

3-4 Kolbe-Synthese

Reaktionstyp:

1. Nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom,
2. Saure Hydrolyse einer Kohlenstoff-Hetero-Mehrfachbindung

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

Teil 1: Benzylbromid (43 g), Natriumcyanid (15 g), Triethylenglycol (60 ml), Diethylether (160 ml), Eisen-(II)-sulfat (50 g), Calciumchlorid

Teil 2: konz. Schwefelsäure (50 ml), Diethylether (150 ml), Natriumsulfat, ev. Hexan

Warnhinweise:

Natriumcyanid ist sehr giftig. Mit Säuren werden die ebenfalls sehr giftigen Blausäuredämpfe freigesetzt. Blausäure ist auch durch die Haut resorbierbar.

- Halten Sie die Substanz außerhalb der Abzüge stets dicht verschlossen! Wiegen Sie insbesondere im Abzug ein! Wenn Sie beim Einwiegen die Waage verschmutzen, so wischen Sie unter dem Abzug mit einem angefeuchteten Stück Fließpapier ab! Tauchen Sie das Papier vollständig in die zubereitete Eisen-(II)-salzlösung ein! (*Siehe unten*) Sie sind verantwortlich dafür, dass der nächste die Waage wieder benutzen kann, ohne sich zu gefährden!
- Arbeiten Sie im „Stinkraum“!
- Arbeiten Sie in einem gut ziehenden und von allen überflüssigen Geräten, Flaschen, insbesondere auch saugfähigen Materialien (*Filterpapiere, Lehrbuch!*) freigeräumten Abzug, um bei versehentlichem Verschütten die Substanz unter Kontrolle zu behalten.
- Halten Sie insbesondere alle sauren Verbindungen unbedingt strikt fern!
- Bringen Sie den anliegenden Warnzettel an der Frontseite des Abzuges an!
- Achten Sie auf "Bittermandelgeruch"!
- Vermeiden Sie es, allein im Raum zu arbeiten.
- Tragen Sie nur einwandfreie Handschuhe!
- Halten Sie eine Lösung von etwa 50 g Eisen-(II)-sulfat in Wasser bereit, mit der das Cyanid im Gefahrenfall sofort komplexiert werden kann! Diese Lösung können Sie nach der Umsetzung zur Vernichtung des überschüssigen Natriumcyanids entsprechend der Durchführungsvorschrift verwenden.

Reines Cyanidsalz kann grundsätzlich auch mit Wasserstoffperoxid vernichtet werden. Man oxidiert zunächst bei pH=10-11 zum Cyanat und dann bei pH=8-9 zum Kohlendioxid. Es wird so lange oxidiert, bis kein Cyanid mehr nachweisbar ist, z.B. durch Umsetzung zum "Berliner Blau". Obwohl diese Methode wegen der ökologisch unbedenklichen Produkte sehr vorteilhaft ist, kann sie im vorliegenden Versuch wegen der enthaltenen organischen Beimengungen nicht verwendet werden!

Benzylbromid ist extrem tränenreizend! Die Geräte, die mit dieser Substanz in Berührung gekommen sind, sind vor Entnahme aus dem Abzug durch Abspülen mit Ethanol zuverlässig zu dekontaminieren.

Das in Teil 1 hergestellte *Produkt* ist mit dem R-Satz 26 (=„Sehr giftig beim Einatmen“) zu kennzeichnen. Bedenken Sie, dass für die Zuordnung dieses R-Satzes die toxische Atemluftkonzentration entscheidend ist. Da die Substanz aber bei Raumtemperatur schwer flüchtig ist, können sich bei üblicher Handhabung aber kaum nennenswerte Atemluftkonzentrationen ansammeln. Die reale Gefährdung durch die Dämpfe ist daher eher mäßig, sofern die Substanz nicht offen erhitzt wird. Unabhängig davon ist jedoch jeder Hautkontakt strikt zu vermeiden. Grundsätzlich sind alle Nitrile giftig. Die Giftwirkung beruht darauf, da die Cyanidgruppe im Organismus hydrolytisch wieder

abgespalten werden kann. Die Symptome entsprechen daher einer Blausäurevergiftung, wobei die Wirkung wegen der langsamen Hydrolyse allerdings verzögert eintritt. Behalten Sie im Auge, dass das im Teil 1 hergestellte Produkt im 2. Versuchsteil ebenfalls hydrolytisch gespalten wird! Die Hauptreaktion ist hier zwar eine andere, aber Sie müssen damit rechnen, dass auch hier ein gewisser Blausäureanteil entwickelt wird!

Vorarbeiten:

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!**

Das *Natriumcyanid* muss fein pulverisiert sein. Falls nötig, ist im Abzug (*Vorsicht vor Stäuben!*) in einer sauberen (!) Reibschale vorsichtig zu verreiben.

Ausführung:

1. Umsetzung von Benzylbromid mit Natriumcyanid:

Hinweis: Dieser Versuchsteil ist im Stinkraum durchzuführen!

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer wird eine Mischung aus Triethylenglycol (60 ml), Natriumcyanid (15 g) und Benzylbromid (43 g) unter Rühren langsam auf 100 °C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird in einen mit Wasser (250 ml) gefüllten 1-l-Kolben überführt und 4 Mal mit Diethylether (je 40 ml) extrahiert.

Verrühren Sie bei der Extraktion das Gemisch im Kolben ausgiebig mit dem großen Magnet-rührstäbchen bei möglichst maximaler Geschwindigkeit des Magnetrührers! Lassen Sie das Magnetrührstäbchen vorsichtig in den Kolben hineingleiten! Wenn es dagegen von oben auf den Kolbenboden plumpst, kann es den Kolbenboden zerschlagen! Beide Phasen müssen innig miteinander vermischt werden! Verwenden Sie nur zum Trennen der beiden Phasen den Schütteltrichter. Es wäre zu gefährlich, wenn Sie die beiden Phasen „normal“ durch Schütteln mit dem Trichter vermischen würden, weil Ihnen dann im Falle einer Undichtigkeit alles über die Hände läuft. Achten Sie darauf, dass die Schlißverbindungen des Schütteltrichters leichtgängig sind, denn ein festsitzender Ablasshahn ist besonders unangenehm, wenn obendrein auch noch eine Giftbrühe im Trichter ist! Für die weiteren Extraktionsvorgänge lassen Sie die wässrige Phase in den Reaktionskolben ab und sammeln die etherischen Extrakte in einem neuen Kolben. Die wässrige Phase wird zur Vernichtung des überschüssigen Cyanids in die bereitstehende Eisen(II)-sulfatlösung (*Siehe Warnhinweise*) gegossen und stehen gelassen.

Die vereinigten organischen Extrakte werden 3 Mal mit der dreifachen Menge Wasser sehr gründlich ausgeschüttelt.

Es ist vertretbar, dies jetzt „normal“ im Schütteltrichter durchzuführen. Fügen Sie Natriumchlorid („technisches Gewerbesalz“ aus dem Eisraum) hinzu, wenn Sie eine schlecht trennbare Emulsion erhalten. Achten Sie darauf, dass keine Kristalle auf den Schlißwänden des

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.

*Scheidetrichters bleiben, da dieser sonst undicht wird. Warum muss hier so gründlich mit Was-
gewaschen werden?*

Die abgetrennten wässrigen Phasen werden ebenfalls in die Eisen(II)-sulfatlösung gegeben.

Entsorgungshinweis: Die vereinigten wässrigen Phasen werden nach gründlichem Umrühren auf pH 3-4 eingestellt. Vorsicht: Wenn Sie nicht strikt nach der Vorschrift gearbeitet haben, müssen Sie sich selbst vergewissern, dass die Menge des verwendeten Eisen(II)-sulfats ausreichend ist! Andernfalls kann die angesäuerte Mischung Blausäuregas entwickeln! Der erhaltene Niederschlag (Worum handelt es sich?) ist sehr schwer filtrierbar. Werden Sie nicht ungeduldig! Wenn Sie einen großen Trichter mit einem großen Faltenfilter auf eine alte gebrauchte Flasche setzen und den Filter abends zum Praktikumsschluss voll füllen, dann hat der Trichterinhalt die ganze Nacht über Zeit, durch den Trichter zu laufen. Sie brauchen dann anderntags nur den Filter in das dafür vorgesehene Entsorgungsgefäß zu geben und den Flascheninhalt ins Abwasser zu entleeren. Sie haben dazu nicht einmal die eigenen Geräte Ihrer Grundausstattung einsetzen müssen. Trotzdem wäre es nett, wenn Sie die Flasche noch mal durchspülen und sauber zurückstellen.

Warnhinweis: Geben Sie niemals die unbehandelte Cyanidlösung ins Abwasser! Dabei besteht akute Lebensgefahr!

Die organische Phase wird mit Calciumchlorid getrocknet und filtriert. Von der klaren Lösung wird zunächst das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und darauf der Rückstand im Membranpumpenvakuum destilliert. (Beachten Sie, dass die Substanzdämpfe hochgiftig sind!) Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll und informieren Sie sich vor Beginn der Destillation über den bei dem in Ihrer Apparatur vorhandenen Druck zu erwartenden Siedepunkt! Geben Sie Druck/Temperatur, Menge und Brechungsindex jeder erhaltenen Fraktion an!

Bewahren Sie eine kleine Probe als Belegsubstanz zur Abgabe bei Ihrem Assistenten auf und setzen Sie den Rest nach erfolgter Struktursicherung weiter um! Rechnen Sie dazu den Ansatz entsprechend um!

Bitte beachten Sie, dass das Produkt giftig ist, weshalb die Erleichterung der Kennzeichnungsverpflichtung nach Anhang VI § 7.1.1 Absatz 2 der Richtlinie 67/548/EWG nicht gilt und die Substanz neben dem Warnsymbol vollständig mit R- und S-Sätzen gekennzeichnet werden muss. Die Substanz hat keine Legaleinstufung.

2. Saure Hydrolyse des nach 1. erhaltenen Produkts:

Das nach 1. erhaltene Produkt (11,7 g) wird in einem 250-ml-Dreihalskolben mit dest. Wasser (25 ml) und konz. Schwefelsäure (50 ml) versetzt und nach Aufsetzen eines bis in die Flüssigkeit hineinreichenden Innenthermometers und eines Rückflusskühlers mit Gasableitung bis in den Schacht (Siehe Warnhinweise!) 90 Min. unter Rühren auf 150-160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird - zu Beginn sehr vorsichtig und tropfenweise - mit dest. Wasser (100 ml) versetzt. Die Mischung wird mitsamt dem ausgefallenen Niederschlag (Worum handelt es sich?) 3 Mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert (Kolben mit Ether nachwaschen!), die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether bei Normaldruck in einem tarierten Kolben abgedampft. Notieren sie die Rohausbeute im Laborjournal. Kristallisieren Sie aus Wasser oder Hexan um! Bestimmen Sie Reinausbeute und Schmelzpunkt.

Hinweis: Ist die Substanz noch sehr verunreinigt, so dass sie nicht kristallin erhalten werden kann, so kann sie auch durch Feststoffdestillation im Membranpumpenvakuum gereinigt werden. Informieren Sie sich in diesem Fall vor der Destillation über den zu erwartenden Siedepunkt!

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an!
2. Was verstehen Sie unter ambifunktionellen (ambidenten) Nucleophilen? Geben Sie einige Beispiele und erläutern Sie, wie Sie die Reaktionswahrscheinlichkeit der beiden reaktiven Zentren beeinflussen können!
3. Nennen Sie einige ambidente Substrate!
4. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

5. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 4!

Lit.: Organikum

Vorsicht!

**In diesem Abzug wird mit Natriumcyanid
und organischen Nitrilverbindungen
gearbeitet.**

(Versuch 3-4 Teil 1 und 2)

**Cyanide und organische Nitrile sind
hochgiftig!**

*In diesem Abzug darf keine andere Apparatur
betrieben werden!*

Name:

Raum:

Datum: