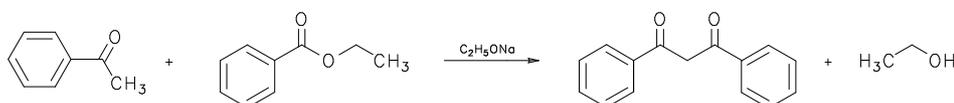


9.1.2. Dibenzoylmethan

Dibenzoylmethan ist eine Stufe eines Zweistufenpräparates: Benzoylchlorid (8.1.11) → Benzoessäureethylester (8.1.3) → Dibenzoylmethan

Reaktion:



Ansatz: 1,75 g Natrium, 16,0 g Acetophenon, 40,0 g Benzoessäureethylester, 75 ml abs. Toluol, 9,5 ml (7,5g) abs. Ethanol, Calciumchlorid, konz. Salzsäure, Diethylether, Natriumhydrogencarbonatlösung, Natriumsulfat, Petrolether (50 - 70 °C), Methanol

Vorschrift: Das krustenfreie und in kleine Stücke zerschnittene Natrium wird mit dem Toluol bedeckt und bei 120 °C Badtemperatur unter starkem Rühren suspendiert. Dabei ist unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit zu arbeiten. Sobald das Natrium suspendiert ist, wird das Rühren unterbrochen und die Mischung abgekühlt. Zu der erkalteten Suspension wird dann unter kräftigem Rühren das Ethanol getropft, wobei die Innentemperatur nicht über 85 °C steigen soll. Gegebenfalls muss gekühlt werden. Anschließend wird eine Stunde auf etwa 100 °C erhitzt. Das Natrium muss sich vollständig umsetzen. Nun wird im kalten Wasser abgekühlt und unter Rühren das Gemisch aus Acetophenon und Benzoessäureethylester zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird vier Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend sollen die unter 100 °C siedenden Anteile abdestilliert werden. Die Heizbadtemperatur darf 120 °C nicht überschreiten.

Zum gelatineartigen Rückstand wird ein Gemisch aus 30 g zerstoßenem Eis und 8 ml konz. Salzsäure gegeben. Danach wird die organische Schicht abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Dann werden die vereinigten organischen Phasen einmal mit 25 ml Wasser, einmal mit 25 ml 5%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals mit 25 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abtrennen der Lösungsmittel (Diethylether und Toluol) wird über eine kleine Destillationsbrücke unter Unterdruck überschüssiger Benzoessäureethylester abdestilliert. Der ölige Rückstand wird beim Abkühlen fest. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Umkristallisation in Petrolether (50 - 70 °C) oder Methanol (1,0 g auf 1,5 ml).

Literatur: Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, 1999, 20. Auflage, 515-517 Methode A; sowie A.Magnani und S.M.McElvain, *Org. Synth. Coll. Vol.III*, S.251

Produkt: Dibenzoylmethan (1,3-Diphenyl-1,3-propanon): Schmp.: 78°C; (Sdp.: 220°C/24 mbar)

Ausbeute: bezogen auf Acetophenon. Schwierigkeitsstufe: 7

Mechanismus: Kondensation von Carbonsäureestern mit Ketonen zu β-Diketonen (Claisen-Kondensation)

Bemerkungen: Zu empfehlen ist die Beachtung der Hinweise und Bemerkungen im Anhang.

Selbst hergestelltes Benzoessäureethylester (8.1.3.) muss sehr sorgfältig gereinigt werden. Es ist unbedingt auf die vollständige Umsetzung des Natriums zu achten. Zur besseren Durchmischung der Reaktionslösung ein KPG-Rührer verwendet werden. Zur Auskristallisation des Produktes muss der überschüssige Benzoessäureethylester vollständig entfernt werden (unter Umständen im „Ölpumpenvakuum“ bei einer Heizbadtemperatur von 100 °C).

Als Edukt sollen wirklich 40 g Benzoessäureethylester verwendet werden. Falls nach dem Versuch 8.1.3. einige Gramm fehlen, ist die entsprechende Menge nach Absprache mit dem Assistenten aus der Sammlung bzw. in der Chemikalienausgabe zu bestellen.

Führen Sie sorgfältig Ihr Laborjournal und notieren alle Zwischenprodukte (Masse, Siedepunkt...). Wenn nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzoessäureethylesters ein flüssig/ zäher Rückstand erhalten wird, ist eine

Unterdruckdestillation an einer Ölpumpe in Erwägung zu ziehen. Halten Sie diesbezüglich Rücksprache mit dem Assistenten oder Dr. Werner. Anzuraten ist ebenfalls NMR aufzunehmen von den Zwischenfraktionen.

Vom Produkt soll ein NMR angefertigt werden.

Gefährdung: Natrium wirkt ätzend (C) und ist leichtentzündlich (F), Berührung mit Haut, Augen und Kleidung sowie mit Feuchtigkeit oder Wasser vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Toluol, Methanol und Ethanol sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten. Methanol ist giftig (T), jeglichen Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Toluol und Acetophenon sind gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden.

Entsorgung: Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Waschlösungen in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Diethylether, Methanol und Toluol sowie überschüssigen Benzoessäureethylester in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel.

Zeitaufwand: sehr lange, mindestens 4 Praktikumstage

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Dibenzoylmethan	224,3	77-79	220/18			
Natrium	22,99	97,8	881	F, C	EUH014, H260, H314	P223, P231+P232, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P335+P334, P370+P378, P402+P404, P405, P501
Acetophenon	120,17	19-20	202	Xn	H302, H319	P264, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P330, P337+P313, P501
Benzoessäureethylester	150,18	-34	212 80-83°C/ 8 Torr			
Toluol	92,14	-93	110,6	Xn, F	H225, H304, H315, H336, H361d, H373	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P308+P313, P321, P331, P332+P313, P370+P378, P403+P235, P405, P501
Ethanol	46,07	-114	78,2	F	H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501
Calciumchlorid	110,99	772	>1600	Xi	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
Salzsäure, >25 %		-70	107	C	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501
Diethylether	74,12	-116	34	F+, Xn	EUH019,	P210, P233, P240, P241, P242, P243,

					EUH066, H224, H302, H336	P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P330, P370+P378, P403+P235, P501
Substanz	Molmasse g/mol	Schmelz- punkt °C	Siede- punkt °C	Gefahrstoff- symbol	H-Sätze	P-Sätze
Natriumsulfat	142,04	884				
Petrolether	>-80	50 - 70		F, Xn, N	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P273, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P308+P313, P321, P331, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P405, P501
Methanol	32,04	-98	64,6	T, F	H225, H301, H311, H331, H370	P210, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P307+P311, P321, P330, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzma- ßnahmen allgemein	Schutzma- aßnahme n Körper	Anweisun- gen zur ersten Hilfe Haut	Anweisun- gen zur ersten Hilfe Augen	Anweisun- gen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisun- gen zur ersten Hilfe Verschlu- cken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
Dibenzoylmethan	ADL	BK	WK	W	L	WEA	PSch
Natrium	DLParaffi n	BHK	WFK	WA	LA	WA	Smetallbrandpulver, Zement
Acetophenon	DL	BK	WK	WA	L	WEA	WCSchP
Benzoesäureethylester	DL	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
Toluol	ADKL	BHK	WK	W	LA	A	PSch
Ethanol	DKL	BHK	WK	WA	L	WA	CSchP
Calciumchlorid	ADL	BHK	WA	WA	L	WEA	
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Natriumhydrogencarbonat	AD	BK	W	W	L		
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		
Petrolether	ADL	BHK	WK	WA	LA	A	PSch
Methanol	ADL	BHK	WK	WA	LB	EFA	PSch

Bemerkungen/ Hinweise zu 9.1.2. Darstellung von Dibenzoylmethan (Erfahrungsbericht)

Dieses Präparat ist sehr anspruchsvoll, was sich im Schwierigkeitsgrad von 7 widerspiegelt. Deshalb sollte dieses Präparat nicht im ersten Drittel vergeben werden. Zu empfehlen sind die Vorarbeiten montags/ dienstags und die Durchführung des Versuch mittwochs. Die Aufarbeitung nimmt mehrere Tage in Anspruch

Vorarbeiten		Dauer für geübte Praktikanten
Acetophenon	unter Vakuum destilliert, Vorlauf entsorgt	1h
Benzoesäureethylester	unter Vakuum destilliert, Vorlauf entsorgt	1h
Toluol	Azeotrope Destillation, Vorlauf entsorgt	1h
abs. Ethanol	Rückfluss mit Na, anschl. Destillation	1,5h

Durchführung des Versuches, Auszüge aus der Vorschrift	Beobachtungen/ Hinweise
Reaktionsapparatur	alles muss absolut trocken sein Aufbau: 3HalsKolben (500 mL) mit Innenthermometer, KPG-Rührer, Kühler mit Trockenrohr, Tropftrichter (Y-Stück oder Aufsatz verwenden)
Das krustenfreie und in kleine Stücke zerschnittene Natrium wird mit dem Toluol bedeckt und bei 120 °C Badtemperatur unter sehr <u>starkem</u> Rühren suspendiert. Dabei ist unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit zu arbeiten.	Nach 20 Minuten ist die Lösung leicht grau und viele sehr kleine Natriumkügelchen (Natriumsand) haben sich gebildet, wichtig ist, sehr kräftig mit einem KPG-Rührer zu rühren.
Sobald das Natrium suspendiert ist, wird das Rühren unterbrochen und die Mischung abgekühlt.	Ca. ½ h mit Ölbad (Zimmertemperatur), darf nicht mehr gerührt werden weil sonst das Natrium wieder klumpt
Zu der erkalteten Suspension wird dann unter kräftigem Rühren das Ethanol getropft, wobei die Innentemperatur nicht über 85 °C steigen soll. Gegeben falls muss gekühlt werden.	Zutropfen dauerte ca. 15 Minuten – ca. 1 Tropfen/ 2s, schaumig, weiße Lösung entsteht, sehr kräftig gerührt, T darf nicht über 85 °C weil Natrium sonst wieder zusammen klumpt, oberhalb 85 °C schmilzt das Natrium, Temperatur stieg nur wenig ca. 40 °C
Anschließend wird eine Stunde auf etwa 100 °C erhitzt. Das Natrium muss sich vollständig umsetzen.	Nach einer Stunde schöne zitronengelbe Lösung. Kein Natrium war mehr zu erkennen.
nun wird im kalten Wasserbad abgekühlt	geht schnell, Lösung wird gelatineartig
und unter Rühren das Gemisch aus Acetophenon und Benzoesäureethylester zuge tropft. Nach beendeter Zugabe wird vier Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt.	Zutropfen, die Lösung wird erst bräunlich, dann am Ende braun

Aufarbeitung	
Anschließend sollen die unter 100 °C siedenden Anteile abdestilliert werden. Die Heizbadtemperatur darf 120 °C nicht überschreiten.	Hat ca. 40 Minuten gedauert. 11,95 g abdestilliert. Theoretisch 13,6 g entspricht 88 % Ausbeute
Zum gelatineartigen Rückstand wird ein Gemisch aus 30 g zerstoßenem Eis und 8 ml konz. Salzsäure gegeben.	Ist viel Feststoff drinnen
danach wird die organische Schicht abgetrennt	Wurde Ether zugegeben, weil so dickpampig
und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert	War farblos durchsichtig, Etherextrakt leicht gelb
Dann werden die vereinigten organischen Phasen einmal mit 25 ml Wasser,	Niederschlag hat sich gelöst. Etherphase nun bräunlich/gelb
einmal mit 25 ml 5%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals mit 25 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet	in wässriger Phase wachsen Kristalle (Benzoessäure)
Nach dem Abtrennen der Lösungsmittel (Diethylether und Toluol)	hat lange gedauert, 2 h, Badtemperatur kann höher als 40 °C sein
wird über eine kleine Destillationsbrücke unter Unterdruck überschüssiger Benzoessäureethylester abdestilliert.	Wichtig: Mikrodestillation mit möglichst kleinem Kolben, möglichst niedriger Druck, 8-9 mbar, 1. Fraktion ca. 60 °C was auf Rückstände Acetophenon deutet (sehr wenig), 2. Fraktion ca 80-100 °C 28,5 g Benzoessäureethylester entspricht 0,25 mol 3. Fraktion 120 °C kristallisiert im Kühler aus (scheint Benzoessäure zu sein) Rückstand: 14,8 g, ist nicht fest geworden, enthält laut NMR 53 % Produkt, entspricht 7,8 g (0,035 mol) entspräche einer Ausbeute von 26 %)
Der ölige Rückstand wird beim Abkühlen fest	Nein, Versuch umzukristallisieren
Umkristallisation Methanol (1,0 g auf 1,5 ml)	Bilden sich unten am Boden Kristalle, beim Schütteln werden die wieder flüssig, beim Versuch sie abzusaugen, kristallisiert unten etwas aus, wurde abgesaugt, hell/gelber Niederschlag, NMR sauber Enol des Produktes Schmelzpunkt 67 °C Immer wieder kristallisierte im Filtrat etwas aus und wurde wieder abgesaugt
Umkristallisation Petrolether (50 - 70 °C),	Feststoff ging, aber nicht zähe Masse