

3-14 Wittig-Reaktion (1+2) (1+3)

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardmethoden, Arbeiten unter Inertgas, gfls. Säulenchromatografie

Chemikalien:

Teil 1: Triphenylphosphin (31,4 g), dest. Benzylbromid (20,7 g), Toluol (100 ml), Hexan

Teil 2: Natrium (1 g), dest. Benzaldehyd (4,3 g), 25-proz. Bromwasserstoffsäure (100 ml, selbst herstellen), abs. Ethanol (100 ml)

Teil 3: Natrium (1 g), dest. Zimtaldehyd (5,3 g), 25-proz. Bromwasserstoffsäure (100 ml, selbst herstellen), abs. Ethanol (100 ml)

Hinweise zu den Reagentien:

Für den Versuch wird *abs. Ethanol* benötigt. Beachten Sie, dass das nicht absolute Ethanol nur 96%ig ist, also 4 % Wasser enthält. Mit käuflichem Ethanol hätten Sie somit in den Versuchsteilen 2 und 3 etwa 220 mMol Wasser in Ihrem Reaktionsansatz! Abs. Ethanol muss gesondert nach dem Skript 1-11 selbst hergestellt werden. Die Herstellung ist relativ zeitaufwändig. Es macht deshalb keinen Sinn, wenn jeder sich sein eigenes Ethanol selbst herstellt. Vielmehr sollte derjenige diese Aufgabe für alle erledigen, der das Ethanol zuerst benötigt. Natürlich wird diese Zusatzarbeit auf die zu erbringenden Praktikumsleistungen angerechnet. Abs. Ethanol ist sehr hygroskopisch und verdirbt daher leicht, indem es wiederum wasserhaltig wird. Es sollte deshalb nur frisch (d.h. im gleichen Semester) hergestelltes Ethanol verwendet werden. Stimmen Sie sich in Ihren Planungen rechtzeitig untereinander ab!

Benzylbromid ist ebenfalls vor dem Versuch frisch zu destillieren. Sie sollten deshalb lieber **Ihr eigenes Benzylbromid** einsetzen, denn das haben Sie unlängst bereits frisch destilliert. (Auch wenn das schon zwei Wochen her ist, ist das noch OK¹.) **Das setzt aber voraus, dass Sie erst den Versuch 2-3 durchführen und dann erst diesen Versuch!**

Benzaldehyd und *Zimtaldehyd* zersetzen sich beim Stehen lassen (*Welche Verbindung entsteht?*), Prüfen Sie den einzusetzenden Aldehyd dünnschichtchromatografisch. Beachten Sie, dass Sie die Aldehyde niemals pur auf die DC-Karte auftragen dürfen, da Sie die Karte in diesem Fall hoffnungslos überladen! Verdünnen Sie mit einem leicht flüchtigen Lösungsmittel! Benzaldehyd ist auf der DC-Karte sehr leicht zu erkennen, weil die Ränder des Flecks wolkig verwaschen sind. (Woran liegt das?) Beachten Sie, dass die Aldehyde von der entwickelten DC-Karte allmählich abdampfen! Sie sehen die Substanzflecken daher nach einiger Zeit nicht mehr.

¹ Es geht dabei darum, dass Sie das Schicksal Ihrer eigenen Substanz kennen – und sich deshalb darauf verlassen können. Das Schicksal fremder Flasche kennen Sie nicht, weshalb Sie den Inhalt fremder Flaschen immer destillieren sollten.

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!

Zur Reinigung werden die Aldehyde zunächst mit 5-10 %iger Natriumcarbonatlösung ausgiebig gewaschen (*Vorsicht! Mögliche Gasentwicklung. Die Waschlösung sollte nach dem Waschen noch basisch sein. Überprüfen Sie dies!*). Wenn die Substanz zu dickflüssig ist, kann zuvor mit etwas Ether verdünnt werden², der bei der abschließenden Destillation leicht wieder zu entfernen ist. Der abgetrennte Aldehyd wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach Versetzen mit einer Spatelspitze Zinkstaub im Membranpumpenvakuum destilliert. Achten Sie darauf, dass Sie bei einem möglichst niedrigen Vakuum arbeiten und dass der Aldehyd nicht unnötig lange der Wärme ausgesetzt ist. Insbesondere sollte das Abdestillieren zügig erfolgen. Kochen Sie also nicht stundenlang auf dem Aldehyd herum! (*Welche Gefahr besteht sonst?*). Informieren Sie sich vor der Destillation über den zu erwartenden Siedepunkt des Aldehyds, sowie der abzutrennenden Verunreinigung!

Der abdestillierte Aldehyd ist nicht allein deswegen jetzt schön sauber, weil Sie sich Mühe gegeben haben, sondern nur dann, wenn Sie alles richtig gemacht haben. Erfolgskontrolle via DC ist also Pflicht!

Hinweise zum Arbeiten unter Inertgas:

In diesem Versuch ist *trockenes Argon* in die Apparatur einzuleiten.

- **Verwenden Sie dazu nur Schläuche, die inwendig mit Sicherheit trocken sind. Es macht keinen Sinn, trockenes Inertgas durch einen Schlauch in die Apparatur zu leiten, der zuvor als Kühlwasserschlauch verwendet worden ist!**
- Seien Sie sparsam mit dem Inertgas! Jedes Gas enthält Verunreinigungen. Wenn Sie viel Gas durch die Apparatur blasen, blasen Sie auch viele Verunreinigungen in Ihre Reaktionsmischung!
- Verwenden Sie nur scharfe Kanülen! Kanülen mit abgeknickten Spitzen reißen große Löcher in die Septen, so Apparatur oder Vorratsflasche undicht werden. Septen halten länger, wenn die Kanülen vor dem Einstechen mit ganz wenig Schliff fett versehen werden und immer wieder die gleiche Einstichstelle benutzt wird anstatt das Septum wie ein Sieb zu durchlöchern.

Warnhinweise:

Benzylbromid ist stark tränenreizend.

Die Umsetzung des ersten Teils ist im **Stinkkraut** durchzuführen! Alle Geräte und Materialien, die mit der Substanz benetzt wurden, sind noch im Abzug mit Ethanol gründlich abzuspülen. (Danach im Abzug trocken ablüften lassen.)

Benzaldehyd und die entstehenden *Produkte* sind gesundheitsschädlich. Der Umgang mit *Natrium* sollte Ihnen aus früheren Praktika vertraut sein. Falls nicht, fragen Sie Ihren Assistenten!

² Beim Auftreten von Emulsionen siehe

<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/gp/laborpraxis/scheidetrichter-phasengrenze.html>

Ausführung:1. Umsetzung von Benzylbromid mit Triphenylphosphin:

In einem 250-ml-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wird Triphenylphosphin (31,4 g) mit Toluol (100 ml) versetzt und auf 80 °C erwärmt. Zu der klaren Lösung wird frisch destilliertes Benzylbromid (20,7 g) hinzugegeben und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Es wird im Dünnschichtchromatogramm überprüft, ob sich das Triphenylphosphin umgesetzt hat. (Lassen sie dazu eine Probe des Triphenylphosphins mitlaufen.) Verlängern Sie die Reaktionszeit, wenn das Edukt noch nachweisbar ist. Wenn die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist, wird auch Ihr Produkt tränenreizend sein, weil an ihm etwas Benzylbromid anhaften wird.

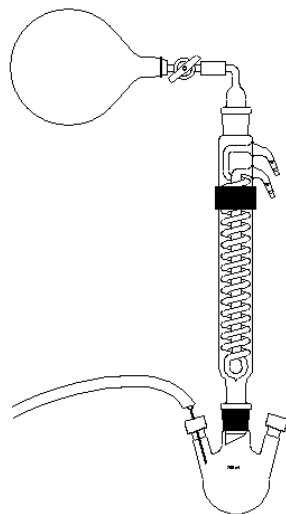
Falls am Reaktionsende nichts ausgefallen ist, wird in der Siedehitze langsam mit Hexan versetzt, bis eine auftretende Trübung gerade eben beständig bleibt. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und der Niederschlag anderntags abgesaugt und mit wenig Ether gewaschen.

Verwerfen Sie die Mutterlauge nicht eher, als bis Sie eine befriedigende Ausbeute erhalten haben! Notfalls ist diese nochmals in der Siedehitze einzuengen, um eine zweite Fraktion zu erhalten. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt!

2. Umsetzung von Substanz A mit Natriumalkoholat und Benzaldehyd

Hinweis: Die für die Apparatur verwendeten Geräte werden im Trockenschrank etwa 1 Stunde bei 120 °C ausgeheizt und möglichst heiß zusammengebaut. Gummi- und Plastikteile werden nicht ausgeheizt!

Ein 250-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührkern wird mit 2 Septen und einem Rückflusskühler bestückt und die erhaltene Apparatur wie in nebenstehender Abbildung ersichtlich an den schwarz markierten Stellen geklammert. Auf den Kühler wird ein Gasableitungsrohr gesetzt und mit einer Schliffverbindungsklammer gesichert. (Die schwarz markierte Schliffverbindung erhält **keine** Schliffverbindungsklammer!) An das Gasableitungsrohr wird über einen Kunststoffhahn (ausleihen bei den Assistenten) ein Luftballon angeschlossen. Den Luftballon müssen Sie gasdicht anschließen, was Sie am besten bewerkstelligen, wenn Sie den Ballon auf ein kurzes Stückchen Vakuumschlauch aufziehen und den Schlauch dann an den Hahn stecken. An die Argondruckgasflasche wird ein neuer und trockener Schlauch angeschlossen, der genau den richtigen Durchmesser haben muss, damit sich das Anschlussstück einer gewöhnlichen Kanüle gasdicht in den Schlauch schieben lässt. Die Kanüle wird durch eines der Septen gestochen. Testen Sie, ob die Apparatur dicht ist, indem Sie den Hahn am Ballon öffnen und Argon mit möglichst kleinem Druck in die Apparatur drücken, bis der Ballon bis etwa zur Hälfte mit Gas gefüllt ist.



Versuchen Sie, durch das Größenwachstum des Ballons ein Gefühl dafür zu bekommen, wie schnell das Gas in die Apparatur einströmt.

Ziehen Sie die Kanüle aus dem Septum heraus und stellen Sie die Gasversorgung ab! Sichern Sie die Kanüle, damit sich an der Spitze niemand verletzt. (Einstechen in Kork, rechtwinklig abknicken und einhängen in eine Stativstange etc.) Entfernen Sie den Ballon inklusive des Hahns und schließen Sie stattdessen eine Gasableitung an, die bis in den Abzugschacht reichen soll.

Entfernen Sie eines der beiden Septen und geben Sie 100 ml abs. Ethanol in den Kolben. Lösen Sie darin portionsweise 1g krustenfreies Natrium³, wobei Sie nach jeder Zugabe den Seitenhals der Einfachheit halber mit einem Stopfen verschließen. (Welches Gas entweicht?) Wenn die Reaktion abgeklungen ist, stechen Sie die Kanüle wieder durch das Septum und lassen Sie - geschätzt - etwa das doppelte des Apparaturvolumens an Argon durch die Apparatur strömen. Sie können dazu auch bereits jetzt die Gasableitung wieder gegen Hahn und Ballon tauschen, um die Menge des durchgeleiteten Gases besser einschätzen zu können.

Den nachfolgenden Einfüllvorgang müssen Sie im Gegenstrom durch den freien Seitenhals vornehmen. Schließen Sie dazu den Hahn am Ballon und entfernen Sie den Stopfen des Seitenhalses. Gegenstrom bedeutet, dass Sie nach dem Öffnen des Seitenhalses das Gas durch den Seitenhals ausströmen lassen, so dass Sie dort die Substanz einfüllen können ohne dass gleichzeitig auch Luft eindringt. Versetzen Sie durch den Seitenhals mit 20 g der Verbindung A.

Hinweis:

Die Substanz A besteht aus einem sehr leichten Pulver. Ist der Gasstrom zu stark, bläst es Ihnen das Pulver weg!

Verschließen Sie den Seitenhals jetzt wieder mit dem Septum und drücken Sie so viel Argon in die Apparatur, dass der Ballon zur Hälfte gefüllt ist. Ziehen Sie die Kanüle aus dem Septum und schalten Sie die Gasversorgung wieder ab.

- Theoretisch - d.h. wenn Ihre Apparatur ideal dicht ist, brauchen Sie ab jetzt kein weiteres Argon. Es ist deshalb möglich, mehrere Apparaturen mit einer einzigen Gasversorgung zu betreiben, wenn der Beginn nur zeitlich versetzt erfolgt. Sie sollten nur sicher sein, dass die Argonversorgung erreichbar bleibt, um notfalls verlorengegangenes Argon ergänzen zu können.

Es wird gerührt und abgewartet, bis sich fast alles gelöst hat. (Was beobachten Sie?). Nun wird mit einer Spritze durch eines der Septen frisch destillierter Benzaldehyd (4,3 g) hinzuge tropft. (Was beobachten Sie?) und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig unter Rühren 25 proz. Bromwasserstoffsäure (50 ml) eingetropft. Ein Inertgasschutz ist zu diesem Zeitpunkt nicht mehr notwendig, weshalb Sie dazu erst den Ballon⁴ und danach eines der Septen entfernen und stattdessen einen Tropftrichter aufsetzen können. Das Produkt wird abgesaugt und im Filtrat mit ebenfalls 25 proz. Bromwasserstoffsäure nachgefällt.

Entsorgung:

Die sauren Filtrate enthalten eine stark wassergefährdende Substanz. (Welche?) Die vereinigten Lösungen werden deshalb mit Natronlauge neutralisiert. In der Gegend des Neutralpunktes ist die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat günstiger, weil sich das Neutralisationsende dabei von selbst indiziert (Warum?). Die ausgefallene Substanz wird im organischen Lösemittelabfall aufgelöst. Das Filtrat wird in das Ausgussbecken entsorgt.

³ Eine graue Oberfläche ist normal und muss nicht entfernt werden. Krusten sind meist braun gefärbt.

⁴ Wenn Sie bei aufgesetztem Ballon eines der Septen entfernen, drückt Ihnen der Ballon eine große Menge Gas nach unten und der Apparaturinhalt spritzt Ihnen möglicherweise aus dem Seitenhals.

Die vereinigten Produktmengen werden mit Wasser gründlich gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Notieren Sie die Rohausbeute.

Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

Hinweise:

- Zeigt das angefertigte DC (*welches Laufmittel müssen Sie nehmen?*) neben dem Produkt einen weiteren am Startpunkt verbliebenen Substanzfleck (*worum handelt es sich dabei?*), so kann die Substanz durch Chromatografie an einer kurzen Kieselgelsäule gereinigt werden. Anschließend ist nochmals umzukristallisieren.
- Das Produkt neigt bei höheren Temperaturen zum Sublimieren. Trocknen Sie deshalb allenfalls bei leicht erhöhter Temperatur (z.B. 50 °C). Andernfalls werden sie viele wunderschöne „Produkteisblumen“ z.B. an der Scheibe des Vakuumtrockenschanks vorfinden und dafür nichts mehr in ihrem Kolben.

3. Umsetzung von Substanz A mit Natriumalkoholat und Zimtaldehyd

Nach Vorschrift (2) wird Substanz A mit Natriumalkoholat und frisch destilliertem Zimtaldehyd (5,3 g) in Ethanol umgesetzt. Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal und kristallisieren Sie aus Ethanol um! Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts.

Hinweis: Zeigt das angefertigte DC (*welches Laufmittel müssen Sie nehmen?*) neben dem Produkt einen weiteren am Startpunkt verbliebenen Substanzfleck (*worum handelt es sich dabei?*), so kann die Substanz durch Chromatografie an einer kurzen Kieselgelsäule gereinigt werden. Anschließend ist nochmals umzukristallisieren.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichungen und Mechanismen der von Ihnen durchzuführenden Reaktionen an! Stellen Sie die Bruttoreaktionsgleichungen für alle Teilversuche auf! Benennen Sie alle entstehenden Produkte stereochemisch korrekt! Berücksichtigen Sie dabei die Möglichkeit des Auftretens isomerer Produkte!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte. Diskutieren Sie den UV-spektroskopischen Nachweis der Produkte! Achten Sie dabei auf mögliche Isomere. Gibt es weitere Nachweismöglichkeiten?
3. Erläutern Sie, woran Sie bei den Versuchsteilen 2 und 3 den korrekten Fortgang der Reaktion erkennen können.
4. Wie sind Natriumrückstände zu entsorgen?

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

5. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 2! In der Regel ist für die erhaltenen Endprodukte die Aufnahme eines quant. UV-Spektrums angezeigt. Sie vermeiden Fehler (und Ärger!), wenn Sie sich zunächst vergewissern, dass das einzusetzende Lösungsmittel im zu untersuchenden Bereich keine stärkere Eigenabsorption aufweist. Stellen Sie hierzu eine mit dem reinen Lösungsmittel gefüllte Küvette in den Probenstrahlengang und messen Sie das Spektrum gegen Wasser! Die quant. Vergleichsspektren aller isolierten Endprodukte finden Sie in der untenstehenden Literatur.

Lit.: J. Dale, Acta chem. Scand. 11,971-980 (1957)

Märkl, Merz, Synthesis 295-297 (1973)