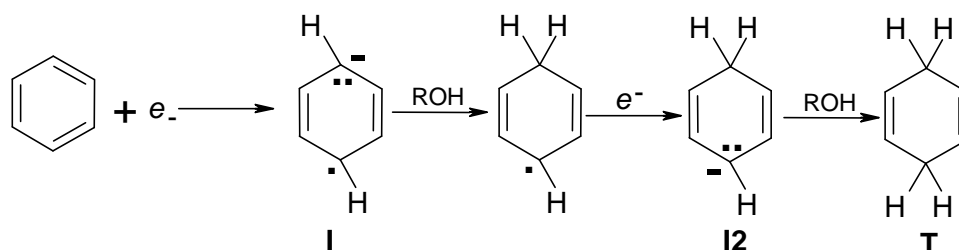


IV. Redukció oldott fémekkel – Birch-redukció

1. BEVEZETÉS

Benzol-származékokban az aromás mag redukciója csak erélyes körülmények között váltható ki. Ilyenek például a magas hőmérsékleten végrehajtott katalitikus hidrogénezés (100 – 200 °C) illetve az erős elektron donor alkálifémek használata. Ez utóbbi reakciónak általában gátat szab az alkálifémek nedvesség-érzékenysége és nagy reaktivitása, valamint a folyamat heterogén jellegéből eredő problémák.

Ezen nehézségek megkerülésére vezette be Birch a folyékony ammóniában, alkohol (etanol, izopropanol vagy terc-butanol) jelenlétében lítiummal (káliummal vagy nátriummal) kiváltott redukciós eljárást. A folyamat során a fém oldódásával keletkező szolvatált elektron addicionálódik a gyűrűre és kialakul az **I** gyökánion (jelenlétét spektroszkópiásan bizonyították), majd az alkoholtól elvont proton felvételével, újabb elektronaddícióval, majd ismételt protonelvonással az **I2** intermedier a **T** 1,4-ciklohexadiénként stabilizálódik.



2. ELVÉGZENDŐ FELADAT

Anizol redukciója lítiummal, 4 óra

3. SZÜKSÉGES ESZKÖZÖK

250 cm³ háromnyakú gömblombik, gázbevezető, hűthető kolonna, csepegtető tölcser, U-cső vagy szárítótorny, mágneses keverő

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BIZTONSÁGI TUDNIVALÓK

anyag	móltöm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
anizol	108,14	0,995	- / 154	6	0,65 cm ³	10-36/37/38	16-26-36/37/39
Li (drót)	6,94	-	180 / -	30	0,21 g	11-14/15-34	8-43-45
<i>t</i> -BuOH	74,12	0,775	25 / 83		5 cm ³	11-20	9-16
THF	72,11	0,889	-108 / 66		5 cm ³	11-19-36/37	16-29-33
ammónia	17,03	-	-78 / -33		20 cm ³	10-23	7/9-16-38-45

5. A KÍSÉRLET RÉSZLETES LEÍRÁSA, A MUNKA MENETE

Egy acetonos-szárazjéggel hűtött, gázbevezetővel, acetonos-szárazjeges hűtésű kolonnával (**fontos:** először az apróra tört szárazjéggel töltjük fel a kolonnát feléig-kétharmadáig, és csak ezt követően öntsük hozzá az acetont vékony sugárban, pl. spriccflaskából), rá kapcsolódó, visszaszívás ellen védett gázmosóval (buborékszámológóval) és ehhez csatlakoztatott, KOH-pasztillával töltött U-csővel vagy szárítótornyal ellátott 50 cm³-es háromnyakú lombikba kondenzáltatunk mintegy 20 cm³ ammóniát. Ezt már kevertetés közben célszerű a lehető legnagyobb ammónia-árammal végezni, amely még teljes egészében lekondenzál. Ezt a buborékszámológón ellenőrizhetjük (ügyeljünk a berendezés megfelelő tömítettségére). Ha összegyűlt a kellő mennyiségű folyékony ammónia, akkor

Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

lassan hozzáadunk 5 cm³ absz. tetrahidrofuránt, 5 cm³ *tert*-butanolt és 6 mmol anizolt, ügyelve arra, hogy az anyagok ne fagyjanak be a csepegtető tölcserbe (lásd op.). 10 perc alatt apró darabokban hozzáadunk 30 mmol lítium drótot. Ezután vegyük ki a lombik alól a hűtőfürdőt, majd 1 óra múlva távolítsuk el a szárazjeget a hűtő köpenyéből is. Az el nem reagált lítiumot etanol óvatos hozzáadásával semmisítjük meg. A reakcióelegyhez a továbbiakban petrolétert és vizet adunk, a szerves fázist elválasztjuk, sós vízzel mossuk, majd magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószert rotán lepároljuk, és a nyersterméket gázkromatográfiásan vizsgáljuk.

A lítium drót kimérése: előkészítünk egy petroléterrel félig telt kristályosító tálat, és egy letárazott dugós csiszolatos Erlenmeyer lombikot. A tárolóedényen található adatok alapján keressük ki a megfelelő katalógusból a lítium drót 1 centiméterének tömegét, és ez alapján számoljuk ki, hogy milyen hosszú drótra van szükség. Az ásványolajból kivett lítium drótból levágjuk a szükséges mennyiséget, lemosuk a petroléterben, majd gyorsan megtöröljük papírvattával, ollóval az Erlenmeyer lombikba daraboljuk, és a lombikot lezárjuk. A lítium pontos tömegét a tára ismeretében ki tudjuk számítani

6. A TERMÉK AZONOSÍTÁSA

Gázkromatográfiás analízis. A kiindulási anyag és a nyerstermék kloroformos oldatát például a következő paraméterek alkalmazásával vizsgálhatjuk: 25 m x 0,2 mm-es HP Ultra-1 oszlop (0,33 µm rétegvastagság), vivőgáz He, nyomása 100 kPa, injektor hőmérséklet 280 °C, a termosztát kiindulási hőmérséklete 80 °C, majd 4 perc után gyors felfűtés 250 °C-ra 20 °C/perc sebességgel. Injektált mennyiség 0,5 µl. A termék spektroszkópiásan is azonosítható, az összehasonlításhoz a spektrumok a 9. pontban találhatóak.

7. IRODALOM

Rabideau, *Tetrahedron*, **1989**, 45, 1579 (review)

Kaiser, *Synthesis*, **1972**, 391 (review)

M. A. M. Fuhry, C. Colosimo, K. Gianneschi, *J. Chem. Educ.*, **78**, 949-950 (2001)

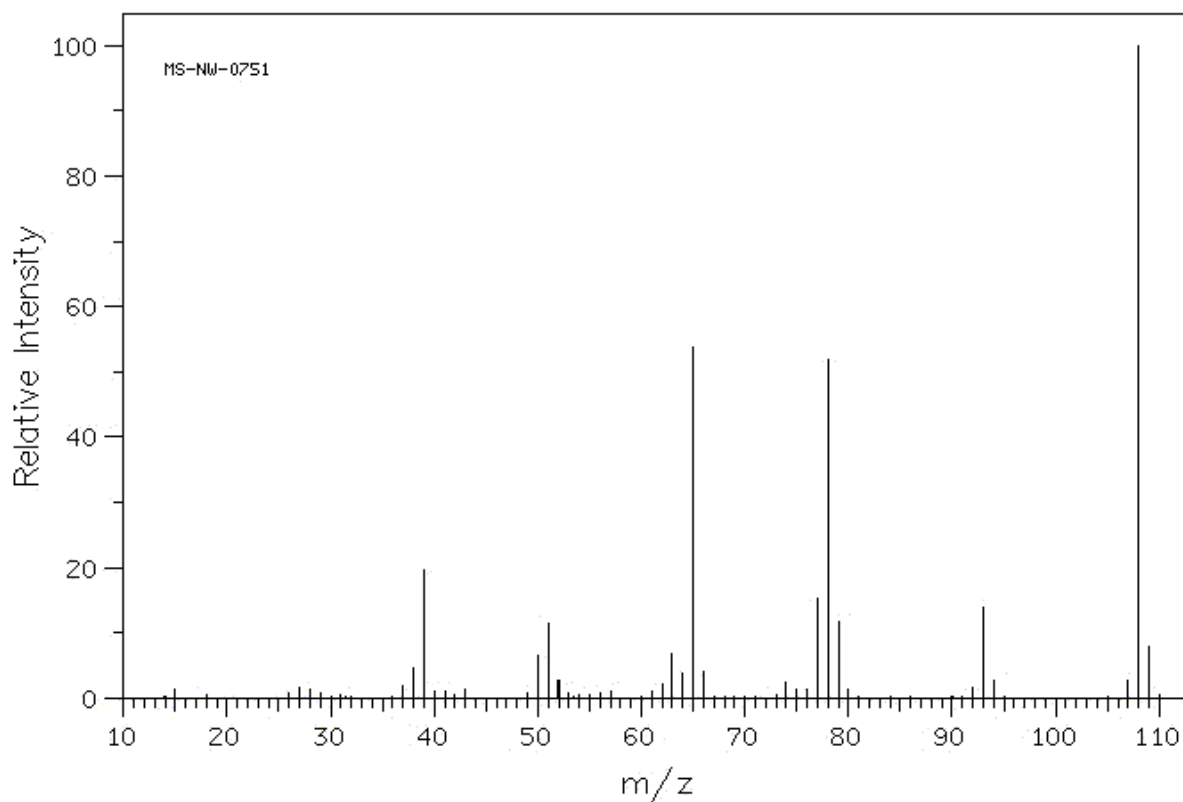
8. KAPCSOLÓDÓ KÉRDÉSEK

- 1 Hogyan magyarázná, hogy anizol redukciójakor 1-metoxi-1,4-ciklohexadién keletkezik és nem 3-metoxi-1,4-ciklohexadién?
- 2 Milyen redukált termék keletkezését várná benzoésav-dietilamidból?
- 3 A 2-morfolino-toluol Birch redukciójával keletkező nyersterméket desztillációval tisztítottuk. A tiszta termék szerkezete 2-metil-1-morfolino-1,3-ciklohexadiénnek adódott. Magyarázza az észleletet!
- 4 A mechanizmus ismeretében hogyan indokolható hogy a meta-tolilsav redukciójakor az 1-karboxi-3-metil-1,4-ciklohexadién keletkezik?
- 5 Az anizol és a redukciójával keletkezett termék spektrumának áttanulmányozása után próbálja meg megjósolni, hogy milyen spektrumbeli változások várhatók a meta-tolilsav esetében!

9. SPEKTRUMOK

I.1. A kiindulási anizol tömegspektruma

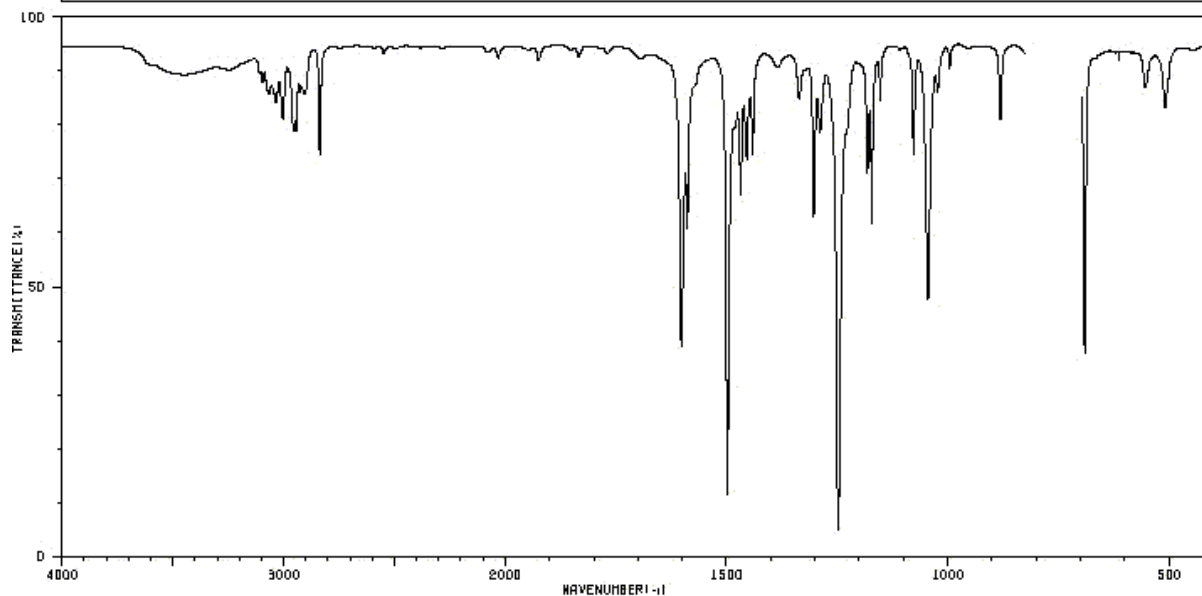
A molekulaion tömegszáma 108.



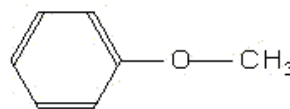
Ionforrás hőmérséklete: 220 °C, minta hőmérséklete: 150 °C, Reservoir, 75 eV

I.2. A kiindulási anizol infravörös spektruma

HIT-NO=801	SCORE= ()	SDBS-NO=1154	IR-NIDA-07117 ; CCL4 SOLUTION
ANISOLE			
C ₇ H ₈ O			

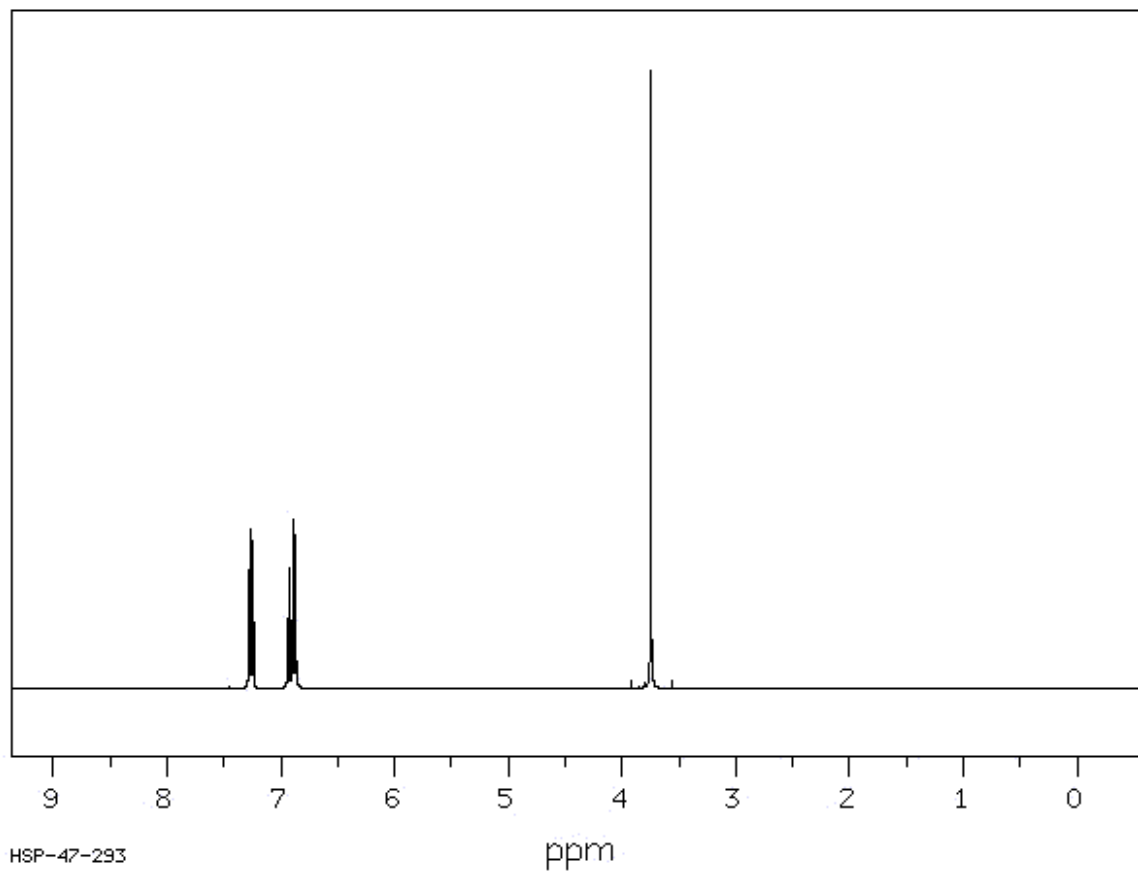


3096	84	2903	81	1455	70	1172	58	554	64
3064	81	2836	72	1441	72	1153	81	509	79
3035	81	1602	37	1336	81	1078	72	504	64
3004	79	1589	58	1304	60	1046	46		
2955	77	1498	10	1289	74	1023	64		
2944	77	1484	77	1248	4	882	79		
2925	84	1468	64	1182	68	691	36		



I.3. A kiindulási anizol ^1H -nmr spektruma

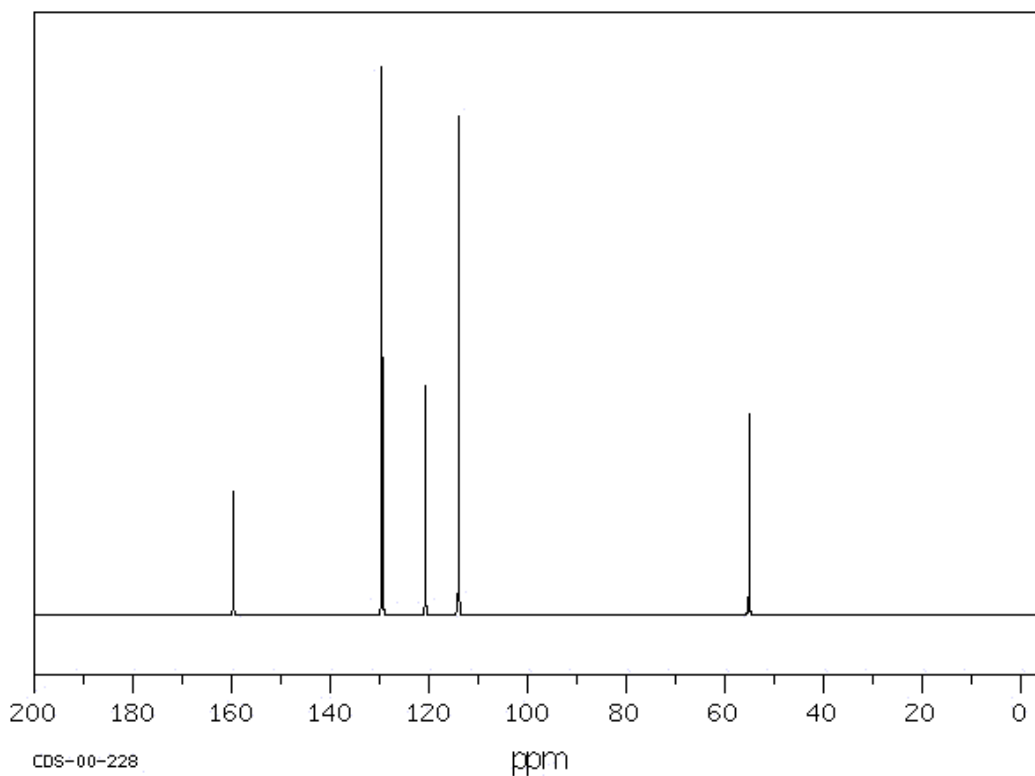
399.65 MHz $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 0.05 ml : 0.5 ml CDCl_3

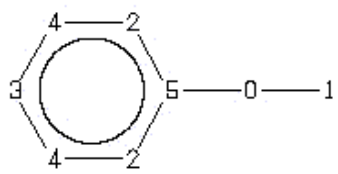


	δ, ppm	Jel
	7.26	A
	6.92	B
	6.88	C
	3.75	D

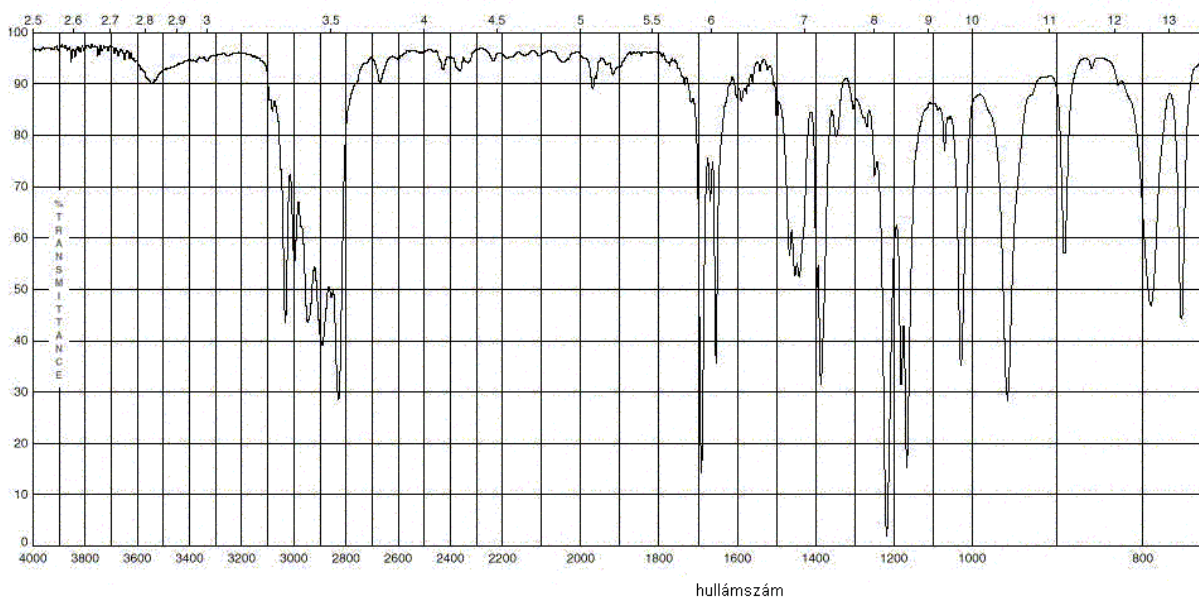
I.4. A kiindulási anizol ^{13}C -nmr spektruma

15.09 MHz, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 0.25 ml : 0.75 ml CDCl_3 .

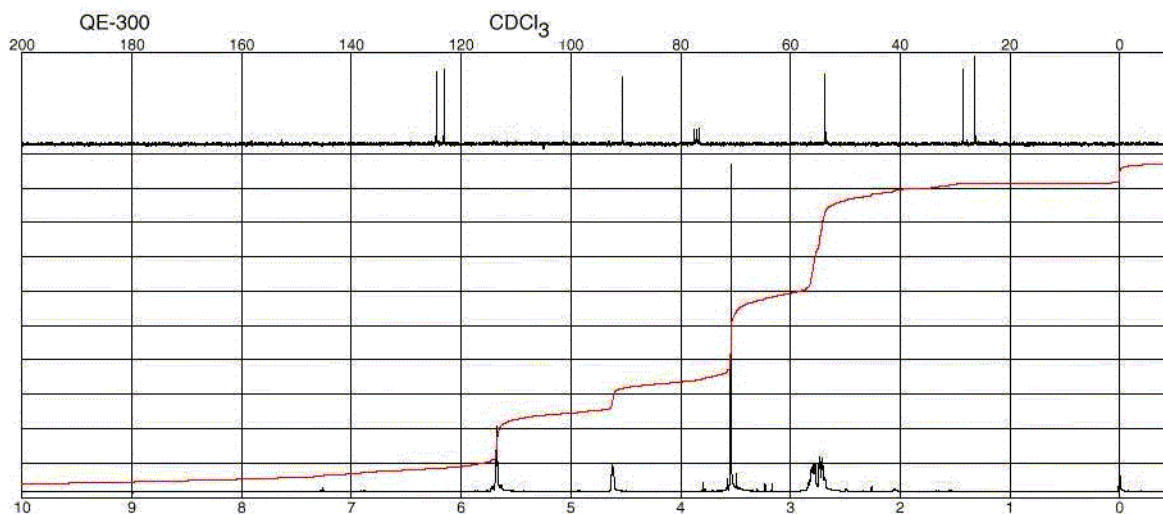


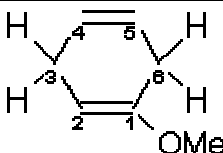
	δ , ppm	Int.	Jel
		159.66	225
	129.50	1000	4
	120.72	416	3
	113.96	909	2
	55.06	364	1

II.1. Az anizol redukciójával keletkező 1-metoxi-1,4-ciklohexadién infravörös spektruma



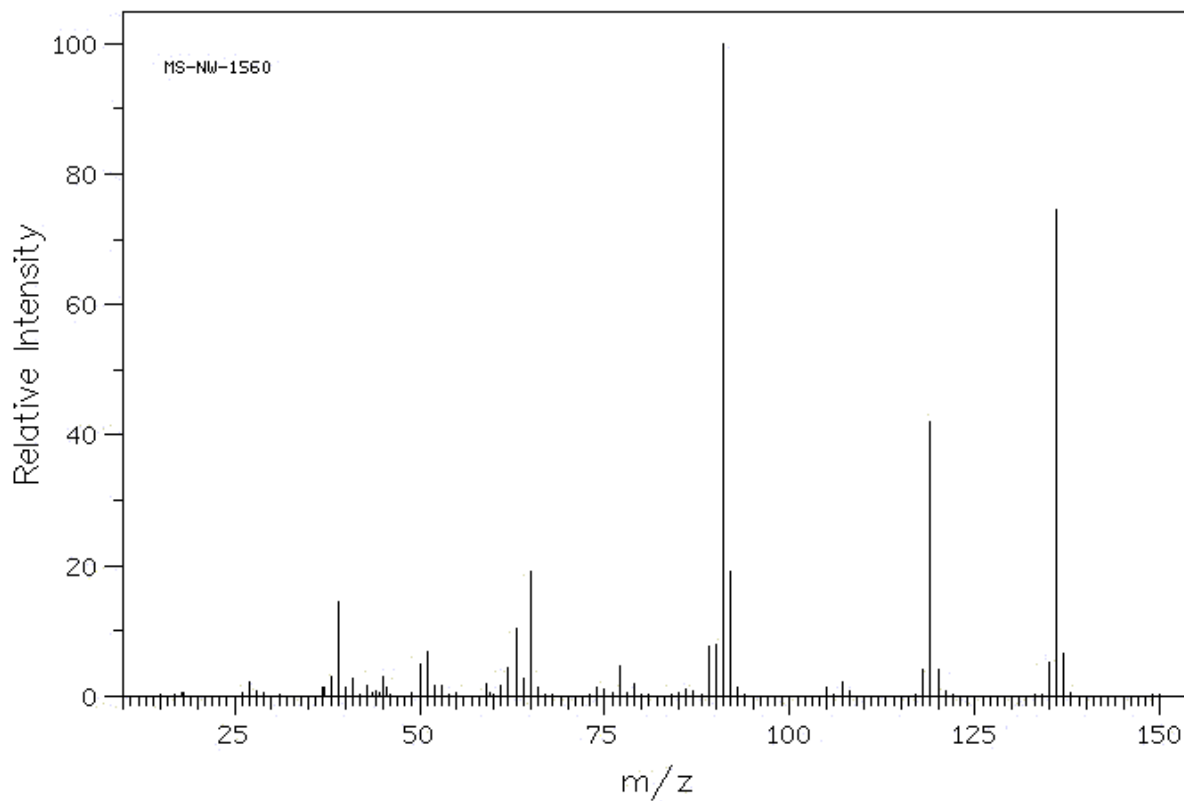
II. 2. Az 1-metoxi-1,4-ciklohexadién ¹H-nmr és ¹³C-nmr spektruma



	¹ H-nmr, δ (ppm)	Int.	Jel	¹³ C-nmr, δ (ppm)	Jel
	2,7 és 2,8	2H+2H	3, 6	27 és 29,5	3, 6
	3,55	3H	7	53,5	7
	4,6	1H	2	91	2
	5,7	2H	4, 5	123 és 125	4, 5
				153	1

III.1. A kiindulási meta-tolilsav tömegspektruma

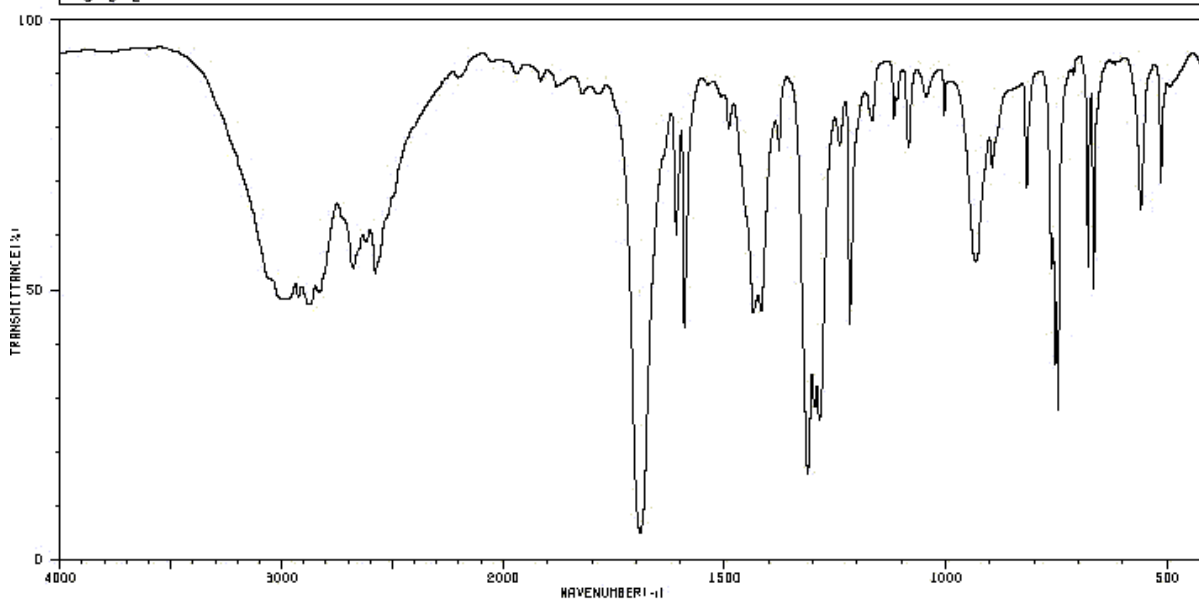
A molekulaion tömegszáma 136.



Ionforrás hőmérséklete: 240 °C, minta hőmérséklete: 170 °C, Reservoir, 75 eV

III.2. A kiindulási meta-tolilsav infravörös spektruma

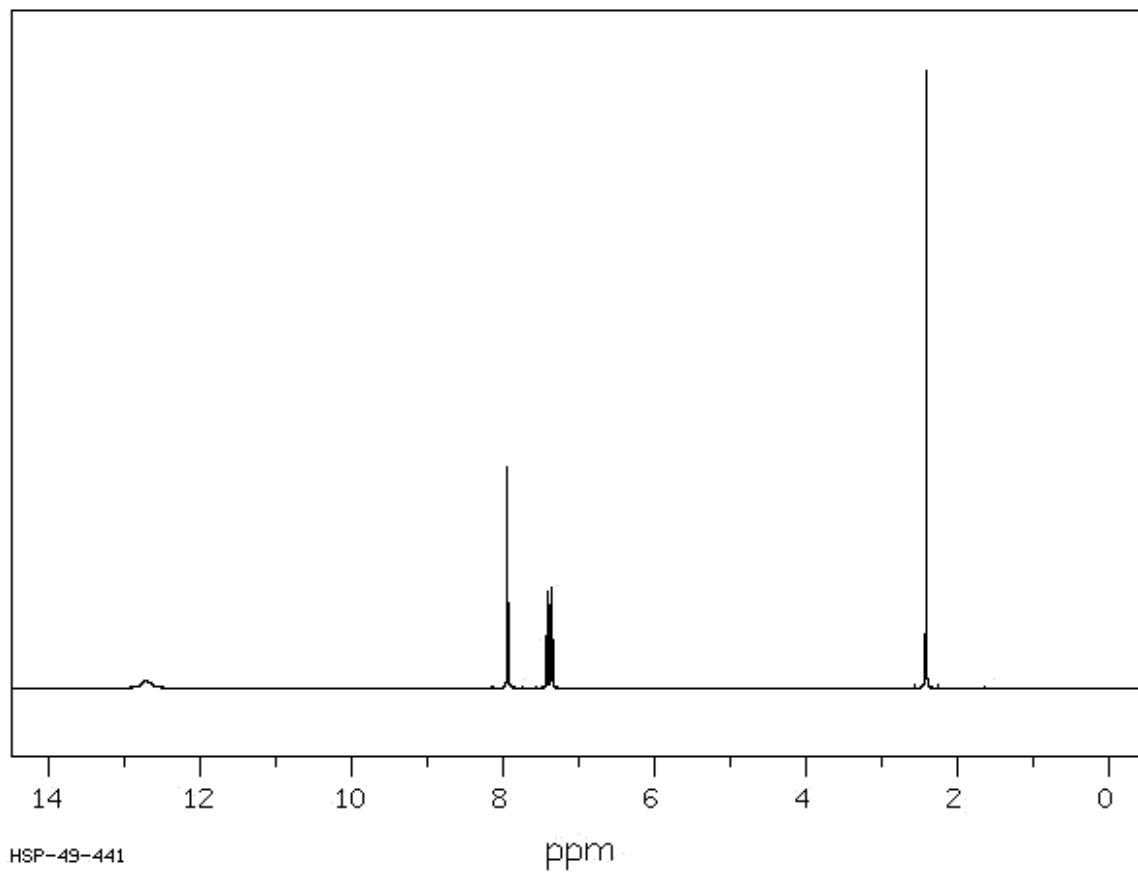
HIT-NO=1215	SCORE= ()	SDBS-NO=1000	IR-NIDA-32801 ; KBR DISC
M-TOLUIC ACID			
$C_8H_8O_2$			



2997	46	2577	52	1418	44	1167	79	761	52
2986	46	1691	4	1377	72	1117	79	754	35
2926	47	1609	58	1312	15	1084	72	746	26
2876	46	1591	42	1296	27	1004	79	679	52
2829	47	1491	77	1286	24	933	53	666	49
2876	52	1435	44	1240	74	896	70	560	52
2618	57	1426	47	1217	42	817	66	514	68

III.3. A kiindulási meta-tolilsav ^1H -nmr spektruma

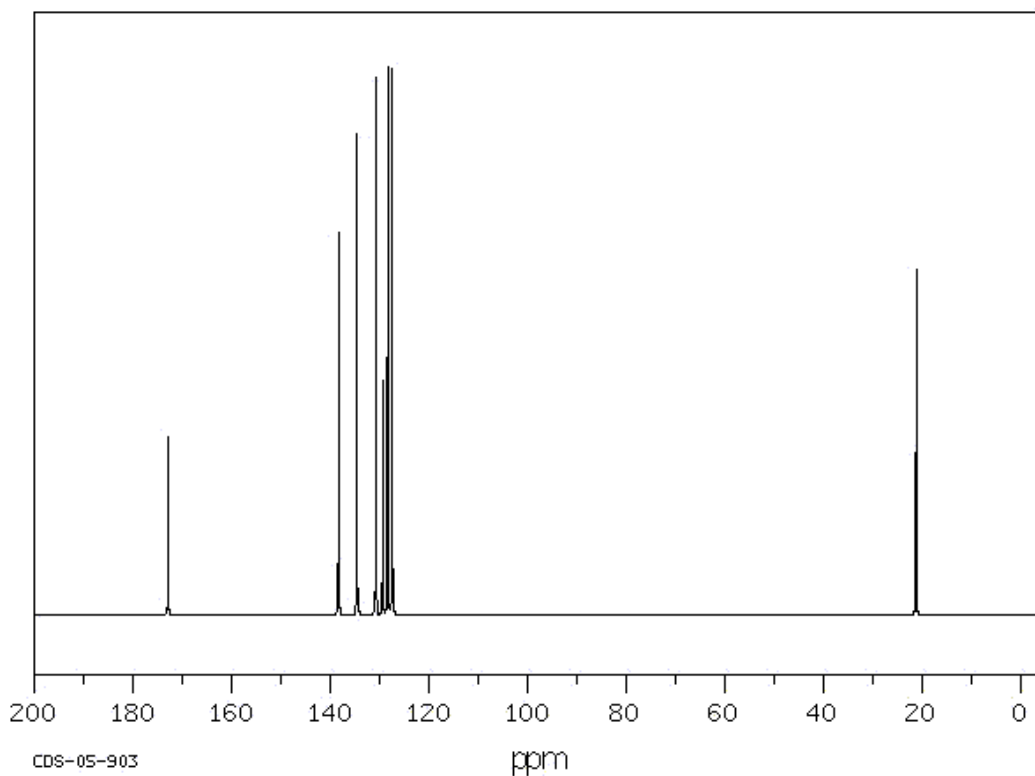
399.65 MHz, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ 0.041 g : 0.5 ml CDCl_3 .



	δ, ppm	Jel
	12.7	A
	7.94	B
	7.93	C
	7.41	D
	7.36	E
2.41	F	

III.4. A kiindulási meta-tolilsav ^{13}C -nmr spektruma

15.09 MHz, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ 0.267 g : 0.8 ml CDCl_3 .



	δ , ppm	Int.	Jel
	172.90	322	1
	138.30	698	2
	134.60	860	3
	130.75	980	4
	129.36	426	5
	128.38	1000	6
	127.45	995	7
	21.20	629	8