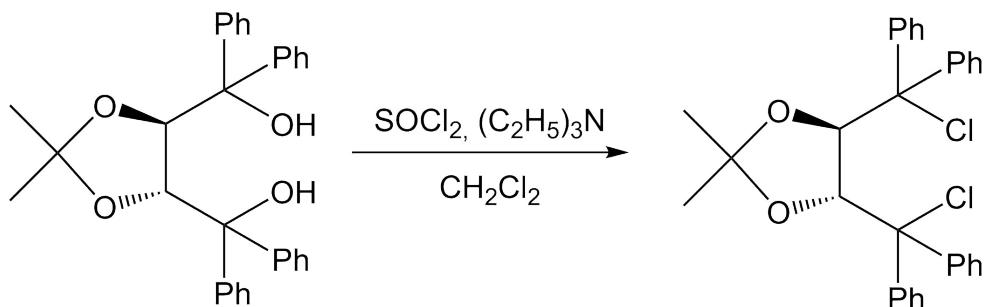


Darstellung von (*4R,5R*)-4,5-Bis(chlordiphenylmethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan

Präparat Nr. 4 von 7

1. Reaktionstyp: Innere nucleophile Substitution



(*4R,5R*)-2,2-Dimethyl-
 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolan-
 4,5-dimethanol
 $C_{31}H_{30}O_4$
 $M = 466.58 \text{ g/mol}$

(*4R,5R*)-4,5-Bis-
 (chlordiphenylmethyl)-
 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
 $C_{31}H_{28}Cl_2O_2$
 $M = 503.46 \text{ g/mol}$

2. Berechnung des Ansatzes:

Es sollte (*4R,5R*)-4,5-Bis(chlordiphenylmethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan aus (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (1.30 g, 2.8 mmol) hergestellt werden. Die Umrechnung des Literaturansatzes ergab folgenden Ansatz:^[1]

3. Durchführung^[1]

In einem 500 mL Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter und Rückflusskühler, wurden zunächst (*4R,5R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (1.30 g, 2.8 mmol) und Thionylchlorid (0.6 mL, 8.4 mmol) in Dichlormethan

Bezeichnung	M [g mol ⁻¹]	n [mmol]	Menge	Equiv
(4R,5R)-2,2-Dimethyl- α , α , α' , α'' -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol	466.57	2.8	1.30 g	1.00
Thionylchlorid	118.97	8.4	0.6 mL	3.00
Triethylamin	101.19	14.0	2.0 mL	5.00
Dichlormethan			80 mL	LM

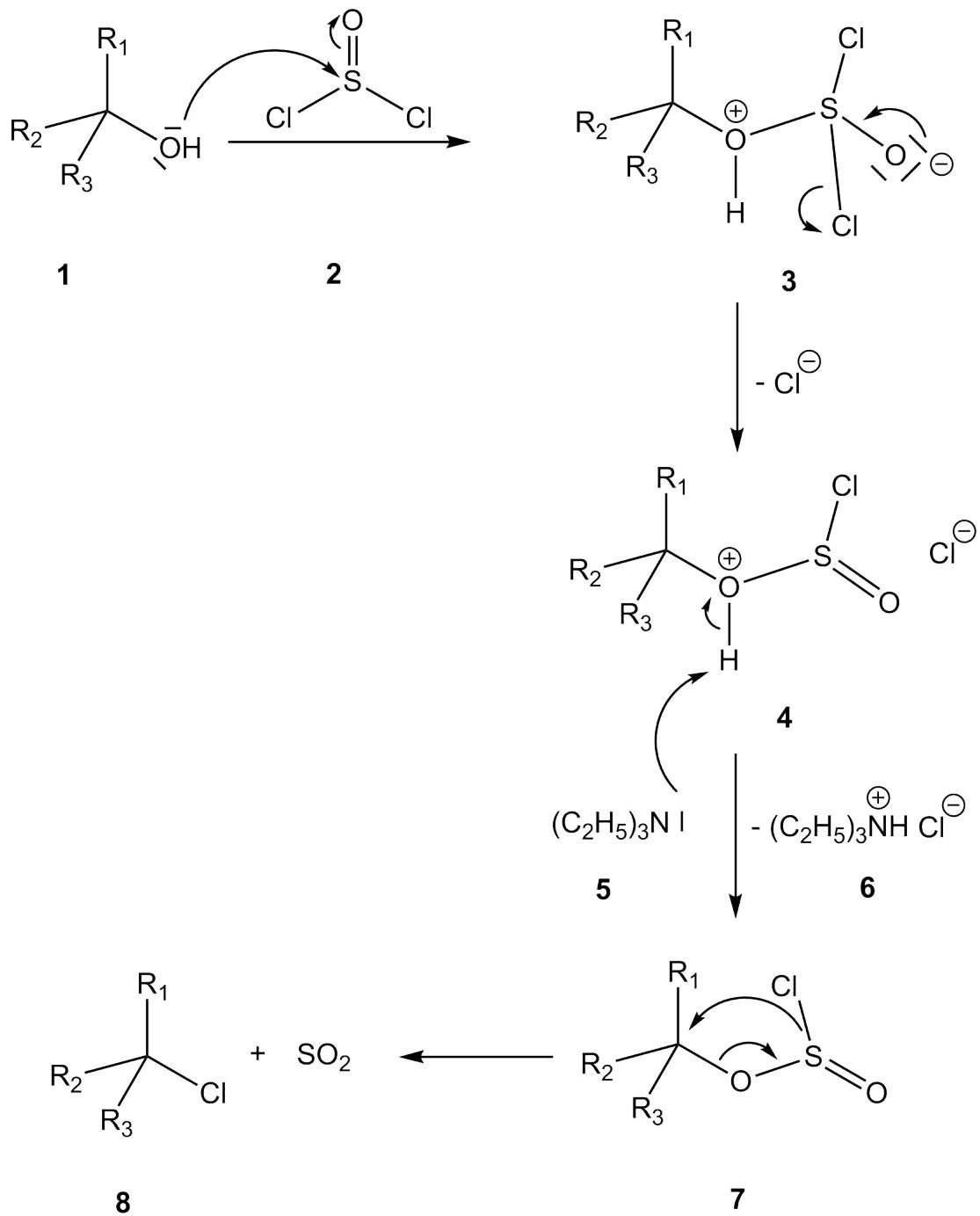
(25 mL) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde innerhalb von 20 Minuten Triethylamin (2.0 mL, 14.0 mmol) in Dichlormethan (25 mL) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Rückfluss 30 Minuten erhitzt. Danach wurde zum Reaktionsgemisch NaHCO₃ (gesättigt, 100 mL) hinzugegeben und noch 4 Stunden bei 10 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wurde aus Heptan umkristallisiert.

4. Fehlerbetrachtung

Die Synthese von (4R,5R)-4,5-Bis(chlordiphenylmethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan wurde zweimal durchgeführt. Laut den NMR-Messungen wurde das gewünschte Produkt in beiden Fällen nicht erhalten. Bei der ersten Durchführung war eine Unstimmigkeit zu beobachten. Das eingesetzte Thionylchlorid hat beim Vorlegen in dem Kolben sofort reagiert was an der Bildung von weißem dichten Nebel zu sehen war. Dies hätte erst bei der Zugabe von Triethylamin zum Reaktionsgemisch passieren sollen. Der entstandene Fehler ist auf einen undichten Apparaturaufbau zurückzuführen, der kleine Mengen Triethylamin ins Reaktionsmilieu einsickern lassen haben könnte. Bei der zweiten Durchführung trat dieser Fehler nicht auf, allerdings hat die Umsetzung nicht zum gewünschten Produkt geführt. Die NMR-Messungen weisen auf das mono-substituierte Produkt hin. Es könnte sein, dass eine vollständige Umsetzung durch eine frühzeitige Beendigung der Reaktion verhindert wurde. Des weiteren könnte das eingesetzte Thionylchlorid oder Triethylamin schon zu alt gewesen sein.

5. Mechanismus^[2]

Die Darstellung von Alkylhalogeniden mit Hilfe des Thionylchlorids (**2**) läuft nach einem internen S_Ni Mechanismus ab. Im ersten Schritt der Reaktion greift das Sauerstoffatom des Alkohols **1** das Thionylchlorid (**2**) an. Es bildet sich eine dipolare Zwischenstufe **3**, welche unter Abspaltung eines Chlorids in das Kation **4** umgewandelt wird. Im folgenden Schritt deprotoniert das Triethylamin (**5**) das Kation **4**, wobei unter Bildung eines stabilen Salzes **6** ein Schwefligsäureester **7** entsteht. Danach erfolgt eine intramolekulare nukleophile Substitution, bei der das Chlor auf den Kohlenstoff der ehemaligen Alkoholfunktion übertragen wird und gleichzeitig SO₂ abgespalten wird. Es bildet sich das gewünschte Produkt (4*R*,5*R*)-4,5-Bis(chlordiphenylmethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**8**).

Nukleophile Substitution (S_Ni)

6. 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 halogenhaltige Kohlenwasserstoffe entsorgt.

7. Literatur

- [1] R. Hilgraf, A. Pfalz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 37, 61 - 77.
- [2] K. Schwetlick, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-Vch, Weinheim **2001**, S. 230.