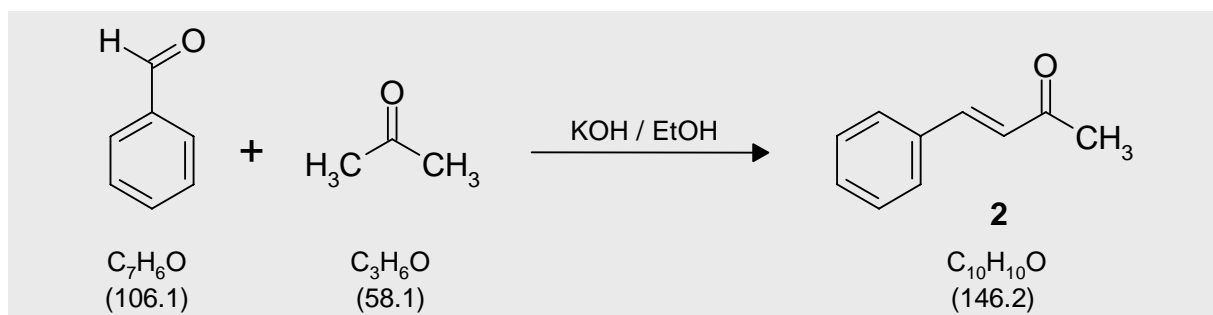


### 5.1.2 Kondensation von Benzaldehyd mit Aceton unter Basen-Katalyse zu *E*-4-Phenyl-3-buten-2-on (2)



**Arbeitsmethoden:** Feststoffdestillation

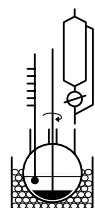
#### Chemikalien

Benzaldehyd	Sdp. 179 °C. Langsame Autoxidation zu Benzoesäure, frisch destillieren!
Aceton	Sdp. 56 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 233 hPa.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
Kaliumhydroxid	Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Eisessig	Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C, $d = 1.05$ g/ml. Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
<i>n</i> -Pentan	Sdp. 36 °C, $d = 0.63$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 573 hPa.

#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

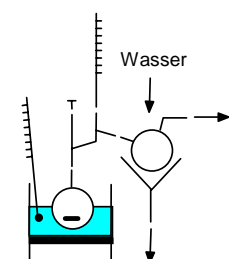
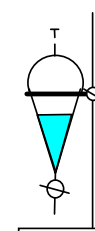
In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Innenthermometer werden unter Rühren 0.10 mol (10.6 g) Benzaldehyd in 20 ml Ethanol und 0.30 mol (17.4 g, 22.0 ml) Aceton vorgelegt.<sup>1</sup> Unter Rühren lässt man eine Lösung von 5.0 mmol (0.28 g) Kaliumhydroxid in 5 ml Wasser so hinzutropfen, dass die Innentemperatur nicht über 25 °C steigt. Nach beendeter Zugabe wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt und mit 0.5 ml Eisessig neutralisiert (Indikatorpapier).



#### Isolierung und Reinigung

Das Reaktionsgemisch wird in einen Scheidetrichter überführt, mit 80 ml Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 30 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ). Die organische und die etherischen Phasen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels ( $\rightarrow \mathbf{E}_2$ ) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abdestilliert ( $\rightarrow \mathbf{R}_1$ ) und der verbleibende Rückstand in einer Feststoffdestillationsapparatur bei vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt des Produktes ist im Bereich von 138–140 °C/ 21 hPa zu erwarten ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ ).

Das Rohprodukt wird in der zum Lösen bei etwa 25 °C notwendigen Menge *n*-Pentan aufgenommen und in einem Eis/ Kochsalz-Bad zur Kristallisation gebracht. Nach dem Absaugen ( $\rightarrow \mathbf{E}_4$ ) wird das Produkt im Vakuumexsikkator getrocknet und Ausbeute und Schmelzpunkt bestimmt. Ausbeute an **2**: 35–45%, Schmp. 37 °C.



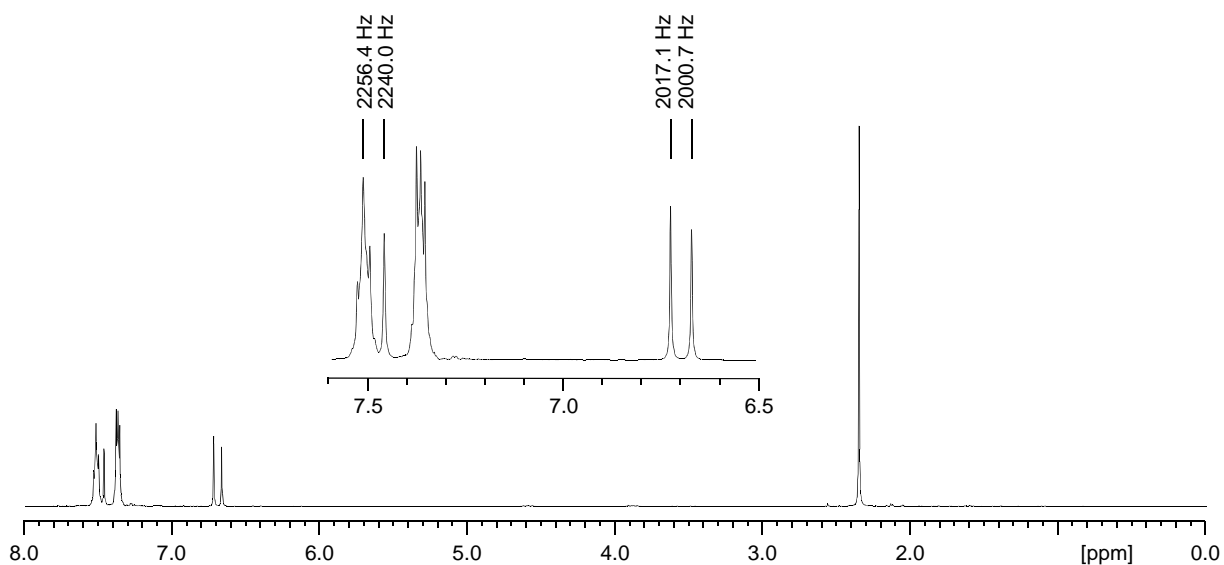
- 1 Warum werden die Edukte in diesem Molverhältnis eingesetzt?
- 2 Bei höheren Reaktionstemperaturen tritt Polymerisation ein!

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

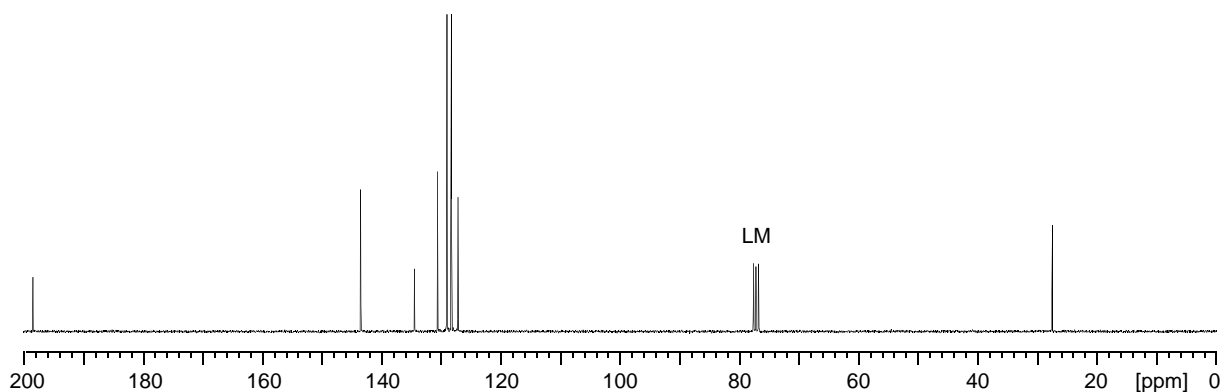
- E**<sub>1</sub>: Wässrige Lösung mit Spuren von organischen Verbindungen → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).  
**E**<sub>2</sub>: Kontaminiertes Natriumsulfat → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).  
**E**<sub>3</sub>: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RH).  
**E**<sub>4</sub>: Mutterlauge mit organischen Verunreinigungen → Entsorgung (RH).  
**R**<sub>1</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

### Auswertung des Versuchs

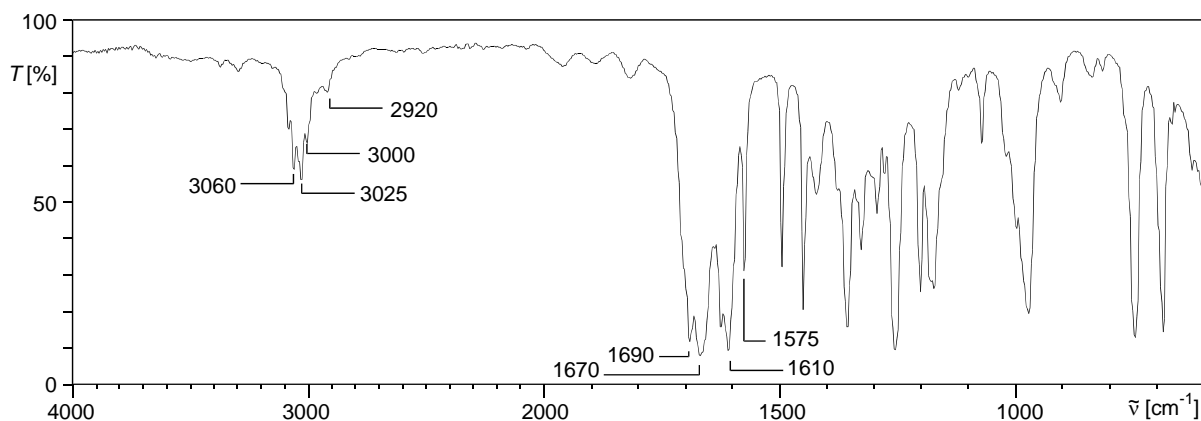
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **2** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.35 (3 H), 6.69 (1 H), 7.33–7.41 (3 H), 7.45–7.56 (3 H).



**<sup>13</sup>C-NMR Spektrum** von **2** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.54 (CH<sub>3</sub>), 127.16 (CH), 128.28 (CH), 128.99 (CH), 130.54 (CH), 134.42 (C), 143.45 (CH), 198.40 (C).

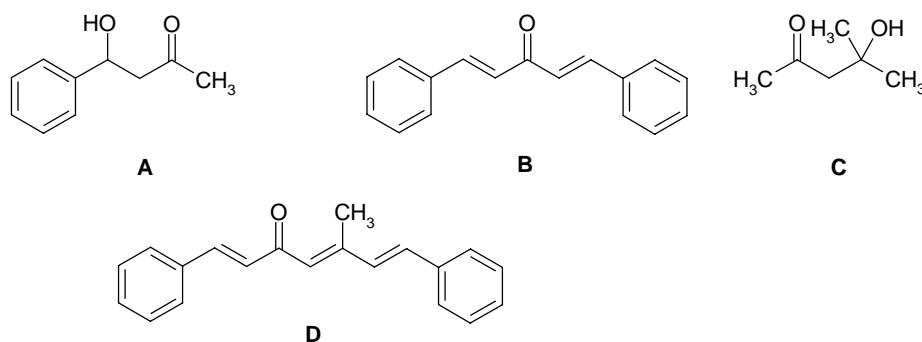


**IR-Spektrum von 2 (Film):**



- \* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.
- \* Vergleichen Sie das Ergebnis dieses Versuchs mit dem von [Versuch 5.1.3](#).

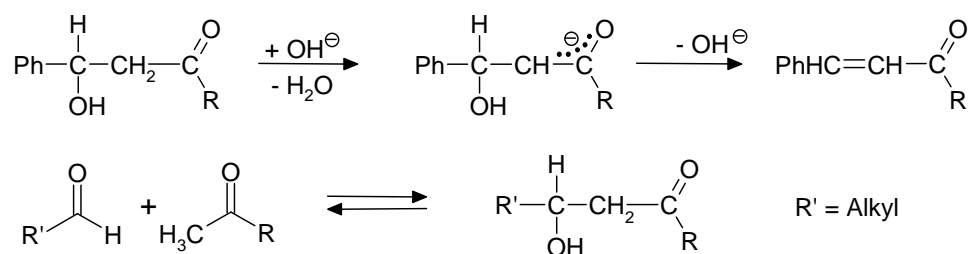
**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**



- \* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **2/A** und **B/D**?

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Literatur, auf der dieser Versuch beruht: [1]. Aldolreaktionen zwischen Aldehyden und Ketonen führen nur dann zu einheitlichen Produkten, wenn der Aldehyd kein  $\alpha$ -H besitzt und somit nur als Elektrophil reagieren kann (Benzaldehyd, Pivalaldehyd ( $\text{Me}_3\text{CCHO}$ ), Formaldehyd), das Keton muss das Nucleophil bilden können. Unter diesen Voraussetzungen besitzt die als *Claisen-Schmidt-Reaktion* bezeichnete "gekreuzte Aldolreaktion" eine große Anwendungsbreite. Die Produkte mit aromatischen Aldehyden unterliegen direkt der Wasserabspaltung (Aldolkondensation) zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen, mit aliphatischen Aldehyden bleibt die Umsetzung auf der Aldoladditionsstufe stehen:



[1] N.L. Drake, P. Allen in *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* (Hrsg. H. Gilman, A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1941**, S. 77–78.