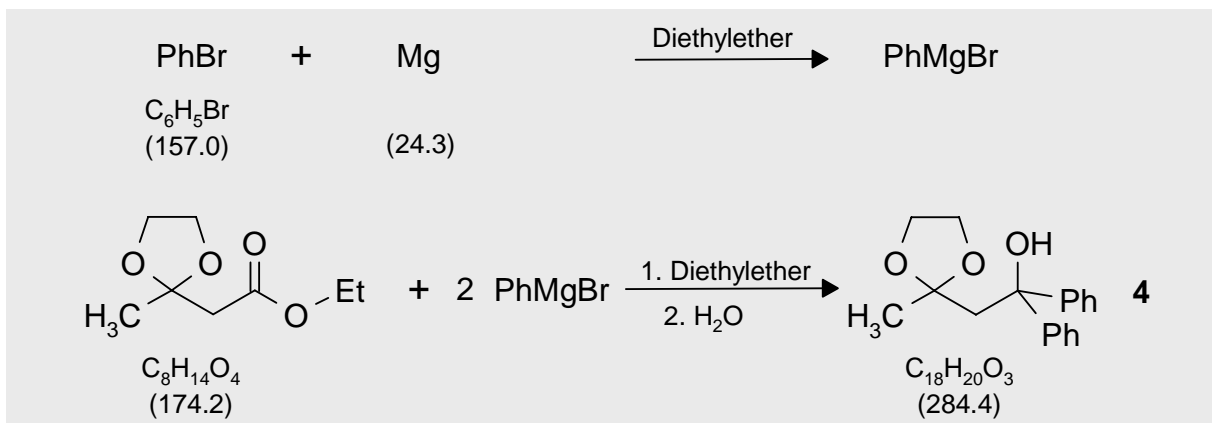


4.3.2.4 Reaktion von Ethylacetoacetat-1,3-dioxolan mit Phenylmagnesiumbromid zum 1,3-Dioxolan von 4,4-Diphenylbutan-4-ol-2-on (4)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

Chemikalien

Brombenzol

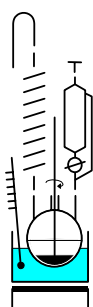
Sdp. 156 °C, $d = 1.50$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 4 hPa.

Ethylacetoacetat-1,3-dioxolan

wird in [Versuch 4.1.1.2](#) hergestellt.

Diethylether, Magnesium-Späne

Siehe [allgemeine Vorschrift 4.3.2](#).



Durchführung

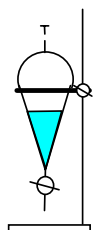
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer Reaktionsapparatur aus 250-ml-Dreihalskolben, KPG-Rührer,¹ Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr wird aus 0.11 mol (2.67 g) Magnesium, 0.10 mol (15.7 g, 10.5 ml) Brombenzol und 80 ml trockenem Diethylether entsprechend der [allgemeinen Vorschrift 4.3.2](#) die Grignard-Lösung dargestellt.

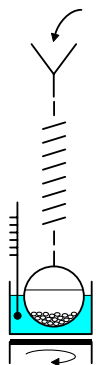
Während des Zutropfens der Brombenzollösung ist besonders darauf zu achten, dass der Ether nur ganz schwach siedet, andernfalls bildet sich ein Nebenprodukt.² Nach Zugabe des Brombenzols rührt man zur Vervollständigung der Umsetzung noch 30 min weiter.

Umsetzung der Grignardverbindung: Zu der im Eisbad gekühlten Grignardlösung wird unter Rühren die Lösung von 40 mmol (6.97 g) Ethylacetoacetat-1,3-dioxolan in 20 ml Diethylether zugetropft, anschließend wird noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt.³

Isolierung und Reinigung



Unter Kühlung im Eisbad und Rühren versetzt man mit 60 ml Eiswasser und rührt, bis sich die Phasen getrennt haben.⁴ Man überführt in einen Scheidetrichter und trennt die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit 30 ml Diethylether extrahiert (→ **E**₁). Die Etherlösungen werden vereint und noch mal mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt (→ **E**₁). Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird vom Trockenmittel abgesaugt (Nachwaschen mit Ether → **E**₂) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R**₁). Der ölige Rückstand kristallisiert in der Kälte, bestimmen Sie die Ausbeute des Rohprodukts.



Zur Umkristallisation werden folgende Lösungsmittel geprüft, protokollieren Sie die Löslichkeit:

- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK < 2) (→ E₃)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24) (→ E₃)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) (→ E₃)

Das Rohprodukt wird aus wenig Cyclohexan umkristallisiert (Mutterlauge → E₃) und bei vermindertem Druck im Exsikkator getrocknet. Bestimmen Sie Ausbeute und den Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **4**: 55–65%, Schmp. 86–87 °C.

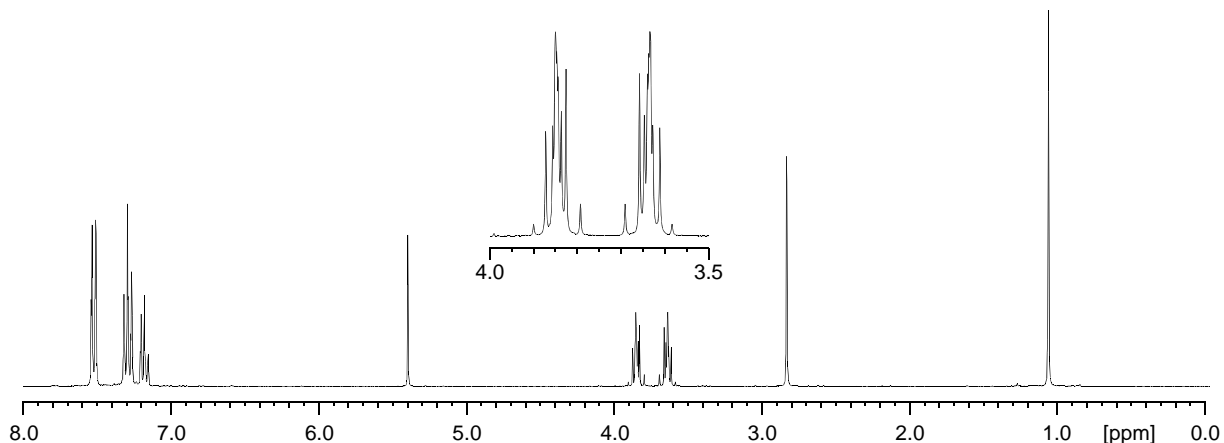
- 1 Warum ist hier ein KPG-Rührer erforderlich? (Erst nach der Durchführung des Versuchs beantwortbar).
- 2 Worum handelt es sich?
- 3 Was ist zu beobachten? Protokollieren!
- 4 Warum darf bei diesem Versuch nicht – wie bei den übrigen Umsetzungen mit Grignard-Verbindungen – sauer aufgearbeitet werden?

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

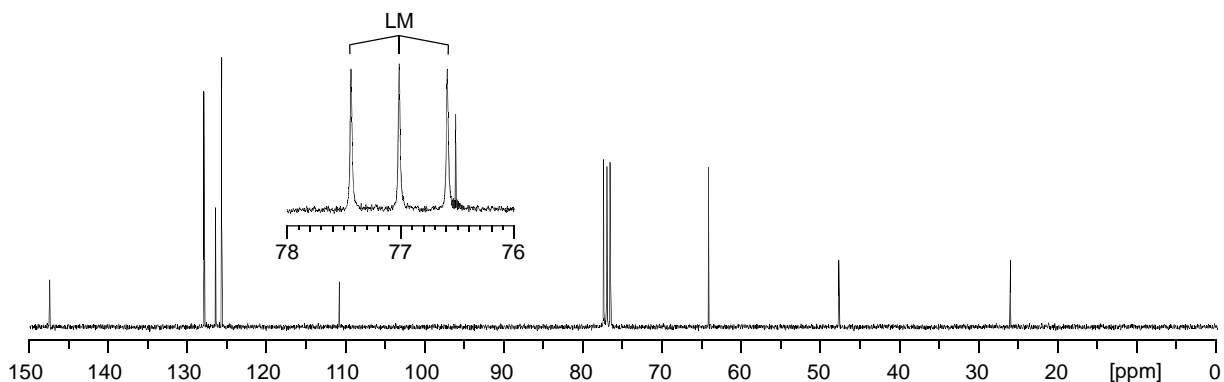
- E₁: Waschwässer, wässrige Phasen: Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
- E₂: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E₃: Mutterlauge → Entsorgung (RH).
- R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Diethylether).

Auswertung des Versuchs

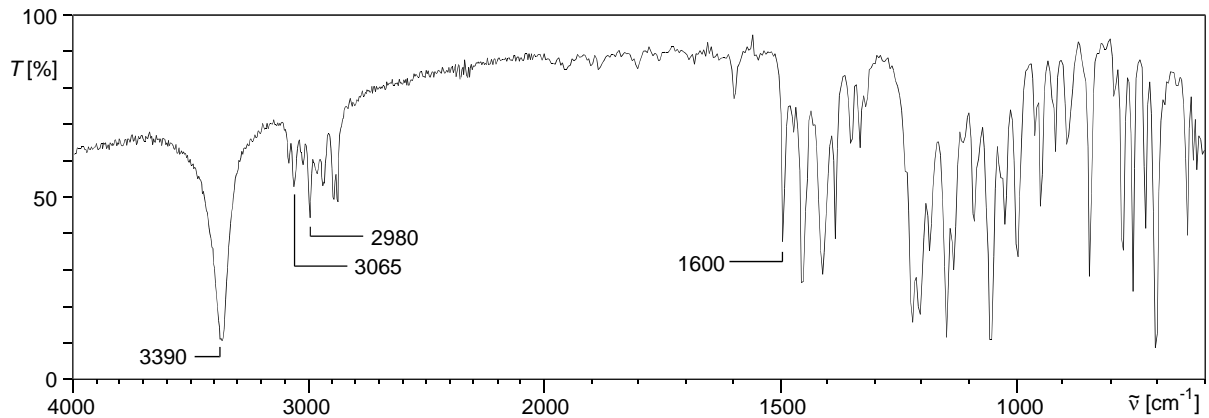
¹H-NMR-Spektrum von **4** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (3 H), 2.83 (2 H), 3.57–3.70 (2 H), 3.78–2.91 (2 H), 5.39 (1 H, verschwindet beim Schütteln mit D₂O), 7.14–7.22 (2 H), 7.24–7.34 (4 H), 7.48–7.56 (4 H).



¹³C-NMR Spektrum von **4** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 26.05 (CH₃), 47.72 (CH₂), 64.19 (CH₂), 76.50 (C), 110.82 (C), 125.68 (CH), 126.41 (CH), 127.89 (CH), 147.40 (C).

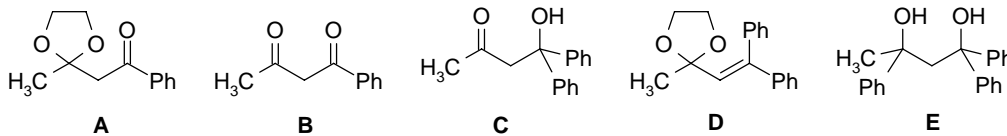


IR-Spektrum von 4 (KBr):



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

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–E** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. Stellen Sie Zusammenhänge zwischen **A–E** her.

Reaktion von 4

100 mg **4** werden in einem 25 ml Erlenmeyerkolben mit 5 ml konz. Salzsäure 30 min. gerührt. Eine Probe des Festprodukts wird hierauf auf einem Tonteller abgedrückt. Man vergleiche Schmp. und IR-Spektrum mit dem Edukt. Erläutern Sie!

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe [Einführung zu 4.3.2](#). Carbonsäureester reagieren mit 2 Äquivalenten Grignardverbindungen zu tertiären Alkoholen, die intermediär entstehenden Ketone können in der Regel nicht isoliert werden. Als Ketale geschützte Carbonylfunktionen werden durch Grignardverbindungen nicht angegriffen, die Aufarbeitung muss allerdings säurefrei durchgeführt werden.