

7.2.2. Benzophenon

Benzophenon ist eine Stufe eines Vierstufenpräparates:

Benzhydrol (8.2.1.) → Benzophenon → Benzophenonoxim (8.3.1.) → Benzanilid (11.5.)

Reaktion:



Ansatz 9,0 g Benzhydrol

5,1 g Natriumbromat

120 mL Eisessig

Natriumhydroxid, Diethylether, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat, Ethanol

Vorschrift: In einem 250-mL-Rundkolben mit Rückflußkühler und Rührer werden Benzhydrol und Natriumbromat in 120 mL Eisessig gelöst und unter dem Abzug unter Rühren 1,5 h zum Sieden erhitzt. Das dabei entstehende Brom wird durch Kochen ausgetrieben und über den Kühler mit Absaugbügel in eine mit verdünnter Natronlauge gefüllte Waschflasche geleitet. Man läßt die leicht gelbliche Reaktionslösung abkühlen, dekantiert, falls vorhanden, vom überschüssigen Bromat ab und gießt die Lösung in 250 mL kaltes Wasser. Die sich abscheidende gelblich, ölige Flüssigkeit wird mit 30 mL Diethylether aufgenommen und die wäßrige Lösung 2 mal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit jeweils 25 mL NaHCO₃-Lösung sowie Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Diethylethers im Rotationsverdampfer wird das abgeschiedene Produkt aus Ethanol umkristallisiert

Literatur nach: A. Banerjee et al., *J.Indian Chem.Soc.*, 1983, 60, 275

Produkt: Benzophenon: Schmp.: 48 °C

Ausbeute:

Mechanismus: Oxidation eines sekundären Alkohols zum Keton

Bemerkungen: Bei starken Verunreinigungen kristallisiert Benzophenon nicht aus. Um eine Kristallisation zu erreichen, hilft manchmal schon die vollständige Entfernung des Diethylethers und der Essigsäure durch längeres Erhitzen am Rotationsverdampfer, wobei die Badtemperatur langsam auf 100 °C erhöht wird. Ansonsten ist im Ölpumpenvakuum zu destillieren. Bei Weiterverarbeitung zum Benzophenonoxim kann auch nicht auskristallisiertes Benzophenon eingesetzt werden. Die Reaktion eignet sich zur dünnschichtchromatographischen Verfolgung.

Bedingungen: Silicagelfolien; Laufmittel: Chloroform oder ein Gemisch aus Petrolether, Diethylether und Dichlormethan im Verhältnis 9:1:1; Detektion: UV-Licht oder Jodkammer. Probenentnahme ab Beginn der Reaktion alle 5 min; nach einer halben Stunde Reaktionsdauer nur noch alle 30 min.

Gefährdung: Brom ist sehr giftig (T+), jeglichen Kontakt mit dem menschlichen Körper sowie Einatmen der Dämpfe vermeiden. Essigsäure und Brom wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Natriumbromat ist brandfördernd (O), jeden Kontakt mit brennbaren Stoffen vermeiden. Natriumbromat wirkt reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut und Augen vermeiden. Dichlormethan ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Ethanol und Petrolether sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Benzophenon

Entsorgung: Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Natronlauge in Sammelbehälter für Laugen und Laugengemische. Waschlösungen in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Laufmittelgemische der Dünnschichtchromatographie in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel. Ethanol und Diethylether in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel.

Zeitaufwand: Probenvorbereitung: 1,0 h; Reaktionsdauer: 1,5 h; Aufbereitung: 2,0 h

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

| Substanz | Molmasse g/mol | Schmelzpunkt °C | Siedepunkt °C | Gefahrstoffsymbol | R-Sätze | S-Sätze |
|-------------------------|----------------|-----------------|---------------|-------------------|----------------------|---------------------|
| Benzophenon | 182,22 | 47-49 | 304-306 | N | 50-53 | 61 |
| Benzhydrol | 184,24 | 63-65 | 297-299 | | | |
| Natriumbromat | 150,90 | | | Xi, O | 9-36/38 | 35 |
| Essigsäure | 60,05 | 10 | 118 | C | 10-35 | 23.2-26-36/37/39-45 |
| Methanol | 32,04 | -98 | 64,5 | T, F | 11-23/24/25-39/23/25 | 2-7-16-36/37-45 |
| Ethanol | 46,07 | -114,5 | 78,3 | F | 11 | 16 |
| Brom | 159,82 | -7 | 58,8 | T+, C, N | 26-35-50 | 7/9-26-45-61 |
| Natriumhydroxid | 40,0 | 324 | 1390 | C | 35 | 26-37/39-45 |
| Natriumsulfat | 142,04 | 888 | | | | |
| Natriumhydrogencarbonat | 84,10 | 270 | | | | |
| Diethylether | 74,12 | -116 | 34 | F+, Xn | 12-19-22-66 | 9-16-29-33 |

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 |
|-------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|---|------------------------------------|
| Benzophenon | TK | BK | WK | W | L | WEA | WCSchP |
| Benzhydrol | KD | BK | W | W | L | W | SprühwasserSchP |
| Natriumbromat | DT | BK | WK | WA | L | WEA | WCSchP |
| Essigsäure | ADL | BK | WK | WA | LA | WA | WCSchP |
| Brom | ATDKL | BHK | WK* | WA | LA | WA | |
| Ethanol | DKL | BHK | WK | WA | L | WA | CSchP |
| Diethylether | ADL | BHK | WK | WA | LB | FA | PSch |
| Natriumhydroxid | TD | BHK | WFK | WA | LA | WA | CPSch |
| Natriumsulfat | AD | BK | W | W | L | | |
| Natriumhydrogencarbonat | AD | BK | W | W | L | | |