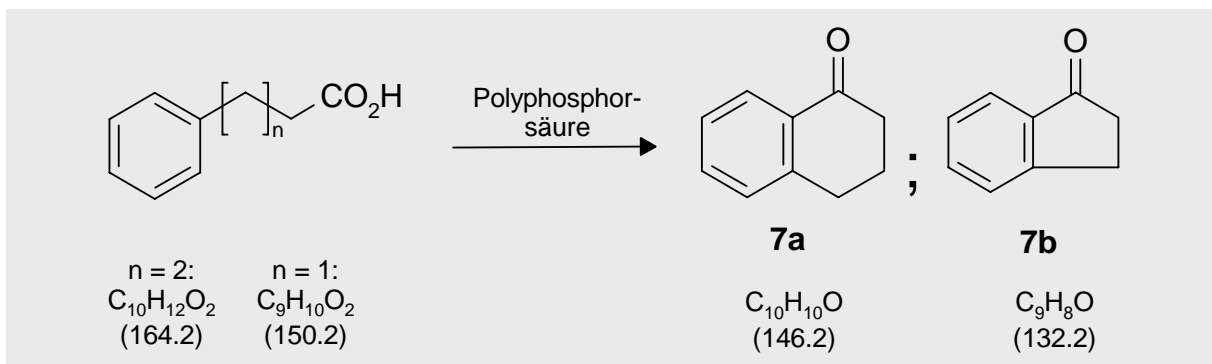


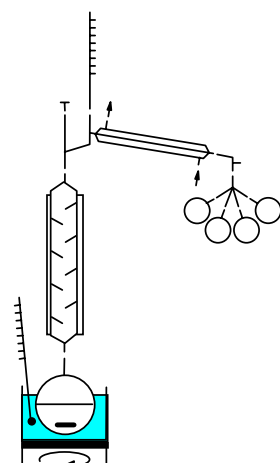
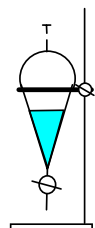
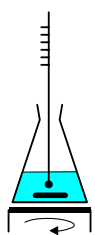
7.3.7 Intramolekulare Acylierung von 4-Phenylbuttersäure ($n = 2$) zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-on (α -Tetralon) (**7a**) und von 3-Phenylpropionsäure ($n = 1$) zu 2,3-Dihydroindan-1-on (α -Indanon) (**7b**)



Arbeitsmethoden: Destillation

Chemikalien

4-Phenylbuttersäure	Schmp. 49–51 °C.
oder 3-Phenylpropionsäure	Schmp. 47–49 °C.
Polyphosphorsäure	83 % P_2O_5 , $d = 2.10$ g/ml. Verursacht Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Konz. Salzsäure	38proz., $d = 1.19$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml. Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem angeklammerten 300-ml-Erlenmeyerkolben werden 40.0 g Polyphosphorsäure auf 90 °C erwärmt. Unter magnetischem Rühren gibt man 67.0 mmol (11.0 g) 4-Phenylbuttersäure (bzw. 10.0 g 3-Phenylpropionsäure) zu. Nach etwa drei Minuten Rühren werden weitere 35.0 g Polyphosphorsäure zugegeben und es wird 2 h bei 80–90 °C weiter gerührt. Man lässt auf 60 °C abkühlen und gibt 150 g fein zerstoßenes Eis zu, es scheidet sich ein gelbes Öl ab

Isolierung und Reinigung

Man überführt das Gemisch in einen 500 ml Scheidetrichter und extrahiert dreimal mit je 50 ml Cyclohexan ($\rightarrow \text{E}_1$). Die vereinigten organischen Extrakte werden nun nacheinander mit 100 ml Wasser, zweimal mit je 50 ml einer 5 proz. Natronlauge, einmal mit 50 ml einer 3 proz. Essigsäure, einmal mit 50 ml einer 5 proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie ein weiteres Mal mit 50 ml Wasser gewaschen ($\rightarrow \text{E}_2$). Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird vom Trockenmittel abfiltriert ($\rightarrow \text{E}_3$) und das Solvens abdestilliert ($\rightarrow \text{R}_1$). Der Rückstand wird bei vermindertem Druck über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert ($\rightarrow \text{E}_4$).¹ Der Siedepunkt ist für **7a** und **7b** im Bereich von 70–80 °C/0.1 hPa zu erwarten. Man führe ein

Destillationsprotokoll und bestimme Menge und Brechungsindizes der erhaltenen Fraktionen, die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden. Die Ausbeute des Reinprodukts **7a** bzw. **7b** ist zu bestimmen (Schmp. 37–40 °C) oder **3b**.

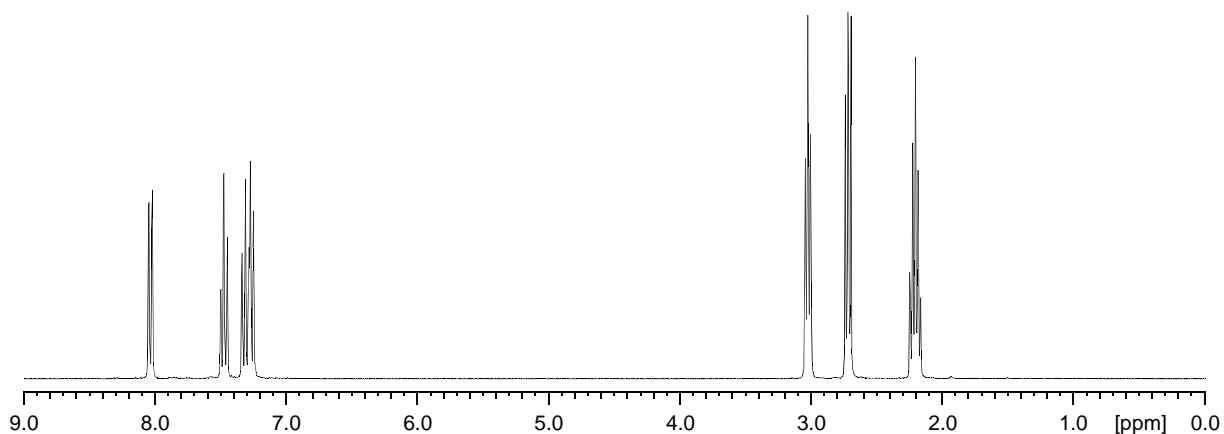
¹ α -Indanon **7b** kann bei der Destillation im Kühler erstarren. In diesem Fall wird die Wasserkühlung abgedreht und der Kühlmantel mit einem Heißluftfön vorsichtig erwärmt.

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

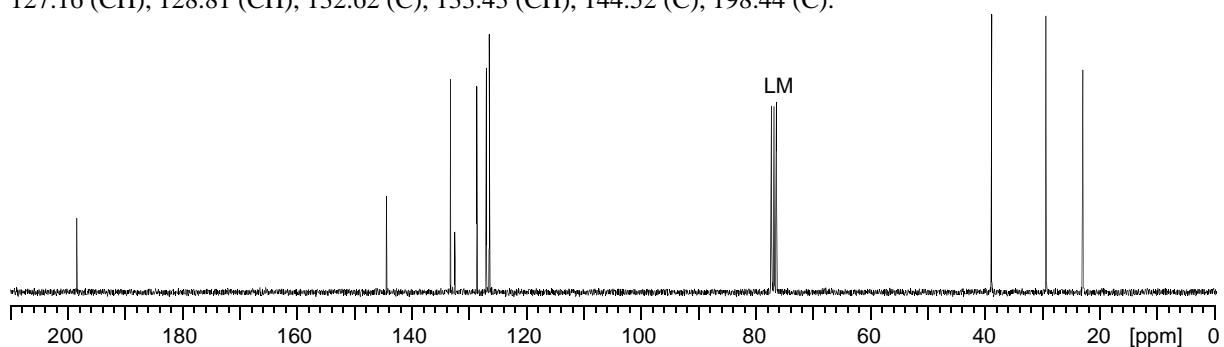
- E**₁: Wässrige, saure Phasen: Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RH).
- E**₂: Waschlösungen wenn nötig neutralisieren → Entsorgung (H₂O mit RH).
- E**₃: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E**₄: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen → Entsorgung (RH).
- R**₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Cyclohexan).

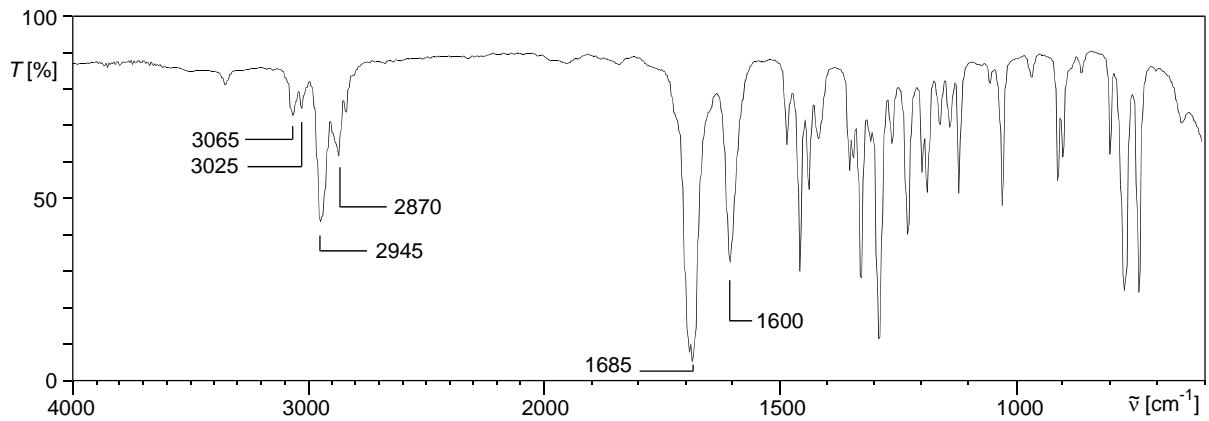
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **7a** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.13 (2 H), 2.65 (2 H), 2.96 (2 H), 7.21–7.33 (2 H), 7.46 (1 H), 8.02 (1 H).

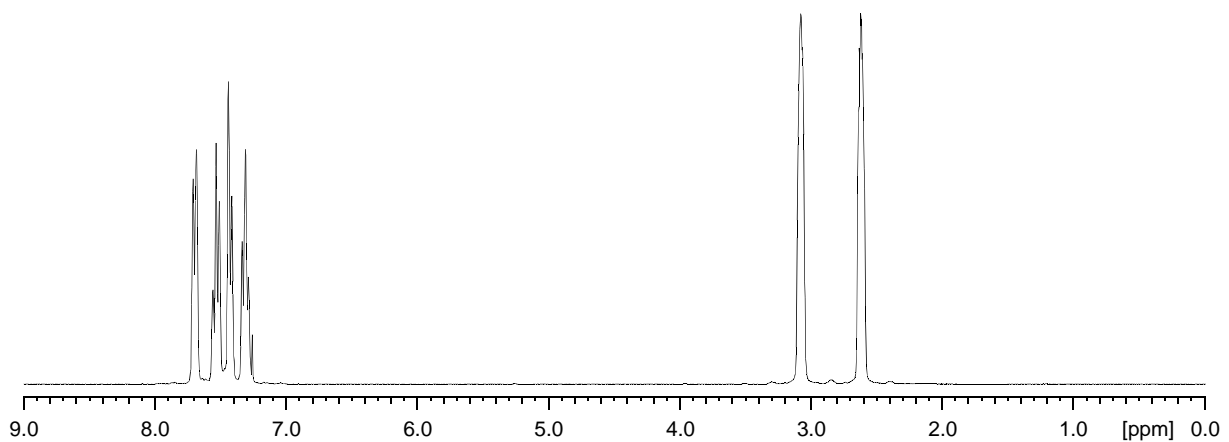


¹³C-NMR Spektrum von **7a** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 23.30 (CH₂), 29.72 (CH₂), 39.19 (CH₂), 126.64 (CH), 127.16 (CH), 128.81 (CH), 132.62 (C), 133.43 (CH), 144.52 (C), 198.44 (C).

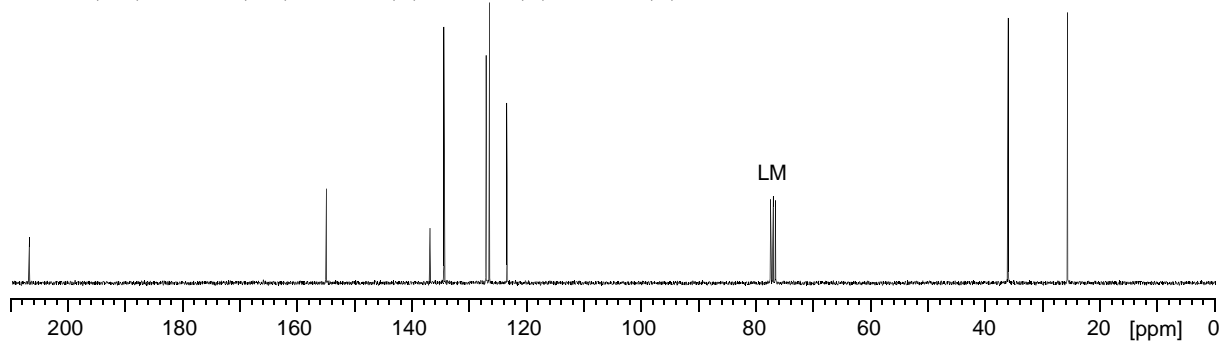
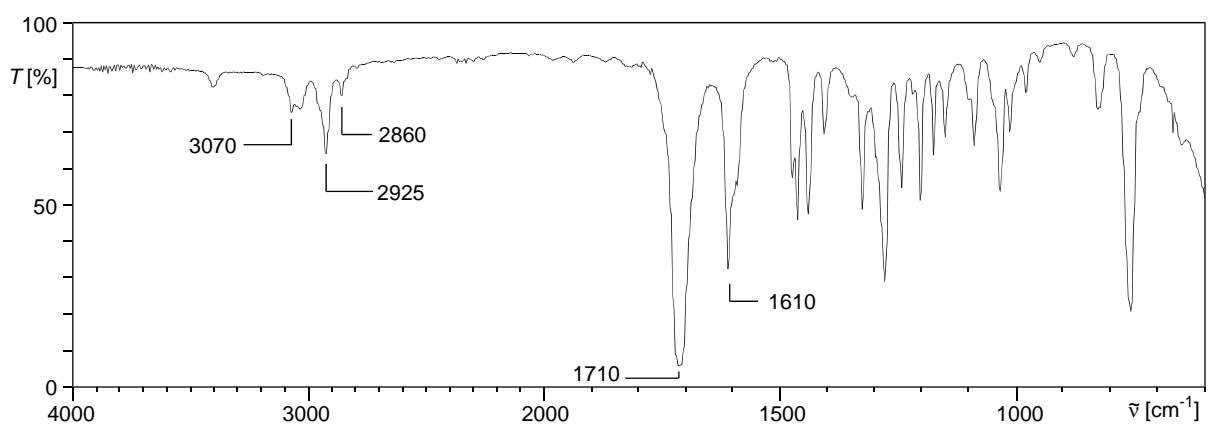


IR-Spektrum von 7a (Film):

¹H-NMR-Spektrum von 7b (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.63 (2 H), 3.09 (2 H), 7.31 (1 H), 7.43 (1 H), 7.53 (1 H), 7.69 (1 H).

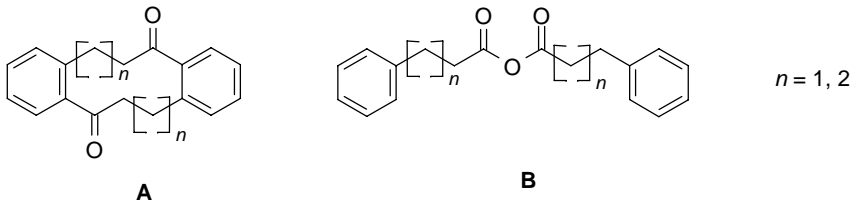


¹³C-NMR Spektrum von 7b (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.79 (CH₂), 36.20 (CH₂), 123.63 (CH), 126.72 (CH), 127.25 (CH), 134.59 (CH), 137.05 (C), 155.17 (C), 207.03 (C).

**IR-Spektrum von 7b (Film):**

- * Formulieren Sie den zu **7a** bzw. **7b** führenden Reaktionsmechanismus. Diskutieren Sie die *meta*-Substitution.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A**, **B** ausschließen?
 * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen und die mögliche Bildung von linearen Polymeren (Formel?).

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Acylierung von Aromaten ist eine wichtige Methode zur Darstellung von Arylketonen. Sie wird zumeist mit Carbonsäurechloriden oder -anhydriden in Gegenwart von Lewis-Säuren nach *Friedel-Crafts* durchgeführt; als Elektrophil tritt in situ das Acylium-Ion auf: Auch die Ringschlußreaktionen zu **3a** und **3b** verlaufen vermutlich über das Acylium-Ion, sie profitieren von der günstigen Aktivierungsentropie (intramolekulare Reaktion!). Die Ringbildungsgeschwindigkeit besitzt für Fünf- und Sechsringe ein Maximum.