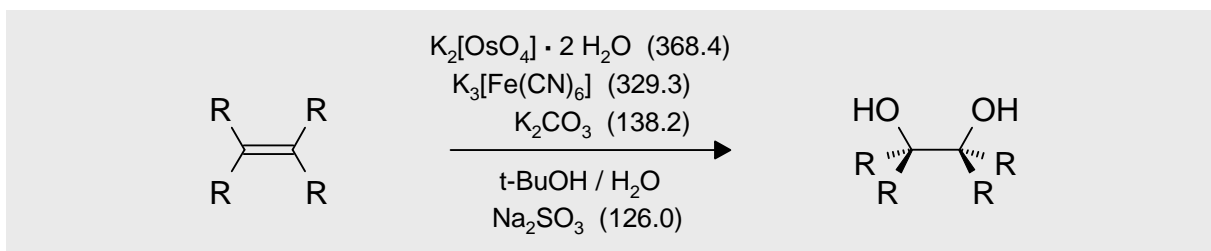


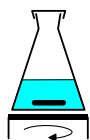
3.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 1,2-*cis*-Dihydroxylierung mit Kaliumosmat/ Kalium-hexacyanoferrat(III) zu *cis*-Diolen



Chemikalien

Alken	Siehe Vorschriften 3.3.5 bzw. 3.3.6.
Kalium-osmat-Dihydrat	Verursacht Verätzungen .
Kalium-hexacyanoferrat(III)	Zers. >200 °C.
Kaliumcarbonat	Hygroskopisch.
Natriumsulfit	Oxidiert langsam an der Luft
<i>tert</i> -Butylalkohol	Schmp. 25 °C, Sdp. 82 °C, <i>d</i> = 0.78 g/ml.
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, <i>d</i> = 0.90 g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.

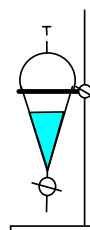
Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem eingespannten 500-ml Enghals-Erlenmeyerkolben oder Rundkolben mit Magnetrührstab legt man 125 ml Wasser und 125 ml *tert*-Butylalkohol vor. In die gerührte Mischung trägt man nacheinander 75 mmol (24.7 g) Kalium-hexacyanoferrat(III),¹ 75 mmol (10.4 g) Kaliumcarbonat, 25.0 mmol Alken¹ und 0.05 mmol (18.5 mg) Kaliumosmat-Dihydrat.¹ Man verschließt den Kolben lose (z.B. mit Alufolie) und rührt die zweiphasige Mischung **kräftig** bis zum Verbrauch des Alkens (12–48 h, Verschwinden des typischen Olefingeruchs oder Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie (DC)). Der entstandene helle Niederschlag² löst sich auf Zusatz von 150 mmol (18.9 g) Natriumsulfit³ bei 30 min Rühren.⁴

Isolierung und Reinigung



Die beiden Phasen werden getrennt und die wässrige 3 mal mit je 30 ml Essigsäureethylester extrahiert (→ **E**₁). Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Man saugt über einen kleinen Büchnertrichter vom Trockenmittel ab und überführt das Filtrat in einen tarierten 250-ml Rundkolben (Nachwaschen mit ca. 10 ml *tert*-Butylmethylether, → **E**₂). Anschließend wird das Solvens am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **E**₃). Nach Entfernen der letzten Lösungsmittelreste durch Trocknen im Vakuumexsikkator werden Ausbeute und, wo möglich, Schmelzpunkt des Rohprodukts bestimmt. Die Reinigung richtet sich nach dem jeweiligen Diol.

- ¹ Stöchiometrie?
- ² Woraus könnte der Niederschlag bestehen?
- ³ Welche Funktion übernimmt dieses Reagens?
- ⁴ Weshalb löst sich der Niederschlag auf?

Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Wässrige Phase → Entsorgung (H₂O mit Schwermetallen).

E₂: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₃: Solvensgemisch → Entsorgung (RH).

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Dieser Versuch basiert auf einer Vorschrift von K.B. Sharpless et al.^[1] Diese *cis*-Dihydroxylierung gelingt mit sehr unterschiedlich substituierten Alkenen in hohen Ausbeuten, in Gegenwart bestimmter enantiomerenreiner Basen als Liganden mit 90–99% ee (siehe [Einführung Kap. 3.3](#)).

Wenn es nur auf die *cis*-Dihydroxylierung ankommt, können diese Basen weggelassen werden. Die Reaktion verläuft dann meist etwas langsamer.

[1] K.B. Sharpless, W. Amberg, M. Beller, H. Chen, J. Hartung, Y. Kawanami, D. Lübber, E. Manoury, Y. Ogino, T. Shibata, T. Ukita, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4585–4588.