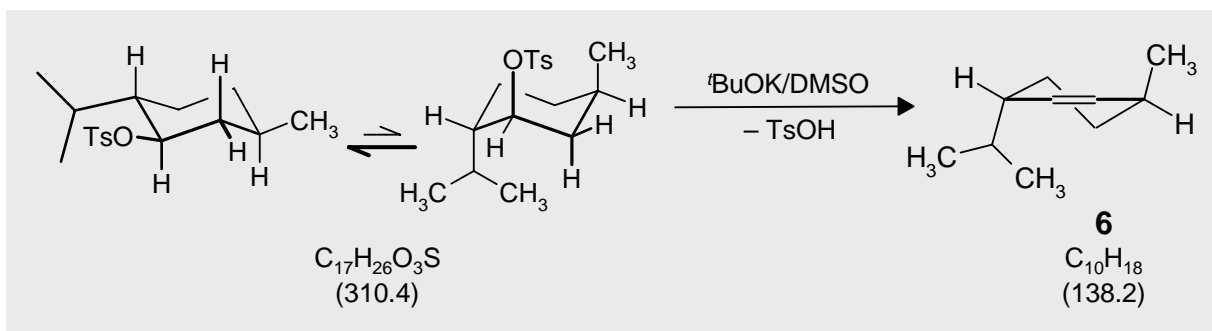


### 2.1.6 Eliminierung von Toluolsulfonsäure aus (-)-Menthyltosylat mit Kalium-*tert*-butanolat zu (+)-2-Menthen (6)

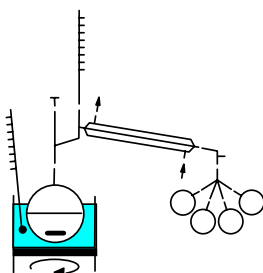
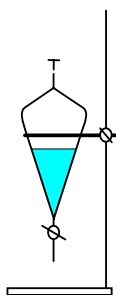
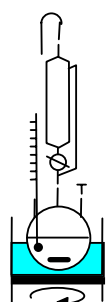


**Arbeitsmethoden:** Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation, Drehwertbestimmung

#### Chemikalien

(-)-Menthyltosylat  
 Kalium-*tert*-butanolat  
 Dimethylsulfoxid  
 DMSO (wasserfrei)  
 Cyclohexan

Schmp. 93 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -70^\circ$  ( $c = 15$  in  $CHCl_3$ ). Wird in [Versuch 1.2.4](#) hergestellt.  
 $C_4H_9KO$  (112.2 g/mol). Verursacht **Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.  
 Schmp. 18 °C, Sdp. 189 °C, mischbar mit Wasser.  
 Sdp. 80 °C,  $d = 0.78$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Innenthermometer und Trockenrohr werden 60 ml trockenes DMSO vorgelegt. Unter Kühlen in einem Wasserbad (ca. 20 °C) werden 0.12 mol (13.5 g) Kalium-*tert*-butanolat portionsweise durch eine Schlifföffnung (nach der Zugabe sofort wieder verschließen!) zugegeben. 50.0 mmol (15.5 g) (-)-Menthyltosylat werden in 80 ml Cyclohexan und 12 ml wasserfreiem DMSO unter schwachem Erwärmen gelöst und unter Rühren so zugetropft, dass die Innentemperatur 30 °C nicht übersteigt. Anschließend rührt man über Nacht bei Raumtemperatur weiter.

#### Isolierung und Reinigung

Man gießt das Gemisch auf 100 g Eis und spült mit 20 ml Wasser und 20 ml Cyclohexan nach. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Cyclohexan extrahiert ( $\rightarrow E_1$ ). Die vereinigten Cyclohexanphasen werden noch dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen ( $\rightarrow E_1$ ) und danach über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels ( $\rightarrow E_2$ ) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ( $\rightarrow R_1$ ). Der Rückstand wird in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Ausbeute und Brechungsindizes der erhaltenen Fraktionen, die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden. ( $\rightarrow E_3$ ).

Ausbeute an **6**: 50–55%, Sdp. 51–52 °C/16hPa,  $n_D^{20} = 1.4506$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +132^\circ$  ( $c = 10$  in *n*-Pentan).

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

**E**<sub>1</sub>: Wässrige Phasen → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

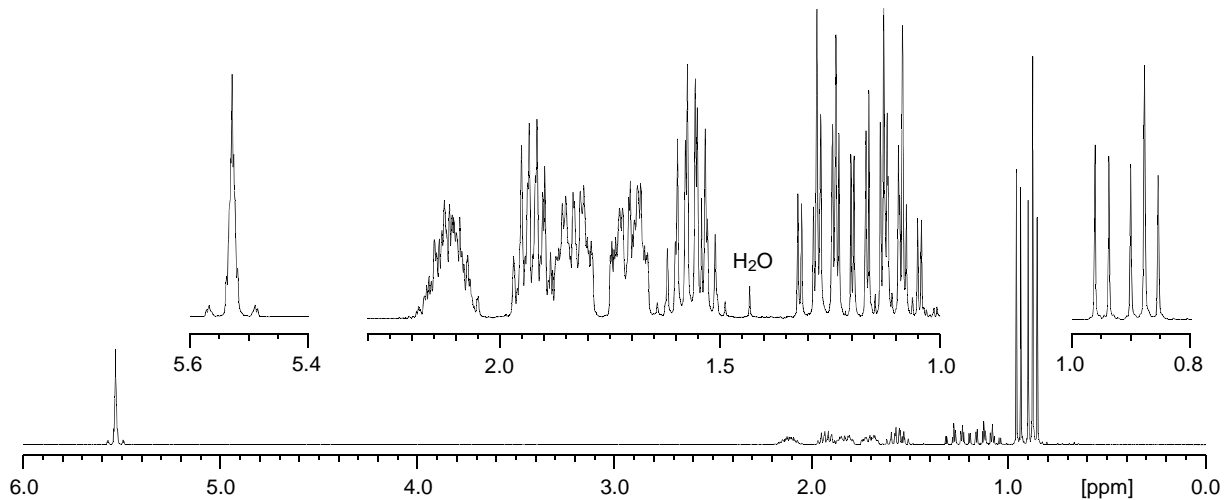
**E**<sub>2</sub>: Verunreinigtes Natriumsulfat → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

**E**<sub>3</sub>: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen mit wenig Aceton aufnehmen → Entsorgung (RH).

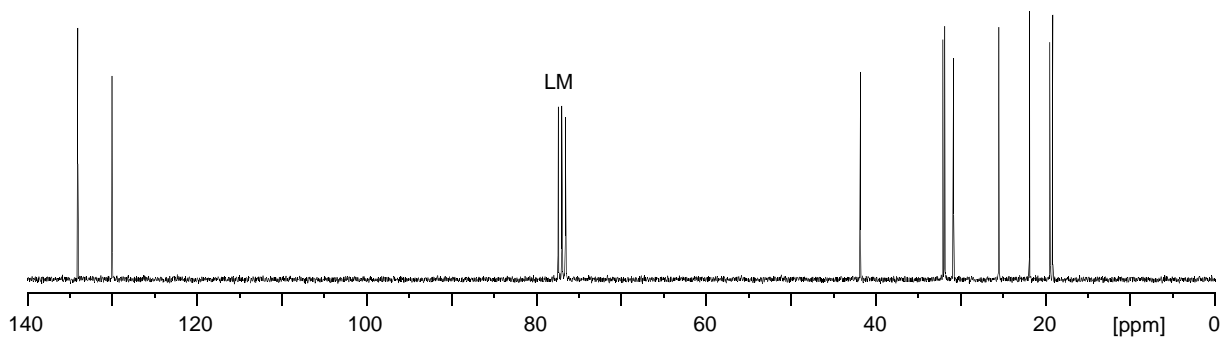
**R**<sub>1</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Cyclohexan).

### Auswertung des Versuchs

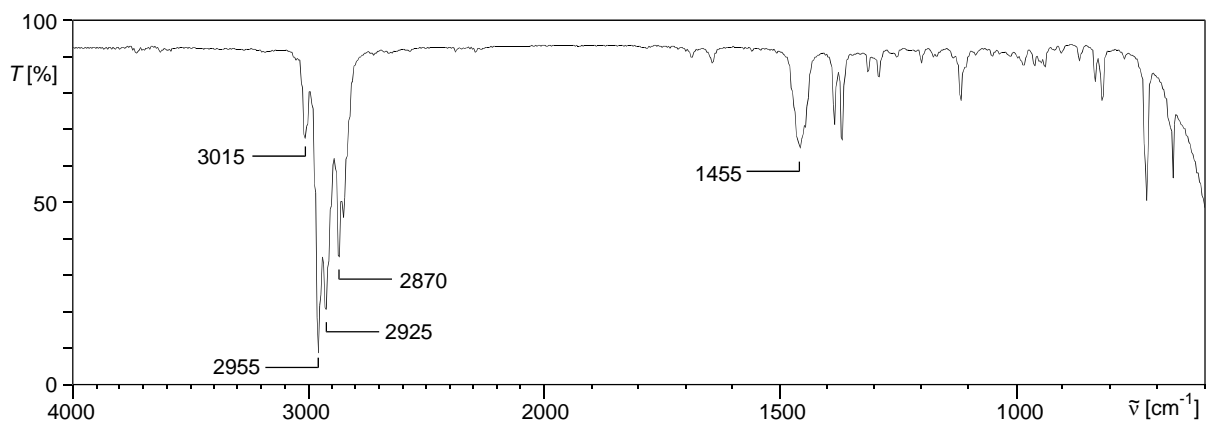
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **6** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.88 (6 H), 0.95 (3 H), 1.03–1.33 (2 H), 1.48–1.64 (1 H), 1.65–1.75 (1 H), 1.78–1.88 (1 H), 1.88–1.98 (1 H), 2.04–2.19 (1 H), 1.54–1.58 (2 H).



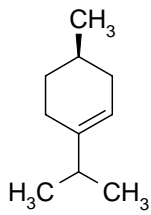
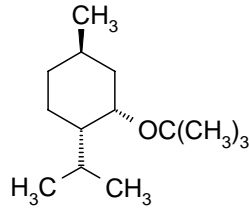
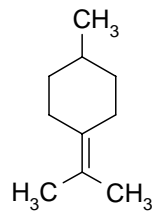
**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **6**: δ = 19.26 (CH<sub>3</sub>), 19.59 (CH<sub>3</sub>), 22.01 (CH<sub>3</sub>), 25.61 (CH<sub>2</sub>), 30.96 (CH), 31.98 (CH<sub>2</sub>), 32.19 (CH), 41.92 (CH), 129.93 (CH), 133.99 (CH).



**IR-Spektrum** von **6** (Film):



\* Formulieren Sie den zu **6** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:****A****B****C**

- \* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–C** ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Mit Natriumethanolat in Ethanol wird bei der Eliminierung neben **6** auch das 1-Menthen (etwa 8%) gebildet.<sup>[1]</sup>

Nach Umwandlung eines Alkohols in den 4-Toluolsulfonsäureester stellt die baseninduzierte Abspaltung der Tosylatgruppe eine wertvolle Alternative zur säurekatalysierten Wasserabspaltung aus Alkoholen dar.<sup>[2]</sup> In cyclischen Systemen verlaufen *anti*-Eliminierungen über Konformationen mit einer *anti*-periplanaren Anordnung des austretenden Protons und der Abgangsgruppe.<sup>[3]</sup>

[1] A.L.J. Beckwith, G. Phillipou, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 877–882.

[2] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 360–370.

[3] siehe z.B. J. Závada, J. Krupička, J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, *33*, 1393–1414.