

10-3 Umsetzung von Butanon mit Benzaldehyd

Reaktionstyp: Kondensationsreaktionen mit Carbonylverbindungen

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren, Feststoffdestillation, Teil 2: Einleiten von Gasen

Chemikalien:

Teil 1: Benzaldehyd (11,9 g), Butanon (Ethylmethylketon) (23 g), 10 %ige Natronlauge (*selbst ansetzen*, 125 ml), Diethylether (50 ml), Natriumsulfat, Hexan

Teil 2: Benzaldehyd (6,4 g), Butanon (11,5 g), Diethylether, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat, Hexan, Natriumchlorid, Schwefelsäure

Warnhinweise:

Benzaldehyd wird im Körper zu der physiologisch unwirksamen Benzoesäure oxidiert. Er ist somit relativ harmlos. Höhere Dosen erzeugen bei der Aufnahme jedoch Krämpfe. Wirkt auf der Haut entfettend und betäubend. Die Dämpfe reizen die Atemwege und wirken in hohen Dosen narkotisch. *Butanon* ist leicht entzündlich. Physiologisch wirkt es in erster Linie narkotisch, jedoch besteht durch die relativ starke Reizwirkung auf Augen und Atemwege eine gute Warnwirkung.

Hinweise:

- Benzaldehyd zersetzt sich beim Stehenlassen relativ rasch. (*Welche Verbindung entsteht dabei?*) Prüfen Sie durch ein Dünnschichtchromatogramm auf Einheitlichkeit! Beachten Sie, dass Sie dazu den Benzaldehyd nicht etwa pur auf die DC-Karte auftragen dürfen, sondern ihn in einem geeigneten Lösungsmittel lösen müssen. Benzaldehyd ist auf der DC-Karte sehr leicht zu erkennen, weil die Ränder des Flecks wolkig verwaschen sind. (Woran liegt das?) Rechnen Sie damit, dass Sie auf der DC-Karte **immer** auch das Zersetzungsprodukt sehen. Kleine Mengen davon sind unbedenklich. Versuchen Sie, die Menge des Zersetzungsprodukts zu schätzen. Ist das nicht mehr als 5 % können Sie sich die Aufreinigung auf jeden Fall sparen!

Unreiner Benzaldehyd ist vor der Destillation sehr gründlich mit Natriumcarbonatlösung auszusütteln oder - noch besser - intensiv zu verrühren. Wenn die organische Phase zu ölig ist, können Sie mit etwas Diethylether verdünnen. Prüfen Sie, ob die wässrige Phase nach dem Abtrennen noch basisch reagiert. Andernfalls ist erneut mit frischer Carbonatlösung zu waschen. Die abgetrennte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und über einer Spatelspitze Zinkpulver destilliert. Destillieren Sie zunächst ev. vorhandenen Diethylether bei Normaldruck ab! Anschließend wird der Benzaldehyd im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Arbeiten Sie bei möglichst niedrigem Druck und vermeiden Sie jede unnötige Wärmebelastung! Ermitteln Sie vor Beginn der Destillation den Siedepunkt, mit dem bei dem erhaltenen Druck Ihrer Apparatur zu rechnen ist!

Ausführung:

1. Basenkatalysierte Umsetzung:

Reiner (gfls. frisch dest.) Benzaldehyd (11,9 g), Butanon (23 g) und 10 %ige Natronlauge (125 ml) werden 24 Stunden mit einem Magnetrührer (*großen Rührkern verwenden!*) gut durchgerührt. (*Die Mischung ist nicht leicht entzündlich und darf deshalb ausnahmsweise auch im Labor über Nacht gerührt werden.*) Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit Diethylether (je 25 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Ether abgezogen und der Rückstand einer Feststoffdestillation im Vakuum unterworfen. (Sie benötigen ein Vakuum von 10 bis 15 mbar. Nicht alle Membranpumpen schaffen das!) Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll! Notieren Sie Druck/Destillationstemperatur und Ausbeute für jede Fraktion.

Das Destillat mit dem Produkt wird mit wenig eiskaltem Hexan versetzt und abgesaugt. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt!

2. Säurekatalysierte Umsetzung:

In ein Gemisch von frisch destilliertem Benzaldehyd (6,4 g) und Butanon (11,5 g), wird unter Eiskühlung trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. (*Dem Praktikum steht keine Stahlflasche mit Chlorwasserstoffgas zur Verfügung! Überlegen Sie daher, wie Sie dieses Gas selbst herstellen können! Entwerfen Sie eine entsprechende Apparatur!*) Die aus der Apparatur entweichenden Gase werden wie üblich über Natronlauge (ca. 100 ml 10 %ig) aufgefangen. Verwenden Sie dazu einen mit der Lauge gefüllten 250-ml-Rundkolben mit zweifach durchbohrtem Gummistopfen und Ein- und Ableitungsrohr, wobei das Einleitungsrohr dicht über der Lauge enden soll. Die aus dem Kolben entweichenden Gase werden direkt in den Abzugschacht geleitet.

Nach 24 Stunden Stehen lassen bei Raumtemperatur im verschlossenen Reaktionsgefäß wird auf Eis/Wasser gegossen und ausgeethert. Nach dem Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand einer Feststoffdestillation im Vakuum unterworfen. (Sie benötigen ein Vakuum von 10 bis 15 mbar. Nicht alle Membranpumpen schaffen das!) Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll! Notieren Sie Druck/Siedetemperatur und erhaltene Menge aller Fraktionen.

Die Hauptfraktion, die eventuell erst nach Anreiben mit dem Glasstab kristallisiert, wird mit Hexan (5 ml) versetzt und 30 Min in einem Eisbad stehengelassen. Dann wird abgesaugt und getrocknet. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt!

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an! Begründen Sie den unterschiedlichen Reaktionsverlauf! Benennen Sie die Produkte korrekt!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 2!
4. Welchen Vorteil bietet das Sättigen der Reaktionsmischung mit Chlorwasserstoff gegenüber dem Arbeiten in wässriger Salzsäure?