

4-5 Hydroborierung von α -Methylstyrol (2-Phenylpropen)

Reaktionstypen: Elektrophile Addition, Oxydation

Arbeitstechniken und Methoden: Standardmethoden, Arbeiten unter Inertgas, Vakuumdestillation

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

Teil 1: Diglyme (Diethylenglycoldimethylether) 100 ml, Calciumhydrid (3 g)

Teil 2: α -Methylstyrol (5,9 g), Diglyme (35 ml, aus Teil 1), Natriumborhydrid (0,57 g), Bortrifluorid-etherat (2,7 g), 30 %iges Wasserstoffperoxid (5,3 ml), Hexan (200 ml) Natriumhydroxid, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumhydrogencarbonat, Eisen(II)-sulfat, Argon (Druckgasflasche)

Warnhinweise:

Diethylenglycoldimethylether ist reproduktionstoxisch. Längere Exposition führt zu einer Beeinträchtigung der männlichen Keimzellen, die bei mäßiger Exposition vollständig reversibel ist. Darüber hinaus führt die Substanz bei ebenfalls längerer mäßiger Exposition von Ratten zu einer vermehrten Abortrate von trächtigen Tieren und zu Missbildungen der Feten. Diethylenglycoldimethylether hat auch in hohen Dosen nur eine geringe akute Toxizität. (Das Totenkopfsymbol auf dem Flaschenetikett trägt hier dem reproduktionstoxischen Potenzial Rechnung.) Die Substanz wird rasch im Urin wieder ausgeschieden. Die Inhalationsgefahr ist wegen des niedrigen Dampfdruck nur mäßig. Problematischer ist die Gefahr der Hautresorption. Hier ist der nur mäßige Dampfdruck im Gegenteil nachteilig, da verschüttete Substanz lange Zeit zum Ablüften benötigt. Die größte Gefahr geht daher von Materialien und Gerätschaften aus, die die Substanz aufsaugen können (z.B. Korkbelag der Schliffklemmen, Korkringe der Kolben) oder in deren Ritzen sich die Substanz verkriechen kann (z.B. unter das Flaschenetikett, Stativklemme, Schläuche, Magnetrührer etc.) und die irgendwann später als vermeintlich saubere Gerätschaften womöglich sogar ohne Handschuhe angefasst werden. Die direkte Gefährdung während des Versuchs ist demgegenüber eher geringfügig. Für Schwangere ist der Umgang mit der Substanz dennoch gesetzlich strikt verboten. **Es liegt im wesentlichen in Ihrer Verantwortung, sich selbst und andere davor zu schützen, dass möglicherweise auch nach Tagen noch kontaminierte Gerätschaften herumstehen bleiben und angefasst werden.**

Ihrer Verantwortung werden Sie durch eine **strikte Arbeitshygiene** gerecht. Arbeiten Sie in einem sauberen, von allem Unrat freigeräumten, vollkommen trockenen Abzug, damit Sie jeden verschütteten Tropfen sofort bemerken. Bringen Sie den anliegenden Warnhinweis am Abzug an! Arbeiten Sie ohne Hast! (*Beginnen Sie zum Beispiel den Versuch also nicht eben mal so schnell noch kurz vor Praktikumsschluss.*) Stellen Sie eine Plastikschißel bereit, in die Sie alle kontaminierten Gerätschaften hineingeben. Registrieren Sie bei allen Ein- und Umfüllvorgängen sorgfältig, ob Substanz daneben läuft. Achten Sie vor allem auf den beim Absetzen regelmäßig außen herablaufenden „letzten Tropfen“, den Sie hier am besten sofort beim Absetzen mit einem kleinen Zellstoffstückchen abputzen. (Zellstoff mit der Tiegellzange anfassen!) Durchtränkte Korkringe oder Stativklemmen werden in einer Plastikschißel in Wasser eingelegt, welches mehrfach gewechselt wird. Ein benetzter Magnetrührer wird mit Zellstoff sorgfältig abgeputzt und dann mit einem angefeuchteten Lappen nachgewischt. Alle verwendeten Glasgeräte werden noch im Abzug mehrfach mit Wasser durchgespült. Die Geräte werden dazu wenn irgend möglich mit der Tiegellzange, sonst an einer definitiv sauberen Stelle angefasst.

Sowohl Latex- wie Nitrilhandschuhe bieten nur einen kurzzeitigen Schutz, wobei Nitrilhandschuhe noch etwas widerstandsfähiger sind. Einen relativ guten Schutz erhalten Sie, wenn Sie über einen Nitril-Einmalhandschuh einen Latex-Haushaltshandschuh anziehen und letzteren bei einer Kontak-

mination verwerfen. Tragen Sie kontaminierte Handschuhe, Zellstoff und andere kontaminierte Betriebsmittel nicht quer durch das Labor zum Entsorgungsgefäß, sondern bringen Sie umgekehrt das Entsorgungsgefäß in Ihren Abzug! Noch besser ist es, wenn Sie vor der Entsorgung einen Tag im Abzug ablüften lassen.

- **Fragen Sie Ihren Assistenten, wenn Sie bei irgendeiner Operation unsicher sind.**

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 hochbrisante Etherperoxide gebildet werden können! Bewahren Sie die Substanz im Kühlschrank auf. 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.

Calciumhydrid und *Natriumborhydrid* sind leicht entzündlich. Sie bilden mit Wasser und Alkoholen leicht entzündliches Wasserstoffgas. Das Calciumhydrid reagiert dabei sehr heftig. Natriumborhydrid ist ferner giftig.

Bortrifluorid-etherat ist leicht entzündlich. Es raucht an der Luft. Die Dämpfe sind ebenso wie die Substanz selbst ätzend und giftig. Bei Kontakt mit Wasser zersetzt es sich heftig zu Fluorwasserstoffsäure und Borsäure. Borsäure ist vor nicht langer Zeit Bestandteil vieler Medikamente gewesen, gilt jetzt aber als reproduktionstoxisch. Hüten müssen Sie sich mehr vor der Fluorwasserstoffsäure, welche leicht in die Haut eindringt und dort in der Tiefe schwere Verätzungen hervorruft und überdies schon in geringer Menge eine tödliche systemische Wirkung hat. Nur das freie HF ist gefährlich, wohingegen Fluoridionen z.B. sogar mit Absicht Bestandteil von Zahnpastarezepturen sind. Wässrige Hydrolysate sind deshalb sofort mit Natriumhydrogencarbonat neutral zu stellen, eine planmäßige Vernichtung kleiner Reste erfolgt grundsätzlich durch Zutropfen in überschüssige Natriumhydrogencarbonatlösung.

Bei der Reaktion entsteht *Boran*, welches ebenfalls äußerst giftig ist. Bei planmäßigem Ablauf der Reaktion wird es allerdings sofort umgesetzt, so daß die Bildung höherer Konzentrationen unwahrscheinlich ist.

α -Methylstyrol ist reizend.

Hinweis:

Natriumborhydrid ist empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und daher leicht verderblich. Misstrauen Sie allen Chargen, die schlecht behandelt aussehen. Schlecht behandelt worden sind Chargen, die aus einer aufgemachten Dose bestehen, in die ein Beutelchen mit verklumptem Natriumborhydrid lose hineingeknüllt ist. Gut behandelt worden sind Chargen, die sich in einer dicht verschlossenen Flasche befinden, sowie natürlich alle Substanzen, die sich in noch ungeöffneter Originalverpackung befinden. Wenn Sie selbst eine Originalverpackung öffnen, so behandeln Sie diese Substanz natürlich besser, nämlich entsprechend der Anleitung unter

http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis_webinfos/dosen/index.html

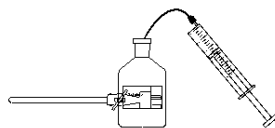
Geben Sie zum Prüfen der Substanz eine Spatelspitze in etwas Wasser und rühren Sie um, weil das Pulver dazu neigt, auf der Oberfläche zu schwimmen. Sie sollten dabei ein schwaches bis mäßiges

Aufschäumen beobachten. Liegt das Natriumborhydrid als Granulat oder gepresste Pille vor, ist das ein Grund sich zu freuen, denn sehr wahrscheinlich ist alles Material, was sich nicht an der Oberfläche befindet, noch aktiv. Die leider meist steinharte Pille muss allerdings vor der Verwendung mit einem Mörser zu Pulver verrieben werden¹. Das erhaltene Pulver sollten sie zügig für Ihre Reaktion einsetzen. Reste des Pulvers werden durch Eintragen in Wasser vernichtet und auf gar keinen Fall in die Vorratsflasche zurückgegeben! Auch wenn auch dabei wieder eine Borsäurelösung entsteht, dürfen Sie diese kleine Menge einfach ins Ausgussbecken schütten.

Abmessen von Flüssigkeiten:

Verwenden Sie Spritzen zum Abmessen kleiner Flüssigkeitsmengen! Gehen Sie wie folgt vor:

- Flasche einspannen, damit sie nicht umkippen kann,
- Kanüle so fest wie möglich auf die Spritze stecken,
- Flüssigkeit auf die Spritze aufziehen (etwas mehr als notwendig),
- Spritze gemäß Abbildung nach unten drehen, dabei Kanüle in der Flasche lassen²,
- Luft aus der Spritze herausdrücken,
- überschüssige Flüssigkeit so weit herausdrücken, bis sich die gewünschte Menge in der Spritze befindet,
- Beim Entleeren der Spritze nicht zu stark auf den Kolben drücken, weil sonst die nur aufgesteckte Kanüle wegspringt und die Flüssigkeit verspritzt.



Lassen Sie die Spritzen danach nicht herumliegen und vergammeln! Mit etwas Wasser und Ethanol durchgespült sind sie danach weiter verwendungsfähig.

Ausführung:

1. Reinigung von Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) und Bortrifluorid-etherat

Absolutierung von Diglyme:

Diglyme (100 ml) wird in einem 250-ml Rundkolben mit pulverisiertem Calciumhydrid (1,5 g) versetzt und ca. 7 Stunden gerührt. (Verschließen Sie den Kolben mit einem Stopfen, wobei Sie aber zum Druckausgleich einen Streifen Papier in den Schliff mit einklemmen.) Dann wird durch einen Faltenfilter in einen 250-ml-Rundkolben filtriert.

Entsorgungshinweis: Das abfiltrierte Calciumhydrid wird zur Vernichtung portionsweise vorsichtig auf Eis (Abzug!) und nach dem Abklingen der Reaktion ins Abwasser gegeben. Denken Sie daran, dass das Calciumhydrid immer noch mit dem Diglyme getränkt ist! Fassen Sie nicht mit dem Handschuh, sondern ausschließlich mit Tiegelzange oder Spatel an! Den zum Schluss leeren Filter trinken Sie in Wasser (Tiegelzange zum Anfassen verwenden!), lassen anschließend über Nacht ablüften und entsorgen Sie dann als Betriebsmittelabfall.

Das Filtrat wird mit 1,5 g frischem Calciumhydrid versetzt (Substanz nicht an den Schliff gelangen lassen, deshalb Einfülltrichter verwenden!) und im Membranpumpenvakuum (Verwenden Sie ein PEG-Bad!) destilliert (Kp.₁₁= 57 °C). Destillieren Sie so weit, daß das Calciumhydrid noch voll-

¹ Im Gegensatz zum Lithiumaluminiumhydrid ist das in diesem Fall nicht gefährlich.

² Keine Angst: Die Kanüle ist biegsam! Beachten Sie dass der Anschlussstutzen für die Kanüle nicht mittig sondern seitlich versetzt ist. Wenn Sie die Spritze richtig drehen, sitzt der Stutzen oben und beim Herausdrücken wird tatsächlich als erstes die Luft aus der Spritze gedrückt.

ständig vom Lösungsmittel bedeckt ist! Der Rückstand wird filtriert. Das Filtrat wird als organischer Lösemittelabfall und das abfiltrierte Calciumhydrid wie oben beschrieben entsorgt.

Absolutierung von Bortrifluorid-etherat:

Die Absolutierung ist nur nötig, wenn die Substanz undurchsichtig kaffeebraun geworden ist. „Schwarzteebraun“ ist also noch OK. Zur Aufreinigung ist im Membranpumpenvakuum zu destillieren. (Kp.₁₀= 46 °C). Die reine Substanz ist farblos.

Hinweis: Die Absolutierungen sollten Sie mit anderen Praktikanten gemeinsam erledigen. Informieren Sie sich beim Assistenten, wer außer Ihnen den Versuch noch durchzuführen hat und kalkulieren sie die erforderlichen Mengen! Reichen Sie die gereinigten Substanzen an andere Praktikanten weiter! Besprechen Sie mit Ihrem Assistenten, wer welche Arbeiten erledigt! Mehraufwand kann vom Assistenten mit einer Gutschrift an Punkten für den Versuch honoriert werden.

2. Hydroborierung:

Hinweise:

- Alle Apparaturteile sind vor Verwendung im Trockenschrank mindestens eine Stunde bei 120 °C auszuheizen und möglichst heiß zusammenzubauen. (Vorsicht: Niemals kalten Schliffkern in heiße Schliffhülse stecken! - warum?)
- **Verwenden Sie 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!

Qualität des Natriumborhydrids:

Wenn Sie trotz der Vorbemerkungen Pech haben und die Reaktion nicht oder nur unvollständig abläuft, ist es wenig sinnvoll, die Flinte ins Korn zu schmeißen und noch mal von vorn anzufangen. Besser, sie geben in den Reaktionsansatz weiteres Natriumborhydrid und warten noch ein wenig ab. Auch bei einem partiell verdorbenen Natriumborhydrid haben Sie irgendwann eine ausreichende Menge im Kolben!

Ausführung

In einem gut ziehenden Abzug wird ein 100-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rückflusskühler versehen. Kolben und Kühler werden an den in der Abbildung schwarz markierten Stellen geklammert. (Bei Ihrer Apparatur fehlt im Augenblick noch das Septum und der Ballon.) Der Kolben wird durch den freien Seitenhals der Reihe nach mit einem Magnetkern, α -Methylstyrol³ (5,9 g) abs. Diglyme (30 ml) und Natriumborhydrid (0,57 g)⁴ versetzt.

³ die Substanz darf bei Raumtemperatur nicht fest sein - warum?

⁴ Wiegen Sie möglichst rasch ein und verwenden Sie einen trockenen Trichter zum Einfüllen, damit die Substanz nicht an die Schliffwände gelangt.

Ausführung

Verschließen Sie den freien Seitenhals mit einem Septum (Materialverwaltung).⁵ Leiten Sie durch das Septum 10 Minuten lang einen schwachen Argonstrom durch die Apparatur. Setzen Sie dann auf den Kühler ein Gasableitungsrohr und sichern Sie dieses mit einer Schliffverbindungsklemme. (Der in der Abbildung schwarz markierte Schliff wird nicht mit einer Schliffverbindungsklemme gesichert!) 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. Öffnen Sie den Hahn am Ballon und schalten Sie die Argon-Gasversorgung ein, wobei sie auf einen möglichst geringen Druck am Reduzierventil achten. Beobachten Sie den Ballon und gewinnen Sie ein Gefühl dafür

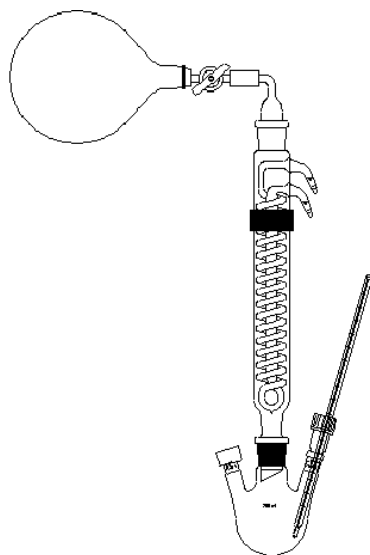
- wie schnell das Argon in die Apparatur einströmt und
- ob die Apparatur gasdicht ist

Entfernen Sie den Ballon rechtzeitig, bevor er platzt und dichten Sie alle Leckstellen ab! Drücken Sie so viel Argon in die Apparatur, bis der Ballon zur Hälfte gefüllt ist. Ziehen Sie die Kanüle aus dem Septum und stellen Sie die Gasversorgung 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 entsprechend versetzt erfolgt. Sie sollten nur sicher sein, dass die Argonversorgung erreichbar bleibt, um notfalls verloren gegangenes Argon ergänzen zu können.

Stellen Sie in einem zweiten Kölbchen eine Lösung von Bortrifluoridetherat (2,4 ml) in Diglyme (5 ml) her. Ziehen Sie diese Lösung auf eine Spritze auf und tropfen Sie diese Lösung durch das Septum unter kräftigem Rühren während 30 min zum Kolbeninhalt hinzu, so dass die Innentemperatur 20 - 25 °C nicht übersteigt. (Kühlen Sie gegebenenfalls mit einem Wasserbad!) Nach Beendigung der Zugabe wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird in einem Eis/Wasser-Bad gekühlt aus einer Spritze durch das Septum vorsichtig unter Rühren Wasser (5 ml) zugegeben. (Warum?)

Ein Inertgasschutz ist jetzt nicht mehr notwendig. Entfernen Sie daher den Ballon.



Durch langsames Zutropfen von 30%-igem Wasserstoffperoxid (5,3 ml) unter Eiskühlung wird oxidiert⁶. Hierbei soll der pH-Wert durch Zugabe von ca. 3 M Natronlauge bei ca. 8 gehalten werden (kontrollieren Sie dies fortlaufend!)

Lassen Sie das pH-Papier nicht achtlos herumliegen! Es ist kontaminiert! Entsorgen Sie es sofort oder geben Sie es in die bereitstehende Plastik-Schüssel.

Anschließend wird mit gesättigter Natriumchloridlösung (20 ml, verwenden Sie das Salz aus dem Eisraum) versetzt, in einen Scheidetrichter übergeführt und zweimal mit Hexan (je 100 ml) extrahiert⁷. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit Natriumhydrogencarbonatlösung⁸ gewaschen, dann mit Eisen(II)sulfatlösung so lange ausgeschüttelt, bis der Kaliumiodid-Test (essigsäure Kaliumiodidlösung) auf Peroxide negativ ist. (Woran erkennen Sie bei diesem Test die Gegenwart von Peroxiden?)⁹

Abschließend wird nochmals mit wenig Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt, in ein kleines Kölbchen übergeführt (nachspülen!) und das restliche Lösungsmittel abgezogen. Der ölige Rückstand wird im Membranpumpenvakuum fraktioniert. Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll! Bestimmen Sie Druck/Siedepunkt, Ausbeute und Brechungsindex der isolierten Fraktionen!

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Formulieren Sie ausführlich den Mechanismus der durchzuführenden Reaktion! Berücksichtigen Sie alle erforderlichen stereochemischen Gesichtspunkte (z.B. "syn-oder anti-Addition")! Begründen Sie die Stereoselektivität des Angriffs. Ist das zu erwartende Produkt einheitlich? Klassifizieren Sie das Produkt nach den Regeln von Markownikov! Geben Sie die stöchiometrische Reaktionsgleichung für die Reaktion von Bortrifluorid mit Natriumborhydrid an! Konstruieren Sie aus dieser Gleichung die Bruttogleichung für die gesamte Reaktion!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 2!
4. Warum ist Bortrifluorid als Etherat oder auch an andere Stoffe gebunden (Geben Sie einige Beispiele!) käuflich erhältlich? Um was für eine Bindung handelt es sich?

Lit.: Brown, Zweifel J. Am. Chem. Soc. 82, 4708 (1960)
Brown et. al. J. Am. Chem. Soc. 78, 5694 (1956)
J. Org. Chem. 22, 1136 (1957)
Org. Reactions 13, 1

⁶ Sie können zum Zutropfen gleich die gefüllte Spritze verwenden.

⁷ Der Ethylenglycoldimethylether befindet sich danach vollständig in der wässrigen Phase. Von der organischen Phase geht also keine reproduktionstoxische Gefahr mehr aus. Sie können die wässrige Phase in den Lösemittelabfall entsorgen - aber erst dann, wenn sie peroxidfrei gemacht worden ist! Verwenden Sie dazu einen Teil der nachfolgend verwendeten Eisensulfatlösung!

⁸ Die Hydrogencarbonatextrakte **müssen** ins Abwasser entsorgt werden, weil eine mögliche CO₂-Entwicklung verschlossene Gefäße zum Platzen bringen kann.

⁹ Eine Anleitung für diesen Test finden Sie im „Organikum“

⁵ Wann immer Sie mit einer Kanüle durch ein Septum hindurchstechen müssen: Achten Sie darauf, dass Sie keine Kanülen mit stumpfer oder umgeknickter Spitze verwenden. Beides würde das Septum verletzen, so dass es nicht mehr dicht schließt. Aus dem gleichen Grund sollten Sie die Kanüle vor dem Hindurchstechen ganz leicht einfetten, damit sie leicht durch das Septum hindurchgleitet. Wenn Sie ein Septum mehrmals durchstechen müssen, dann besser immer durch das schon bestehende Loch hindurch. Machen Sie kein Sieb aus dem Septum!

Vorsicht!

In diesem Abzug wird mit Diethylenglycol-dimethylether gearbeitet.

(Versuch 4-5)

Diethylenglycoldimethylether ist reproduktionstoxisch!

In diesem Abzug darf keine andere Apparatur aufgebaut werden.

Name:

Raum:

Datum: