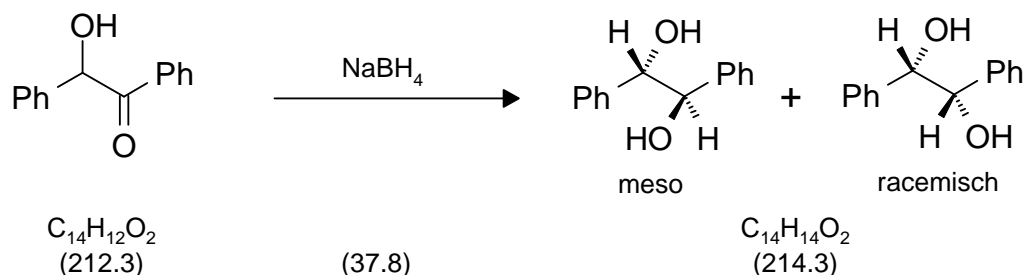


2004 Diastereoselektive Reduktion von Benzoin mit Natriumboratan zu 1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol



Literatur

M. Yamada, T. Horie, M. Kawai, H. Yamamura, S. Araki, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15685

Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Reaktion der Carbonylgruppe in Ketonen, Reduktion, Stereoselektive Addition
 Keton, Alkohol, Komplexes Metallhydrid

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Zutropfen mit Tropftrichter, Abrotieren, Abfiltrieren, Umkristallisieren, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

500 mL Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter mit Druckausgleich, Innenthermometer, Blasenähler, 500 mL Erlenmeyerkolben, Scheidetrichter, 500 mL Rundkolben, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Absaugflasche, Büchnertrichter, Exsikkator, Ölbad

Chemikalien

Benzoin (Schmp. 132-134 °C)	2.13 g (10.0 mmol)
Natriumboratan	0.756 g (20.0 mmol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	300 mL
konz. Salzsäure (25%)	4 mL
Eis	30 g
Natriumsulfat zum Trocknen	
Ethanol (Sdp.78 °C) zum Umkristallisieren	etwa 3 mL

Durchführung der Reaktion

In einem trockenen 500 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenähler (gefüllt z.B. mit Paraffinöl) werden 0.756 g (20.0 mmol) Natriumborant in 40 mL *tert*-Butylmethylether vorgelegt und etwa 10 min gerührt, bis eine feine Suspension entstanden ist. 2.13 g (10.0 mmol) Benzoin werden in einem Erlenmeyerkolben in 260 mL *tert*-Butylmethylether unter leichtem Erwärmen auf etwa 30 °C gelöst und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Lösung lässt man über den Tropftrichter mit einer solchen Geschwindigkeit in den Reaktionskolben tropfen, dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 30 °C steigt (etwa 20 min). Anschließend lässt man noch mindestens 4 Stunden (oder über Nacht) bei Raumtemperatur rühren.

Aufarbeitung

Zur Reaktionsmischung gibt man 30 g fein zerstoßenes Eis und tropft dann durch einen Tropftrichter langsam (in etwa 30 min) eine Mischung aus 4 mL konz. Salzsäure (25%) und 20 mL Wasser (entsprechend einer etwa 1 M HCl) zu, wobei eine heftige Gasentwicklung zu beobachten ist. Man rührt weiter bis zum Ende der Gasentwicklung (etwa 10 min); bei tropfenweiser Zugabe von weiterer verdünnter Salzsäure sollte keine Reaktion mehr beobachtbar sein.

Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert, zurück bleibt als Rohprodukt ein farbloser kristalliner Feststoff.

Rohausbeute: 2.14 g; Schmp. 125-129 °C; (Zusammensetzung siehe Analytik)

Das Rohprodukt wird aus einem Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1) umkristallisiert (etwa 6 mL). Ausbeute: 1.86 g (8.69 mmol, 87%), Schmp. 132-134 °C; farblose Kristalle; HPLC-Reinheit > 99%

Anmerkungen

Die Stereochemie des Produkts wird in Versuch 2005 untersucht.

Abfallbehandlung**Recycling**

Der abrotierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase aus dem Scheidetrichter	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Mutterlauge der Umkristallisation	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

Insgesamt etwa 7 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Bei der Aufarbeitung nach Trennung der Phasen

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik

Reaktionskontrolle

Der Verlauf der Reaktion kann mit DC und HPLC kontrolliert werden.

Probenvorbereitung:

Aus der Reaktionslösung werden mit einer Pipette jeweils 5 mL entnommen, in einen kleinen Erlenmeyerkolben mit 1 g zerstoßenem Eis gegeben, langsam mit 5 mL 0.1 M HCl versetzt und bis zum Ende der Gasentwicklung geschüttelt. Der pH-Wert der wässrigen Phase sollte dann im schwach sauren Bereich liegen, andernfalls gibt man noch einige Tropfen Salzsäure zu. Die Phasen werden in einem kleinen Scheidetrichter getrennt, von der organischen Phase können direkt Proben für DC verwendet werden. Für HPLC wird die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert.

DC

DC-Bedingungen:

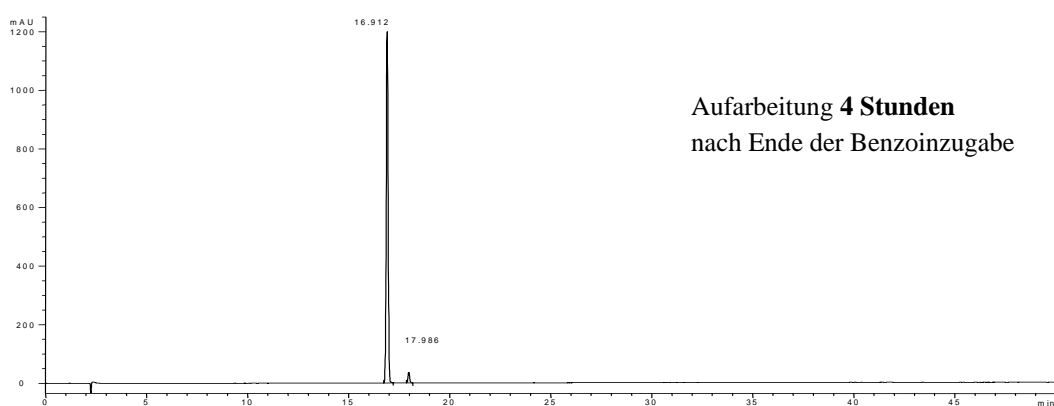
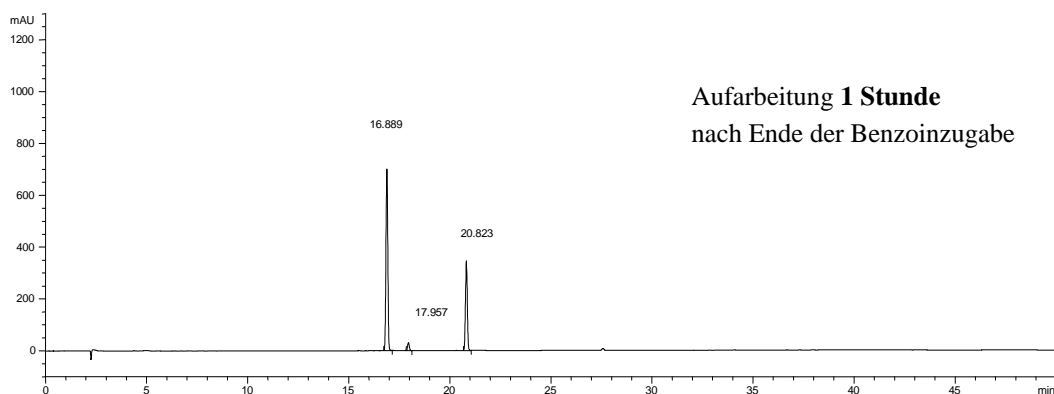
Trägermaterial:	DC-Alufolie Kieselgel 60 F ₂₅₄
Laufmittel:	Petrolether/Essigsäureethylester 7:3
R _f (Benzoin)	0.4
R _f (Produkt)	0.2 (nur schwache Fluoreszenzlöschung)

HPLC

HPLC-Bedingungen:

Säule:	Phenomenex Luna C18; Partikelgröße 3 µm, Länge 150 mm, Innendurchmesser 4.6 mm
Säulentemperatur:	25 °C
Injektionsvolumen:	10 µL
Gradient:	0 min 5% Acetonitril + 95% Wasser 40 min 95% Acetonitril + 5% Wasser 50 min 95% Acetonitril + 5% Wasser
Flow:	1.0 mL/min
Wellenlänge:	220 nm

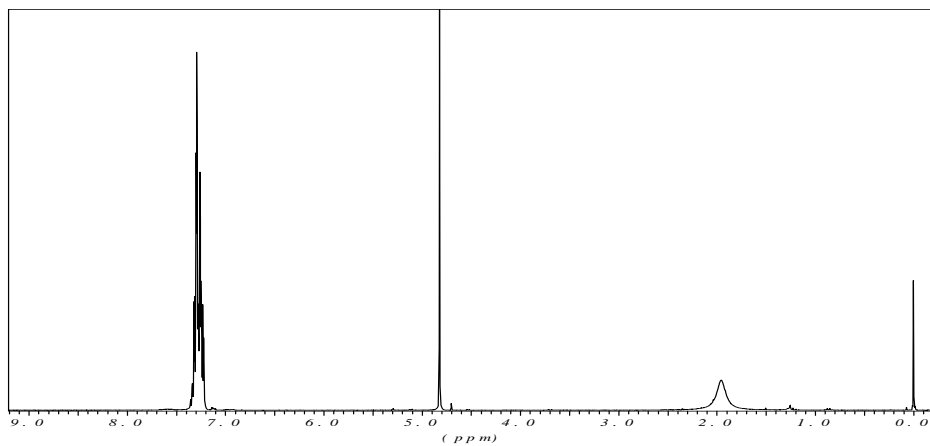
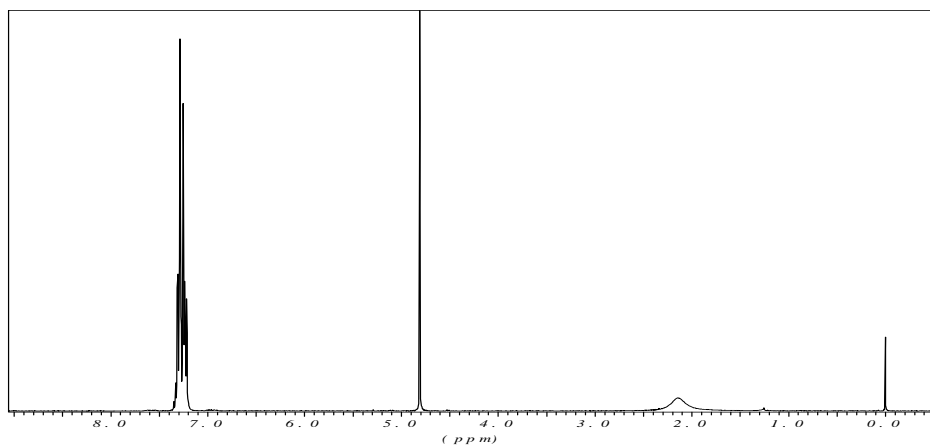
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

HPLC vom Rohprodukt

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent	
		nach 1h	nach 4 h
16.9	<i>meso</i> -Produkt	64.6	97.3
18.0	racemisches Produkt	2.7	2.7
20.8	Benzoin	31.9	–
sonstige	nicht identifiziert	0.7	–

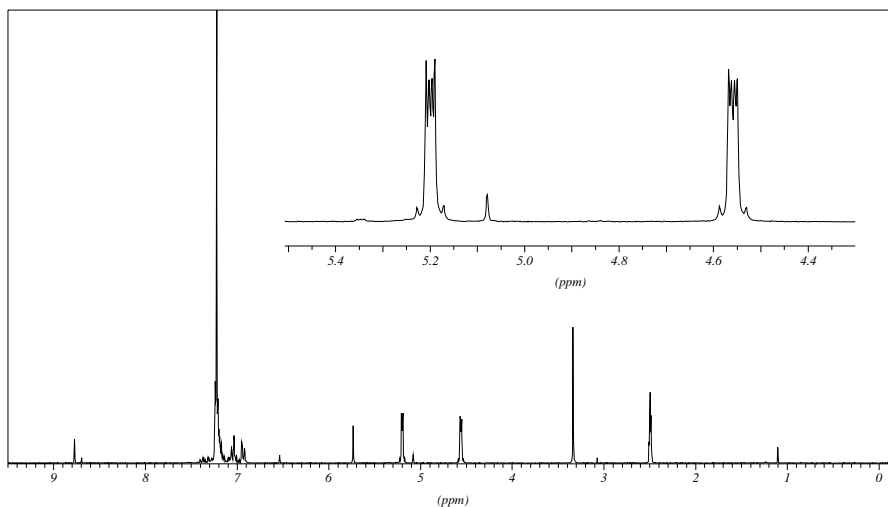
Eine quantitative Bestimmung des Diols im Rohprodukt mit HPLC und internem Standard ergab eine Reinheit von > 99% (Diastereomeren-Gemisch).

Im umkristallisierten Reinprodukt ist mit HPLC kein Racemat mehr nachweisbar.

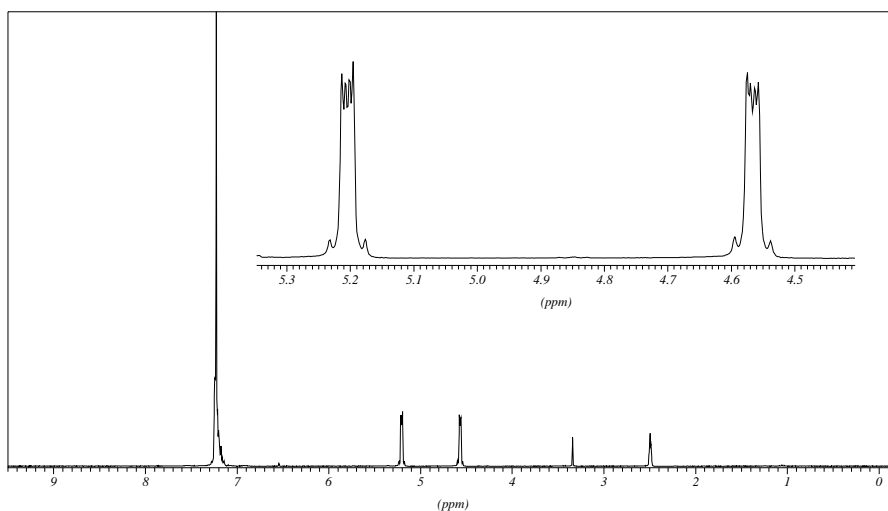
^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (250 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.14	breites s	2	CH – OH
4.81	s	2	CH – OH (<i>meso</i> -Isomer)
7.21 - 7.31	m	10	CH Aromat

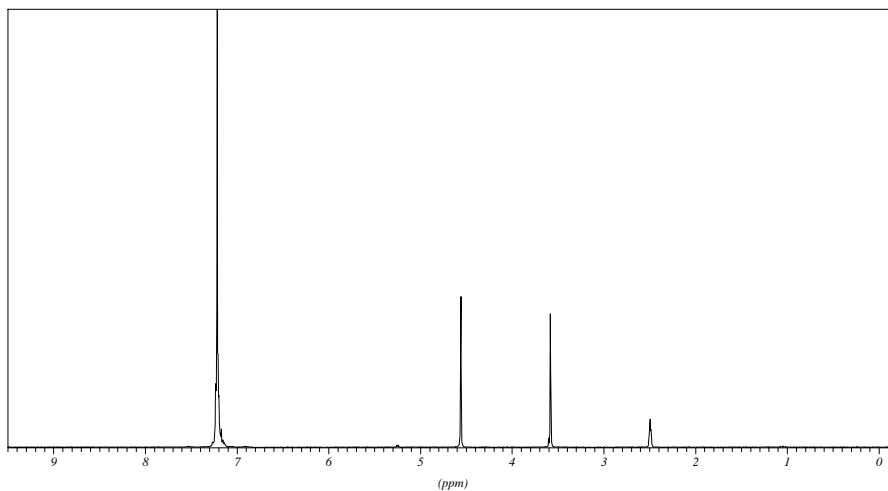
Das schwache Signal bei $\delta = 4.72$ ppm im Spektrum des Rohprodukts entspricht dem Proton $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH} - \text{OH}$ im Racemat. Daraus ergibt sich ein Verhältnis *meso*-Produkt zu racemischem Produkt von **98:2**.

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (250 MHz, DMSO- D_6)

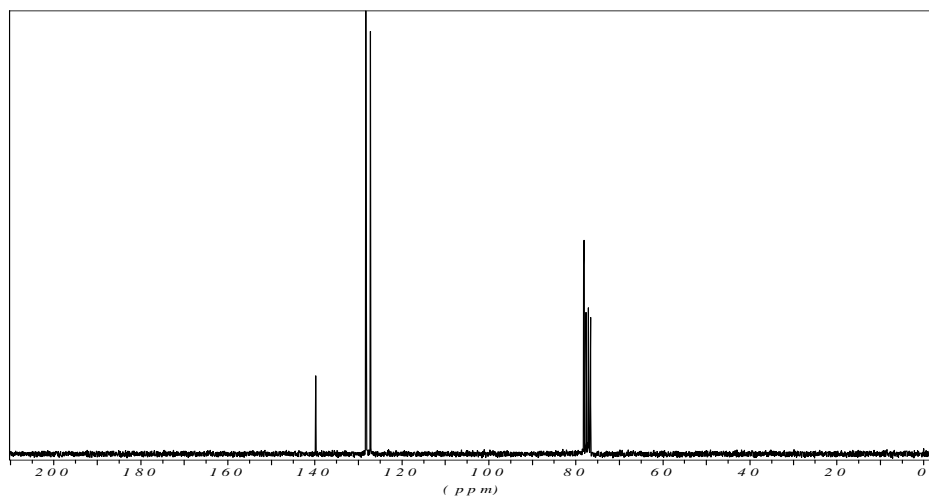
Das Spektrum vom Rohprodukt in DMSO zeigt im Gegensatz zu dem in CDCl_3 noch einige Fremdsignale, für das racemische Isomere ist kein getrenntes Signal zu erkennen.

 ^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, DMSO- D_6)

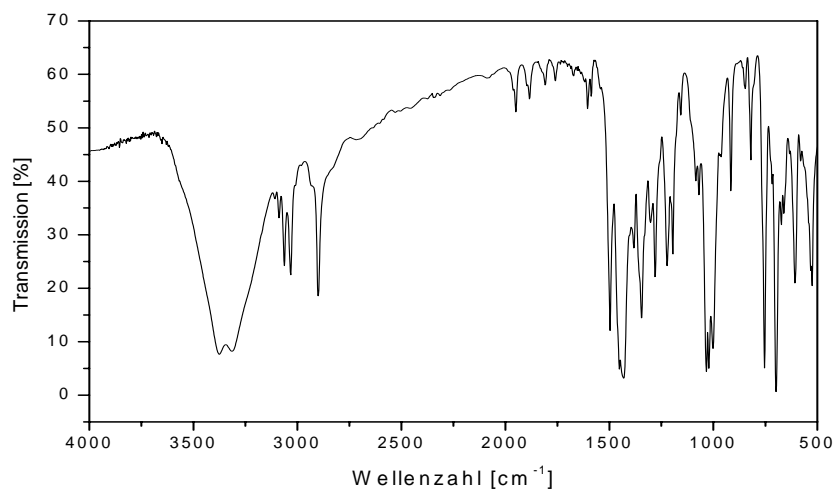
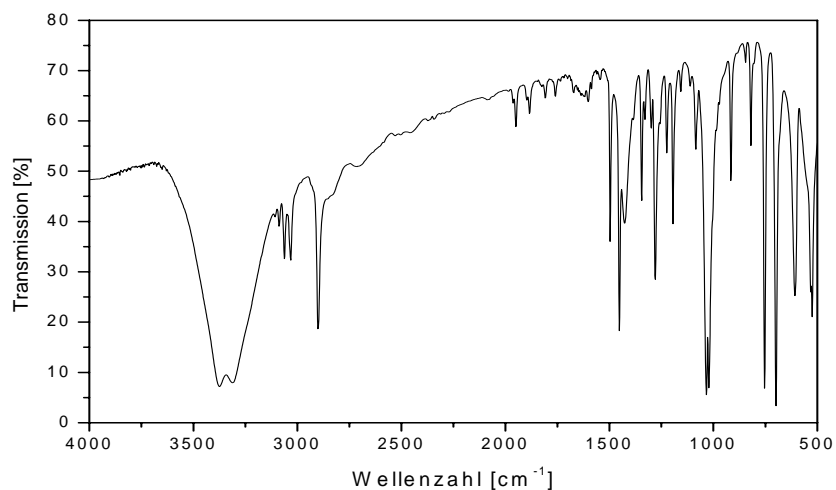
δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.49	m		DMSO
3.33	s		H_2O
4.53 – 4.59	m	2	$\text{CH} - \text{OH}$
5.17 – 5.23	m	2	$\text{CH} - \text{OH}$
7.22	m	10	CH Aromat

^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, DMSO- D_6) mit D_2O -Austausch

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.49	m		DMSO
3.58	s		H_2O
4.56	m	2	CH – OH
7.22	m	10	CH Aromat

 ^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung
78.1	CH – OH
127.1	CH Aromat
128.1	CH Aromat
128.2	CH Aromat
139.8	C_{quart} Aromat
76.5 - 77.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Rohprodukt (KBr)**IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)**

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3380	O – H – Valenz
3300	O – H – Valenz
3080	C – H – Valenz, Aromat
3050	C – H – Valenz, Aromat
2896	C – H – Valenz, Alkan
1500	C = C – Valenz, Aromat