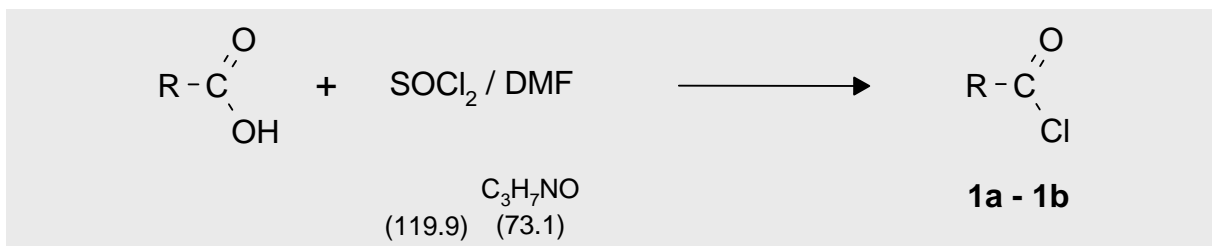


4.2.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Carbonsäuren zu Carbonsäurechloriden mit Thionylchlorid in Gegenwart von DMF



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß, Destillation

Edukte für Versuch 4.2.2.2 bzw. 4.2.2.5

Chemikalien

Thionylchlorid

Sdp. 76 °C, $d = 1.64$ g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen** und reizt die **Atmungsorgane**. Reagiert heftig mit Wasser unter Entwicklung von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff.

N,N-Dimethylformamid

DMF, Sdp. 153 °C, $d = 0.95$ g/ml. **Fruchtschädigend**.

Stearinsäure

($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, MG 284.5): Schmp. 71 °C (sublimiert bei vermindertem Druck).

trans-Zimtsäure

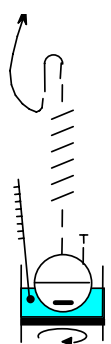
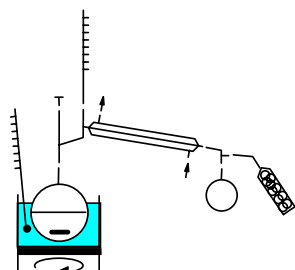
($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, MG 148.2): Schmp. 135–136 °C.

Säurechloride wirken ätzend, Hautkontakt vermeiden, Dämpfe nicht einatmen! Zersetzung in Wasser.

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Zur Reinigung wird Thionylchlorid in einer einfachen Destillationsapparatur mit Trockenrohr frisch destilliert ($\rightarrow \text{E}_1$).

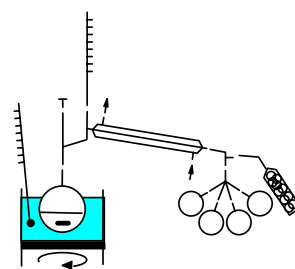


In einer trockenen Reaktionsapparatur mit einem 100-ml-2-Halskolben mit Magnetührstab und Rückflusskühler mit Trockenrohr werden 0.11 mol (13.2 g, 8.1 ml) frisch destilliertes Thionylchlorid vorgelegt und mit 8.0 mmol (0.58 g, 0.6 ml) DMF versetzt. Anschließend werden 0.10 mol der festen Carbonsäure (28.5 g Stearinsäure bzw. 14.8 g *trans*-Zimtsäure) über den freien Schliff mit Hilfe eines Pulvertrichters zugegeben und die Schlifföffnung wird mit einem Glasstopfen verschlossen. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren zunächst langsam auf 50 °C erwärmt, danach noch 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Wenn das dargestellte Säurechlorid sofort weiter umgesetzt wird (Versuche 4.2.2.2 und 4.2.2.5), kann auf eine Isolierung und Reinigung verzichtet werden.

Isolierung und Reinigung

Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der Rückflusskühler entfernt, das Produkt wird direkt über eine kleine Destillationsbrücke mit Spinne, tarierten Vorlagekölbchen und Trockenrohr bei vermindertem Druck abdestilliert. Destillationsrückstand ($\rightarrow \text{E}_2$).



Stearinsäurechlorid (1a) ($C_{18}H_{35}ClO$, MG 302.9): Sdp. 202 °C/8 hPa, $d = 0.91$ g/ml (kann direkt als Rohprodukt weiter umgesetzt werden, siehe [Versuch 4.2.2.2](#)).

trans-Zimtsäurechlorid (1b) (C_9H_7ClO , MG 166.6): Bei der Destillation muss mit Luft oder besser mit warmen Wasser gekühlt werden. Schmp. 32–35 °C, Sdp. 251–258 °C, $d = 1.16$ g/ml (kann direkt als Rohprodukt weiter umgesetzt werden, siehe [Versuch 4.2.2.5](#)).

Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Destillationsrückstand vorsichtig mit Wasser versetzen, nach Neutralisation → Entsorgung (Abwasser).

E₂: Destillationsrückstände in Aceton aufnehmen → Entsorgung (RHal).

Auswertung des Versuchs

IR-Spektren der Säurechloride **1a** und **1b** (Film):

1a, $\bar{\nu}$ (C=O) = 1790 cm^{-1} .

1b, $\bar{\nu}$ (C=O) = 1760 cm^{-1} .

* Formulieren Sie den zu **1a** bzw. **1b** führenden Reaktionsmechanismus.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Umsetzung von Carbonsäuren mit Thionylchlorid in die entsprechenden Säurechloride ist allgemein anwendbar für die Darstellung von Säurechloriden. In Gegenwart von DMF genügen stöchiometrische Mengen Thionylchlorid.^[1]

[1] H.H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, Hch. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **1959**, *42*, 1653–1658.