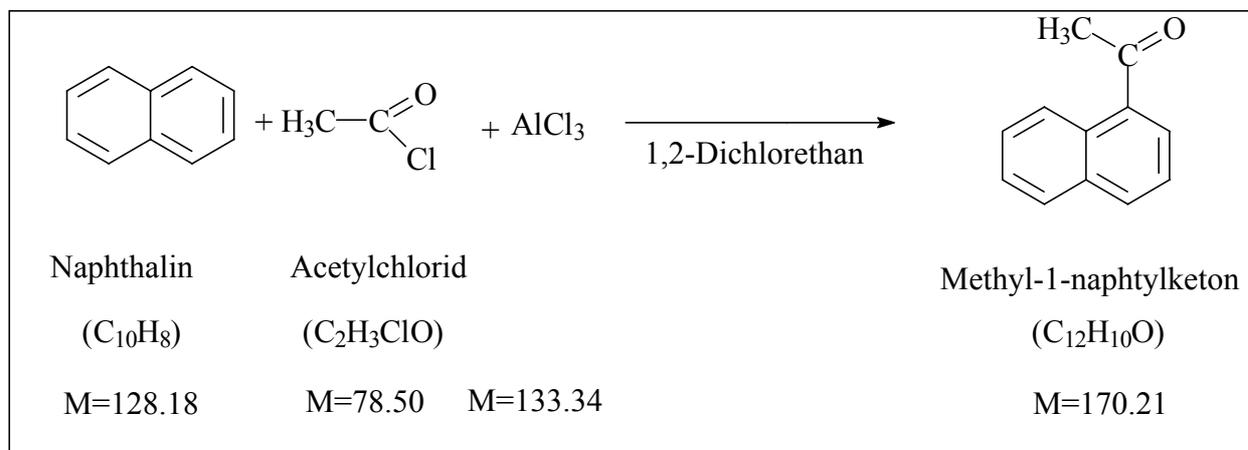


Präparat Nr. 2: Darstellung von Methyl-1-naphtylketon



1. Ansatz:

Es sollen 10 g Produkt hergestellt werden.

Literaturausbeute [1]: 60 % [das Produkt enthält ca. 5 % Methyl-2-naphtylketon]

$$10 \text{ g} \triangleq 60 \%$$

$$x \triangleq 100 \%$$

→ x = 16,67 g

$$16,67 \text{ des Produkts entsprechen } n = \frac{m}{M} = \frac{16,67}{170,21} \text{ mol} = 0,0979 \text{ mol}$$

	Naphthalin	Acetylchlorid	AlCl ₃	1,2-Dichlorethan	Produkt
Literatur	1 mol	1,2 mol	1,2 mol	400 ml	1 mol
Ansatz	0,0979 mol	0,1175 mol	0,1175 mol	≈ 40 ml	0,0979 mol
Eingesetzt	12,6 g	9,2 g	15,7 g	40 ml	

2. Durchführung und Beobachtungen:

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler mit Calciumchlorid-Trockenrohr, Thermometer und Magnetrührer wurden 15,7 g AlCl₃ in 15 ml 1,2-Dichlorethan suspendiert. Die Suspension färbte sich schwarz-braun. Unter Kühlen mit Eiswasser wurden 9,2g Acetylchlorid (△ 8,4 ml) zugetropft. Anschließend wurden 12,6 g Naphthalin in 25 ml 1,2-Dichlorethan gelöst und diese Lösung unter Kühlung mit Wasser und starkem Rühren zu der oben angesetzten Suspension so langsam zugetropft, dass die Temperatur zwischen 20 °C und 30

°C blieb. Es wurde relativ konstant bei ca. 26 °C gearbeitet. Nach der Zugabe des Naphthalins wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht stengelassen.

Der Ansatz wurde anschließend vorsichtig auf ca. 70 ml Eis gegossen. Nach Schmelzen des Eises wurde im Scheidetrichter die organische Schicht abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt, mit Wasser, 2%-iger Natronlauge und noch zweimal mit Wasser gewaschen und über Nacht über Kaliumcarbonat getrocknet; anschließend wurde das Trockenmittel abfiltriert.

Schließlich wurde am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt Methyl-1-naphthylketon zweimal im Hochvakuum destilliert. Bei 0,1 mbar destillierte das Produkt bei 95,5 °C und wurde als annähernd farblose Flüssigkeit gewonnen.

3. Ausbeute:

Es wurden 5,9 g Methyl-1-naphthylketon gewonnen (35%), Literatúrausbeute [1]: 60 %.

4. Charakterisierung:

a) Siedepunktbestimmung:

Literaturwert [2]: 93 °C - 95 °C (0,1 mbar)

Gemessener Wert: 95,5 °C (0,1 mbar)

b) Brechungsindex:

Literaturwert [1]: $n_D^{20} = 1,6285$ (bezogen auf das *reine* Produkt. Das synthetisierte Produkt enthält jedoch ca. 5 % Methyl-2-naphthylketon [1]. Daher sind Literaturwert und gemessener Wert nur annähernd vergleichbar).

Gemessener Wert: $n_D^{24} = 1,6270$. Nach Umrechnung auf 20 °C ergibt sich:
 $n_D^{20} = 1,6288$

c) IR-Spektrum:

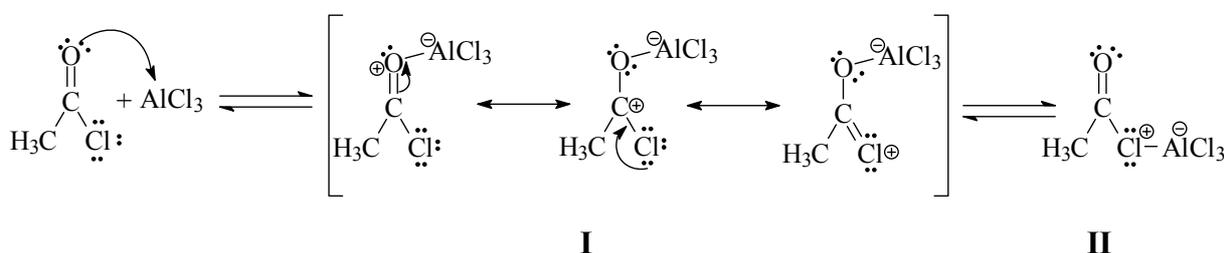
Flüssig-IR auf Kochsalzplatten

Wellenzahl [1/cm]	Schwingungstyp	Verbindungen
3050	=C – H -Valenz	Aromaten, Olefine
2960	-CH ₃ -Valenz	Gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
1660	-C=O-Valenz	Aromatische Ketone und α,β -ungesättigte Ketone
1590, 1495	Ringschwingung	Aromaten

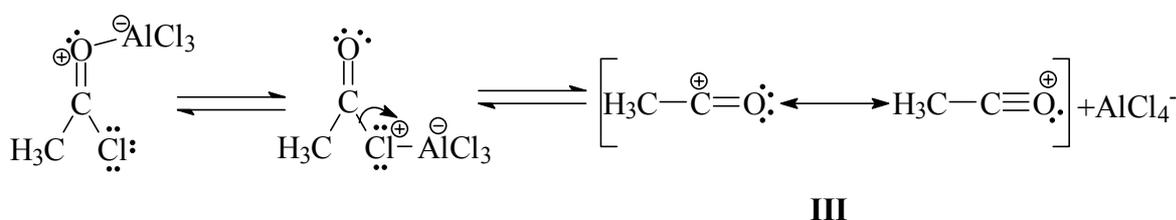
5. Mechanismus:

Bei der Synthese von Methyl-1-naphthylketon aus Naphthalin und Essigsäurechlorid in Anwesenheit von AlCl_3 handelt es sich um eine Friedel-Crafts-Acylierung (elektrophile Substitution an Aromaten), die nach folgendem Mechanismus verläuft:

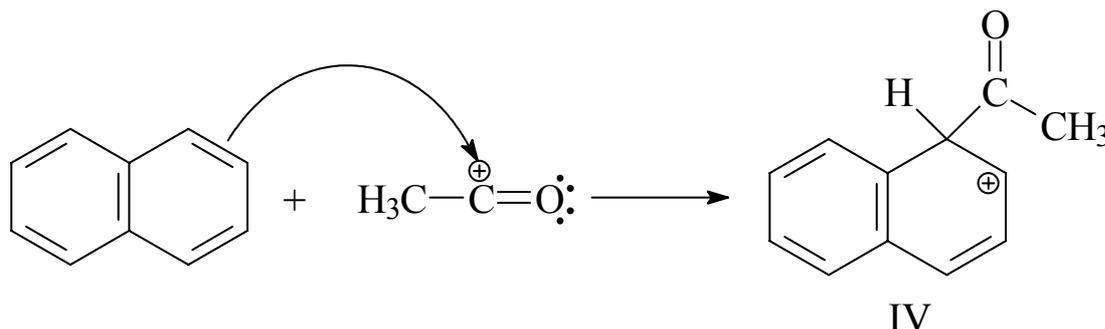
Zunächst bildet der Friedel-Crafts-Katalysator AlCl_3 , der als Lewis-Säure wirkt, mit dem ambidenten Essigsäurechlorid zwei mögliche Komplexe I und II, die mesomeriestabilisiert sind und im Gleichgewicht vorliegen:



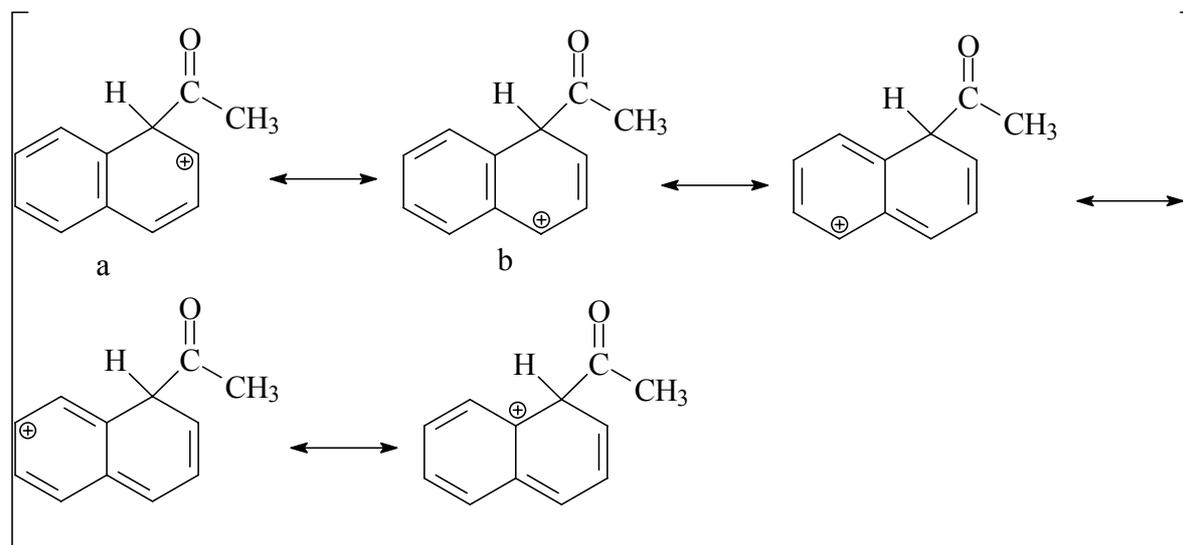
Die Komplexe I und II können weiter in das mesomeriestabilisierte Acylium-Kation III dissoziieren, wobei dieses angesichts der geringen Polarität des verwendeten Lösungsmittels allerdings nur in geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegt:



Das Acylium-Ion III wirkt als Elektrophil und greift nach dem üblichen Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution das Naphthalin an. Dabei bildet sich über den π -Komplex der mesomeriestabilisierte σ -Komplex IV:

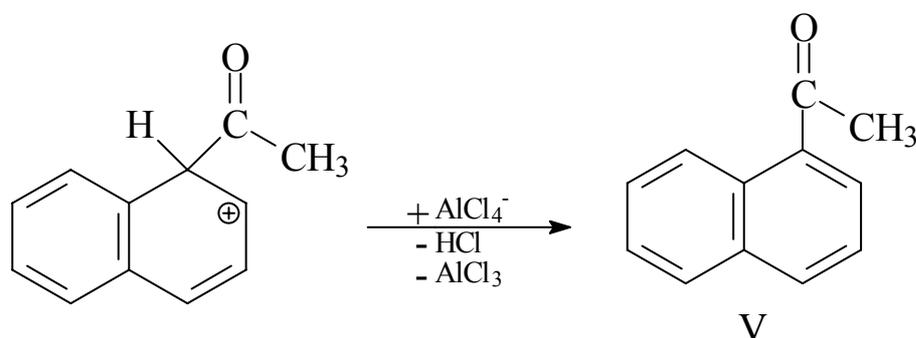


Zu beachten ist, dass - zumindest in unpolaren Lösungsmitteln wie 1,2-Dichlorethan - fast ausschließlich in 1-Position substituiert wird, was mit Hilfe der mesomeren Grenzstrukturen des σ -Komplexes IV erklärt werden kann:

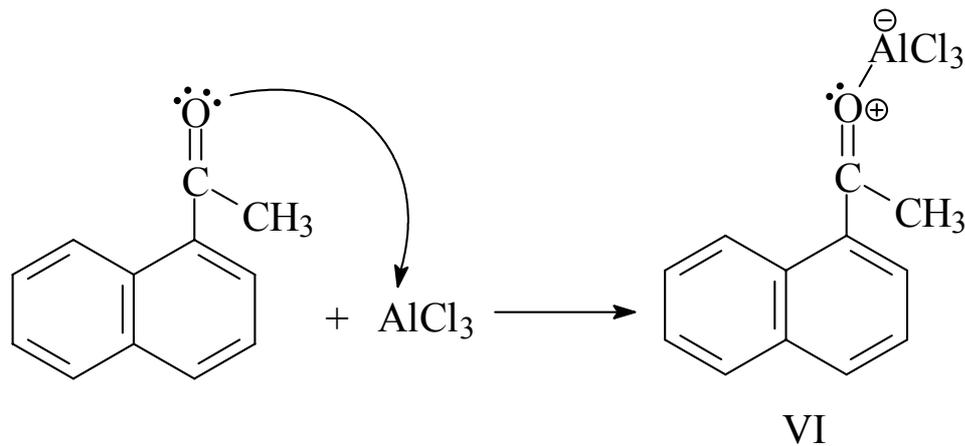


Vergleicht man nun die mesomeren Grenzformeln der σ -Komplexe für den Angriff in 1- und 2-Position, so fällt auf, dass sich beim 1-Angriff zwei mesomere Grenzformeln finden, in denen ein aromatisches System erhalten bleibt (a und b), während dies beim Angriff in 2-Position nur bei einer der fünf Grenzformeln der Fall ist. Daher ist der σ -Komplex beim Angriff in 1-Position stabiler und wird somit schneller gebildet.

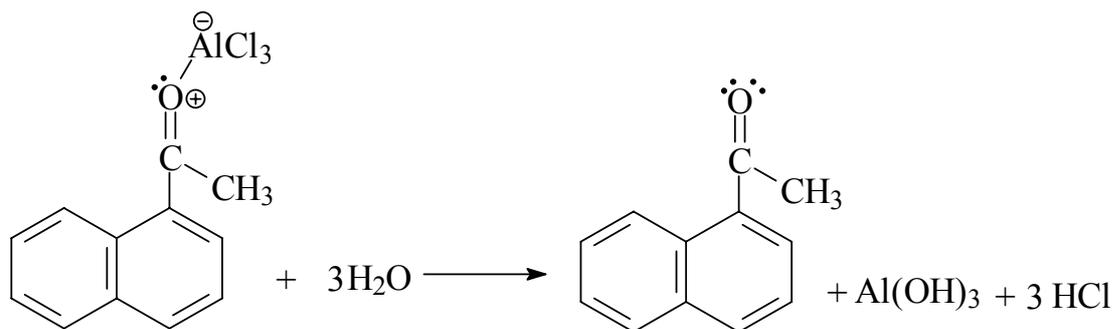
Der σ -Komplex IV stabilisiert sich unter Abspaltung eines Protons (Rearomatisierung), welches mit AlCl_4^- unter HCl-Entwicklung reagiert:



Die Carbonylgruppe des bei der Rearomatisierung gebildeten Produkts Methyl-1-naphthylketon V bildet mit dem Katalysator AlCl_3 einen starken Komplex (VI). Durch diese Komplexbildung ist der Katalysator der Reaktion entzogen und muss daher bei Friedel-Crafts-Acylierungen immer in mindestens stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden:



Um diesen Komplex zu zerstören und das Keton freizusetzen, wird wässrig aufgearbeitet, wobei sich der Komplex hydrolytisch zersetzt und so das gewünschte Produkt entsteht:



6. Literatur:

[1] Organikum: Organisch-Chemisches Grundpraktikum, 20. bearb. und erw. Aufl. (korr. Nachdruck), Weinheim, New York: Wiley VCH 1999, S. 359-362.

[2] Fluka: Specialty Chemicals and Analytical Reagents for Research. In: <http://www.sigma-aldrich.com/sacatalog.nsf/productlookup/Fluka67990?OpenDocument>

[3] Sadtler Research Laboratories: Standard grating spectra, Philadelphia, PA.: Sadtler, 1973, IR-Spektrum Nr. 29290 K.

Anhang:

- Vergleichs-IR-Spektrum von Methyl-1-naphthylketon [3]