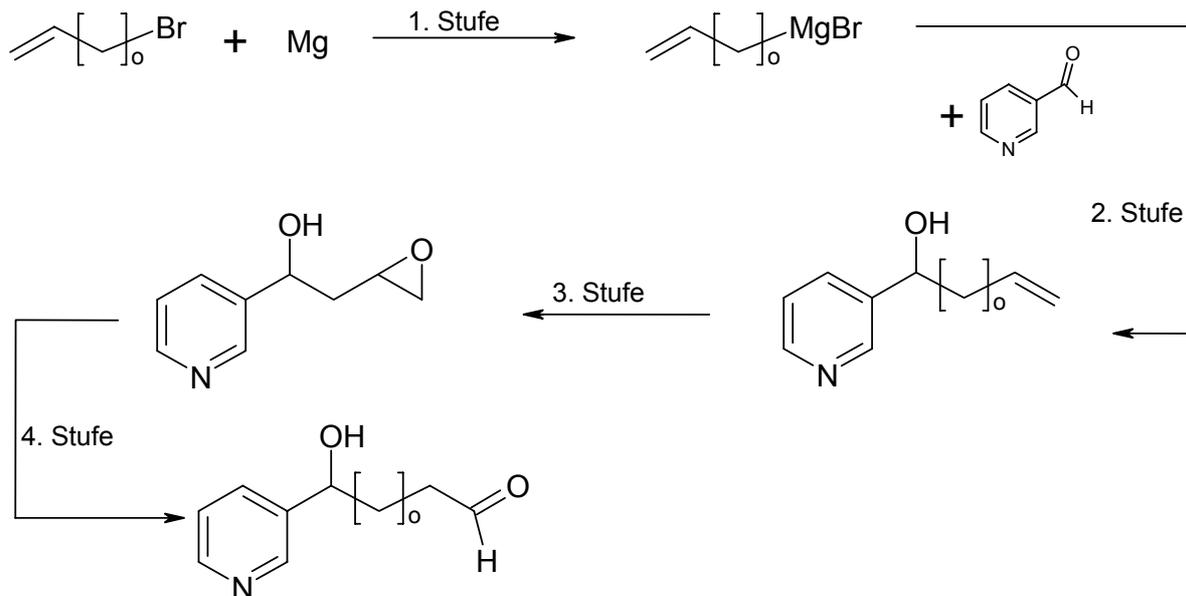
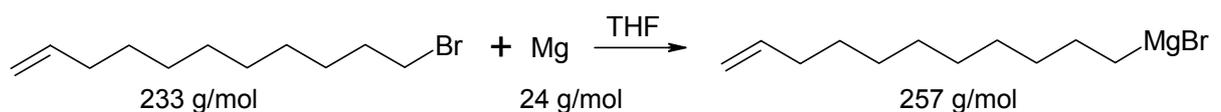


12-Hydroxy-12-pyridin-3-yl-dodecanal

Literatur: Synthesen in der organischen Chemie, S. 476
private Vorschriften



1. Stufe:

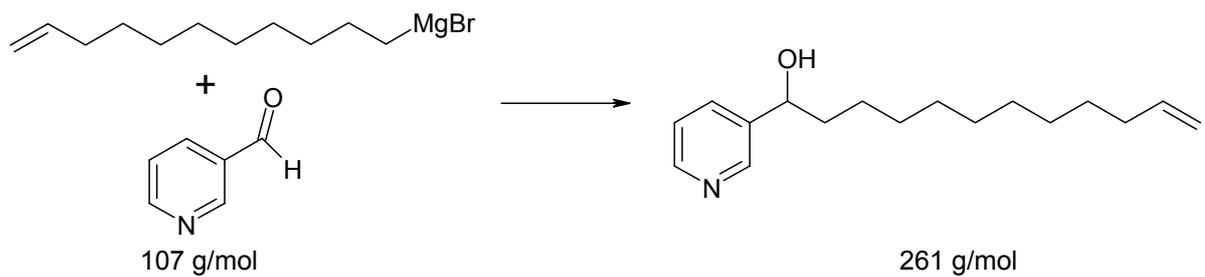


Ansatz:

11-Brom-undec-1-en	2,5 g = 10,7 mmol = 4,7 ml
Magnesium	0,5 g = 420,8 mmol
THF	50 ml
1,2-Dibromethan	einige Tropfen

In einem Schlenkcolben werden die Magnesiumspäne in THF vorgelegt. Man gibt etwa 1 ml des 11-Brom-undec-1-en und einige Tropfen 1,2-Dibromethan als Starter zu und erhitzt mit dem Heizpilz bis die Reaktion anspringt. Die Lösung wird langsam trüb. Dann gibt man bei Raumtemperatur den Rest des 11-Brom-undec-1-en langsam zu und rührt eine Stunde.

2. Stufe:



Ansatz:

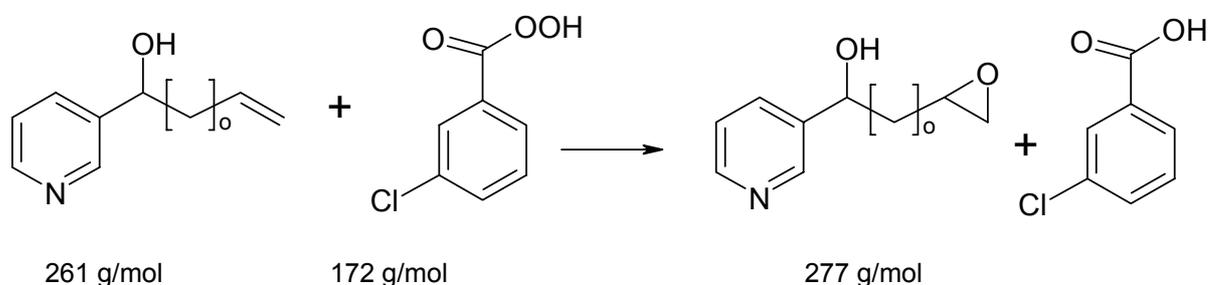
Grignard-Reagenz	direkt aus 1. Stufe
Pyridin-3-carbaldehyd	0,8 g = 7,5 mmol = 0,7 ml
Ether	50 ml

In einem weiteren Rundhalskolben legt man den Pyridin-3-carbaldehyd in Ether vor, kühlt im Eisbad und tropft mit einer Spritze das Grignard-Reagenz zu. Man lässt über Nacht rühren, kocht dann nochmals auf und fügt anschließend 100 ml verdünnte HCl zu, wobei die gelbe Lösung trüb weiß wird. Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit etwa 20 ml KOH (4N) auf etwa pH 11 gebracht. Dann extrahiert man drei Mal mit je 100 ml Ethylacetat, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel mit dem Rotationsverdampfer ab. Der Ansatz lieferte kein zufriedenstellendes NMR, es war kein Pyridinring mehr vorhanden, also wurden die Schritte wiederholt und schließlich bleiben 1,65 g eines gelblichen Öls zurück.

Ausbeute: 1,65 g = 6,3 mmol; $6,3 \text{ mmol} / 7,5 \text{ mmol} * 100 = 84 \%$

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta(\text{ppm})$ 1,17 – 1,35 (m, 18H, CH_2), 3,02 (s, 1H, OH), 4,68 (t, 1H, HCOH), 4,95 (m, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 5,79 (m, 1H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 7,26; 7,69; 8,42 (m, 4H, arom. CH).

3. Stufe:



Ansatz:

Olefin	1,65 g = 6,3 mmol
3-Chlor-perbenzoesäure (77 %ig)	1,67 g = 7,5 mmol

Benzol

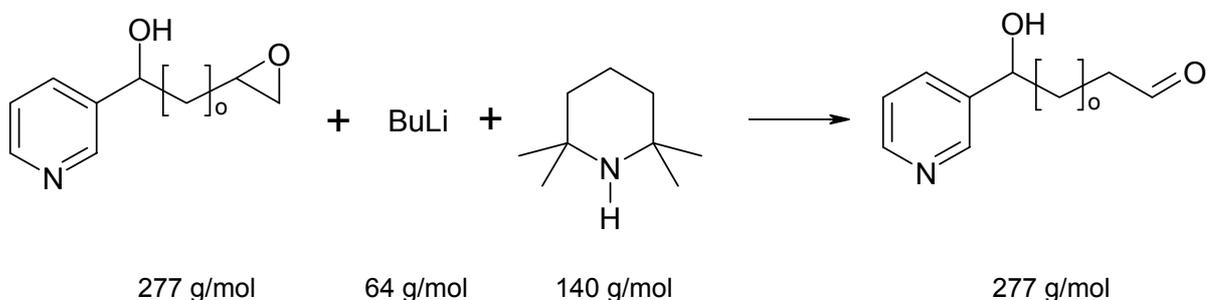
30 ml

Man legt in einem Rundkolben das Olefin in Benzol vor und gibt die Persäure darauf. Im Eisbad rührt man über Nacht unter N₂-Schutzgas-Atmosphäre, dabei erwärmt sich die Lösung auf RT. Man fügt einige ml Kalilauge zu und schüttelt mehrmals mit Ethylacetat aus. Anschließend trocknet man über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel. Man erhält 1,37 g des festen weißen Epoxids.
Ausbeute: 1,37 g = 4,9 mmol; 4,9 mmol / 6,3 mmol * 100 = 78 %

¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) ähnlich wie oben; zusätzlich: 2,39; 2,68; 2,84 (m, 3H, Epoxidring), außerdem ist noch Olefin vorhanden.

Auch im Massenspektrum ist zu sehen, dass zwar hauptsächlich das Epoxid entstanden ist (M⁺ = 278), aber noch beträchtlich Olefin vorhanden ist (M⁺ = 262).

4. Stufe:



Ansatz:

Epoxid	1,37 g = 4,9 mmol
Butyl-Lithium	0,55 g = 2,0 mmol
2,2,6,6-Tetramethylpiperidin	0,28 g = 2,0 mmol
THF	20 ml

Das Butyl-Lithium und das Piperidin werden bei -40 °C in wasserfreies THF gegeben und zwei Stunden gerührt. Dabei erwärmt sich die Lösung auf -10 °C. Anschließend gibt man bei -40 °C das Epoxid in 5 ml THF zu und rührt über Nacht. Die Lösung erwärmt sich auf RT. Man gießt die Lösung dann auf Eiswasser, fügt etwas Kalilauge zu (~ pH 12) und extrahiert drei Mal mit je etwa 30 ml Ether. Man trocknet über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel.

Im ¹H NMR-Spektrum war kein Aldehyd-Peak bei δ = 9-10 ppm zu finden. Es ist also nicht das gewünschte Produkt entstanden. Es war nur Edukt zu erkennen.