

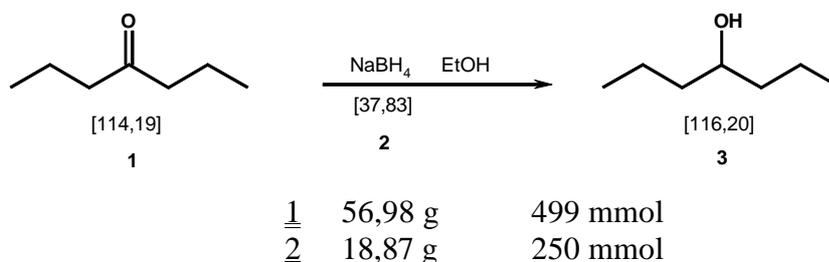
## SYNTHESE VON 1-CYANO-1-(PROPYLBUTYL)-2-PROPYLPENTAN

### 1. Einführung

Die Synthese von 1-Cyano-1-(propylbutyl)-2-propylpentan verläuft, ausgehend von 4-Heptanon über zwei Zwischenprodukte. Das Keton wird im ersten Schritt zum Alkohol reduziert, um dann die entstandene OH-Funktion durch eine Substitutionsreaktion gegen Br auszutauschen. Im dritten und letzten Schritt werden zwei Äquivalente des 4-Heptylbromids mit Acetonitril zum gewünschten Produkt umgesetzt.

### 2. Durchführung

#### 1. Stufe

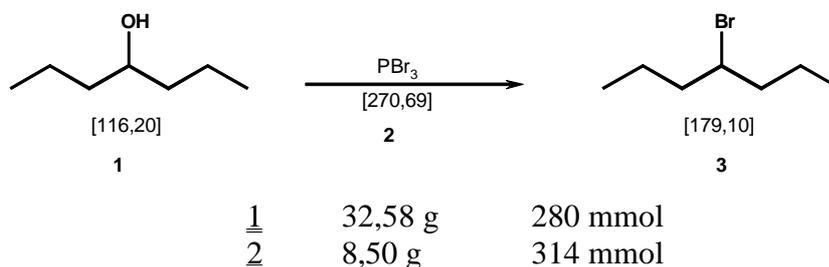


1 wird in 200 ml Ethanol gelöst und über einen Zeitraum von ca. 10 min mit 2 versetzt, wobei ein Temperaturanstieg zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt kann mittels DC-Analyse nachgewiesen werden. Als Laufmittel wird ein Gemisch aus Hexan/Et<sub>2</sub>O 3:1 verwendet (Der Alkohol wird durch Eintauchen der DC-Folie in KMnO<sub>4</sub>-Lösung sichtbar gemacht). Anschließend wird der Ansatz für ½ h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird nach Entfernen des Ethanols im Vakuum mit 250 ml Wasser aufgenommen und mit jeweils 100 ml Et<sub>2</sub>O 5 mal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nach Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuum vom Ether befreit. Der Rückstand wird destilliert, wobei die ersten Tropfen Vorlauf verworfen werden. Eine farblose Flüssigkeit geht bei einer Siedekopftemperatur von 63°C bei einem Druck von 13 mbar über.

$$m(\text{Produkt}) = 32,58 \text{ g} \quad n(\text{Produkt}) = 280,3 \text{ mmol}$$

Daraus errechnet sich eine Ausbeute von 56,1%

#### 2. Stufe



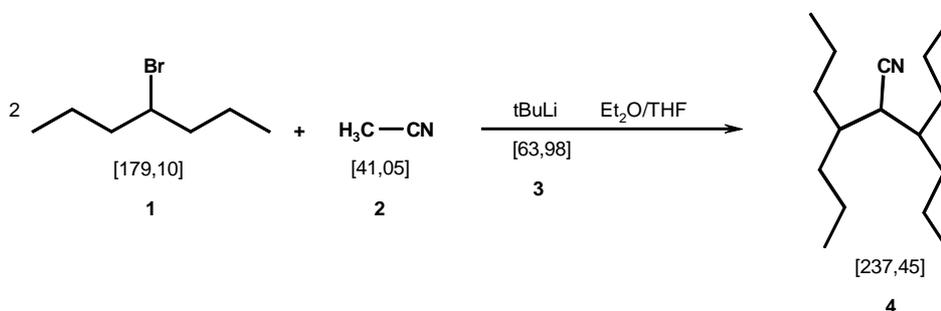
In einem Kolben wird 1 vorgelegt und 2 langsam unter Eiskühlung zugetropft, so daß die Temperatur 5°C nicht überschreitet. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Zum Ansatz werden 100 ml Wasser gegeben und 4 mal mit ca. 50 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organischen Phasen werden anschließend über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Nach Entfernen der Ethers im Vakuum ergibt die Destillation eine farblose Flüssigkeit, die bei einer Siedekopftemperatur von 57°-60°C bei einem Druck von 13 mbar übergeht.

$$m(\text{Produkt}) = 33,8 \text{ g} \quad n(\text{Produkt}) = 188 \text{ mmol}$$

Daraus errechnet sich eine Ausbeute von 67,3%

<sup>1</sup>H NMR (200MHz CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0,93 (t, J = 2,4 Hz, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 1,1-2,0 (m, 8H, 4CH<sub>2</sub>), 4,0 (m, 1H, CHBr)

### 3. Stufe



<u>1</u>	8,0 g	47 mmol
<u>2</u>	0,786 g (1 ml)	314 mmol
<u>3</u>	40 ml (1,6 M)	64 mmol

In einem Kolben wird 3 unter Argon vorgelegt. 18 ml trockener Ether und anschließend in 10 ml Ether gelöstes 2, werden bei -78°C zugetropft. Nach etwa 1 h wird unter Erwärmung auf Raumtemperatur 1, in 15 ml THF, tropfenweise zugegeben, wobei ein Kristallbrei ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 20 ml Wasser aufgearbeitet. Der entstandene Niederschlag löst sich dabei auf. Die Lösung wird mit insgesamt 300 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Extrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und der Ether in Vakuum abdestilliert. Gleichzeitig wird überschüssiges 4-Heptylbomid bei 7mbar und ca. 55°C Badtemperatur mit entfernt. Die Destillation ergibt eine gelbliche Flüssigkeit die bei 0,18 mbar und 143°C Siedekopftemperatur übergeht.

Im <sup>1</sup>H NMR sind deutlich die Signale des Eduktes noch zu erkennen. Teilweise noch Nebenprodukt, welches vermutlich durch Eliminierung von HBr aus dem Bromid entstanden ist. Dies würde auch das Signal bei 5,4 ppm erklären. Im Spektrum sind die zu erwartenden Signale des Produkts nicht zu finden.

Literatur:

L. F. Titze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im org. -chem. Praktikum und Forschungslaboratorien*, 2. Auflage, Georg Thime Verlag, Stuttgart, New York **1991**

C.-M. Hsueh, C. S. Marvel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1928**, 50, 857

H. Langhals et al., *Tetrahedron*, **2000**, 56, 5435-5441