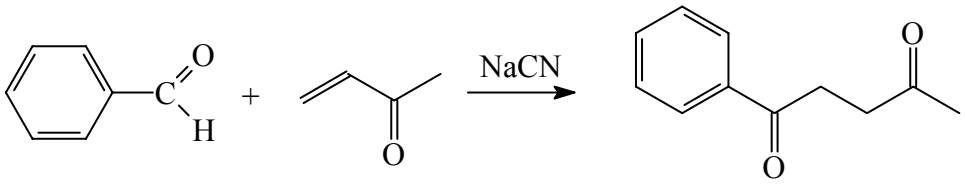
Darstellung von 1-Phenylpentan-1,4-dion (1)

Präparat 14

1. Reaktionstyp: Stetter-Reaktion

2. Reaktionsgleichung:



Benzaldehyd	Methylvinylketon	1-Phenylpentan-1,4-dion
106,1 g/mol	70,1 g/mol	176,2 g/mol

R-und S-Sätze der im Versuch verwendeten und entstehenden Chemikalien:

1. Benzaldehyd
- Xn (gesundheitsschädlich)
- R 22
- S 24

2. Dimethylformamid
- T (giftig)
- R 61/21-36
- S 53-45

3. Natriumcyanid
- T+ (sehr giftig), N (umweltgefährlich)
- R 26/27/28-32-50/53
- S 7-28-29-45-60-61

4. Methylvinylketon
- F (leicht entzündlich), T+ (sehr giftig)
- R 11-26/28-34-37-40-43
- S 16-26-28-36/37/39-45

5. 1-Phenylpentan-1,4-dion
- Es fanden sich keine Angaben, so daß vorsichtshalber von der Gefährlichkeit des Stoffes ausgegangen worden ist, R 22/23/24/25

3. Durchführung der Reaktion:

3.1. Berechnung des Ansatzes

Im Tietze-Eicher ist der Ansatz unter Berücksichtigung der Ausbeute von 70% für 18,4 g Produkt angegeben. Um 10 g Produkt zu erhalten, müssen die folgenden Stoffmengen und -massen eingesetzt werden:

109 mmol Benzaldehyd	$\Rightarrow$	11,5 g
109 mmol Natriumcyanid	$\Rightarrow$	0,53 g
82 mmol Methylvinylketon	$\Rightarrow$	5,8 g

Als Lösungsmenge werden insgesamt 220 ml Dimethylformamid (DMF) benötigt.

3.2. Durchführung

In einem 500-ml-Dreihalsrundkolben mit aufgesetztem Thermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 0,53 g (109 mmol) Natriumcyanid, befindlich in 55 ml DMF vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 11,5 g (109 mmol) Benzaldehyd in 55 ml DMF zu der auf 35°C erwärmten Mischung gegeben (ca. 10 min). Nachdem 5 min gerührt worden war, wurde die Lösung von 5,8 g (82 mmol) Methylvinylketon in 110 ml DMF zugetropft, wobei sich die vorher gelbe Lösung intensiv orange färbte. Bei weiterhin 35°C wurde eine Stunde lang gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde zur Aufarbeitung in 200 ml 10 proz. NaCl-Lösung gegossen; hieraus wurde dreimal mit 100 ml $CHCl_3$ extrahiert und die organische Phase mit je 200 ml 0,5 molarer H_2SO_4, 10 proz. $NaHCO_3$-Lösung und 10 proz. NaCl-Lösung gewaschen, anschließend ist über $MgSO_4$ getrocknet worden. Nachdem das Lösungsmittel abrotiert worden war, wurde das zurückgebliebene Öl bei 0,07 mbar fraktioniert. 1-Phenylpentan-1,4-dion ging bei ca. 132°C über.

Ausbeute:	14,3 g 1-Phenylpentan-1,4-dion	=	100%
	2,4 g 1-Phenylpentan-1,4-dion	=	17% (Literatur: 70%(1))

4. Physikalische Daten des Produktes

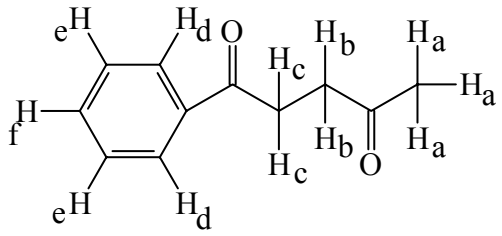
Siedepunkt und Brechungindex des Produktes wurden nicht bestimmt.

5. Spektrenauswertung

Da kein Vergleichs-IR-Spektrum in der Literatur gefunden werde konnte, wurden von der erhaltenen Substanz zwei NMR-Spektren aufgenommen.
Im Folgenden werden die Banden der Spektren zugeordnet:

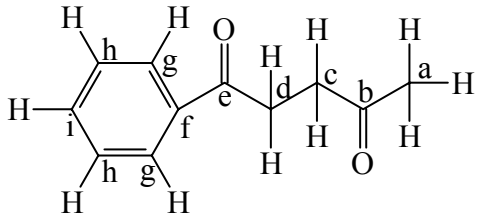
^{1}H-NMR (300,1 MHz, $CDCl_3$):

δ [ppm] = 2,2 (s, 3 H, CH3 (a)), 2,8-2,9 und 3,2-3,4 (t, 2 H, CH2 (b und c)), 7,2-7,6 (m, 3 H, (m+p)-Ph-H (e und f), 7,9-8,1 (m, 2 H, o-Ph-H (d))



^{13}C-NMR (75,5 MHz, $CDCl_3$):

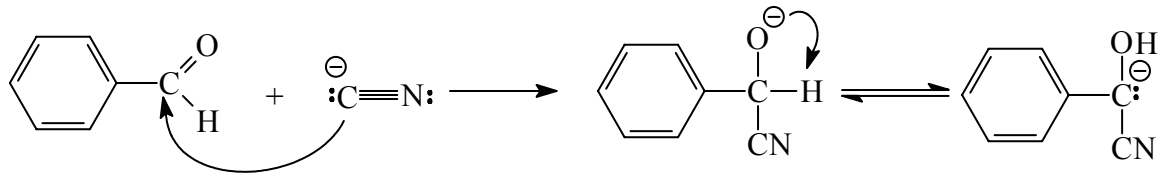
δ [ppm] = 30,1 (CH_3 (a)), 32,4 und 37,0 (CH_2 (c und d), 77 $CDCl_3$ (Lösungsmittel), 128,0; 128,5; 133,1; 136,7 (Ph-C (f, g, h, i), 198,4; 207,2 C=O (b und e)



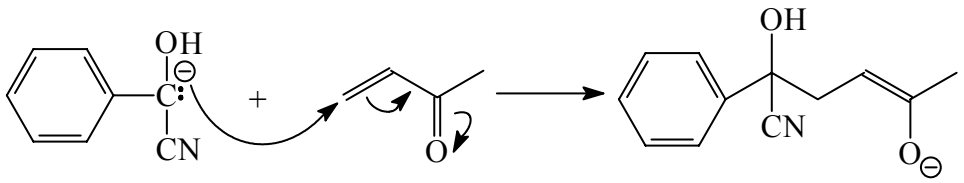
6. Mechanismus

Bei dem vorliegenden Versuch handelt es sich vom Typ her um eine Stetter-Reaktion, d.h. einer katalysierten Addition von Aldehyden an α,β-ungesättigte Ketone. Bei der cyanid-katalysierten Version wie in diesem Beispiel kommt es zu einer Umpolung der Aldehyd-Carbonyl-Gruppe durch Bildung eines Cyanhydrin-Anions. Der genaue Mechanismus der Umsetzung lautet wie folgt:

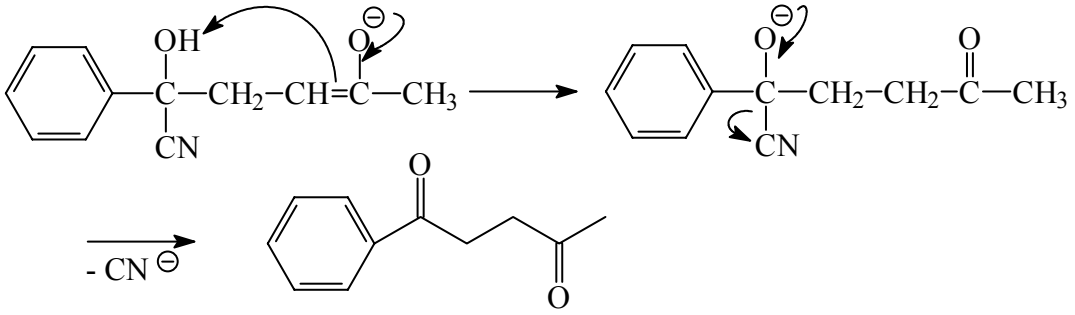
Im ersten Schritt kommt es durch den Angriff eines Cyanid-Ions auf das Kohlenstoffatom der Aldehyd-Gruppe zur Bildung eines Cyanhydrin-Anions; dieses Teilchen steht im Gleichgewicht mit einer tautomeren Form und das Carbonyl-C-Atom ist in ihm „umgepolt“ worden, d.h. seine Polarität ist umgekehrt worden:



Dieses nun nucleophile Teilchen vermag das α,β-ungesättigte Keton an dem β-C-Atom anzugreifen unter Ausbildung einer neuen C-C-Bindung; hierbei entsteht ein Enolat-Anion:



Durch die Umlagerung des Enolat-Anions zum Keton und durch Abspaltung des Cyanid-Ions entsteht das γ-Diketon 1-Phenylpentan-1,4-dion als Produkt:



7. Abfallentsorgung

- Die wäßrige Lösung, aus der mit $CHCl_3$ extrahiert worden ist, wurde im Abfallbehälter „Kohlenwasserstoffe, H^+“ entsorgt.
- Die zum Waschen benutzten Lösungen wurden über den Abfluß entsorgt.
- Das zum Trocknen benutzte $MgSO_4$ wurde im Abfallbehälter „anorganische Feststoffe“ entsorgt.
- Das abrotierte $CHCl_3$ wurde im Abfallbehälter „halogenierte Kohlenwasserstoffe“ entsorgt.

8. Literatur

(1) L.F. Tietze, Th. Eicher, Reaktionen und Synthesen, Thieme Verlag 1981, Stuttgart, K-26, S. 201-202