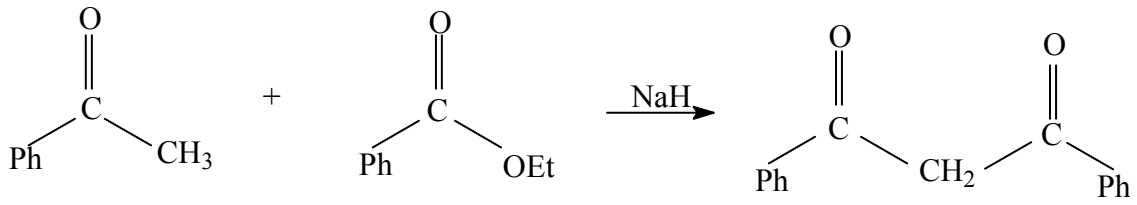
Darstellung von Dibenzoylmethan (1)

Präparat 7

1. Reaktionstyp: Claisen-Kondensation von Methylketonen und Carbonsäureestern

2. Reaktionsgleichung:



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

1. Natriumhydrid
- F (leichtentzündlich), C (ätzend)
- R 15-34
- S 7/8-26-36/37/39-43/45

2. Cyclohexan
- F (leichtentzündlich), Xn (giftig), N (umweltgefährlich)
- R 11-38-50/53-65-67
- S 9-16-33-60-61-62

3. Essigsäure
- C (ätzend)
- R 10-35
- S 23.2-26-45

4. Acetophenon
- Xn (giftig)
- R22-36
- S26

5. Ether
- F+ (hochentzündlich), Xn (gesundheitsschädlich)
- R 12-19-22-66-67
- S 9-16-29-33

3. Durchführung der Reaktion:

3.1. Berechnung des Ansatzes

Der Ansatz aus dem Titze-Eicher, der die Ausbeute von 69% schon mit einbezog, wurde über Dreisatz auf 10 g Produkt umgerechnet, so daß sich folgende einzusetzenden Mengen ergaben:

96 mmol NaH	⇒	2,9 g
65 mmol Acetophenon	⇒	7,74 g
129 mmol Benzoesäureethylester	⇒	19,35 g

3.2. Durchführung

Sowohl das Acetophenon als auch der Benzoesäureethylester wurden frisch destilliert. Das Cyclohexan wurde getrocknet.

Zu einer siedenden Suspension von 2,9 g (96 mmol) Natriumhydrid in 84 ml wasserfreiem Cyclohexan in einem 250-ml-Dreihals-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler (mit aufgesetztem Blasenzähler) und Tropftrichter wurde unter Rühren die Lösung von 7,8 g (65 mmol) Acetophenon und 19,5 g (129 mmol) Benzoesäureethylester getropft; dabei ist darauf geachtet worden, daß die unter H_2-Entwicklung eintretende Reaktion die Suspension von sich aus bei gelindem Sieden hielt. Danach wurde unter Rückfluß erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhörte.

Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt hatte, wurde ein Gemisch aus 7 ml Essigsäure und 35 ml Wasser hinzugegeben, dann auf 35 ml Eiswasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Nach zweimaliger Extraktion der organischen Phase mit jeweils 70 ml Ether wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über $NaSO_4$ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abgezogen und das verbleibende Öl mit n-Pentan angerieben, worauf nach Kühlung im Kühlschrank festes Dibenzoylmethan auskristallisierte. Die anfallende Mutterlauge wurde noch aufgearbeitet: Im Vakuum (15 mbar) wurde das Solvens und das überschüsig eingesetzte $PhCO_2Et$ abdestilliert und dieser Rückstand wieder mit n-Pentan digeriert, wodurch weiteres Produkt auskristallisierte. Die gesammelten Kristalle wurden aus ca 19 ml Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 14,5 g = 100 %

8,9 g = 61% (Literatur: 69% (1))

4. Physikalische Daten des Produktes

Dibenzoylmethan	Fp. in °C	
	Literaturwert:	76-77 (1)
	exp. erm. Wert:	75-76

5. Spektrenauswertung

Im Folgenden werden die wichtigsten Banden des vorliegenden Spektrums genannt:

Nr.	Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung	Schwingungsart
1	3040	Ar-H	C-H-Valenzschwingung
2	1600	C=C (konj.)	C=C-Valenzschwingung
3	1540	C=O	C=O-Valenzschwingung in aromatischen Ketonen
4	1480	C=C (konj.)	C=C-Valenzschwingung
5	1420	$-CH_2$ zu Keton benachbart	C-H-Deformationsschwingung
6	760	fünf benachbarte aromatische H-Atome	C-H-Deformationsschwingung
7	690	fünf benachbarte aromatische H-Atome	C-H-Deformationsschwingung

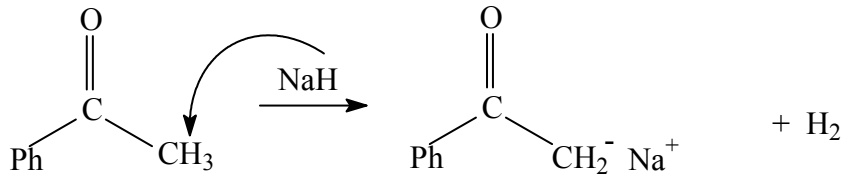
6. Mechanismus

Im Allgemeinen versteht man unter der Claisen-Kondensation die Reaktion zweier Estermoleküle unter dem Einfluß einer Base zu einem β-Ketoester. An dieser Reaktion können aber auch Ketone teilnehmen: In dem im Versuch vorliegenden Fall einer Claisen-Kondensation reagiert ein Methylketon (hier: Acetophenon) mit einem Carbonsäureester (hier: Benzoesäureethylester) zu einem β-Diketon.

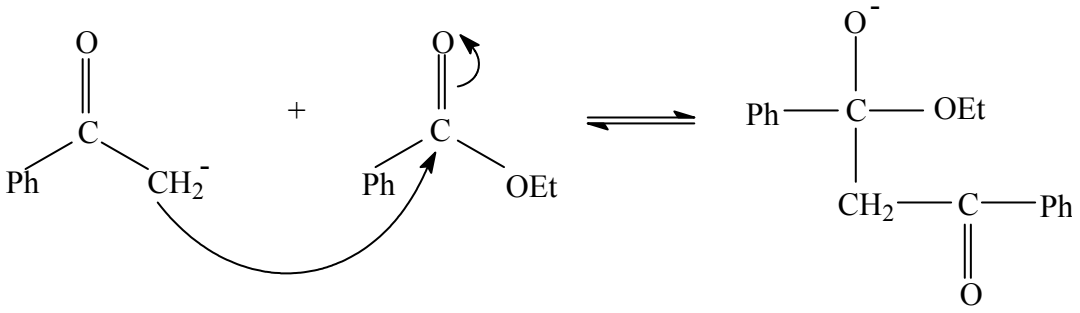
Der Mechanismus lautet wie folgt:

Im ersten Schritt der Reaktion wird das Acetophenon deprotoniert. Daß das Keton deprotoniert wird und nicht der Ester, der dann mit sich selbst kondensieren würde,

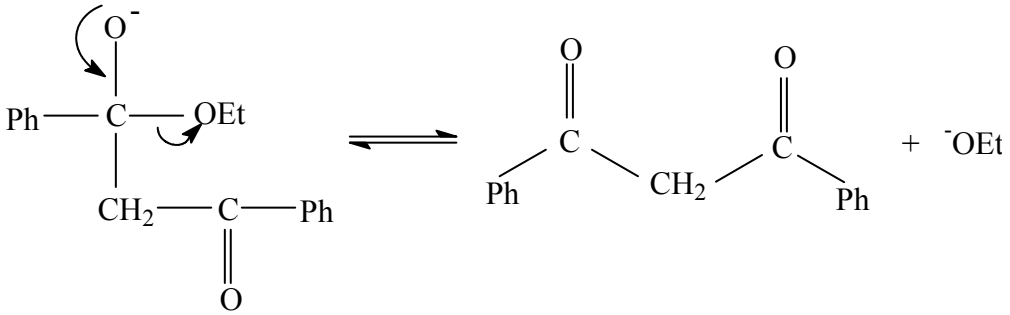
ist dadurch begründet, daß Ketone saurer als Ester sind, ihre Carbonylaktivität also höher ist:



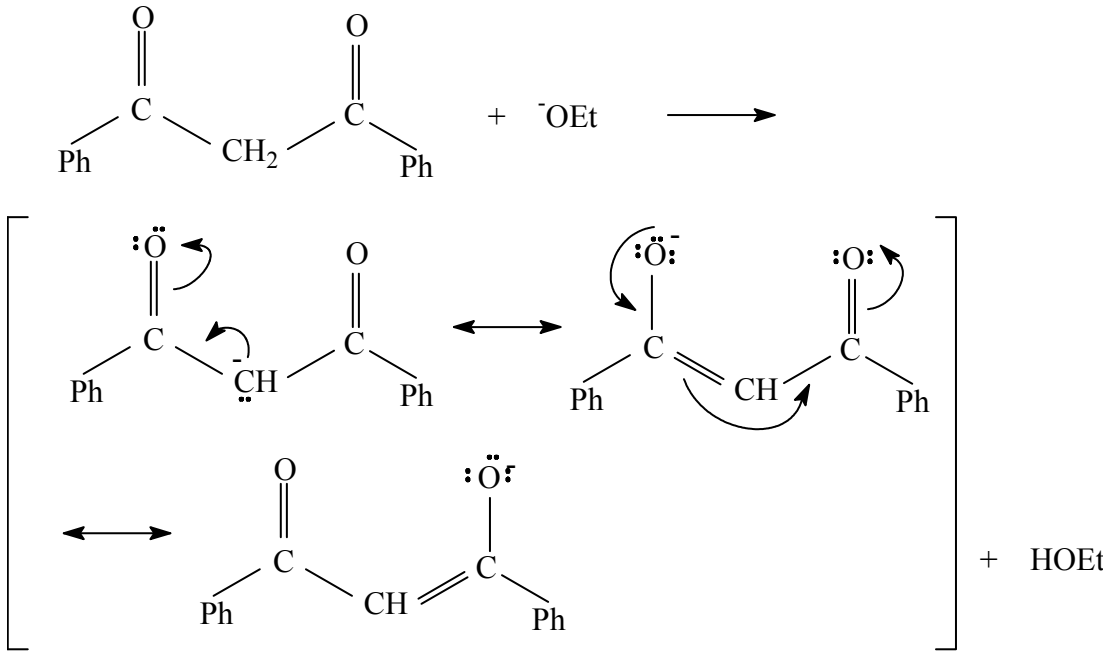
Der zweite Schritt der Reaktion ist eine nucleophile Addition des deprotonierten Ketons an das C-Atom der Ester-Gruppe:



Darauf folgt eine Eliminierung des Ethanolats aus der Ester-Gruppe, so daß Schritt 2 und 3 der Claisen-Kondensation einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus darstellen:

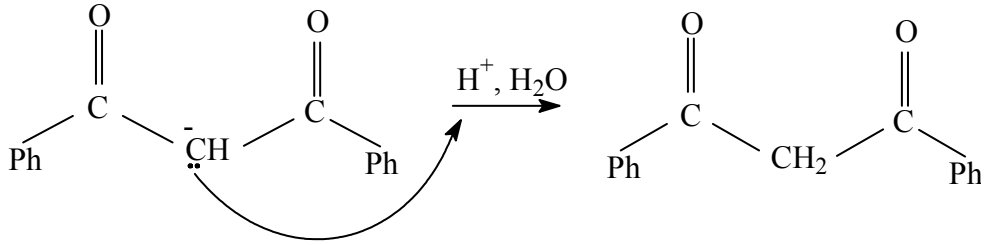


Im vierten Schritt der Reaktion wird das Dion von der Base deprotoniert. Während die vorangegangenen Reaktionschritte reversibel gewesen sind, erfolgt jetzt die Verschiebung des Gleichgewichtes zur Produktseite, weil die Base das β-Diketon praktisch irreversibel deprotoniert:



Daß die Deprotonierung des Diketons so außerordentlich begünstigt ist, kann durch die Resonanzstabilisierung des entstehenden Anions begründet werden.

Bei saurer Aufarbeitung (im Versuch mit einem Gemisch aus Wasser und Essigsäure) wird das β-Diketon als Reaktionsprodukt erhalten:



7. Abfallentsorgung

- Die wäßrige Phase und das Waschwasser wurde nach weiterer Verdünnung über die Abflüsse entsorgt.
- Das Trockenmittel $NaSO_4$ wurde im Abfallbehälter „anorganische Feststoffe“ entsorgt.
- Das mit Hilfe des Rotationsverdampfers abgezogene Cyclohexan, das n-Pentan und der abdestillierte Benzoesäureethylester, sowie das Methanol, aus dem umkristallisiert worden ist, gelangten in den Abfallbehälter „Lösungsmittel, halogenfrei“.

8. Literatur

(1) L.F.Tietze, Th.Eicher, Reaktionen und Synthesen, Thieme Verlag 1981, Stuttgart, K-19, S.168-169

(2) Sadtler Standard Spektra, Sadtler Research Laboratories, Infrared Grating Spectrum 36848K, Philadelphia 1975