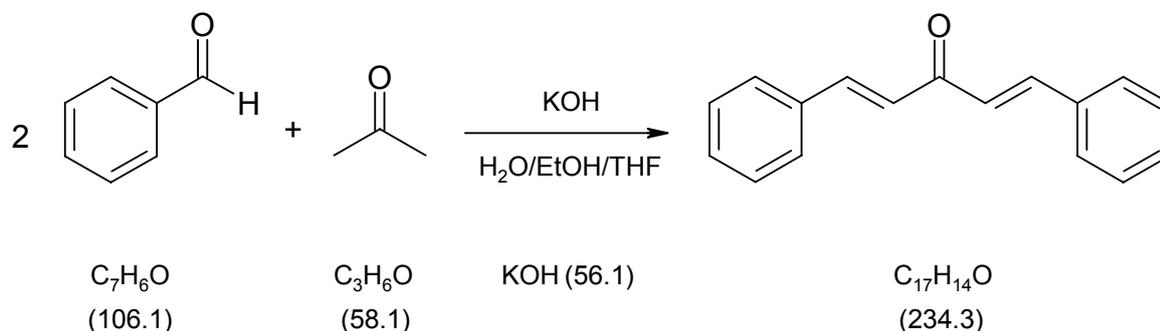


## 6012 Aldol-Kondensation von Aceton und Benzaldehyd zu Dibenzalaceton (1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on)



### Klassifizierung

#### Reaktionstypen und Stoffklassen

Aldolkondensation

Aldehyd, Keton, Alken

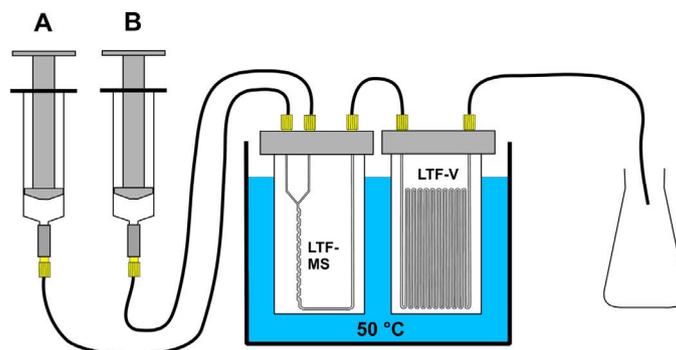
#### Arbeitsmethoden

Mikroreaktor, Abfiltrieren, Umkristallisieren

### Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 15 mmol)

#### Geräte

Mikroreaktor mit Mischer und Verweiler (LTF-MS und LTF-V), 2 regelbare Spritzenpumpen mit 20 mL-Kunststoffspritzen, 2 Messkolben 25 mL, 100 mL Erlenmeyerkolben, Magnet-rührstab und Magnetrührer, Messkolben, Büchnertrichter, Absaugflasche, Rundkolben, Rückflusskühler, Wasserbad, Eisbad, Exsikkator



#### Chemikalien

Benzaldehyd (Sdp. 179 °C), frisch destilliert

5.30 g (50.0 mmol)

Aceton (Sdp. 56 °C)

1.45 g (25.0 mmol)

Kaliumhydroxid

2.80 g (50.0 mmol)

Ethanol (Sdp. 78 °C)

ca. 80 mL

Tetrahydrofuran (Sdp. 56 °C)	12.5 mL
Essigsäure (20 %)	ca. 10 mL
Kieselgel (Trockenmittel)	ca. 30 g

### Herstellung der Lösungen

5.30 g frisch destillierter Benzaldehyd und 1.45 g Aceton werden in einen 25 mL Messkolben eingewogen, mit 12.5 mL THF versetzt und mit Ethanol auf 25 mL aufgefüllt. In einem zweiten 25 mL Messkolben werden 2.80 g KOH in 10 mL Wasser gelöst und mit Ethanol auf 25 mL aufgefüllt.

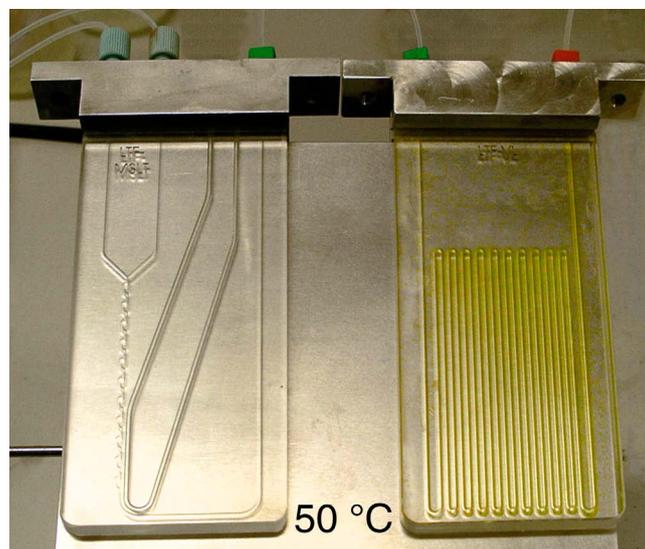
### Durchführung der Reaktion

Zwei regelbare Spritzenpumpen werden mit den Eingängen des Mischers verbunden und ein Verweiler nachgeschaltet. Mischer und Verweiler werden in einem Wasserbad auf 50 °C temperiert. Zwei Spritzen mit je etwa 20 mL Ethanol werden in die Spritzenpumpen eingelegt und der Reaktor auf beiden Kanälen mit jeweils etwa 10 mL gespült. Die Flussrate wird bei beiden Pumpen auf 0.5 mL/min eingestellt, die Lösung in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Die Pumpen werden angehalten, die Spritzen mit dem Lösungsmittel werden durch zwei Spritzen mit den Reagenslösungen ersetzt (20 mL Benzaldehyd/Aceton-Lösung und 20 mL KOH-Lösung) und die Pumpen wieder gestartet.

Wenn die gelbe Reaktionsmischung den Ausgang des Ableitungsschlauchs erreicht hat, wird noch eine Minute gewartet, bis der Reaktor das Gleichgewicht erreicht hat. Jetzt wird die Produktmischung in einem 100 mL Erlenmeyerkolben mit Magnetührstab, in dem ca. 30 mL Wasser vorgelegt wurden, 30 Minuten gesammelt (das entspricht bei der gegebenen Flussrate 30 mL Gesamtvolumen mit einem theoretischen Gehalt von 15 mmol Produkt). Die Reaktionsmischung färbt sich im Verlauf der Verweilstrecke gelb. Die im Auffangkolben gesammelte Produktmischung wird gerührt, dabei fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Im Verweiler treten teilweise kleinere Gasblasen auf, sie stören die Reaktion nicht (Entgasen der Reaktionslösungen in einem Ultraschallbad verringert die Blasenbildung deutlich).

Nach Ablauf der 30 Minuten werden die Pumpen gestoppt, das Auffanggefäß wieder gewechselt und der Reaktor auf beiden Kanälen mit Ethanol gespült.



**Aufarbeitung**

Die aufgefangene Produktmischung wird mit etwa 10 mL 20 %iger Essigsäure neutralisiert, 30 Minuten im Eisbad gekühlt und anschließend abgesaugt. Der gelbe Filtrerrückstand wird noch dreimal mit je 10 mL Wasser gewaschen und danach im Vakuumexsikkator über Kieselgel getrocknet. Rohausbeute: 3.17 g (13.5 mmol, 90%).

Das Rohprodukt wird aus etwa 7 mL Ethanol umkristallisiert und im evakuierten Exsikkator über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute Reinprodukt: 2.61 g (11.1 mmol, 74%); Schmp. 110–111 °C.

**Abfallbehandlung**

Reste der KOH-Lösung werden neutralisiert.

**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
Wässrige, neutralisierte Lösungen, Mutterlauge des Rohprodukts	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Reste der Benzaldehyd/Aceton-Lösung, Mutterlauge der Umkristallisation	Lösungsmittel, halogenfrei

**Zeitbedarf**

3 Stunden

**Unterbrechungsmöglichkeit**

Vor dem Umkristallisieren

**Schwierigkeitsgrad**

Leicht

**Optimierungsmöglichkeiten**

Das Tetrahydrofuran verhindert die Kristallisation des Produkts im Auslaufschlauch, verringert aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion läuft unter den angegebenen Bedingungen mit guten Ausbeuten ab. Geringere Flussraten oder längere Verweilstrecken können die Ausbeute noch etwas erhöhen bei gleichzeitiger Verringerung der Neben- bzw. Zwischenprodukte. Verringerung der Temperatur und der Basenkonzentration führt zu einer langsameren Reaktion: die Flussrate muss vermindert werden, der Massendurchsatz (Produktivität) nimmt ab.

Wird das THF durch Ethanol ersetzt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit: der Fluss kann erhöht werden. In diesem Fall muss der Ableitungsschlauch ebenfalls geheizt werden, um ein Verstopfen durch kristallisierendes Produkt zu verhindern.

## Analytik

### DC

Stationäre Phase: DC-Aluminiumfolie (Kieselgel 60) mit Fluoreszenzindikator

Laufmittel: Dichlormethan, ca. 10 mL

Detektion: Fluoreszenzlösung (254 nm) und Anfärben mit Vanillin/Schwefelsäure

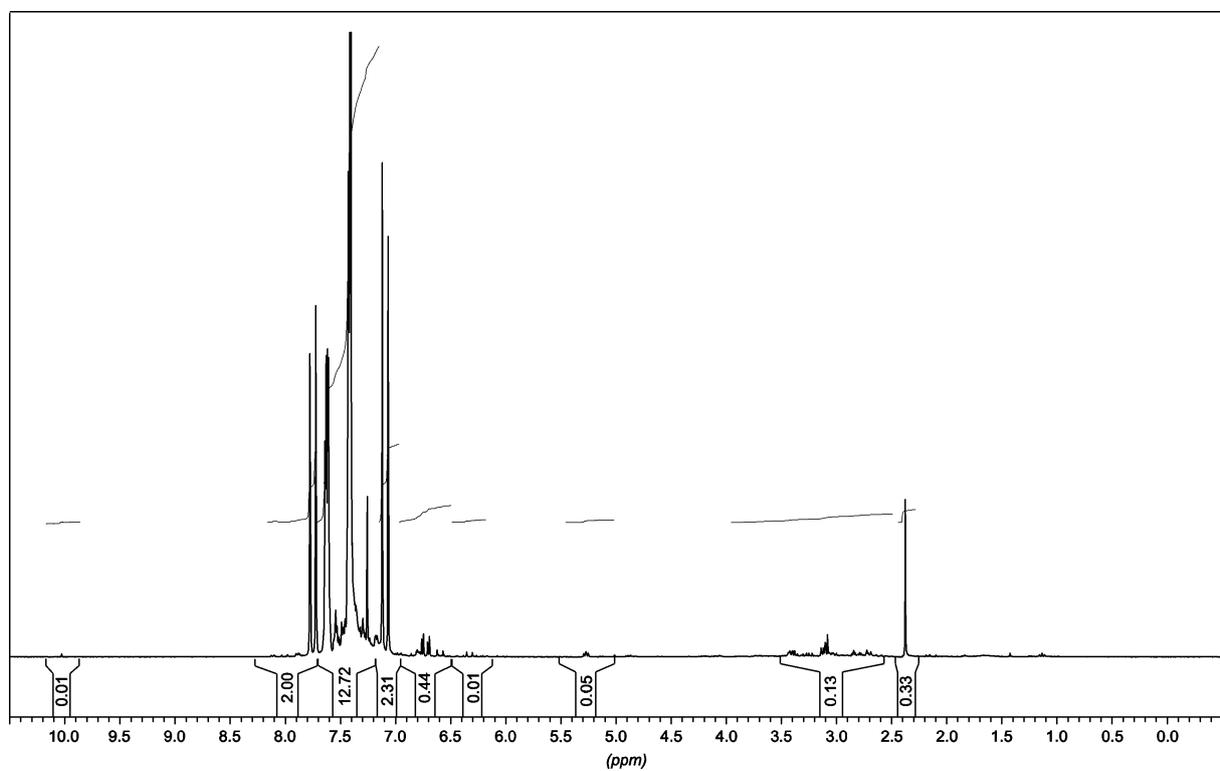
R<sub>f</sub>-Werte: Benzaldehyd (Edukt) R<sub>f</sub> = 0.49 (färbt nicht an)

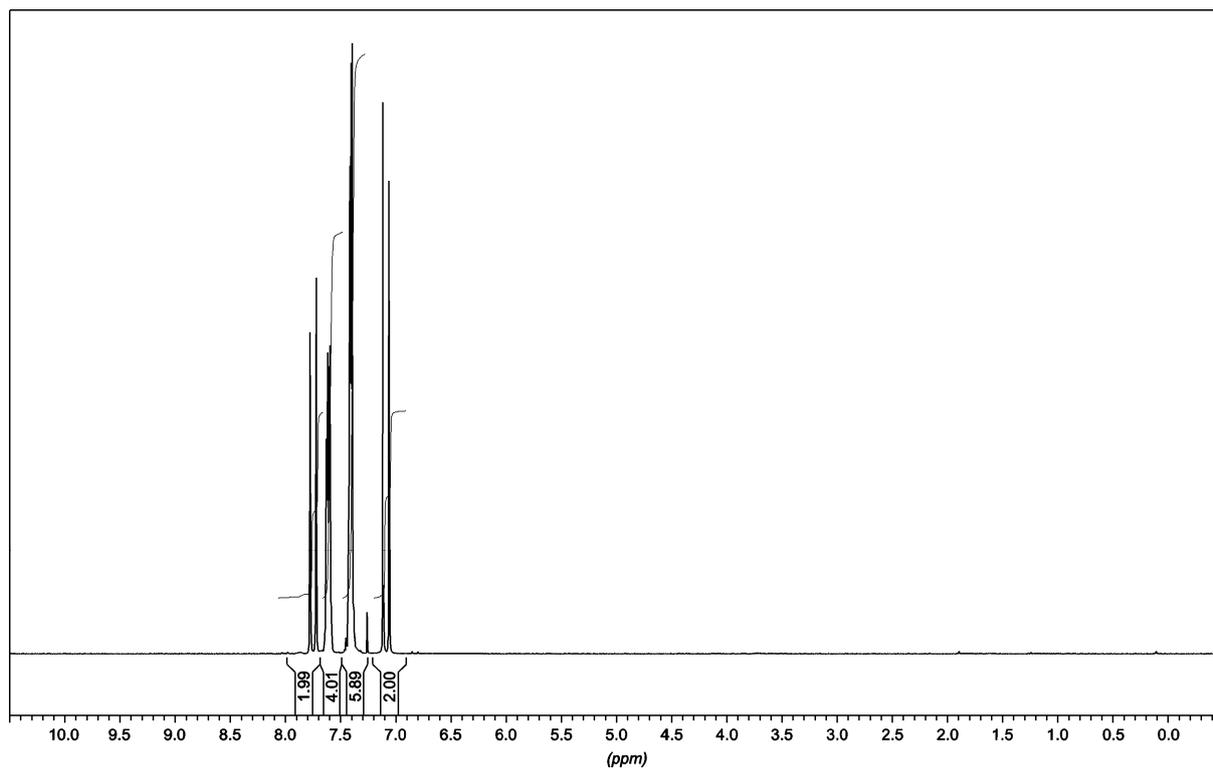
Dibenzalaceton (Produkt) R<sub>f</sub> = 0.42 (färbt gelb an)

Benzalaceton R<sub>f</sub> = 0.26 (färbt rot an)

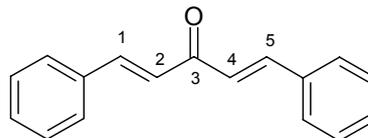
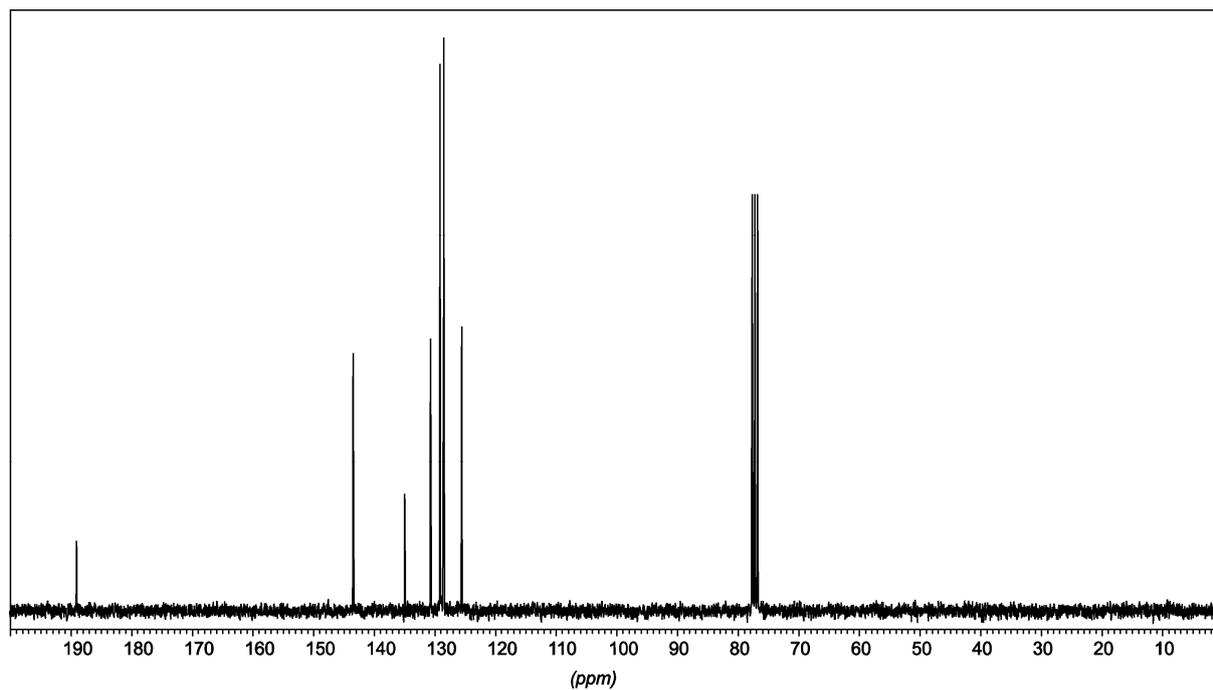
Nicht identifiziertes Nebenprodukt R<sub>f</sub> = 0.08 (färbt rot an)

### <sup>1</sup>H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



**$^1\text{H}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
7.09	d	2	C2-H, C4-H
7.35–7.48	m	6	<i>meta/para</i> -Ar-H
7.57–7.68	m	4	<i>ortho</i> -Ar-H
7.75	D	2	C1-H, C5-H

 **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Zuordnung
125.44	<i>para</i> -C
128.42	<i>ortho</i> -C
129.00	<i>meta</i> -C
130.53	C-2, C-4
134.82	<i>ipso</i> -C
143.34	C-1, C-5
188.94	C-3
76.5-77.5	Lsgm.

