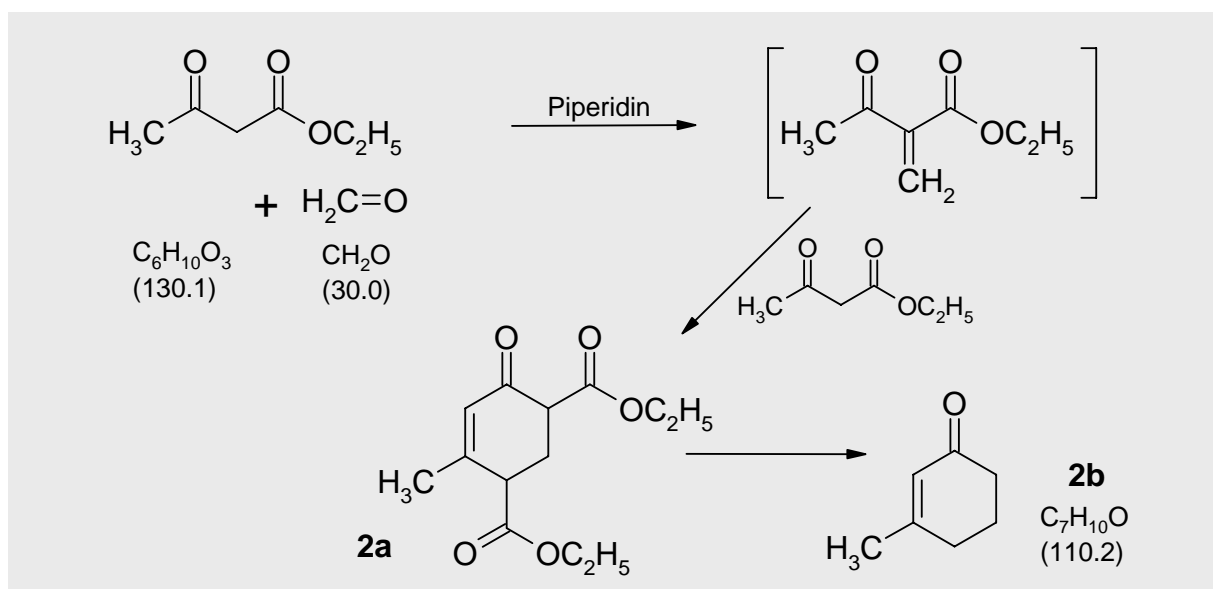


### 5.6.2 Cyclokondensation von Acetessigsäureethylester und Formaldehyd zu 4-Methyl-6-oxocyclohex-4-en-1,3-dicarbonsäurediethylester (2a) und anschließende Hydrolyse und Decarboxylierung zu 3-Methylcyclohex-2-en-1-on (2b)



**Arbeitsmethoden:** Destillation

#### Chemikalien

3-Oxobutansäureethylester  
(Acetessigsäureethylester)  
Paraformaldehyd  
Piperidin  
Eisessig

Sdp. 180 °C,  $d = 1.03 \text{ g/ml}$ ,  $n_D^{20} = 1.4190$ .

Schmp. 120–170 °C, Zers. ab 163 °C. **Cancerogen, sensibilisierend.**

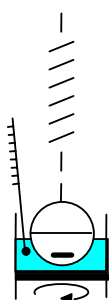
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$  (85.2), Sdp. 106 °C,  $d = 0.86 \text{ g/ml}$ . **Giftig**, Verursacht **Verätzungen**.

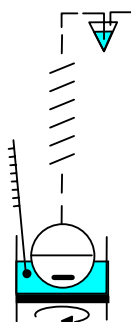
Sdp. 118 °C, Schmp. 17 °C,  $d = 1.05 \text{ g/ml}$ . Verursacht **schwere Verätzungen**.  
Sofort mit viel Wasser abspülen.

#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

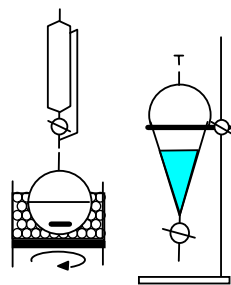
*Halten Sie ein Eisbad bereit!* In einen 500-ml-Kolben mit Magnet-  
rührstab gibt man 3.00 g feingepulverten Paraformaldehyd (entspre-  
chend 0.10 mol monomerem Formaldehyd) und 0.20 mol (26.0 g,  
25.3 ml) Acetessigsäureethylester. Man gibt 1–1.5 ml Piperidin zu,  
setzt rasch einen Rückflusskühler auf und vermischt den Kolben-  
inhalt durch Umschwenken. Nach kurzer Zeit setzt die Reaktion ein,  
die Mischung erhitzt sich rasch, und der feste Paraformaldehyd löst  
sich. Durch gelegentliches Eintauchen des Kolbens in das Eisbad  
unter Umschwenken hält man die Reaktion unter Kontrolle. Sobald  
die heftige Reaktion abgeklungen und die Mischung homogen ist  
(nach ca. 20–30 min), erhitzt man den Kolben 1 h unter Rühren in  
einem Heizbad auf 90–100 °C. Der gebildete Cyclohexenon-  
dicarbonsäureester **2a** scheidet sich als gelbes, viskoses Öl ab. Da **2a**  
auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann,  
wird er ohne Reinigung weiter umgesetzt.



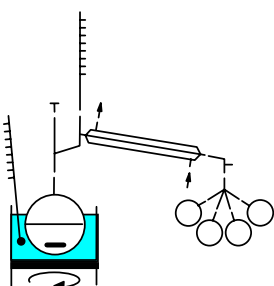


Man mischt in einem 250-ml-Erlenmeyer-Kolben 60 ml Eisessig und 40 ml Wasser und gibt vorsichtig 6 ml konz. Schwefelsäure zu. Diese Mischung gießt man durch den Rückflusskühler in den Kolben, setzt einen Blasenähler auf den Rückflusskühler und erhitzt die Mischung bis zum Ende der Gasentwicklung (5 h, längeres Erhitzen, zum Beispiel über Nacht, schadet nicht).

### Isolierung und Reinigung



Man kühlt die Mischung unter Rühren in einem Eisbad. Der Rückflusskühler wird durch einen Tropftrichter mit Druckausgleich ersetzt und die Mischung durch Zutropfen von kalter, 30proz. Natronlauge neutralisiert.<sup>1</sup> Man überführt in einen Scheidetrichter, spült den Kolben zweimal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether nach und trennt die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 100 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert ( $\rightarrow E_1$ ). Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser, bis das letzte Waschwasser neutral reagiert (etwa 3 x 50 ml) ( $\rightarrow E_1$ ) und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel ( $\rightarrow E_2$ ) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert ( $\rightarrow R_1$ ) und das zurückbleibende ölige Rohprodukt in eine kleine Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen überführt. Fraktionierende Destillation bei vermindertem Druck ergibt nach einem Vorlauf **2b** als Öl, (Destillationsrückstand  $\rightarrow E_3$ ). Ausbeute an **2b**: 40–50%, Sdp. 76–78 °C/23 hPa.



<sup>1</sup> Wieviel mol Natriumhydroxid werden für die Neutralisation der Essigsäure und Schwefelsäure benötigt? Berechnen Sie die Menge und stellen Sie nur soviel von der 30 proz. Natriumhydroxid-Lösung her, wie Sie benötigen!

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

**E**<sub>1</sub>: Wässrige Phasen mit organischen Verunreinigungen  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

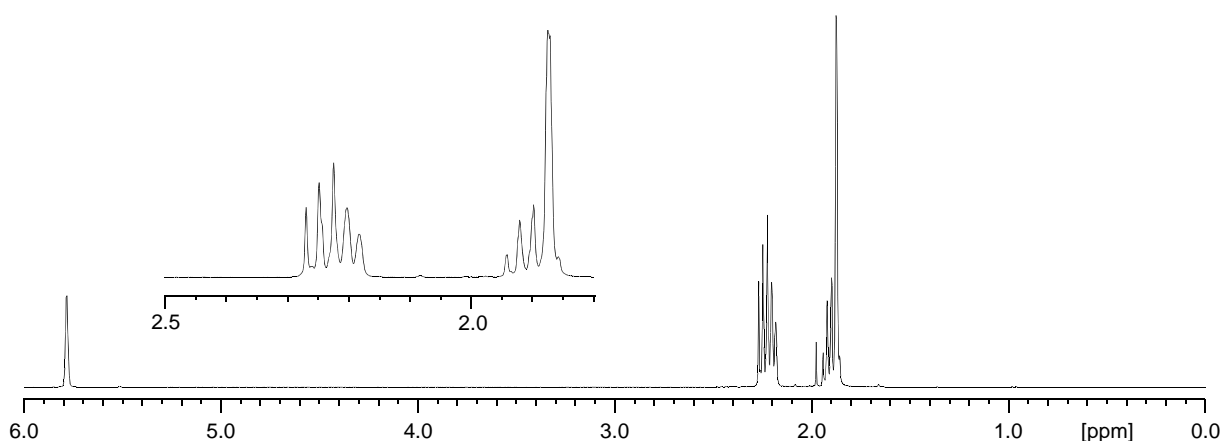
**E**<sub>2</sub>: Trockenmittel  $\rightarrow$  Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

**E**<sub>3</sub>: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

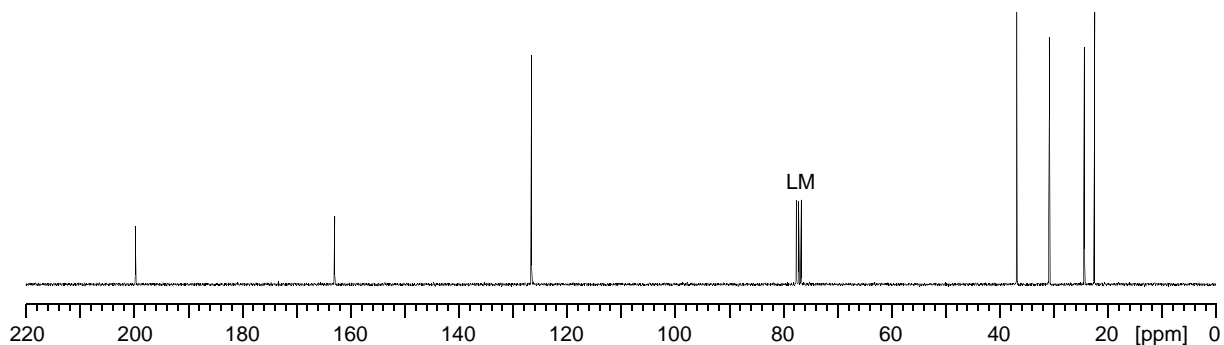
**R**<sub>1</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel  $\rightarrow$  Recycling (*tert*-Butylmethylether).

### Auswertung des Versuchs

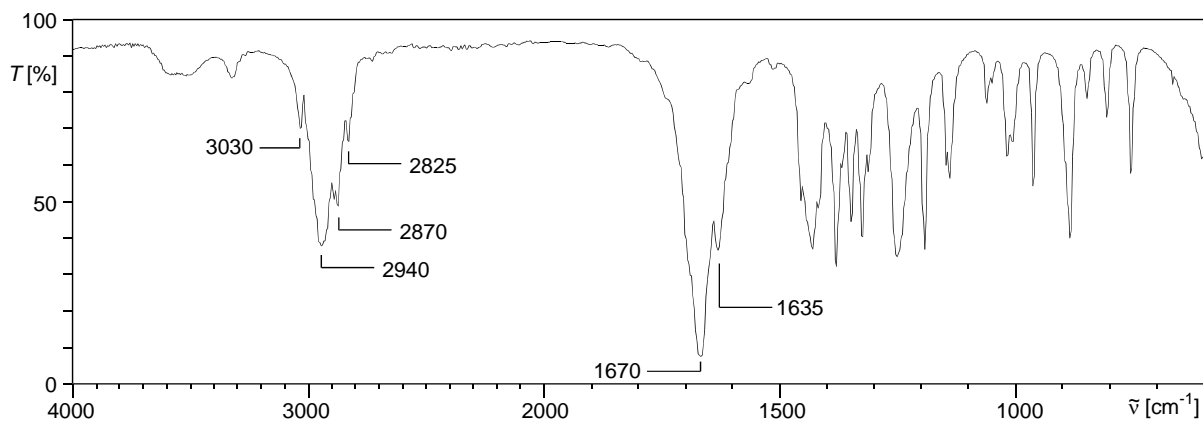
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.84–1.95 (2 H), 1.89 (3 H), 2.16–2.28 (4 H), 5.78 (1 H).



<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.50 (CH<sub>2</sub>), 24.42 (CH<sub>3</sub>), 30.88 (CH<sub>2</sub>), 36.93 (CH<sub>2</sub>), 126.55 (CH), 162.91 (C), 199.74 (C).

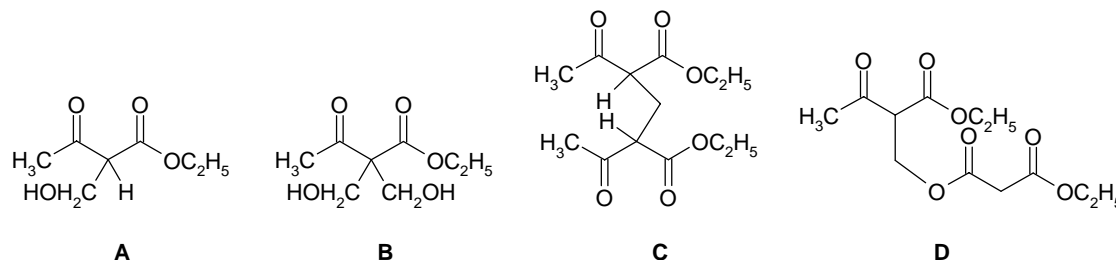


IR-Spektrum von **2** (Film):



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

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



\* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–D** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A–C**?

### Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Diese Kondensation eröffnet einen weiteren Zugang zu funktionalisierten Cyclohexan-Derivaten. Die selektive Abspaltung der Ethoxycarbonyl-Gruppe in β-Stellung zur Ketogruppe des Cyclohexanoncarbonsäureesters mit Natriummethanolat ergibt den sogenannten Hagemann Ester, eine Ausgangsverbindung für Naturstoff-Synthesen. Literatur, auf der dieser Versuch beruht: L. I. Smith, G. F. Rouault, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 631–635.