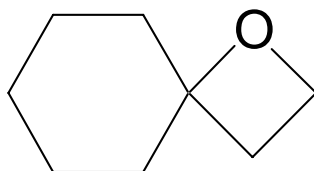


Protokoll
Synthese von 1-Oxaspiro-[3,5]-nonan



Organisch-chemisches Fortgeschrittenenpraktikum

Theoretischer Teil

Syntheschema

Der Synthese lag folgendes Retrosynthetische Schema zu Grunde.

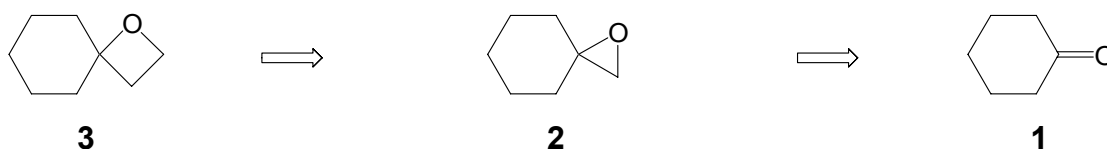


Abbildung 1

Die Synthese vollzieht sich in zwei Stufen, den Ausgangsstoffe stellt **1** Cyclohexanon dar.

Syntheseweg

Beide Stufen der Synthese werden durch den Einsatz von Schwefelyliden realisiert. Dabei wird in der ersten Stufe zur Darstellung von **2** das aus Trimethylsulfoniumiodid generierte Ylid und in der zweiten Stufe zur Darstellung von **3** das etwas mildere aus Trimethyloxosulfoniumiodid generierte Ylid verwendet.

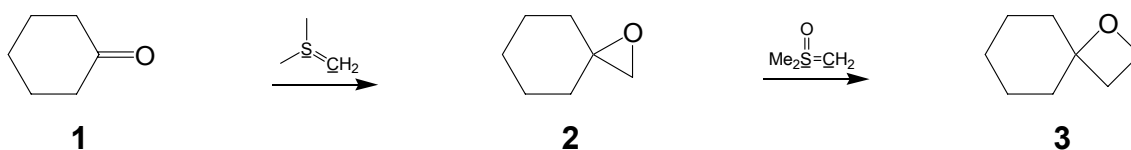


Abbildung 2

Experimenteller Teil

2 – 1-Oxa-[2,5]-octan^[1]

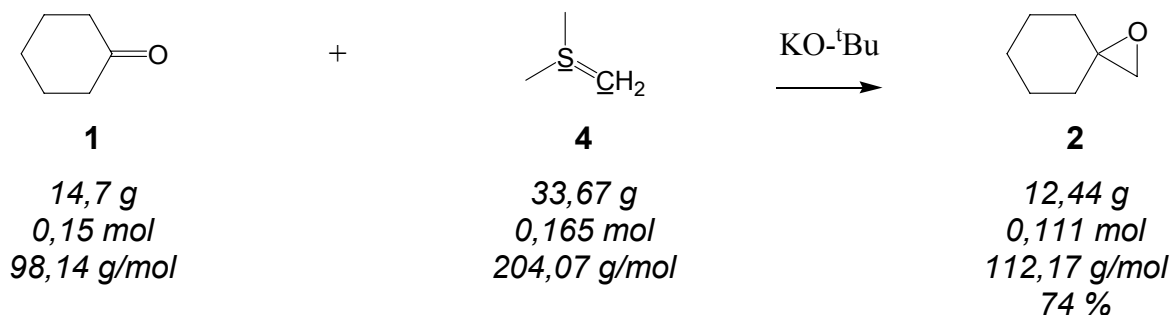


Abbildung 3

In eine Lösung von 14,7 g **1** und 33,67 g **4** in 200 ml Dimethylformamid werden 18,51 g Kaliumtertiärbutanolat mit wenig DMF eingetropft. Man lässt bei Raumtemperatur rühren und verfolgt die Reaktion mittels DC (PE/EE 3:1). Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung zwischen Wasser und Pentan partitioniert die organische Phase wird nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4), das Lösemittel entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Wegen der relativ hohen Flüchtigkeit der Verbindung ist unbedingt mit einer Kühlfalle zu arbeiten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

δ : 2.52 (s, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.47 (m, 8H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

δ : 59.0 (C_q), 54.5 (CH_2), 33.6 (2 CH_2), 25.2 (CH_2), 24,9 (2 CH_2)

3 – 1-Oxa-[3,5]-nonan^[2]

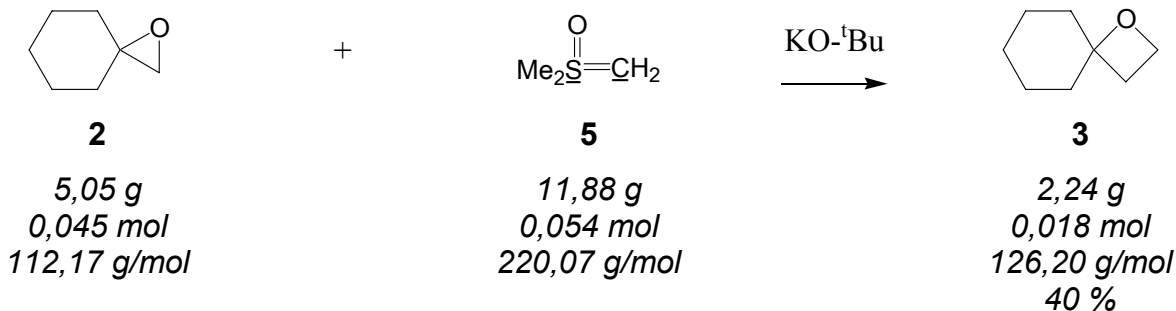


Abbildung 4

In eine Mischung aus 11,88 g **5** und ^tBuOH werden bei 50 °C 10,10 g Kaliumtertiärbutanolat zugegeben. Nach ca. 30 min werden 5,05 g **2** in wenig ^tBuOH zugegeben. Man lässt bei 50 °C rühren und verfolgt die Reaktion mittels DC (PE/EE 3:1). Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung in Phosphatpufferlösung (PH = 7) gegossen und mit Pentan extrahiert. Die organische Phase wird nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und das Lösemittel entfernt. Der erhaltene Rückstand enthält immer noch große Mengen ^tBuOH, die bei Destillation mit 10 cm Vigreux-Kolonne größtenteils entfernt werden können. Abschließend wird gibt eine Säulenchromatographie (Kieselgel mit CH₂CL₂/MeOH 100:1) das Produkt **3** und etwas (ca. 1 g) Edukt **2**.

¹H-NMR (CDCl₃)

δ : 4.42 (t, 2H, $J = 7.92$ Hz), 2.26 (t, 2H, $J = 7.92$), 1.76 (m, 2H), 1.58 (m, 4H), 1.25 (m, 4H)

¹³C-NMR

(CDCl₃) δ: 86.5 (C_q), 64.7 (CH₂), 38.6 (2 CH₂), 32.3 (CH₂), 25,0 (CH₂), 22,4 (2 CH₂)

Literaturangaben:

^[1] Dr. P. Wessig, *Laborjournal*

[2] A. Vargas-Berenguel, *Synthesis*, 12, **1998**, 1778 – 1786

A. O. Fitton, *Synthesis* 12, **1987**, 1140–1142