

7 Photochemie

7.1 Photochemische Spaltungsreaktionen

7.1 1,2-Diphenylethan (Dibenzyl)

7.2 Photochemische Cycloadditionen

7.2.1 [2+2]-Cycloadditionen von Olefinen

7.2.1.1 1r,2c,3t,4t-Tetrapenylcyclobutan

7.2.1.2 2c,4t-Diphenyl-2r,3t-cyclobutandicarbonsäure (α -Truxilsäure)

7.2.1.3 1r,3t-Dinitro-2c,4t-diphenylcyclobutan

7.2.1.4 Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (Quadricyclan)

7.2.2 *De Mayo Reaktion*

7.2.2.1 4,4,6,7-Tetramethyl-2-oxo-bicyclo[4.2.0]-oct-7'-yl-acetat

7.2.2.2 1a, 2,3,3,3a, 5b-Hexachlorhexahydro-1,2,4-ethanylidene-1H-cyclobuta[cd]pentalen-5,7-(1aH)dion

7.2.3 *Paterno-Büchi-Reaktion*

7.2.3 *exo*-4,4-Diphenyl-3-oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nonan

7.2.4 *Schönberg-Reaktion*

7.2.4 2,3-Diphenyl-5,6-(9',10')-phenanthro-2,3-dihydro-1,4-dioxin

7.2.5 [4+4]-Cycloaddition

7.2.5 Anthracen-Dimer

7.3 Photoisomerisierungen

7.3.1 *E/Z-Isomerisierungen*

7.3.1.1 7-*cis*- β -Ionol

7.3.1.2 *cis*-Azobenzol

7.3.2 *Elektrocyclische Reaktionen*

7.3.2.1 3,6-Dimethylphenanthren

7.3.2.2 9-Phenylphenanthren

7.3.2.3 *trans*-9-Methyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrocarbazol

7.3.2.4 1,3-Dimethylindol-2-carbonsäureethylester

7.3.3 *Photoenolisierungen*

7.3.3 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin

7.3.4 *Umlagerung von N-Oxiden*

7.3.4 1,3-Dibenzimidazol

7.4 **Photochemische Redoxreaktionen**

7.4.1 *Photoreduktionen*

7.4.1.1 1,2-Diphenyl-2,2-(4-methylphenyl)-ethanon

7.4.1.2 Benzpinakol (1,1,2,2-Tetraphenylethan-1,2-diol)

7.4.2 *Photooxidationen*

7.4.2.1 (+/-)-Rosenoxid

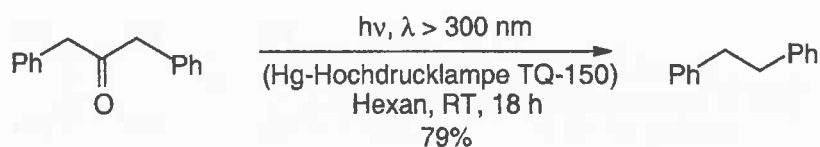
7.4.2.2 Ascaridol

7.5 **Chemolumineszens**

7.5.1 3-Aminophtalsäurehydrazid (Luminol)

7.5.2 Lucigenin

7.1 1,2-Diphenylethan (Dibenzyl)



1,2-Diphenylethan: (1 Stufe)

L. F. Tietze, T. Eicher, Reaktionen und Synthesen, 2 Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1991, S. 219 (K-36).

Ausbeute: 79%

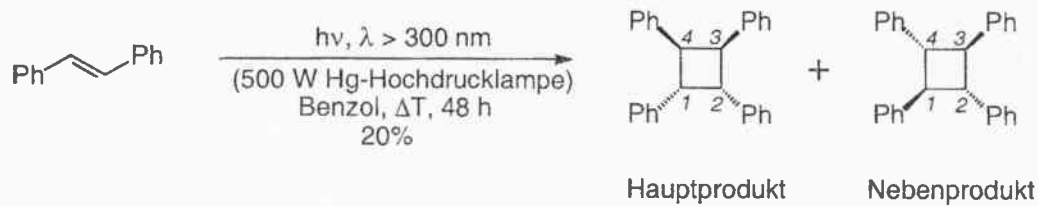
Schmp.: 48-50 °C (*n*-Hexan)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Trocknen von Cyclohexan (*) mit Aluminiumoxid^{Lit} • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Kristallisation aus Cyclohexan 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Ersetzen Sie *n*-Hexan durch Cyclohexan!

Lit.: J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1996, S. 58-65.

7.2.1.1 1r,2c,3t,4t-Tetraphenylcyclobutan



1r,2c,3t,4t-Tetraphenylcyclobutan: (1 Stufe)

H. G. O. Becker, Einführung in die Photochemie, Thieme Verlag, 2. Aufl., Stuttgart, **1983**, S. 336.

Ausbeute: 20 %

Schmp.: 162 °C (Ethanol)

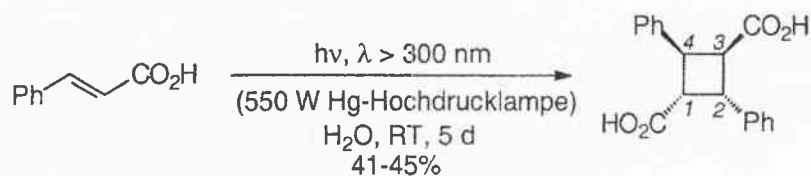
Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Schutzgas (*) • Erhitzen unter Rückfluss • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • viermalige Umkristallisation aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Ersetzen Sie Benzol durch Toluol!

Verwenden Sie die 450 W Hanovia Hg-Hochdrucklampe!

Die geringe Ausbeute beruht möglicherweise auf unvollständigem Umsatz (H. Shechter, W. J. Link, V. D. Tiers, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1601-1605).

7.2.1.2 2c,4t-Diphenyl-2r,3t-cyclobutandicarbonsäure (α -Truxilsäure)



2c,4t-Diphenyl-2r,3t-cyclobutandicarbonsäure: (1 Stufe)

D. G. Farnum, A. J. Mostashari, *Org. Photochem. Synth.* **1971**, *1*, 103-104.

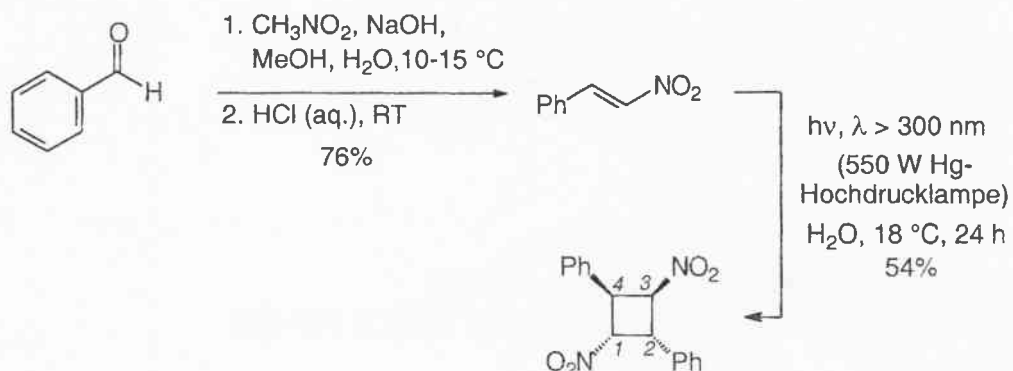
Ausbeute: 41-45%

Schmp.: 290-292 °C (Ethanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Umkristallisation aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Verwenden Sie die 450 W Hanovia Hg-Hochdrucklampe!
 Bei Verwendung der Hg-Niederdrucklampe (Rayonet mit rPR-3000 A) ist die Reaktion viermal langsamer.

7.2.1.3 1r,3t-Dinitro-2c,4t-diphenylcyclobutan



Nitrostyrol: (1 Stufe)

D. E. Worrall, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1941**, 1, 413-415.

Ausbeute: 80-83%

Schmp.: 57-58 °C (Ethanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> Kühlbad (10-15 °C) Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) 	<ul style="list-style-type: none"> Umkristallisation aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> IR Schmp. UV-Spektrum (*)

1r,3t-Dinitro-2c,4t-diphenylcyclobutan: (1 Stufe)

D. G. Farnum, A. J. Mostashari, *Org. Photochem. Synth.* **1971**, 1, 79-80.

Ausbeute: 54%

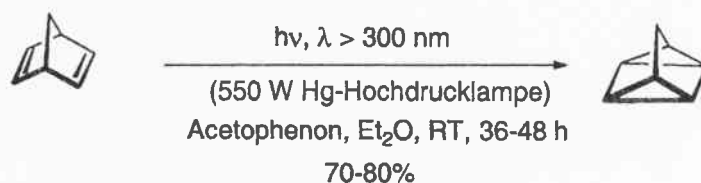
Schmp.: 183-185 °C (Benzol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> Soxhlet-Extraktion (*) Umkristallisation aus Toluol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> IR Schmp.

Achtung: Ersetzen Sie Benzol durch Toluol!

Verwenden Sie die 450 W Hanovia Hg-Hochdrucklampe!

7.2.1.4 Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (Quadricyclan)



Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan: (1 Stufe)

C. D. Smith, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1988**, 6, 962-964.

Ausbeute: 70-80%.

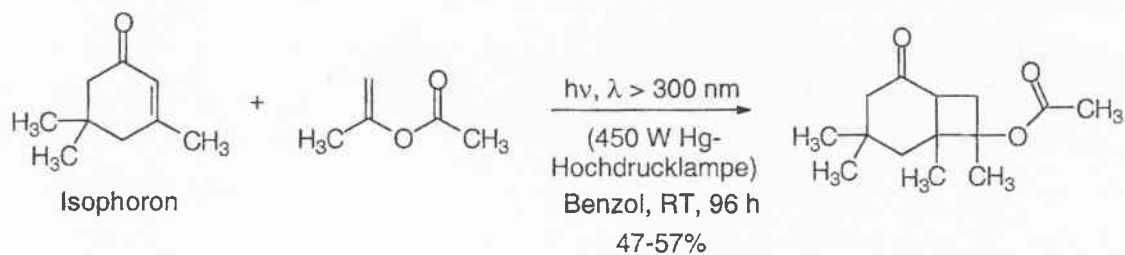
Sdp.: 70 °C (200 nm)

n_D^{25} : 1.4830

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Schutzgas (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Fraktionierende Destillation (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Sdp. • n_D^{25}

Achtung: Verwenden Sie die 450 W Hanovia Hg-Hochdrucklampe!

7.2.2.1 4,4,6,7-Tetramethyl-2-oxo-bicyclo[4.2.0]-oct-7'-yl-acetat



4,4,6,7-Tetramethyl-2-oxo-bicyclo[4.2.0]-oct-7'-yl-acetat: (1 Stufe)

Z. Valenta, H. J. Liu, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1988**, *6*, 10214-1027.

Ausbeute: 47-57%

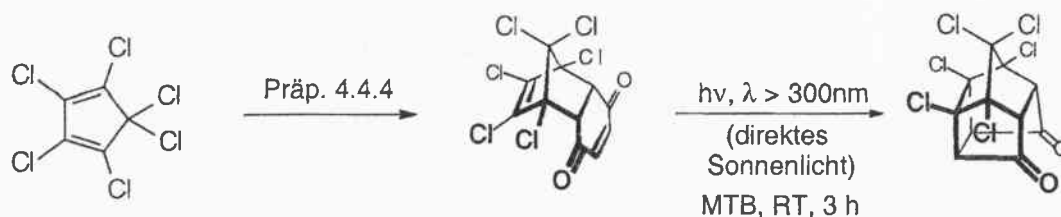
Sdp.: 110-125 °C (0.3 Torr \approx 0.4 hPa, teilweise Zersetzung)

Brechungsindex: bisher nicht veröffentlicht

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum der Edukte (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Schutzgas (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Blitz-Chromatographie (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • NMR • n_D^{25}

Achtung: Ersetzen Sie Benzol durch Toluol!

7.2.2.2 1a, 2,3,3,3a, 5b-Hexachlorhexahydro-1,2,4-ethanyliden-1H-cyclobuta[cd]pentalen-5,7-(1aH)dion



1a, 2,3,3,3a, 5b, Hexachlorohexahydro-1,2,4-ethanyliden-1H-cyclobuta[cd]pentalen-5,7-(1aH)dion: (1 Stufe)

E. G. Nash, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 619.

Ausbeute: keine Angabe

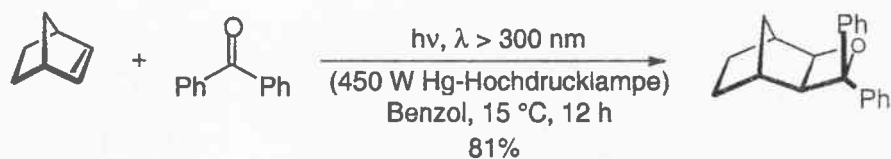
Schmp.: 300 °C (Chloroform)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Aufreinigung des Rohproduktes 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Ersetzen Sie Chloroform durch Methyl-*tert.*-butylether!

Verteilen Sie den Feststoff in einer sehr dünnen Schicht auf einen Spiegel und setzen Sie ihn dem Tageslicht aus; alternativ kann auch mit einer 150 W Tageslichtlampe bestrahlt werden.

7.2.3 *exo*-4,4-Diphenyl-3-oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nonan



exo-4,4-Diphenyl-3-oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nonan: (1 Stufe)

D. R. Arnold, A. H. Glick, V. Y. Abraitys, *Org.Photochem. Synth.* 1971, 1, 51-52.

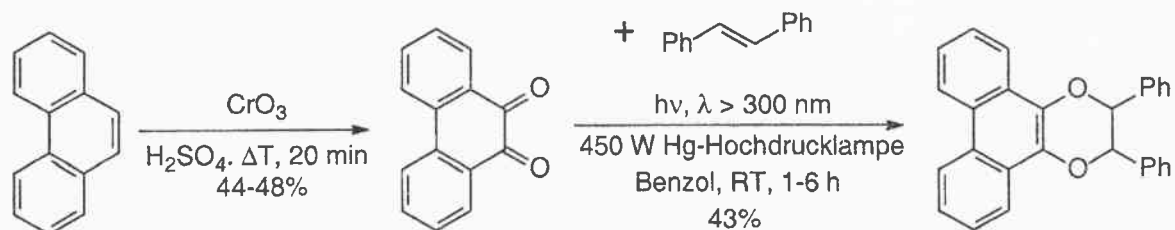
Ausbeute: 81%

Schmp.: 120-124 °C (Hexan)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum der Edukte (*) • Kühlung (15 °C) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Blitz-Chromatographie (*) mit ... an ... • Umkristallisation aus Cyclohexan (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Ersetzen Sie Benzol durch Toluol!
Ersetzen Sie *n*-Hexan durch Cyclohexan!

7.2.4 2,3-Diphenyl-5,6-(9',10')-phenanthro-2,3-dihydro-1,4-dioxin



Phenanthrochinon: (1 Stufe)

R. Wendland, J. Lalonde, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1969**, 4, 757-759.

Ausbeute: 44-48%

Schmp.: 205-208 °C (Wasser)

Methoden

Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • Erhitzen unter Rückfluss • <i>Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*)</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Kristallisation aus Wasser 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp. • <i>UV-Spektrum (*)</i>

Achtung: CrO₃ (Schmp. 197 °C) ist cancerogen. Alle Arbeiten mit CrO₃ müssen in Gegenwart eines Assistenten im Stinkraum durchgeführt werden!

2,3-Diphenyl-5,6-(9',10')-phenanthro-2,3-dihydro-1,4-dioxin: (1 Stufe)

G. Pfund, S. Farid, *Tetrahedron* **1966**, 22, 2237-2247.

Ausbeute: 43%

Schmp.: 257-260 °C (Toluol/Ethanol)

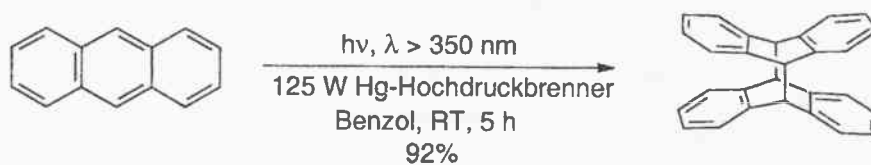
Methoden

Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • <i>UV-Spektrum</i> von Stilben (*) • <i>Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*)</i> • <i>Photoversuch (*)</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Blitz-Chromatographie (*)</i> mit ... an ... • <i>Umkristallisation</i> aus Toluol/Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Ersetzen Sie Benzol durch Toluol!

Zum Mechanismus der Reaktion siehe: S. Farid, *Chem. Commun.* **1967**, 1268-1269.

7.2.5 Anthracen-Dimer

**Anthracen-Dimer:** (1 Stufe)

H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1983, S. 357.

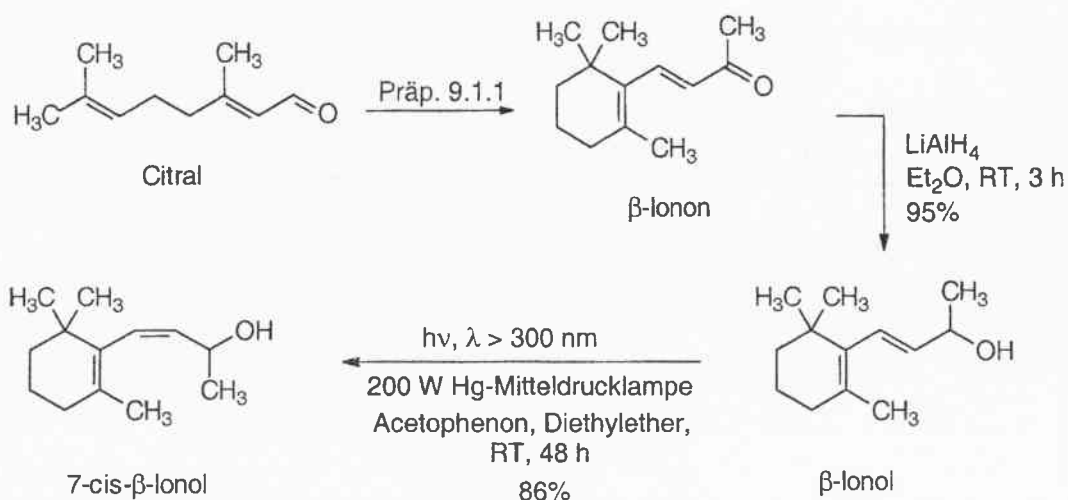
Ausbeute: 92%

Schmp.: 242-244 °C (Benzol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Produkt kristallisiert während der Reaktion aus 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Ersetzen Sie Benzol durch Toluol!

Verwenden Sie die 150W Hg-Hochdrucklampe TQ 150.

7.3.1.1 7-cis- β -Ionol **β -Ionol:** (1 Stufe):

W. Eschenmoser, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *71*, 822-831.

Ausbeute: 95%

Sdp.: 95 °C (0.1 Torr \approx 0.13 hPa)

n_D^{25} : 1.5002; Oroshnik, Mebane, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2062.

Methoden

Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Trocknen von Diethylether mit Natrium^{Lit.} 	<ul style="list-style-type: none"> • Fraktionierende Destillation (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Sdp. • n_D^{25} • UV-Spektrum (*)

Lit.: J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**, S. 58-65.

7-cis- β -Ionol: (1 Stufe)

V. Ramamurthy, R. S. H. Liu, *Org. Photochem. Synth.* **1976**, *2*, 70-71.

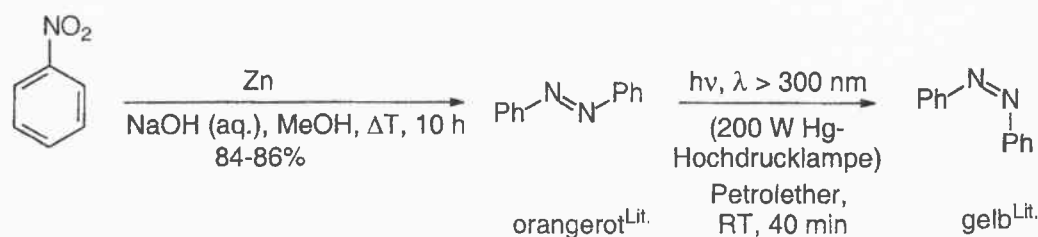
Ausbeute: 86%

Sdp.: 91-92 °C (1.2 Torr \approx 1.6 hPa)

Brechungsindex: bisher nicht veröffentlicht

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • Schutzgas (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Fraktionierende Destillation (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Sdp. • n_D^{25}

Achtung: Ersetzen Sie Benzol durch Cyclohexan
Verwenden Sie die 150 W Hg-Hochdrucklampe TQ 150.

7.3.1.2 *cis*-Azobenzol**trans-Azobenzol:** (1 Stufe)H. E. Bigelow, D. B. Robinson, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1955**, 3, 103-104.

Ausbeute: 84-86%

Schmp.: 66-67.5 °C (Ethanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • Erhitzen unter Rückfluss • <i>Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle</i> (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Umkristallisation</i> aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp. • <i>UV-Spektrum</i> (*)

cis-Azobenzol: (1 Stufe)H. G. O. Becker, Einführung in die Photochemie, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**, S. 366.

Ausbeute: keine Angabe

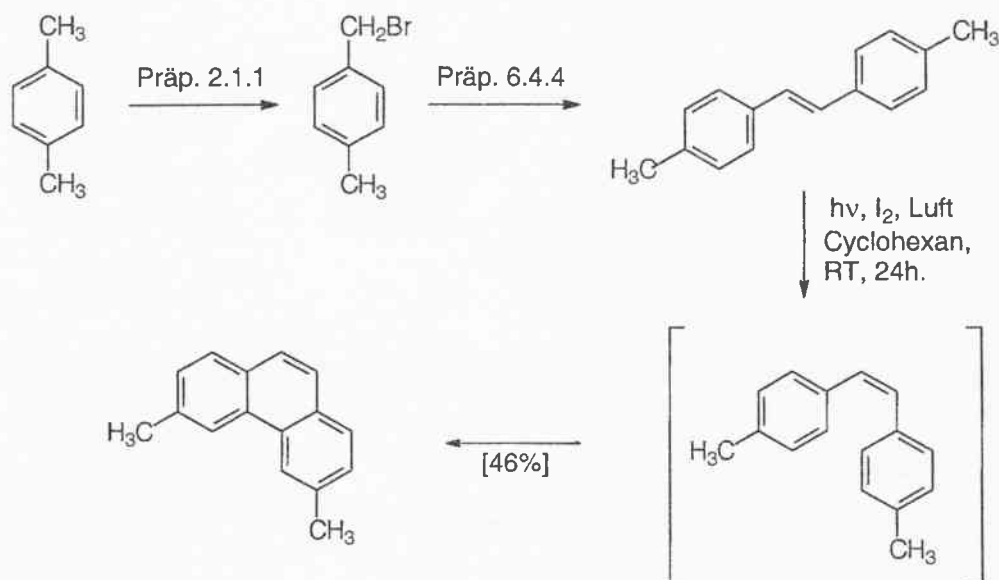
Schmp.: 71 °C (Methanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle</i> (*) • <i>Photoversuch</i> (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Blitz-Chromatographie</i> (*) mit ... an ... • Kristallisation aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Ersetzen Sie Methanol durch Ethanol!
Verwenden Sie die 150 W Hg-Hochdrucklampe TQ 150.

Lit.: L. Gattermann, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1982**, S. 525.

7.3.2.1 3,6-Dimethylphenanthren

**3,6-Dimethylphenanthren:** (1 Stufe)J. R. Davy, P. J. Jessup, J. A. Reiss, *J. Chem. Educ.* **1975**, 52, 747-748.

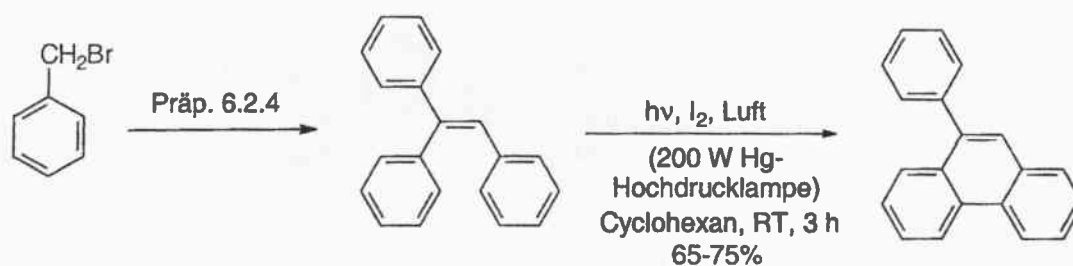
Ausbeute: 46%

Schmp.: 131-133 (Ethanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Blitz-Chromatographie mit ... an ... (*) • Umkristallisation aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Verwenden Sie die 150 W Hg-Hochdrucklampe TQ 150.
 Statt Luft muss reiner Sauerstoff durch die Lösung geleitet werden!

7.3.2.2 9-Phenylphenanthren

**9-Phenylphenanthren:** (1 Stufe)F. B. Mallory, C. S. Wood, *Org. Synth. Coll. Vol.* 1973, 5, 952-956.

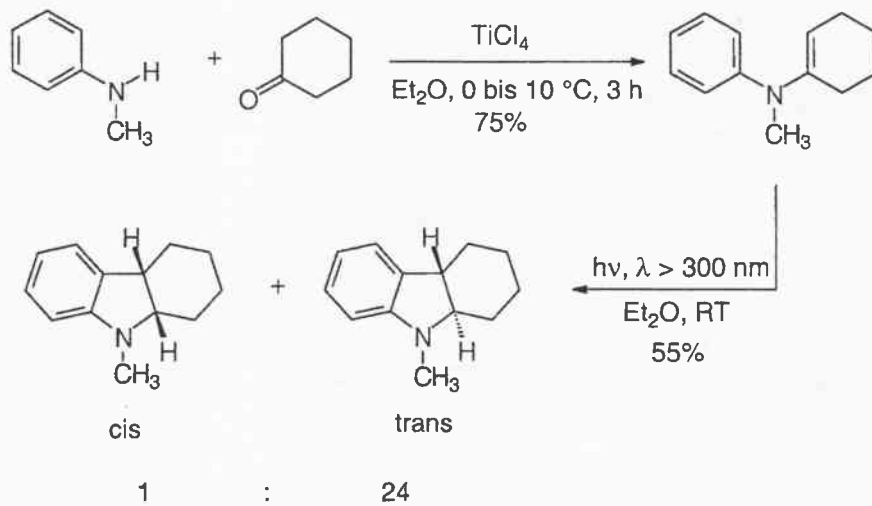
Ausbeute: 65-75%

Schmp.: 103.5-104.5 °C (Ethanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Chromatographie mit Cyclohexan an basischem Al_2O_3 (*) • Umkristallisation aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Verwenden Sie die 150 W Hg-Hochdrucklampe TQ 150.
Statt Luft muss reiner Sauerstoff durch die Lösung geleitet werden!

7.3.2.3 *trans*-9-Methyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrocarbazol



1-(N-Methylanilino)cyclohexen: (1 Stufe)

Darstellung nach allgemeiner Arbeitsvorschrift:

W. A. White, H. Weingarten, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 213-214.

Ausbeute: 75% (bei analoger Reaktionsführung: G. L. Eian, O. L. Chapman, *Org. Photochem. Synth.* **1971**, 1, 72-73).

Sdp.: 105-108 °C (1.5 Torr \approx 2.0 hPa); G. L. Eian, O. L. Chapman, *Org. Photochem. Synth.* **1971**, 1, 72-73.

$n_D^{17} = 1.5666$; G. Bellucci, *Gazz. Chim. Ital.* **1969**, 99, 1208-1216.

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • Schutzgas (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Fraktionierende Destillation (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Sdp. • n_D^{17} • UV-Spektrum (*)

trans-9-Methyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrocarbazol: (1 Stufe)

G. L. Eian, O. L. Chapman, *Org. Photochem. Synth.* **1971**, 1, 72-73.

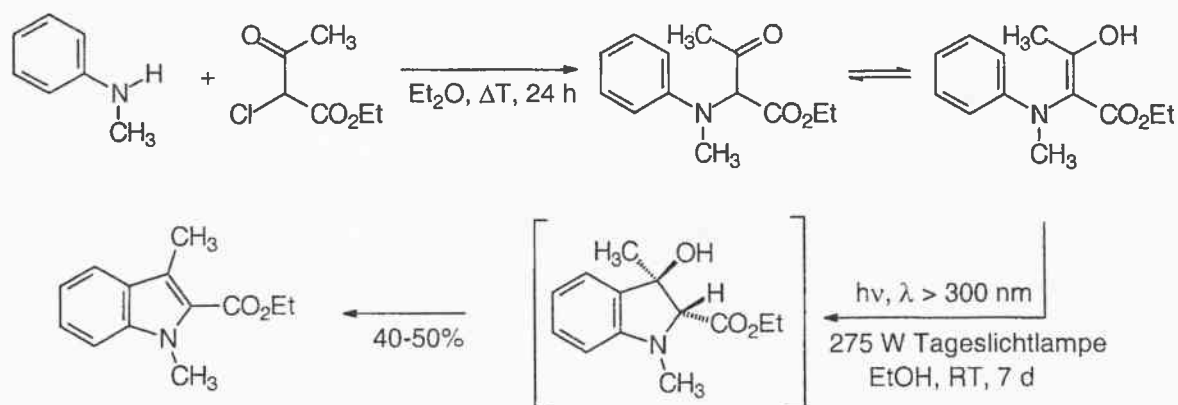
Ausbeute: 55%

Schmp.: 58-60 °C (Ethanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none">• <i>Schutzgas</i> (*)• <i>Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle</i> (*)• <i>Photoversuch</i> (*)	<ul style="list-style-type: none">• <i>Umkristallisation</i> aus Ethanol (*)	<ul style="list-style-type: none">• IR• Schmp.

Achtung: Verwenden Sie die 450 W Hanovia Hg-Hochdrucklampe.

7.3.2.4 1,3-Dimethylindol-2-carbonsäureethylester



1,3-Dimethylindol-2-carbonsäureethylester: (2 Stufen)

A. G. Schultz, V. Kane, *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 555-556.

Ausbeute: 40-50%

Schmp.: 76-77 °C (Ethanol)

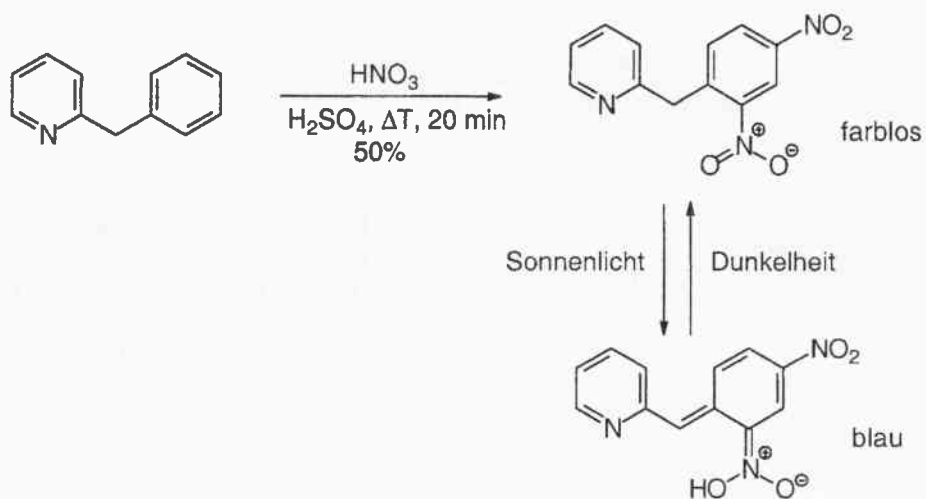
Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • Trocknen von Diethylether mit Natrium^{Lit.} • <i>UV-Spektrum</i> vom Edukt der Photoreaktion (*) • <i>Schutzgas</i> (*) • Erhitzen unter Rückfluss • <i>Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle</i> (*) • <i>Photoversuch</i> (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Umkristallisation</i> aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Verwenden Sie die 500 W Tageslichtlampe (Philips).

Lit.: J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**, S. 58-65.

2-Chlor-acetessigsäure-ethylester: Aldrich (100g, 9.15 €)

7.3.3 2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin

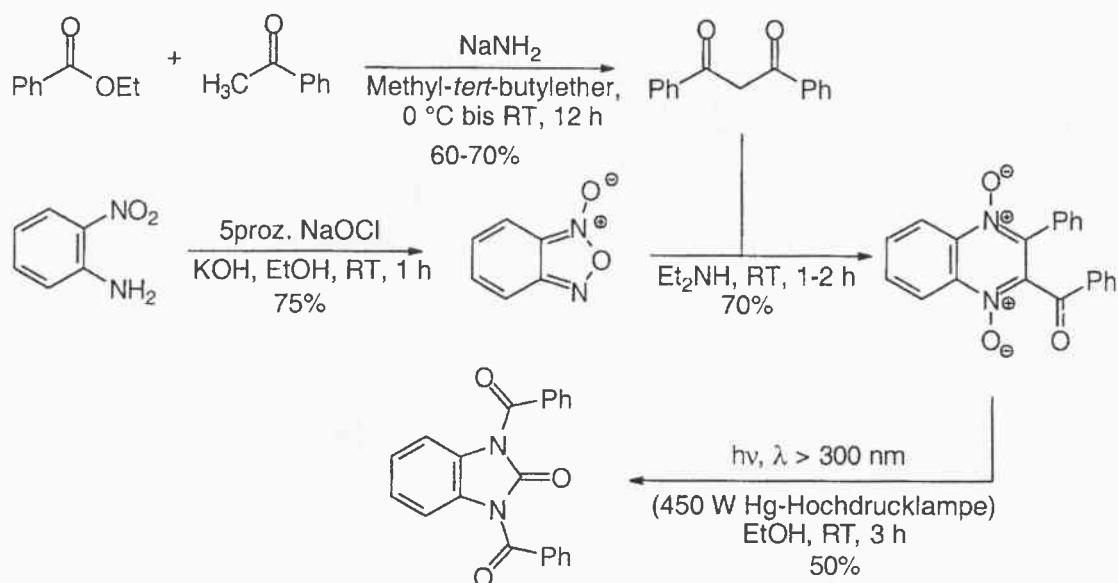
**2-(2,4-Dinitrobenzyl)pyridin:** (1 Stufe)N. M. Zaczek, W. D. Levy, *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 705.

Ausbeute: 43-52%

Schmp.: 91-93 °C (Ethanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> Kühlbad (5 °C) Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) 	<ul style="list-style-type: none"> Umkristallisation aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> IR Schmp.

7.3.4 1,3-Dibenzoylbenzimidazolone



1,3-Diphenyl-1,3-propandion: (2 Stufen)

Darstellung in Anlehnung an:

R. Levine, J. A. Conroy, J. T. Adams, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1510-1512.

Durchführung:

Eine Lösung von 7.00 ml (0.06 mol) Acetophenon und 11.2 ml (0.09 mol) Benzoesäuremethylester in 100 ml trockenem Methyl-*tert*-butylether wird im Eisbad auf 0-5 °C gekühlt und mit 5.85 g (0.15 mol) Natriumamid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (KPG Rührer!). Die Mischung wird auf 100 g Eis gegossen und mit Phosphorsäure auf pH 3-4 angesäuert. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mit Methyl-*tert*-butylether erschöpfend extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

1,3-Diphenyl-1,3-propandion wird nach intermediärer Bildung des Kupferkomplexes isoliert. Dazu wird das erhaltene Rohprodukt in 50 ml Ethanol gelöst und mit einer heißen Lösung von 12.5 g (0.05 mol) Kupfersulfat-Pentahydrat und 8.20 g (0.10 mol) Natriumacetat in möglichst wenig Wasser versetzt. Von der abgekühlten Mischung wird der ausgefallene Kupferkomplex abgesaugt und mit Wasser und Cyclohexan gewaschen. Dieser wird in einem Scheidetricher mit 200 ml konz. Salzsäure und 200 ml Cyclohexan geschüttelt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase mit Cyclohexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 60-70%

Schmp.: 77-78 °C (Ethanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> Eisbad Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) 	<ul style="list-style-type: none"> Herstellung eines Kupferkomplexes Umkristallisation aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> IR Schmp.

Achtung: Natriumamid explodiert bei Berührung mit Wasser! Altes Natriumamid kann schon beim Herausnehmen aus dem Vorratsgefäß detonieren! (vgl. Organikum S. 699)
Wichtig ist die Qualität des Natriumamids! Kristallines Natriumamid altert sehr schnell. **Verwenden Sie daher eine 50proz. Suspension in Toluol.**

Natriumamid: Aldrich (50 Gew-% in Toluol, 100g, 34.61 €)

Benzofurazan-oxid: (1 Stufe)

A. A. Jarrer, *J. Chem. Educ.* **1974**; *51*, 755.

Ausbeute: 75%

Schmp.: 71-72 °C (Ethanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) 	<ul style="list-style-type: none"> Umkristallisation aus Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> IR Schmp.

2-Phenyl-3-benzoylchinoxalin-1,4-dioxid: (1 Stufe)

A. A. Jarrer, *J. Chem. Educ.* **1974**; *51*, 755.

Ausbeute: 70%

Schmp. 71-72 °C (Methanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) 	<ul style="list-style-type: none"> Umkristallisation aus Methanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> IR Schmp. UV-Spektrum (*)

1,3-Dibenzoylbenzimidazol: (1 Stufe)

A. A. Jarrer, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 755.

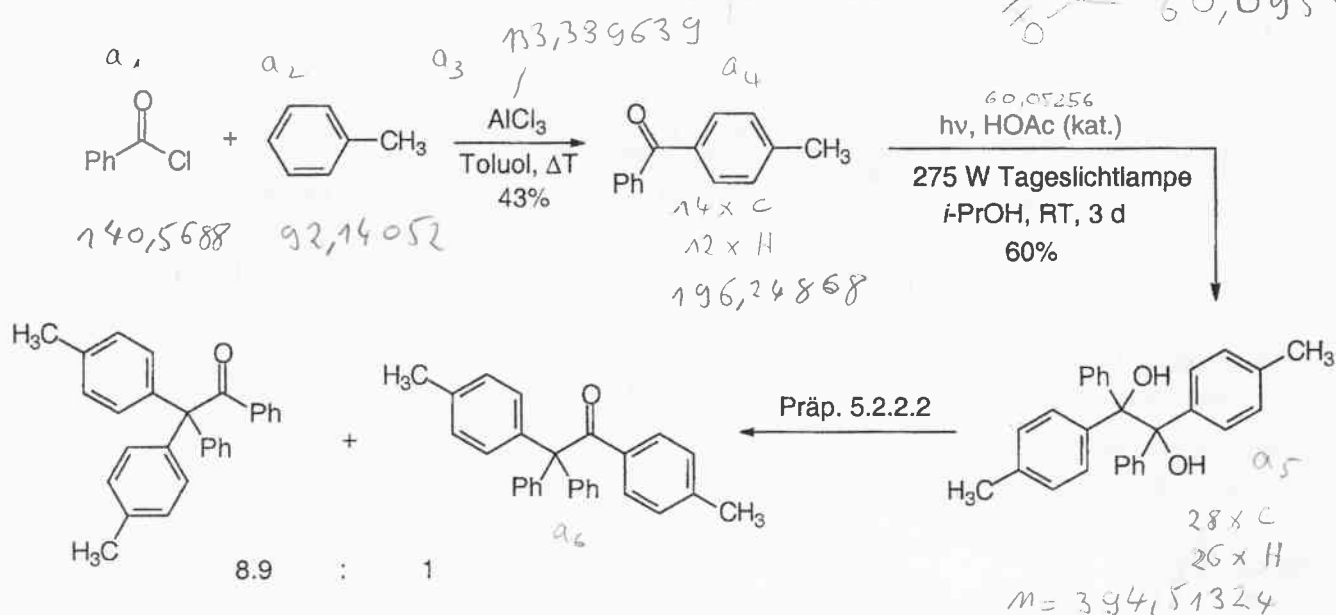
Ausbeute: 50%

Schmp.: 217-218 °C (Methanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none">• <i>Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*)</i>• <i>Photoversuch (*)</i>	<ul style="list-style-type: none">• <i>Umkristallisation aus Ethanol (*)</i>	<ul style="list-style-type: none">• IR• Schmp.

Achtung: Ersetzen Sie Methanol durch Ethanol!

7.4.1.1 1,2-Diphenyl-2,2-(4-methylphenyl)-ethanon

**4-Methylbenzophenon:** (1 Stufe)N. M. Zaczek, J. C. Ruff, A. H. Jackewitz, D. F. Roswell, *J. Chem. Educ.* **1971**, 48, 257-259.

Ausbeute: 43%

Schmp. 57-58 °C (80proz. Ethanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> Erhitzen unter Rückfluss Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) 	<ul style="list-style-type: none"> Fraktionierende Destillation (*) zweimalige Umkristallisation aus 80proz. Ethanol (*) 	<ul style="list-style-type: none"> IR Schmp. UV-Spektrum (*)

4,4'-Dimethylbenzopinakol: (1 Stufe)N. M. Zaczek, J. C. Ruff, A. H. Jackewitz, D. F. Roswell, *J. Chem. Educ.* **1971**, 48, 257-259.

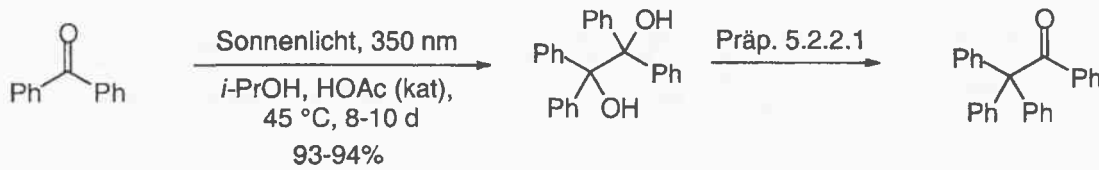
Ausbeute: 60%

Schmp.: 162-164 °C (Propanol/Wasser)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> Kristallisation aus Propanol/Wasser 	<ul style="list-style-type: none"> IR Schmp.

Achtung: Verwenden Sie die 500 W Tageslichtlampe (Phillips).

7.4.1.2 Benzpinakol (1,1,2,2-Tetraphenylethan-1,2-diol)



Benzpinakol: (1 Stufe)

W. E. Bachman, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1943**, 2, 73-74.

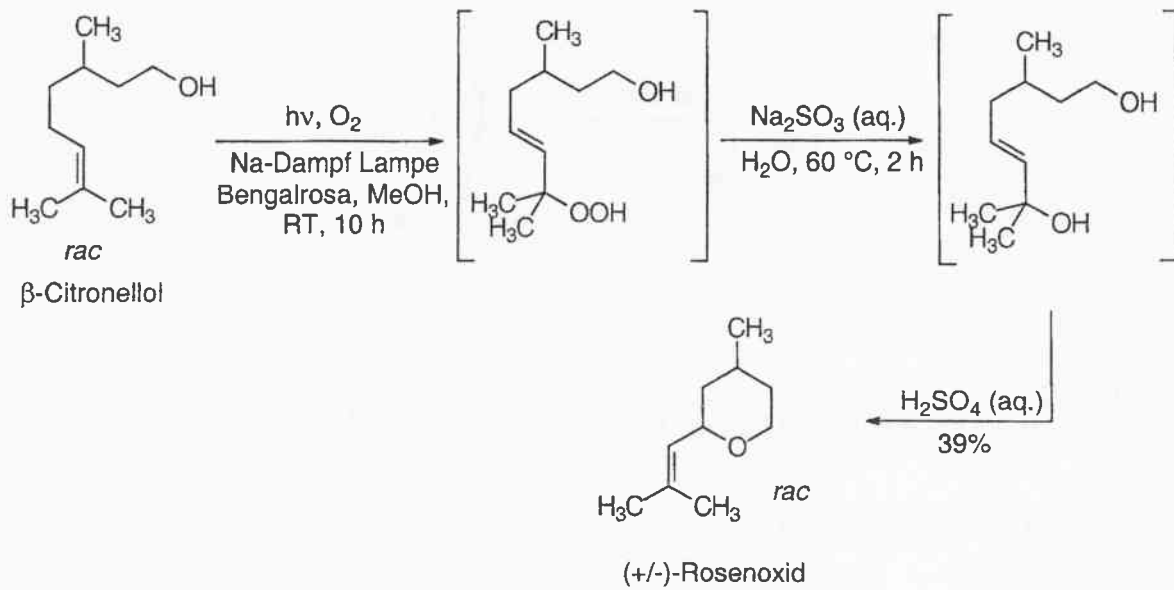
Ausbeute: 93-94%.

Schmp.: 188-190 °C (2-Propanol)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Produkt kristallisiert aus der Reaktionsmischung aus (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Verwenden Sie die 500 W Tageslichtlampe (Phillips).

7.4.2.1 (+/-)-Rosenoxid

**(+/-)-Rosenoxid: (1 Stufe)**

L. F. Tietze, T. Eicher, Reaktionen und Synthesen, 2 Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1991, S. 486 (Q-5b).

Ausbeute: 39%

Sdp.: 70 °C (15 Torr \approx 20 hPa)

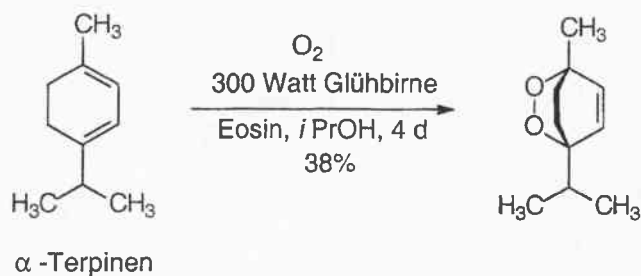
n_D^{25} : 1.4556

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Wasserdampfdestillation (*) • Fraktionierende Destillation (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Sdp • n_D^{25}

Achtung: Verwenden Sie die 450 W Natriumdampf-Hochdrucklampe Osram Vialox NAV-TS 400W.

β -(+/-)-Citronellol (3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol): Aldrich (100 g, 17.49 €)

7.4.2.2 Ascaridol

**Ascaridol:** (1 Stufe)G. O. Schenck, K. G. Kinkel, H.-J. Mertens, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 125-156.

Ausbeute: 38%

Sdp.: 40-83 °C (0.7-0.8 Torr \approx 0.9-1.1 hPa) n_D^{20} : 1.4738

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • UV-Spektrum des Edukts (*) • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) • Photoversuch (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Destillation im Hochvakuum (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Sdp • n_D^{20}

Achtung: Verwenden Sie die 500 W Tageslichtlampe (Philips).

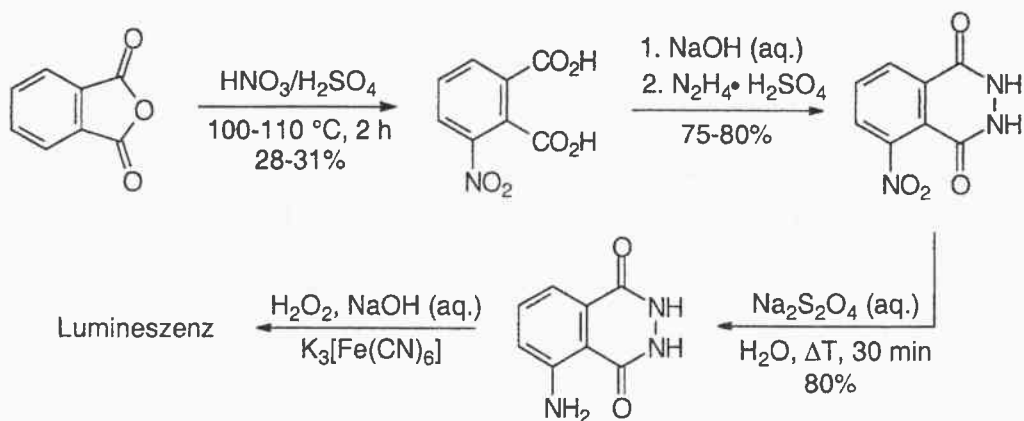
Informieren Sie sich über die Gefährlichkeit von Peroxiden.

Arbeiten Sie im Stinkraum und verwenden Sie eine Schutzscheibe.

Verwenden Sie bei der Destillation des Ascaridols unbedingt ein Wasserbad, das sie langsam hochheizen (wichtig!); die Temperatur darf 70 °C nicht überschreiten.

 α -Terpinen: Acros (5 ml, 19.50 DM; 100 ml, 14.68 €)

7.5.1 3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol)



3-Nitrophthalsäure: (1 Stufe)

P. J. Culhane, G. E. Woodward, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1941**, 1, 408-410.

Ausbeute: 28-31 %

Schmp.: 215-218 °C (Wasser)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • Erhitzen unter Rückfluss • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Umkristallisation aus Wasser (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

3-Nitrophthalsäurehydrazid: (1 Stufe)

C. T. Redemann, C. E. Redemann, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1955**, 3, 656-657.

Ausbeute: 75-78%

Schmp.: 315-316 °C [(HCl (aq.))]

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Umkristallisation aus HCl (aq.) (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Hydraziniumsulfat (Schmp. 254 °C) ist cancerogen. Alle Arbeiten mit Hydraziniumsulfat müssen in Gegenwart eines Assistenten im Stinkraum durchgeführt werden.

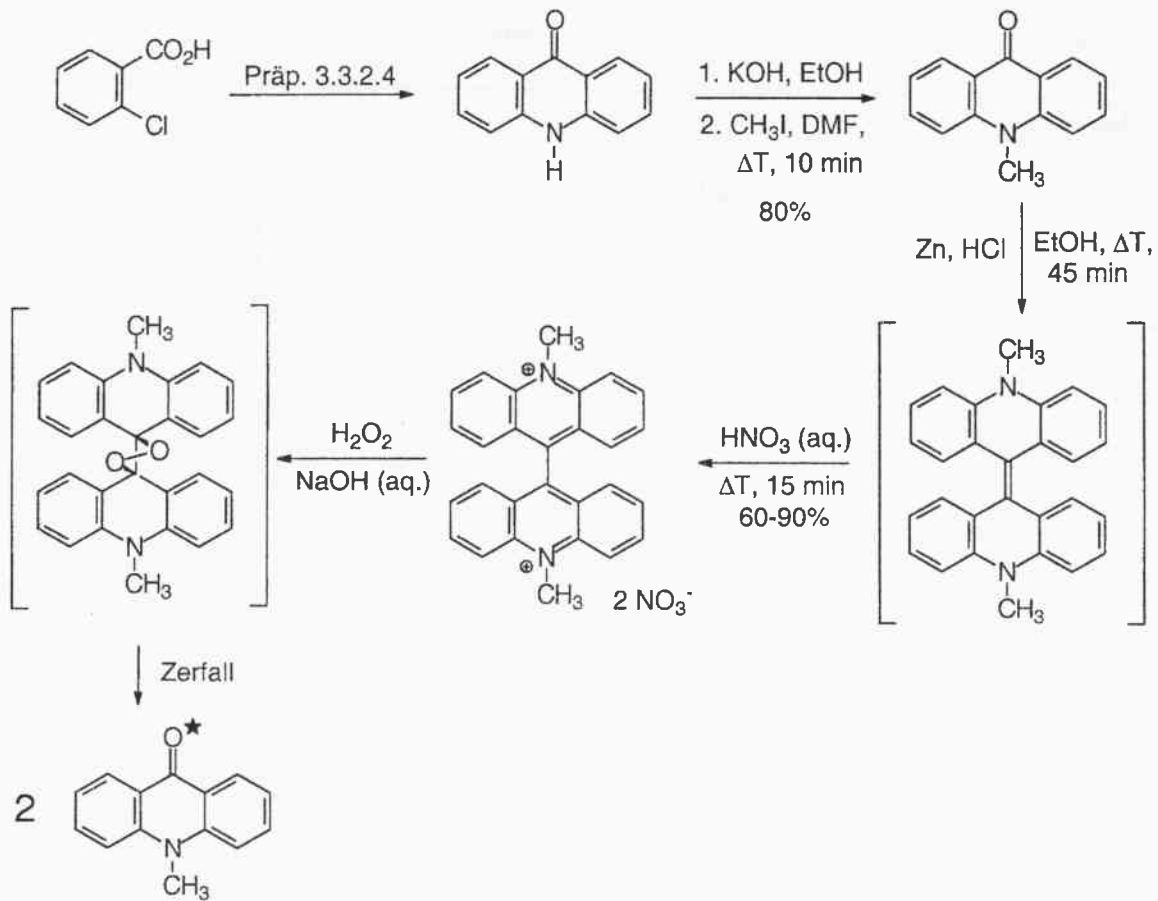
3-Aminophthalsäurehydrazid: (1 Stufe)C. T. Redemann, C. E. Redemann, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1955**, 3, 656-657.

Ausbeute: 70-75%

Schmp. 329-332 °C (H₂O)

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none">• Erhitzen unter Rückfluss• <i>Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*)</i>	<ul style="list-style-type: none">• <i>Umkristallisation</i> aus 3 N HCl (*)	<ul style="list-style-type: none">• IR• Schmp.

7.5.2 Lucigenin

**N-Methylacridon:** (1 Stufe)R. G. Amiet, *J. Chem. Educ.* 1982, 59, 163-164.

Ausbeute: 60-90%

Schmp.: 203 °C (H₂O)**Methoden**

Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none"> • Erhitzen unter Rückfluss • Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • Umkristallisation aus Wasser (*) 	<ul style="list-style-type: none"> • IR • Schmp.

Achtung: Ersetzen Sie Methyljodid durch *p*-Toluolsulfonsäure-methylester!

Lucigenin: (1 Stufe)R. G. Amiet, *J. Chem. Educ.* **1982**, *59*, 163-164.

Ausbeute: 60-90%

Schmp. > 300 °C; Gleu, Schaarschmidt, *Chem. Ber.* **1940**, *73*, 909-914.

Methoden		
Durchführung	Isolierung und Reinigung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none">• Erhitzen unter Rückfluss• <i>Verfolgung der Umsetzung durch DC-Kontrolle (*)</i>	<ul style="list-style-type: none">• Substanz kristallisiert aus der Reaktionslösung aus	<ul style="list-style-type: none">• IR• Schmp.