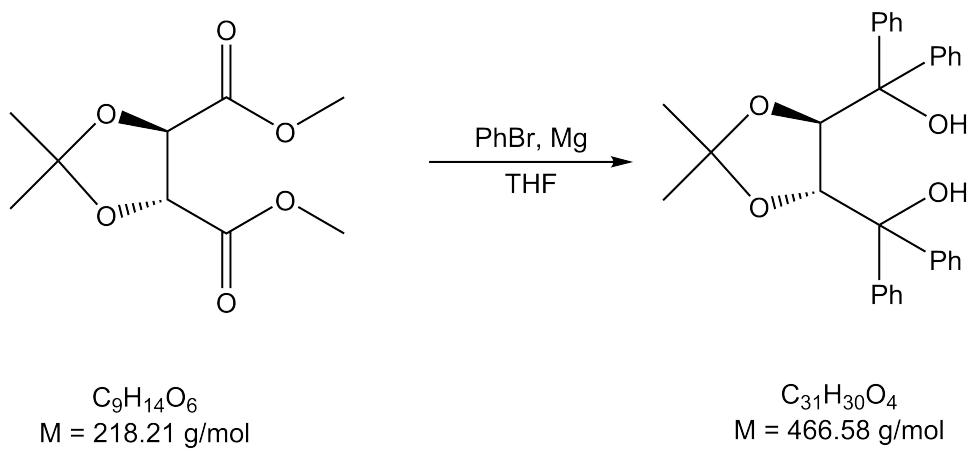


Darstellung von (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol

Präparat Nr. 3 von 7

1. Reaktionstyp: Grignard Reaktion



2. Berechnung des Ansatzes:

Es sollte (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol aus (*R,R*)-Dimethyl-2,3-*O*-isopropylidene tartrat (4.1 mL, 25 mmol) hergestellt werden. Die Umrechnung des Literaturansatzes ergab folgenden Ansatz:^[1]

Bezeichnung	M [g mol ⁻¹]	n [mmol]	Menge	Equiv
(<i>R,R</i>)-Dimethyl-2,3- <i>O</i> -isopropylidene tartrat	218.20	25	4.1 mL	1.00
Brombenzol	157.01	111	11.6 mL	4.44
Magnesium	24.30	116	2.82 g	4.67
Tetrahydrofuran			130 mL	LM

3. Durchführung^[1]

In einem 500 mL Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter und Rückflusskühler, wurde Magnesiumspäne (2.82 g, 116 mmol) vorgelegt. Anschließend wurde die Apparatur ausgeheizt und mit Inertgas gespült. Danach wurde Tetrahydrofuran (20 mL) in den Kolben gegeben und mit Hilfe eines Eisbades gekühlt. Der Tropftrichter wurde mit Brombenzol (11.6 mL, 111 mmol) in Tetrahydrofuran (75 mL) befüllt und einige Tropfen dieser Lösung wurde dem Reaktionsmedium hinzugegeben. Das Starten der Reaktion war am Sieden des Tetrahydrofurans zu erkennen. Der Rest der Brombenzol-Tetrahydrofuran-Mischung wurde anschließend vorsichtig zugetropft. Nach dem Ein-tropfen wurde das Reaktionsmedium eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde zum Reaktionsgemisch (*R,R*-Dimethyl-2,3-*O*-isopropylidentartrat (4.1 mL, 25 mmol) in Tetrahydrofuran (50 mL) bei 0 °C zugetropft und anschließend eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung (100 mL) unter Kühlung eines Eisbades hydrolysiert. Die Suspension wurde mit Essigsäureethylester (150 mL) extrahiert, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (2 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten Auszüge wurden mit einer Kochsalzlösung (gesättigt, 200 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wurde aus einer Dichlormethan-Methanol-Mischung umkristallisiert. Das Produkt (7.94 g, 17 mmol, 68 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

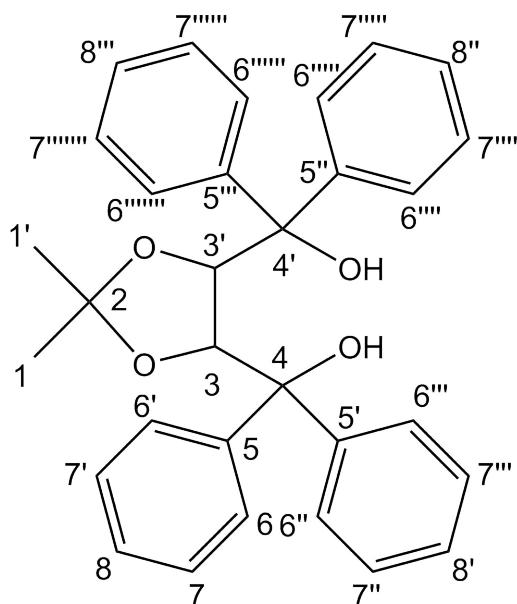
4. Ausbeute

$$\begin{aligned} 11.40 \text{ g (25 mmol)} &= 100 \% \\ 7.94 \text{ g (17 mmol)} &= 68 \% (\text{Lit.}^{[1]} : 88 \%) \end{aligned}$$

5. Spektrenauswertung

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (s, 6 H, 1-H), 4.53 (s, 2 H, 3-H), 7.11 – 7.48 (m, 20 H, 6-H, 7-H, 8-H) ppm.

¹³C-NMR (135 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 27.1 (CH₃, C-1), 78.1 (C, C-4) 81.0 (CH, C-3), 109.5 (C, C-2), 127.2 + 127.3 + 127.5 + 127.6 + 128.14 + 128.6 (5 × CH, C-6, C-7, C-8, C-9,

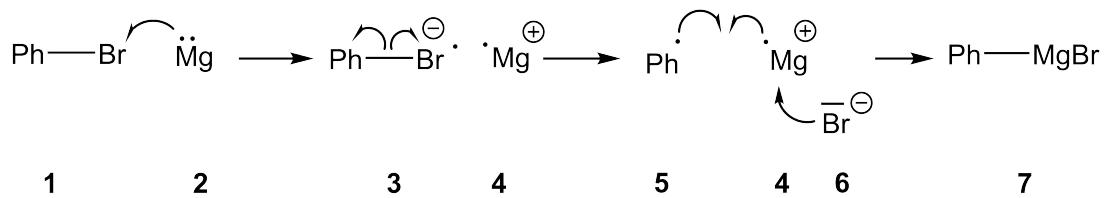


C-10), 142.7 + 145.9 (2 x C, C-5, C-5") ppm.

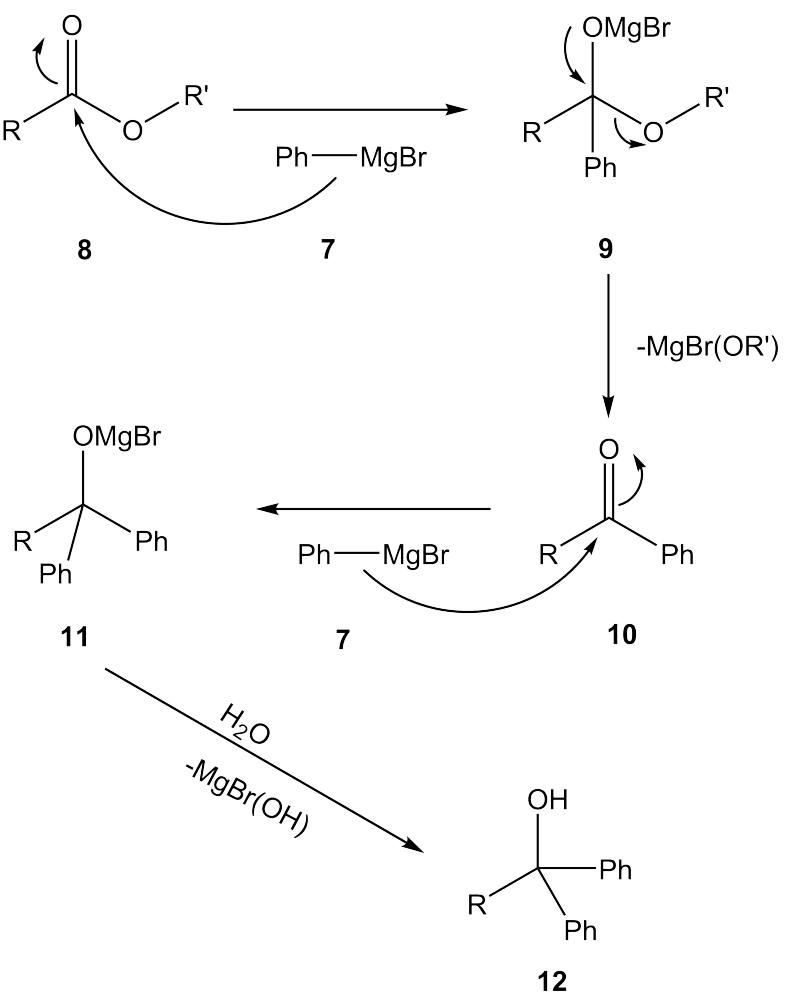
6. Mechanismus^[2]

Die Bildung des Grignard-Reagenz wird durch einen Einelektronentransferschritt eingeleitet. Das Magnesium(0) (2) gibt ein Elektron ab und reduziert dabei das Brombenzol (**1**). Das entstandene Phenylbromid-Anion **3** zerfällt in ein Phenyl-Radikal **5** und Bromid (**6**). Das zuvor entstandene Magnesiumradikal-Kation (4) reagiert zum einen mit dem Phenyl-Radikal (**5**) und wird zum anderen von Bromid (**6**) angegriffen. Es entsteht das Grignard-Reagenz Phenylmagnesiumbromid (**7**). Bei der Grignard-Reaktion eines Esters erfolgt eine Addition-Eliminierung. Das Phenylmagnesiumbromid (**7**) addiert zuerst an den elektrophilen Kohlenstoff des Esters **8** unter Bildung eines Magnesium-Alkoholats **9**, welches unter Abspaltung der Alkoxy-Gruppe in ein Keton umgewandelt wird. Danach reagiert das Keton **10** mit einem zweiten Equivalent Phenylmagnesiumbromid (**7**). Im Anschluss wird das entstandene Magnesium-Alkoholat **11** durch Hydrolyse in das gewünschte Produkt (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl- α , α , α' , α' -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (**12**) überführt.

Bildung des Grignard-Reagenz:



Grignard Reaktion:



7. Abfallentsorgung

Die nach dem Hydrolysieren verbleibenden wässrigen Phasen wurden nach einer pH-Wertbestimmung im Behälter für basische wässrige Abfälle entsorgt. Das im Rotationsverdampfer abgetrennte Lösungsmittel wurde im Behälter für halogenfreie Kohlenwasserstoffe entsorgt.

8. Literatur

- [1] X. Gao, J. Han, L. Wang, *Org. Letter.* **2015**, 4596 - 4599.
- [2] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden **2005**, S. 64.
- [3] J. Buddrus, *Grundlagen der Organische Chemie*, 4. Aufl., De Gruyter, Berlin **2011**, S. 496.