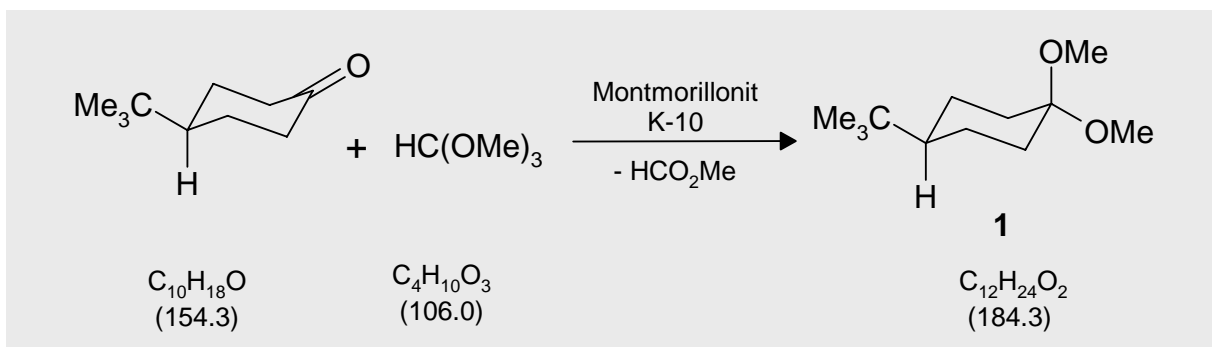


4.1.1.1 Darstellung von 4-*tert*-Butylcyclohexanondimethylketal (**1**) durch Umsetzung von 4-*tert*-Butylcyclohexanon mit Orthoameisensäuretrimethylester in Gegenwart von Montmorillonit K-10



Arbeitsmethoden: Destillation

Chemikalien

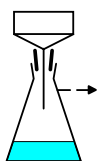
4- <i>tert</i> -Butylcyclohexanon	Schmp. 47–50 °C, Sdp. 110–115 °C/18 hPa.
Orthoameisensäuretrimethylester	Sdp. 102 °C, $d = 0.97$ g/ml. Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut. Sehr hydrolyseempfindlich.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
Montmorillonit K-10	Aluminiumhydrosilikat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + x \text{H}_2\text{O}$) in Pulverform.

Durchführung



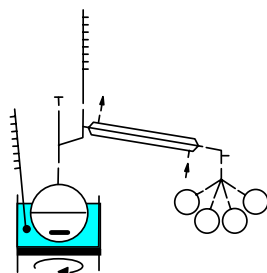
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem mit einem Uhrglas abgedeckten, eingespannten 250-ml-Erlenmeyerkolben mit Magnetrührstab werden 13.5 g Montmorillonit K-10¹ und 0.20 mol (21.2 g, 21.9 ml) Orthoameisensäuretrimethylester 30 min magnetisch gerührt. Anschließend gibt man die Lösung von 50.0 mmol (7.72 g) 4-*tert*-Butylcyclohexanon in 120 ml Cyclohexan zu und rührt die Suspension noch 15 min bei Raumtemperatur.



Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird über einen kleinen Büchnertrichter vom Katalysator abgesaugt und der Montmorillonit-Filterkuchen noch dreimal mit je 20 ml Cyclohexan nachgewaschen ($\rightarrow \text{E}_1$). Das Filtrat wird nacheinander mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 50 ml Wasser gewaschen ($\rightarrow \text{E}_2$), anschließend wird die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.



Man saugt erneut über einen Büchnertrichter vom Trockenmittel ab ($\rightarrow \text{E}_3$), wäscht mit 20 ml Cyclohexan nach und destilliert das Lösungsmittel ab ($\rightarrow \text{R}_1$). Der ölige Rückstand (*Rohprodukt 1*) wird in einen 50 ml Kolben überführt und in einer Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert (Destillationsprotokoll!), Destillationsrückstand ($\rightarrow \text{E}_4$). Die Fraktionen, die innerhalb von max. 5 °C übergehen, werden vereinigt, wenn die Brechungsindizes identisch sind. Ausbeute an **1**: 70–80%, Sdp. 80–81 °C/0.1 hPa, $n_D^{20} = 1.4489$.

¹ Welche Funktion hat das Montmorillonit K-10?

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

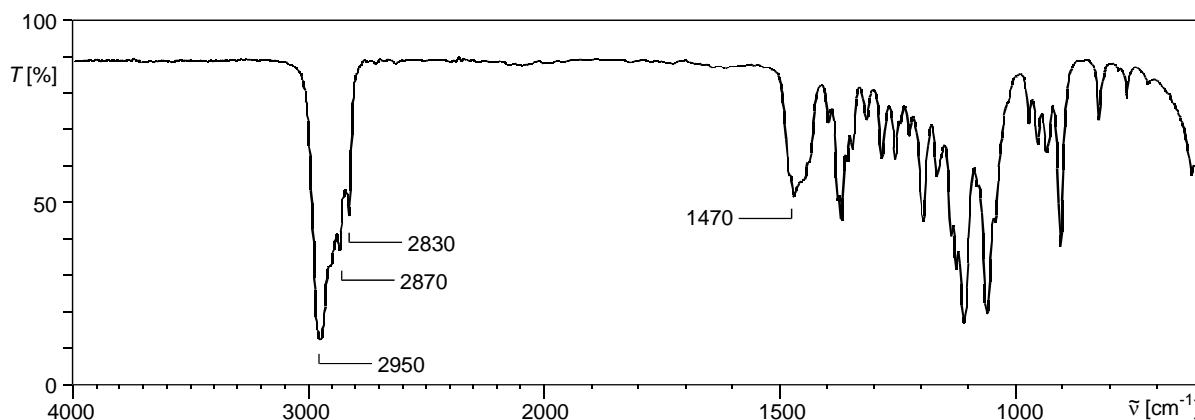
- E₁**: Filtrerrückstand → Entsorgung (Anorg. Feststoffe) oder Trocknen des Montmorillonits für eine weitere Umsetzung.
E₂: Wässrige Phase → Entsorgung (H₂O mit RH).
E₃: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₄: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Solvens → Recycling (Cyclohexan).

Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **1** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (s, 9 H), 0.93–1.36 (m, 5 H), 1.58–1.69 (m, 2 H), 2.00–2.12 (m, 2 H) 3.15 (s, 3 H), 3.20 (s, 3 H).

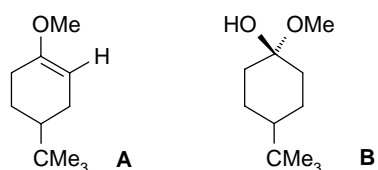
¹³C-NMR Spektrum von **1** (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 23.64 (CH₂), 27.66 (CH₃), 32.26 (C), 32.81 (CH₂), 47.31 (CH₃), 47.51 (CH₃), 47.68 (CH), 99.89 (C).

IR-Spektrum von **1** (Film):



- * Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Diskutieren Sie die Stereochemie von Edukt und Produkt (Sessel, Wanne), begründen Sie!

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

Reaktionen von 4-tert-Butylcyclohexanondimethylketal (**1**)

Man löse etwa 1 ml **1** in 5 ml Cyclohexan und schüttle jeweils die Hälfte der Lösung in einem Mikroreagensglas

1. mit wenig halbkonz. Salzsäure
2. mit wenig 2 M Natronlauge.

Die Wasserphase wird mit einer Pipette abgezogen, man trocknet mit einer Spatelspitze Na₂SO₄ und lasse das Solvens auf einem Uhrglas abdunsten. Man vergleiche die IR-Spektren mit dem von **1**, Aussage?
 Welchem Zweck dient die Umwandlung von Aldehyden und Ketonen in die Acetale bzw. Ketale?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

In analoger Weise können auch andere Ketone (z.B. Acetophenon, Benzophenon, Cyclohexanon) zu den entsprechenden Dimethylketalen umgesetzt werden.^[1] Statt Montmorillonit K-10 können auch saure Ionenaustauscher (z.B. Lewatit[®] oder Amberlyst-15[®])^[2] oder 4-Toluolsulfonsäure^[3] verwendet werden, allerdings sind hier längere Reaktionszeiten erforderlich.

[1] E.C. Taylor, Ch.-Shu Chiang, *Synthesis*, **1977**, 467.

[2] S.A. Patwardhan, S. Dev, *Synthesis* **1974**, 348–349.

[3] F.A.J. Meskens, *Synthesis* **1981**, 501–522, C.A. MacKenzie, J.H. Stocker, *J.Org.Chem.* **1955**, *20*, 1695–1701; C.D. Hurd, M.A. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1905–1911.