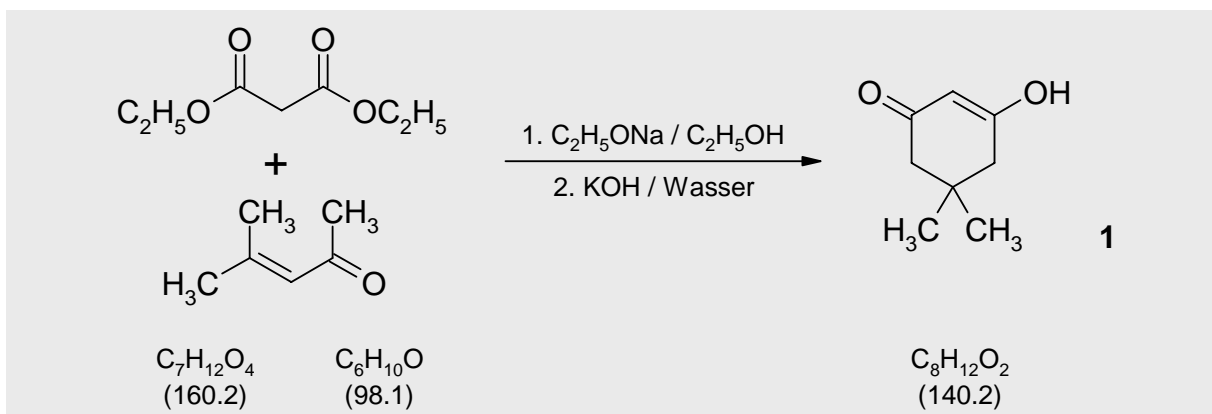


### 5.5.1 Michael-Addition von Malonsäurediethylester an 4-Methyl-3-penten-2-on und Cyclisierung zu 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion (1) (Dimedon) (Dieckmann-Kondensation)



**Arbeitsmethoden:** Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

#### Chemikalien

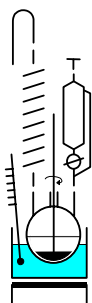
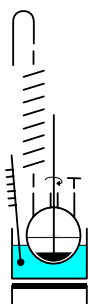
Malonsäurediethylester  
4-Methyl-3-penten-2-on  
(Mesityloxid)  
Natrium

Sdp. 199 °C,  $d = 1.05 \text{ g/ml}$ .  
Sdp. 130 °C,  $d = 0.85 \text{ g/ml}$ .

Das Alkalimetall (Schmp. 97.8 °C) reagiert **heftig** mit **Wasser** unter Entwicklung von Wasserstoff. Selbstentzündung ist möglich. Arbeiten unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit.

Ethanol  
*tert*-Butylmethylether

Sdp. 78 °C,  $d = 0.79 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.  
Sdp. 55 °C,  $d = 0.74 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

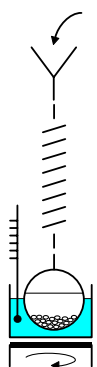
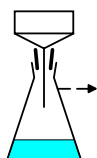


#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Trockenrohr werden unter Rühren 40 ml trockenes Ethanol vorgelegt. Durch Zugabe von 0.10 mol (2.30 g) Natrium wird eine Alkoholatlösung bereitet. Dazu wird das Natrium unter Petroleum mit einem Messer von Krusten befreit ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ), zum Abwiegen kurz mit einer Pinzette entnommen, mit Filterpapier trocken getupft, und anschließend unter Petroleum in kleine Stücke zerteilt. Die Natriumstückchen werden durch die freie Schlifföffnung so zum Ethanol zugegeben, dass die Wasserstoffentwicklung nicht zu heftig wird und das Ethanol nicht zu stark siedet (Schlifföffnung immer sofort wieder verschließen!). Man erhitzt anschließend weiter zum Sieden. Wenn das Natrium vollständig umgesetzt ist, ersetzt man den Schliffstopfen durch einen Tropftrichter und lässt innerhalb von 10 min 0.11 mol (17.6 g, 16.8 ml) Malonsäurediethylester zutropfen. Nach beendeter Zugabe werden innerhalb von 30 min 0.10 mol (9.81 g) 4-Methyl-3-penten-2-on zugetropft, dann wird noch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird eine Lösung von 0.22 mol (12.3 g) Kaliumhydroxid in 60 ml Wasser zugegeben und weitere 6 h (oder über Nacht) unter Rückfluss erhitzt.

### Isolierung und Reinigung



Die warme Reaktionsmischung wird in einen 250-ml Rundkolben überführt und mit halbkonz. Salzsäure vorsichtig auf einen  $pH$ -Wert von 3–4 gebracht. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck weitgehend abdestilliert ( $\rightarrow E_2$ ). Der Rückstand wird erneut auf einen  $pH$ -Wert von 3–4 eingestellt,<sup>1</sup> aufgekocht und zur Vervollständigung der Kristallisation 30 min im Eisbad gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, dreimal mit je 5 ml kaltem Wasser und zweimal mit 5 ml kaltem *tert*-Butylmethylether gewaschen ( $\rightarrow E_2$ ). Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Silicagel sind Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohproduktes zu bestimmen. 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, Schmelzpunkt des umkristallisierten Produkts? Ausbeute an **1**: 55–65%, Schmp. 146–148 °C.

<sup>1</sup> Warum wird angesäuert?

### Hinweise zur Entsorgung (E)

**E**<sub>1</sub>: Natrium-Reste  $\rightarrow$  Entsorgung (siehe "Arbeitsmethoden").

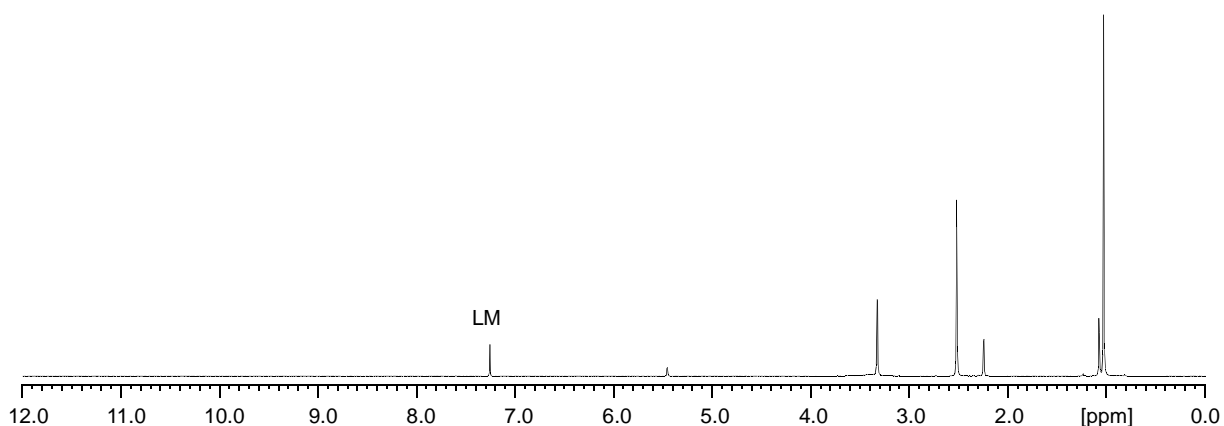
**E**<sub>2</sub>: Wässriges halogenhaltiges Filtrat mit organischen Verunreinigungen  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

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

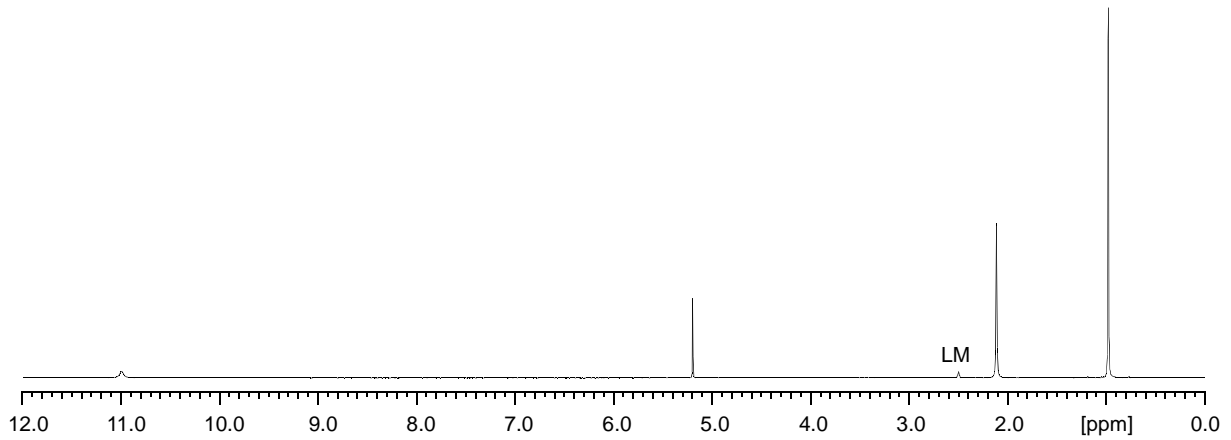
### Auswertung des Versuchs

5,5-Dimethylcylohexan-1,3-dion kann in der Keto- oder in der Enolform vorliegen. Formulieren Sie die beiden Tautomeren. In welchem Lösungsmittel wird die Enolform, in welchem die Ketoform von **1** bevorzugt? Wie ist die Abhängigkeit des Tautomerengleichgewichts durch das Lösungsmittel zu erklären? Identifizieren sie die Tautomeren in den NMR-Spektren.

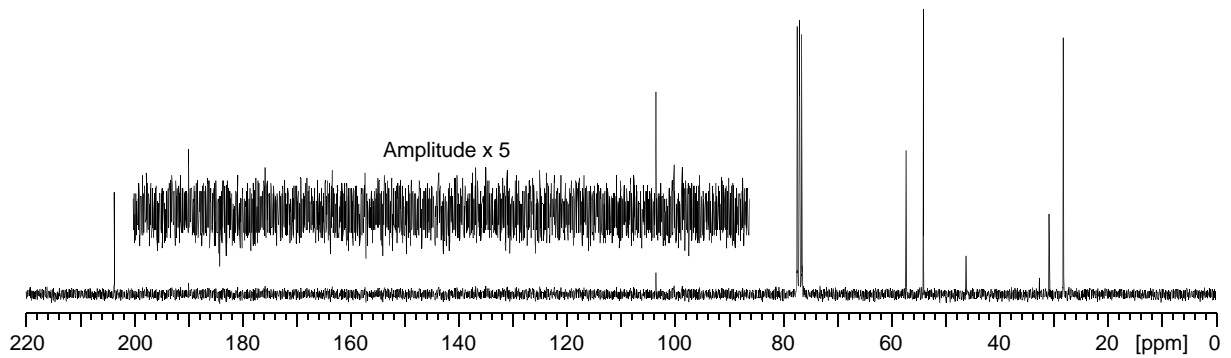
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), Tautomer I:  $\delta = 1.04$  (6 H), 2.53 (4 H), 3.34 (2 H); Tautomer II:  $\delta = 1.08$  (6 H), 2.24 (4 H), 5.47 (1 H); Verhältnis der Tautomeren: I:II = 1:0.2.



**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  von **1** (300 MHz, DMSO- $d_6$ ), Tautomer II:  $\delta = 0.98$  (6 H), 2.12 (4 H), 5.20 (1 H), 11.00; Tautomer I wird nicht beobachtet.

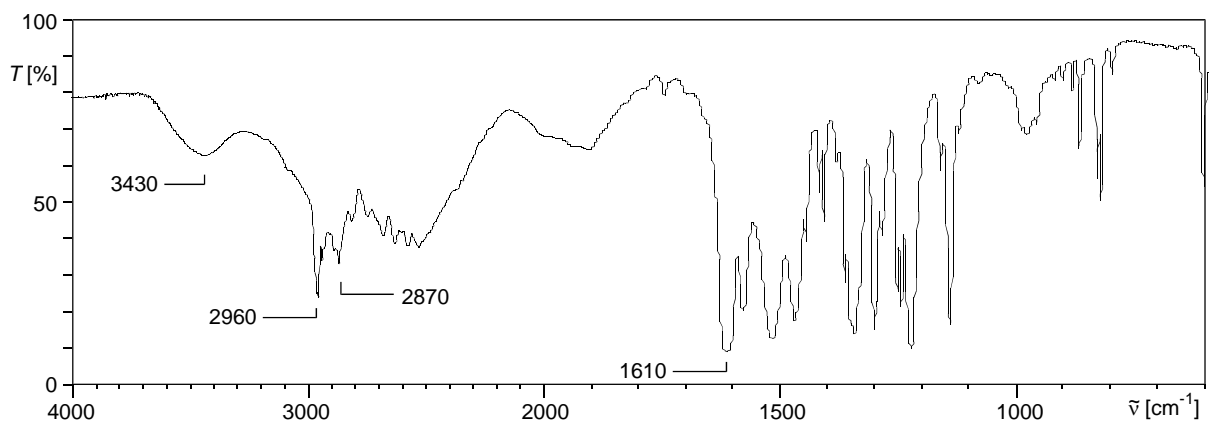


**$^{13}\text{C-NMR Spektrum}$**  von **1** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), Tautomer I:  $\delta = 28.26$  ( $\text{CH}_3$ ), 30.96 (C), 54.14 ( $\text{CH}_2$ ), 57.32 ( $\text{CH}_2$ ), 203.71 (C) ; Tautomer II:  $\delta = 28.35$  ( $\text{CH}_3$ ), 32.74 (C), 46.26 ( $\text{CH}_2$ ), 103.53 (CH), 189.96 (C).



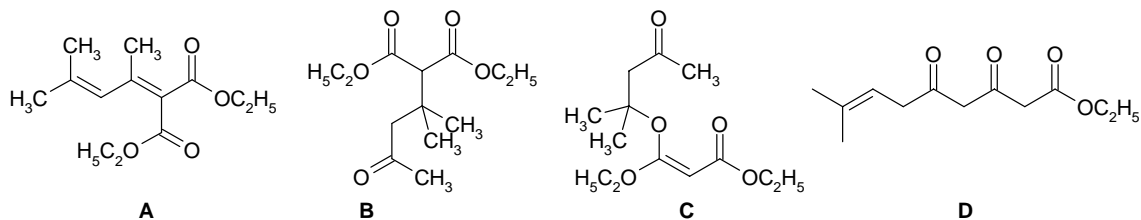
**$^{13}\text{C-NMR Spektrum}$**  von **1** (75.5 MHz, DMSO- $d_6$ ), Tautomer II:  $\delta = 27.84$  ( $\text{CH}_3$ ), 32.00 (C), 46.83 (breit, CH), 102.31 (CH), 187.3 (sehr breit, C).

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



- \* Welche Aussage erlaubt das IR-Spektrum von **1** über das Vorliegen der Keto- bzw. Enolform?
- \* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**



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

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Zum Keto-Enol-Gleichgewicht von Dimedon (**1**) und verwandten Verbindungen siehe z.B. [1]. Die Michael-Addition von Carbanionen von Malonsäureestern, Cyanessigsäureestern, Acetessigsäureestern,  $\beta$ -Ketoestern, generell von reaktiven Methylenverbindungen  $ZCH_2$ ,  $ZCH_2Z$ ,  $ZCHR_2$ ,  $ZCHRZ$  an Alkene mit elektronenanziehenden Gruppen  $C=C-Z$  ( $Z =$  elektronenanziehende Gruppe) ist eine wertvolle generelle Synthesemethode.<sup>[2]</sup> Die Reaktionsprodukte mit Malonestern und Acetessigestern sind häufig zu cyclisierenden Folgereaktionen (Esterkondensation, Aldolkondensation) befähigt.

- [1] L. Hennig, M. Alva-Astudillo, G. Mann, T. Kappe, *Monatsh. Chem.* **1992**, 123, 571–579.  
 [2] A. Yoshikoshi, M. Miyashita, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 284–290.