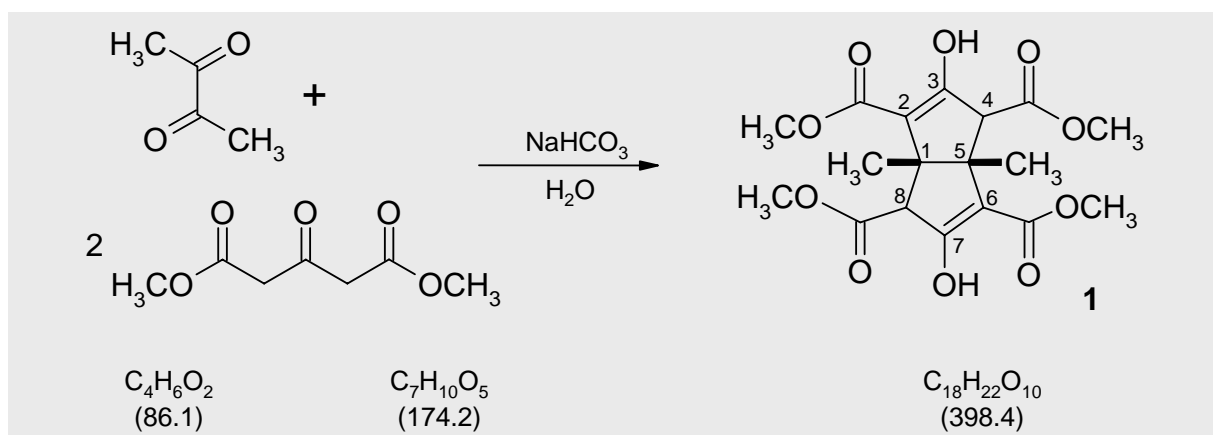


### 5.6.1 Weiss-Reaktion von 2,3-Butandion und 3-Oxoglutaräuredimethylester zu 2,4,6,8-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-3,7-dihydroxy-1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (1)



**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation

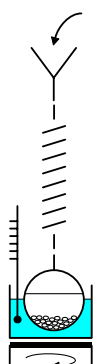
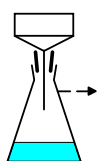
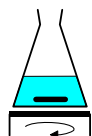
#### Chemikalien

2,3-Butandion (Diacetyl)	Sdp. 89–90 °C, $d = 0.99$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 52 hPa, $n_D^{20} = 1.3951$ .
3-Oxoglutaräuredimethylester (Acetondicarbonsäuredimethylester)	Sdp. 125 °C/12 hPa, $d = 1.20$ g/ml, $n_D^{20} = 1.4434$ .
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, $d = 0.90$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.

#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem eingespannten 100-ml-Erlenmeyer-Kolben mit Magnetrührstab löst man 6.7 mmol (0.56 g) Natriumhydrogencarbonat in 40 ml Wasser, gibt 40 mmol (6.97 g, 5.81 ml) 3-Oxoglutaräuredimethylester dazu und rührt, bis alles gelöst ist. Zu der kräftig gerührten Lösung gibt man in einer Portion 20 mmol (1.72 g, 1.74 ml) 2,3-Butandion und rührt die Mischung im verschlossenen Kolben 24 h bei Raumtemperatur.



#### Isolierung und Reinigung

Man saugt den gebildeten, farblosen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser ( $\rightarrow \text{E}_1$ ) und trocknet im Vakuumexsikkator über Kieselgel oder Calciumchlorid. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel ( $\rightarrow \text{E}_2$ ) und protokolliere das Ergebnis:

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

Das Rohprodukt wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert ( $\rightarrow \text{E}_2$ ). Ausbeute und Schmelzpunkt des umkristallisierten Produkts? Ausbeute an **1**: 70–80%, Schmp. 140–142 °C.

### Hinweise zur Entsorgung (E)

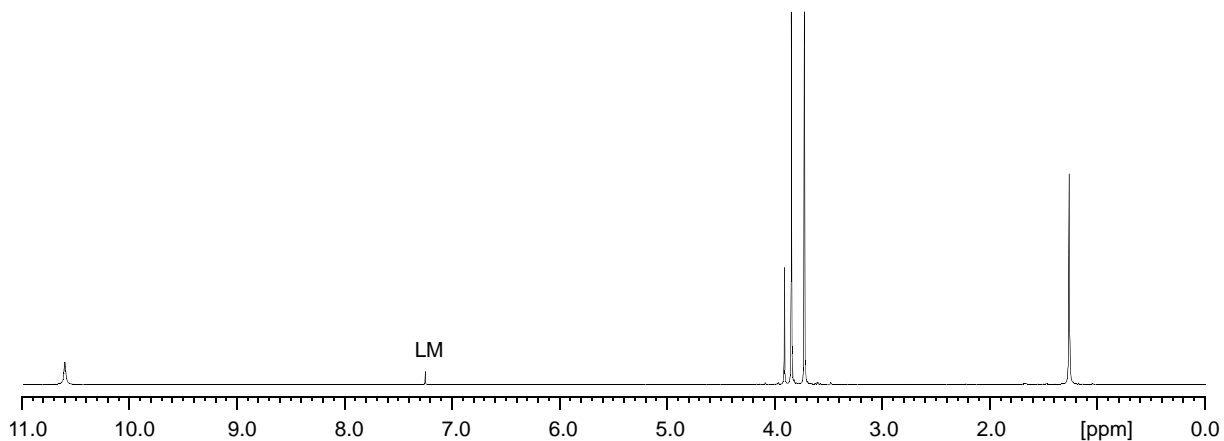
E<sub>1</sub>: Wässriges Filtrat mit organischen Verunreinigungen → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH)

E<sub>3</sub>: Mutterlauge → Entsorgung (RH)

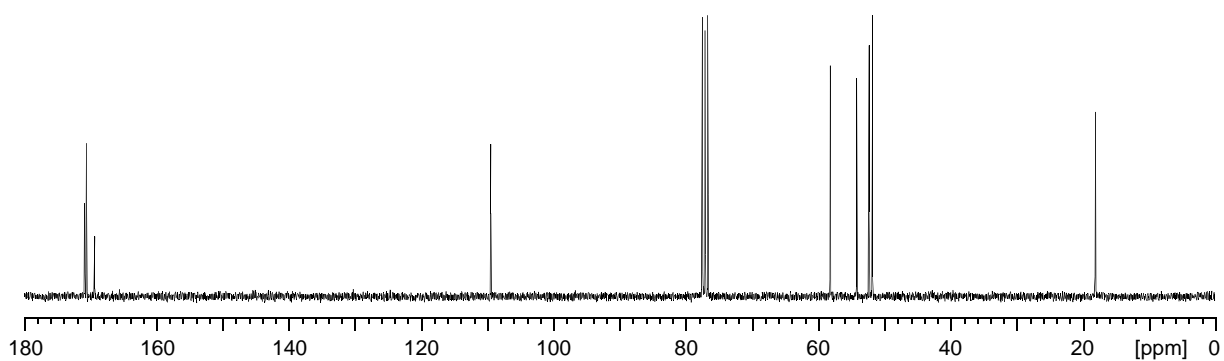
### Auswertung des Versuchs

\* Prüfen Sie das Vorliegen enolisierter 1,3-Dicarbonyl-Einheiten mit der Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Lösen Sie einige mg des Produkts in wenig Ethanol und geben Sie dazu einige Tropfen einer 0.4 proz. Lösung von Eisen(III)-chlorid in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (4:1), das 0.1 M Salzsäure enthält. Was ist zu beobachten?

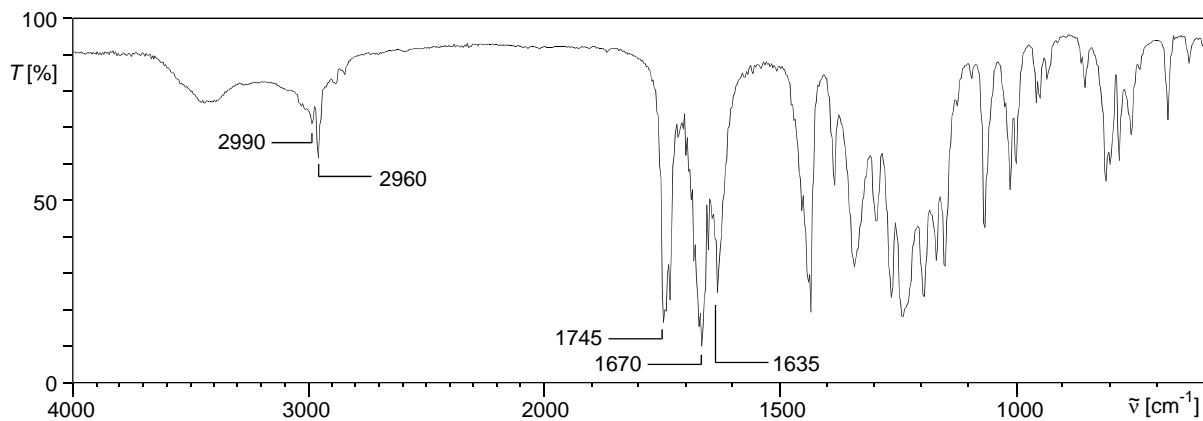
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (6 H), 3.73 (6 H), 3.86 (6 H), 3.92 (2 H), 10.61 (2 H).



<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.06 (CH<sub>3</sub>), 51.77 (CH<sub>3</sub>), 52.30 (CH<sub>3</sub>), 54.17 (C), 58.14 (CH), 109.46 (C), 169.39 (C), 170.63 (C), 170.88 (C).

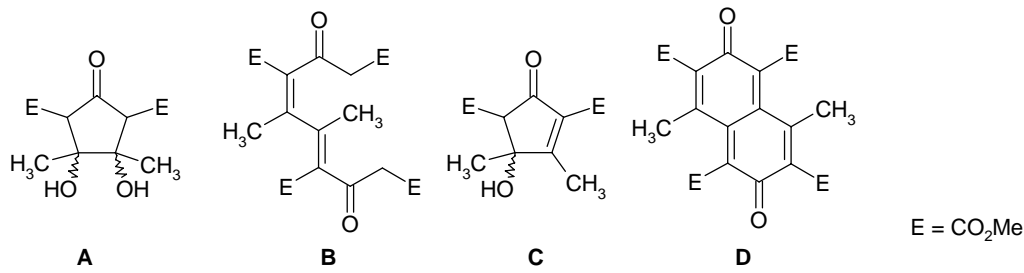


IR-Spektrum von **1** (KBr):



\* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**



- \* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A/C** und **B/D**?

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Siehe [Einführung Kap. 5.6](#). Die 1968 von Weiss und Edwards beschriebene Cyclocondensation von  $\alpha$ -Diketonen mit 3-Oxoglutaräuredimethylester ist der beste Zugang zu Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten, auch 1,5-überbrückten ([*n*.3.3]Propellanen), die man aus cyclischen  $\alpha$ -Diketonen erhält.<sup>[1]</sup>

- [1] S. H. Bertz, J. M. Cook, A. Gawish, U. Weiss in *Organic Syntheses Coll. Vol. 7* (Hrsg. J. P. Freeman), J. Wiley & Sons, New York, **1990**, S. 50–56.