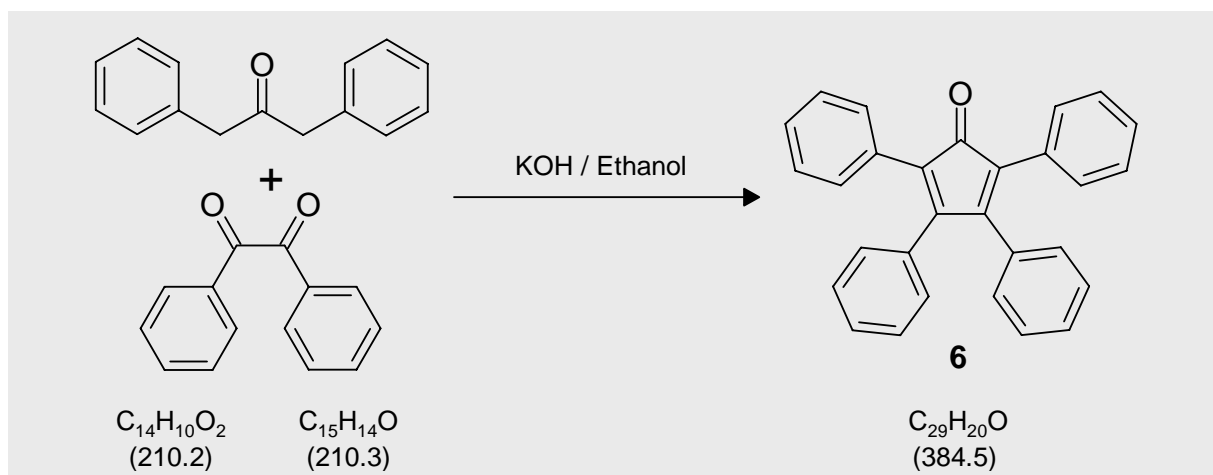


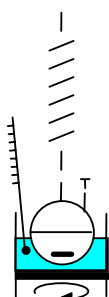
5.1.6 Kondensation von 1,3-Diphenyl-2-propanon mit Benzil unter Basen-Katalyse zu Tetraphenylcyclopentadienon (6)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

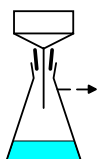
Benzil	Schmp. 95–96 °C.
1,3-Diphenyl-2-propanon	Schmp. 35 °C.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 C: 59 hPa.
Kaliumhydroxid	Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 5.0 mmol (1.05 g) Benzil und 5.0 mmol (1.05 g) 1,3-Diphenyl-2-propanon mit 10 ml Ethanol versetzt. Man erhitzt auf eine Ölbadtemperatur von 70 °C und gibt dann mit einer Pipette unter Rühren eine Lösung von 2.7 mmol (0.15 g) Kaliumhydroxid in 1 ml Ethanol zu.¹ Es wird noch 15 min unter Rückfluss erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Vervollständigung der Kristallisation stellt man den verschlossenen Kolben ca. 30 min in ein Eisbad.



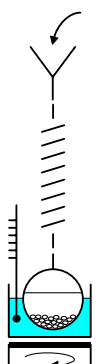
Isolierung und Reinigung

Der Feststoff wird über einen Büchner-Trichter abgesaugt und zweimal mit je 3 ml kaltem Ethanol nachgewaschen ($\rightarrow E_1$). Nach dem Trocknen im Exsikkator über Silicagel werden Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts bestimmt.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel ($\rightarrow E_1$) und protokolliere das Ergebnis:

- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0)

Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert ($\rightarrow E_1$). Ausbeute und Schmelzpunkt des reinen, tiefroten Produkts sind zu bestimmen. Ausbeute an **6**: 80–90%, Schmp. 218–220 C.



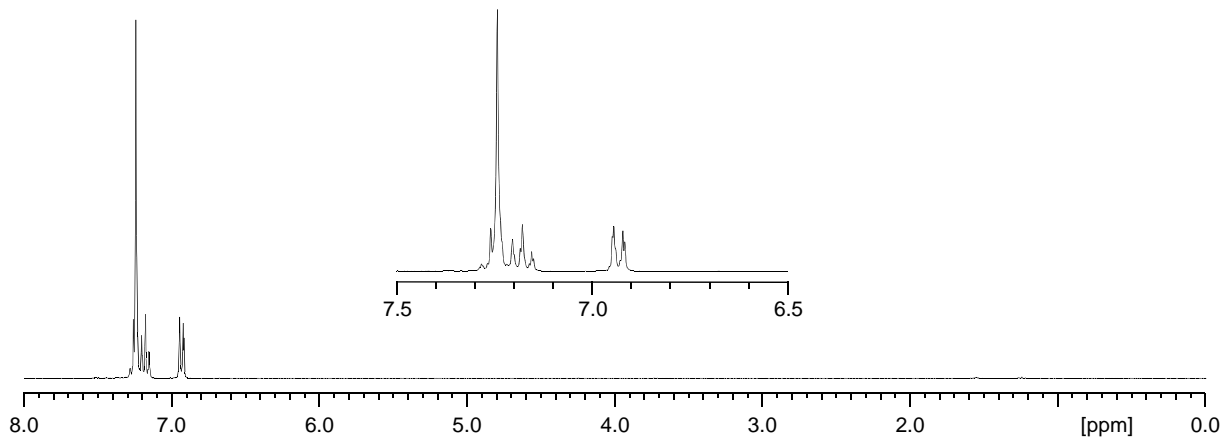
¹ Was ist zu beobachten?

Hinweise zur Entsorgung (E)

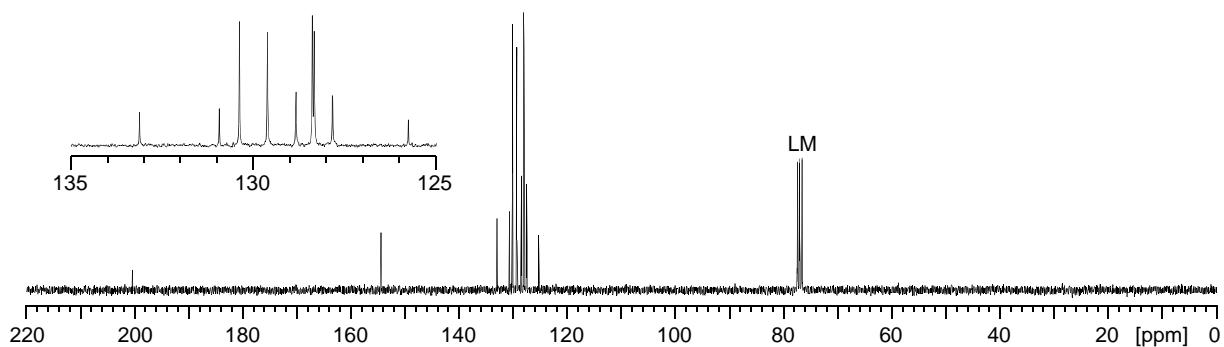
E₁: Filtrat bzw. Mutterlauge → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

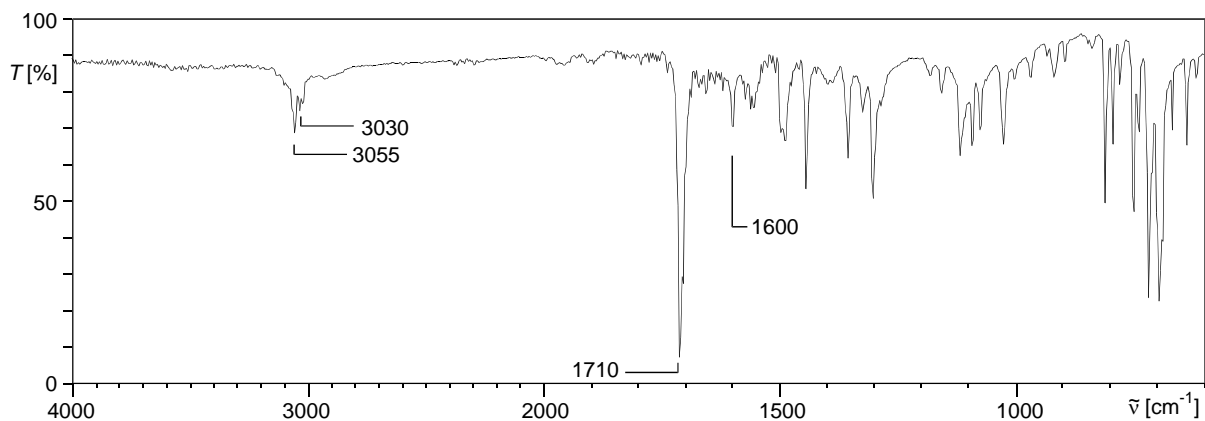
¹H-NMR-Spektrum von **6** (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.90–6.97 (4 H), 7.13–7.21 (4 H), 7.21–7.30 (12 H).



¹³C-NMR Spektrum von **6** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 125.31 (C), 127.50 (CH), 128.02 (CH), 128.07 (CH), 128.54 (CH), 129.36 (CH), 130.17 (CH), 130.75 (C), 133.05 (C), 154.50 (C), 200.39 (C).

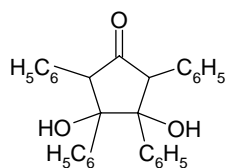


IR-Spektrum von **6** (KBr):

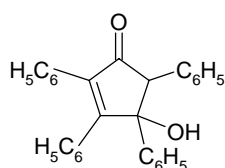


* Formulieren Sie den zu **6** führenden Reaktionsmechanismus.

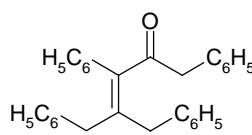
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



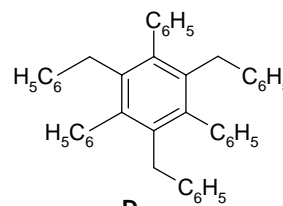
A



B



C



D

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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Literatur, auf der dieser Versuch beruht: [1]. Die zweite Wasserabspaltung erfordert höhere Temperaturen; wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, lässt sich das Produkt **B** isolieren.^[2] Die cyclisierende einfache oder zweifache Aldolkondensation hat erhebliche präparative Bedeutung.^[3] Hierher gehört z.B. auch die *Robinson-Anellierung* und die sog. *Weiss-Reaktion* (siehe Kap. 5.5).

- [1] J.R. Johnson, O. Grummit in *Organic Syntheses Coll. Vol. 3* (Hrsg. E.C. Horning), J. Wiley & Sons, New York, **1955**, S. 806–807.
- [2] E. A. Harrison, Jr., *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 828.
- [3] Siehe z.B.: G.L. Buchanan, C. Maxwell, W. Henderson, *Tetrahedron* **1965**, 21, 3273–3276.