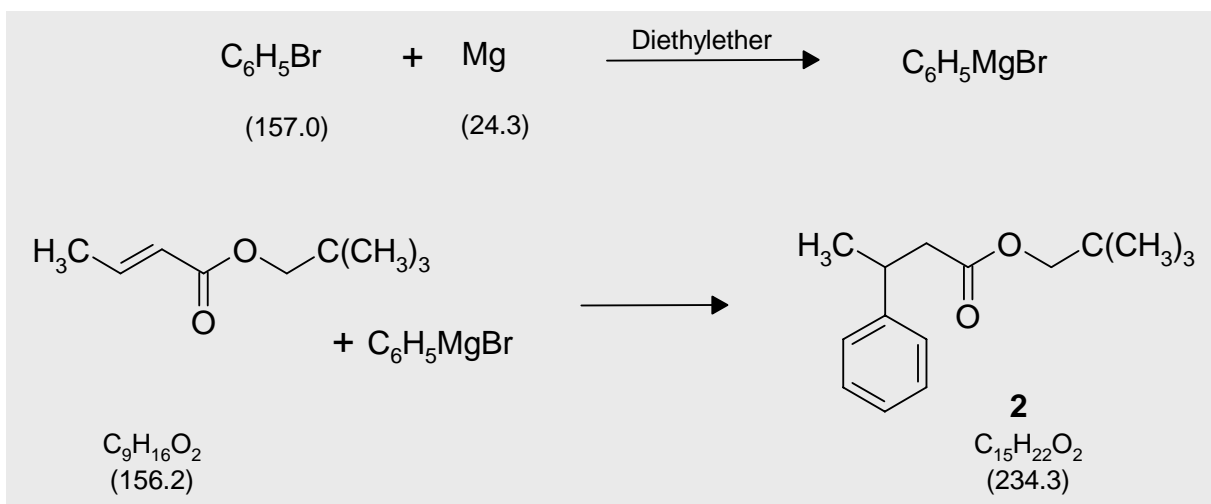


5.5.2 1,4-Addition von Phenylmagnesiumbromid an Crotonsäure-(2,2-dimethylpropyl)-ester zum 3-Phenyl-butansäure-(2,2-dimethylpropyl)ester (2)

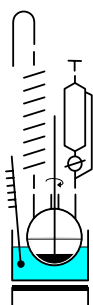


Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

Brombenzol Sdp. 156 °C, $d = 1.50$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 4 hPa.
 Crotonsäure-2,2-dimethylpropylester Sdp. 65–66 °C/16 hPa. Wird in [Versuch 4.2.1.2 hergestellt](#).
 Magnesiumspäne, Diethylether Siehe [allgemeine Arbeitsvorschrift 4.3.2](#).

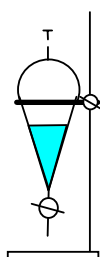
Durchführung



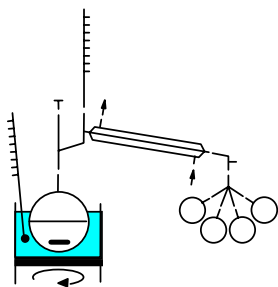
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Nach der [allgemeinen Arbeitsvorschrift 4.3.2](#) wird in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr, Tropftrichter und KPG-Rührer eine Grignard-Lösung aus 50 mmol (7.85 g, 5.2 ml) Brombenzol, 50 mmol (1.22 g) Magnesiumspänen und 50 ml trockenem Diethylether bereitete.¹ Die Lösung wird auf –10 °C gekühlt, bei dieser Temperatur werden innerhalb von 30 min. 30 mmol (4.69 g, 5.4 ml) Crotonsäure-2,2-dimethylpropylester² in 30 ml Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei –10 °C gerührt.

Isolierung und Reinigung



Die Reaktionslösung wird unter kräftigem Rühren in ein 600 ml Becherglas auf ein Gemisch aus 100 g Eis, 10 ml Diethylether und 10 ml konz. Salzsäure gegeben. Die organische Phase wird in einem Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 15 ml Diethylether extrahiert (→ **E**₁). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung (→ **E**₁) und mit 10 ml Wasser gewaschen (→ **E**₁), anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren (→ **E**₂) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R**₁).



Der Rückstand wird in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen im Vakuum fraktionierend destilliert. Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Menge und Brechungsindizes der erhaltenen Fraktionen, die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden ($\rightarrow E_3$). Das Reinform 2 kristallisiert langsam bei Raumtemperatur. Ausbeute an 2: 40–45%, Sdp. 79–82 °C/ 0.1 hPa, Schmp. 33–35 °C.

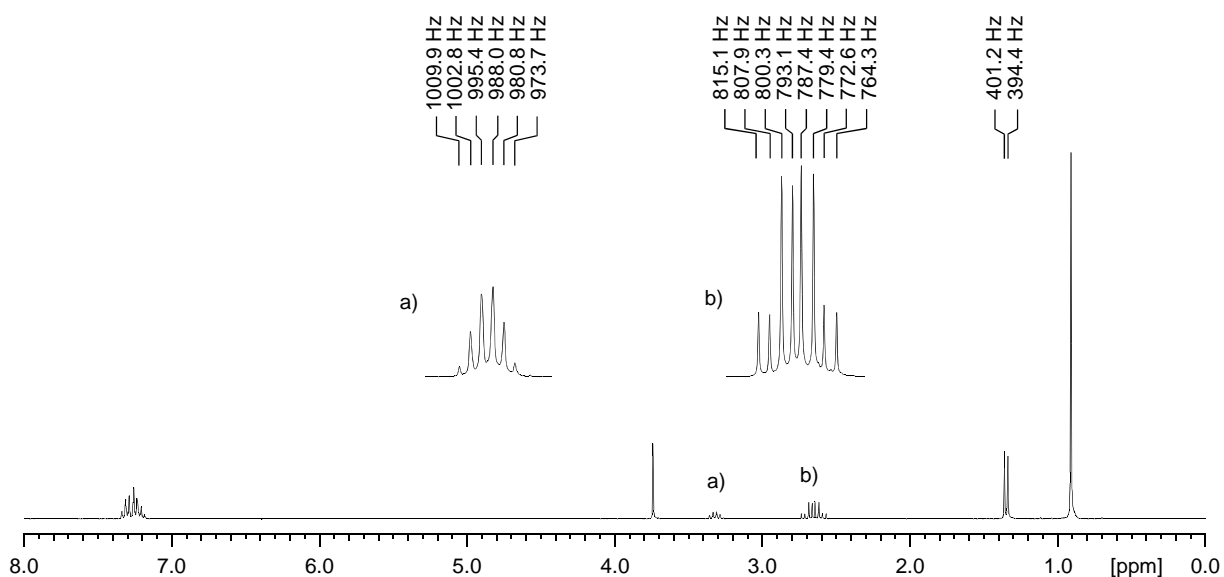
- ¹ Warum müssen trockene Lösungsmittel verwendet werden?
- ² Weshalb setzt man nicht Crotonsäuremethyl- oder ethylester ein?

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

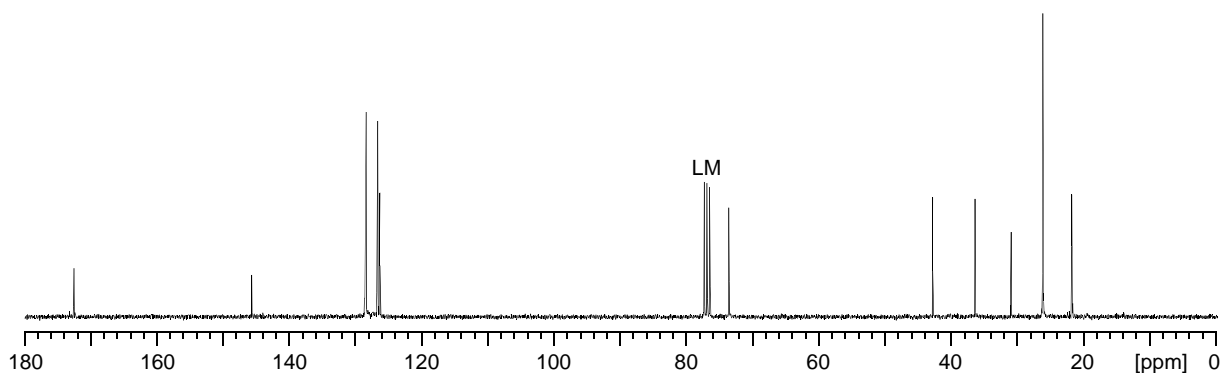
- E₁:** Wässrige Phasen mit Spuren von halogenhaltigen organischen Verbindungen \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Diethylether).

Auswertung des Versuchs

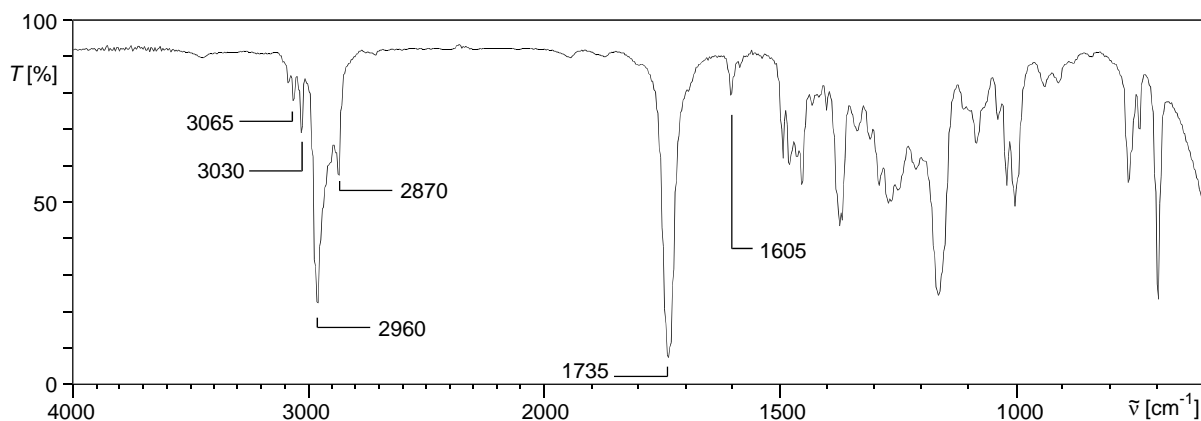
¹H-NMR-Spektrum von 2 (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (9 H), 1.33 (3 H), 2.63 (2 H), 3.30 (1 H), 3.72 (2 H), 7.15–7.34 (5 H).



¹³C-NMR Spektrum von 2 (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.07$ (CH₃), 26.40 (CH₃), 31.20 (C), 36.62 (CH), 43.00 (CH₂), 73.78 (CH₂), 126.41 (CH), 126.77 (CH), 128.53 (CH), 145.74 (C), 172.60 (C).

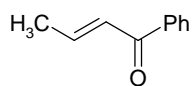


IR-Spektrum von 2 (Film):

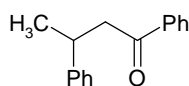


* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

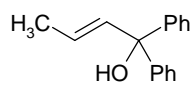
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



A



B



C

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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A** und **B**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die 1,4-Addition von RMgX und RLi an α,β -ungesättigte Ketone steht in Konkurrenz zur normalen 1,2-Addition (siehe [Einführung zu Kap. 5.5](#)). Bei sterischer Abschirmung der Carbonylgruppe wird die 1,4-Addition begünstigt.^[1] Aldehyde reagieren daher ausschließlich unter 1,2-Addition. Li-Cuprate (LiCuR₂) reagieren ausschließlich unter 1,4-Addition.

[1] S.R. Jensen, A.M. Kristiansen, J. Munch-Petersen, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2641–2647; T. Kindt-Larsen, V. Bitsch, A. Krogh, G. Inger, A. Jart, J. Munch-Petersen, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1426–1432.