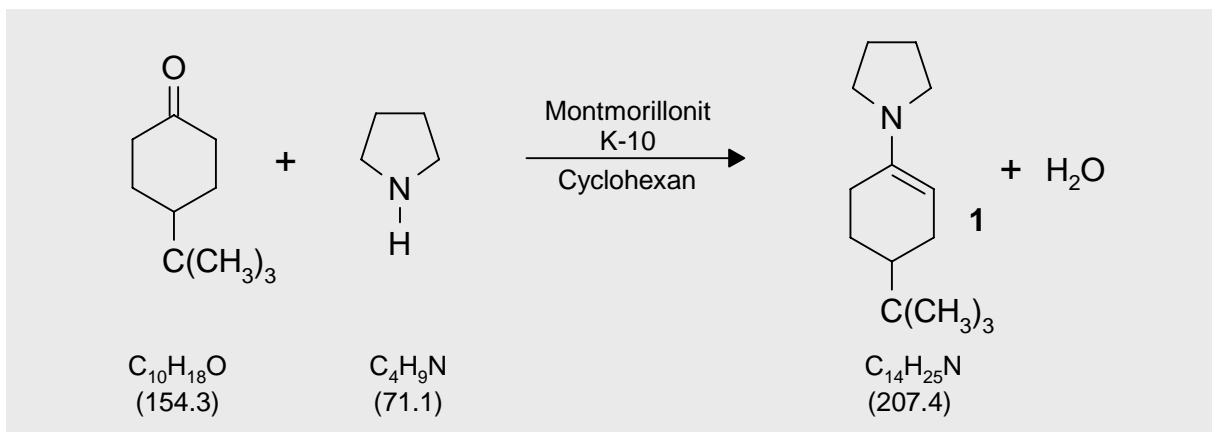


4.1.2.1 Umsetzung von 4-*tert*-Butylcyclohexanon mit Pyrrolidin in Gegenwart von Montmorillonit K-10 zu 4-*tert*-Butyl-1-pyrrolidino-cyclohexen-1 (1)



Arbeitsmethoden: Auskreisen von Wasser durch azeotrope Destillation, Destillation

Edukt für 5.2.1 und 5.2.2

Chemikalien

4-*tert*-Butylcyclohexanon
Pyrrolidin

Schmp. 47–50 °C, Sdp. 110–115 °C/18 hPa.
Sdp. 87 °C, $d = 0.86$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 65 hPa, $n_D^{20} = 1.4435$.
Verursacht **Verätzungen**, sofort mit viel Wasser abspülen.

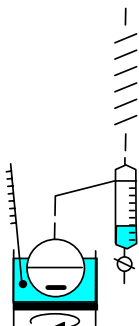
Cyclohexan
Montmorillonit K-10

Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
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 250-ml-Rundkolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 90.0 mmol (6.40 g, 7.44 ml) Pyrrolidin, 80.0 mmol (12.35 g) 4-*tert*-Butylcyclohexanon und 2.0 g Montmorillonit K 10¹ in 100 ml Cyclohexan zum Sieden erhitzt. Die Abscheidung des Reaktionswassers durch azeotrope Destillation beginnt augenblicklich, protokollieren Sie die abgeschiedene Wassermenge in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (ca. 4 h oder über Nacht), grafische Darstellung.²



Isolierung und Reinigung

Die Reaktionslösung wird vom Montmorillonit K-10 über einen Büchnertrichter abgesaugt ($\rightarrow \text{E}_1$). Man wäscht mit ca. 10 ml Cyclohexan nach und destilliert das Lösungsmittel und überschüssiges Pyrrolidin - zum Schluss unter vermindertem Druck (ca. 30 hPa) - ab ($\rightarrow \text{E}_2$). Der Rückstand wird in einen 25 ml Destillationskolben überführt und in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt ($\rightarrow \text{E}_3$). Bestimmen Sie die Ausbeute an Reinprodukt. Ausbeute an 1: 70–80%, Sdp. 100–102 °C/0.1 hPa.

¹ Welche Funktion hat Montmorillonit K-10?

² Wie indiziert sich der Endpunkt der Reaktion? Berechnen Sie die Menge des zu erwartenden Reaktionswassers!

Hinweise zur Entsorgung (E)

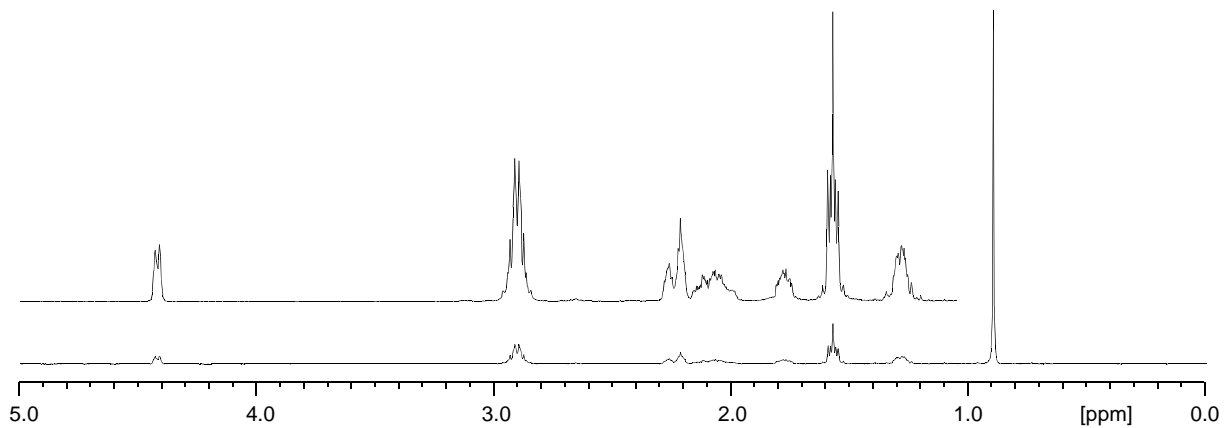
E₁: Montmorillonit → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₂: Mit Pyrrolidin verunreinigtes Lösungsmittel → Entsorgung (RH).

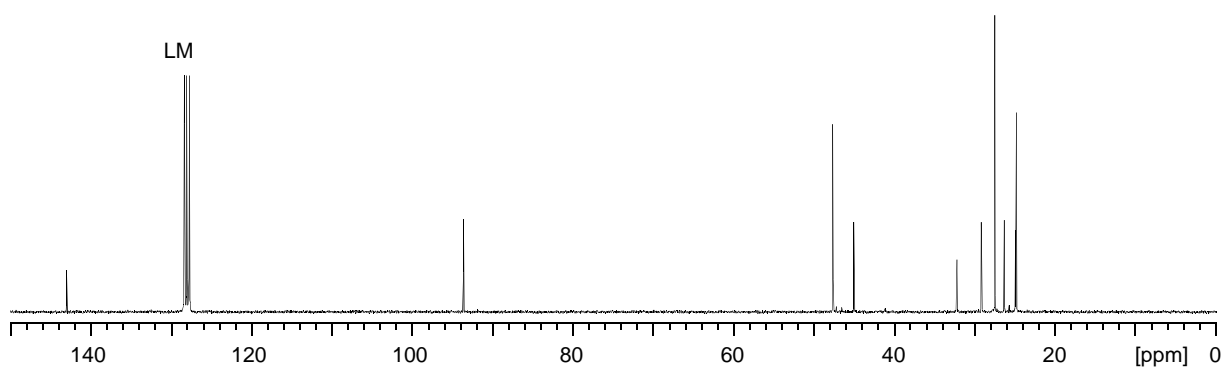
E₃: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen, verunreinigte Fraktionen → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

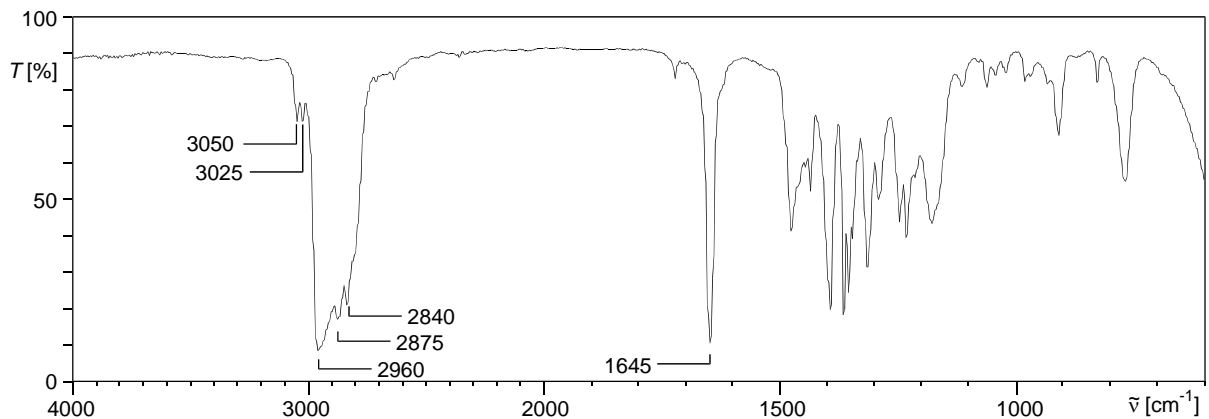
¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.90 (9 H), 1.23–1.36 (2 H), 1.50–1.64 (4 H), 1.73–1.83 (1 H), 1.97–2.18 (2 H), 2.18–2.30 (2 H), 2.83–2.98 (4 H), 4.42 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 24.89 (CH₂), 25.02 (CH₂), 26.38 (CH₂), 27.56 (CH₃), 29.24 (CH₂), 32.27 (C), 45.07 (CH), 47.70 (CH₂), 93.62 (CH), 142.96 (C).



IR-Spektrum von **3** (KBr):



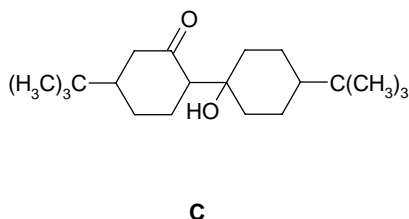
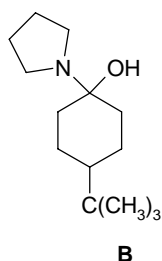
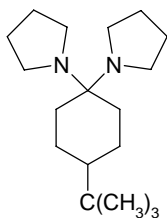
* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

* Man formuliere die Stereochemie des Edukts: Sessel, Wanne. Begründen Sie die bevorzugte Konformation.

Reaktionen von 4-*tert*-Butyl-1-pyrrolidino-cyclohexen-1 (1)

Etwa 0.5 ml von **1** werden in 5 ml Cyclohexan gelöst und mit einigen Tropfen halbkonz. Salzsäure geschüttelt. Die wässrige Phase wird mit einer Pipette abgezogen, die organische Phase mit wenig Na₂SO₄ getrocknet. Man lässt das Solvens auf einem Uhrglas abdunsten, vom Rückstand wird ein IR-Spektrum aufgenommen. Schlussfolgerung?

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Allgemein lassen sich sauer katalysiert Ketone mit sekundären Aminen unter Wasserabscheidung zu den entsprechenden Enaminen umsetzen. Als saurer Katalysator wird meist 4-Toluolsulfonsäure eingesetzt. Mit Montmorillonit K-10 als saurem Katalysator erhält man ähnliche Enamin-Ausbeuten in wesentlich kürzeren Reaktionszeiten.^[1]

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