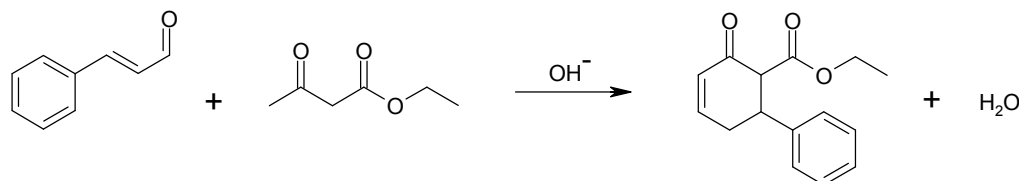


9.4.3. 6-Ethoxycarbonyl-5-phenylcyclohex-2-en-1-on

Reaktion:



Ansatz: 13,0 g Acetessigsäureethylester
15,0 g Zimtaldehyd
0,5 g KOH
5 ml Ethanol
Diethylether, Eisessig, Natriumsulfat

Vorschrift: Zu Acetessigsäureethylester werden 0,5 g Kaliumhydroxyd in 5 mL Ethanol gegeben. Zu dieser Mischung sollen 15,0 g Zimtaldehyd unter starkem Rühren so zugetropft werden, dass die Temperatur zwischen 30 und 40 °C gehalten wird. Die Reaktionslösung bleibt über Nacht stehen, wird mit 40 mL Diethylether versetzt und dann mit Eisessigsäure neutralisiert. Es sind ca. 0,5 mL notwendig. Die Etherphase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Bemerkungen:

- (1) Die Reaktion muss bereits nach dem Zutropfen eines kleinen Teils vom Zimtaldehyd anspringen, was sich durch Temperatursteigerung bemerkbar macht. Falls das nicht zu beobachten ist, soll mehr Katalysator zugesetzt werden.
- (2) Vom Rohprodukt ist ein NMR anzufertigen!
- (3) Hinweis zur Destillation: Die Destillation soll in drei Schritten erfolgen:
Zunächst Abtrennung der niedrig siedenden Stoffe unter Normaldruck. Maximale Heizbadtemperatur 140 °C. Dann Abtrennung von unumgesetzten Zimtaldehyd mittels Vakuumdestillation. Möglichst weniger als 10 mbar, maximale Heizbadtemperatur 140 °C.
Vakuumdestillation des Produktes unter Verwendung der Ölpumpe in Labor 217 (kleiner Abzug).
- (4) Bitte lassen Sie vom Produkt ein NMR aufnehmen! Entscheiden ob Sie Ihr Produkt oder ein Decarboxylierungsprodukt erhalten haben!

Mechanismus: Addition CH-acider Verbindungen an vinyloge Carbonylverbindungen (Michael-Addition) mit anschließender Aldolkondensation

Produkt: 6-Ethoxycarbonyl-5-phenylcyclohex-2-en-1-on; Sdp.: 162 °C/ 5Torr bzw. 120 °C/ 0,3 mbar, n_D^{20} =1,5635 bzw. 5-phenylcyclohex-2-en-1-on (Decarboxylierungsprodukt, Sdp.: 101 °C/ 0,6 Torr)

Literatur: H.G.O. Becker u.a., *Organikum*, 24. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, 616

Gefährdung: Kaliumhydroxid und Essigsäure wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen, Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Ethanol ist leicht entzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten. Diethylether und Zimtaldehyd sind gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Acetessigsäureethylester wirkt reizend (Xi), Brührung mit der Haut vermeiden.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, abkühlen lassen, Abzug schlieÙe, bei Kontakt mit Base mit viel Wasser spülen

Entsorgung: Reaktions- und Waschlösungen in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Diethylether sowie Destillationsvorlauf und –rückstand in Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
6-Ethoxycarbonyl-5-phenylcyclohex-2-en-1-on			162/ 5Torr : 120/ 0,3 mbar			
Zimtaldehyd	132,16	-8	248	Xi	H315, H317, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P333+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
Kaliumhydroxid	56,11	361	1320	C	H302, H314	P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Ethylacetoacetat, Acetessigsäureethylester	130,14	-45	180,8	Xi	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
Diethylether	74,12	-116	34,5	F+, Xn	EUH019, EUH066, H224, H302, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P330, P370+P378, P403+P235, P501
Ethanol	46,07	-114	78,2	F	H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501
Natriumsulfat	142,04	888				
Essigsäure	60,05	15-16	118	C	H226, H314	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P403+P235, P405, P501

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
6-Ethoxycarbonyl-5-phenylcyclohex-2-en-1-on							
Zimtaldehyd	ADL	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
Kaliumhydroxid	TD	BHK	WK	WA	LA	WA	
Ethylacetoacetat	ADL	BK	WK	WA	L	WA	WCSchP
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Ethanol	DKL	BHK	WK	WA	L	WA	CSchP
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		
Essigsäure > 90 %	AD	BHK	KFW	WA	LA	WA	TCW

Kürzel

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atemschutzmaske mit Filter	T	Trockenlöscher verwenden
D	Behälter dicht verschlossen halten	B	Schutzbrille	W	mit Wasser löschen
K	Behälter kühl aufbewahren	G	Gesichtsschutzschirm	F	mit flüssigkeitsbindendem Mittel aufnehmen
L	Aufbewahrung und Verarbeitung an gut belüfteten Ort	H	Schutzhandschuhe	C	CO ₂ -Löscher verwenden
S	Sichern mit Schutzscheibe	K	Schutzkittel oder Schürze	S	Mit Sand löschen
T	Behälter trocken halten			Sch	Schaumlöscher
G	Behälter im Gefrierschrank lagern			P	Pulverlöscher

Anweisungen zur Ersten Hilfe							
bei Hautkontakt		bei Augenkontakt		bei Inhalation		bei Verschlucken	
K	Kontaminierte Kleidung sofort entfernen	T	gesondert aufgeführte Augentropfen benutzen	L	Frischlufte zuführen	F	gesondert aufgeführte Flüssigkeit trinken
F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	B	Atmung kontrollieren, künstliche Beatmung	W	Wasser trinken
W	mit Wasser spülen, waschen oder duschen	W	mit Wasser spülen	A	Arzt aufsuchen	A	Arzt aufsuchen
V	Verband als Infektionsschutz erforderlich	V	Augenverband erforderlich	D	Dexamethason-Spray anwenden	E	Erbrechen auslösen
A	Arzt aufsuchen	A	Augenarzt aufsuchen			K	Aktivkohleschlammung trinken