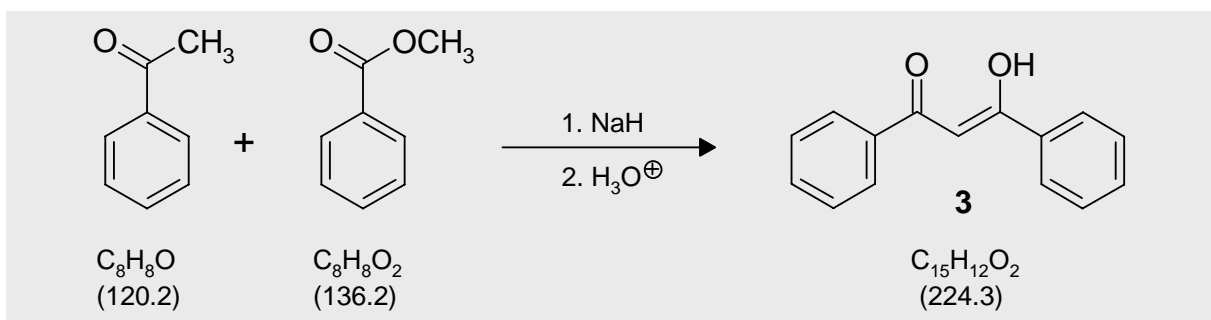


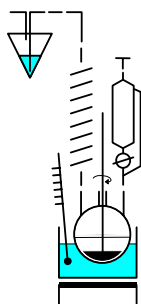
5.3.3 Benzoylierung von Acetophenon mit Benzoessäuremethylester zum Enol des 1,3-Diphenylpropan-1,3-dions (3)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

Chemikalien

Acetophenon	Schmp. 19 °C, Sdp. 202 °C, $d = 1.03 \text{ g/ml}$, $n_D^{20} = 1.5339$.
Benzoessäuremethylester	Sdp. 199 °C, $d = 1.09 \text{ g/ml}$, $n_D^{20} = 1.5168$.
Natriumhydrid (60% in Paraffinöl)	Natriumhydrid zersetzt sich mit Wasser zu Wasserstoff und Natronlauge. Daher ist unter Ausschluss von Feuchtigkeit in trockenen Lösungsmitteln und im Abzug zu arbeiten.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
Konz. Salzsäure	38proz., $d = 1.19 \text{ g/ml}$. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Kaliumdihydrogenphosphat	
Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat	
Natriumacetat	



Durchführung

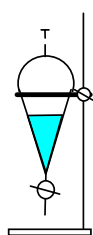
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

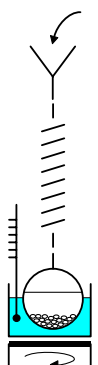
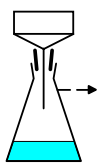
Wegen der Entwicklung von Wasserstoff wird die Apparatur im Abzug aufgebaut! In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Metall-Rückflusskühler mit Blasenähler (mit Paraffinöl-Füllung) werden 150 ml trockenes Cyclohexan und 150 mmol (6.0 g) Natriumhydrid als 60 %ige Suspension in Paraffinöl vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Dann tropft man eine Lösung von 0.10 mol (12.0 g) Acetophenon und 0.20 mol (27.2 g) Benzoessäuremethylester in 30 ml trockenem Cyclohexan unter Rühren so zu, dass die Mischung ohne äußere Heizung weiter siedet (ca. 0.5 h, Wasserstoff-Entwicklung!) Nach beendeter Zugabe wird solange unter Rückfluss erhitzt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist (ca. 1 h).

Isolierung und Reinigung

Man lässt auf Raumtemperatur kommen, tropft unter Rühren eine eiskalte Mischung aus 100 ml einer gesättigten wässrigen Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und 100 ml Wasser zu und rührt, bis der Feststoff gelöst ist (ca. 0.5 h). Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit 50 ml Cyclohexan extrahiert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Von den vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (500-ml-Rundkolben) abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$).

Den Rückstand löst man im gleichen Volumen Ethanol und tropft unter Rühren eine heiße Lösung von 50 mmol (12.5 g) Kupfer(II)-sulfat-penta-





hydrat und 0.10 mol (8.20 g) Natriumacetat in wenig Wasser zu.

Man lässt auf Raumtemperatur kommen, filtriert den hellblauen Niederschlag auf einem Büchnertrichter ab, wäscht ihn mit Wasser und danach mit Cyclohexan ($\rightarrow E_2$). Der Kupfer-Komplex wird zusammen mit 200 ml konz. Salzsäure und 200 ml Cyclohexan in einen Scheidetrichter überführt und solange geschüttelt, bis er sich aufgelöst hat. Man trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase mit 50 ml Cyclohexan ($\rightarrow E_3$). Die vereinigten organischen Phasen werden noch zweimal mit je 50 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (Vorsicht! CO_2 -Entwicklung!) ausgeschüttelt ($\rightarrow E_1$) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel ($\rightarrow E_4$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer aus einem tarierten Rundkolben abdestilliert ($\rightarrow R_1$). Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

Zur Umkristallisation prüfe man:

Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0) ($\rightarrow E_5$)

tert-Butylmethylether (Sdp. 55 °C) ($\rightarrow E_5$)

Ethanol/Wasser-Gemisch (Ethanol: Sdp. 78 °C) ($\rightarrow E_1$).

Das Rohprodukt wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert ($\rightarrow E_1$). Die Ausbeute und der Schmelzpunkt des Reinproduktes sind zu bestimmen. Ausbeute an **3**: 50–60%, blassgelbe Blättchen, Schmp. 75–76 °C.

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

E₁: Wässrige Lösung mit organischen Verunreinigungen \rightarrow Entsorgung (H_2O mit RH).

E₂: Die Phasen des Filtrats werden getrennt, wässrige Phase \rightarrow Entsorgung (H_2O mit RH), organische Phase \rightarrow Entsorgung (RH).

E₃: Wässrige halogenhaltige Phase mit Kupfersalzen und organischen Verunreinigungen: nach Neutralisation \rightarrow Entsorgung (H_2O mit RHal/Halogenid).

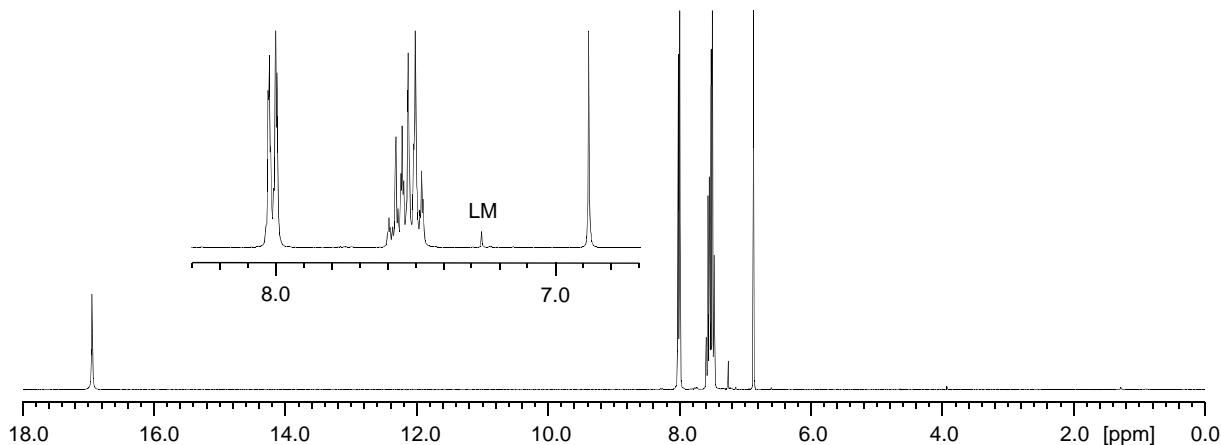
E₄: Kontaminiertes Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₅: Mutterlaugen \rightarrow Entsorgung (RH).

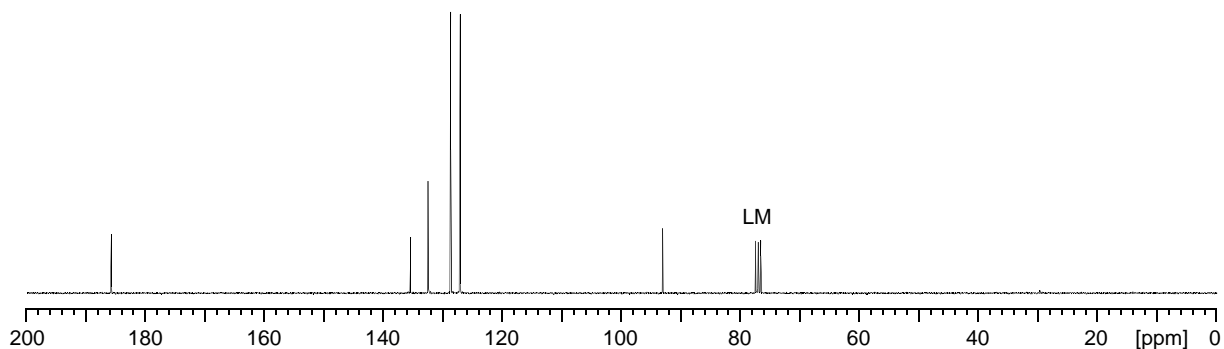
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Cyclohexan).

Auswertung des Versuchs

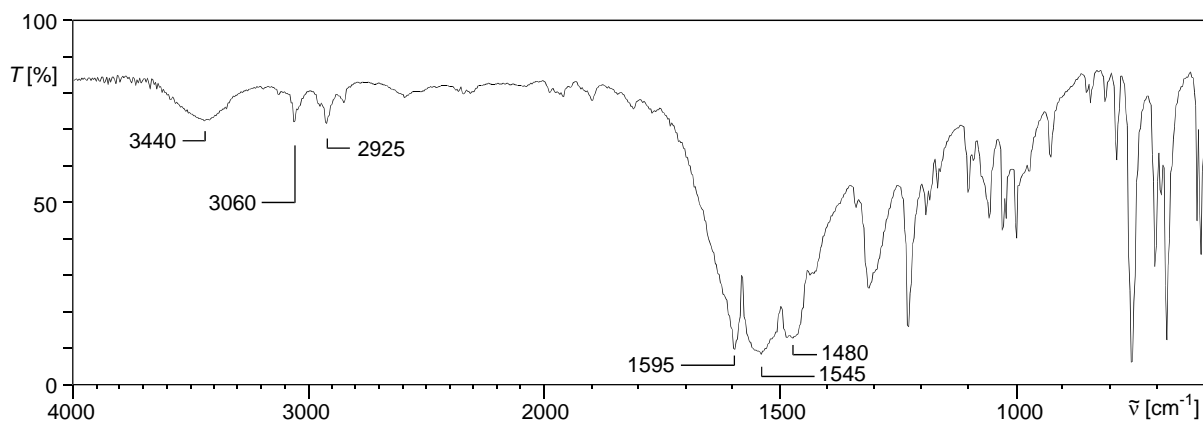
¹H-NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.88$ (1 H), 7.43–7.62 (6 H), 7.05–8.06 (4 H), 16.95 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **3** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 93.19 (CH), 127.22 (CH), 128.75 (CH), 132.55(CH), 135.53 (C), 185.80 (C).

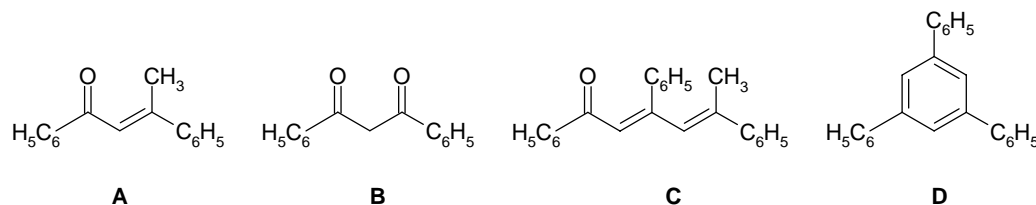


IR-Spektrum von **3** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **3** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Literatur, auf der dieser Versuch beruht: [1]. Die Claisen'sche Esterkondensation ist auch mit offenkettigen oder cyclischen Ketonen als reaktiven Methylenverbindungen und Carbonsäureestern (ohne α-CH) als Elektrophilen möglich (siehe Einführung Kap. 5.3). Als Carbonsäureester ohne α-CH-Bindungen werden generell eingesetzt Benzoesäureester (dieser Versuch), Oxalsäureester und Ameisensäureester.

[1] A. Magnani, S. M. McElvain in *Organic Syntheses Coll. Vol. 3* (Hrsg. E.C. Horning), J. Wiley & Sons, New York, **1955**, S. 251–253.