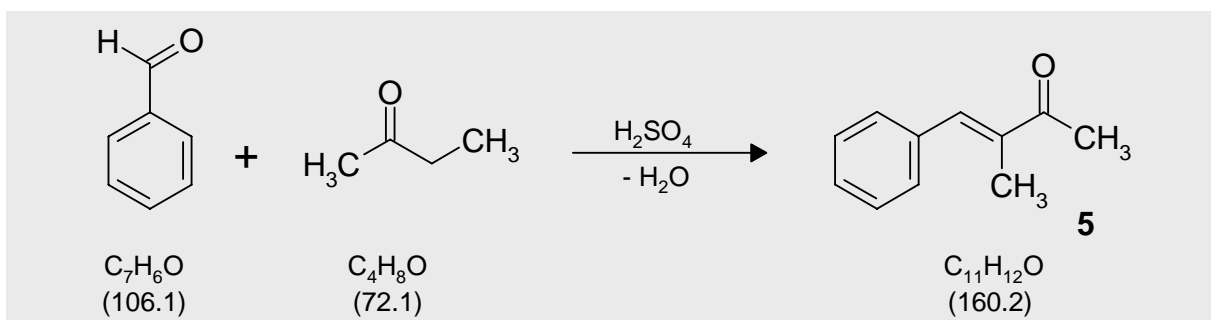


5.1.5 Umsetzung von Benzaldehyd mit Butanon unter Säurekatalyse zu 3-Methyl-4-phenyl-3-buten-2-on (5)

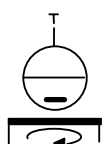


Arbeitsmethoden: Feststoffdestillation

Chemikalien

Benzaldehyd
Butanon
tert-Butylmethylether
Konz. Schwefelsäure

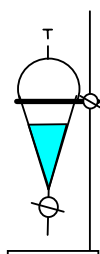
Sdp. 179 °C. Langsame Autoxidation zu Benzoesäure, frisch destillieren!
Sdp. 79 °C, $d = 0.80$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 105 hPa.
Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
95–98proz., $d = 1.84$ g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.



Durchführung

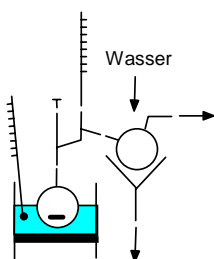
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-Rundkolben werden 0.10 mol (10.6 g, 10.1 ml) Benzaldehyd und 0.30 mol (21.6 g, 27.0 ml) Butanon¹ mit 2.0 ml konz. Schwefelsäure versetzt, mit einem PVC-Stopfen verschlossen und 24 h bei Raumtemperatur gerührt.



Isolierung und Reinigung

Das Reaktionsgemisch wird auf 50 ml Eiswasser gegossen und dreimal mit je 25 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert ($\rightarrow \text{E}_1$). Zur Neutralisation werden die vereinigten Etherphasen mit 20 ml Portionen gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, bis bei weiterer Zugabe keine Kohlendioxid-Entwicklung mehr auftritt ($\rightarrow \text{E}_1$). Die Etherphase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel ($\rightarrow \text{E}_2$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \text{E}_3$). Der Rückstand wird in einer Feststoffdestillationsapparatur bei vermindertem Druck destilliert (Sdp. 133–134 °C/16 hPa) ($\rightarrow \text{E}_4$). Das Produkt erstarrt bei Raumtemperatur, man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt. Ausbeute an **5**: 60–70%, Schmp. 37–38 °C.



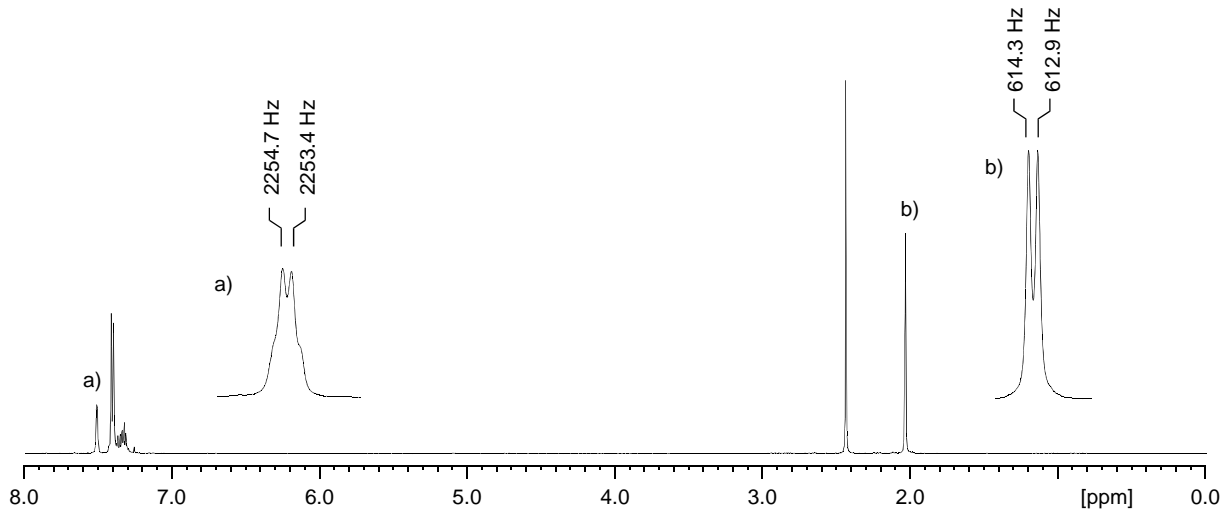
¹ Warum werden die Edukte in diesem Molverhältnis eingesetzt?

Hinweise zur Entsorgung (E)

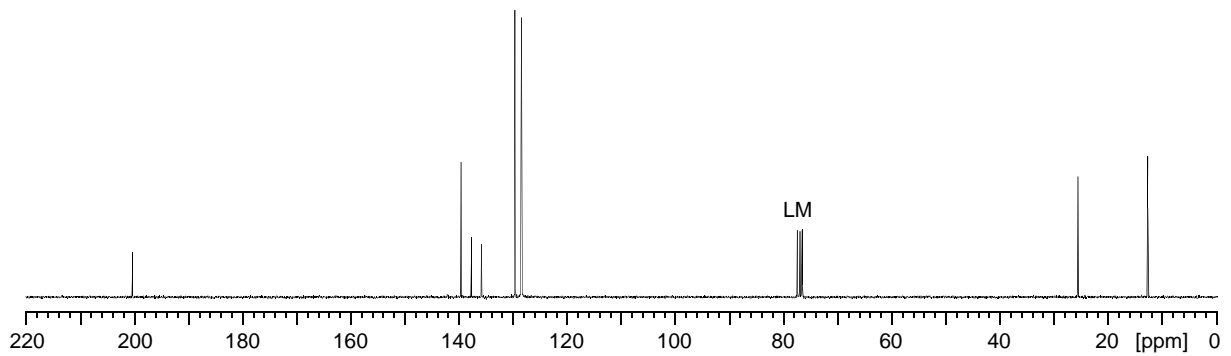
- E₁**: Wässrige Lösung mit Spuren von organischen Verbindungen \rightarrow Entsorgung (H_2O mit RH).
- E₂**: Kontaminiertes Natriumsulfat \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E₃**: Abdestilliertes Lösungsmittel mit Resten von Butanon \rightarrow Entsorgung (RH).
- E₄**: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

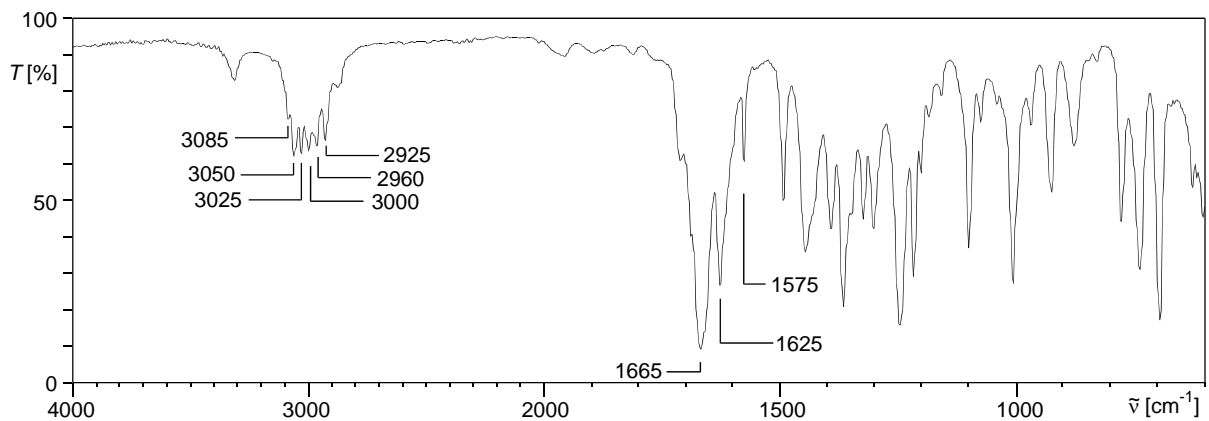
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **5** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.04$ (3 H), 2.45 (3 H), $7.27\text{--}7.44$ (5 H), 7.51 (1 H).



$^{13}\text{C-NMR Spektrum}$ von **5** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.95$ (CH_3), 25.87 (CH_3), 128.48 (CH), 128.59 (CH), 129.73 (CH), 135.91 (C), 137.73 (C), 139.72 (CH), 200.30 (C).

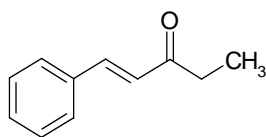


IR-Spektrum von **5** (Film):

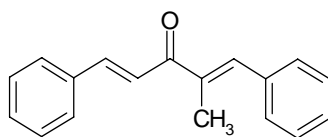


- * Formulieren Sie den zu **5** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Vergleichen Sie das Ergebnis dieses Versuchs mit dem von [Versuch 5.1.4](#).

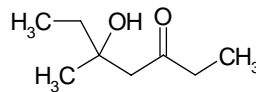
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



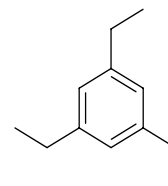
A



B



C



D

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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

H.O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Aufl. W.A. Benjamin Inc. New York **1972**, S. 495-473. Siehe in Analogie zur Darstellung von **5**: M.T. Bogert, D. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 334–338.