

Universität Leipzig
Studiengang Chemie (Bachelor)
Grundpraktikum Organische Chemie

Toshiki Ishii

Leipzig, 2. Mai 2014

Isophoronoxid

Tag der Abgabe des Präparates 02.05.2014

Tag der Abgabe des Protokolls 02.05.2014

Isophoronoxid

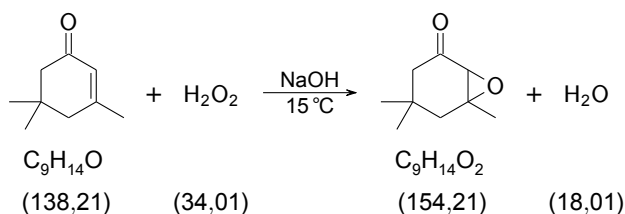
1. Einführung

Isophoronoxid entsteht durch Michael-Addition von HO_2^- an die α, β -ungesättigte Ketogruppe des Isophoron und anschließende Eliminierung von OH^- . Der Michael-Donator HO_2^- entsteht *in situ* durch Deprotonierung von H_2O_2 mittels NaOH .

2. Literaturangabe

- [1] Universität Leipzig: Grundpraktikum Organische Chemie, Anleitung AEC6: Isophoronoxid, Version vom 27.03.2012. https://moodle2.uni-leipzig.de/pluginfile.php/212921/mod_folder/content/0/Durchf%C3%BChrungen/3__AEC6%20Isophoronoxid.pdf (abgerufen 26.04.2014, 16:32)
- [2] C. A. Bunton, G. J. Minkoff: *The Oxidation of $\alpha\beta$ -Unsaturated Ketones with Alkaline Hydrogen Peroxide*, *J. Chem. Soc.* **1949**, 665. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9490000665>

3. Durchführung



In einen 500 mL-3-Halsrundkolben wurden 27,8 g (0,201 mol; 1,00 eq) Isophoron eingewogen sowie 60 mL 30 %- H_2O_2 -Lösung (67 g; 0,59 mol; 2,9 eq) und 200 mL MeOH (von Citronensäure abdestilliert) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 15°C abgekühlt und dann 18 mL 6 mol L^{-1} NaOH (4,32 g; 0,54 eq) innerhalb von 1 h unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 3 h bei $20^\circ\text{C} \dots 25^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktionslösung wurde in 240 mL H_2O eingegossen und dreimal mit je 70 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden zweimal mit je 80 mL H_2O und einmal mit 80 mL 3,0 % KI -Lösung (2,4 g; 0,014 mol) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde der Rückstand bei 18 mbar destilliert. Ausbeute: _____g.

4. Analytische Daten

Siedepunkt (____ mbar):

Literatur:^[1] $87^\circ\text{C} \dots 90^\circ\text{C}$

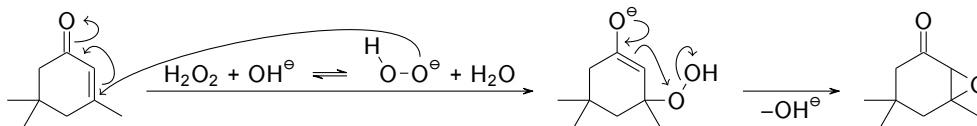
Brechungsindex: 1,4____

Literatur:^[1] 1,4500

5. Fehlerbetrachtung

Das gebildete Epoxid ist unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und reagiert mit OH^- und OMe^- (aufgrund von sterischer Hinderung langsam) weiter zum *trans*-Diol und zum β -Hydroxyether, was im Satzbetrieb die maximale Ausbeute limitiert.

6. Reaktionsmechanismus



H_2O_2 steht im alkalischen Milieu im Gleichgewicht mit HO_2^- . Dieses greift die polarisierte C=C-Bindung im Michael-System des Isophoron an und bildet dabei ein intermediäres Hydroperoxyenolat.^[2] Durch intramolekularen Angriff der Enolatfunktion an der HO_2 -Gruppe wird unter Abspaltung von OH^- das Produkt gebildet. Die schlechte Abgangsgruppenqualität von OH^- wird in diesem Fall durch die relative Stabilität der gebildeten C–O-Bindung im Vergleich zur gespaltenen O–O-Bindung kompensiert.

Aus sterischen Gründen entsteht im zweiten Schritt spezifisch das *syn*-Produkt. Der Mechanismus ist unter den Reaktionsbedingungen im ersten Schritt nicht stereoselektiv in Bezug auf die Stellung der Methylgruppe; es entsteht das Racemat.

7. Recycling und Entsorgung

H_2O_2 in Lösungen wurde durch Einwirkung von NaOH über mehrere Stunden zersetzt und alkalische Lösungen mit HCl neutralisiert. Dann wurden die Lösungen in den organischen Abfall entsorgt.

8. Anlagen

- Kopie der Originalvorschrift
- Kopie des Syntheseprotokolls
- Kopie des Laborjournals