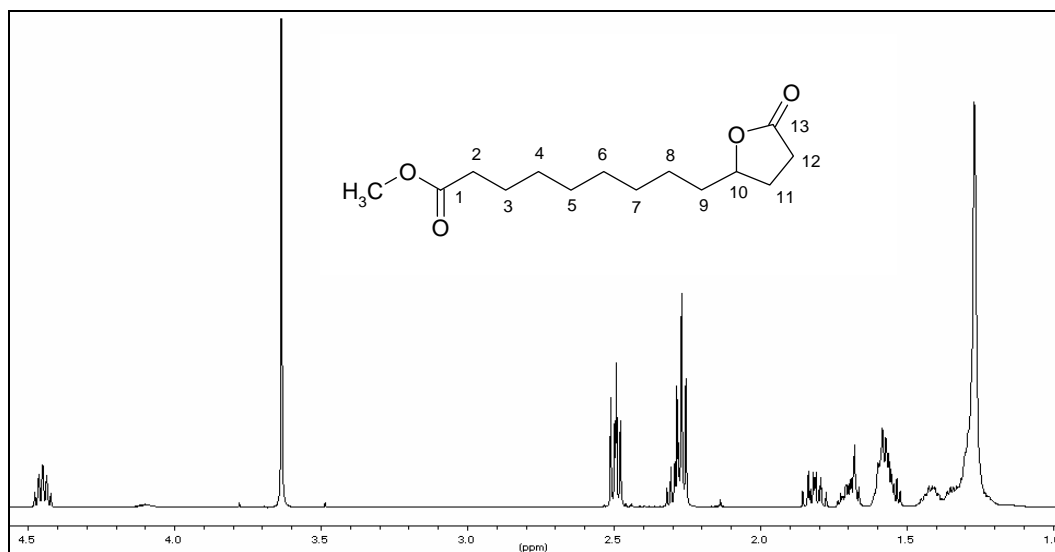
GC-Bedingungen wie bei Reaktionskontrolle



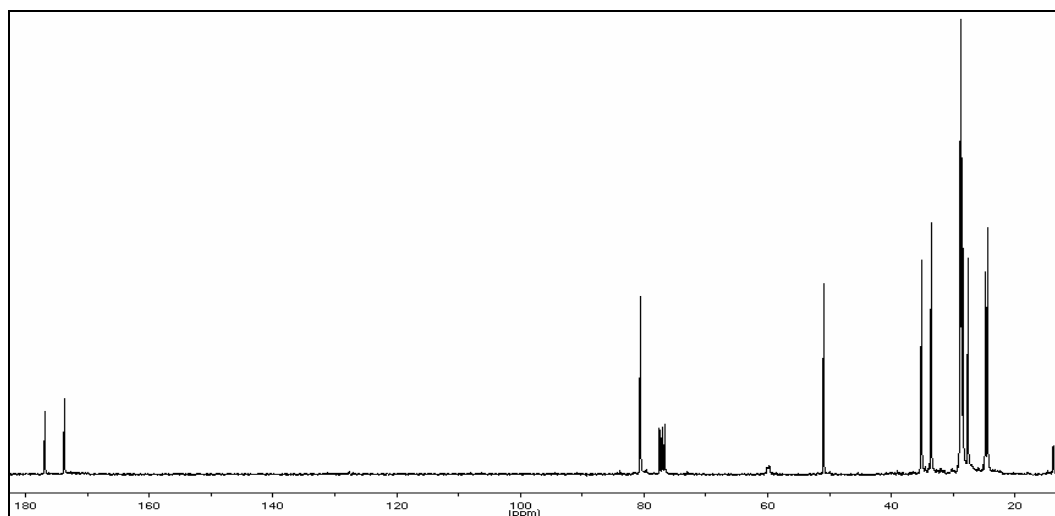
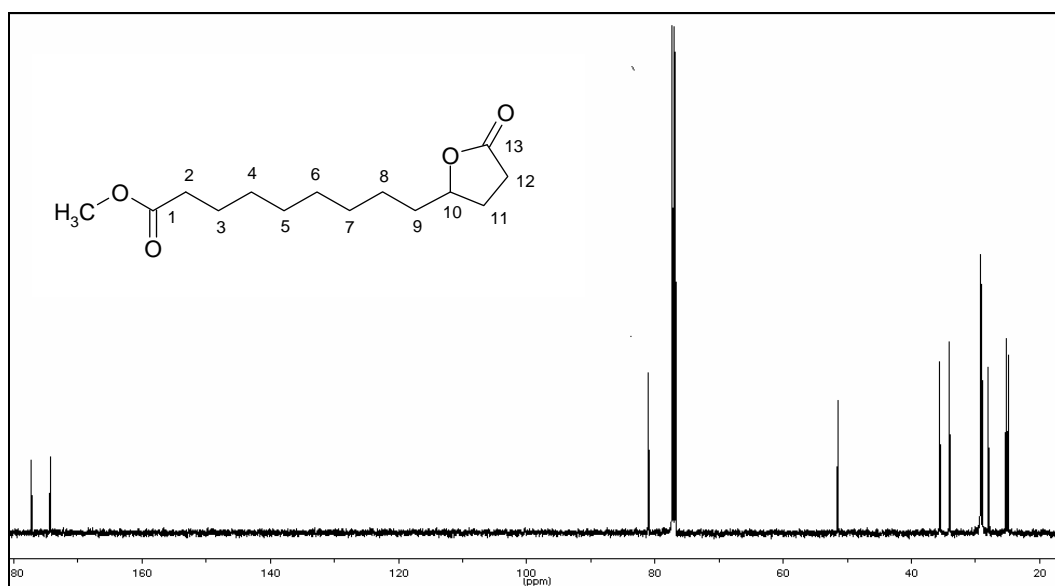
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
19.63	Produkt	86.1
	sonstige Verunreinigungen	jeweils < 2

GC vom Reinprodukt

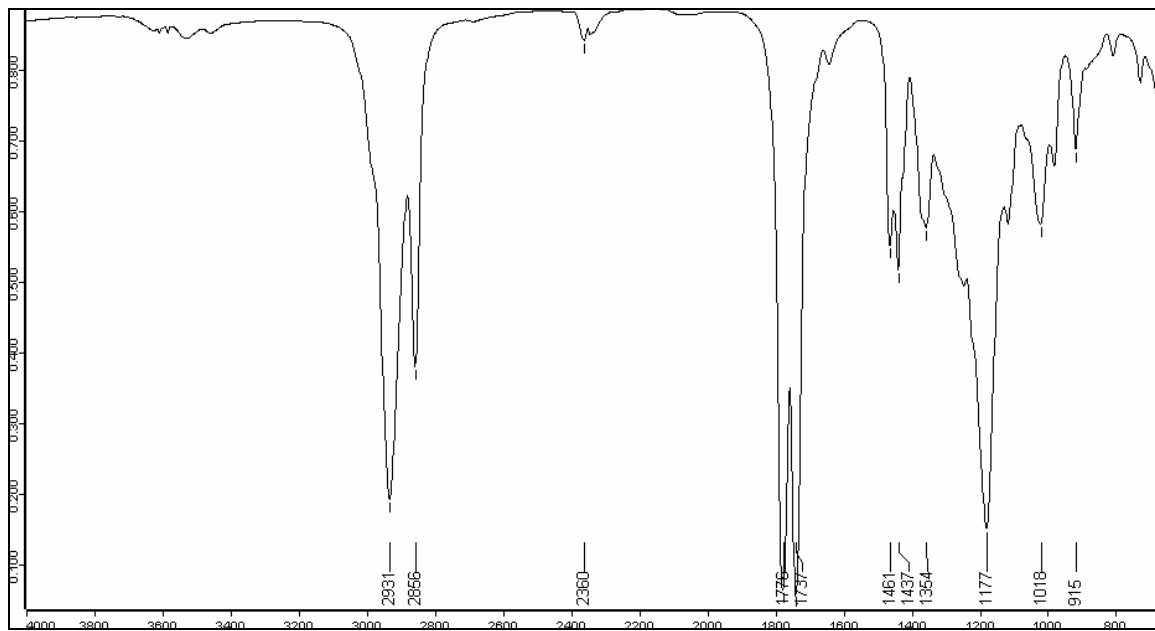
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
19.54	Produkt	99.7

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (500 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (500 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
4.48	m	1	10-H
3.67	s	3	O- CH_3
2.50	m	2	12-H
2.30	m	2	11-H
2.27	t	2	2-H
1.82	m	1	9-H
1.70	m	1	9-H
1.57	m	2	3-H
1.24-1.45	m	10	4-H bis 8-H

¹³C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (125.7 MHz, CDCl₃)**¹³C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (125.7 MHz, CDCl₃)**

δ (ppm)	Zuordnung
177.2	C-13
174.2	C-1
81.0	C-10
51.4	O-CH ₃
35.5	C-12
34.0	C-2
28.0-29.2	C-4 bis C-8, C-11
25.2	C-9
24.9	C-3
76.5-77.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Reinprodukt (Film)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2931	C-H-Valenz, Alkan
2856	C-H-Valenz, Alkan
1776	C=O-Valenz, Lacton
1737	C=O-Valenz, Ester