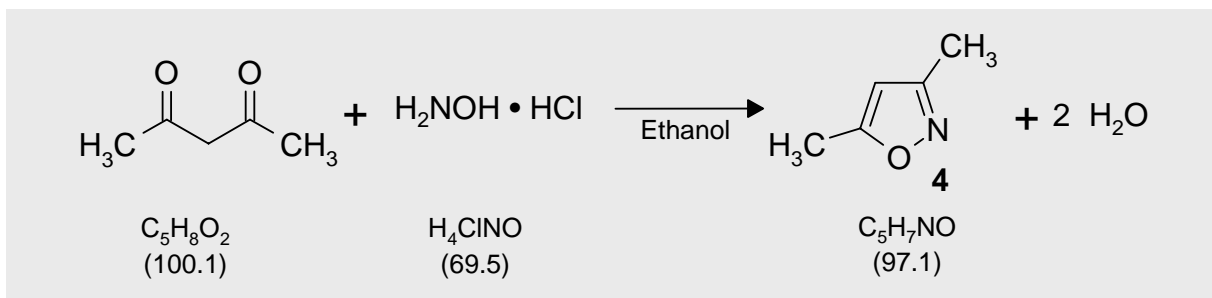


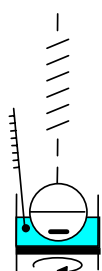
#### 4.1.2.4 Umsetzung von 2,4-Pentandion (Acetylaceton) mit Hydroxylamin zu 3,5-Dimethylisoxazol (4)



**Arbeitsmethoden:** Destillation

#### Chemikalien

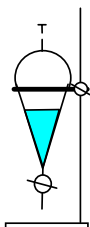
2,4-Pentandion (Acetylaceton)	Sdp. 139 °C, $d = 0.97 \text{ g/ml}$ .
Hydroxylaminhydrochlorid	Schmp. 157 °C.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

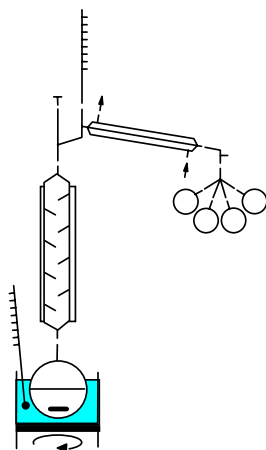
In einem 250-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 215 mmol (14.94 g) Hydroxylaminhydrochlorid in 30 ml Wasser gelöst und 200 mmol (20.02 g, 20.64 ml) Acetylaceton in 20 ml Ethanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird etwa 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Ende der Reaktion wird durch einen negativen Eisen-(III)-chlorid-Farbtest angezeigt.<sup>1</sup>



#### Isolierung und Reinigung

Die abgekühlte Reaktionsmischung wird im Scheidetrichter auf 120 ml Eiswasser gegossen und 4-mal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert (Wasserphase → **E**<sub>1</sub>). Die organischen Phasen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel (Büchnertrichter) (→ **E**<sub>2</sub>) wird das Lösungsmittel mit einer einfachen Destillationsapparatur unter Normaldruck abdestilliert (→ **R**<sub>1</sub>). Die zurückbleibende Flüssigkeit wird in einen 50 ml-Kolben überführt und über eine kleine Vigreux-Kolonne (20 cm) mit einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert (Destillationsprotokoll führen!). Bestimmen Sie Ausbeute und Brechungsindex des Reinprodukts (→ **E**<sub>3</sub>). Ausbeute an **4**: 60–70%, Sdp. 141–143 °C,  $n_D^{20} = 1.4440$ .

<sup>1</sup> Welche Verbindung wird durch den Eisen-(III)-chlorid-Farbtest nachgewiesen?



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

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

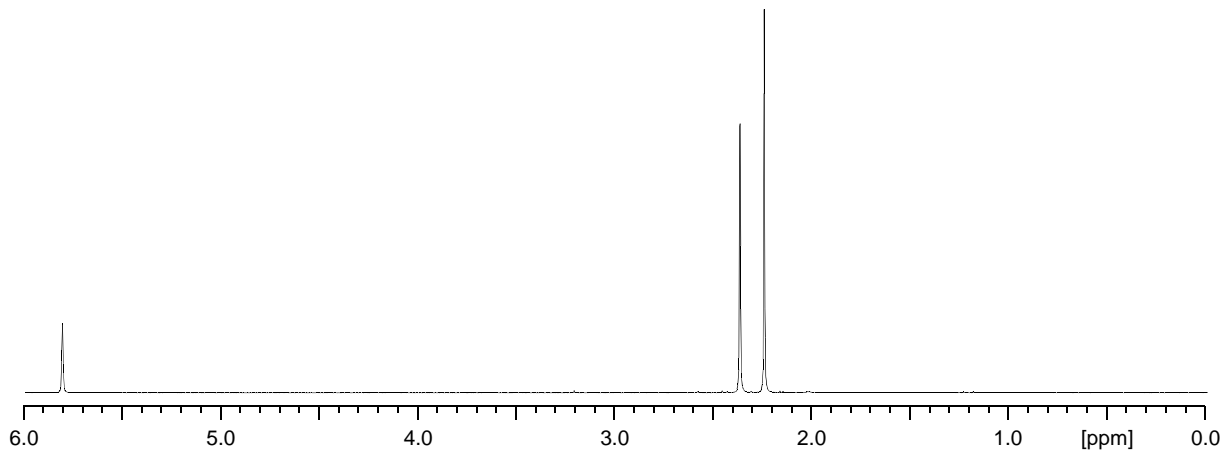
**E<sub>2</sub>**: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

**E<sub>3</sub>**: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen, verunreinigte Fraktionen → Entsorgung (RH).

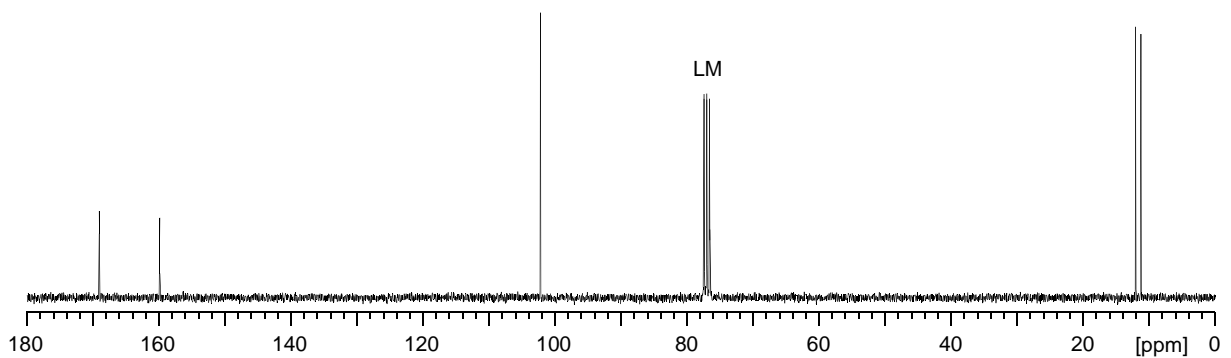
**R<sub>1</sub>**: Abdestilliertes Lösungsmittel → Redestillation (*tert*-Butylmethylether).

### Auswertung des Versuchs

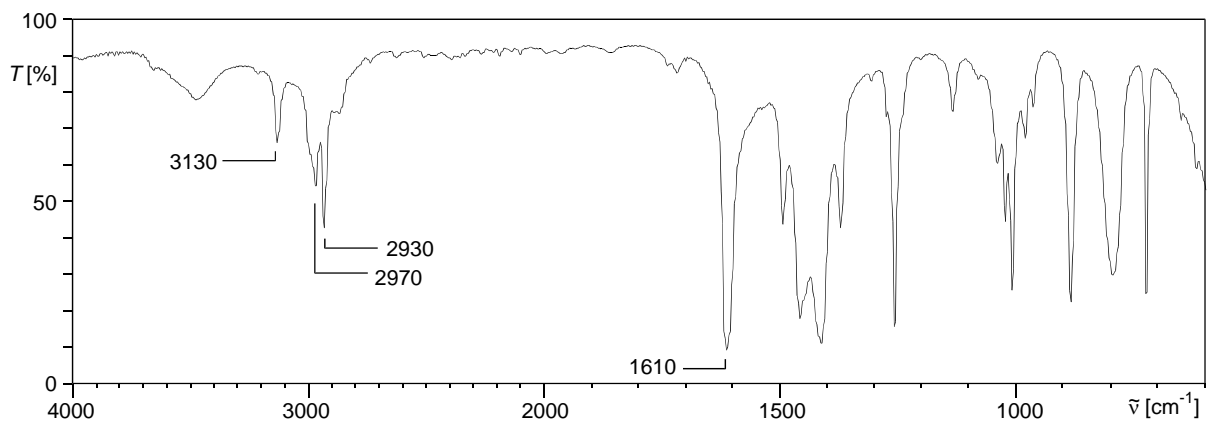
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **4** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.25 (3 H), 2.37 (3 H), 5.81 (1 H).



**<sup>13</sup>C-NMR Spektrum** von **4** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.36 (CH<sub>3</sub>), 12.13 (CH<sub>3</sub>), 102.29 (CH), 159.92 (C), 169.07 (C).

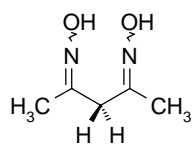


**IR-Spektrum** von **4** (Film):

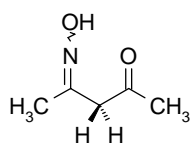


\* Formulieren Sie den zu **4** führenden Reaktionsmechanismus.

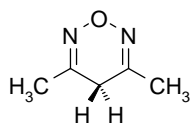
**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**



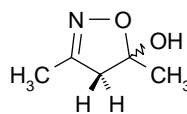
**A**



**B**



**C**



**D**

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

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Der Versuch basiert auf A.O. Fitton, R.K. Smalley, *Practical Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, London **1968**, S. 28.

Siehe auch: Th. Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen*, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York **1994**, S. 141.