

8-3 Reduktion einiger Carbonylverbindungen**(1) (2)**Reaktionstypen:

Reduktion mit komplexen Hydriden, Reduktion nach Wolf-Kishner, Reduktion mit Zink in Natronlauge

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren, Teil 2: Kugelrohrdestillation

Geräte: Standardgeräte, Teil 2: Kugelrohrföfen

Chemikalien:

Teil 1: Lithiumaluminiumhydrid (1,0 g), abs. Diethylether (60 ml), Stearinsäure (3 g), Ethylacetat (2,5 ml), Natriumhydroxid, Natriumsulfat, ev. halbkonz. Schwefelsäure, Diethylether

Teil 2: Diethylenglycol (30 ml), Kaliumhydroxid (6 g), Hydrazinhydrat (80 %-ig, 5 ml), Benzophenon (4,5 g), Hexan, Natriumsulfat

Warnhinweise:

Lithiumaluminiumhydrid ist leicht entzündlich. Es reagiert äußerst heftig mit Wasser und Alkoholen unter Bildung von leicht entzündlichem Wasserstoffgas. Auch mit bestimmten anderen Lösungsmitteln (*welchen?*) kann es u.U. so heftig reagieren, dass Selbstentzündung eintritt. Oberhalb 120 °C zersetzt es sich stürmisch. Ein Mörsern der Substanz kann zu spontaner Zündung führen. Lithiumaluminiumhydrid gelangt häufig in kleinen zugeschweißten Kunststoffbeuteln, die sich ihrerseits nochmals in einer kleinen fest zugelöteten Dose befinden, in den Handel. Öffnen Sie einen solchen Beutel nur nach entsprechender Anweisung durch Ihren Assistenten! Lassen Sie insbesondere den geöffneten Beutel niemals unkontrolliert herumliegen! Arbeiten Sie zur Entnahme unter einem völlig trockenen und leergeäumten Abzug! (*Vorsicht! Das Einatmen der Stäube verursacht einen starken Hustenreiz!*) Entleeren Sie den Beutel nach dem Aufschneiden so vollständig wie möglich in ein fest verschließbares und vollkommen trockenes Gefäß! Am besten geht dies, wenn Sie die Substanz erst auf ein ausgebreitetes Stück Wägebapier schütten und von diesem dann in die Flasche umfüllen. Näheres können sie der Seite:

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

- **Beutel und Wägebapier dürfen niemals in den Hausmüll gegeben werden, ohne zuvor das noch anhaftende Lithiumaluminiumhydrid zu vernichten! - Brandgefahr!**

Dies gilt im übrigen auch für sämtliche Materialien, die während des Versuchs mit der Substanz in Berührung kommen (*z.B. Filterpapier*)! Haften nur sehr kleine Mengen an, so kann die Vernichtung durch vollständiges Eintauchen in Wasser geschehen. Die beim Umgang mit der Substanz aufgetretenen Staubniederschläge, insbesondere auf der Arbeitsfläche sowie an den Gefäßen (*Vorratsflasche!*) sind mit einem feuchten Lappen sofort abzuwischen. Etikettieren Sie das Gefäß vollständig! Geben Sie insbesondere die vorgeschriebenen Warnhinweise, das Datum und ihren Namen an! Das Vorratsgefäß ist stets dicht verschlossen und von leicht entzündlichen Lösungsmitteln fernzuhalten!

Zur kontrollierten Vernichtung wird möglichst mit einem inerten Lösungsmittel überschichtet (*im Versuchsteil 1 ist dies bereits der Destillationsrückstand*) und dann langsam mit Ethanol versetzt (*Welche Reaktion läuft dabei ab?*). Zur Vernichtung des trockenen Pulvers wird gelegentlich auch empfohlen, die Substanz portionsweise in gesättigte Natriumsulfatlösung einzutragen. Diese Reak-

tion ist zwar von einer lebhaften Wasserstoffentwicklung begleitet, hat jedoch den Vorteil, dass das verwendete Lösungsmittel unbrennbar ist.

Wenn Sie das Lithiumaluminiumhydrid in einer Flasche vorfinden, so sollten Sie misstrauisch sein. Wegen der starken Reaktionsfähigkeit verdirbt die Substanz rasch durch Luftfeuchtigkeit, wenn sie unsachgemäß behandelt wird. Aktives Lithiumaluminiumhydrid ist ein graues Pulver, verdorbenes ist oft farblos bzw. enthält einzelne farblose Pigmente. Leider ist das kein zuverlässiges Kriterium. Die sehr heftige Reaktion der aktiven Substanz mit Wasser ist mit einer kleinen Spatelspitze nicht gefährlich und taugt daher zu einer Abschätzung der Reaktivität. (Achten Sie darauf, dass Sie nur mit einem sauberen und vollkommen trockenen Spatel in die Vorratsflasche hineinlangen!) Wenn Sie unsicher sind, so fragen Sie ihren Assistenten! Aktives Lithiumaluminiumhydrid fängt mit einem Tropfen konz. Salpetersäure sofort Feuer. Auch dies kann mit einer kleinen Menge nach Rücksprache mit dem Assistenten versucht werden, um die Aktivität zu testen. Lithiumaluminiumhydrid wird auch in Form von gepressten Tabletten in den Handel gebracht. Dies hat 2 Vorteile:

1. Die extreme Neigung zur Bildung von Stäuben wird vermieden.
2. Die tieferen Schichten der Tablette sind vor dem Verderb besser geschützt.

Wann immer möglich sollten Sie statt des Pulvers Tabletten verwenden!

Damit das Material in der vorgesehenen Reaktion besser reagiert, zerstoßen Sie die Tablette mit einem Spatel, wenn Sie sie in den Reaktionskolben gegeben haben.

Hydrazin ist giftig, allergen und schwach krebserzeugend. Die größte Gefahr ist die Hautresorption, die unter lokaler Hautreizung bzw. Verätzung abläuft. Handschuhe aus Latex sind gegen Hydrazin widerstandsfähig und schützen daher zuverlässig. Wegen des recht niedrigen Dampfdruckes ist die Inhalationsgefahr der wässrigen Lösung normalerweise relativ gering. (*Die Substanz riecht stechend, sehr ähnlich dem Ammoniak. Der Geruch hat starke Warnwirkung.*) Da Hydrazin jedoch mit vielen Substanzen, vor allem mit Oxidationsmitteln überaus heftig reagieren kann, ist in diesen Fällen mit der Bildung von Aerosolen zu rechnen.

Der normalerweise erst bei höheren Temperaturen - dann aber explosionsartig auftretende Zerfall des Hydrazins zu Ammoniak und Stickstoff kann katalytisch, z.B. durch poröse Materialien so beschleunigt werden, dass es bereits bei Raumtemperatur zur spontanen Zündung kommt. Häufig zersetzt sich die Substanz langsam in der verschlossenen Vorratsflasche, in der es deshalb zu einem deutlichen Druckanstieg kommen kann!

Arbeiten Sie in einem sauberen von allem Unrat freigeräumten Abzug mit völlig trockener Arbeitsfläche, damit verschüttete Substanz sofort bemerkt werden kann. Zur Vernichtung wird mit Wasser verdünnt und mit Wasserstoffperoxid vorsichtig bis zum Ende der Gasentwicklung oxidiert. **Vorsicht:** Wenn die Reaktion zu heftig ist, muss weiter verdünnt werden! Eine heftige Reaktion bedeutet auch eine starke Aerosolbildung! Verwenden Sie ein großes Becherglas mit einer untergestellten Plastikschale als Sicherheitsgefäß. Bei starker Erwärmung ist das Zufügen von Eis zweckmäßig. Die erhaltene Lösung kann in das Abwasser gegeben werden. Wenn die Substanz verschüttet ist, so kommt es darauf an, ob Sie die Substanz aufnehmen müssen oder in ein Ausgussbecken hineinspülen können. Wenn Sie aufnehmen müssen, so zersetzen Sie vorher vollständig mit Wasserstoffperoxid. Passen Sie auch hier die Konzentration so an, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Wenn die Substanz außerhalb des Abzugs verschüttet wird, müssen alle **sofort** den Raum verlassen! Ziehen Sie in diesem Fall sofort den Saalassistenten hinzu! Die Dekontaminationsarbeiten müssen in diesem Fall unter dem Schutz einer Atemschutzmaske erfolgen. Laborübliche Kleinmengen dürfen Sie im Falle des Verschüttens auch direkt ins Ausgussbecken spülen.

Ausführung:**1. Reduktion von Stearinsäure mit Lithiumaluminiumhydrid:**Hinweise:

- Zur Absolutierung von Diethylether verwenden Sie die fertige Apparatur in Raum 31.05! Machen Sie sich rechtzeitig mit der Arbeitsweise vertraut. In die Apparatur 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..
- Die für die nachfolgende Umsetzung benötigten Apparaturbestandteile müssen frisch ausgeheizt sein. Das Eindringen von Luftfeuchtigkeit ist durch Verwendung eines Calciumchlorid-Trockenrohrs auszuschließen.
- Halten Sie sich strikt an die Hydrolysevorschrift! Andernfalls besteht die Gefahr, dass Sie voluminöse schleimige Niederschläge erhalten, die kaum noch abzutrennen sind.

In einem 100-ml-3-Hals-Rundkolben mit Rückflusskühler und Septum wird Lithiumaluminiumhydrid (1,0 g) in abs. Diethylether (20 ml) suspendiert. Zerstoßen Sie dazu die Tablette im Kolben vorsichtig mit einem Spatel. Präparieren Sie in einem zweiten 100-ml-Rundkolben eine Lösung von Stearinsäure (3,0 g) in abs. Diethylether (40 ml). (Die Stearinsäure löst sich besser, wenn Sie gelinde erwärmen.) Ziehen Sie die Lösung in eine 20-ml-Spritze, fetten Sie die Kanüle mit ganz wenig(!) Schliffett ein und tropfen Sie die Lösung durch das Septum so rasch hinzu, dass die Mischung gerade am Sieden bleibt. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stunde unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und unter Rühren Ethylacetat (2,5 ml) eingetropft (warum?). Schließlich wird unter Rühren und Kühlung im Eis/Wasser-Bad $\frac{1}{2}$ bis 1 Pasteurpipette voll Wasser in die Mischung gegeben und 20 Minuten gerührt. Enthält die Mischung keinen festen Niederschlag, so wird mit einigen Tropfen einer gesättigten wässrigen Kalium-Natrium-Tartratlösung (erhältlich in Raum 31.05) versetzt und weiter gerührt, bis sich ein Niederschlag gebildet hat. Dieser wird abfiltriert und mit etwas Diethylether nachgewaschen.

Entsorgungshinweis:

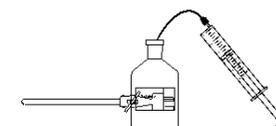
Der abfiltrierte Niederschlag wird mit etwas Wasser verrührt, um sicherzustellen, dass er frei von noch aktivem Lithiumaluminiumhydrid ist. Nach dem Ablüften im Abzug wird in das dafür vorgesehene Entsorgungsgefäß gegeben.

Im allgemeinen ist das Filtrat einphasig. Eine ev. vorhandene wässrige Phase wird abgetrennt. Die etherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren in einem tarierten Kolben abgedampft. Berechnen Sie die Rohausbeute im Laborjournal und kristallisieren Sie aus einem geeigneten Lösemittel um! Bestimmen Sie Reinausbeute und Schmelzpunkt.

2. Reduktion von Benzophenon mit Hydrazin/Kalilauge:

Sie arbeiten mit einem krebserzeugenden Gefahrstoff!

- Führen Sie die Reaktion im Stinkraum durch!
 - Bringen Sie den anliegenden Warnhinweis am Frontschieber des Abzuges an!
 - Beachten Sie die am Beginn der Skripte gegebenen Warnhinweise!
 - Messen Sie das Hydrazin mit einer Spritze ab! Verwenden Sie eine lange Kanüle und tauchen Sie beim Abmessen nur die Kanüle in das Vorratsgefäß und niemals die gesamte Spritze! Verwenden Sie die Spritze wie folgt:
 - Flasche einspannen, damit sie nicht umkippen kann,
 - Kanüle so fest wie möglich auf die Spritze stecken,
 - Hydrazin auf die Spritze aufziehen (etwas mehr als notwendig),
 - Spritze gemäß Abbildung nach unten drehen, dabei Kanüle in der Flasche lassen¹,
 - 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.
- ⇒ Halten Sie ein wenig verdünnte Wasserstoffperoxidlösung bereit, die sie nach Abmessen des Hydrazins in die Spritze aufziehen, um alle Reste des Hydrazins zu vernichten. Wenn Sie die Spritze mit Wasser gut nachgespült haben, ist sie anschließend gefahrlos weiter



benutzt werden. In einem kleinen Dreihalskolben werden Diethylenglycol (30 ml) und Kaliumhydroxid (6 g) vorsichtig auf 180 - 190 °C erhitzt (Was beobachten Sie?). Die erhaltene Lösung wird auf ca. 100 °C abgekühlt und Hydrazinhydrat (80 %, 5 ml) und Benzophenon (4,5 g) hinzugefügt. Nach 2 Stunden Kochen unter Rückfluss (Innentemperatur ca. 140 °C) wird das Reaktionsprodukt zusammen mit Wasser und Hydrazin abdestilliert. Dabei wird durch einen Tropftrichter das abdestillierte Wasser laufend ergänzt. Das Wasser muss so langsam zugegeben werden, dass die Temperatur der Reaktionsmischung nicht absinkt. Insgesamt werden 100 ml überdestilliert.

- Vorsicht vor Hydrazinresten beim Zerlegen der Destillationsapparatur! Tragen Sie Handschuhe und tauchen Sie alle Glasteile vollständig in Wasserstoffperoxidlösung ein! Eine Peroxidkonzentration von ca. 1 % ist völlig ausreichend, verschwenden Sie also nicht das Reagenz. Die Zersetzung anhaftenden Hydrazins ist nach wenigen Sekunden beendet.
- In das Destillat wird zur Zersetzung des überdestillierten Hydrazins ebenfalls so lange verdünnte Peroxidlösung hinzugegossen, bis die Mischung nicht mehr aufschäumt.

Das Destillat wird dreimal mit Hexan ausgeschüttelt, die organische Phase mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und abgedampft.

Entsorgungshinweis: Alle wässrigen Phasen werden ins Abwasser gegeben. Der Rückstand aus der Wasserdampfdestillation wird zu den organischen Lösungsmittelabfällen gegeben.

Das verbleibende Öl wird im Kugelrohr im Membranpumpenvakuum destilliert. Führen Sie ein Destillationsprotokoll und bestimmen Sie Druck/Temperatur, Ausbeute und Brechungsindex oder Schmelzpunkt aller erhaltenen Fraktionen!

¹ 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.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Skizzieren Sie kurz die Selektivität von Reduktionen mit einigen gängigen komplexen Metallhydriden!
2. Geben Sie die stöchiometrischen Bruttoreaktionsgleichungen und Mechanismen der durchzuführenden Reaktionen an!
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 3!

Vorsicht!

In diesem Abzug wird mit Hydrazin gearbeitet.

(Versuch 8-3, Teil 2)

Hydrazin ist krebserzeugend, giftig und allergen!

In diesem Abzug darf keine andere Apparatur aufgebaut werden.

Name:

Raum:

Datum: