

10-14 Umsetzung von Carbonylverbindungen mit (1) (2) (3) (4) (5) (6) magnesiumorganischen Verbindungen

Reaktionstyp: Metallierung, nucleophile Addition

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren, Arbeiten unter Wasserausschluss

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

Teil 1: Magnesiumspäne (2,4 g), abs. Diethylether (60 ml), Brombenzol (15,7 g), Iod

Teil 2: Benzaldehyd (9,8 g), abs. Diethylether (25 ml)

Teil 3: Acetophenon (10,8 g), abs. Diethylether (25 ml)

Teil 4: Aceton (5,3 g), abs. Diethylether (25 ml)

Teil 5: Ethylbenzoat (Benzoessäureethylester) (6,8 g), abs. Diethylether (25 ml)

Teil 6: Diethylcarbonat (Kohlensäurediethylester) (3,6 g), abs. Diethylether (25 ml)

Aufarbeitung:

Diethylether (40 ml), konz. Salzsäure, Natriumsulfat

Warnhinweise:

Brombenzol reizt lokal Haut und Augen. Die Dämpfe sind in hohen Konzentrationen betäubend. Ansonsten ist die Substanz wenig toxisch.

Magnesium ist leicht entzündlich. Brennendes Magnesium entwickelt große Hitze. Brände müssen mit Sand oder Salz gelöscht werden. Der Kohlendioxidlöscher ist wirkungslos.

Benzaldehyd wird im Körper zu der physiologisch unwirksamen Benzoessäure 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.

Acetophenon ist haut- und augenreizend sowie gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

Ethylbenzoat ist vermutlich haut- und augenreizend¹.

Diethylcarbonat ist haut- und augenreizend. Hohe Dampfkonzentrationen wirken narkotisch.

Das in Teil 4 hergestellte *Produkt* ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

Die in den Teilen 5 und 6 hergestellten *Produkte* sind augenreizend.

Hinweise:

- Der Versuchsteil 1 ist von jedem Praktikanten zu bearbeiten, dann wahlweise einer der Teile 2 bis 6, einschließlich der Aufarbeitung.
- Bereiten Sie für den Versuchsteil 1 alles so vor, dass Sie den Versuch frühzeitig am Tage beginnen können, da das Anspringen der Reaktion möglicherweise längere Zeit dauert!
- Zur Absolutierung von Diethylether steht in Raum 31.05 eine Apparatur zur Verfügung. Es darf nur vorgetrockneter und peroxidfreier Ether (erhältlich in Raum 31.02) eingefüllt werden.

¹ Es liegen keine Angaben vor. Es handelt sich hier um einen Analogieschluss durch Vergleich mit dem Methyl ester

Vorarbeiten:

- Aktivieren Sie die Magnesiumspäne unmittelbar vor ihrer Verwendung wie folgt:
Ein kleines Kriställchen (*nicht mehr!*) Iod wird in ein sauberes und trockenes Reagenzglas gegeben und mit der einzusetzenden Menge Magnesium aufgefüllt. Der Boden des Reagenzglases wird über der Bunsenflamme **vorsichtig** erwärmt, so dass das Iod >>>**ganz langsam**<<< auf die Magnesiumoberfläche sublimiert². Das gesamte Magnesium soll am Ende eine möglichst gleichmäßig braune Oberfläche erhalten haben. (*welchen Sinn hat diese Operation?*)
- 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 verdünnen³. 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!⁴ Ermitteln Sie vor Beginn der Destillation den Siedepunkt, mit dem bei dem erhaltenen Druck Ihrer Apparatur zu rechnen ist! Der Benzaldehyd ist danach nicht schon deshalb gereinigt, weil Sie viel Mühe investiert haben, sondern nur dann, wenn Sie auch alles richtig gemacht haben.

- Aceton kann wasserhaltig sein. Verwenden Sie deshalb für Teil 4 absolutiertes Aceton. Trocknen Sie am besten mit frisch ausgeheiztem Molekularsieb! Dies erfordert zwar wenig Arbeiten aber beachten Sie, dass das Lösungsmittel mindestens 1 Tag über dem Molekularsieb stehen muss. Ein ev. erforderliches Ausheizen von Molekularsieb dauert zusätzlich mehrere Tage! Teilen Sie sich die Zeit sinnvoll ein!
- Arbeiten Sie unter striktem Wasserausschluss bis zur Aufarbeitung. Heizen Sie die trockenen Apparaturteile vor ihrer Verwendung für mindestens 30 Min bei 120 °C im Trockenschrank aus und bauen Sie die Apparatur noch möglichst heiß zusammen!

² Wenn Sie in der Bunsenflamme nach der Methode „viel hilft viel“ bruzzeln lassen, sublimieren Sie das Iod einfach durch das Magnesium hindurch! Sie sehen dann am Reagenzglasende einen violetten Niederschlag, der zwar ästhetisch sehr befriedigt, zur Aktivierung des Magnesiums aber nichts mehr beitragen kann. Außerdem haben Sie dann das Magnesium vermutlich ziemlich heiß gemacht. Heißes Magnesium reagiert aber an der Luft zu Magnesiumoxid. Sie hätten dann das Magnesium **desaktiviert** anstatt es zu aktivieren. Wenn Sie sich nicht auf das Magnesium verlassen können, setzen Sie es lieber gar nicht erst ein!

³ Beim Auftreten von Emulsionen siehe <http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/gp/laborpraxis/scheidetrichter-phasengrenze.html>

⁴ Eine unnötige Wärmebelastung ist zum Beispiel, wenn Sie es nicht absehbar hinbekommen, dass die Substanz destilliert, z.B. weil die Apparatur nicht vakuumdicht ist oder weil die Heizleistung zu klein ist.

Ausführung:1. Umsetzung von Magnesium mit Brombenzol zu A:

In einen 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler (mit aufgesetztem Gasableitungsrohr⁵) und Tropftrichter werden 2,4 g Magnesiumspäne gegeben und mit einem Magnetrührkern etwa 5 Min trocken kräftig durchgerührt⁶. Unmittelbar darauf wird mit 10 ml abs. Diethylether übergossen. Unter kräftigem Rühren werden durch den Tropftrichter etwa 5 ml einer Lösung von 15,7 g Brombenzol in 50 ml abs. Diethylether zugetropft.

Vorsicht: Die Reaktion kann sowohl augenblicklich und unter heftigem Aufsieden einsetzen oder aber auch sehr schwierig anspringen und sehr langsam ablaufen!

Wenn die Reaktion nicht spontan anspringt⁷, erhitzen Sie zunächst zum Sieden! Warten Sie mindestens 30 Min ab ehe Sie weitere Maßnahmen ergreifen, um die Reaktion zu starten. Besprechen Sie die Vorgehensweise mit Ihrem Assistenten. Achten Sie darauf, dass während der gesamten Reaktionsdauer das Lösungsmittel nicht versehentlich durch den Kühler abdestilliert! Wird die Lösung zu sehr eingengt, wird möglicherweise eine Nebenreaktion vorherrschend! (*Welche?*)

Ist die Reaktion in Gang gekommen, so wird die Brombenzollösung langsam so zugetropft, dass der Ether gerade gelinde siedet. Vermeiden Sie eine zu rasche Zugabe, denn auch dies begünstigt die bereits erwähnte Nebenreaktion! Nach beendeter Zugabe wird noch weitere 15 Min zum gelinden Sieden erhitzt.

2. Umsetzung von A mit Benzaldehyd:

Eine Lösung von frisch dest. Benzaldehyd (9,8 g) in 25 ml abs. Diethylether wird langsam zu der nach Teil 1 bereiteten Lösung hinzuge tropft. Aufarbeitung siehe unten.

3. Umsetzung von A mit Acetophenon:

Eine Lösung von Acetophenon (10,8 g) in 25 ml abs. Diethylether wird langsam zu der nach Teil 1 bereiteten Lösung hinzuge tropft. Aufarbeitung siehe unten.

4. Umsetzung von A mit Aceton:

Hinweis: Vorsicht! Das Aceton darf nicht wasserhaltig sein! Verwenden Sie absolutierte Substanz!

Eine Mischung von abs. Aceton (5,3 g) und 25 ml abs. Diethylether wird langsam zu der nach Teil 1 bereiteten Lösung hinzuge tropft. Aufarbeitung siehe unten.

⁵ In diesem Fall wird an das Gasableitungsrohr nichts angeschlossen. Das Gasableitungsrohr ist hier nur dazu da, diffusionsbedingtes Eindringen von Luft zu minimieren. Bedenken Sie, dass die Reaktion absolute Wasserfreiheit erfordert. Allerdings muss man sich hier keine besonders große Mühe geben, um die Wasserfreiheit zu gewährleisten, weil der bei der Reaktion auf siedende Ether ein wasserfreies Dampfpolster erzeugt, der das Reaktionsgeschehen schützt.

⁶ Das sind alles kleine Tricks, um das Magnesium zu aktivieren. In diesem Fall sollen die Magnesiumspäne aneinander reiben und sich dabei gegenseitig die Oberfläche ankratzen.

⁷ Sie erkennen das an einer Eintrübung der Lösung. Die in der Vorbesprechung zu klärende interessante Frage ist: Woraus besteht diese Eintrübung? Es handelt sich nämlich nicht um das, was Sie eigentlich haben wollen. Tipp: Recherchieren Sie das Schlenk-Gleichgewicht.

5. Umsetzung von A mit Ethylbenzoat:

Eine Lösung von Ethylbenzoat (6,8 g) in 25 ml abs. Diethylether wird langsam zu der nach Teil 1 bereiteten Lösung hinzuge tropft. Aufarbeitung siehe unten.

6. Umsetzung von A mit Diethylcarbonat:

Eine Lösung von Diethylcarbonat (3,6 g) in 25 ml abs. Diethylether wird langsam zu der nach Teil 1 bereiteten Lösung hinzuge tropft. Aufarbeitung siehe unten.

Aufarbeitung:

Die Reaktionsmischung wird noch 2 Stunden im PEG-Bad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf 50 g Eis gegeben und mit so viel konz. Salzsäure versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag gerade gelöst hat.

Worum handelt es sich? Vermeiden Sie zu große Säureüberschüsse! Mit der Salzsäure lösen Sie anorganische Reaktionsprodukte. Wenn Ihnen bei der Operation ein kleines bisschen zu viel Ether verdampft ist, ist auch das organische Reaktionsprodukt ausgefallen und löst sich auch in 3 Litern Säure nicht. Sie müssen dann von selbst auf die Idee kommen, dass im übrigen auch noch ein bisschen Ether zu ergänzen ist, ohne dass das ausdrücklich im Skript steht!

Die etherische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch 2 Mal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wird ins Abwasser gegeben. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren das Lösungsmittel in einem tarierten Kolben abgezogen. Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal!

Das erhaltene Rohprodukt wird umkristallisiert. Sie können hierzu die folgenden Lösungsmittel verwenden:

Teil 2: Ligroin;

Teil 3: Diethylether;

Teil 4: Ethanol/Diethylether (Beachten Sie den niedrigen Schmelzpunkt des Produktes!)

Teil 5/6: Toluol (auch Ethanol)

Alle Substanzen können falls erforderlich durch eine Feststoffdestillation im Membranpumpenvakuum gereinigt werden. Bestimmen Sie die Reinausbeute.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an! Nennen Sie die Substanzklasse der in Teil 1 dargestellten Verbindung und benennen Sie im übrigen die darzustellenden Verbindungen aller Teilversuche korrekt!
2. Ordnen Sie die in den Versuchsteilen 2 bis 6 einzusetzenden Carbonylverbindungen bezüglich Ihrer Reaktivität gegenüber der in Teil 1 hergestellten metallorganischen Verbindung! Begründen Sie Ihre Entscheidung!
3. Nennen Sie Methoden, um das Anspringen der Reaktion in Teil 1 zu erleichtern!
4. Nennen Sie mögliche Nebenreaktionen! Diskutieren Sie das SCHLENK-Gleichgewicht. Welche Nebenreaktionen sind mit Luft oder Wasser möglich? Warum ist die Reaktionsdurchführung unter Inertgasschutz im allgemeinen nicht notwendig?
5. Beantworten Sie kurz die in der Versuchsdurchführung gestellten Fragen! Welche Gefahr besteht beim Versetzen mit einem Überschuss an Säure?
6. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

7. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 7!

Lit.: "Organikum"