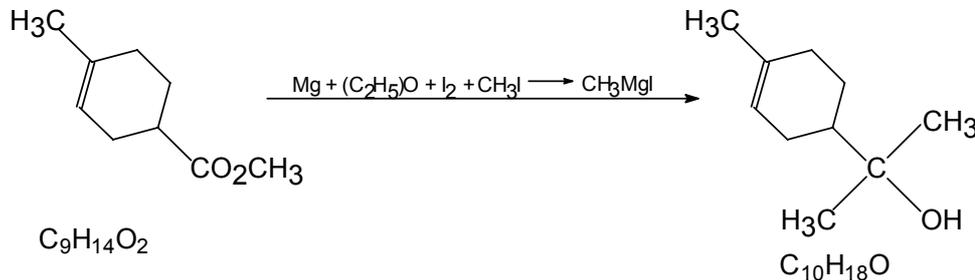


3. Synthese: α -Terpeneol



1. Berechnung:

darzustell. Produktmenge: 3,1 g $\frac{3,1\text{g}}{0,82} = 3,79\text{ g}$ entsprechen 0,02 mol

Literatur-Ausbeute: 82 %

4-Methylcyclohex-3-en-1-carbonsäuremethylester	Magnesium	Methyljodid	α -Terpeneol
154,2 g/mol	24,3 g/mol	141,9 g/mol	154,2 g/mol
4,5 g (0,02 mol)	1,6 g (0,07 mol)	10,1 g (0,07 mol)	3,79 g

2. Durchführung:¹

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 1,6 g Magnesium-Späne mit 7 ml wasserfreiem Ether überschichtet und nach Zugabe eines Jod-Kristalls einige ml einer Lösung von 10,1 g Methyljodid in 12 ml Ether zugesetzt, bis die Reaktion ansprang.

Die restliche Lösung wurde mit dem Tropftrichter langsam (ca. 1h) unter Rühren zugetropft, daß die Grignardierung unter gelindem Sieden ablief.

Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 min unter Rückfluß erhitzt.

Dann wurde ca. 4,5 g 4-Methylcyclohex-3-en-1-carbonsäuremethylester in 12 ml Ether in die entstandene Methylmagnesiumjodid-Lösung innerhalb von 40 min unter Rühren zugetropft. Die Reaktion kam zum mäßigen Sieden und trübte sich. Anschließend wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt.

Die so erhaltene Lösung wurde mit einem Eisbad abgekühlt und eine vorgekühlte Lösung aus 13,5 g NH_4Cl in 70 ml Wasser zugegeben. Die Ether-Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit je 12 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden dann über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Anschließend wurde dann der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert, wobei das α -Terpineol als farblose Flüssigkeit bei 97-99 °C überging.

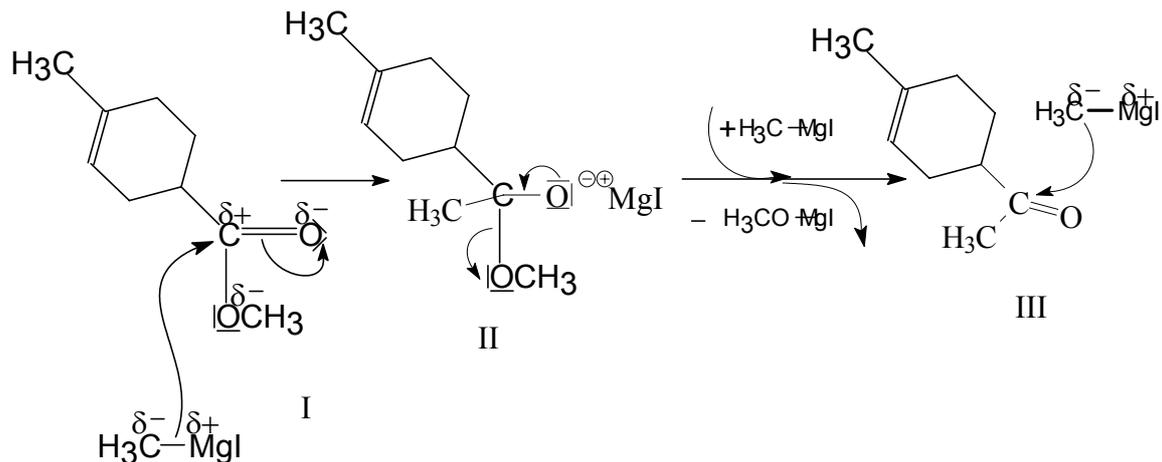
3. Auswertung:

<i>Ausbeute:</i>	1,8 g (58 %)	Literatur ¹ : 82 %
<i>Siedepunkt:</i>	97-99 °C/Wasserstrahlvak.	Literatur ¹ : 94-95 °C/15 Torr
<i>Brechungsindex:</i>	$n_D^{20} = 1,4788$	Literatur ¹ : $n_D^{20} = 1,4790$
<i>IR-Spektrum:</i>	<i>Flüssigkeit</i>	

Wellenzahl cm^{-1}	Schwingungstyp	Verbindungsart
3400	O-H-Valenz	Alkohole
2960	CH_3 -Valenz	Kohlenwasserstoffreste
1420, 1370	CH_3 -, CH_2 -Deformation	Kohlenwasserstoffreste
1150	-C-O-Valenz	tertiäre Alkohole
920, 770	=C-H-Deformation	monosubstituierte Benzen

Reaktionsmechanismus zur Bildung von tertiären Alkoholen durch Addition von Grignard-Verbindungen an Carbonsäureestern.³

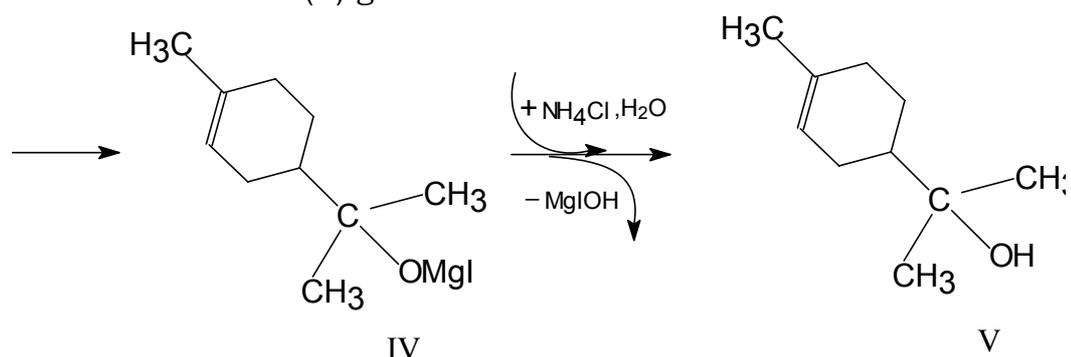
Die im ersten Reaktionsschritt gebildete Grignardverbindung (Methylmagnesiumiodid) enthält eine Kohlenstoff-Magnesium-Bindung, die stark polar ist und bei der der Kohlenstoff negativ polarisiert ist. Somit kann sich der (eine negative Teilladung tragende) Methylrest der Grignardverbindung an das positivierete Carbonyl-kohlenstoff des Esters anlagern (I), wobei sich die Doppelbindung der Carbonylgruppe zum



Sauerstoffatom umklappt (II). Beim Zurückklappen des freien Elektronenpaares spaltet sich das Alkoholation ab und es entsteht ein Keton.(III)

Im nächsten Schritt greift die Methylgruppe des Methylmagnesiumiodids ähnlich wie im ersten Schritt am Carbonylkohlenstoffatom nucleophil an, und das Magnesium lagert sich an das Sauerstoffatom an (IV).

Zur Überführung in den Alkohol gibt man eine wässrige Ammoniumchlorid-Lösung hinzu. Das Magnesiumalkoholat wird dabei hydrolytisch gespalten, wobei der tertiäre Alkohol (V) gebildet wird.



Literatur:

1. Tietze/Eicher: Reaktionen und Synthesen im org.-chem. Praktikum, S.437f. Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York (1981)
2. Morrison/Boyd: Lehrbuch der Organischen Chemie, 3. Auflage. VCH 1986, S.539ff
3. Vollhardt: Organische Chemie, S. 828. VCH Weinheim (1990)
4. Sadtler Research Laboratories Inc.; IR-Spektren, Nr. 29703