

Darstellung von Penta-1,3-dienyl-benzol

Reaktionstyp: Julia-Olefinierung

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren, Arbeiten unter Inertgas

Geräte:

Standardgeräte

Chemikalien:

Teil 1:	<ul style="list-style-type: none"> Ethylbromid (6.54 g) 2-Mercaptobenzothiazol (10.03 g) Kaliumhydroxid (3.37 g)
Teil 2:	<ul style="list-style-type: none"> 2-(Ethylmercapto)-benzothiazol (6.848 g) Oxon (43.0 g)
Teil 3:	<ul style="list-style-type: none"> 2-(Ethylsulfonyl)-benzothiazol (2.0 g) Zimtaldehyd (2.3 g) Lithiumdiisopropylamid (1.9 g)

Warnhinweise:

Ausführung:

Teil 1: Darstellung von 2-(Ethylmercapto)-benzothiazol

Zur Lösung von 3.4 g (0.06 mol) Kaliumhydroxid in 14 mL Wasser werden 10.0 g (0.06 mol) 2-Mercaptobenzothiazol gegeben und tropft unter Rühren langsam 6.54 g (0.06 mol) Ethylbromid zu, danach wird 6 h unter Rückfluss erhitzt.

Es wird auf RT abgekühlt und extrahiert dreimal mit je 20 mL Ether, die vereinigten Ether-Extrakte werden dreimal mit je 20 mL H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet.

Nach dem Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibt ein gelbliches Öl, das im Vakuum destilliert wird, sodass der Thioether als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 178 °C (18 mm) erhalten wird.

Ausbeute: g

Teil 2: Oxidation des Sulfids zum Sulfon

Zur Lösung von 2-(Ethylmercapto)-benzothiazol (6.84 g, 0.035 mol, 1.00 Äq.) in 250 mL Methanol wird eine wässrige Lösung (300 mL) Oxon (43 g, 0.07 mol, 2.00 Äq.) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Danach wird 24 h bei Raumtemperatur und eine Stunde bei 50 °C gerührt.

Die Mischung wird mit Diethylether (100 mL) verdünnt und mit 100 mL Wasser gewaschen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden mit Brine-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt.

Es werden farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 111-113 °C erhalten.

Ausbeute: g

Teil 3: Julia-Kocienski-Olefinierung (Eintopfreaktion)

In einer ausgeheizten, mit Stickstoff befluteten Apparatur werden zu einer Lösung von 1.1 g (1.51 mL, 0.0176 mol) Diisopropylamin in 12 mL Tetrahydrofuran (THF) (abs.) bei -25 °C 14 mL (0.022 mol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan-Lösung gegeben und für ca. 30 min. gerührt.

Anschließend wird auf -78 °C abgekühlt. Das Sulfon (2.0 g, 0.0088 mol) wird in der Zwischenzeit unter Stickstoff-Atmosphäre in Dimethoxyethan (DME) (abs.) (10 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Das intermediär hergestellte Lithiumdiisopropylamid (LDA) wird jetzt über eine Spritze in den Sulfonansatz gegeben und die Reaktionstemperatur auf -55 °C gebracht. Die Lösung wird 2 h bei -55 °C gerührt.

Der Zimtaldehyd (2.3 g, 0.0176 mol) wird in der Zwischenzeit im 5 mL DME (abs.) gelöst und auf -55 °C gebracht. Diese Lösung wird auch über eine Spritze in den Sulfonansatz gegeben. Die Mischung wird 2 h bei -55 °C gehalten, dann auf 0 °C gebracht und 3 h bei dieser Temperatur gehalten.

Nach DC-Kontrolle wird die Reaktion mit 7.5 mL Wasser gequentscht und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 50 mL Diethylether verdünnt und mit 1.0 M HCl (75 mL) gewaschen.

Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase viermal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, mit Brine-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert.

Die Reinigung des Produkts erfolgt über eine Kieselgel-Säule. Das Produkt wird als ein klares, farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: g

Fragen vor der Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion im Detail an.
2. Wie kann das Reaktionsende festgestellt werden?
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und deren Struktursicherung.
4. Wie unterscheiden sich Edukt(e) und Produkt im IR und $^1\text{H-NMR}$?

Aufgaben nach der Durchführung des Versuchs:

5. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 3!

Literatur:

--