

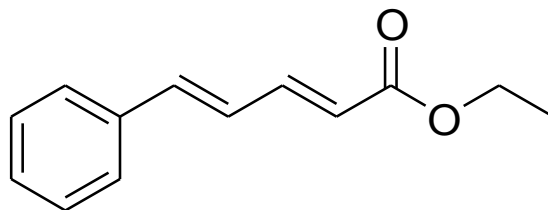
ORGANISCH-CHEMISCHES GRUNDPRAKTIKUM

PRAKTIKUMSPROTOKOLL

SoSe 2016

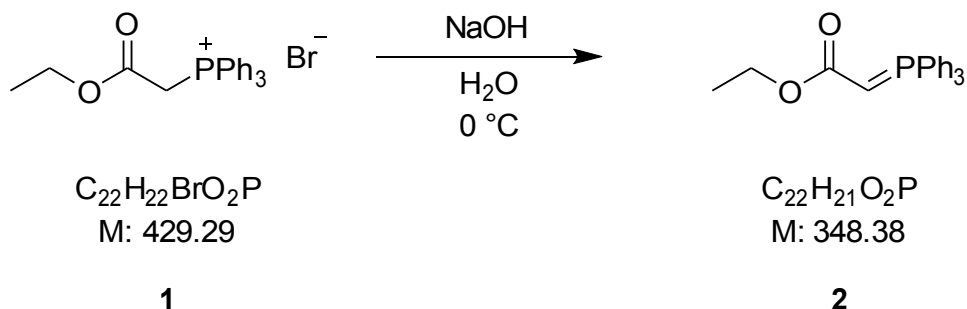
Versuch 5.7

(2*E*,4*E*)-4-Phenylpenta-2,4-diensäureethylester



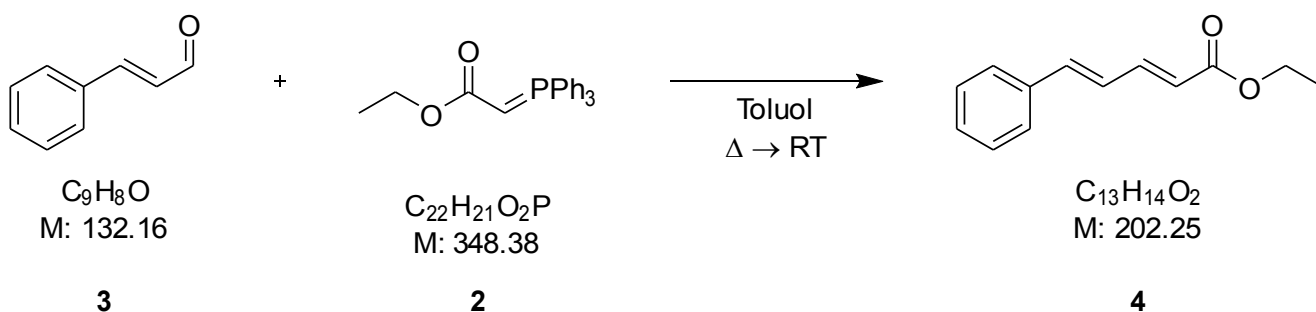
Guido Petri		Name des Assistenten: Stefan Grätz			
Saal C160	Platz 16	Datum der Abgabe: 2. August 2016			
		Abgabe Nr.: 2			
Bewertung		++	+	0	-
		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Testat					

1. Reaktionsgleichung



Gleichung 1: Darstellung von Ylen **2** ausgehend vom (2-Ethoxy-2-oxoethyl)-triphenylphosphoniumbromid **1**.

Das Zwischenprodukt **2** wird ausgehend von der Verbindung **1** mit Natronlauge hergestellt.



Gleichung 2: Darstellung von (2E,4E)-4-Phenylpenta-2,4-diensäureethylester **4**.

Das Produkt **4** wird ausgehend von Zimtaldehyd und Ylen **2** in Toluol hergestellt.

2. Durchführung

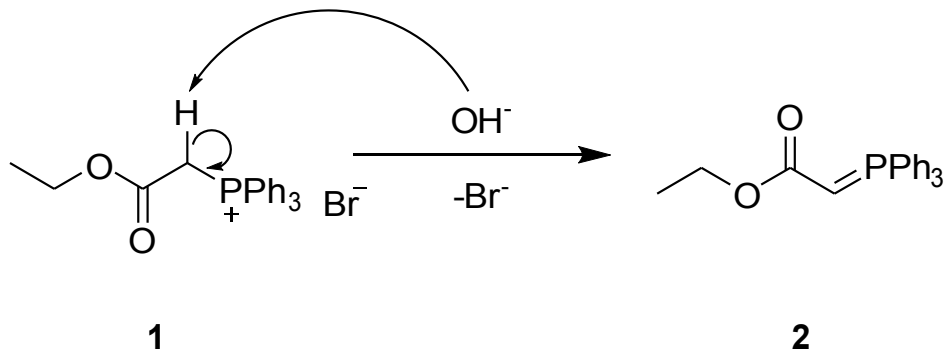
Das Phosphoniumbromid (12.88 g, 30 mmol) wurde in eiskaltem H_2O (500 mL) gelöst. Dazu wurden 2 Tropfen ethanolische Phenolphthaleinlösung zugegeben. Die Lösung wurde unter kräftigem Rühren mit konzentrierter NaOH-Lösung (40%ig) versetzt, bis der Farbumschlag des Indikators ein alkalisches Reaktionsgemisch anzeigt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit H_2O gewaschen, mit etwas Methanol angefeuchtet und trocken gesaugt. Das Zwischenprodukt wurde im Abzug getrocknet. Die Ausbeute hierfür betrug 7.93 g oder 76% (Lit.: 80-90%^[1]). Das Zwischenprodukt (Triphenyl- λ^5 -phosphanyliden)essigsäureethylester (5.27 g, 15.1 mmol, 1.51 Äquiv.) wurde mit Zimtaldehyd (1.3 mL, 1.3 g, 10 mmol, 1.0 Äquiv.) in getrocknetem Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 h lang bei 55 °C und anschließend 20 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit dem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Petrolether (3 x 10 mL) digeriert und jeweils abgesaugt. Die Filtrate wurden vereinigt und das Lösungsmittel erneut entfernt. Das Produkt wurde mittels einer Säulenchromatographie (Eluens: Cyclohexan : *tert*-Butylmethylether 10:1, Säulenhöhe: 15 cm, Säulendurchmesser: 2 cm) gereinigt. Die Ausbeute betrug 1.590 g oder 80% (Lit.: 50-55%^[1]).

3. Analytik

Rf: 0.59 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether 4:1); Lit.: 0.55 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether 4:1)^[1].
 n_D^{20} : 1.579; Lit.: 1.559^[2].

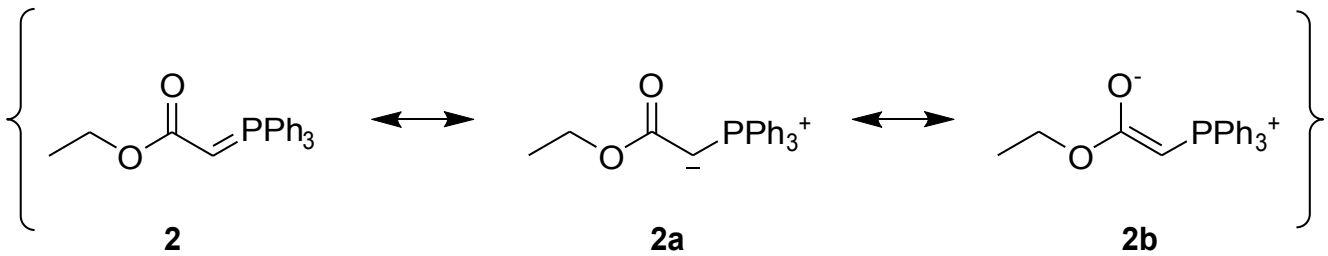
4. Mechanismus

Die erste Reaktion ist eine einfache Eliminierung.



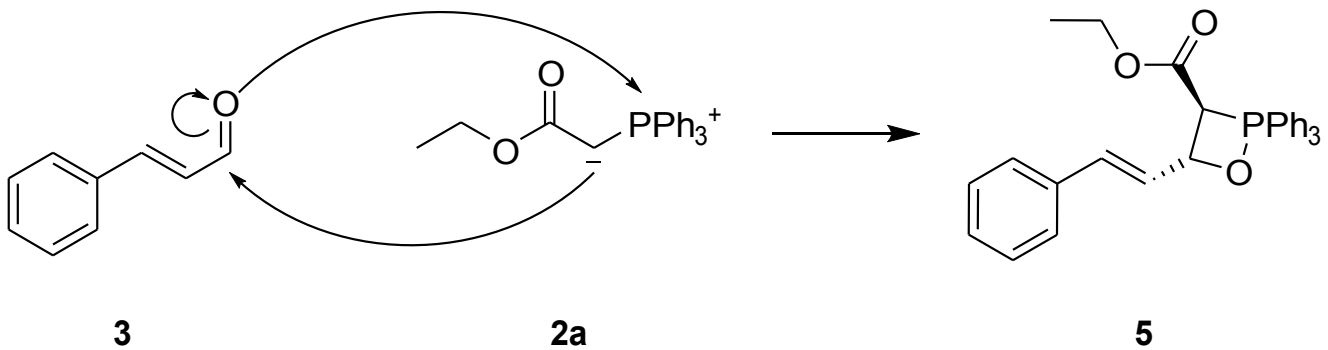
Gleichung 3: Das Mechanismus für die Bildung des resonanzstabilisierten Ylens **2**.

Das Proton wird von der starken Base abstrahiert und das Zwischenprodukt **2** entsteht. Dabei entsteht Wasser und Natriumbromid.



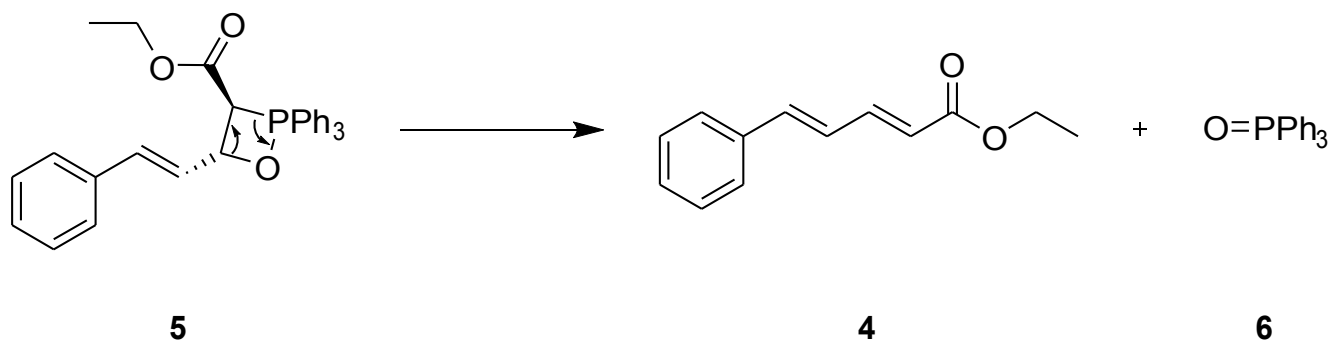
Schema 2: Drei mesomeren Grenzformeln der Verbindung **2**.

Das Ylid **2** ist durch die Estergruppe stabilisiert. Die drei mesomeren Grenzformeln **2**, **2a**, **2b** zeigen die Stabilisierung dieser Verbindung.



Gleichung 4: Angriff des Ylids an dem Aldehyd.

Die mesomere Grenzformel **2a** ist carbanionartig. Das freie Elektronenpaar der Verbindung **2a** greift das Carbonylkohlenstoffatom an und dabei greift das Carbonylsauerstoff das Phosphoratom an. Es entsteht das Oxaphosphetan **5**.



Gleichung 5: Zerfall des Oxaphosphetans **5**.

Das Oxaphosphetan **5** zerfällt zum Produkt **4** und zum Triphenylphosphanoxid **6**.

5. Literatur

1. Fachgruppe Organische Chemie, *Skript zum Organisch-Chemischen Grundpraktikum (BSc) SoSe 2016*, Technische Universität Berlin, **2016**, S. 109-111.

2. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.556708.html> , 10. Juli 2016 um 21:00 abgerufen.