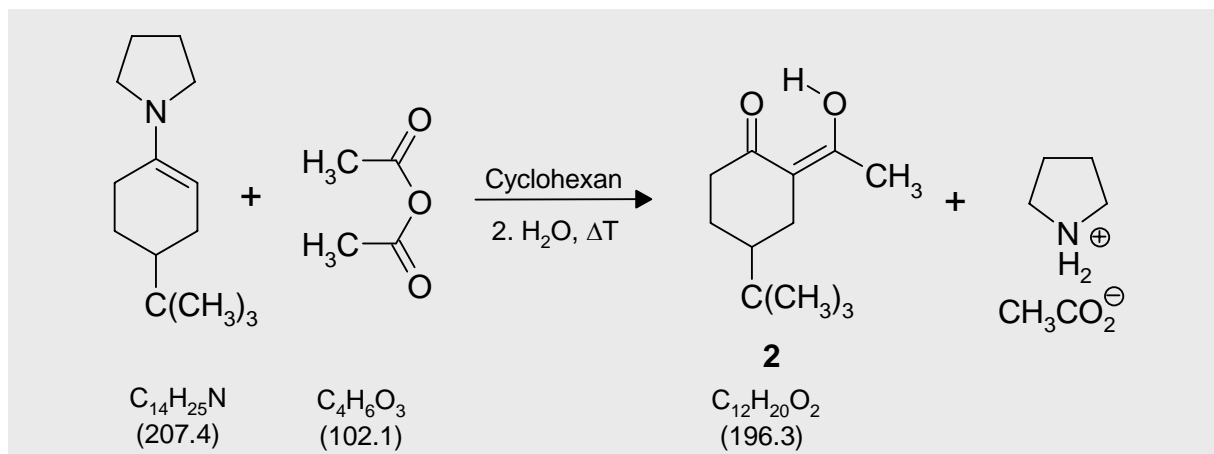


5.2.2 Acylierung von 4-*tert*-Butyl-1-pyrrolidino-cyclohexen mit Essigsäureanhydrid zum Enol des 4-*tert*-Butyl-2-acetylcyclohexanons (2)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

4-*tert*-Butyl-1-pyrrolidino-cyclohexen

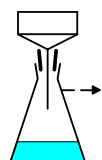
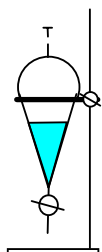
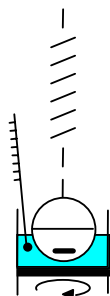
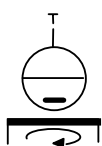
Wird in [Versuch 4.1.2.1](#) hergestellt.

Essigsäureanhydrid

Sdp. 140 °C, $d = 1.08$ g/ml. Verursacht **Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

Cyclohexan

Schmp. 6.5 °C, Sdp. 80 °C. $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



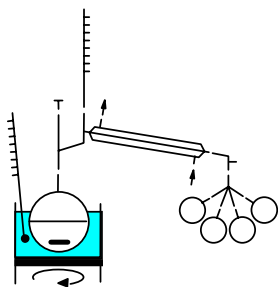
Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-Rundkolben werden 50 mmol (10.4 g) 4-*tert*-Butyl-1-pyrrolidino-cyclohexen in 50 ml trockenem Cyclohexan gelöst und mit 50 mmol (5.11 g, 4.73 ml) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Die Reaktionsmischung wird verschlossen und ca. 24 h gerührt. Anschließend werden 5 ml Wasser zugegeben, ein Rückflusskühler wird aufgesetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt.¹

Isolierung und Reinigung

Zur Isolierung des acylierten Cyclohexanons **2** wird die abgekühlte Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter überführt und die organische von der wässrigen Phase getrennt. Zur Entfernung des Pyrrolidins wird die organische Phase noch dreimal mit je 10 ml 2 M Salzsäure und einmal mit 10 ml Wasser ausgeschüttelt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$),² anschließend wird sie in ein Becherglas überführt, unter Rühren mit 50 ml 2 M Natronlauge versetzt und etwa 1 h auf 10 °C gekühlt. Der Niederschlag² wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und dreimal mit je 20 ml *tert*-Butylmethylether nachgewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Der zurückbleibende, salzartige Feststoff wird in einem Becherglas mit 75 ml 2 M Salzsäure versetzt und solange gerührt, bis er sich weitgehend gelöst hat.³ Es wird in einen Scheidetrichter überführt (Nachspülen mit 25 ml *tert*-Butylmethylether), die Phasen werden



getrennt und die salzsaure, wässrige Phase noch zweimal mit je 20 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$) und der Rückstand bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert. Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Ausbeute und Brechungsindices der einzelnen Fraktionen ($\rightarrow \mathbf{E}_4$). Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt. Ausbeute an **2**: 65–75%, Sdp. 99–100 °C/1.4 hPa.

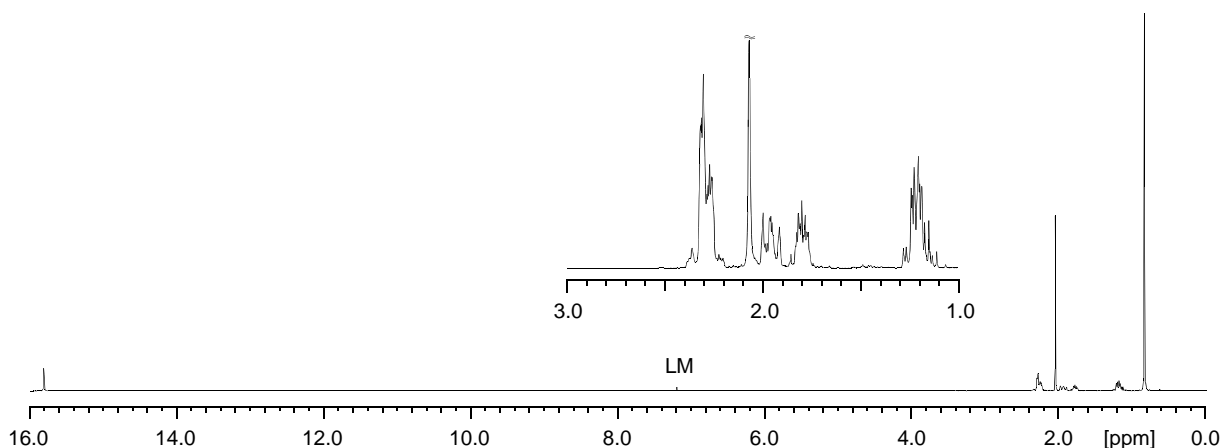
- 1 Warum wird Wasser zugegeben? Welche Reaktion läuft ab?
- 2 Es liegt das schwerlösliche Reaktionsprodukt von **2** mit Natronlauge vor. Worum könnte es sich handeln?
- 3 Welche Umsetzung liegt hier vor? Ein in Ether unlösliches Produkt geht in ein etherlösliches Produkt über.
- 4 Formulieren Sie diese Umsetzung.

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

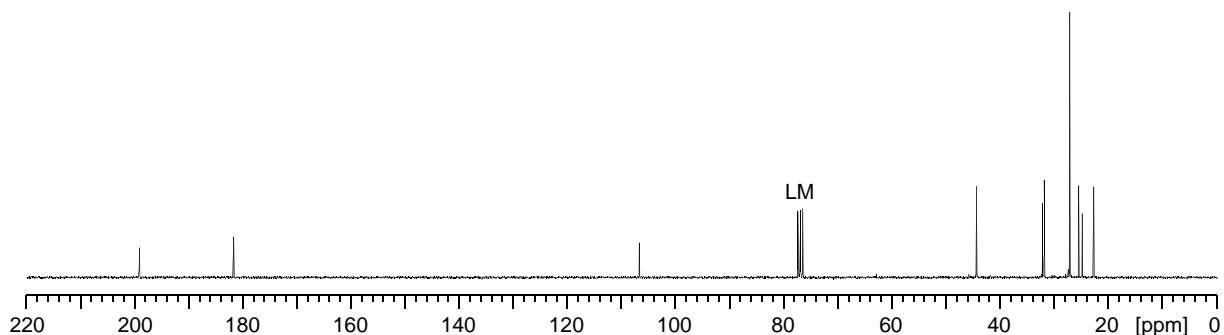
- E**₁: Wässrige Phasen mit organischen Verunreinigungen, Neutralisation mit verd. Natronlauge \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Wässriges Filtrat mit Lösungsmittel, Neutralisation mit verd. Salzsäure \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₃: Kontaminiertes Magnesiumsulfat \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₄: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen \rightarrow Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

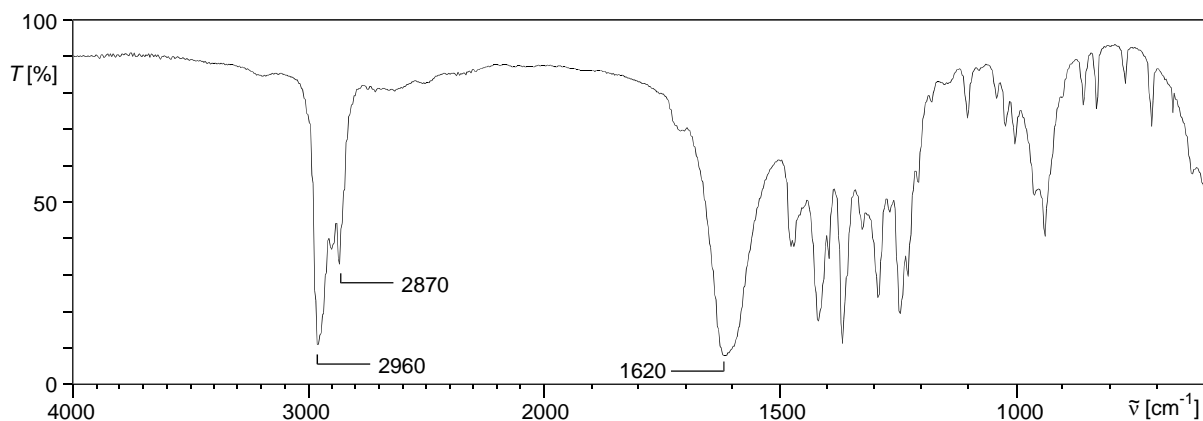
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.86$ (9 H), 1.09–1.29 (2 H), 1.73–1.84 (1 H), 1.89–2.02 (1 H), 2.07 (3 H), 2.19–2.40 (3 H), 15.81 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 22.84 (CH₂), 25.02 (CH₃), 25.63 (CH₂), 27.30 (CH₃), 32.03 (CH₂), 32.34 (C), 44.54 (CH), 106.81 (C), 181.83 (C), 199.23 (C).

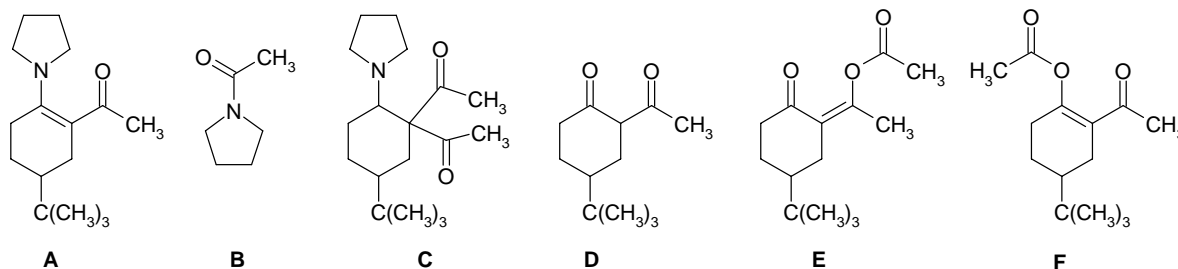


IR-Spektrum von **2** (Film):



* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus unter Beachtung Fragestellungen 1–3.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–F** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A/C**, **A/D/2** und **E/F**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe [Einführung Kap. 5.2](#). Die Acylierung von Enaminen mit Carbonsäureanhydrid ist eine allgemeine Methode.^[1] Für die Acylierung können auch eingesetzt werden: Ethylchloroformiat (Cl–CO₂Et), Chlorcyan (Cl–CN) u.a.

[1] G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz, R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 207–222.