

## Wolff-Kishner-Reduktion

Reaktionstyp: Wolff-Kishner-Reduktion

### Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren

### Geräte:

Standardgeräte

### Chemikalien:

- Acetophenon (9.0 g)
- Hydrazinhydrat (85%ig) (13.2 g)
- KOH (gepulvert) (17.0 g)
- Triglycol (75 mL)
- Calciumchlorid

### Warnhinweise:

Acetophenon ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken und reizt die Augen.

Hydrazin ist carcinogen, giftig und allergen. Die größte Gefahr ist die Hautresorption, die unter lokaler Hautreizung bzw. Verätzung abläuft. 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 von Unrat freigeräumten Abzug mit völlig trockener Arbeitsfläche, damit verschüttete Substanz sofort bemerkt werden kann. Im Falle des Verschüttens ist je nach Zweckmäßigkeit mit Absorptionsmitteln ("Chemisorb") aufzunehmen. Zur geordneten Vernichtung wird mit Wasser verdünnt und mit Wasserstoffperoxid vorsichtig so lange oxidiert, bis eine Probe der Mischung mit Kaliumiodid/Eisessig gerade eben die Gegenwart von freiem Peroxid anzeigt.

Vorsicht: Die Reaktion kann sehr heftig sein! Verwenden Sie ein **großes Becherglas mit einer untergestellten Plastischale als Sicherheitsgefäß**.

Bei starker Erwärmung ist das Zufügen von Eis zweckmäßig. Die erhaltene Lösung kann mit viel Wasser in den Lösungsmittelmüll gegeben werden.

Über das Gefährdungspotential von Kaliumhydroxid erkundigen Sie sich bitte in einem geeigneten Lehrbuch oder der „Allgemeinen Gefahrenstoffliste für das Grundpraktikum“.

Das Produkt ist entzündlich und gesundheitsschädlich beim Einatmen.

### Durchführung:

Das Acetophenon (9.0 g) wird mit dem Hydrazinhydrat (13.2 g), feingepulvertem KOH (17.0 g) und dem Triglycol (75 mL) 2 unter Rückfluss gekocht. Danach wird an den Kolben ein absteigender Kühler angebracht, destilliert langsam ein Gemisch von Hydrazin und Wasser ab, bis die Temperatur im Reaktionsgemisch 195 °C beträgt, und hält bei dieser Temperatur, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist.

Die Reaktion ist nach ca. 2-4 h beendet, obwohl noch immer eine N<sub>2</sub>-Entwicklung beobachtet wird. Die Hauptmenge des Ethylbenzols ist dann bereits überdestilliert. Es werden dann noch ca. 50 mL Wasser langsam in die heiße Reaktionsmischung eingetropft und überdestilliert. Der Rest des Ethylbenzols wird damit erhalten.

Die Phasen des Destillats werden im Scheidetrichter getrennt und das Produkt mit wenig Calciumchlorid getrocknet.

### Destillationsprotokoll:

Fraktion	1	2	3
Siedepunkt (°C)			
Druck (mbar)			
Badtemp. (°C)			
Menge (g)			
Brechungsindex			

Hinweis:

Für die Reaktion möglichst einen alten gebrauchten Kolben verwenden. Das Glas wird durch die heiße alkalische Lösung stark angegriffen. Innenthermometer durch Glasrohr (unten zugeschmolzen!) schützen, das zur besseren Wärmeübertragung mit etwas Triglycol gefüllt wird.

Falls kein passendes Rohr vorhanden ist wird nur die Bad-Temperatur gemessen.

Fragen vor der Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion im Detail an.
2. Wie kann das Reaktionsende festgestellt werden?
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und deren Struktursicherung.
4. Wie unterscheiden sich Edukt und Produkt im  $^1\text{H}$ -NMR und IR?
5. Nennen Sie Alternativen zur vollständigen Entfernung der Carbonylgruppe!

Aufgaben nach der Durchführung des Versuchs:

6. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 3!

Literatur:

Organikum 21. Aufl. S. 580.