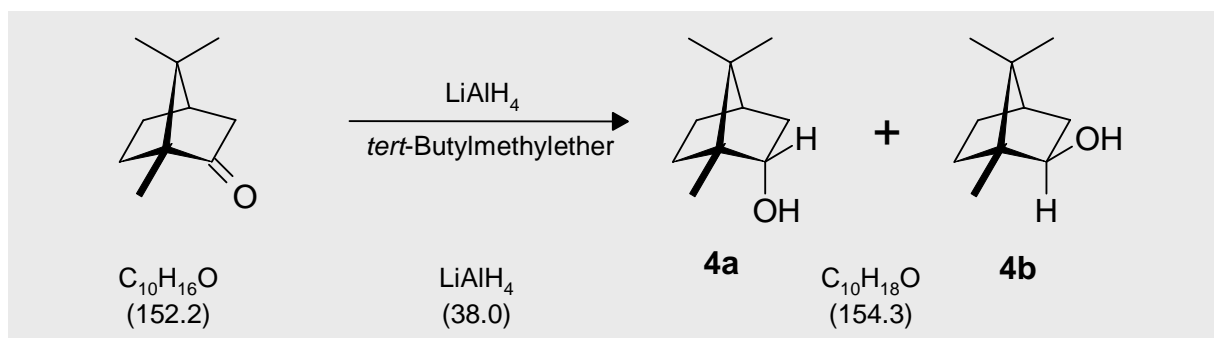


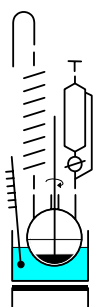
4.3.1.4 Reduktion von D-(+)-Campher mit Lithiumaluminiumhydrid zu einem Isomerengemisch (+)-Borneol (4a)/(-)-Isoborneol (4b)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Sublimation, Drehwertbestimmung

Chemikalien

D-(+)-Campher	Schmp. 179 °C, Sdp. 209 °C, sublimiert, $[\alpha]_D^{20} = +44.0^\circ$ ($c = 10$ in EtOH).
Lithiumaluminiumhydrid	Reagiert sehr heftig mit Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff. Selbstentzündung ist möglich. Arbeiten unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, $d = 0.90$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.
Natriumhydroxid	NaOH (40.0). Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.



Durchführung

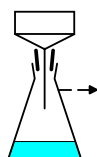
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

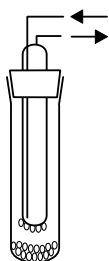
Die Reaktionsapparatur (250 ml Dreihalskolben, Rückflusskühler mit Trockenrohr, Tropftrichter, KPG-Rührer) muss absolut trocken sein! 70 mmol (2.66 g) Lithiumaluminiumhydrid werden in einem tarierten, zugestöpselten Reagensglas eingewogen. In der Reaktionsapparatur werden 80 ml trockener *tert*-Butylmethylether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

Man rührt einige Minuten und tropft dann unter Rühren die Lösung von 50.0 mmol (7.61 g) D-(+)-Campher in 50 ml *tert*-Butylmethylether so zu, dass der Ether mäßig siedet, anschließend wird noch 3 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.² 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 ($\rightarrow \mathbf{E}_1$).





Das Filtrat wird über Kaliumcarbonat³ getrocknet. Man saugt vom Trockenmittel ab (Büchnertrichter, mit 10 ml *tert*-Butylmethylether nachwaschen!) ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) und destilliert den Ether am Rotationsverdampfer ab ($\rightarrow \mathbf{R}_1$).

Das nach dem Abdestillieren des Ethers erhaltene, kristalline Rohprodukt **4** wird in eine Sublimationsapparatur überführt und bei vermindertem Druck sublimiert (Druck ca. 20 hPa, Heizbadtemp. ca. 100 °C) (Rückstand $\rightarrow \mathbf{E}_2$). Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts **4**? Ausbeute an **4** (Isomerenmischung): 80–95%, Schmp. 210–213 °C.

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

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

E₁: Filtrerrückstand \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

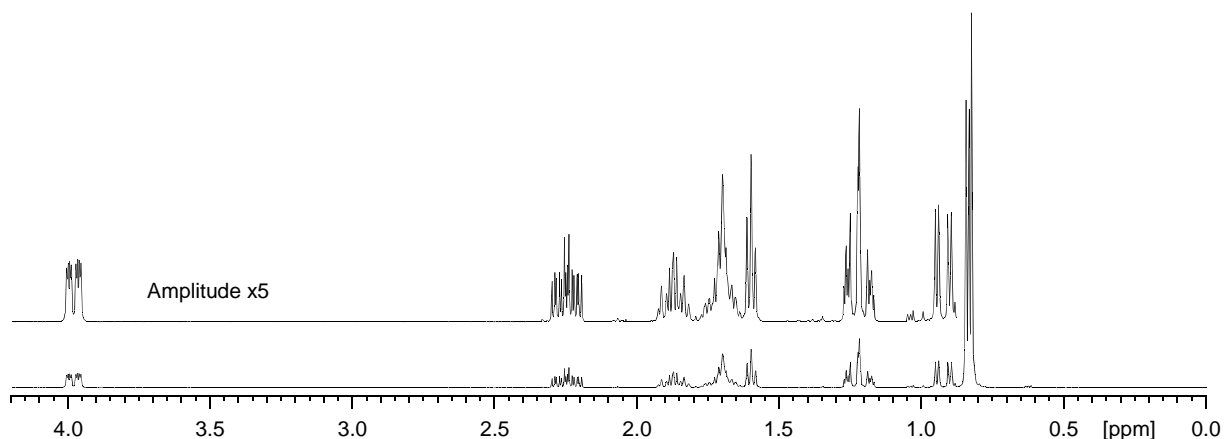
E₂: Sublimationsrückstand in wenig Aceton aufnehmen \rightarrow Entsorgung (RH).

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

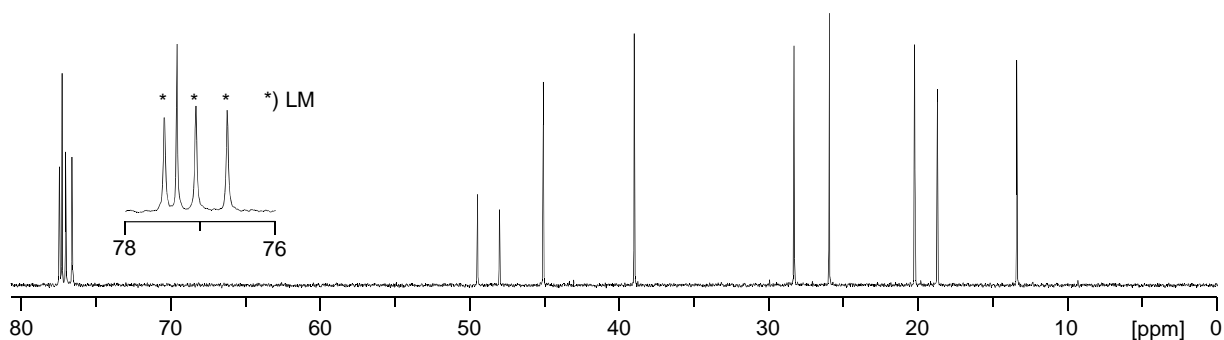
Auswertung des Versuchs

Die Spektren von **4a** und **4b** wurden mit den reinen Substanzen gemessen.

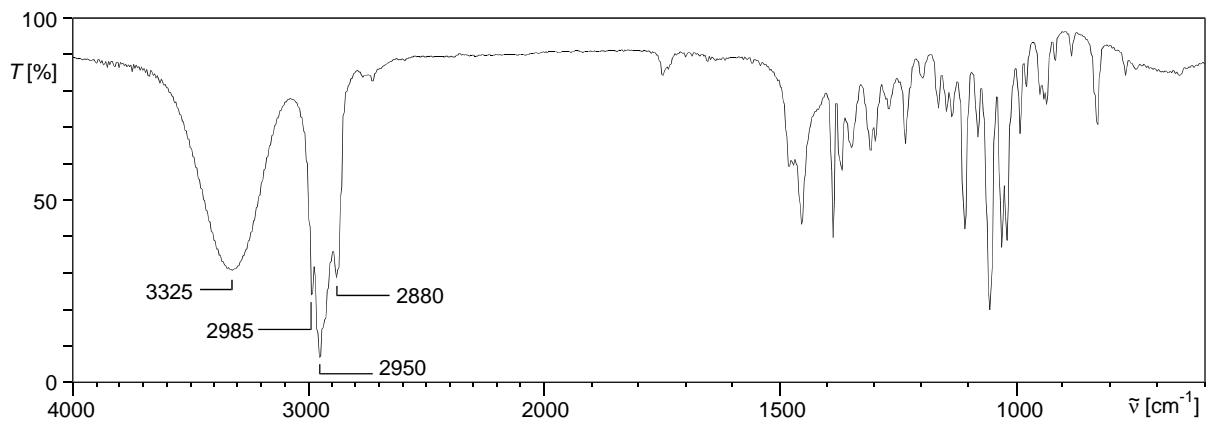
¹H-NMR-Spektrum von **4a** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.82$ (3 H), 0.83 (3 H), 0.84 (3 H), 0.92 (1 H), 1.16 – 1.28 (2 H), 1.60 (1 H), 1.63 – 1.79 (2 H), 1.80 – 1.94 (1 H), 2.25 (1 H), 3.98 (1 H).



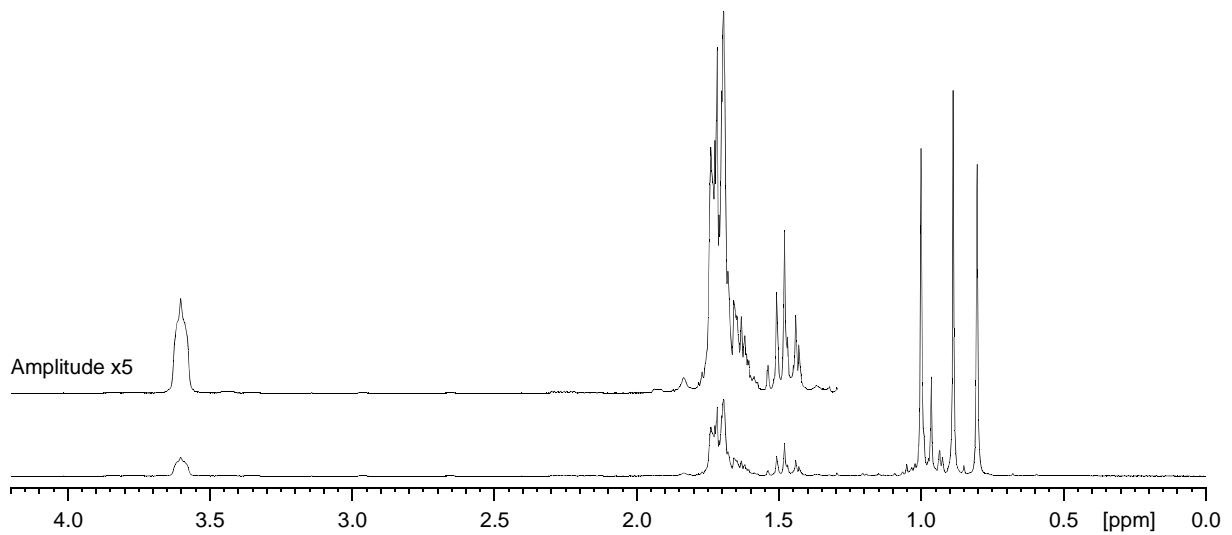
¹³C-NMR Spektrum von **4a** (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.34$ (CH₃), 18.68 (CH₃), 20.19 (CH₃), 25.92 (CH₂), 28.28 (CH₂), 38.97 (CH₂), 45.07 (CH), 48.00 (C), 49.47 (C), 77.31 (CH).



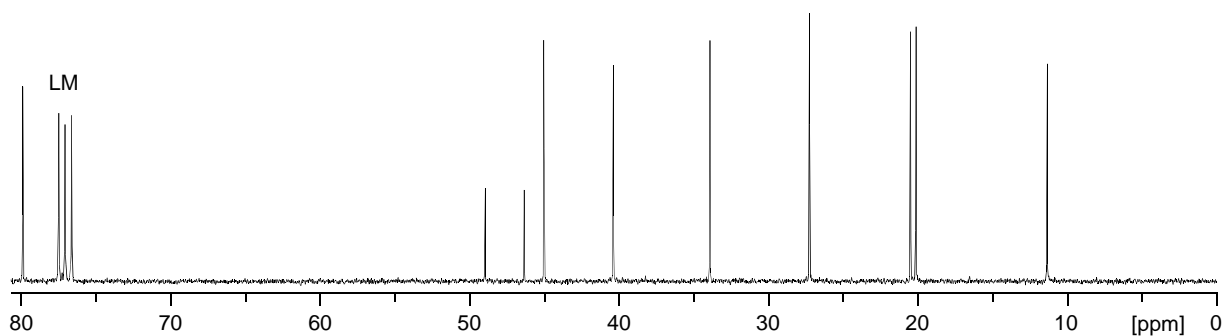
IR-Spektrum von 4a (KBr):



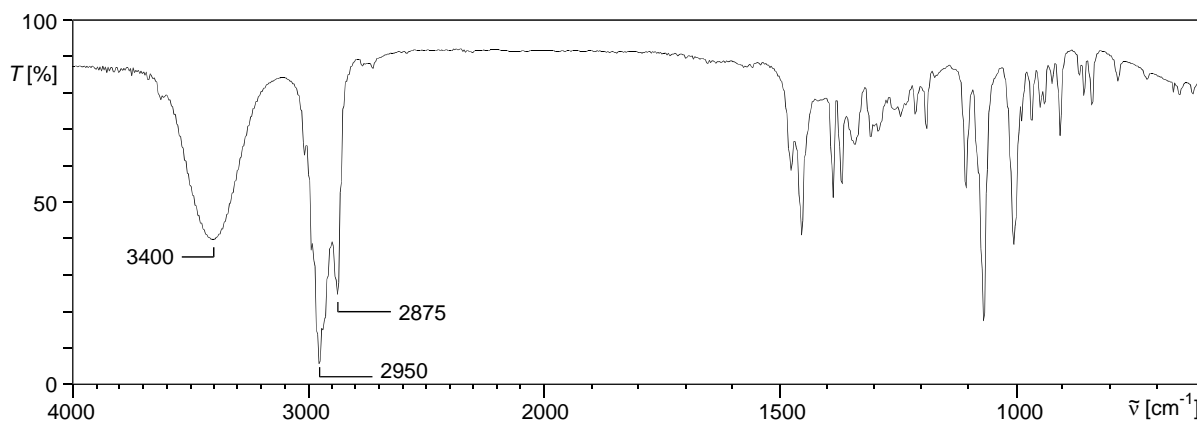
¹H-NMR-Spektrum von 4b (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.80–1.10 (11 H, 3x CH₃ (s) bei 0.80, 0.89, 1.00), 1.40–1.55 (1 H), 1.57–1.80 (5 H), 3.60 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von 4b (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 11.34 (CH₃), 20.11 (CH₃), 20.48 (CH₃), 27.24 (CH₂), 33.91 (CH₂), 40.38 (CH₂), 45.02 (CH), 46.34 (C), 48.95 (C), 79.88 (CH).



IR-Spektrum von 4b (KBr):



* Formulieren Sie den zu **4a/4b** führenden Reaktionsmechanismus (Stereoformeln!). Von welcher Seite ist der Angriff des Hydrids bevorzugt? Welche Verbindung müsste hiernach das Hauptprodukt sein?

Gaschromatographische Bestimmung des Isomerengemisches 4a/4b:

Die Zusammensetzung von **4** wird gaschromatographisch ermittelt (Gaschromatographische Bedingungen: Säule 2 m, 9 % DEGS auf Chromosorb, 60/80 mesh; Säulentemperatur 130 °C; Injektortemperatur 190 °C). Man verwendet dazu eine etherische Lösung von **4** (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 4a/4b über die spezifische Drehung:

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

Die spezifische Drehung der reinen Komponenten beträgt:

(+)-Borneol (**4a**): $[\alpha]_D^{20} = +37.7^\circ$ (2% in Ethanol), (-)-Isoborneol (**4b**): $[\alpha]_D^{20} = -34.6^\circ$ (2% in Ethanol).

Das Verhältnis Borneol/Isoborneol lässt sich nach folgendem Ausdruck berechnen:

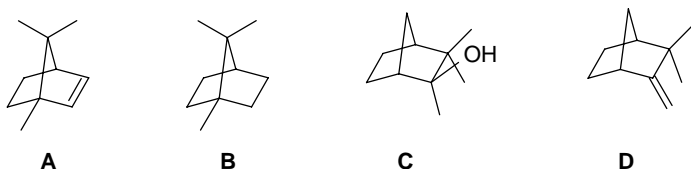
$$-34.6 x + 37.7 (1-x) = [\alpha]_D^{20} \text{ (Gemisch);}$$

x = Molenbruch von Isoborneol, (1-x) = Molenbruch von Borneol

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–D** ausschließen?
* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

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 LiAlH_4) wird es - wo möglich - durch NaBH_4 ersetzt.

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