

Darstellung von Ethylvinylketon

Chemikalien

Tab. 1. Chemikalien. – Edukte und Hilfsstoffe.

47,4 g (0,512 mol) Propionsäurechlorid	R: 11, 14, 34 S: 9, 16, 26, 45 F: – [79-03-8]	$K_p = 78-80\text{ °C}$ $d_4^{20} = 1,059\text{ g/mL}$ $n_D^{20} = 1,405$ $M_r = 92,53\text{ g/mol}$
Ethen	R: 12 S: 9, 16, 33 F: 4.5, 31 [74-85-1]	$M_r = 28,05\text{ g/mol}$
80,0 g (0,600 mol) Aluminiumtrichlorid	R: 34 S: 7/8, 28, 45 F: – [7446-70-0]	$M_r = 133,34\text{ g/mol}$
Natriumcarbonat	R: 36 S: 22, 26 F: 3 [497-19-8]	$M_r = 105,99\text{ g/mol}$
Dichlormethan	R: 40 S: 23, 24/25/36/37 F: – [75-09-2]	$K_p = 40\text{ °C}$ $d_4^{20} = 1,325\text{ g/mL}$ $n_D^{20} = 1,424$ $M_r = 84,93\text{ g/mol}$
Kalilauge, 50 %	R: 22, 35 S: 26, 37/39, 45 F: 34 [1310-58-3]	$d_4^{20} = 1,510\text{ g/mL}$ $M_r = 56,11\text{ g/mol}$
Schwefelsäure, 96 %	R: 35 S: 26, 30, 45 F: 3 [7647-01-0]	$d_4^{20} = 1,830\text{ g/mL}$ $M_r = 98,07\text{ g/mol}$
Diethylether	R: 12, 19, 22, 66, 67 S: 9, 16, 29, 33 F: – [60-29-7]	$K_p = 34-36\text{ °C}$ $d_4^{20} = 0,714\text{ g/mL}$ $n_D^{20} = 1,353$ $M_r = 74,12\text{ g/mol}$

Tab. 2. Chemikalien. – Zwischenprodukt und Produkt.

Chlorpenten-3-on	R: – S: – F: –	$K_{p_{5,5}} = 47-50\text{ °C}$ $n_D^{20} = 1,436$ $M_r = 120,03\text{ g/mol}$
Ethylvinylketon	R: 11, 36 S: 16, 26, 36 F: – [1629-58-9]	$K_p = 103-105\text{ °C}$ $d_4^{20} = 0,849\text{ g/mL}$ $n_D^{20} = 1,419$ $M_r = 84,06\text{ g/mol}$

Einleitung

Die Darstellung von Ethylvinylketon erfolgt in zwei Stufen: Zunächst wird durch Acylierung von Ethen mit Propionsäurechlorid Chlorpenten-3-on gewonnen, das durch eine β -Eliminierung in Ethylvinylketon überführt wird.

Reaktionsgleichung 1. Stufe



Reaktionsmechanismus 1. Stufe

Die Acylierung von Ethen verläuft zunächst analog der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Aromaten. Die Aktivierung der Acyl-Komponente (Donor, Säurechlorid **1**) durch den Katalysator (Akzeptor, LEWIS-Säure, hier Aluminiumtrichlorid **2**) erfolgt durch die Ausbildung des Donor-Akzeptor-Komplexes **3**. Dieser kann zum mesomeriestabilisierten Acylium-Ion **4** und einem Aluminiumtetrachlorid-Ion dissoziieren. Als Elektrophil kann sowohl **3** als auch **4** agieren und unter Ausbildung der Spezies **5a** bzw. **5b** an Ethen addieren. Das Fehlen sterisch anspruchsvoller Gruppen sowie das Arbeiten in einem schwach polaren Lösemittel (Dichlormethan, $\epsilon = 8,93$) lassen eine Reaktion über **5a** am wahrscheinlichsten erscheinen.

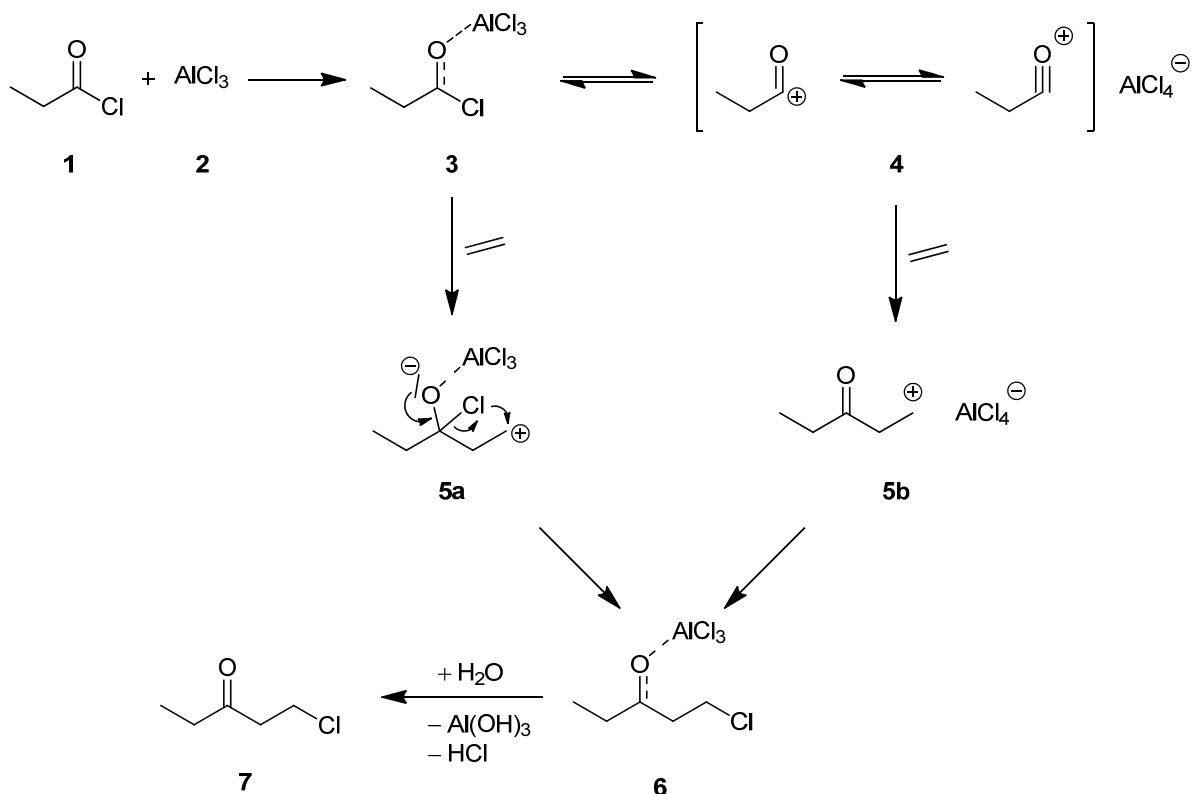


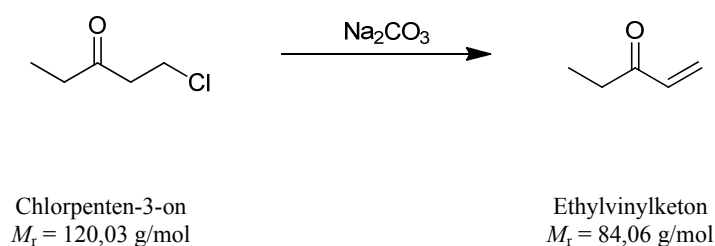
Abb. 1. Reaktionsmechanismus. – Acylierung von Ethen.

Aufgrund der Aluminiumtrichlorid-Komplexierung des Carbonylsauerstoffatoms ist eine äquimolare Menge des Katalysators und die Freisetzung des Produktes **7** durch Hydrolyse des primär entstehenden Komplexes **6** nötig. Dichlormethan eignet sich als Lösemittel besonders, da sich zum einen das unpolare Ethen und zum anderen die ionischen Zwischenstufen der Reaktion gut darin lösen.

Versuchsdurchführung 1. Stufe

In einem 1 L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinlass- und Gasableitungsrohr wurde unter kräftigem Rühren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Trockeneis-Aceton-Mischung) trockenes Ethen in eine Lösung aus 80,0 g (0,600 mol, 1,2 eq.) Aluminiumtrichlorid und 47,4 g (0,512 mol, 1,0 eq.) Propionsäurechlorid in 300 mL Dichlormethan geleitet. Vor die Apparatur wurde eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure (Trocknung des Gasstroms) und dahinter eine Waschflasche mit konz. Kalilauge (Neutralisation von eventuell entstehendem Chlorwasserstoff) geschaltet. Nach 3 h wurde der Ansatz auf 300 mL Eis geschüttet, die organische Phase abgetrennt und die wässrige mit Dichlormethan extrahiert (1 x 60 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Auf die Isolierung des Zwischenproduktes wurde verzichtet, da sie für die zweite Stufe nicht erforderlich ist und nur zu Ausbeuteverlusten geführt hätte.

Reaktionsgleichung 2. Stufe



Reaktionsmechanismus 2. Stufe

Die Darstellung von Ethylvinylketon erfolgt durch eine E1_{cb} -artige β -Eliminierung, die bei der hohen Reaktionstemperatur und der irreversiblen Reaktionsführung bevorzugt stattfindet.

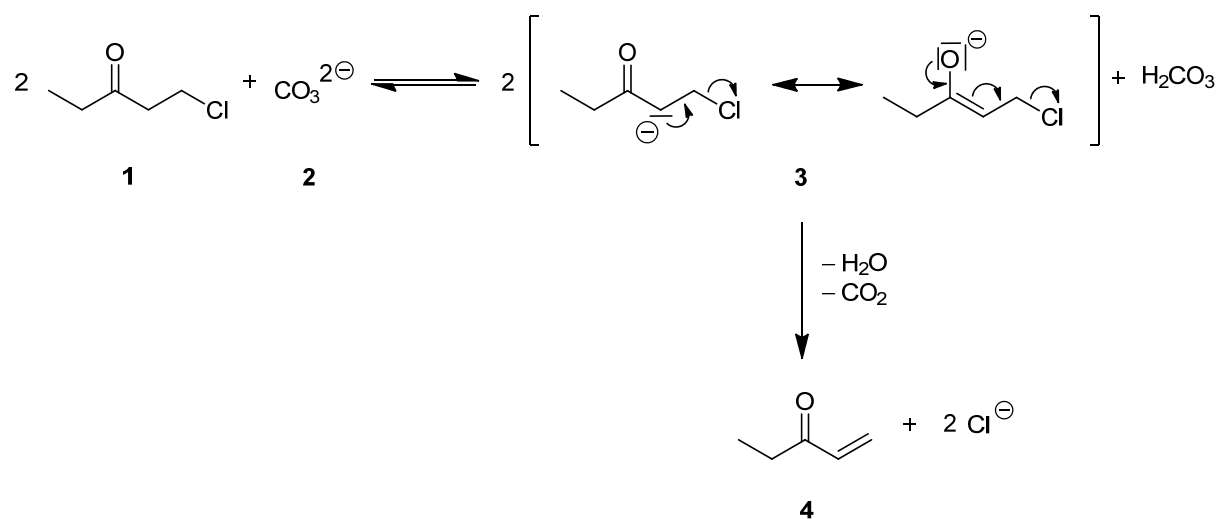


Abb. 2. Reaktionsmechanismus. – β -Eliminierung.

Die dem Chlor benachbarten Wasserstoffatome des Chlorpenten-3-ons **1** sind acider als die beiden anderen zur Carbonyl-Gruppe α -ständigen Wasserstoffatome und können schon durch eine schwache Base, hier das Carbonat-Anion **2**, leicht abstrahiert werden. Das dabei entstehende mesomeriestabilisierte Carbonium-Ion **3** eliminiert ein Chlor-Anion (gute Abgangsgruppe); dieser Reaktionsschritt ist durch den Zerfall der intermediär gebildeten Kohlensäure irreversibel.

Versuchsdurchführung 2. Stufe

In einem 150 mL-Zweihalskolben wurde das rohe Chlorpenten-3-on mit 80,0 g (0,755 mol) Natriumcarbonat und 2,0 g Hydrochinon (Stabilisator) gut durchmischt. Anschließend wurde das rohe Vinylketon bei etwa 20 kPa zusammen mit dem entstehenden Reaktionswasser in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Die wässrige Phase wurde von der organischen abgetrennt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei etwa 18-19 kPa über eine VIGREUX-Kolonne fraktioniert.

Gesamtauswertung

Aufgrund der Beobachtung von Flüssigkeitsbildung im Reaktionskolben und Flüssigkeitsabsorption in der Feststoffpackung ist anzunehmen, dass ein Teil des Vinylketons nicht in die Vorlage destilliert werden konnte; zudem existierten apparative Probleme beim Aufrechterhalten des Vakuums.

Tab. 1. Auswertung. – Produktausbeute und Produkteigenschaften.

theoretische Ausbeute:	43,0 g	(0,512 mol)
Literaturausbeute [1]:	18,7 g	(0,223 mol, 43,5% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	4,6 g	(0,055 mol, 10,7% der Theorie, 24,6% der Literatur)
Literaturbrechungsindex [1], n_D^{20} :	1,419	
experimenteller Brechungsindex, n_D^{22} :	1,392	
Literatursiedepunkt [1], Kp_{140} :	55-58 °C	
experimenteller Siedepunkt, Kp_{140} :	55 °C	

Literatur

[1] ausgegebene Arbeitsvorschrift.