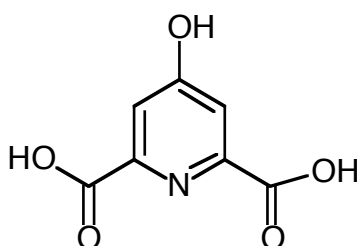


OC-F Assistent (Datum, Unterschrift):

OC-F Auftraggeber (Datum, Unterschrift):

**Darstellung von  
Chelidamsäure  
(gekürzte Version)**



**Protokoll  
zum  
Organisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene Teil 1**

unter Anleitung von  
**Timo Liebig**  
**AK Professor Dr. Lüning**

ausgearbeitet und vorgelegt von

**Knut Ritter**

**CAU Kiel  
WS 2003/04**

## 1. Einleitung und wissenschaftlicher Hintergrund

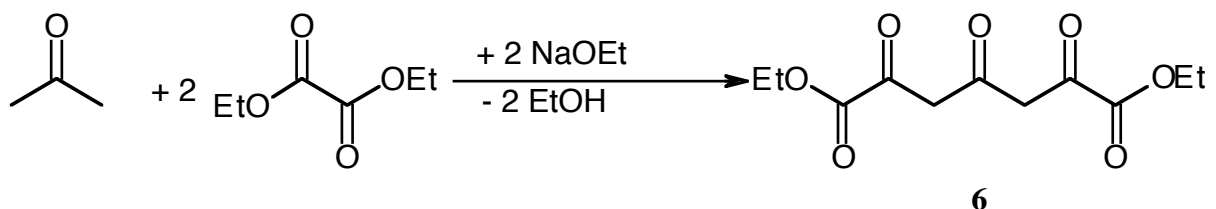
[...]

## 2. Syntheseübersicht

Die Darstellung von Chelidamsäure **2** gelingt über eine Aldolreaktion von Aceton mit Oxalsäurediethylester, anschließender Umsetzung des Produktes **6** mit konz. Salzsäure zur Chelidonsäure **7** und abschließender Reaktion mit konz. Ammoniak.

### 2.1 Darstellung von 2,4,6-Trioxo-heptan-1,7disäurediethylester **6** nach Claisen<sup>[3]</sup>

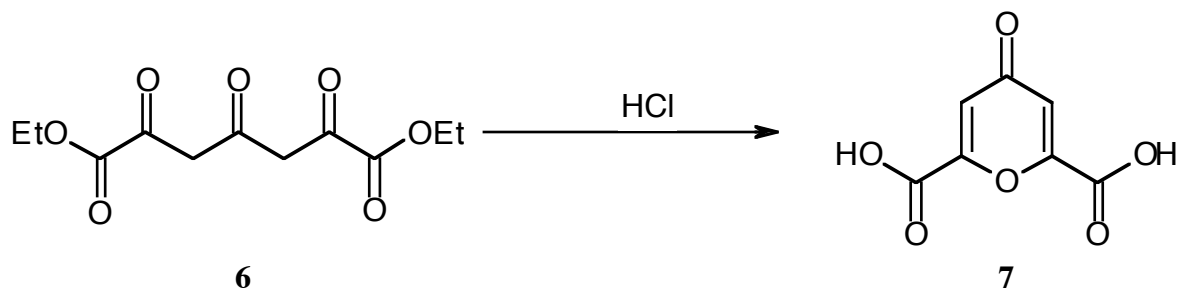
Bei dieser Aldolreaktion werden zu einer Natriumethanolatlösung Aceton und Oxalsäurediethylester gegeben; es fällt das Kupplungsprodukt **3** aus.



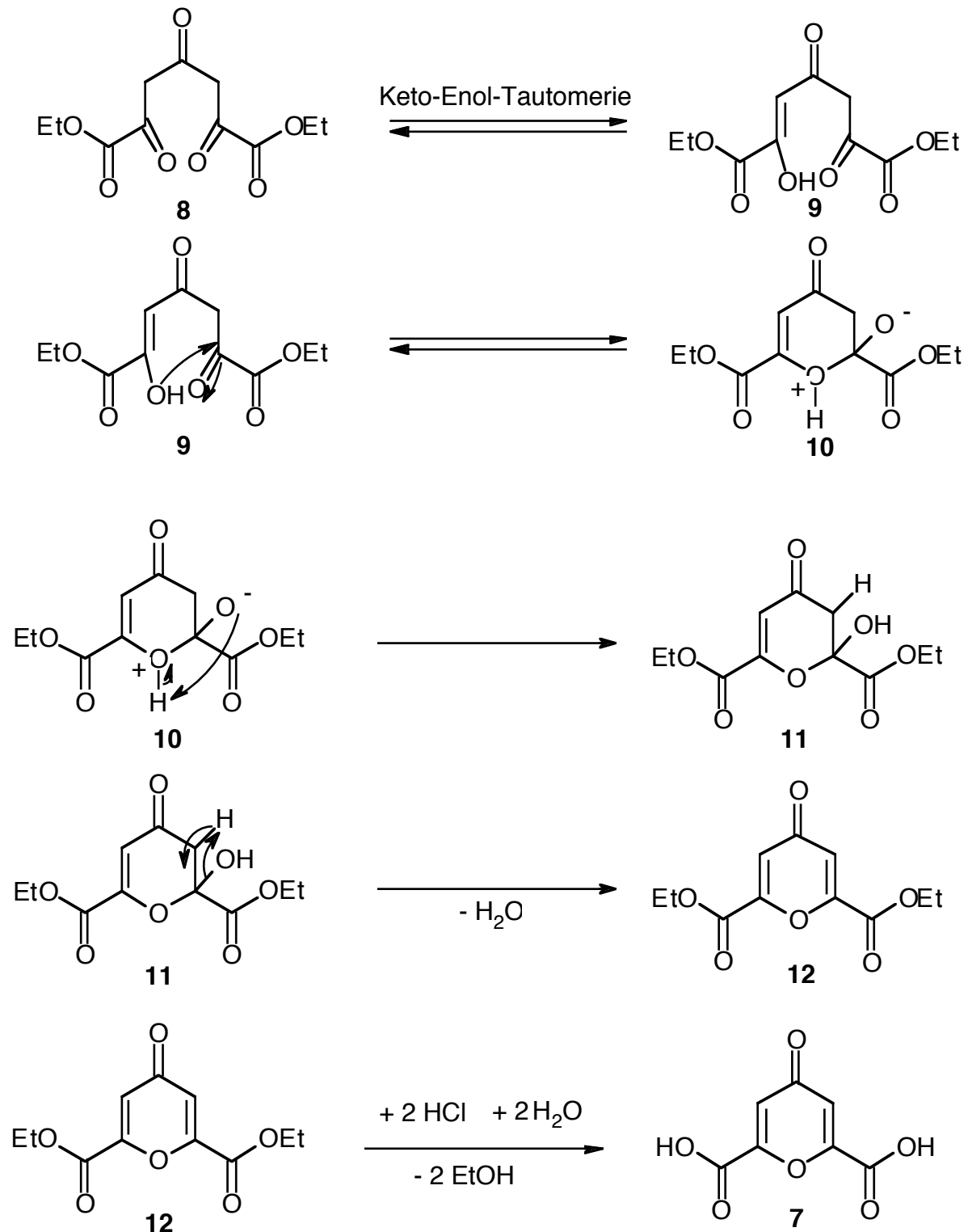
Schema 3. Aldolreaktion von Aceton und Oxalsäurediethylester nach Claisen.<sup>[3]</sup>

### 2.2 Darstellung von Chelidonsäure **7** nach Willstätter und Pummerer<sup>[4]</sup>

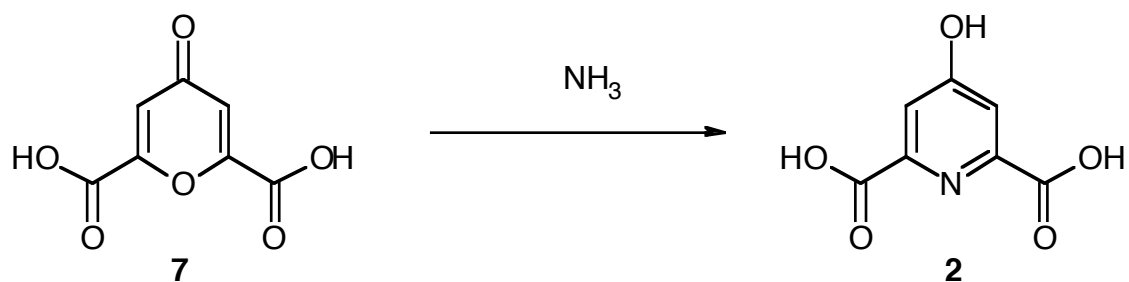
Um den Ringschluß zur Chelidonsäure **7** zu ermöglichen, wird **6** mit konz. Salzsäure versetzt, wobei gleichzeitig der Ester hydrolysiert wird. Dabei reagiert die Enolform der einen Carbonylgruppe mit der anderen, wobei es zur Halbketalbildung kommt und sich nach Wasserabscheidung das konjugierte System ausbildet.



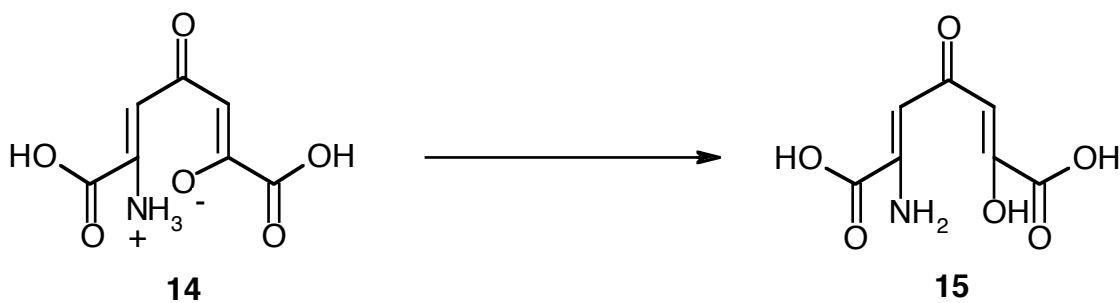
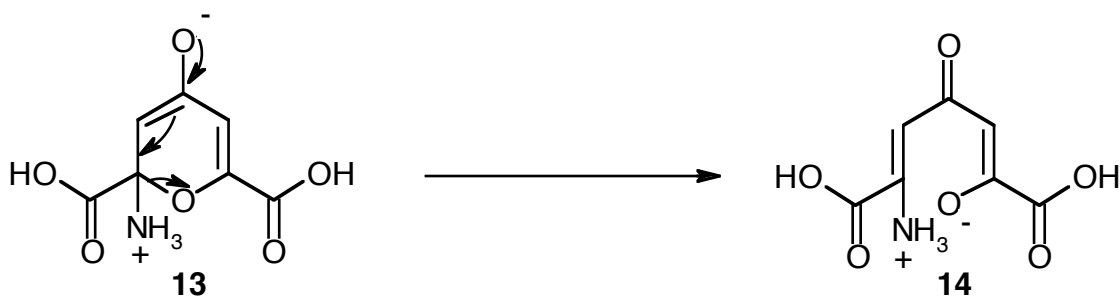
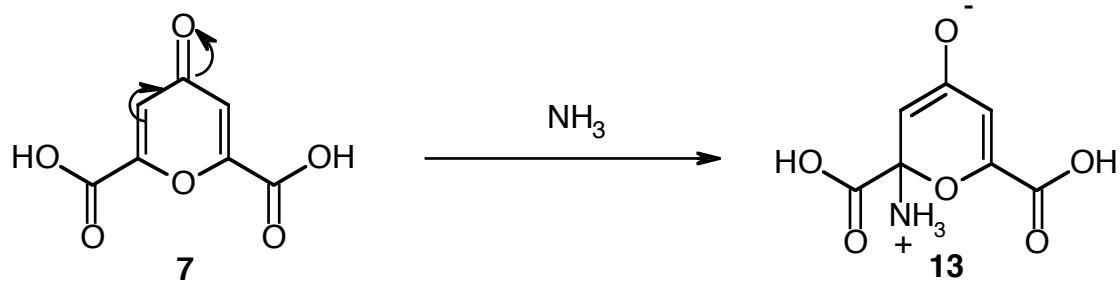
Mechanismus:

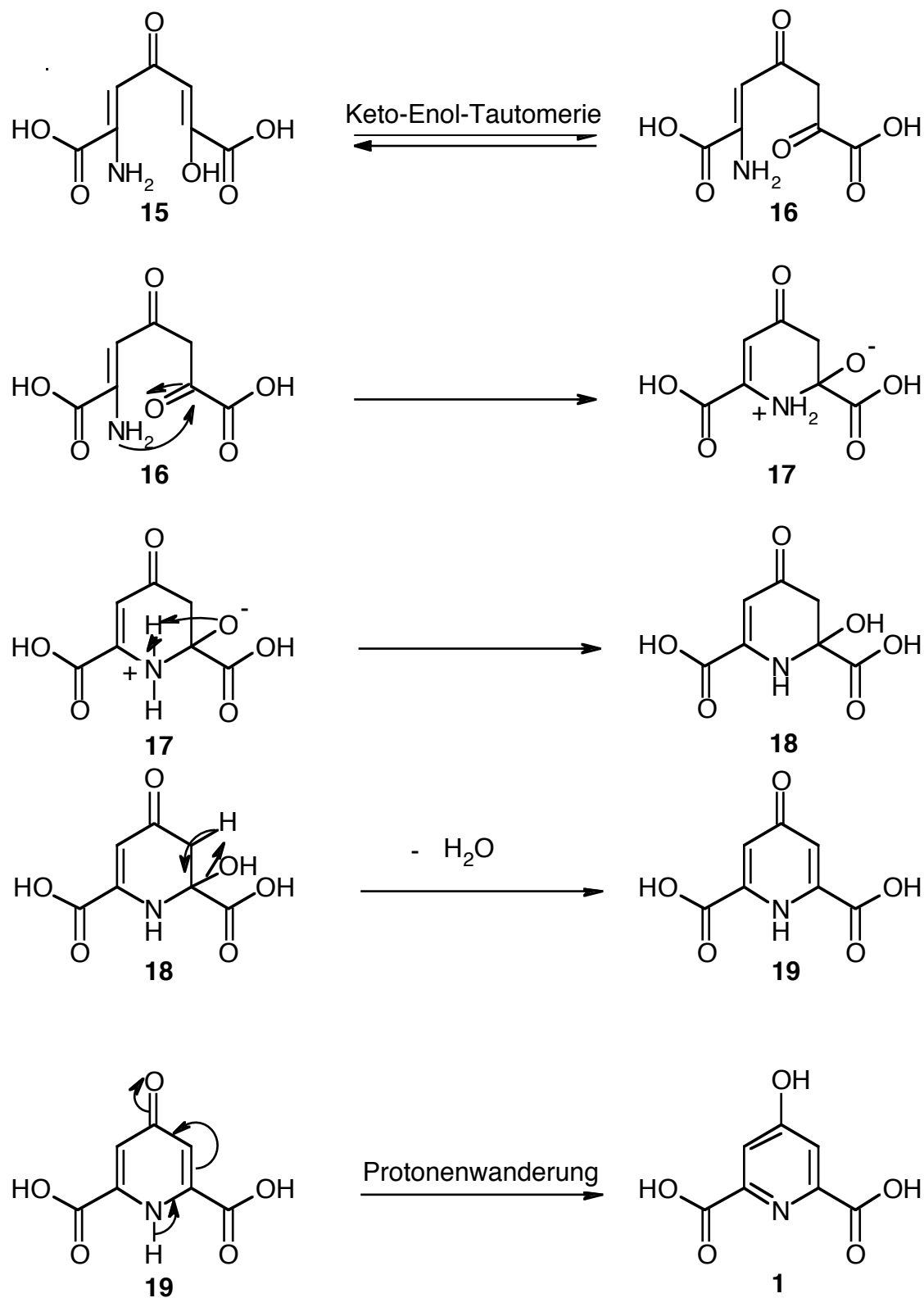
Schema 4. Ringschluß und Hydrolyse des Diesters nach Willstätter und Pummerer.<sup>[4]</sup>**2.3 Darstellung von Chelidamsäure 2 aus 7 nach Haitinger und Lieben<sup>[5]</sup>**

Abschließend erfolgt Zugabe von konz. Ammoniak, um so das PyridinGrundgerüst aufzubauen und damit die Chelidamsäure **2** zu erzeugen.



Mechanismus:



Schema 5. Abschließende Darstellung der Chelidamsäure **1** nach Haitinger und Lieben.<sup>[5]</sup>

### 3. Aufgabenstellung

Die Zielverbindung **1** soll in 2 Stufen dargestellt werden. Dabei soll nach den Synthesen von Claisen,<sup>[3]</sup> Willstätter und Pummerer,<sup>[4]</sup> sowie nach Haitinger und Lieben<sup>[5]</sup> verfahren werden.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Darstellung von 2,4,6-Trioxo-heptan-1,7-disäurediethylester 6

15.33 g (0.66 mol) Natrium wurden in 300 mL trockenem Ethanol gelöst. Die Lösung wurde bis zum Siedenden erhitzt, halbiert, wobei die eine Hälfte zur Seite gestellt und warmgehalten wurde. Zur anderen Hälfte wurde eine Mischung aus 25.0 mL (0.33 mol) wasserfreiem Aceton und 70.0 mL (0.34 mol) Oxalsäurediethylester gegeben, wobei ein gelbgrüner Feststoff ausfiel. Um eine gute Durchmischung zu gewährleisten, wurden zusätzlich zur anderen Hälfte der Ethanolatlösung 200 mL Ethanol hinzugegeben. Nach Zusatz von weiteren 50.0 mL (0.35 mol) Oxalsäurediethylester ließ man den Ansatz für 30 min rühren und entfernte anschließend ca. 150 mL Ethanol i. Vak. Der Rückstand wurde zu einer Mischung aus 100 mL konz. Salzsäure in 350 mL Eiswasser gegeben und der gelb-schaumige Niederschlag abgesaugt.

### 4.2 Darstellung von Chelidonsäure 7

Der gelbe Feststoff wurde mit 150 mL konz. Salzsäure 22 h erhitzt. Nach Abkühlen wurde der hellbraune Rückstand abfiltriert, zweimal mit je 70 mL Diethylether gewaschen und ohne vollständige Trocknung weiterverarbeitet.

### 4.3 Darstellung von Chelidamsäure 1

Der Chelidonsäurerückstand wurde in 533 mL konz. Ammoniak 5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei nach jeder Stunde weitere 100 mL Ammoniak hinzugefügt wurden. Anschließend wurde mit konz. Salzsäure ein pH-Wert von 2-3 eingestellt, wobei ein hellbrauner Feststoff ausfiel. Nach Abfiltrieren wurde die Prozedur wiederholt und das Produkt i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 14.6 g (24%) (Lit.<sup>[6]</sup>: 43 %)

Schmp. >220 °C; (Lit.<sup>[6]</sup>: 247-248°C)

IR(KBr):  $\nu = 3606$  (s), 3447 (s), 1714 (s), 1615 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

Anmerkung: Die weiteren Signale bei 3118 (m), 2502 (s), 1395 (s), 799 (s), 759 (m) und 628 (m)  $\text{cm}^{-1}$  konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, da das Produkt nach dem Wunsch des Auftraggebers nicht weiter gereinigt werden sollte.

## 5. Fazit

Die Darstellung von Chelidamsäure **1** verlief nicht den Erwartungen entsprechend. Grund für die geringe Ausbeute könnte die Tatsache sein, dass bei der Synthese von 2,4,6-Trioxoheptan-1,7-disäurediethylester **6** die angegebene Menge an trockenem Ethanol bei weitem nicht ausreichte, um eine ausreichende Durchmischung des Ansatzes zu gewährleisten. Trotz Zugabe der doppelten angegebenen Menge Ethanol änderte sich die Konsistenz nur geringfügig.

## 6. Literaturangaben

- [1] aktuelle Arbeiten, T. Liebig, CAU Kiel.
- [2] L. Claisen, *Chem. Ber.* **1891**, 24, 111-120.
- [3] R. Willstätter, R. Pummerer, *Chem. Ber.* **1904**, 37, 3740-3752.
- [4] Haitinger, Lieben, *Monatsh. d. Chemie* **1885**, 6, 281.
- [5] T. Liebig, *Diplomarbeit*, CAU Kiel, **2003**.