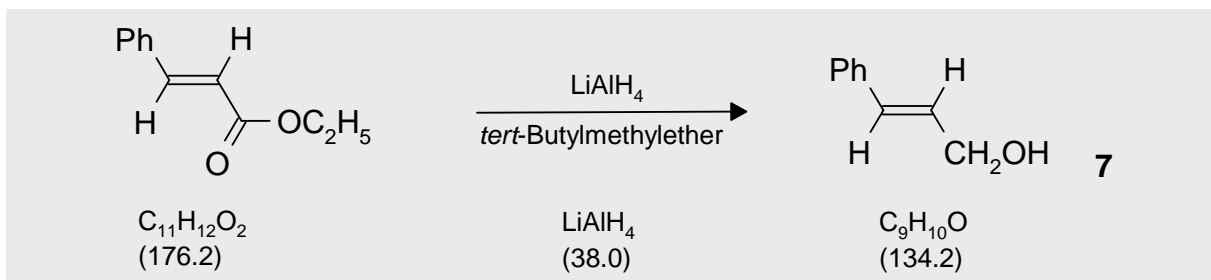


4.3.1.7 Reduktion von Zimtsäureethylester (Ethylcinnamat) mit Lithiumaluminiumhydrid zu Zimtalkohol (1) (inverse Reaktionsfolge)¹



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Feststoffdestillation

Chemikalien

Zimtsäureethylester

Lithiumaluminiumhydrid

tert-Butylmethylether

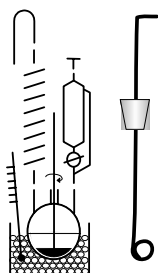
Essigsäureethylester

Schmp. 7.5 °C, Sdp. 271 °C, 144 °C/20 hPa, $d = 1.05 \text{ g/ml}$.

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

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

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



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

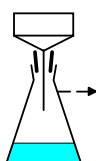
In einer trockenen Reaktionsapparatur (500 ml-Dreihalskolben, KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr) werden 0.10 mol (17.62 g, 16.8 ml) frisch destillierter Zimtsäureethylester in 200 ml trockenem tert-Butylmethylether gelöst. Im 100 ml Tropftrichter werden 70 mmol (2.66 g) Lithiumaluminiumhydrid^{1,2} in 80 ml trockenem tert-Butylmethylether suspendiert. Der Tropftrichter wird mit einem Korkstopfen, durch den ein Kupferdraht mit Schleife geführt wurde, verschlossen. Mit diesem Draht wird das sich absetzende Lithiumaluminiumhydrid von Zeit zu Zeit aufgewirbelt (bei Verstopfung des Hahns mit einem dünnen Draht durchstoßen).

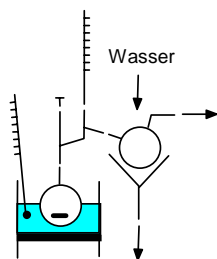
Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren wird die Lithiumaluminiumhydrid-Suspension langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 90 min unter Eiskühlung weitergerührt.

Isolierung und Reinigung

Zur Reaktionsmischung werden unter Rühren 3 ml Essigsäureethylester zugetropft, danach sehr vorsichtig 3 ml Wasser, gefolgt von 3 ml 15proz. Natronlauge und anschließend nochmals 8 ml Wasser.³ Die Zugabe muss, besonders am Anfang, sehr vorsichtig erfolgen, da die Hydrolyse von Lithiumaluminiumhydrid 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 mit Kaliumcarbonat getrocknet.⁴ Nach dem Absaugen des Trockenmittels über einen Büchnertrichter ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) wird der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der Rückstand (Rohprodukt **7**) wird in





eine Feststoffdestillationsapparatur⁵ überführt und im Ölpumpen-
vakuum destilliert (Destillationsrückstand \rightarrow E₂), Ausbeute?
Ausbeute an **7**: 55–65%, Sdp. 90–92 °C/0.1 hPa, Schmp. 33–34 °C.

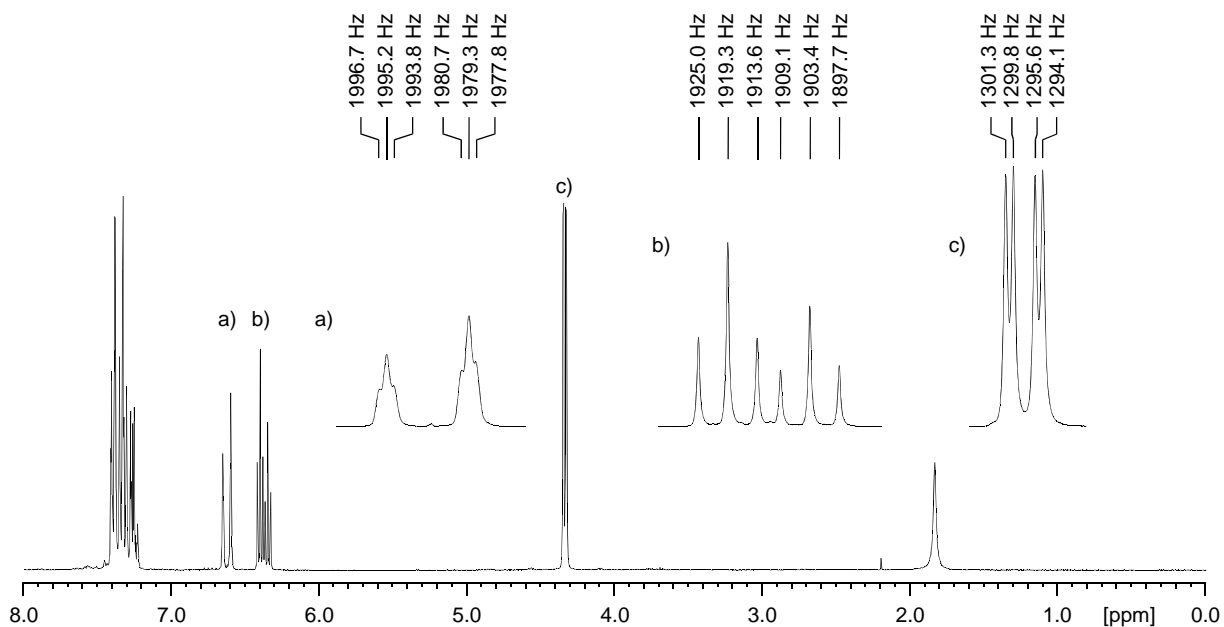
- 1 Begründen Sie die „inverse Reaktionsfolge“!
- 2 Diskutieren Sie die Stöchiometrie.
- 3 Erläutern Sie diese Vorgehensweise.
- 4 Begründen Sie die Wahl des Trockenmittels.
- 5 Warum wird eine Feststoffdestillationsapparatur verwendet?

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

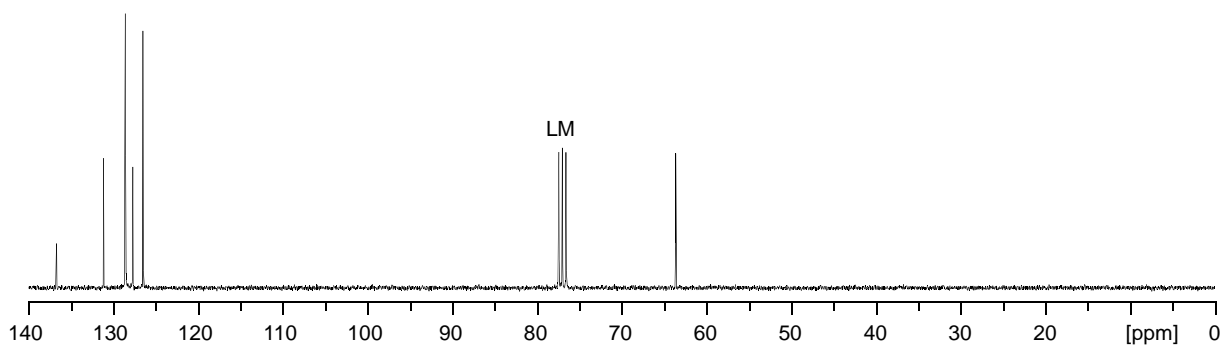
- E₁**: Filtrerrückstand \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₂: Destillationsrückstand in wenig Aceton aufnehmen \rightarrow Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

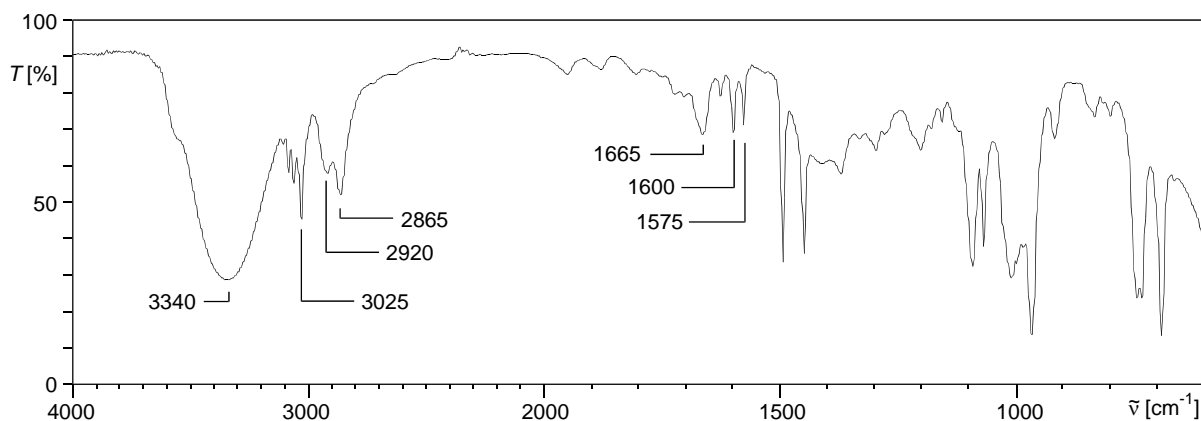
¹H-NMR-Spektrum von **7** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.81 (1 H), 4.32 (2 H), 6.39 (1 H), 6.62 (1 H), 7.22–7.42 (5 H).



¹³C-NMR Spektrum von **7** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 63.71 (CH₂), 126.49 (CH), 127.71 (CH), 128.54 (CH), 128.62 (CH), 131.14 (CH), 136.71 (C).

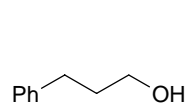


IR-Spektrum von 7 (Film):

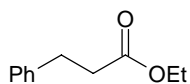


- * Formulieren Sie den zu **7** führenden Reaktionsmechanismus, erläutern Sie die Stöchiometrie.
- * Mit 140 mmol Lithiumaluminiumhydrid/100 mmol Ester und normaler Reaktionsfolge (Zutropfen des Esters zum Lithiumaluminiumhydrid!) werden formal 2 Mol H₂ aufgenommen, Strukturvorschlag?

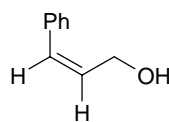
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



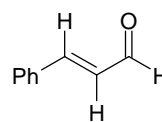
A



B



C



D

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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

LiAlH₄ 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 LiAlH₄) wird es - wo möglich - durch NaBH₄ ersetzt.

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