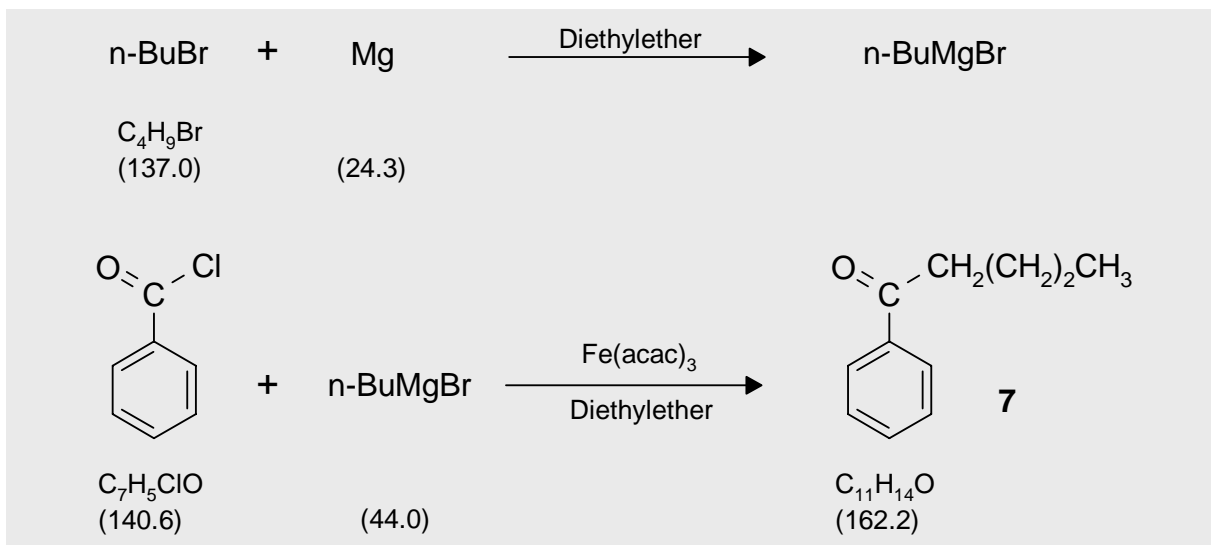


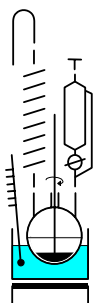
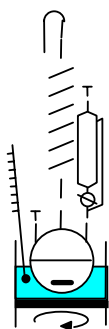
4.3.2.7 Reaktion von Benzoylchlorid mit *n*-Butyl-magnesiumbromid in Gegenwart von Eisen-(III)-acetylacetonat zu *n*-Butyl-phenylketon (Valerophenon) (7)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

1-Brombutan	Sdp. 100–104 °C, <i>d</i> = 1.27 g/ml.
Benzoylchlorid	Schmp. –1 °C, Sdp. 198 °C, <i>d</i> = 1.21 g/ml. Verursacht Verätzungen . Zersetzung in Wasser, frisch destillieren!
Eisen-(III)-acetylacetonat	Schmp. 180–183 °C (käuflich).
Diethylether, Magnesium-Späne	Siehe allgemeine Vorschrift 4.3.2 .



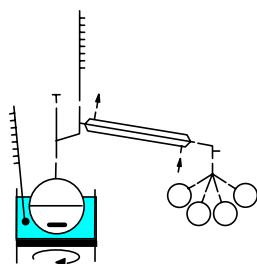
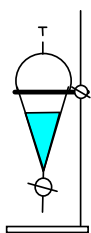
Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer Reaktionsapparatur aus 250-ml-Dreihalskolben, Magnetrührstab, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr wird aus 0.11 mol (2.67 g) Magnesium, 0.10 mol (13.7 g, 10.8 ml) 1-Brombutan und 50 ml trockenem Diethylether entsprechend der [allgemeinen Vorschrift 4.3.2](#) die Grignard-Lösung dargestellt.

Umsetzung der Grignardverbindung: Zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren werden die Einzelteile der Reaktionsapparatur (500 ml Dreihalskolben, 100 ml Tropftrichter, Rückflusskühler und KPG-Rührer) im Trockenschrank bei ca. 80 °C sorgfältig getrocknet. Anschließend wird die Reaktionsapparatur mit den noch warmen Einzelteilen aufgebaut; auf den Rückflusskühler wird ein Trockenrohr aufgesetzt.

0.10 mol (14.1 g, 11.7 ml) frisch destilliertes Benzoylchlorid und 1.0 g Eisen-(III)-acetylacetonat werden in 200 ml trockenem Ether vorgelegt. Mit einem Ausgießer¹ überführt man nun die Grignardverbindung unter Luftausschluss in den Tropftrichter. Unter Rühren und Eiskühlung wird die Grignardverbindung langsam innerhalb von 30 min zugetropft, anschließend erhitzt man noch 1 h unter Rückfluss zum Sieden.



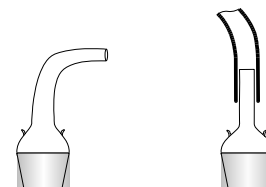
Isolierung und Reinigung

Unter Rühren und Kühlung im Eisbad wird langsam kalte 2 M Salzsäure zugetropft (ca. 100 ml), bis sich zwei klare Phasen gebildet haben. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase noch zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert ($\rightarrow E_1$). Die Etherphasen werden vereint und nacheinander dreimal mit je 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit 25 ml Wasser gewaschen ($\rightarrow E_1$). Man trocknet mit Natriumsulfat, saugt vom Trockenmittel ab und wäscht mit etwas Ether nach (Trockenmittel $\rightarrow E_2$).

Nach dem Abdestillieren des Ethers am Rotationsverdampfer ($\rightarrow R_1$) wird der Rückstand in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereint, Destillationsrückstand ($\rightarrow E_3$). Ausbeute Reinprodukt? Ausbeute an **7**: 60–65%, Sdp. 82–84 °C/0.1 hPa.

¹ Als Ausgießer dient ein NS 14.5 Kernschliff mit angescholzenem, gebogenen Glasrohr oder ein Übergangsstück NS 14.5-Kern auf Glasolive, über die ein ca. 10 cm langer PVC-Schlauch geschoben wird.

Zuvor werden Tropftrichter und Rückflusskühler abgenommen. Die mittlere Schlifföffnung des Dreihalskolbens wird mit einem Glasstopfen verschlossen. Auf einen der äußeren Schliffe wird der Ausgießer gesetzt, auf den anderen ein Trockenrohr (Mit Klammern sichern!).



Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

E₁: Vereinigte Waschwässer: Neutralisation \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

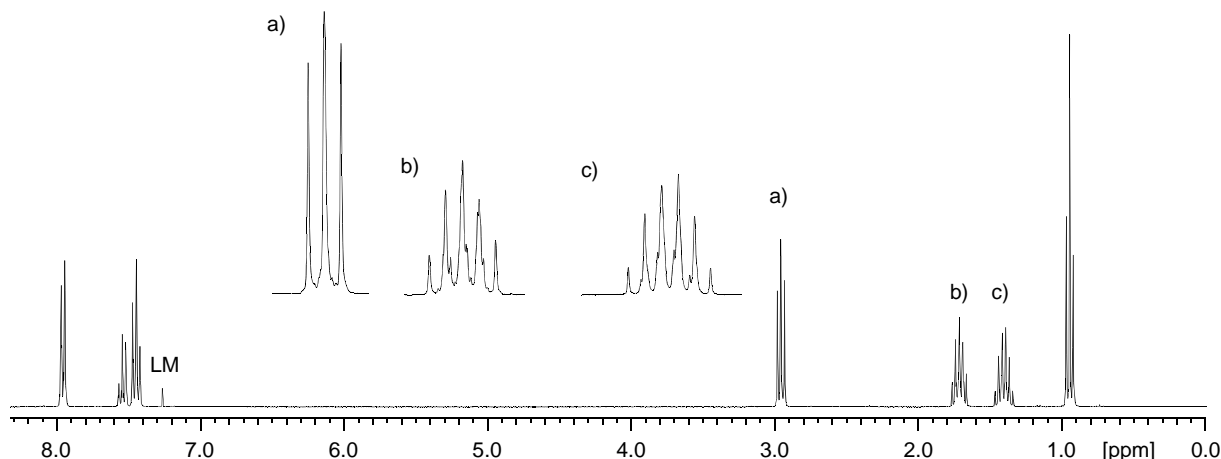
E₂: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RH).

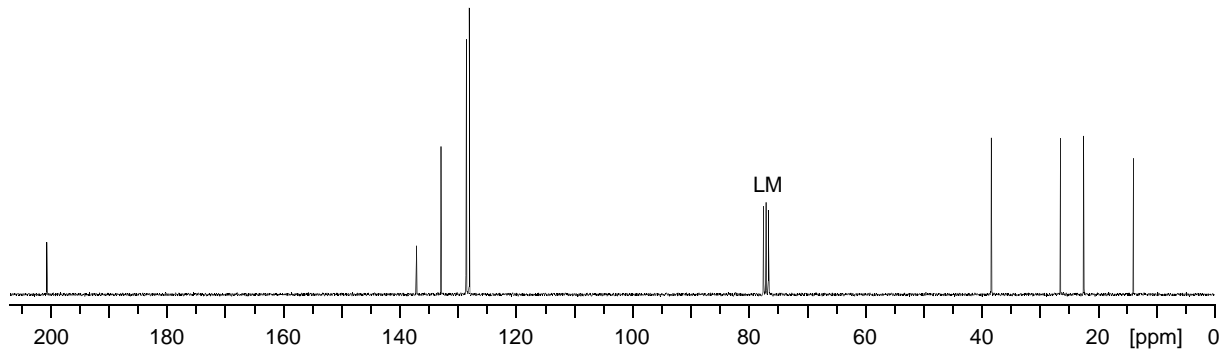
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Diethylether).

Auswertung des Versuchs

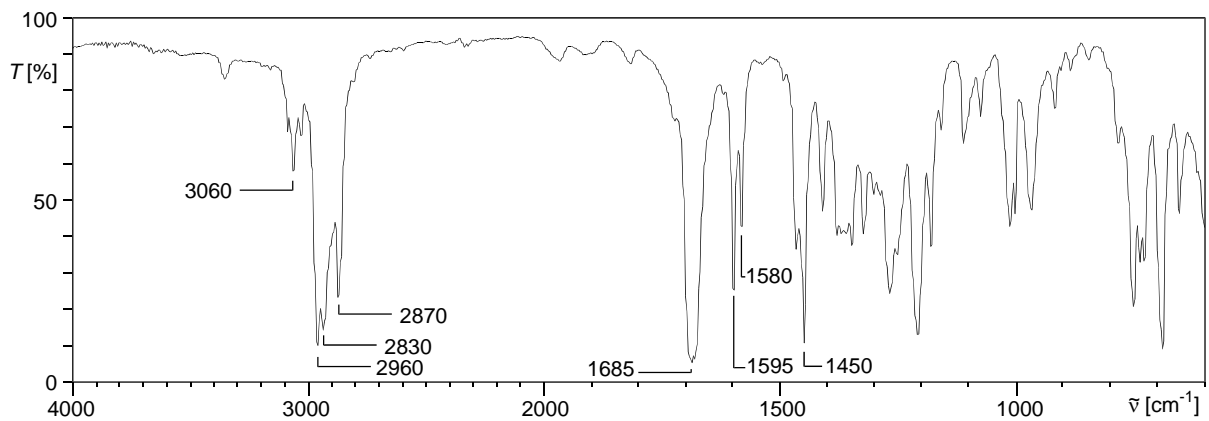
¹H-NMR-Spektrum von **7** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.95$ (3 H), 1.40 (2 H), 1.72 (2 H), 2.96 (2 H), 7.45 (2 H), 7.54 (1 H), 1.95 (2 H).



¹³C-NMR Spektrum von **7** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.98 (CH₃), 22.51 (CH₂), 26.49 (CH₂), 38.34 (CH₂), 128.07 (CH), 128.56 (CH), 132.88 (CH), 137.09 (C), 200.60 (C).

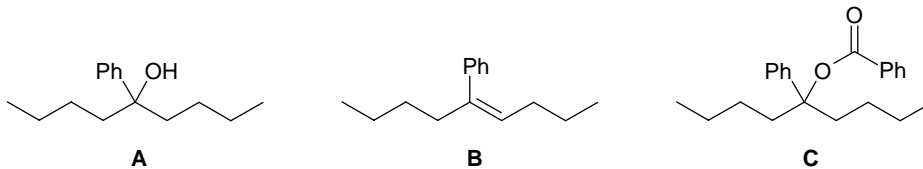


IR-Spektrum von **7** (Film):



* Formulieren Sie den zu **7** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich A–C ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Grignardverbindungen reagieren mit Carbonsäurechloriden im Normalfall zu tertiären Alkoholen. In Gegenwart von Fe(III)-Komplexen (z.B. Fe(acac)₃) wird der erste Reaktionsschritt, die Bildung eines Ketons, über eine Elektronentransferreaktion so beschleunigt, dass die Ketone isoliert werden können.^[1]

[1] G. Marchese, V. Fiandanese, V. Martina L. Ronzini, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4805–4808; C. Cardellicchio, V. Fiandanese, G. Marchese, L. Ronzini, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2053–2056.