

7-3 Hydroxylierung von Styrol

Reaktionstyp: Elektrophile Addition

Arbeitstechniken und Methoden: Standardmethoden

Chemikalien:

Styrol (5,3 g), Ameisensäure 98% (50 ml), Wasserstoffperoxid 30% (7,0 g), Essigsäureethylester (100 ml), Ethanol, 20%ige Natronlauge (25 ml), Salzsäure verd., Ligroin

Warnhinweise:

Wasserstoffperoxid ist ätzend. Bei Erwärmung sowie bei Kontakt mit z.B. Baumwolle, Wolle, Papier, Staub, Hydrazin und Metallen, insbesondere Übergangsmetallen und deren Salzen (Rost!) kann die sonst gut lagerfähige Substanz sich heftig und unter großer Wärme- und Gasentwicklung zersetzen. Im allgemeinen besitzen die Vorratsflaschen der Hersteller deshalb eine Überdrucksicherung in der Verschlusskappe. Füllen Sie die Substanz deshalb möglichst nicht zu Aufbewahrungszwecken um und halten Sie alle genannten Materialien und auch sonstige leicht oxidierbare Verbindungen fern! Schließen Sie auch den Kontakt mit Ethern aus, da sonst augenblicklich hochbrisante Etherperoxide gebildet werden können! Auf der Haut erzeugt Wasserstoffperoxid typische weiße Ätzflecken, die nach gründlichem Abspülen mit Wasser meist kurzfristig und problemlos wieder abheilen, da die Ätzwirkung sich frühzeitig durch einen starken Juck- bis Schmerzreiz bemerkbar macht.

Styrol ist gesundheitsschädlich und reizend. Kurzzeitige Expositionen sind relativ unproblematisch. Langzeitexpositionen können aber auch in geringen Mengen zu neurologischen Störungen führen. Durch den intensiven Geruch besteht eine gute Warnwirkung. Styrol ist hinsichtlich der krebserzeugenden Eigenschaften von der Senatskommission der DFG in die Gruppe 5 eingestuft worden. In diese Gruppe werden krebserzeugende genotoxische Stoffe eingestuft, deren Wirkungsstärke so gering ist, dass bei Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte nicht mit einem Risiko zu rechnen ist. In die gleiche Gruppe ist übrigens auch Ethanol eingestuft. Die Einstufungen der Senatskommission beruhen auf wissenschaftlichen Erkenntnissen, sind aber Empfehlungen und kein geltendes Recht. Insbesondere sind die Einstufungen nach den Gruppen 4 und 5 ein Spezifikum der DFG und entsprechen nicht der nur dreiteiligen EU-Einstufung.

Ameisensäure ist ätzend. Sie kann sich beim Stehenlassen merklich in ihr Anhydrid Kohlenmonoxid und Wasser zersetzen, was zu einem Druckanstieg bis hin zum Platzen der Flasche führen kann. Ameisensäure soll deshalb im Kühlfach aufbewahrt werden.

Dünnschichtchromatographische Kontrolle des Versuchsablaufs

Die saure Reaktionsmischung kann nicht ohne weiteres auf die Dünnschichtkarte aufgetragen werden – die Substanzen würden nicht laufen. Entnehmen Sie deshalb eine kleine Probe und machen Sie damit eine Mini-Aufarbeitung: Neutralisieren Sie in einem kleinen Bechergläschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und schütteln Sie anschließend in Hexan aus. Das geht am besten in einem Reagenzglas. Nehmen Sie nur wenig Hexan, damit die dort gelösten Substanzen nicht zu sehr verdünnt werden. Beachten Sie, dass Styrol selbst auch flüchtig ist und deshalb nicht beliebig lange auf der DC-Karte verbleibt. Sie können mit dieser Technik insbesondere das Verschwinden des Styrols detektieren, das Produkt hat hingegen eine sehr schlechte Löslichkeit in Hexan. Unternehmen Sie keine Versuche, dass durch Verwenden anderer Lösemittel zu ändern! Sie wollen nämlich nicht, dass sich aufgrund des Wasserstoffperoxids beim Ausschütteln explosive organische Peroxide bilden oder dass das Lösemittel einen zu hohen Siedepunkt hat oder zu polar ist, so dass es nur zusammen mit dem Styrol von der Karte abdampft oder das Laufverhalten auf der DC-Karte verfälscht.

Ausführung:

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird unter Rühren innerhalb von 5 min Styrol (5,3 g) zu einer Mischung Ameisensäure 98% (50 ml) und Wasserstoffperoxid 30% (7,0 g) (*korrigieren Sie die Einwaage bei anderem Peroxidgehalt entsprechend*) getropft. Die sich daraufhin erwärmende Lösung wird allmählich homogen. Die Mischung wird so lange im PEG-Bad auf 60-70 °C erwärmt, bis das Edukt im Dünnschichtchromatogramm nicht mehr nachweisbar ist¹.

Nach dem Abkühlen (!) werden Ameisensäure und Wasser im Vak. abgezogen. Der erhaltene Rückstand wird mit 20%-iger Natronlauge (25 ml) versetzt und 45 min auf dem PEG-Bad auf ca. 100 °C erhitzt (*Warum?*). Nach dem Abkühlen wird mit verd. Salzsäure neutralisiert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zweimal mit je 50 ml Essigester extrahiert. (*Was wird hier getrennt?*) Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal und kristallisieren Sie aus Ligroin um! Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion an! Bezeichnen Sie das Produkt stereochemisch korrekt!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit des Produkts und zu dessen Struktursicherung! Schlagen Sie Methoden vor, die eine stereochemisch eindeutige Zuordnung erlauben!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 2!

Lit.: Organikum

¹ Rechnen Sie mit 2 bis 3 Stunden Reaktionsdauer.