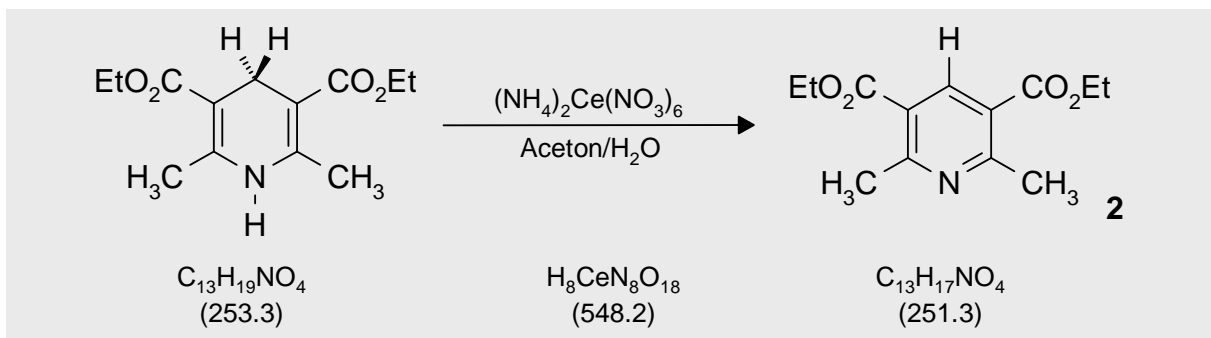


6.1.5.2 Dehydrierung (Oxidation) von 2,6-Dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäurediethylester mit Ammoniumcer(IV)-nitrat zu 2,6-Dimethyl-pyridin-3,5-dicarbonsäurediethylester (2)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

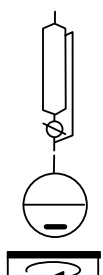
Chemikalien

2,6-Dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäurediethylester
 Ammoniumcer(IV)-nitrat
 Aceton
 tert-Butylmethylether

Schmp. 184 °C, wird in [Versuch 5.6.3](#) hergestellt.

Brandfördernd

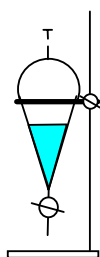
Sdp. 56 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 233 hPa.
 Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



Durchführung

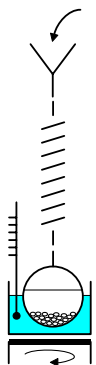
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-Rundkolben mit Magnetrührstab und Tropftrichter tropft man zur Suspension von 5.0 mmol (1.27 g) 1,4-Dihydropyridin in 35 ml Aceton 10.0 mmol (6.33 g) Ammoniumcer(IV)-nitrat in 12 ml Wasser und rührt die Mischung 30 min bei Raumtemperatur.



Isolierung und Reinigung

Das Aceton wird abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$), der wässrige Destillationsrückstand mit 40 ml Wasser versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Mischung wird dreimal mit je 30 ml tert-Butylmethylether extrahiert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$), die sorgfältig vom Wasser abgetrennten organischen Phasen werden vereinigt, der Ether direkt abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der kristalline Rückstand wird bei vermindertem Druck getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78) ($\rightarrow \mathbf{E}_1$)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$)

Das Rohprodukt wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert (Mutterlauge $\rightarrow \mathbf{E}_1$) und im Exsikkator über Kieselgel getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des umkristallisierten Reinprodukts. Ausbeute an **1**: 75–85%, Schmp. 59–60 °C.

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

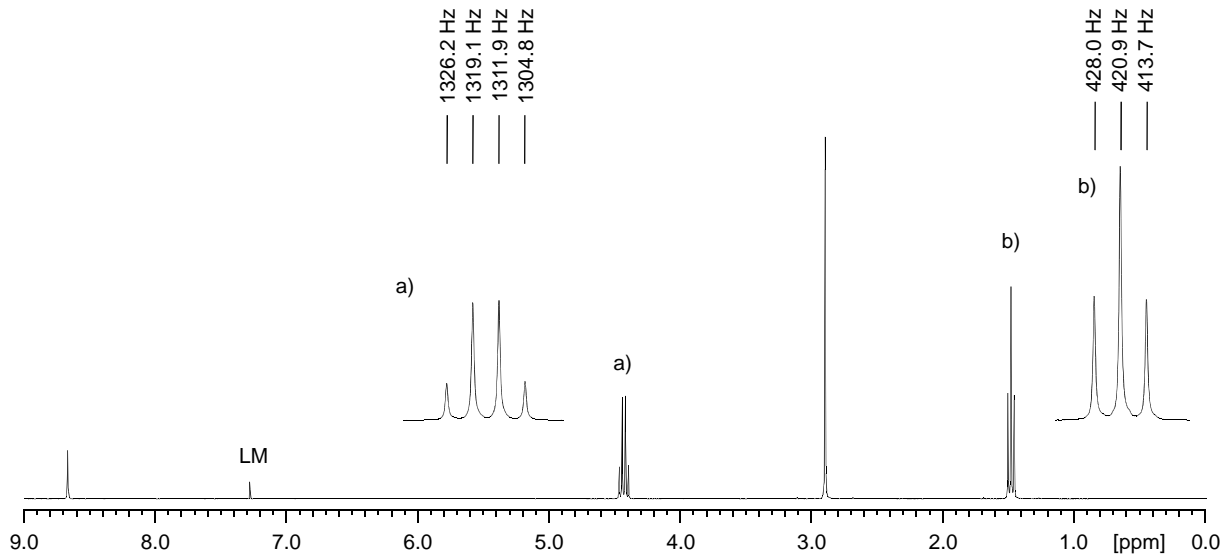
E₁: Wässrige Lösung mit organischen Verunreinigungen → Entsorgung (H₂O mit RH).

E₂: Wasserfreie Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

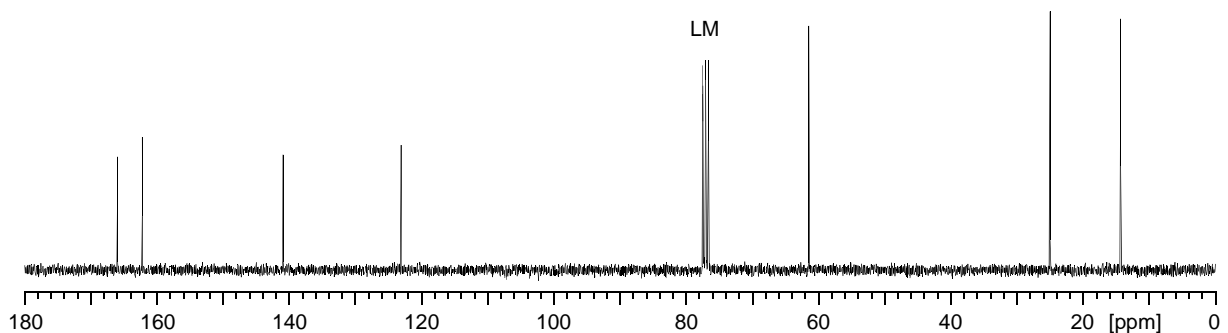
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (tert-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

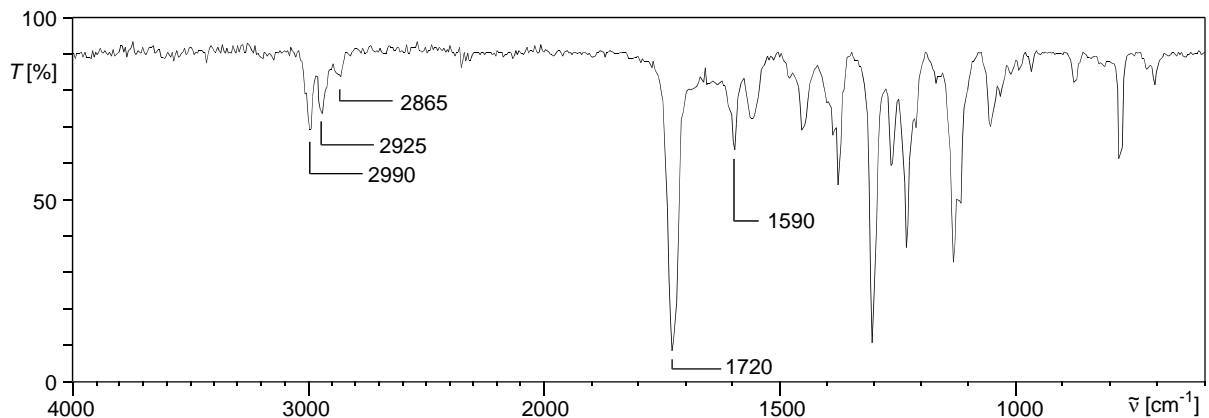
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.40 (6 H), 2.83 (6 H), 4.38 (4 H), 8.66 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.29 (CH₃), 24.97 (CH₃), 61.42 (CH₂), 123.07 (C), 140.93 (CH), 162.23 (C), 165.96 (C).

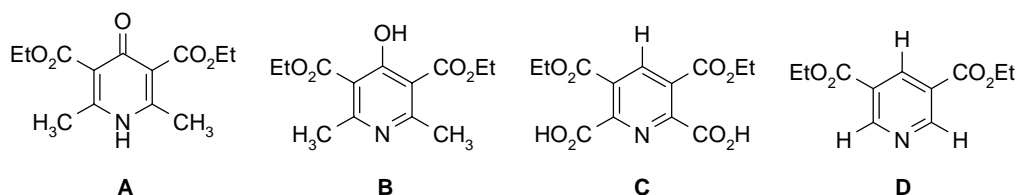


IR-Spektrum von **2** (KBr):



* Man vergleiche die Spektren mit denen des Edukts.

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

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/B** und **C/D**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Dehydrierung von 1,4-Dihydropyridinen des *Hantzsch*-Typs erfolgt meist mit Salpetersäure^[1] oder NO,^[2] zahlreiche andere Oxidationsmittel wurden eingesetzt,^[3] die Pyridin-Ausbeuten sind häufig mäßig. Die hier beschriebene Methode mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) liefert die Pyridinderivate mit Ausbeuten von 92–100%.^[4] Siehe auch [Einführung Kap. 6.1.5](#).

- [1] T. Shibanuma, M. Iwanami, M. Fujimoto, T. Takenaka, M. Murakami, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, *28*, 2609–2613; R.H. Böcker, F.P. Guengerich, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 1596–1603; A. Singer, S.M. McElvain in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 214–216.
- [2] T. Itoh, K. Nagata, M. Okada, A. Ohsawa, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2269–2272.
- [3] A. Sausins, G. Duburs, *Heterocycles* **1988**, *27*, 291–314.
- [4] J.R. Pfister, *Synthesis* **1990**, 689–690.