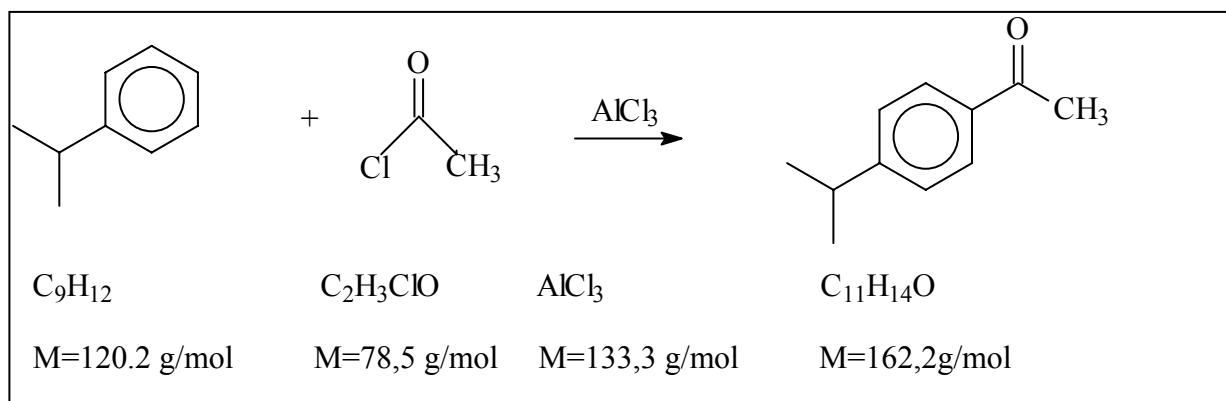


Darstellung von 4-Acetylcumol (1-Acetyl-4-isopropylbenzol) ^[1]

Präparat 2

1. Reaktionstyp: Friedel-Crafts-Acylierung

2. Reaktionsgleichung:



3. Durchführung der Reaktion:

3.1. Berechnung des Ansatzes:

In der Versuchsanleitung^[1] werden 27,8 g Produkt hergestellt. Da nur 10g produziert werden sollen, müssen alle angegebenen Mengen entsprechend diesem Verhältnis umgerechnet werden.

	Cumol	Acetylchlorid	Aluminiumchlorid	4-Acetylcumol
Literatur	25,2g (0,21mol)	21,2g (0,27mol)	45,3g (0,34mol)	27,8g (0,17mol)
Ansatz	9,1g (0,0756mol)	7,6g (0,0972mol)	16,3g (0,1224mol)	10g (0,0612mol)

3.2 Durchführung:

In einem 100 ml- Zweihalskolben wurden 16,3 g wasserfreies Aluminiumchlorid in 65 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan suspendiert und im Eisbad auf 0°C heruntergekühlt. In einem Guss wurden 7,6 g Acetylchlorid zugegeben und unter Rühren mit dem Magnetrührer innerhalb von 30 Minuten 7,6 g Cumol zugetropft. Danach wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur nachgerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 g Eis gegossen und ausgefallenes $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit etwas konz. HCl wieder in Lösung gebracht. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit 20 ml Dichlorethan extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit H_2O gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde bei 16 mbar fraktioniert destilliert. Nach einigen Tropfen Vorlauf wurde das 4-Acetylcumol als schwach gelbes Öl bei einer Siedetemperatur von 115 °C aufgefangen.

Ausbeute:

Es wurden 8,3 g 4-Acetylcumol gewonnen (68%), Literaturausbeute^[1] :82%.

4. Physikalische Daten des Produktes:

Siedepunkt:

Literaturwert^[2]: 254 °C

Gemessener Wert: 252 °C

Brechungsindex:

Literaturwert^[1] : n_D^{20} : 1,5206

Gemessener Wert: n_D^{22} : 1,5200

$\Rightarrow n_D^{20}$: 1,5210

5. Auswertung des IR-Spektrums (wichtige Banden):

Messwerte (siehe beiliegendes Spektrum):

Wellenzahl in cm^{-1}	Schwingungstyp
2960 s	-C-H-Valenz
1670 s	-C=O-Valenz
1590 m	aromatische Ringschwingung

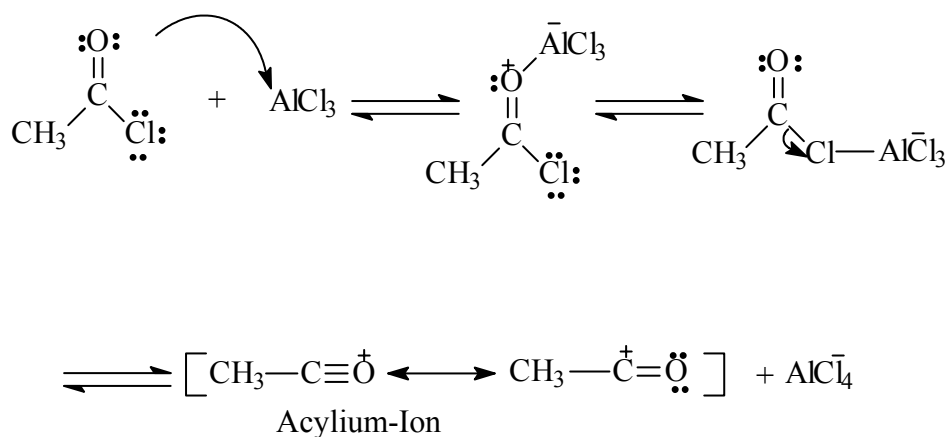
Literaturwerte^[3]:

Wellenzahl in cm^{-1}	Schwingungstyp
2970 s	-C-H-Valenz
1690 s	-C=O-Valenz
1600 m	aromatische Ringschwingung

6. Mechanismus:

1.) Bildung des Acylium-Kations

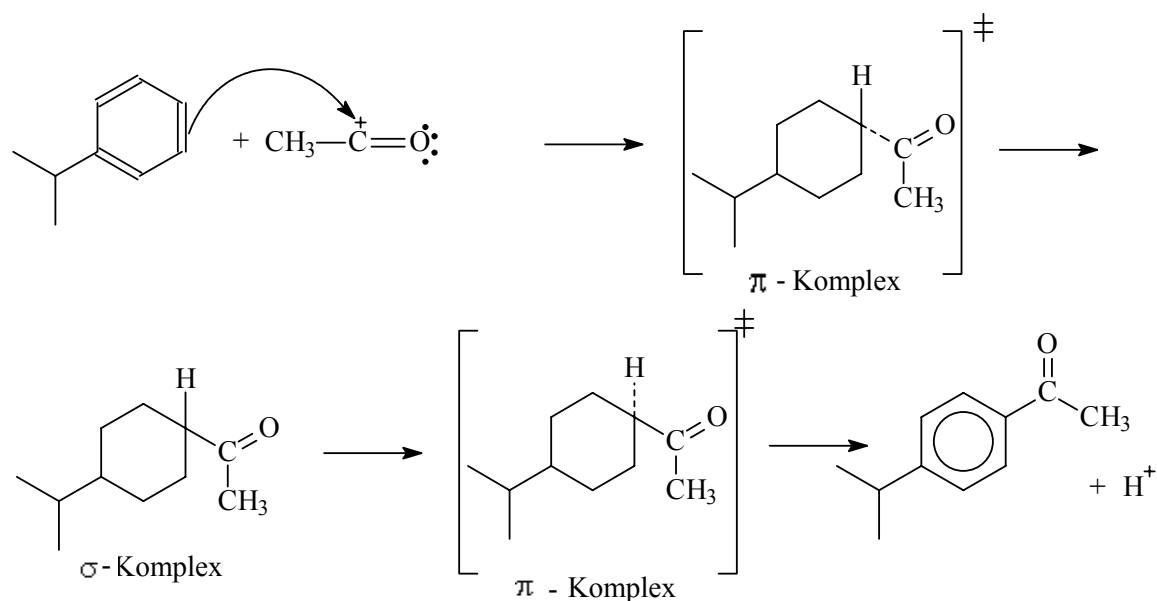
Bei der Reaktion des Acetylchlorids mit AlCl_3 , welches als Lewis-Säure wirkt, koordiniert das AlCl_3 an das Carbonyl-Sauerstoffatom. Der so entstandene Komplex liegt im Gleichgewicht mit einem anderen vor, bei dem das AlCl_3 an das Chloridatom des Acetylchlorid gebunden ist. Die Komplexe können weiter in das Acylium-Ion dissoziieren, wobei dieses in geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegt. Die Dissoziation geschieht relativ leicht, da das Produkt resonanzstabilisiert ist.



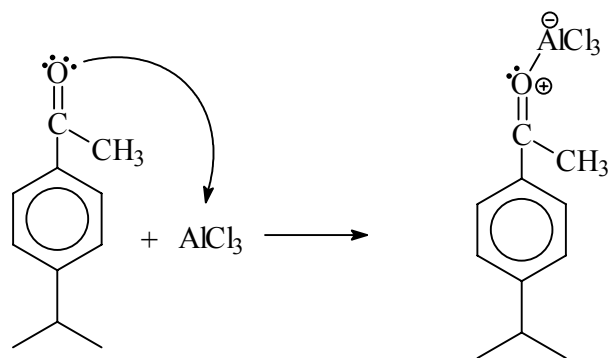
2.) Elektrophile Substitution

Das Acylium-Ion wirkt als Elektrophil und greift nach dem üblichen Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution das Cumol an. Da der Isopropylrest aktivierend auf das Cumol wirkt, sind prinzipiell der ortho- und der para-Angriff denkbar. Der Angriff an der ortho-Position ist jedoch sterisch gehindert, so dass- insbesondere bei der niedrigen Temperatur, bei der gearbeitet wurde (0°C) nur das para-Produkt 4-Acetylcumol zu erwarten ist.

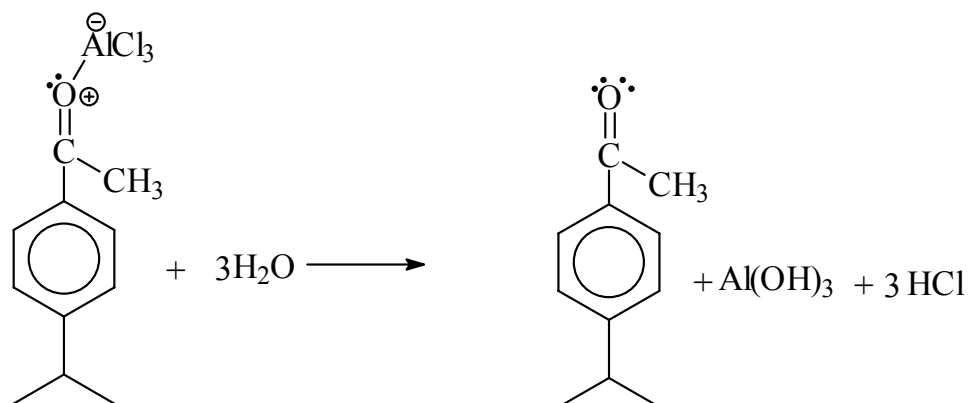
Bei der elektrophilen Substitution bildet sich über den π -Komplex der mesomeriestabilisierte σ -Komplex. Der σ -Komplex stabilisiert sich unter Abspaltung eines Protons (Rearomatisierung). Dabei liegt wiederum ein π -Komplex als Zwischenstufe vor.



Die Carbonylgruppe des bei der Rearomatisierung 4-Acetylcumol bildet mit dem Katalysator AlCl_3 einen starken Komplex, durch welchen der Katalysator der Reaktion entzogen wird. Daher muss bei Friedel-Crafts-Acylierungen der Katalysator immer in mindestens stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden:



Um diesen Komplex zu zerstören und das Keton freizusetzen, wird wässrig aufgearbeitet, wobei sich der Komplex hydrolytisch zersetzt und so das gewünschte Produkt entsteht:



7. Abfallentsorgung:

Das abrotierte 1,2 –Dichlorethan und der Rückstand der fraktionierten Destillation wurden im Behälter für halogenierte Lösungsmittel entsorgt.

Literatur:

[1] L.F. Tietze/Th. Eicher I-3 S.127-128

[2] Weast and Graselli

C&C Handbook of Data on Organic Compounds, 2nd Edition

[3] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C645135&Units=SI&Mask=80>