

Darstellung von 2,2-Diphenylpent-4-ennitril

Präparat Nr. 1 von 7

1. Reaktionstyp: Nukleophile Substitution

2. Berechnung des Ansatzes:

Es sollte 2,2-Diphenylpent-4-ennitril aus Diphenylacetonitril (19.32 g, 100 mmol) hergestellt werden. Die Umrechnung des Literaturansatzes ergab folgenden Ansatz:^[1]

Bezeichnung	M [g mol ⁻¹]	n [mmol]	Menge	Equiv
n-Butyllithium	64.05	105	42 mL	1.05
Diisopropylamin	101.19	107	15 mL	1.07
Allylbromid	120.99	100	8.6 mL	1.00
Diphenylacetonitril	193.24	100	19.32 g	1.00
THF			200 mL	LM

3. Durchführung^[1]

Zur Darstellung des 2,2-Diphenyl-pent-4-ennitrils wurden in einem 500 ml-Schlenkkolben eine Lösung von Diisopropylamin (15 mL, 107 mmol) in Tetrahydrofuran (100 mL) vorgelegt und mit einer Trockeneis-Aceton-Kältemischung auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde n-Butyllithium (2.5 N, 42 mL) zugetropft und die Mischung wurde eine Stunde lang unter Röhren stehen gelassen. Danach wurde zum Reaktionsgemisch eine Lösung von Diphenylacetonitril (19.32 g, 100 mmol) in Tetrahydrofuran (50 mL) langsam hinzutropft und das Gemisch färbte sich gelb. Nach vollständigem Hinzutropfen der Lösung wurde die Apparatur eine weitere halbe Stunde unter Röhren stehen gelassen. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch aus dem Kältebad genommen und in ein Eisbad gestellt. Daraufhin wurde das Gemisch noch 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Danach wurden Allylbromid (8.64 mL, 100 mmol) unter Kühlung im Eis-

bad in den Reaktionskolben hinzugegeben und der Kolbeninhalt wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung mit Ammoniumchloridlösung (10 %ig, 150 mL) hydrolysiert und die wässrige Phase mit Diethylether (2 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Das Produkt (20.75 g, 88.9 mmol, 89 %) wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten.

4. Ausbeute

$$\begin{array}{ll} 23.33 \text{ g (100.0 mmol)} & = 100 \% \\ 20.75 \text{ g (88.9 mmol)} & = 89 \% (\text{Lit.}^{[1]} : 99 \%) \end{array}$$

5. Spektrenauswertung

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.06$ (d, $^3J = 15.9$ Hz, 2 H, 3-H), 5.05 - 5.19 (m, 2 H, 3-H), 5.64 (ddt, $^3J = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.1$ Hz, 1 H, 4-H), 7.12-7.50 (m, 10 H, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H) ppm.

6. Mechanismus^[2]

Im ersten Teil der Reaktion erfolgt eine metallierung des Amins **2**. Die starke Base *n*-Butyllithium (**1**) vermag das H-Atom des Amins als Proton abzulösen. Treibende Kraft dieser Säure-Base-Reaktion ist das Bestreben des Lithiums, die acidere Position einzunehmen. Es bildet sich eine starke Base **3** mit den sperrigen Isopropyl-Substituenten. Im zweiten Teil der Reaktion erfolgt die Deprotonierung einer CH-Acidien Verbindung. Das Diisopropylamidanion **3** deprotoniert das Diphenylacetonitril (**4**) und es entsteht das Carbanion **5**. Das Carbanion **5** wird durch die Mesomerie der Phenylgruppen und Nitrilgruppe stark stabilisiert.

Im dritten Teil der Reaktion erfolgt eine nukleophile Substitution. Das entstandene nukleophile Diphenylacetonitrilanion (**5**) greift Allylbromid (**6**) am elektrophilen Kohlenstoffatom an. Unter Abspaltung von LiBr entsteht das gewünschte Produkt 2,2-Diphenylpent-4-ennitril (**7**).

7. Abfallentsorgung

Die nach dem Waschen mit Ammoniumchloridlösung und Wasser verbleibenden wässrigen Phasen wurden nach einer pH-Wertbestimmung im Behälter für saure wässrige Abfälle entsorgt. Das im Rotationsverdampfer abgetrennte Lösungsmittel wurde im Behälter für halogenfreie Kohlenwasserstoffe entsorgt.

8. Literatur

- [1] P. Martinez, K. C. Hultzsch, F. Hampel, *Chem. Commun.* **2006**, 2221 - 2223.
- [2] J. Buddrus, *Grundlagen der Organische Chemie*, 4. Aufl., De Gruyter, Berlin **2011**, S. 258, 701.