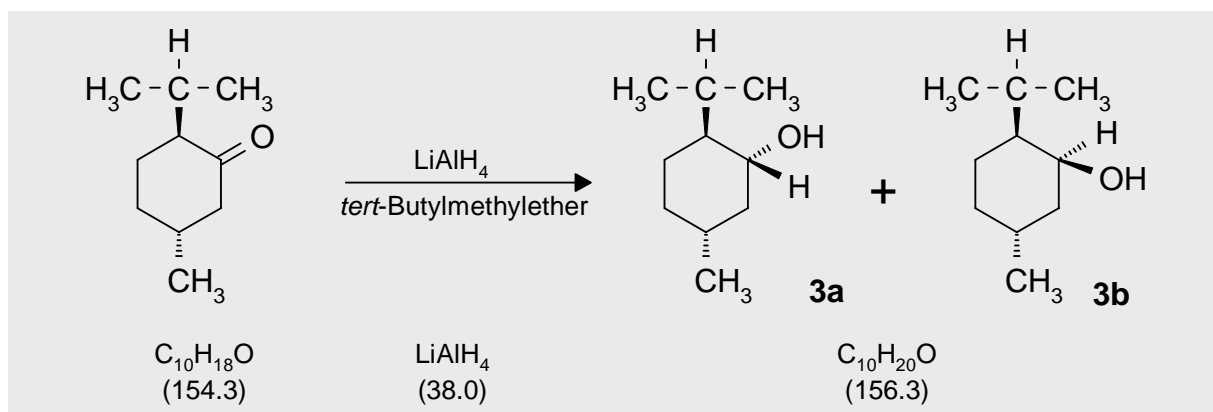


### 4.3.1.3 Reduktion von L-(-)-Menthon mit Lithiumaluminiumhydrid zu einem Iso-merengemisch (-)-Menthol (3a)/(+)-Neomenthol (3b).



**Arbeitsmethoden:** Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Feststoffdestillation, Drehwertbestimmung

#### Chemikalien

L-(-)-Menthon

Sdp. 85-88 °C/16 hPa,  $d = 0.89 \text{ g/ml}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -29.6^\circ$  (in Substanz).

Lithiumaluminiumhydrid

Reagiert **sehr heftig mit Wasser** unter Entwicklung von Wasserstoff. Selbstentzündung ist möglich. Arbeiten unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit.

*tert*-Butylmethylether

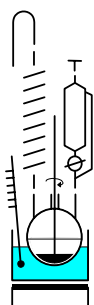
Sdp. 55 °C,  $d = 0.74 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

Essigsäureethylester

Sdp. 77 °C,  $d = 0.90 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.

Natriumhydroxid

NaOH (40.0). Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.



#### Durchführung

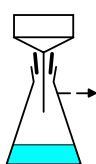
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

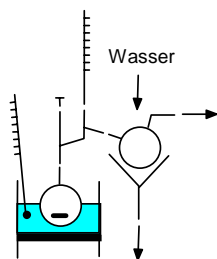
Die Reaktionsapparatur (250 ml Dreihalskolben, Rückflusskühler mit Trockenrohr, Tropftrichter, KPG-Rührer) muss absolut trocken sein! 70 mmol (2.66 g) Lithiumaluminiumhydrid werden in einem tarierten, zugestöpselten Reagensglas eingewogen. In der Reaktionsapparatur werden 80 ml trockener *tert*-Butylmethylether vorgelegt (Absolutieren des Ethers ist erforderlich!), das Lithiumaluminiumhydrid wird auf einmal zugegeben.<sup>1</sup>

Man rührt einige Minuten und tropft dann unter Rühren die Lösung von 50.0 mmol (7.72 g, 8.7 ml) Menthon in 30 ml *tert*-Butylmethylether so zu, dass der Ether mäßig siedet, anschließend wird noch 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

#### Isolierung und Reinigung

Unter Rühren wird auf 0 °C gekühlt und überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid durch Zutropfen von 3 ml Essigsäureethylester, gefolgt von vorsichtiger tropfenweiser Zugabe von 3 ml Wasser, danach 3 ml 15proz. Natronlauge und anschließend nochmals 8 ml Wasser zersetzt.<sup>2</sup> Die Zugabe muss - besonders am Anfang - sehr vorsichtig erfolgen, da die Hydrolyse des Lithiumaluminiumhydrids stürmisch - bis zum Herausschleudern des Kolbeninhalts - erfolgen kann. Nach Zugabe wird noch 30 min gerührt und danach über einen Büchnertrichter abgesaugt (→ **E<sub>1</sub>**).





Das Filtrat wird über Kaliumcarbonat<sup>3</sup> getrocknet. Man saugt vom Trockenmittel ab (Büchnertrichter, mit 10 ml *tert*-Butylmethylether nachwaschen!) ( $\rightarrow E_1$ ) und destilliert den Ether am Rotationsverdampfer ab ( $\rightarrow R_1$ ).

Der ölige Rückstand (Rohprodukt **3**) wird in einer Feststoffdestillationsapparatur bei vermindertem Druck destilliert (Destillationsrückstand  $\rightarrow E_2$ ). Man bestimme die Ausbeute an *Reinprodukt 3*. Ausbeute an **3** (Isomerenmischung): 80–95%, Sdp. 102–104 °C/20 hPa.

- <sup>1</sup> Was ist bei der Zugabe des Hydrids zu beobachten?
- <sup>2</sup> Wie verändert sich während der Zugabe des Lithiumaluminiumhydrids der pH-Wert der Lösung.
- <sup>3</sup> Warum Kaliumcarbonat?

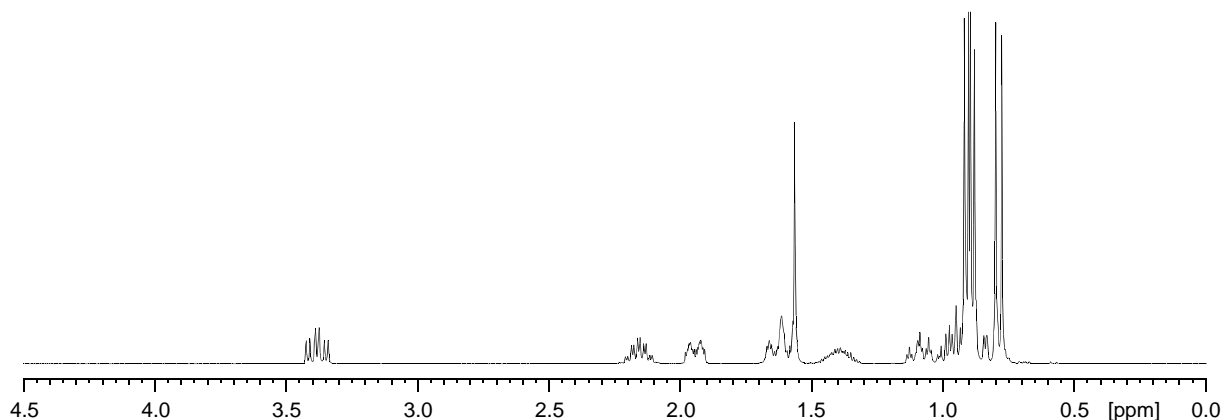
### Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

- E<sub>1</sub>**: Filtrerrückstand  $\rightarrow$  Entsorgung (Anorg. Feststoffe).  
**E<sub>2</sub>**: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).  
**R<sub>1</sub>**: Abdestilliertes Lösungsmittel  $\rightarrow$  Recycling (*tert*-Butylmethylether).

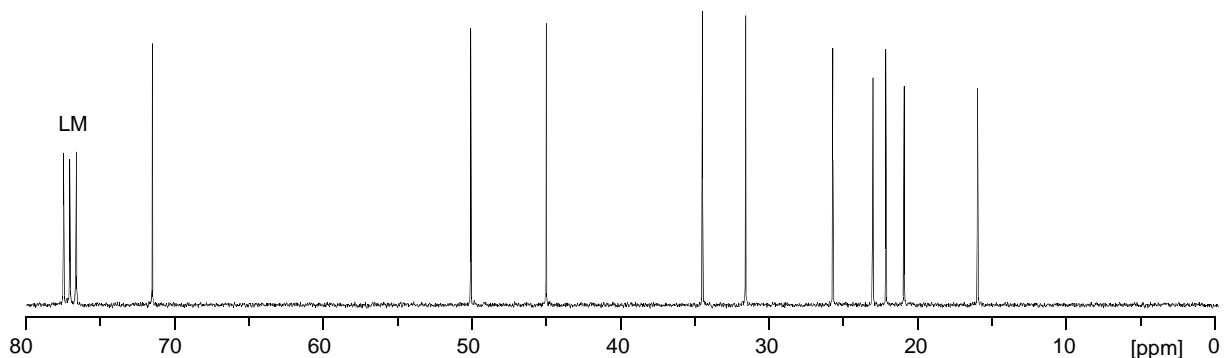
### Auswertung des Versuchs

Die Spektren von **3a** und **3b** wurden mit den reinen Substanzen gemessen.

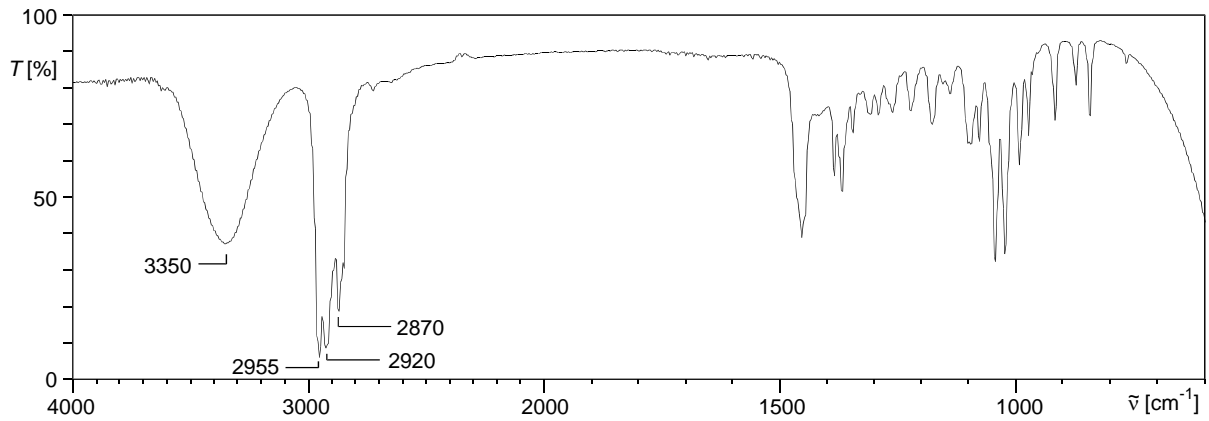
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3a** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.73\text{--}1.02$  (12 H), 1.07 (1 H), 1.39 (1 H), 1.53–1.70 (3 H), 1.95 (1 H), 2.16 (1 H), 3.38 (1 H).



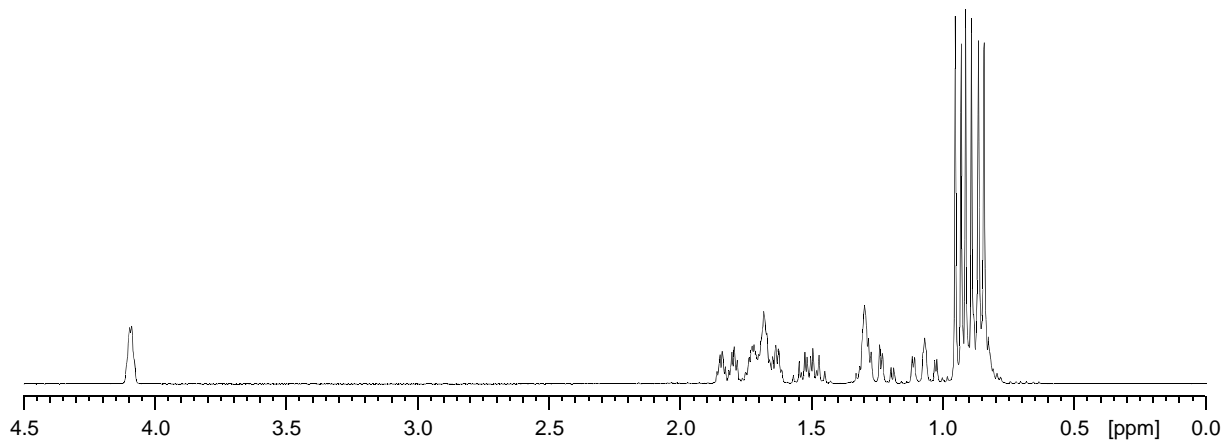
<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **3a** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 16.07$  (CH<sub>3</sub>), 21.03 (CH<sub>3</sub>), 22.23 (CH<sub>3</sub>), 23.11 (CH<sub>2</sub>), 25.79 (CH), 31.65 (CH), 34.55 (CH<sub>2</sub>), 45.05 (CH<sub>2</sub>), 50.12 (CH), 71.50 (CH).



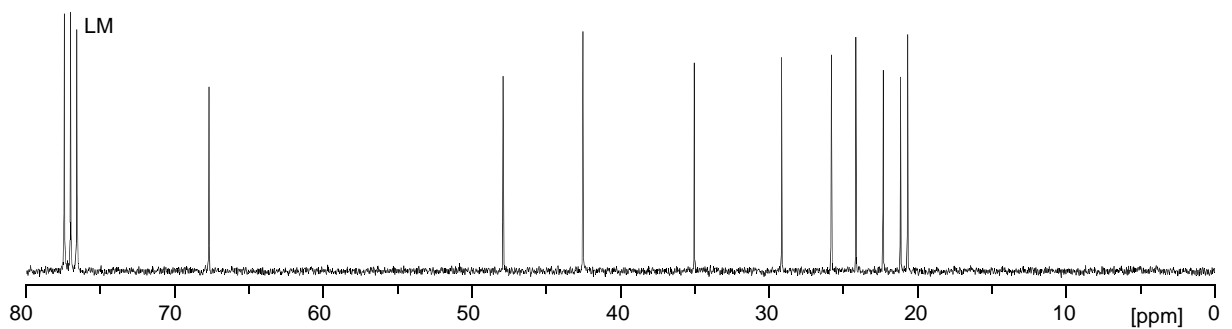
**IR-Spektrum von 3a (Film):**



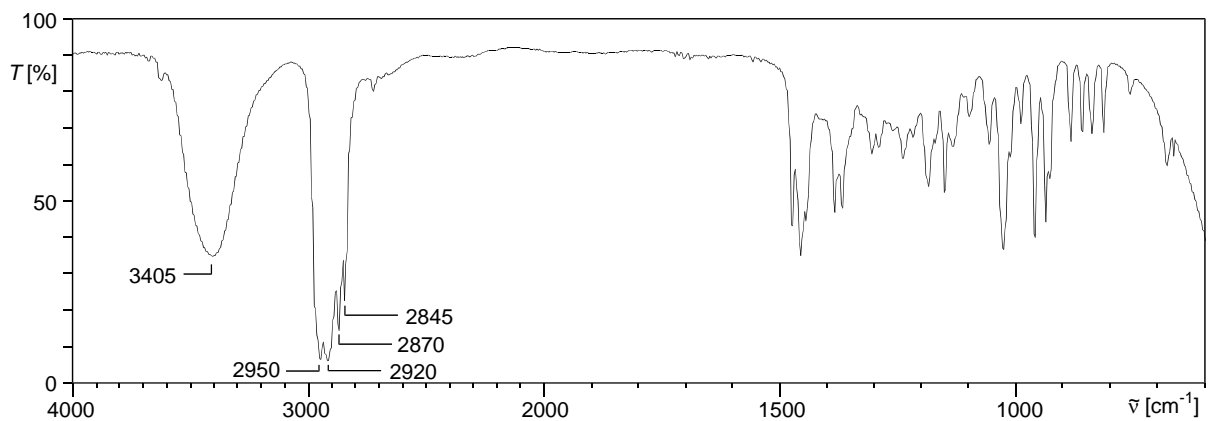
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3b** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.77–1.01 (11 H), 1.08 (1 H), 1.17–1.36 (2 H), 1.52 (1 H), 1.61–1.78 (3 H), 1.83 (1 H), 4.09 (1 H).



**<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von 3b** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.72 (CH<sub>3</sub>), 21.20 (CH<sub>3</sub>), 22.37 (CH<sub>3</sub>), 24.20 (CH<sub>2</sub>), 25.85 (CH), 29.19 (CH), 35.06 (CH<sub>2</sub>), 42.57 (CH<sub>2</sub>), 47.93 (CH), 67.72 (CH).



**IR-Spektrum von 3b (Film):**



- \* Formulieren Sie den zu **3a/3b** führenden Reaktionsmechanismus. Von welcher Seite ist der Angriff des Hydrids bevorzugt? Welche Verbindung müsste hiernach das Hauptprodukt sein?

#### Gaschromatographische Bestimmung des Isomerengemisches 3a/3b:

Die Zusammensetzung von **3** wird gaschromatographisch ermittelt (Gaschromatographische Bedingungen: Säule 2 m, 9 % DEGS auf Chromosorb, 60/80 mesh; Säulentemperatur 80 °C; Injektortemperatur 160 °C). Man verwendet dazu eine etherische Lösung von **3** (etwa 10 mg/ml) und vergleicht die Retentionszeiten mit denen von Referenzsubstanzen. Die quantitative Auswertung erfolgt unter der vereinfachenden Annahme eines Flächenfaktors von 1.

#### Ermittlung der prozentualen Zusammensetzung 3a/3b über die spezifische Drehung:

Man bestimmt den spezifischen Drehwert des Produktgemisches (2-4% in Ethanol).

Die spezifische Drehung der reinen Komponenten beträgt:

(-)-Menthol (**3a**):  $[\alpha]_D^{20} = -49.6^\circ$  (2% in Ethanol), (+)-Neomenthol (**3b**):  $[\alpha]_D^{20} = +19.8^\circ$  (2% in Ethanol).

Das Verhältnis Menthol/Neomenthol lässt sich nach folgendem Ausdruck berechnen:

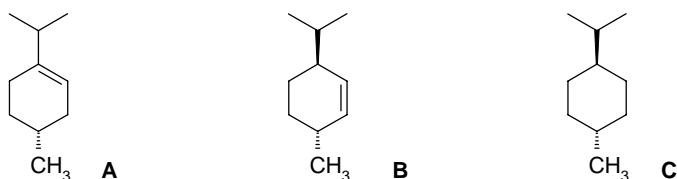
$$-49.6 x + 19.8 (1-x) = [\alpha]_D^{20} \text{ (Gemisch);}$$

$x$  = Molenbruch von Menthol,  $(1-x)$  = Molenbruch von Neomenthol

Prozentuale Zusammensetzung: 100  $x$  und 100  $(1-x)$

Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass die spezifischen Drehungen konzentrationsunabhängig sind. Man vergleiche die aus dem Drehwert ermittelte Zusammensetzung mit dem Ergebnis der gaschromatographischen Analyse.

#### Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

#### Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

$\text{LiAlH}_4$  ist das am universellsten für Reduktionen einsetzbare komplexe Metallhydrid (siehe [Einführung 4.3.1](#)). Wegen seiner Gefährlichkeit (z.B. Selbstentzündung an feuchter Luft) und der Problematik der hydrolysierenden Aufarbeitung (stürmische bis eruptive Zersetzung von überschüssigem  $\text{LiAlH}_4$ ) wird es – wo möglich – durch  $\text{NaBH}_4$  ersetzt.

Zur Hydrolyse siehe: V.M. Mićović, M.L.J. Mihailović, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1190–1200.