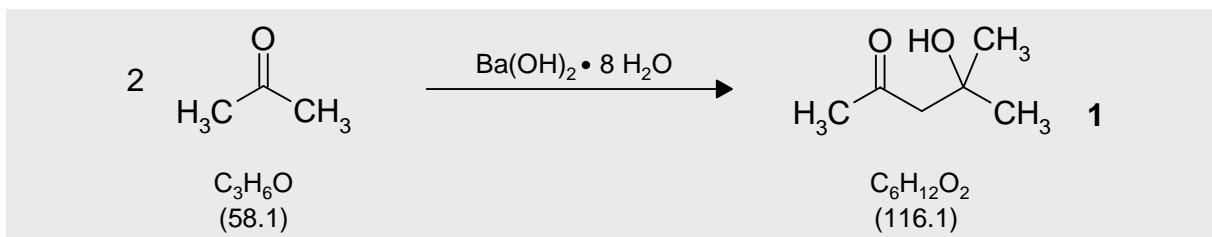


### 5.1.1 Umsetzung von Aceton unter Basen-Katalyse zu 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (1)

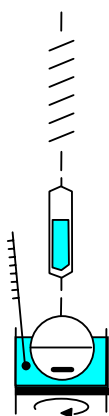


**Arbeitsmethoden:** Heißdampfextraktion, Destillation

**Edukt für 2.1.4**

#### Chemikalien

Aceton Sdp. 56 °C,  $d = 0.79$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 233 hPa.  
Bariumhydroxid-octahydrat Schmp. 78 °C. Verursacht **Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.



#### Durchführung

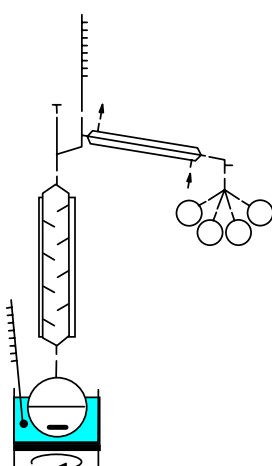
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Kolben mit Heißdampfextraktor und Rückflusskühler wird 1.00 mol (58.1 g, 73.5 ml) trockenes Aceton vorgelegt. Die Extraktionshülse wird mit 15 g Bariumhydroxid-octahydrat so beschickt, dass sich kein Bariumhydroxid an der äußeren Hülswand befindet.<sup>1</sup> Anschließend wird 24 h unter Rückfluss erhitzt.

#### Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen ( $\rightarrow$  **E**<sub>1</sub>) wird das überschüssige Aceton in einer Destillationsapparatur bei Normaldruck abdestilliert ( $\rightarrow$  **R**<sub>1</sub>). Der Rückstand wird bei vermindertem Druck über eine Vigreux-Kolonnen mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert. Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Ausbeute und Brechungsindices der einzelnen Fraktionen ( $\rightarrow$  **E**<sub>2</sub>). Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt. Ausbeute an **1**: 55–65%, Sdp. 67 °C/21 hPa,  $n_D^{20} = 1.4236$ . Das Produkt **1** wird in **Versuch 2.1.4** weiter umgesetzt.

<sup>1</sup> Warum darf kein Bariumhydroxid in die Acetonlösung gelangen?



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

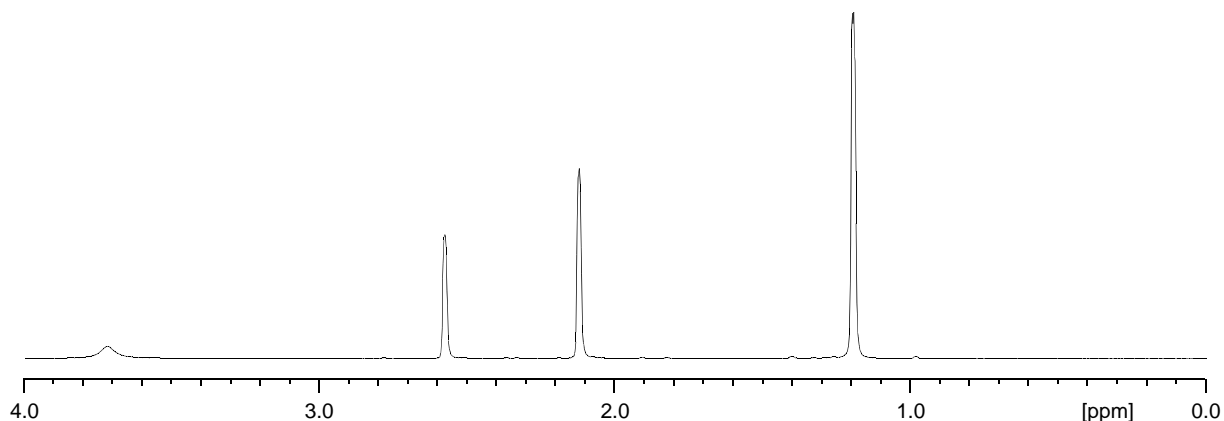
**E**<sub>1</sub>: Bariumhydroxid in der Hülse trocknen lassen  $\rightarrow$  Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

**E**<sub>2</sub>: Rückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

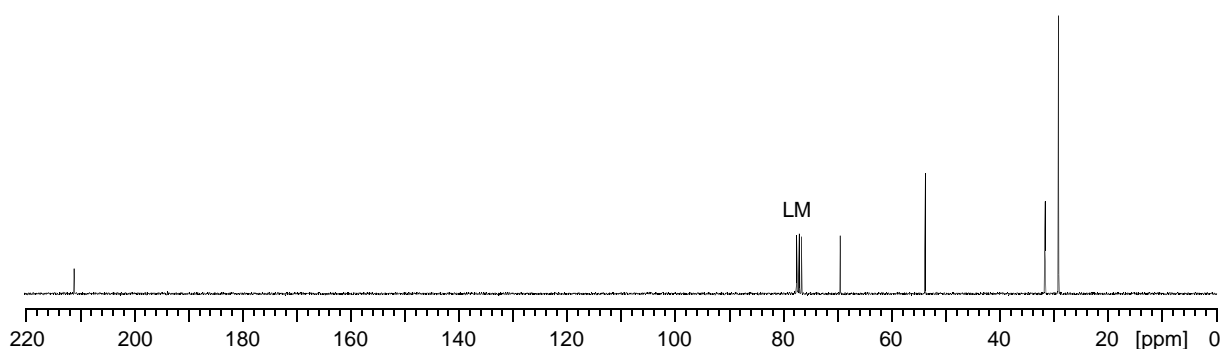
**R**<sub>1</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel  $\rightarrow$  Recycling (Aceton).

## Auswertung des Versuchs

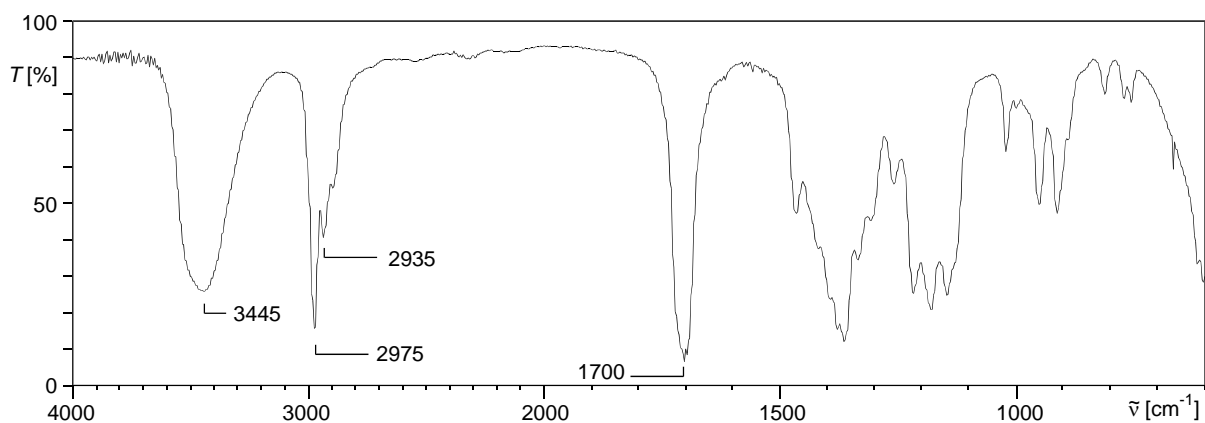
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20 (6 H), 2.12 (3 H), 2.58 (2 H), 3.72 (1 H).



<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.25 (CH<sub>3</sub>), 31.72 (CH<sub>3</sub>), 53.85 (CH<sub>2</sub>), 69.47 (C), 210.77 (C).

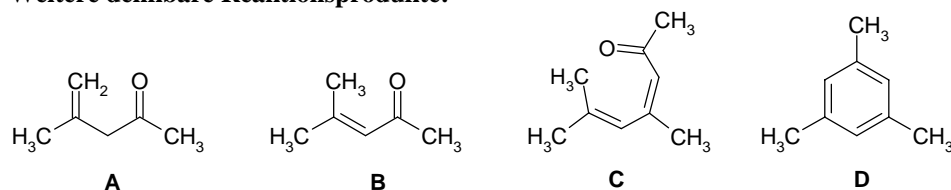


IR-Spektrum von **1** (Film):



\* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus. Erläutern Sie die apparative Anordnung.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



\* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A/B** und **C/D**?

### Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Da das Gleichgewicht der Bildung von **1** nur zu etwa 5% auf der Seite des Produkts liegt, wird hier ein experimentelles Verfahren angewandt, das trotzdem praktisch zu einer quantitativen Aldoladdition führt. Diese Methode wurde speziell für die Synthese von **1** entwickelt.<sup>[1]</sup> Die Umsetzung von Aceton in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers liefert das Kondensationsprodukt Mesityloxid.<sup>[2]</sup> Zur Kinetik siehe [3].

- [1] J.B. Conant, N. Tuttle in *Organic Synthesis Coll. Vol. 1* (Hrsg. H. Gilman, A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1941**, S. 199–201.
- [2] N.B. Lorette, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 346–347.
- [3] A.T. Nielsen, W.J. Houlihan, *Org. React.* **1968**, 16, 1–438.