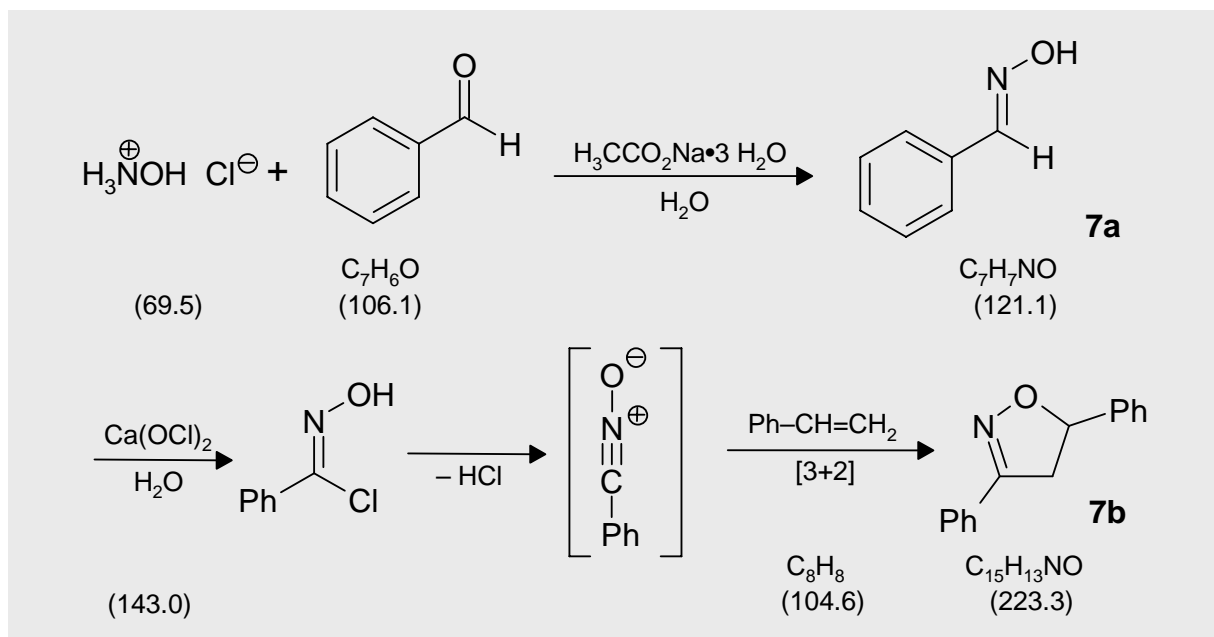


3.4.7 Reaktion von Benzaldehyd mit Hydroxylamin zu *syn*-Benzaldoxim (*E*-Benzaldoxim) (7a). Chlorierung von 7a zu Benzhydroxamsäurechlorid und anschließende [3+2]-Cycloaddition von in situ erzeugtem Benzonitriloxid mit Styrol zu 3,5-Diphenyloxazolin (7b)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Hydroxylammoniumchlorid
Benzaldehyd
Natriumacetat·3 H₂O
Calciumhypochlorit:
(Gehalt ca. 65%)
Styrol
tert-Butylmethylether
Kieselgur

Schmp. 151 °C, **Sensibilisierend**.
Sdp. 62 °C/13 hPa, $d = 1.04$ g/ml.

Verursacht **Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

Sdp. 144–146 °C, $d = 0.91$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.

Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

z.B. Celite 545® als Filterhilfe.

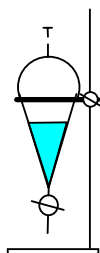
Darstellung von *syn*-Benzaldoxim 7a

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.



In einem eingespannten 100-ml-Erlenmeyer-Kolben werden 60 mmol (4.17 g) Hydroxylammoniumchlorid in 30 ml Wasser gelöst. Dann gibt man 50 mmol (5.31 g, 5.1 ml) Benzaldehyd und 80 mmol (10.9 g) Natriumacetat-Trihydrat zu, verschließt den Erlenmeyerkolben mit einem Korken und rührt die Mischung 30–40 min; am Ende der Reaktion muss der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden sein.



Isolierung und Reinigung

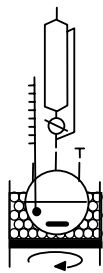
Man überführt die Mischung in einen Scheidetrichter, spült mit 20 ml *tert*-Butylmethylether nach und trennt die Phasen. Die wässrige Phase¹ wird zweimal mit je 20 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert (→ E₁). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml Wasser (→ E₁) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Man saugt über einen kleinen Büchnertrichter vom Trockenmittel ab ($\rightarrow \mathbf{E}_2$), destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer aus einem tarierten Kolben ab ($\rightarrow \mathbf{R}_1$).

Das Rohprodukt (*syn*-Benzaldoxim, Lit. Schmp. 35 °C)² verbleibt als farbloses Öl (Ausbeute bestimmen, 7.99 g, >100 %), das für die folgende Reaktion genügend rein ist (lt. ¹H-NMR-Kontrolle).

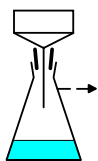
Darstellung von Diphenyloxazolin 7b

Durchführung



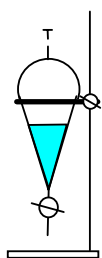
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter werden 25 mmol (2.61 g, 2.9 ml) frisch destilliertes Styrol in 20 ml *tert*-Butylmethylether gelöst. Man gibt 30 ml Wasser und 5.50 g fein gepulvertes Ca(OCl)₂ (entsprechend 50 mmol HOCl) hinzu und kühlt unter Rühren im Eisbad auf ca. 3–5 °C ab. Anschließend werden 20 mmol (2.42 g) *syn*-Benzaldoxim in 10 ml *tert*-Butylmethylether so zugetropft, dass die Temperatur 8 °C nicht übersteigt, dann wird die Mischung weitere 60 min im Eisbad gerührt. Dabei tritt ein Niederschlag³ auf, der durch Zusatz von 20 ml *tert*-Butylmethylether wieder gelöst wird.



Isolierung und Reinigung

Die erhaltene Suspension wird durch einen Büchnertrichter (Ø 4–5 cm) mit Filterhilfe (ca. 1 cm hoch) bei schwachem Unterdruck filtriert ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) und dreimal mit je 10 ml *tert*-Butylmethylether nachgewaschen. Die organische und die wässrige Phase des Filtrats werden getrennt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$), die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Vom zurückbleibenden Feststoff werden Ausbeute (3.8 g, 98 %) und Schmelzpunkt bestimmt.



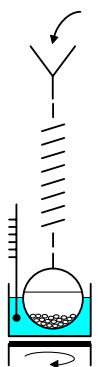
Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel (Achtung! Jeweils nur bis ca. 65 °C erhitzen!⁴) und protokolliere das Ergebnis:

Cyclohexan (Sdp. 81 °C, DK < 2) ($\rightarrow \mathbf{E}_3$)

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow \mathbf{E}_3$)

Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) ($\rightarrow \mathbf{E}_3$)

Man kristallisiert **7b** aus Ethanol um ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) und bestimmt nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator Ausbeute und Schmelzpunkt der reinen Verbindung. Ausbeute an **7b**: 70–77 %, Schmp. 75 °C.



¹ Man bestimme den pH-Wert der wässrigen Phase und diskutiere dessen Bedeutung für die Reaktion (s.u.).

² Durch Destillation in einer Mikrodestille (Sdp. 122–124 °C/16 hPa) erhält man reines *syn*-Benzaldoxim, das nur langsam kristallisiert. Dieses lässt sich mit HCl/Diethylether zu *anti*-Benzaldoxim (Schmp. 130 °C) umlagern.

³ Woraus könnte der Niederschlag bestehen?

⁴ Was bezweckt diese Maßnahme?

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

E₁: Wässrige Lösung mit Spuren von organischen halogenhaltigen Verbindungen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

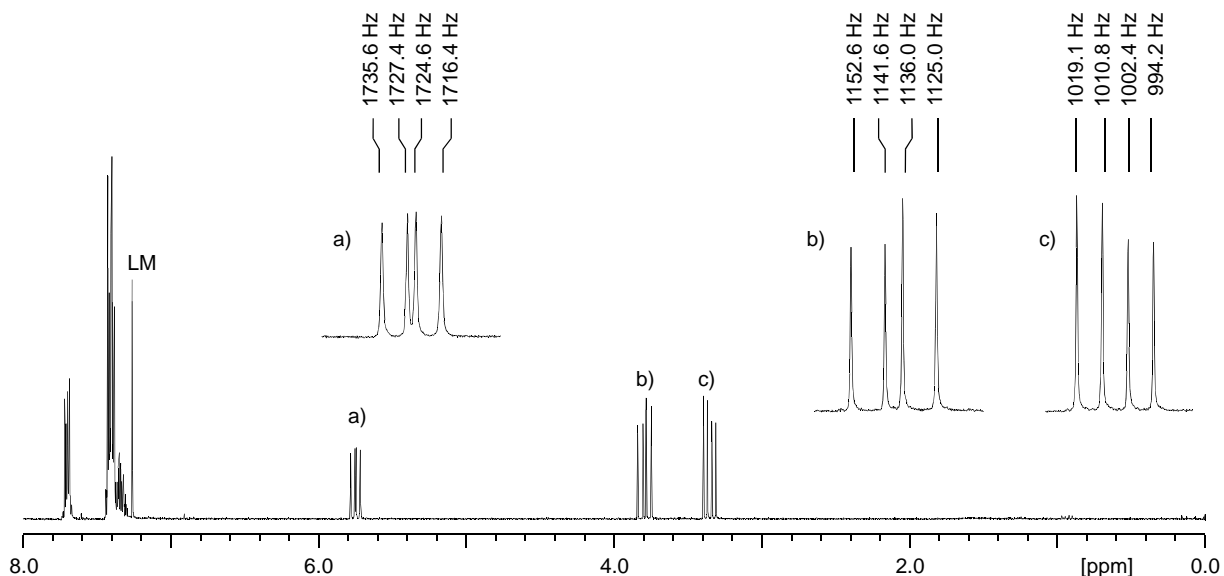
E₂: Kontaminiertes Trockenmittel und Kieselgur → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₃: Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

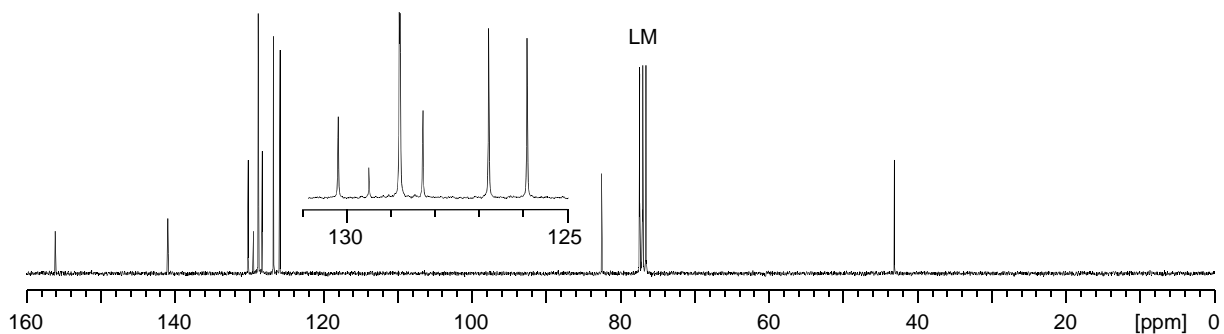
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

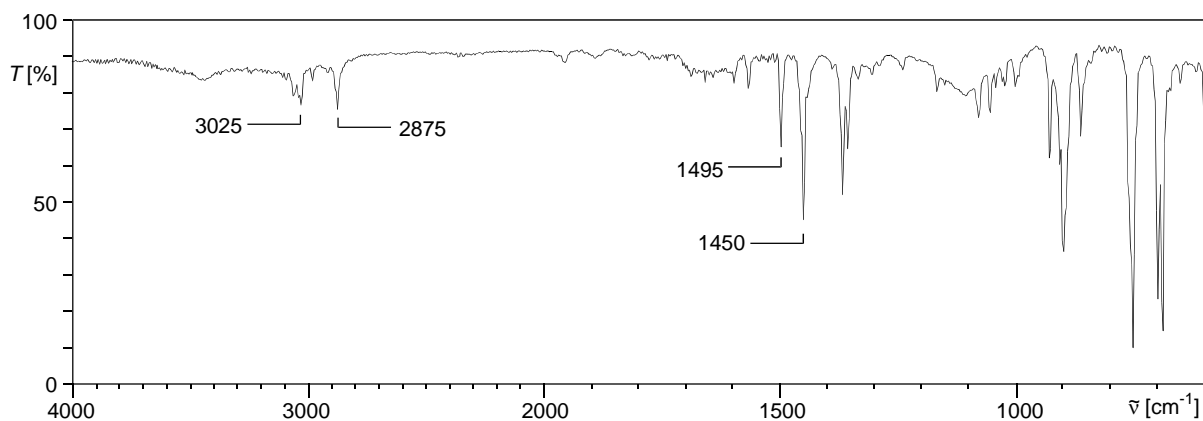
¹H-NMR-Spektrum von **7b** (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.35 (1 H), 3.79 (1 H), 5.75 (1 H), 7.29–7.45 (8 H), 7.65–7.74 (2 H).



¹³C-NMR Spektrum von **7b** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 43.22 (CH₂), 82.60 (CH), 125.91 (CH), 126.78 (CH), 128.27 (CH), 128.79 (CH), 128.80 (CH), 129.49 (C), 130.19 (CH), 140.97 (C), 156.13 (C).

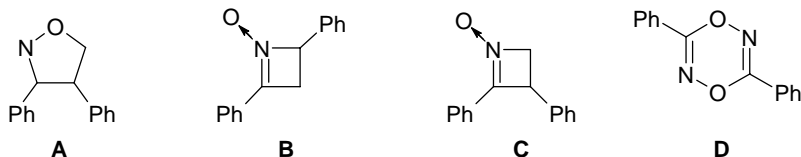


IR-Spektrum von **7b** (KBr):



- * Formulieren Sie die zu **7a** und **7b** führenden Reaktionsmechanismen.
- * Die Geschwindigkeit der Oximbildung zeigt bei pH 4–6 ein steiles Maximum. Begründung?

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

A) *Syn-Benzaldoxim*. Die Vorschrift wurde für dieses Experiment entwickelt unter Berücksichtigung, dass die Geschwindigkeit der Oximbildung zwischen pH 4–6 ein steiles Optimum durchläuft.^[1] Da Benzaldehyd flüssig ist und auch das niedrig schmelzende *syn*-Oxim zunächst flüssig anfällt, konnte die Oximierung ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

B) Die [3+2]-Cycloaddition ausgehend von Aldoximen und einem Dipolarophil wird als Eintopfreaktion durchgeführt. Die Autoren verwenden für die oxidierende Chlorierung des Aldoxims zum Hydroxamsäurechlorid Natriumhypochlorit-Lösung.^[2] Da der Gehalt dieser käuflichen Lösung schwankt, wurde auf das für andere Versuche ohnehin benötigte Calciumhypochlorit zurückgegriffen. Außerdem wurde das Solvens Dichlormethan durch *tert*-Butylmethylether ersetzt. Die günstige Wirkung eines Zusatzes von Triethylamin^[2] wurde hier nicht festgestellt.

[1] W.P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 475–481.

[2] G.A. Lee, *Synthesis* **1982**, 508–509.