

Handversuche zu Carbonylreaktionen II

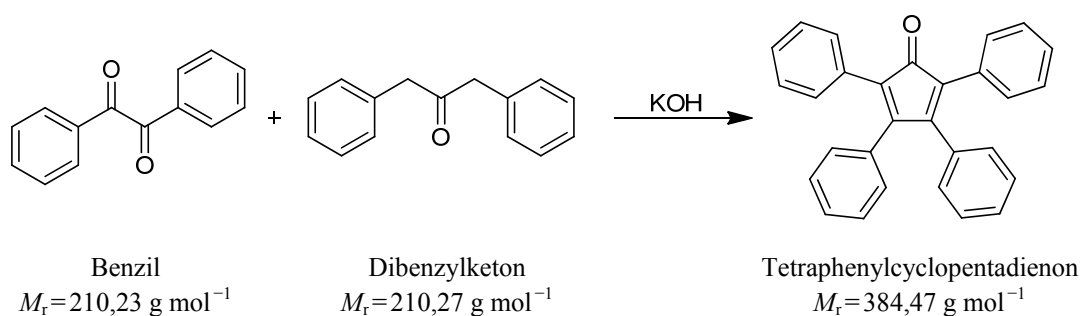
Chemikalien

Dibenzylketon	R: – S: –	$Fp=32-34\text{ °C}$
Benzil	R: 36, 37, 38 S: 26, 36	$Fp=94-96\text{ °C}$
Ethanol	R: 11 S: 7, 16	$Kp=78\text{ °C}$
Kalilauge	R: 34 S: 2, 26, 27, 37, 39	
Schwefelsäure	R: 14, 35, 37 S: 20, 30, 45	

R 11:	Leichtentzündlich
R 14:	Reagiert heftig mit Wasser
R 34:	Verursacht Verätzungen
R 35:	Verursacht schwere Verätzungen
R 36:	Reizt die Augen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
S 7:	Behälter dicht geschlossen halten
S 16:	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 26:	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
S 27:	Beschmutzte, getränkte Kleider sofort ausziehen
S 36:	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
S 45:	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

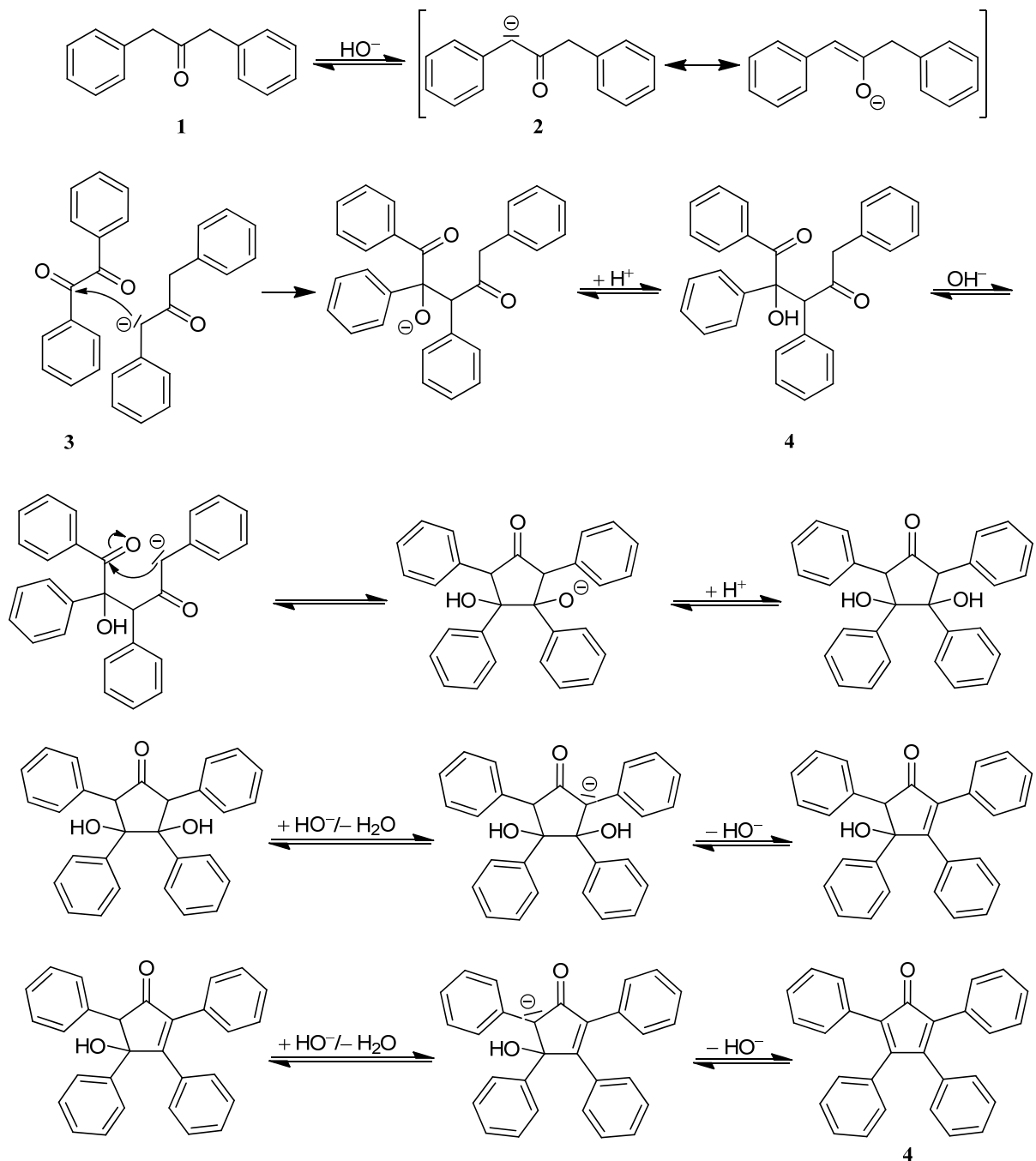
Herstellung von Tetraphenylcyclopentadienon

Reaktionsgleichung:



Reaktionsgleichung:

Durch die zugesetzte Base wird vom Dibenzylketon **1** am α -Kohlenstoffatom das acide Proton abgespalten (Umpolung des α -Kohlenstoffatoms). Das entstandene mesomeriestabilisierte Carbanion **2** greift ein polarisiertes Kohlenstoffatom der Carbonyl-Gruppe des Benzils **3** an. Durch Protonierung entsteht ein Aldol **4**, der in einer intramolekularen Ringschluss-Reaktion und anschließender Protonierung und Basen-katalysierter β -Eliminierung das Produkt **5** bildet.



Durchführung:

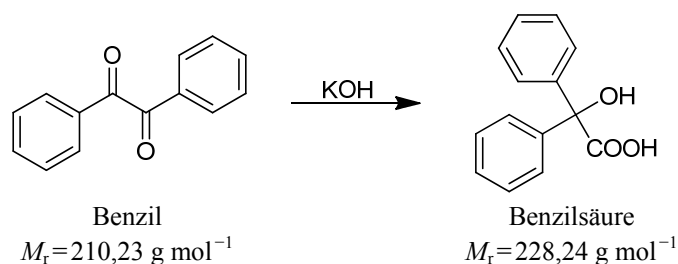
Eine Lösung von 0,21 g Kaliumhydroxid, 1,5 g Dibenzylketon und 1,5 g Benzil in 12 mL Ethanol wurde etwa 20 min. in einem 50 mL Kolben unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung im Eisbad abgekühlt war, wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Auswertung:

Einwaage an Benzil:	1,5 g (7,1 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	2,74 g
Literaturausbeute:	2,69 g (98% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	2,51 g (6,5 mmol; 91,6% der Theorie, 93,3% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [1]:	218-220 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	(> 180 °C)

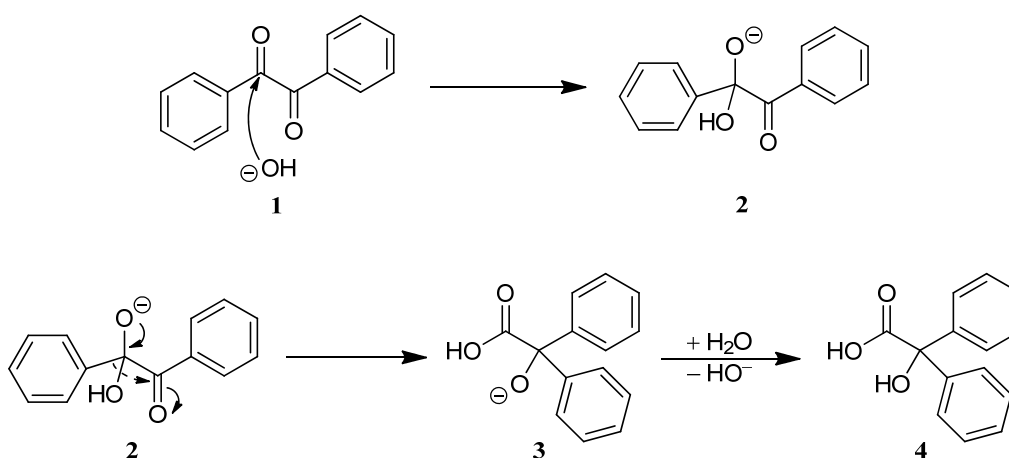
Herstellung von Benzilsäure

Reaktionsgleichung:



Reaktionsmechanismus

Bei der Basen-katalysierten Reaktion greift das Hydroxyd-Ion ein Carbonylkohlenstoffatom des Benzils **1** nucleophil an. Nach einer 1,2-Umlagerung der Phenylgruppe und Protonierung liegt das Produkt **4** vor.



Durchführung:

In einem 25 mL Kolben wurden 0,5 g Benzil und 5 mL Ethanol mit einer Lösung von 0,5 g KOH in 3 mL Wasser unter Rückfluss gekocht. Nach etwa 15 min. wurde die Lösung abgekühlt und der ausgefallene weiße Niederschlag abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde in Wasser aufgelöst, zum Sieden erhitzt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, erneut abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Auswertung:

Einwaage an Benzil:	1,5 g (7,2 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	1,63 g
Literaturausbeute:	1,37 g (84% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	1,29 g (5,6 mmol; 79,1% der Theorie, 94,2% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [2]:	150 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	148 °C

Literatur

- [1] J. R. Johnson, O. Grummitt, *Org. Syntheses* **1943**, 23, 92;
J. R. Johnson, O. Grummitt, *Org. Syntheses* **1955**, Coll. Vol. 3, 806.
- [2] H. Wieland, L. Gattermann, *Die Praxis des organischen Chemikers*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1982**, 384.