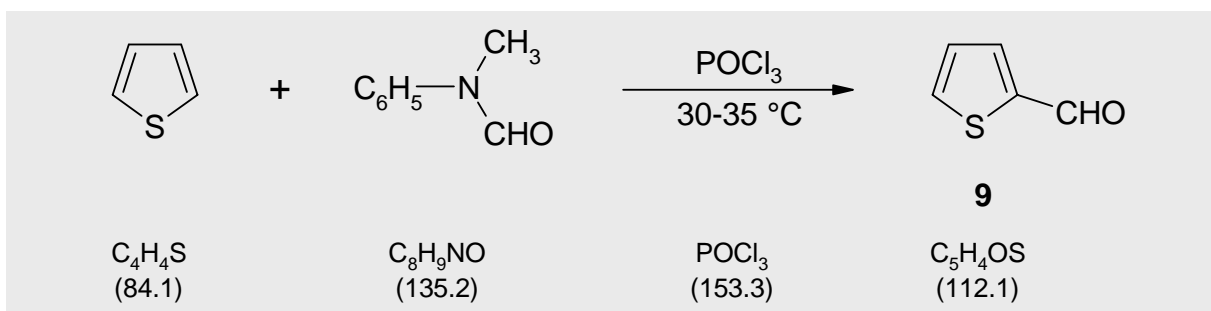


7.3.9 Formylierung von Thiophen zu 2-Formylthiophen (9) (Vilsmeier-Reaktion)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

Thiophen

Sdp. 84 °C, $d = 1.06$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 80 hPa.

N-Methylformanilid

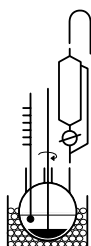
Sdp. 127–131 °C/21 hPa, $d = 1.10$ g/ml.

Phosphorychlorid

Sdp. 105–110 °C, $d = 1.68$ g/ml. **Sehr giftig**, verursacht **schwere Verätzungen**.
Sofort mit viel Wasser abspülen.

Cyclohexan

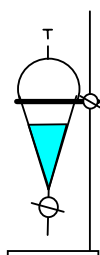
Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



Durchführung

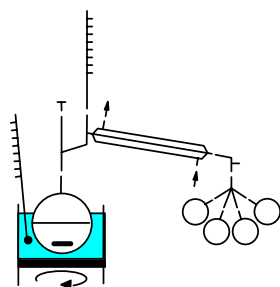
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Im Abzug legt man in einem 250-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter unter Feuchtigkeitsausschluss 275 mmol (37.2 g, 33.8 ml) frisch destilliertes *N*-Methylformanilid und 275 mmol (42.2 g, 25 ml) frisch destilliertes Phosphorychlorid vor. Die Mischung erwärmt sich auf etwa 40 °C und verfärbt sich orange. Nach 30 min tropft man bei 30–35 °C 0.30 mol (25.2 g, 23.8 ml) destilliertes Thiophen unter Rühren so rasch zu, dass die Temperatur bei 30–35 °C gehalten wird. Anschließend wird noch 2 h gerührt, wobei die Reaktionstemperatur bis auf 40 °C ansteigen kann; in den nächsten 2 h sinkt sie wieder auf Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt.



Isolierung und Reinigung

Man gießt das Reaktionsgemisch auf 100 g fein zerstoßenes Eis und 80 g Wasser und schüttelt mit 100 ml Cyclohexan aus. Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wässrige Phase nochmals mit 50 ml Cyclohexan extrahiert (\rightarrow **E₁**). Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 50 ml 2 M Salzsäure gewaschen, dann zweimal mit je 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (Vorsicht, Gasentwicklung!) und mit 50 ml Wasser gewaschen (\rightarrow **E₁**), anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt (\rightarrow **E₂**), vom Filtrat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (\rightarrow **E₃**). Das Reaktionsprodukt **9** wird bei vermindertem Druck in einer Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert (\rightarrow **E₄**).



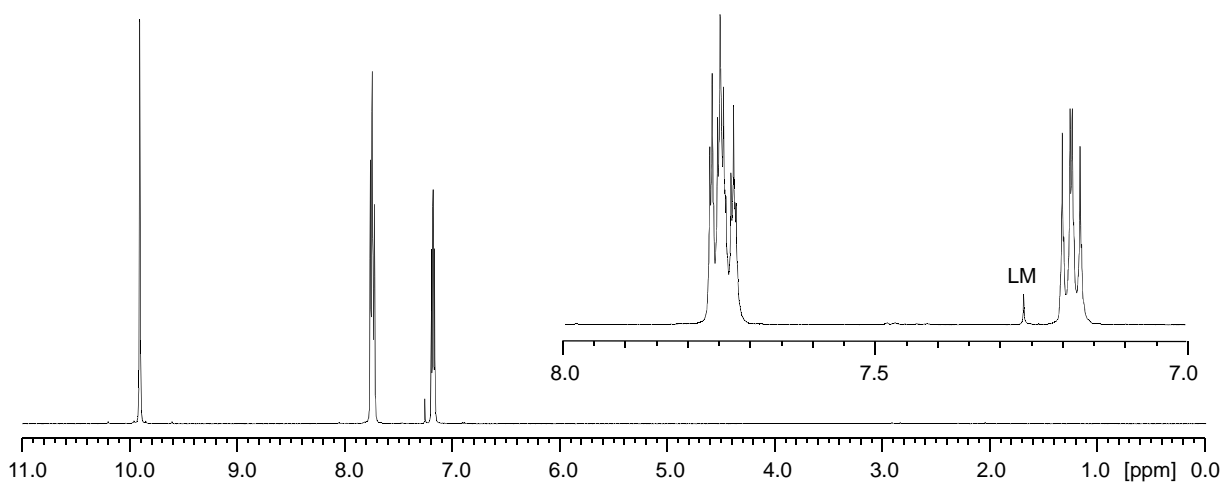
Man führe ein genaues Destillationsprotokoll und bestimme Menge und Brechungsindizes der erhaltenen Fraktionen, die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden. Man bestimme die Ausbeute des Reinprodukts. Ausbeute an **9**: 60–70%, Sdp. 75–80 °C / 20 hPa, $n_D^{20} = 1.5890$.

Hinweise zur Entsorgung (E)

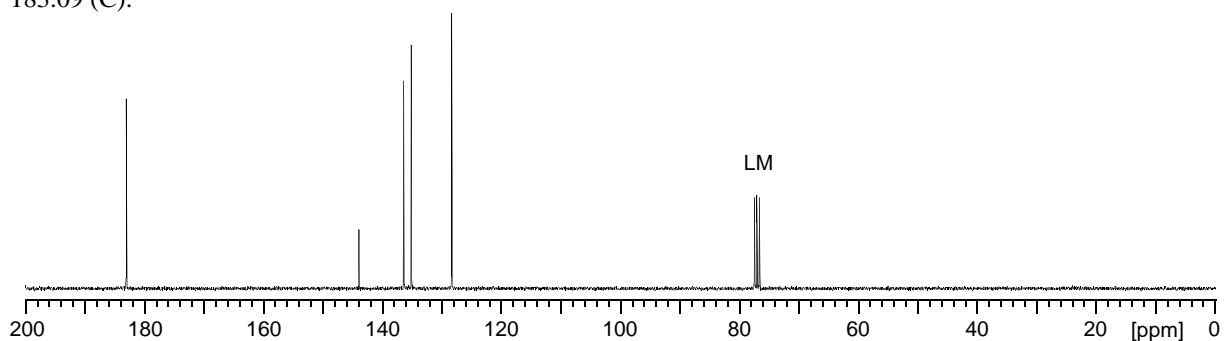
- E₁: Wässrige Phase nach Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
- E₂: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E₃: Abdestilliertes Lösungsmittel → Entsorgung (RH).
- E₄: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

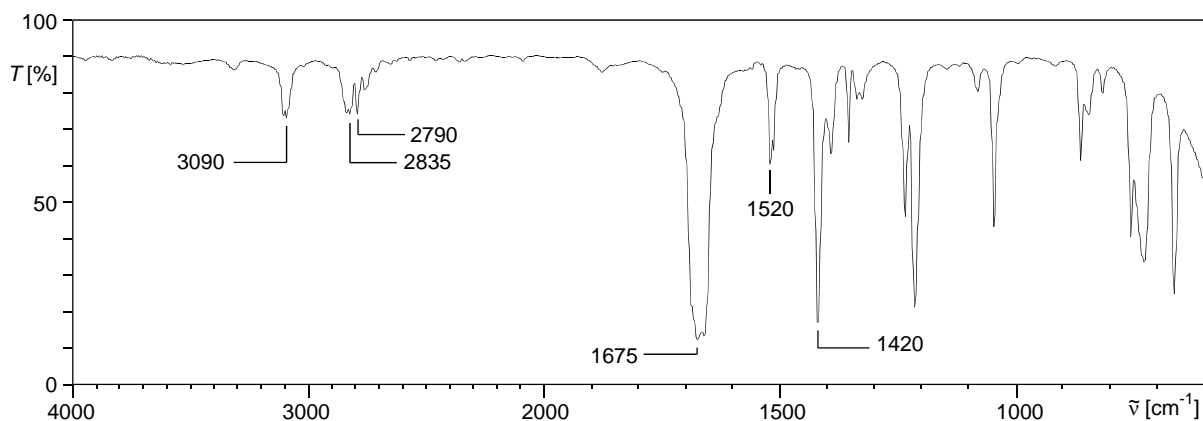
¹H-NMR-Spektrum von **9** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.18 (1 H), 7.71–7.78 (2 H), 9.91 (1 H).



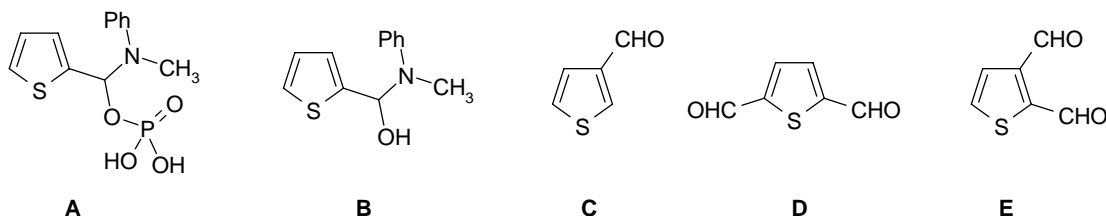
¹³C-NMR Spektrum von **9** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 128.40 (CH), 135.20 (CH), 136.49 (CH), 144.00 (C), 183.09 (C).



IR-Spektrum von **9** (Film):



- * Formulieren Sie den zu **9** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Formulieren Sie das aus *N*-Methylformanilid und Phosphoroxchlorid entstehende elektrophile Reagens

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

- * Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–E** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen, Zusammenhang zwischen **A** und **B**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Formylierung elektronenreicher Aromaten (z.B. *N,N*-Dimethylanilin, Anthracen u.a.) sowie elektronenreicher aromatischer Heterocyclen (z.B. Pyrrol, Indol, Furan u.a.) lässt sich mit *N*-Methylformanilid/ Phosphoroxchlorid oder *N,N*-Dimethylformamid/ Phosphoroxchlorid (oder auch anderen Säurechloriden, z.B. Thionylchlorid, Phosgen, Oxalylchlorid) durchführen und ist als *Vilsmeier*-Reaktion bekannt.