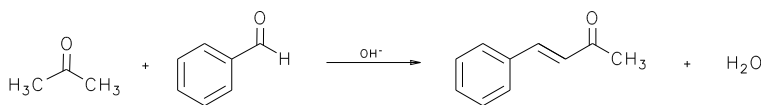


9.3.2.1. 4-Phenylbut-3-en-2-on

4-Phenylbut-3-en-2-on ist eine Stufe eines Zweistufenpräparates: 4-Phenylbut-3-en-2-on → α -Styrylethanol (7.5.1)

Reaktion:



Ansatz: 20 ml Benzaldehyd
44 ml Aceton
5 ml 10%-ige NaOH
Salzsäure, Diethylether, Natriumsulfat

Vorschrift: Zu dem Gemisch aus 20 mL Benzaldehyd und 44 mL Aceton werden innerhalb von ca. 20 min unter Wasserkühlung 5 ml einer 10 %-igen Natronlauge so zugetropft, dass die Innentemperatur zwischen 25 und 30 °C bestehen bleibt. Anschließend wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach mit verdünnter Salzsäure neutralisiert (pH-Papier). Es wird die gebildete ölige obere Schicht abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 25 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird nach Abtrennung des Diethylethers und Säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten.

Säulenchromatographie: Die Säulenchromatographie wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Siehe das Script Hinweise zu den Labortechniken oder Stine Hinweise und Mitteilungen.

Füllmaterial: ca. 6,0 g Kieselgel 60 grob - Korngröße 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM);

Suspensionsmittel: Dichlormethan/Hexan (3:2); Aufgabemenge: 100 mg des Produkts in sehr wenig

Dichlormethan/Hexan (3:2) gelöst; Elution:

Gradientenelution: beginnend mit mindestens 120 ml Dichlormethan/Hexan (3:2), gefolgt von mindestens 40 ml Ethylacetat. Das Eluat wird in Reagenzgläsern in 10 ml Fraktionen aufgefangen. Es wird so lange eluiert bis in den Fraktionen kein Stoff mehr nachweisbar ist bzw. bis Sie Ihre Stoffe vollständig von der Säule desorbiert haben.

Detektion: Der Nachweis der drei verschiedenen Produkte erfolgt in den einzelnen Fraktionen dünnschichtchromatographisch auf Silicagelfolien. Laufmittel: Ethylacetat/ Hexan (1:2); Detektion: UV-Licht und im Tauchbad mit alkalischer Permanganatlösung. Als Vergleich dient das Produktgemisch.

Die alkalische Kaliumpermanganatlösung besteht aus einer 1 n Natronlauge mit 0,5 % Kaliumpermanganat. Das Dünnschichtchromatogramm wird in das Nachweisreagenz kurz eingetaucht und anschließend mit einem Fön getrocknet.

Das Ergebnis wird sofort dokumentiert.

Aufarbeitung: Die Hauptfraktionen, die nur 4-Phenylbut-3-en-2-on (R_f-Wert: 0,35) enthalten, werden zusammengegossen, getrocknet, in einen ausgewogenen Rundkolben überführt und am mit Hilfe des Rotationsverdampfers bis zur Trockene eingengt. Von dem Produkt werden das Gewicht und der Schmelzpunkt bestimmt sowie ein IR-Spektrum aufgenommen. Die anderen (reinen) Fraktionen werden ebenfalls aufgearbeitet und identifiziert. Die Identifizierung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie.

Literatur: Vogel's *Textbook of practical organic chemistry*, Longman **1978**, 4. Auflage, 794 –795, Hünig, Märkel, Sauer, *Integriertes organisches Praktikum*, Verlag Chemie, **1979**, 366 –368; Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Auflage, **1999**, S.493-495, Methode D, Eicher, Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1. Auflage **1993**, S.272-274 sowie N.L.Drake und P.Allen, *Org. Synth. Coll. Vol. I*, S.77

Produkt: 4-Phenylbut-3-en-2-on (Benzylidenacetone): Schmp.: 41 °C; Sdp.: 261 °C (140 °C/16 Torr)

Mechanismus: basisch katalysierte Aldoladdition mit anschließender Kondensation

Bemerkungen: Benzaldehyd soll frisch destilliert eingesetzt werden. Die Zugabe der Natronlauge ist zu kontrollieren, da bei Temperaturerhöhung die Lösung dunkel und die Ausbeute erniedrigt wird.

Vom Rohprodukt und Produkt sind NMR-Spektren anzufertigen. Es ist das Verhältnis der Produkte zu bestimmen. Häufiges Nebenprodukt ist (1E,4E)-1,5-diphenylpenta-1,4-dien-3-one (zweifaches Kondensationsprodukt, Schmp. 111 °C).

Gefährdung: Benzaldehyd ist mindergiftig (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. 4-Phenylbut-3-en-2-on ist haut- und schleimhautreizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Betroffene Stellen mit verdünntem Ethanol waschen. Natriumhydroxid und Salzsäure wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Aceton ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Entsorgung: Reaktions- und Waschlösungen in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Diethylether sowie Destillationsvorlauf und -rückstand in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
4-Phenylbut-3-en-2-on	146,19	38-39	261	Xi	H315, H317, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P333+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
Benzaldehyd	106,13	-56	179	Xn	H302	P264, P301+P312, P330, P501
Aceton	58,08	-96	56	F, Xi	EUH066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501
Natriumhydroxid	40,0	318	1390	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
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

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Diethylether	74,12	-116	34	F+, Xn	EUH019, EUH066, H224, H302, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P330, P370+P378, P403+P235, P501
Natriumsulfat	142,04	888				
Dichlormethan	84,93	-97	40	Xn	H351	P201, P202, P281, P308+P313, P405, P501
n-Hexan	86,18	-100	69	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
Ethylacetat (Essigester)	88,10	-83	77	F, Xi	H225, H319+EU, H066, H336	P210, P241, P243, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P405, P501

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

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
4-Phenylbut-3-en-2-on							
Benzaldehyd	ADL	BHK	W	W	L	WEA	PschFeuerlöscher P u. K
Aceton	AD	BHK	WK	WA	LAB	WK	CT
Natriumhydroxid	TD	BHK	WFK	WA	LA	WA	CPSch
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		
Dichlormethan	ADKL	BHK	KW	WA	L	WKA	CSchP
n-Hexan	DL	BK	WK	W	L	WA	PSchFeuerlöscher P, K
Ethylacetat	ADL	BKH	WK	WA	LB	WKFA	PSch