

### 3-8 Darstellung von Allylverbindungen

Reaktionstyp: Nucleophile und elektrophile Substitution am gesättigten C-Atom.

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Geräte: Standardgeräte, 30-cm-Füllkörperkolonne, Kolonnenkopf

Chemikalien:

*Teil 1:* Allylalkohol (40 g), 48 % Bromwasserstoffsäure (115 ml), konz. Schwefelsäure 28 ml, Natriumcarbonat, Calciumchlorid

*Teil 2:* Magnesiumspäne (4,1 g), abs. Diethylether (120 ml), Salzsäure, Calciumchlorid, Iod,

Warnhinweise:

Sie müssen bei diesem Versuch mit inhalierbaren Giftstoffen umgehen! Arbeiten Sie deshalb im Stinkraum! Die wichtigsten Maßnahmen zur Vermeidung von Gefährdungen sind:

- Absolut saubere und aufgeräumte Arbeitsfläche und
- Ruhiges Arbeiten ohne Hast oder Angst.

Reservieren Sie sich einen eigenen Abzug! Bringen Sie den anliegenden Warnhinweis an der Frontseite des Abzuges an! Arbeiten Sie bei möglichst weit geschlossenem Frontschieber! Setzen sie sich beim Arbeiten auf einen Hocker! Sie erhalten so eine günstigere Arbeitsposition.

Allylalkohol ist leicht entzündlich und giftig (besonders Gefahr der Hautresorption!). Machen Sie sich mit der Vorratsflasche Allylalkohol vertraut!

- Können Sie die Flasche auch mit einer Hand sicher festhalten?
- Wie wollen Sie mit dem „letzten Tropfen“ fertig werden, der nach dem Ausgießen beim Absetzen der Flasche meist außen herunter läuft?
- Wollen Sie die benötigte Menge auf der Waage abwägen oder lieber in das Volumen umrechnen und im Messzylinder abmessen?

Wenn Sie letzteres vorhaben, so achten Sie darauf, den Messzylinder einzuspannen, damit er beim Einfüllen nicht umkippen kann. Mit der Hand dürfen Sie ihn nämlich nicht festhalten, weil Ihnen beim Eingießen Verschüttetes sonst alles direkt über die Hand läuft! Wenn Sie mit der Waage arbeiten, so sind Sie dafür **verantwortlich**, dass die Waage hinterher gefahrlos von anderen benutzt werden kann. Nehmen Sie verschüttete Substanz mit Fließpapier auf, welches sie möglichst nicht mit dem Handschuh, sondern mit einer Tiegelfange anfassen. Wischen Sie mit einem Stück Fließpapier nach, welches Sie mit etwas Ethanol (nicht Aceton!) angefeuchtet haben! So lange hinterher Substanz von dem Fließpapier abdunstet, darf das Fließpapier nicht aus dem Abzug entfernt werden. Lassen Sie benutztes Fließpapier nicht überall im Abzug herumliegen, sondern organisieren Sie sich eine Plastikschißel, in der sie solchen Abfall zwischenlagern können!

Das Produkt aus Teil 1 ist tränenreizend und hat eine hohe Inhalationstoxizität. Zum Abmessen sind die gleichen Vorsichtsmaßnahmen zu treffen, wie bei Allylalkohol. Dekontaminieren Sie alle verwendeten Geräte vor der Entnahme aus dem Abzug durch längeres Stehenlassen in ca. 3%-iger Natronlauge.

Für Allylalkohol und das Produkt aus Teil 1 ist zuverlässiger Handschutz besonders wichtig! Schutzhandschuhe aus Latex und Nitril sind nur bedingt beständig. Dünnwandige Einmalhandschuhe werden in kurzer Zeit durchdrungen. Einen guten Schutz erreichen Sie, wenn Sie unter die erhältlichen Schutzhandschuhe zusätzlich Einmalhandschuhe anziehen und bei Kontakt des äußeren Handschuhs mit den genannten Chemikalien diesen sofort aber ohne Hast ablegen und verwerfen.

Wenn Sie ein Unsicherheitsgefühl oder gar Panik haben, so zögern Sie nicht, den Assistenten herbeizuholen!

Das in Teil 2 erhaltene Produkt ist leicht flüchtig und hat einen unangenehmen Geruch.

Informieren Sie sich über die zu treffenden Sicherheitsmaßnahmen beim Umgang mit Diethylether!

Hinweis:

Informieren Sie sich über die Funktionsweise eines Kolonnenkopfes!

Ausführung:

In einem 250-ml-Rundkolben werden unter Umschwenken in einem Eis-Wasser-Bad vorsichtig (!) nacheinander Allylalkohol (40 g), 48%-ige Bromwasserstoffsäure (115 ml) zum Schluss vorsichtig konz. Schwefelsäure (28 ml) gegeben.

Vorsicht: Wenn die Schwefelsäure nicht zum Schluss hinzugefügt wird, kann der Reaktionsinhalt heftig verspritzen!

Danach wird der Kolben an eine einfache Destillationsapparatur angeschlossen und das Reaktionsgemisch nach Hinzufügen einiger Siedesteine in einem PEG-Bad erhitzt. Es wird so lange überdestilliert, bis die Siedetemperatur 80 - 85 °C erreicht (ca. 30 min).

Hinweis: Das erhaltene Destillat soll möglichst rasch bis zum Versetzen mit Trockenmittel weiterverarbeitet werden. (Lassen Sie die wasserhaltige Substanz vor allen Dingen nicht über Nacht stehen! Warum stört das Wasser?)

Das Destillat wird in einem Scheidetrichter mit ca. 5%-iger Natriumcarbonatlösung (ca. 70 ml) neutralgewaschen. (Vorsicht! CO<sub>2</sub>-Entwicklung!)

Danach wird über Calciumchlorid sorgfältig getrocknet. (Mindestens 15 Minuten mit dem Magnetrührer gut durchrühren oder Stehenlassen über Nacht.) Das Trockenmittel wird abfiltriert und das Filtrat über eine kurze Vigreux-Kolonne bei Normaldruck aus einem PEG-Bad destilliert (Sichern Sie die Apparatur mit einem Calciumchlorid-Rohr gegen Luftfeuchtigkeit!) Führen Sie ein Destillationsprotokoll und bestimmen Sie Ausbeute, Siedepunkt und Brechungsindex aller erhaltenen Fraktionen! Identifizieren Sie das Reaktionsprodukt!

Bewahren Sie eine kleine Probe der Substanz zur Abgabe bei Ihrem Assistenten auf und setzen Sie den Rest nach erfolgter Struktursicherung weiter um!

Bestimmung des Brechungsindex:

Die Identität Ihrer Destillatfraktionen wird von Ihnen primär durch die Siedetemperatur bestimmt. Zusätzlich ist wie üblich der Brechungsindex zu bestimmen. Dies muss trotz des dabei erforderlichen offenen Umgangs mit der Substanz so erfolgen, dass Sie den giftigen Dämpfen nicht ausgesetzt sind. Zum Auftragen der Substanz auf das Refraktometer stellen Sie dieses in den Abzug und halten dabei den Frontschieber, so weit es geht geschlossen. Setzen Sie sich dazu auf einen Hocker! Sie erhalten dadurch eine günstigere Arbeitsposition, die ein stärkeres Absenken des Frontschiebers ermöglicht. Vermeiden Sie ein Verschütten der Substanz! Wenn es doch passiert ist, so verfahren Sie wie bei den Warnhinweisen am Beginn dieses Skripts geschildert! Schließen Sie unverzüglich nach der Entnahme Ihr Vorratsbehältnis und klappen Sie das Oberteil des Refraktometers auf das Prisma. Ziehen Sie die Handschuhe aus und öffnen Sie den Frontschieber gerade so weit, dass Sie das Refraktometer bis zur Vorderkante der Arbeitsfläche herausziehen können! Halten Sie das Refraktometer mit der linken Hand fest, damit es nicht umkippen kann, neigen Sie das Okular zu sich heran und nehmen Sie mit der rechten Hand die notwendigen Einstellungen vor! Nach der Ablesung wird das Refraktometer sogleich wieder in den Abzug zurückgeschoben. Reinigen Sie das

Gerät so weit, dass der nächste Benutzer wieder ohne die von Ihnen durchgeführten Vorsichtsmaßnahmen messen kann! Verwenden Sie ein mit etwas Ethanol angefeuchtetes Fließpapier, um die mit der Substanz befeuchteten Glasflächen zu reinigen!

#### (2) Umsetzung der in Teil 1 erhaltenen Substanz mit Magnesium:

*Hinweise: Für den Erfolg dieses Versuchs ist es wichtig, dass jegliche Wasserspuren ausgeschlossen werden. Heizen Sie alle Apparaturbestandteile mindestens zwei Stunden im Trockenschrank aus und bauen Sie die Apparatur möglichst heiß zusammen. Für Diethylether steht in Raum 31.05 eine Anlage zur Trocknung von Ether zur Verfügung. Es darf nur vorgetrockneter und peroxidfreier Ether eingefüllt werden, der entweder käuflich erhältlich ist oder selbst durch vorhergehende Filtration über Aluminiumoxid gemäß Versuch 1-12 hergestellt werden muss. Wenn Sie Ether nachfüllen müssen, so kalkulieren Sie 3 Stunden Zeit ein, die der Ether zunächst unter Rückfluss gekocht werden muss. Lassen Sie sich vom Saalassistenten in die Bedienung der Apparatur einweisen! An dem Tag, an dem Sie den Versuch durchführen wollen, rechnen Sie etwa 2 Stunden für die Vorbereitungen (Apparatur ausheizen und aufbauen, Magnesium aktivieren, Ether abdestillieren - destillieren Sie den Ether nicht etwa einen Tag vorher!)*

Zunächst werden Magnesiumspäne (4,1 g) wie folgt aktiviert: Ein Iodkristall wird auf den Boden eines Reagenzglases gegeben und anschließend das Magnesium eingefüllt. Der Boden des Reagenzglases wird nun mit der Bunsenflamme (Assistentenraum 31.05) vorsichtig erwärmt, bis das Iod vollständig auf das Magnesium aufsublimiert ist. Die aktivierten Späne werden sofort in einen frisch ausgeheizten 250-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit aufgesetztem Calciumchloridtrockenrohr gegeben. Von einer Lösung der in Teil 1 erhaltenen Substanz (36,3 g) in abs. Diethylether (120 ml) werden durch den Tropftrichter zunächst 5 - 10 ml hinzugegeben. Es wird abgewartet, bis die Reaktion einsetzt (*Woran erkennen Sie das? Notfalls erwärmen!*) und darauf die restliche Lösung unter Rühren und Kühlen im Eis/Wasser-Bad so schnell in den Kolben getropft, wie dies ohne Abdestillieren des Ethers durch den Kühler möglich ist. (*Dauer ca. 1 Stunde*) (*Im Verlauf der Reaktion entstehen im Reaktionskolben 2 klare flüssige Phasen. Woraus bestehen Sie?*)

Nach beendeter Zugabe wird noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Kühlen mit Eis/Wasser wird durch den Tropftrichter langsam 5%-ige Salzsäure hinzugegetropft (*Vorsicht! Stark exotherme Reaktion! Was beobachten Sie außerdem? Geben Sie eine Erklärung!*). Wenn Sie wieder eine klare 2-phasige Mischung erhalten haben und nach Zusatz von Salzsäure keine Wärmetönung mehr auftritt, wird in einen Scheidetrichter überführt.

*Hinweis: Nach der Zugabe des Wassers kann der Versuch an jeder beliebigen Stelle unterbrochen werden.*

Die etherische Phase wird abgetrennt und über Calciumchlorid getrocknet.

Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird in einen tarierten Kolben überführt und das Lösungsmittel in einer Destillationsapparatur mit 30-cm-Füllkörperkolonne und Kolonnenkopf **sehr langsam** abdestilliert (*max. 1 Tropfen pro Sekunde! Bei schnellerer Destillation destilliert bereits das Produkt mit über!*) Die Destillation wird abgebrochen, wenn die Temperatur am Kolonnenkopf 37 °C erreicht hat. Der zurückbleibende Kolbeninhalt wird gewogen und die erhaltene Rohausbeute dem Assistenten genannt.

Der Assistent entscheidet, ob gfls. mit den Rohprodukten weiterer Praktikanten zu vereinigen ist, so dass eine Menge von 20 - 50 g erhalten wird (*protokollieren Sie, welche Ansätze vereinigt wurden!*). Die Substanz wird über eine 20-cm-Vigreuxkolonne mit Kolonnenkopf aus einem PEG-

Bad bei Normaldruck fraktionierend destilliert. Auch bei dieser Destillation ist es wichtig, dass Sie ganz langsam destillieren, da die Siedepunkte von Edukt, Produkt und Lösungsmittel sehr dicht beieinander liegen. Informieren Sie sich vor der Destillation über die Siedepunkte der zu erwartenden Komponenten und „schneiden“ Sie die entsprechende Fraktion aus dem Gemisch heraus! Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll und treffen Sie eine vorläufige Zuordnung der erhaltenen Fraktionen aufgrund der bestimmten Brechungsindices. Geben Sie die Daten für alle erhaltenen Fraktionen an

#### Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an!
2. Geben Sie die Siedepunkte von Edukt, Produkt und Lösungsmittel für Teil 2 an!
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

#### Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Prüfen Sie die Reaktionsprodukte auf hydrolysierbares Halogen und auf ungesättigten Charakter! Anleitungen dazu finden Sie im „Organikum“.
5. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 2!

#### Weiterführende Frage:

5. Die Reaktion im 2. Teil hat, wenn man zur Aufarbeitung nicht mit Wasser versetzt, sondern nur die beiden Phasen trennt und aufarbeitet, eine besondere Bedeutung in der anorganischen Chemie. Geben Sie eine Erklärung!

Lit.: J. Baldwin Exp.Org.Chem.51  
Org.Synth., Coll. Vol. III, 121

**Vorsicht!**

**In diesem Abzug wird mit Allylalkohol und Alkylhalogeniden gearbeitet.**

(Versuch 3-8 Teil 1 und 2)

**Beide Substanzen sind Gifte, insbesondere auch Inhalationsgifte. Das Alkylhalogenid ist außerdem tränenreizend**

**Name:**

**Raum:**

**Datum:**