

## 9-5 Umsetzung von Benzophenon mit Hydroxylamin

Reaktionstyp: Standardderivatisierung von Carbonylverbindungen, Umlagerung

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

Benzophenon (15 g), Hydroxylammoniumchlorid (Hydroxylamin-Hydrochlorid) (9 g), Phosphorpentachlorid (18 g), abs. Diethylether (120 ml), Natriumhydroxid, Ethanol, Salzsäure

Warnhinweise:

*Hydroxylammoniumchlorid* ist reizend und wirkt sensibilisierend.

*Phosphorpentachlorid* ist stark ätzend und sehr hygroscopisch. Die Substanz raucht an der Luft und reagiert mit Wasser sehr heftig unter Bildung von Salzsäure und Phosphorsäure. Vermeiden Sie, dass beim Abfüllen der Substanz Stäube an den Außenwänden der Gefäße haften bleiben. Diese hydrolysieren rasch durch die Luftfeuchtigkeit und hinterlassen dabei einen ätzenden Phosphorsäurefilm an der Gefäßwand. Gelangt die Substanz an das Deckelgewinde, so kann sich der Deckel so stark festsetzen, so dass er nicht mehr zu öffnen ist. Putzen Sie deshalb nach jeder Entnahme die Gewindegänge an Flasche und Deckel routinemäßig mit einem Zellstofftuch ab! Auch in der Flasche selbst setzt alsbald eine teilweise Hydrolyse ein, die die Substanz steinhart werden lässt. Zur Entnahme muss dann ein Schraubenzieher verwendet werden. Einen Schraubenzieher erhalten Sie beim Assistenten, der Ihnen am besten auch gleich zeigt, wie man damit den Stoff aus der Flasche bekommt. Mit einfacher Gewalt besteht die Gefahr, dass Sie mit dem Schraubenzieher die Flasche zerstoßen.

Verwenden Sie beim Umgang mit den genannten Substanzen Handschuhe! Vermeiden Sie vor allem bei Phosphorpentachlorid das Einatmen von Stäuben!

Hinweis:

Zur Absolutierung von Diethylether verwenden Sie die Apparatur in Raum 31.05. Machen Sie sich mit dieser Apparatur rechtzeitig vertraut! Füllen Sie nur Diethylether ein, der durch Chromatographie an Aluminiumoxid vorgereinigt ist!

Ausführung:

1. Umsetzung von Benzophenon mit Hydroxylamin:

Benzophenon (15 g) und Hydroxylammoniumchlorid (9 g) werden in Ethanol (50 ml) gelöst. (Sie können zum Auflösen erwärmen.) Nach dem Versetzen mit Wasser (10 ml) wird unter Rühren Natriumhydroxid (16,8 g) in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem alles aufgelöst ist, wird 10 Min zum Sieden erhitzt. Die Mischung wird nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure (45 ml konz. Salzsäure in 300 ml Wasser) eingegossen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mit reichlich Wasser nachgewaschen. Die wässrigen Phasen werden ins Abwasser gegeben und vom erhaltenen Rohprodukt nach Trocknung im Vakuum die Ausbeute im Laborjournal vermerkt. Es wird aus Ethanol umkristallisiert.

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

Geben Sie die überschüssige, d.h. nicht für den Versuchsteil 2 benötigte Substanz zusammen mit dem Protokoll bei Ihrem Assistenten ab!

2. Umsetzung der In Teil 1 erhaltenen Substanz mit Phosphorpentachlorid:

Die in Teil 1 erhaltene Substanz (12 g) wird in einem 3-Hals-Kolben in abs. Diethylether (120 ml) gelöst und in die Lösung unter Umschütteln vorsichtig Phosphorpentachlorid (18 g) eingetragen. Das bei der folgenden Reaktion gebildete Chlorwasserstoffgas wird über verd. Natronlauge zurückgehalten.

(Anleitung siehe

[http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/sicherheit/entsorgung/einzelchemikalien/saure\\_gase.html](http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/sicherheit/entsorgung/einzelchemikalien/saure_gase.html))

Der Inhalt wird 10 Min bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft und der Kolben anschließend wieder an die Gasableitung angeschlossen. Der Rückstand wird vorsichtig (! - *Beachten Sie die Warnhinweise!*) über einen Tropftrichter mit Wasser (150 ml) versetzt und 5 Min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die wässrige Phase abdekantiert (*Nach Verdünnen ins Ausgussbecken geben.*) und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Formulieren Sie ausführlich den Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen! (Hinweis: Die im 2. Teil durchzuführende Reaktion ist eine bekannte Namensreaktion.)
2. Warum reagiert das Keton erst bei Vorhandensein eines Basenüberschusses?
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Substanzen und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

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

Lit.: Siehe gängige Lehrbücher