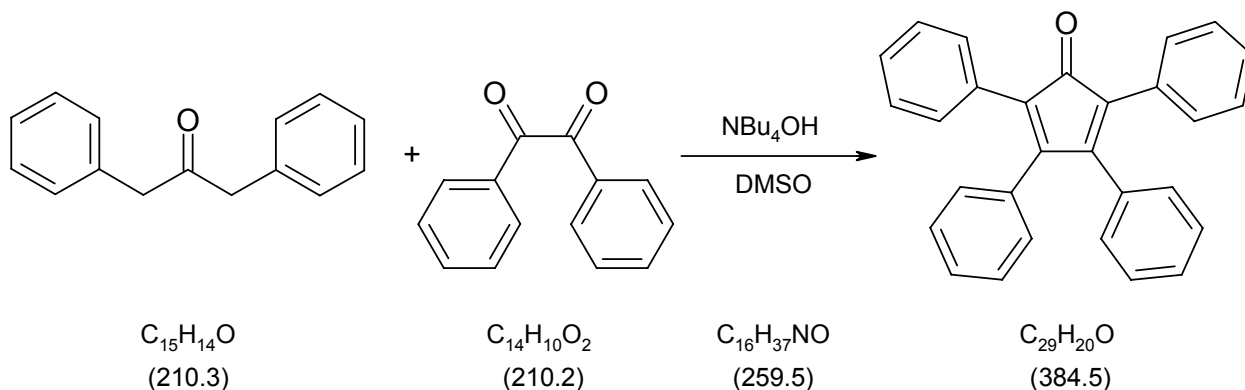


6013 Kondensation von 1,3-Diphenyl-2-propanon mit Benzil zu Tetraphenylcyclopentadienon



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Aldolreaktion, Kondensation

Keton, Aromat

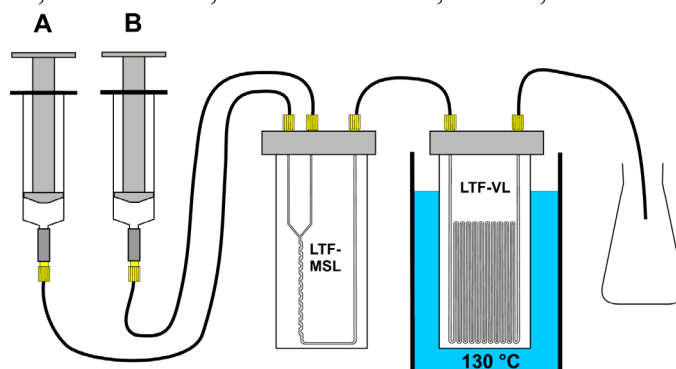
Arbeitsmethoden

Mikroreaktor, Umkristallisation

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 3 mmol)

Geräte

Mikroreaktor mit Mischer und Verweiler (LTF-MSL und LTF-VL), 2 regelbare Spritzenpumpen mit 20 mL-Kunststoffspritzen, 2 Messkolben 25 mL, 2 Erlenmeyerkolben 100 mL, Ölbad, Büchnertrichter, Rundkolben, Rückflusskühler, Eisbad, Exsikkator



Chemikalien

1,3-Diphenyl-2-propanon (Schmp. 32–34 °C)	1.05 g (5.00 mmol)
Benzil (Schmp. 93–95 °C)	1.05 g (5.00 mmol)
Tetrabutylammoniumhydroxid, 20%ige Lösung in Wasser	0.60 mL (0.5 mmol)
Dimethylsulfoxid (DMSO) (Schp. 18 °C, Sdp. 189 °C)	90 mL
Ethanol (Sdp. 78 °C)	35 mL

Herstellung der Lösungen

1.05 g (5.00 mmol) 1,3-Diphenyl-2-propanon und 1.05 g (5.00 mmol) Benzil werden in einen 25 ml Messkolben eingewogen und unter leichtem Erwärmen mit 20 mL DMSO gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit DMSO auf 25 ml aufgefüllt.

In einem zweiten Messkolben werden 0.6 ml einer 20 %igen wässrigen Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid mit DMSO auf 25 mL aufgefüllt.

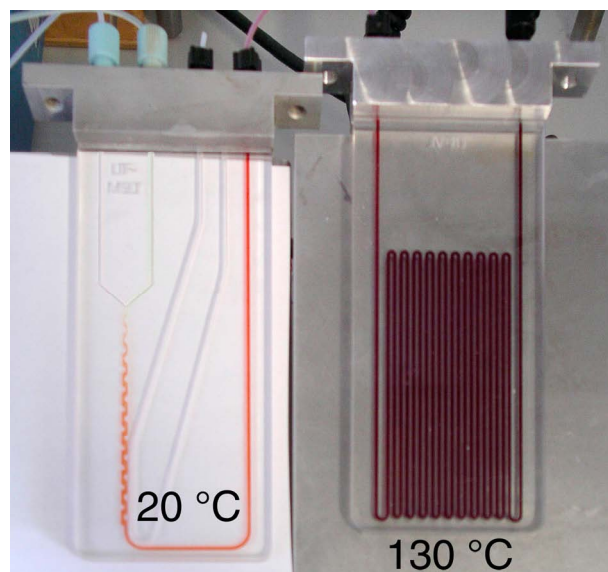
Durchführung der Reaktion

Zwei regelbare Spritzenpumpen werden mit den Eingängen des Mischers verbunden und ein Verweiler nachgeschaltet. Der Ausgangsschlauch des Verweilers sollte möglichst kurz sein, um ein Verstopfen der Apparatur zu verhindern (das Produkt kristallisiert beim Abkühlen teilweise aus). Der Mischer wird bei Raumtemperatur betrieben, der Verweiler in einem Ölbad auf 130 °C temperiert. Zwei Spritzen mit je etwa 10 mL DMSO werden in die Spritzenpumpen eingelegt und der Reaktor auf beiden Kanälen mit etwa 10 mL DMSO gespült. Die Flussrate wird für beide Kanäle auf je 0.5 mL/min eingestellt. Das Lösungsmittel wird in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Die Pumpen werden angehalten, die Spritzen mit dem Lösungsmittel werden durch zwei Spritzen mit den Reagenslösungen ersetzt (20 ml der Benzil/1,3-Diphenyl-2-propanon-Lösung und 20 ml der Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung) und die Pumpen wieder gestartet.

Wenn die intensiv rote Reaktionsmischung den Auffangkolben erreicht hat, wird noch 2 Minuten gewartet, bis der Reaktor das Gleichgewicht erreicht hat. Dann wird die Produktmischung 30 min lang in einem Erlenmeyerkolben gesammelt (das entspricht bei der gegebenen Flussrate 30 ml Gesamtvolumen mit einem theoretischen Gehalt von 3 mmol Produkt).

Nach Ablauf dieser Zeit werden die Pumpen gestoppt, das Auffanggefäß wieder gewechselt und der Reaktor auf beiden Kanälen mit DMSO gespült.



Aufarbeitung

Die aufgefangene Produktmischung wird mit 30 mL Ethanol und 4 ml Wasser versetzt und zur Kristallisation 1–2 h in einem Eisbad gekühlt.

Das ausgefallene Rohprodukt wird über einen kleinen Büchnertrichter abgesaugt, mit wenig Ethanol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Rohausbeute: 1.00 g (2.60 mmol, 87%).

Das Rohprodukt kann durch Umkristallisation aus Ethanol weiter gereinigt werden.

Ausbeute Reinprodukt: 0.93 g (2.42 mmol, 80%), tiefrote, metallisch glänzende Kristalle, Schmp. 218–220 °C.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
Reste der Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung, Mutterlauge des Rohprodukts	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Reste der Benzil/1,3-Diphenyl-2-propanon-Lösung, Mutterlauge der Umkristallisation, Spüllösungen	Lösungsmittel-Gemische, halogenfrei

Zeitbedarf

4 Stunden (ohne Trocknung)

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Absaugen des Rohprodukts

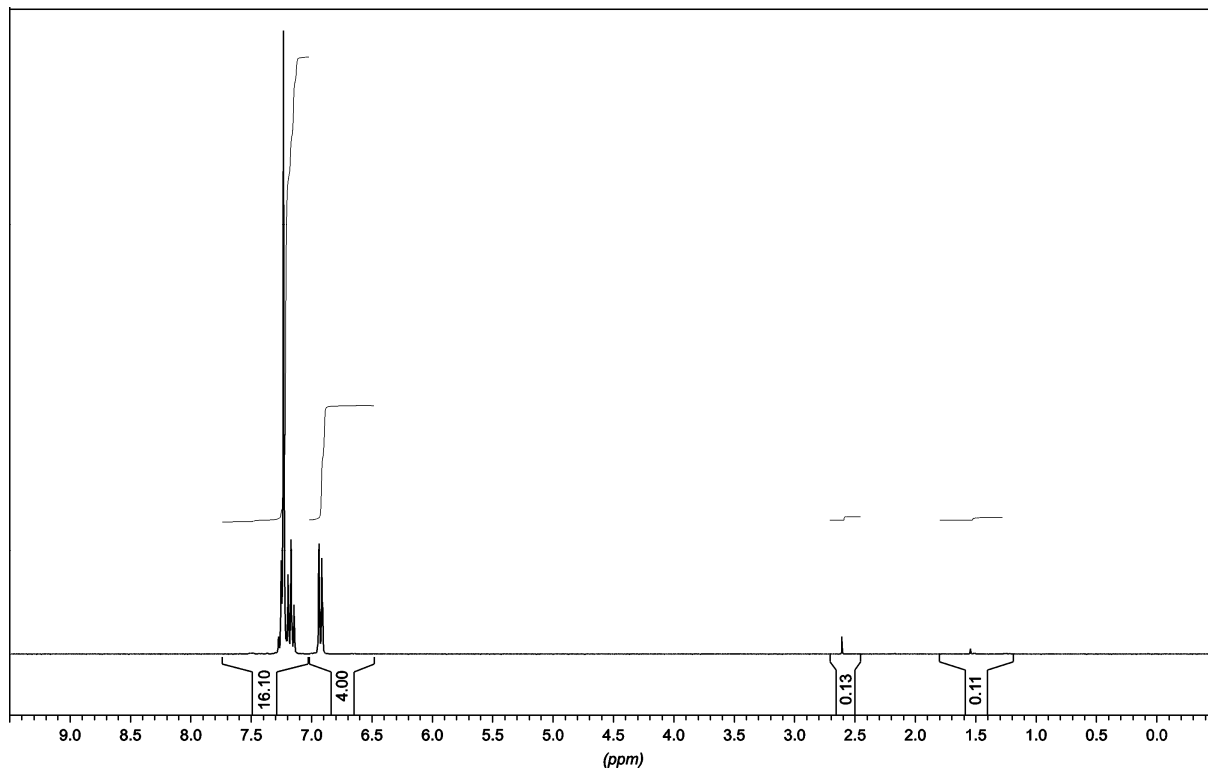
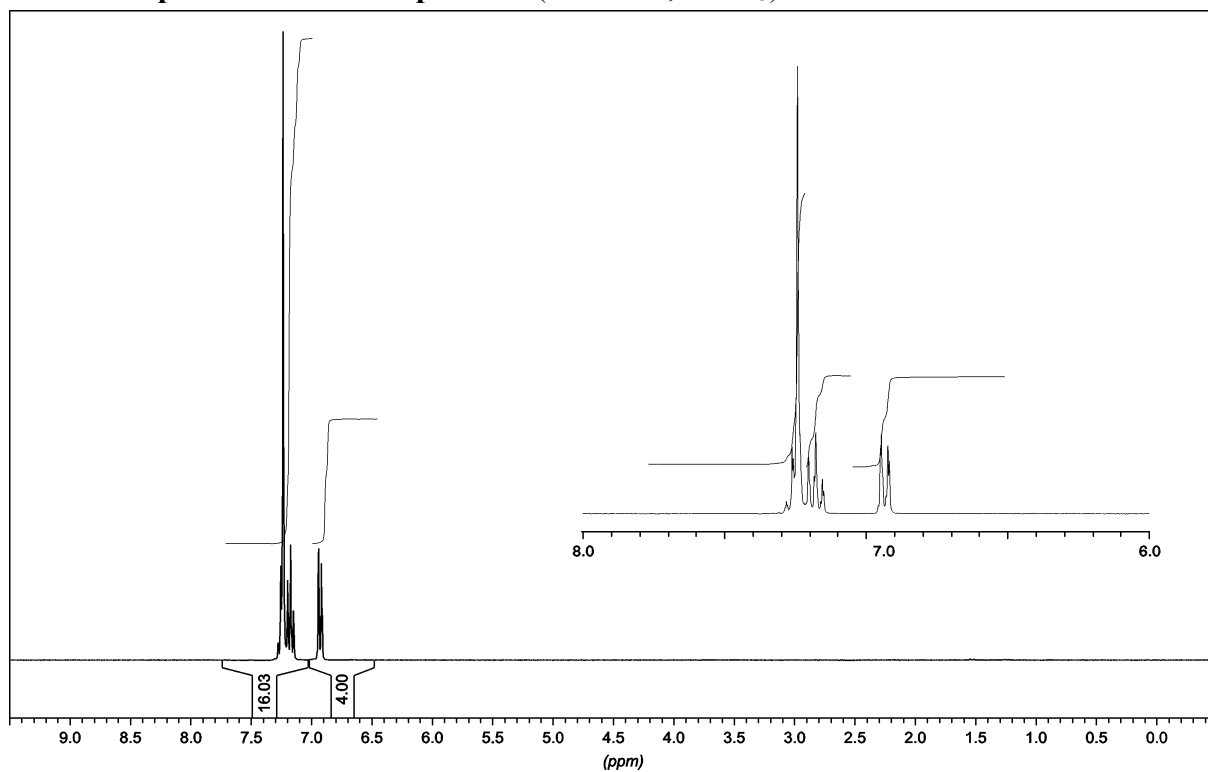
Schwierigkeitsgrad

Schwierig (hohe Temperaturen, Verstopfungsgefahr)

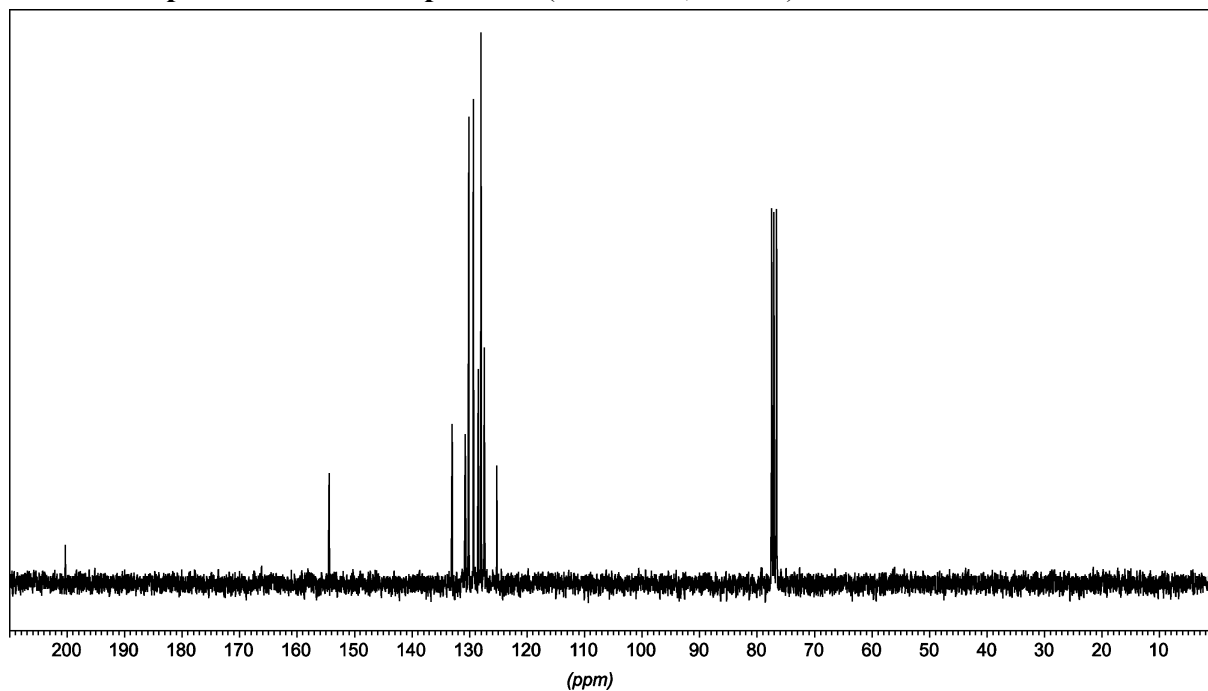
Optimierungsmöglichkeiten

Die Reaktion setzt bereits bei Raumtemperatur ein, für eine vollständige Umsetzung im Mikroreaktor sind dennoch höhere Temperaturen erforderlich. Mit DMSO als Lösungsmittel können hohe Temperaturen erreicht werden und das Produkt bleibt ausreichend löslich.

Eine höhere Produktivität kann durch höhere Flussraten erreicht werden. Dabei muss die Verweilstrecke verlängert werden (z.B. durch einen zweiten Verweiler) oder die Reaktionstemperatur erhöht werden. Bei Erhöhung der Eduktkonzentrationen steigt die Gefahr, dass das Produkt im Ableitungsschlauch des Verweilers ausfällt (Verstopfungsgefahr).

Analytik **^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (300 MHz, CDCl_3)** **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
6.90–6.96	<u>m</u>	4	C2'-H
7.14–7.21	<u>m</u>	4	C3'-H
7.21–7.23	m	12	Ar-H

^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung
125.32	C-2
127.48	C-4'
128.00	C-3'
128.06	C-3''
128.54	C-4''
129.35	C-2''
130.16	C-2'
130.76	C-1''
133.08	C-1'
154.50	C-3
200.37	C-1
76.5-77.5	Lsgm.

