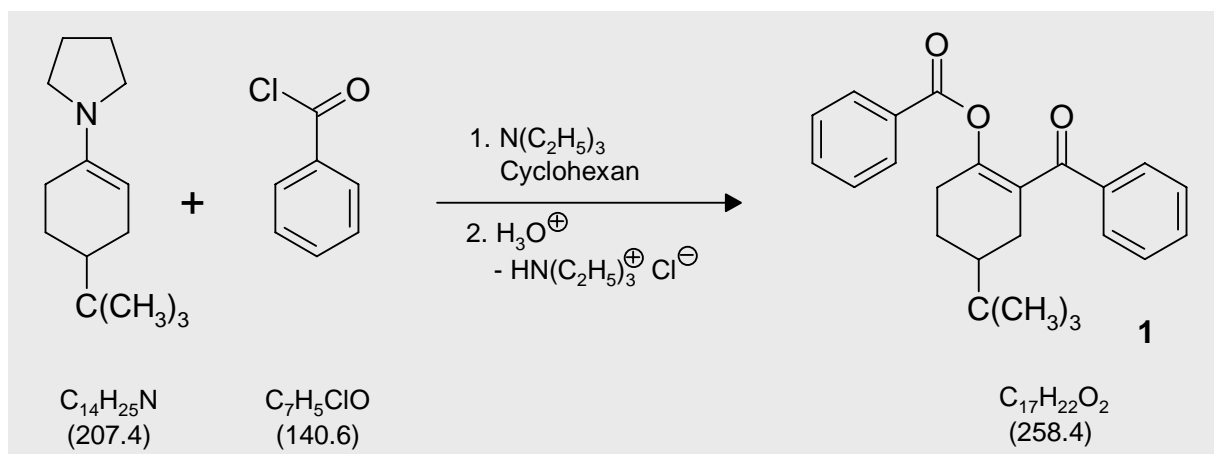


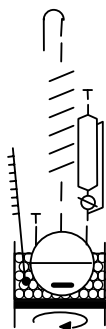
### 5.2.1 Acylierung von 4-*tert*-Butyl-1-pyrrolidino-cyclohexen mit Benzoylchlorid zu Benzoessäure-2-benzoyl-4-*tert*-butyl-cyclohex-1-enyl-ester (1)



**Arbeitsmethoden:** Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

#### Chemikalien

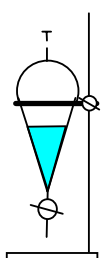
4- <i>tert</i> -Butyl-1-pyrrolidino-cyclohexen	Wird in <a href="#">Versuch 4.1.2.1</a> hergestellt.
Benzoylchlorid	Sdp. 198 °C, $d = 1.21$ g/ml. Verursacht <b>Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Triethylamin	Sdp. 88–90°C, $d = 0.73$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 70 hPa. Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
Konz. Salzsäure	38proz., $d = 1.19$ g/ml. Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml Dampfdruck bei 20 C: 59 hPa.



#### Durchführung

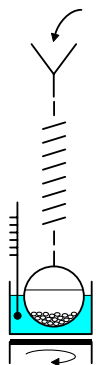
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, starkem Magnet-rührstab und Rückflusskühler mit Trockenrohr werden unter Rühren 30.0 mmol (6.22 g) 4-*tert*-Butyl-1-pyrrolidino-cyclohexen in 50 ml trockenem Cyclohexan gelöst und mit 60.0 mmol (6.07 g, 8.30 ml) trockenem Triethylamin versetzt.<sup>1</sup> Zu der auf 0 °C abgekühlten Mischung wird unter Rühren eine Lösung von 60.0 mmol (8.44 g, 6.97 ml) Benzoylchlorid in 50 ml trockenem Cyclohexan zuge-tropft.<sup>2</sup> Nach beendeter Zugabe wird noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt, nach Zugabe von 20 ml konz. Salzsäure und 50 ml Wasser wird 5 h unter Rückfluss erhitzt.



#### Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen werden die wässrige und die organische Phase getrennt ( $\rightarrow \text{E}_1$ ), die organische Phase wird noch dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen ( $\rightarrow \text{E}_1$ ) und anschließend über Magnesium-sulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels ( $\rightarrow \text{E}_2$ ) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ( $\rightarrow \text{R}_1$ ). Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohproduktes sind zu bestim-men.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel ( $\rightarrow E_3$ ) und protokolliere das Ergebnis:

- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0)

Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert ( $\rightarrow E_3$ ), Ausbeute und der Schmelzpunkt des umkristallierten Produktes sind zu bestimmen. Ausbeute an **1**: 80–90%, Schmp. 115–117 °C.

<sup>1</sup> Warum müssen trockene Lösungsmittel verwendet werden?

<sup>2</sup> Diskutieren Sie die Stöchiometrie der Umsetzung.

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

**E**<sub>1</sub>: Wässrige halogenhaltige Lösung mit organischen Verunreinigungen:  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

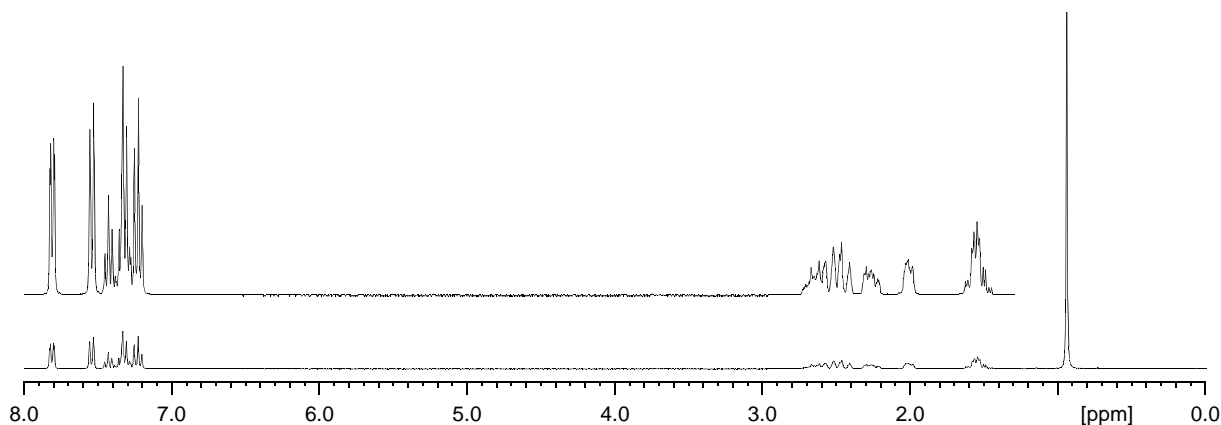
**E**<sub>2</sub>: Kontaminiertes Magnesiumsulfat  $\rightarrow$  Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

**E**<sub>3</sub>: Mutterlaugen  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

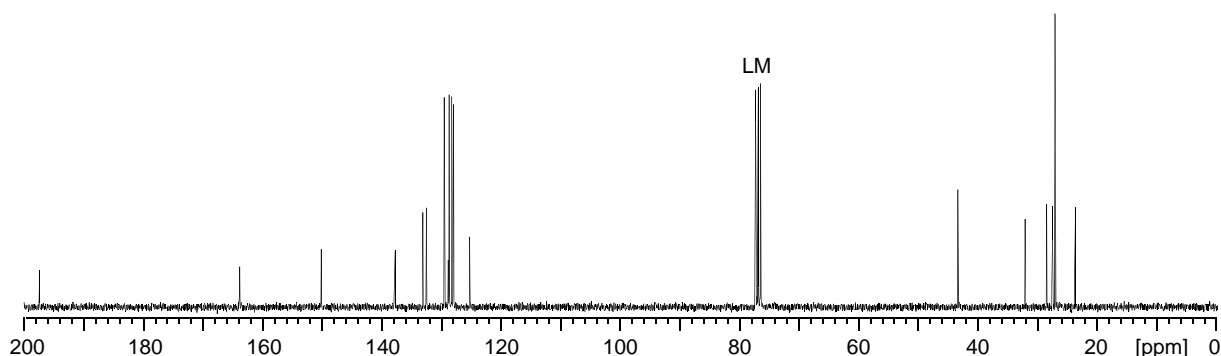
**R**<sub>1</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel  $\rightarrow$  Recycling (Cyclohexan).

### Auswertung des Versuchs

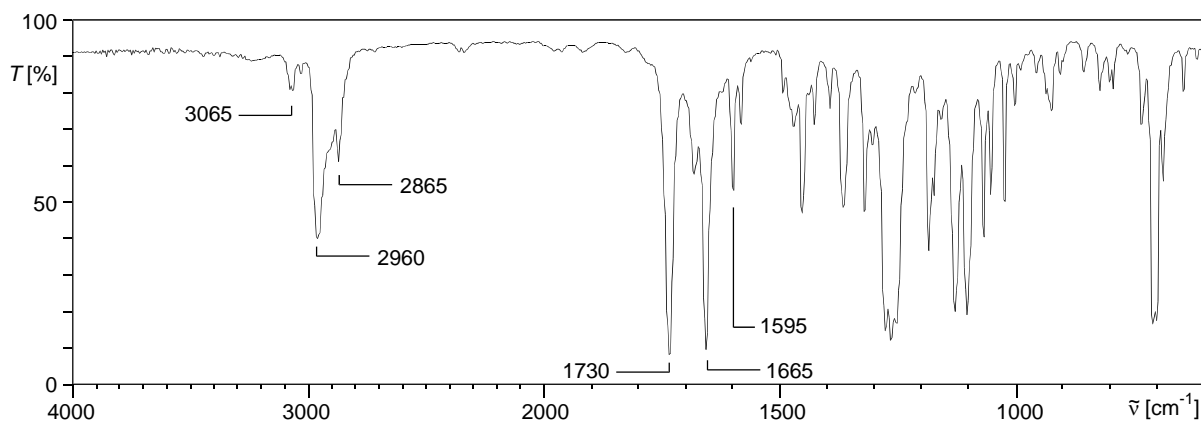
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.95 (9 H), 1.44–1.66 (2 H), 1.96–2.07 (1 H), 2.19–2.35 (1 H), 2.39–2.75 (3 H), 7.12–7.27 (2 H), 7.27–7.39 (3 H), 7.39–7.47 (1 H), 7.50–7.58 (2 H), 7.77–7.85 (2 H).



<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.95 (CH<sub>2</sub>), 27.32 (CH<sub>3</sub>), 27.78 (CH<sub>2</sub>), 28.77 (CH<sub>2</sub>), 32.37 (C), 43.59 (CH), 125.34 (C), 128.08 (CH), 128.34 (CH), 128.78 (CH), 128.94 (C), 129.61 (CH), 132.58 (CH), 133.17 (CH), 137.86 (C), 150.23 (C), 163.89 (C), 197.39 (C).

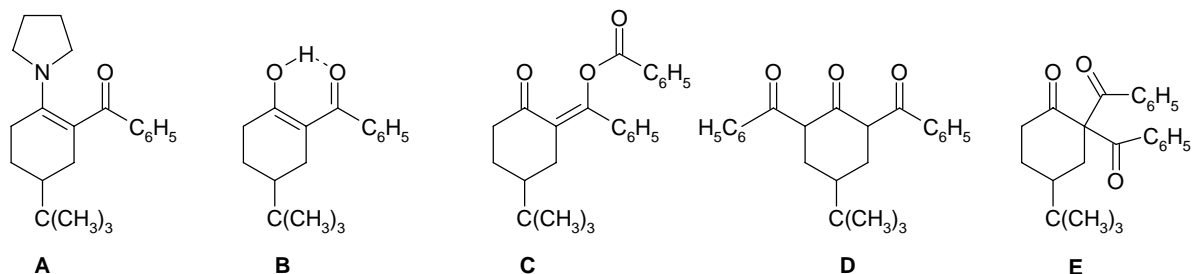


**IR-Spektrum von 1 (KBr):**



\* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus unter Beachtung der Reaktionsabfolge.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**

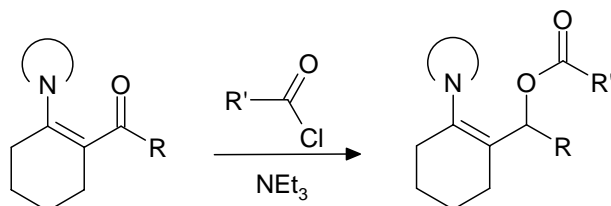


\* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–E** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A/B**, **1/C** und **A/D/E**?

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Die Enamine cyclischer Ketone reagieren meist glatt zu den 1,3-Dicarbonylverbindungen. Für die Interpretation der Bildung von **1** ist die Acylierung des Enamins von Interesse.<sup>[1–3]</sup>



Die Reaktionen offenkettiger aliphatischer Enamine verlaufen häufig verschieden. Mit Acetylchlorid wird ein völlig andersartiger Reaktionsablauf beobachtet (siehe [Einführung Kap. 5.2](#)).

[1] R. Helmers, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 7, 1905–1908.

[2] G.H. Alt, A.J. Speziale, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 794–798; G.H. Alt, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2384–2385.

[3] G.A. Berchtold, G.R. Harvey, G.E. Wilson, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2642–2645.