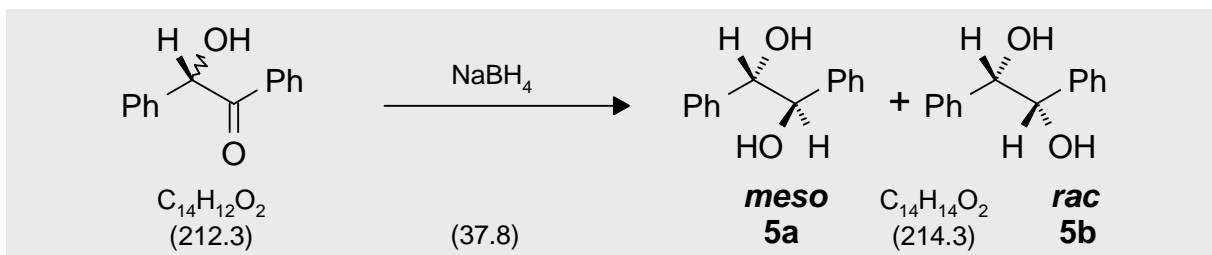


4.3.1.5 Diastereoselektive Reduktion von Benzoin mit Natriumborant zu 1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol (5a/5b)

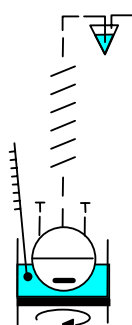


Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Edukt für 4.1.1.4

Chemikalien

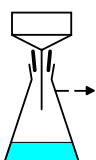
Benzoin	Schmp. 132–134 °C, unlöslich in Wasser.
Natriumborant	Farbloses, schwach hygroskopisches Salz, reagiert mit Säuren, langsamer mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
Salzsäure 2 M	Verursacht Verätzungen , sofort mit viel Wasser abspülen.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenzähler werden 20 mmol (4.25 g) Benzoin unter Rühren in 40 ml Ethanol gelöst, anschließend gibt man 23.0 mmol (8.69 g) Natriumborant portionsweise mit einem Spatel innerhalb von 10 min zu.¹ Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 40 min bei 50 °C gerührt.



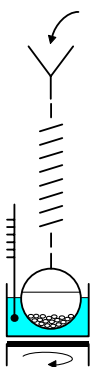
Isolierung und Reinigung

Zu der abgekühlten Reaktionsmischung gibt man ca. 40 g fein zerstossenes Eis und tropft mit einem Tropftrichter 30 ml 2 M Salzsäure langsam zu.² Anschließend wird weitergerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 30 min). Der ausgefallene Niederschlag wird über einen kleinen Büchnertrichter mit Absaugflasche abfiltriert, sorgfältig mit kleinen Portionen Eiswasser (insgesamt 150 ml) gewaschen, trocken gesaugt (→ **E₁**) und im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Bestimmen Sie Schmelzpunkt und Ausbeute des Rohprodukts **5**.³

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK = 2.0) (→ **E₂**)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK = 6.0) (→ **E₂**)
- Wasser (Sdp. 100 °C, DK = 80) (→ **E₃**)

Man kristallisiere aus Wasser um (→ **E₃**) und bestimme die Ausbeute und den Schmelzpunkt des umkristallisierten Reinprodukts **5a**. Ausbeute an **5a** (*meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol): 65–75%, Schmp. 134 °C.



¹ Was ist zu beobachten?

² Warum wird Säure zugegeben, welche Gasentwicklung findet statt, was ist der ausfallende Niederschlag?

³ Zur Bestimmung der Diastereoselektivität der Reduktion mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie sollte eine Probe des Rohprodukts zurückgelegt werden.

Hinweise zur Entsorgung (E)

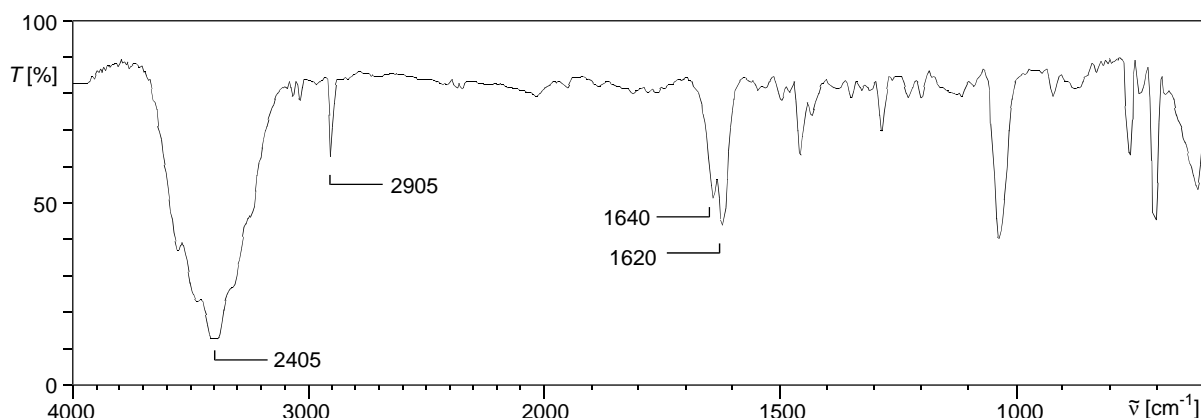
- E₁:** Wässriges, halogenhaltiges Filtrat: Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Organische Lösungsmittelreste → Entsorgung (RH).
E₂: Mutterlauge → Entsorgung (H₂O mit RH).

Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von 5a (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.85 (breites s, 2 H, verschwindet nach Schütteln mit D₂O), 4.84 (s, 2 H), 7.12–7.30 (m, 10 H).

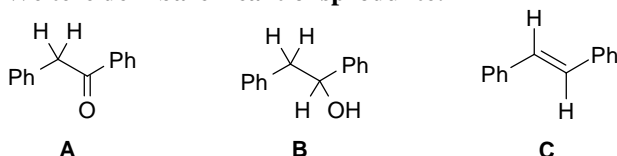
¹H-NMR-Spektrum von 5b (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.85 (breites s, 2 H, verschwindet nach Schütteln mit D₂O), 4.72 (s, 2 H), 7.12–7.30 (m, 10 H).

IR-Spektrum von 5a (KBr):



- * Formulieren Sie den zu **5a/5b** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Bestimmen Sie die Stereochemie der möglichen Reaktionsprodukte **5a** und **5b** in der *R,S*- Nomenklatur.
- * Erläutern Sie die Stereochemie der Reduktion im Hinblick auf die Aussage der *Cram*'schen Regel (*Anh*, *Felkin*). Welches ist das *Felkin*- bzw. das *Cram-Chelat*-Produkt. Welche Verbindung müsste hiernach das Hauptprodukt sein (**5a**, **5b**)?
- * Bestimmen Sie aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts die Diastereoselektivität der Reaktion. Warum erhält man nach der Umkristallisation ein stereochemisch einheitliches Produkt?
- * Unter den hier gewählten Bedingungen (NaBH₄, Ethanol) verläuft die Reduktion mit einem Verhältnis **5a:5b** 89:11. Wird die Reaktion in Diethylether als Solvens durchgeführt, ändert sich das Verhältnis **5a:5b** zu 98:2, die Reduktion mit LiAlH₄ in Et₂O ergibt **5a:5b** zu 97:3.^[1] Erläutern Sie die Selektivität in Abhängigkeit vom Solvens!

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

Wenn die Reduktionskraft ausreicht, ist NaBH₄ wegen seiner leichteren Handhabbarkeit (nicht empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, nicht pyrophor!) das Reagens der Wahl. Durch Metallsalze (AlCl₃, CdCl₂, TiCl₄) oder Iod kann die Reaktivität von NaBH₄ so modifiziert werden, dass sie in speziellen Fällen der von LiAlH₄ äquivalent ist (siehe z.B. [Einführung zu 4.3.1](#)). Literatur, auf der dieser Versuch basiert: [2, 3].

- [1] M. Yamada, T. Horie, M. Kawai, H. Yamamura, S. Araki, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15685–15690.
 [2] A.T. Rowland, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 1084–1085.
 [3] C.M. Harwood, C.J. Moody, „*Experimental Organic Chemistry*“, Blackwell Scientific Publications **1989**, S 490.