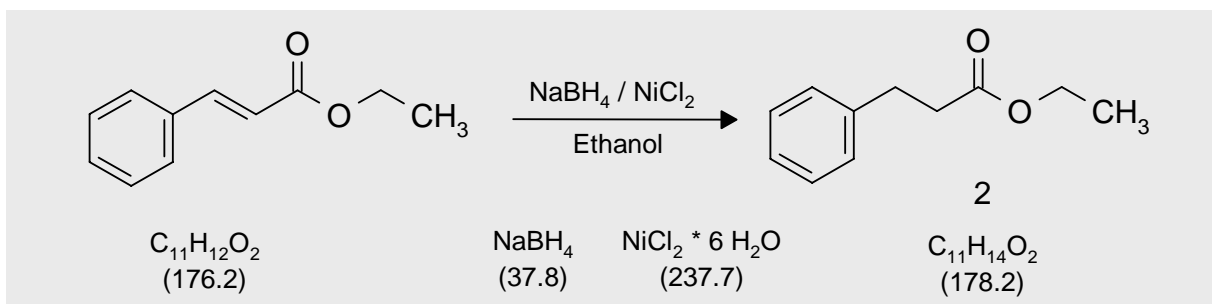


6.2.1.2 Hydrierung von Zimtsäureethylester mit Natriumtetrahydroborat/Nickelchlorid zu 3-Phenylpropionsäureethylester (2)



Arbeitsmethoden: Destillation

Chemikalien

Zimtsäureethylester	Schmp. 7 °C, Sdp. 271 °C, $d = 1.05$ g/ml
Natriumtetrahydroborat:	Farbloses, schwach hygroskopisches Salz. Giftig, reagiert mit Säuren, langsamer mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung.
Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat	Sensibilisierend, Giftig beim Verschlucken.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

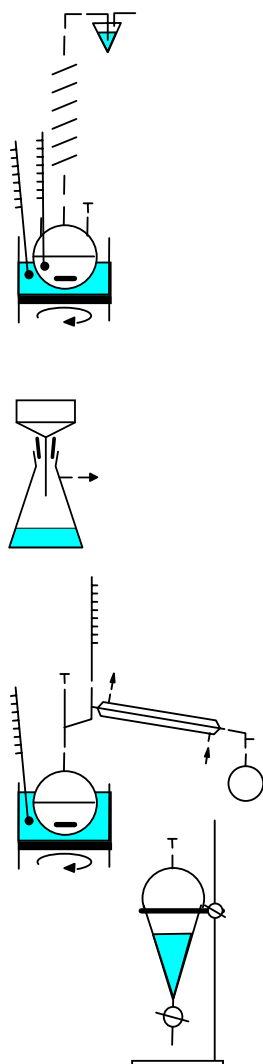
Durchführung

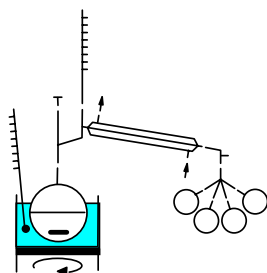
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Innenthermometer und Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenzähler werden 70 mmol (12.3 g, 11.7 ml) Zimtsäureethylester zusammen mit 7.0 mmol (1.66 g) Nickel(II)-chlorid¹ in 250 ml Ethanol vorgelegt. Anschließend werden 0.14 mol (5.29 g) Natriumborant in kleinen Portionen durch den freien Schliff zugegeben, die Temperatur der Reaktionsmischung wird dabei mit einem Eisbad bei 20 °C gehalten.² Nach vollständiger Zugabe des Boranats wird 30 min bei Raumtemperatur, danach noch 2 h bei 50 °C weitergerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist.

Isolierung und Reinigung

Zu der erkalteten Reaktionsmischung werden 10 g Celite gegeben, dann wird noch 15 min gerührt und über einen Büchnertrichter von dem schwarzen Niederschlag abgesaugt.³ Der Filtrerrückstand wird mit etwa 50 ml Ethanol nachgewaschen (Filtrerrückstand → **E**₁). Das klare Filtrat wird in einer einfachen Destillationsapparatur auf etwa 70 ml eingengt (Destillat → **R**₁). Der Destillationsrückstand wird mit 150 ml Wasser versetzt und 5-mal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden vereinigt und mit 50 ml Wasser gewaschen (wässrige Phasen → **E**₂). Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und vom Trockenmittel abgesaugt (Filtrerrückstand → **E**₃). Der *tert*-Butylmethylether wird am Rotationsverdampfer abdestilliert (Destillat → **R**₂). Der Destillationsrückstand (Rohprodukt!) wird in einen 50 ml-Rundkolben überführt (mit etwas *tert*-Butylmethylether nachwa-





schen) und bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert (Destillationsrückstand \rightarrow **E**₄). Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt, Ausbeute Reinprodukt? Ausbeute an **2**: 70–80%, Sdp. Sdp. 118–120°C / 20 hPa.

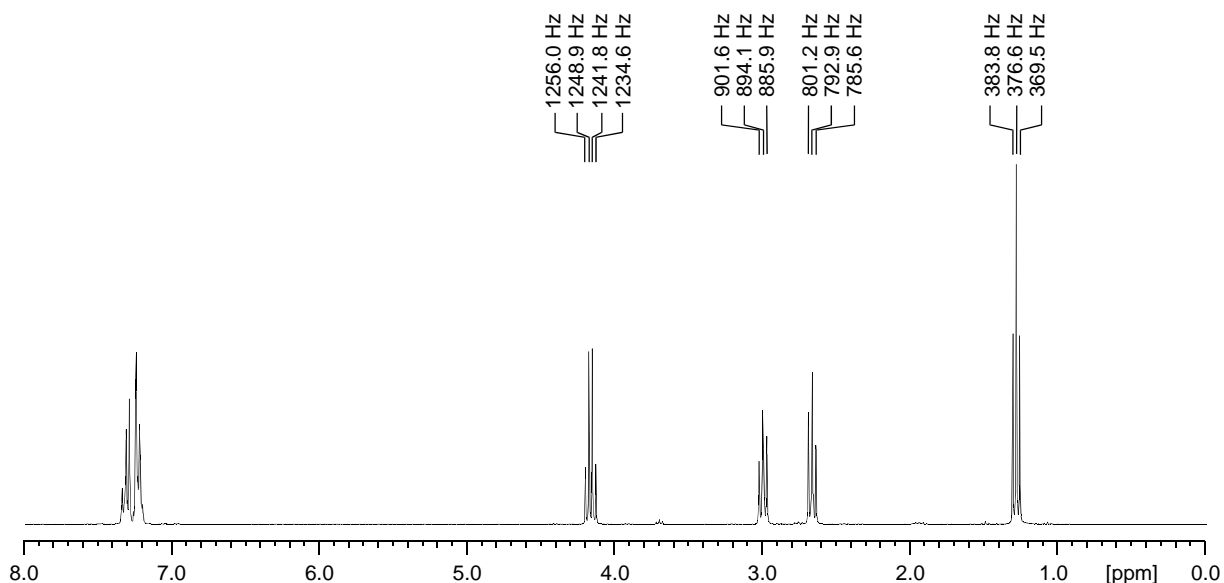
- ¹ Welche Funktion hat das NiCl₂?
- ² Was ist zu beobachten?
- ³ Um was könnte es sich bei dem schwarzen Niederschlag handeln?

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

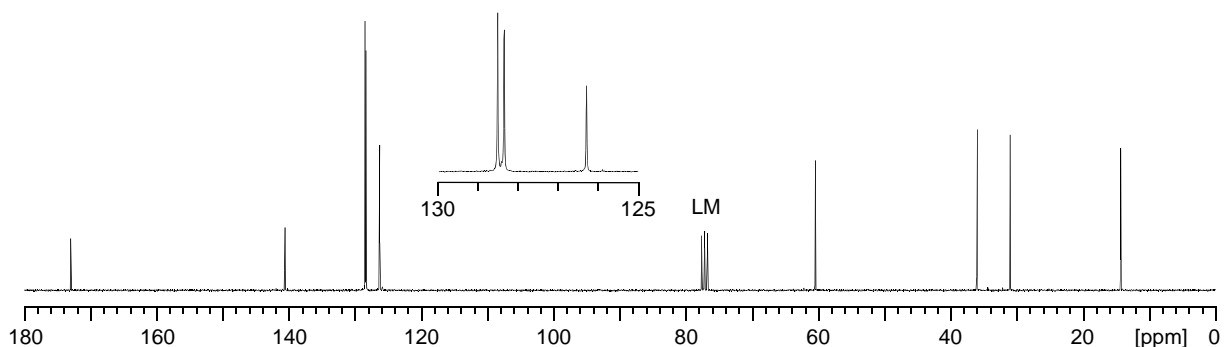
- E**₁: Filtrerrückstand (fein verteiltes metallisches Nickel mit Celite): Nickel in konz. Salzsäure auflösen, nach Neutralisation abdekantieren. Wässrige Salzlösung \rightarrow Entsorgung (H₂O mit Halogenid), fester Rückstand \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E**₂: Wässrige Phasen \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
- E**₃: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E**₄: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RH).
- R**₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Ethanol).
- R**₂: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (*tert*-Butylmethylether).

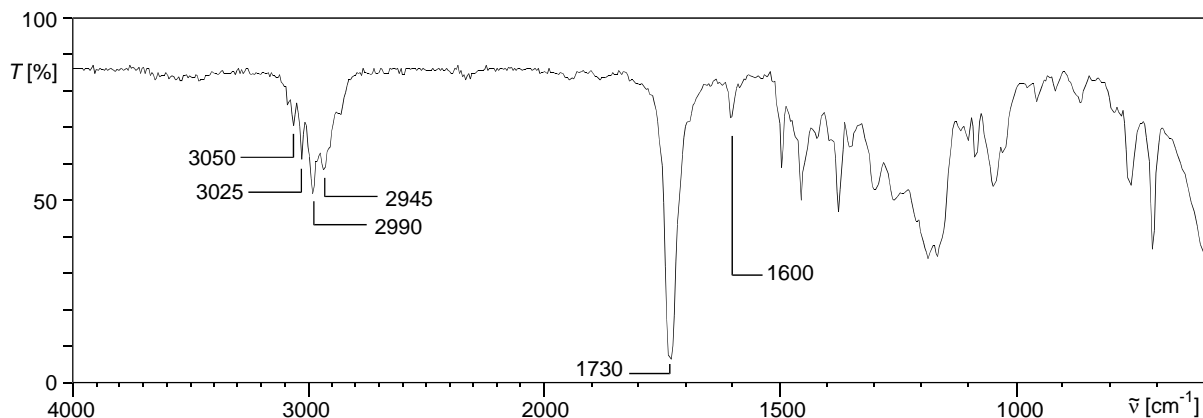
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.25$ (3 H), 2.64 (2 H), 2.98 (2 H), 4.15 (2 H), 7.19–7.26 (3 H), 7.27–7.35 (2 H).

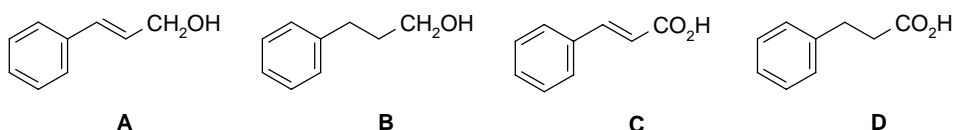


¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.26$ (CH₃), 31.02 (CH₂), 36.00 (CH₂), 60.46 (CH₂), 126.27 (CH), 128.36 (CH), 128.52 (CH), 140.63 (C), 172.96 (C).



IR-Spektrum von 2 (Film):

* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus, erörtern Sie die formalen Oxidationszahlen.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–D** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A/B** und **C/D**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Das Natriumborant/Nickelchlorid-System kann zur selektiven Hydrierung von C=C-Doppelbindungen in α,β -ungesättigten Carbonsäureestern verwendet werden, statt Nickelsalzen finden auch Cobalt- oder Kupfer-Salze Verwendung.^[1] Auch einfache Alkene können mit Natriumborant/Cobaltchlorid hydriert werden, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Substitution der Alkene abnimmt.^[2,3] Zur elektrochemischen Reduktion von Zimtsäureethylester zu **2** siehe [4].

[1] T. Satoh, K. Nanba, S. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 817–820.

[2] S.-K. Chung, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1014–1016.

[3] N. Satyanarayana, M. Periasamy, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 2501–2504.

[4] A.W. Ingersoll in *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* (Hrsg. H. Gilman, A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1941**, S. 311–314.