

## Umsetzung von Carbonylverbindungen mit magnesiumorganischen Verbindungen

Reaktionstyp: Metallierung, nucleophile Addition

### Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren, Arbeiten unter Wasserausschluss

### Geräte:

Standardgeräte, Vakuumdestillationsapparatur

### Chemikalien:

<u>Teil 1:</u>		<u>Teil 2:</u>	
• Magnesiumspäne (2.4 g)		• Benzaldehyd (9.8 g)	
• abs. Diethylether (60 mL)		• abs. Diethylether (25 mL)	
• Brombenzol (15.7 g)			
• Jod			
<u>Teil 3:</u>		<u>Teil 4:</u>	
• Acetophenon (10.8 g)		• Aceton (5.3 g)	
• abs. Diethylether (25 mL)		• abs. Diethylether (25 mL)	
<u>Teil 5:</u>		<u>Teil 6:</u>	
• Benzoesäureethylester (6.8 g)		• Kohensäurediethylester (3.6 g)	
• abs. Diethylether (25 mL)		• abs. Diethylether (25 mL)	

### Aufarbeitung:

- Diethylether (40 mL)
- 25%ige Salzsäure
- Natriumsulfat

### Warnhinweise:

Brombenzol reizt lokal Haut und Augen.

Magnesium ist leicht entzündlich und entwickelt dabei große Hitze.

Benzaldehyd wird im Körper zu der physiologisch unwirksamen Benzoesäure oxidiert. Er ist somit relativ harmlos. Höhere Dosen erzeugen bei der Aufnahme jedoch Krämpfe. Wirkt auf der Haut entfettend und betäubend. Die Dämpfe reizen die Atemwege und wirken in hohen Dosen narkotisch.

Acetophenon ist haut- und augenreizend sowie gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

Benzoesäureethylester ist vermutlich haut- und augenreizend.

Kohlensäurediethylester ist haut- und augenreizend. Hohe Dampfkonzentrationen wirken narkotisch.

Das in Teil 4 hergestellte Produkt ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

Die in den Teilen 5 und 6 hergestellten Produkte sind augenreizend.

Für die übrigen Substanzen Siehe Skripte „Allgemeine Gefahrstoffliste“.

### Hinweis:

Der Versuchsteil 1 ist von jedem Praktikanten zu bearbeiten, dann wahlweise einer der Teile 2 bis 6, einschließlich der Aufarbeitung. Bereiten Sie für den Versuchsteil 1 alles so vor, dass Sie den Versuch frühzeitig am Tage beginnen können, da das Anspringen der Reaktion möglicherweise längere Zeit dauert!

### Vorarbeiten:

Aktivieren Sie die Magnesiumspäne unmittelbar vor ihrer Verwendung wie folgt: Ein kleines Kriställchen (*nicht mehr!*) Jod wird in ein sauberes und trockenes Reagenzglas gegeben und mit der einzusetzenden Menge Magnesium aufgefüllt. Der Boden des Reagenzglases wird über dem Ölbad vorsichtig erwärmt, so dass das Jod langsam auf die Magnesiumoberfläche sublimiert. Das gesamte Magnesium soll am Ende eine möglichst gleichmäßig braune Oberfläche erhalten haben (*Welchen Sinn hat diese Operation?*).

Benzaldehyd zersetzt sich beim Stehenlassen relativ rasch (*Welche Verbindung entsteht dabei?*) und ist daher ohne weitere Reinigung fast immer unbrauchbar. Kontrollieren Sie die Substanz dünnschichtchromatografisch! Zur Absolutierung wird zunächst mit wässriger Natriumcarbonat-Lösung gründlich gewaschen (*Nötigenfalls dabei mit etwas Diethylether verdünnen*). Die abgetrennte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abtrennen des Trockenmittels am Rotationsdampfer abdestilliert.

Aceton kann wasserhaltig sein. Verwenden Sie deshalb für Teil 4 absolutes Aceton. Dieses ist von einigen von Ihnen zu Beginn des Kurses hergestellt worden.

Arbeiten Sie unter striktem Wasserausschluss bis zur Aufarbeitung. Heizen Sie die trockenen Apparaturteile vor ihrer Verwendung für mindestens 30 min bei 120 °C im Trockenschrank aus und bauen Sie die Apparatur noch möglichst heiß zusammen! (Arbeitshandschuhe!) Verwenden Sie den einzusetzenden Ether erst, nachdem Sie sich von seiner Wasserfreiheit überzeugt haben! (*Wie?*).

## Ausführung:

### Teil 1: Umsetzung von Magnesium mit Brombenzol zu A

In einen 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler (mit aufgesetztem Trockenrohr) und Tropftrichter werden 2.4 g Magnesiumspäne gegeben und mit einem Magnetrührkern für etwa 5 min trocken kräftig durchgerührt (*Welchen Sinn hat diese Operation?*).

Unmittelbar darauf wird mit 10 mL abs. Diethylether übergossen. Unter kräftigem Rühren werden durch den Tropftrichter etwa 5 mL einer Lösung von 15.7 g Brombenzol in 50 mL abs. Diethylether zugetropft.

#### Vorsicht:

*Die Reaktion kann sowohl augenblicklich und unter heftigem Aufsieden einsetzen oder aber auch sehr schwierig anspringen und sehr langsam ablaufen!*

Wenn die Reaktion nicht spontan anspringt (*Woran erkennen Sie dies zuverlässig?*), erhitzen Sie dieses zunächst zum Sieden! Warten Sie mindestens 30 min ab, ehe Sie weitere Maßnahmen ergreifen, um die Reaktion zu starten.

Besprechen Sie die Vorgehensweise mit Ihrem Assistenten. Achten Sie darauf, dass während der gesamten Reaktionsdauer das Lösungsmittel nicht versehentlich durch den Kühler abdestilliert! Wird die Lösung zu sehr eingeeengt, wird möglicherweise eine Nebenreaktion vorherrschend! (*Welche?*).

Ist die Reaktion in Gang gekommen, so wird die Brombenzollösung langsam so zugetropft, dass der Ether gerade gelinde siedet. Bei zu heftiger Reaktion kann mit einem Wasserbad gekühlt werden. (*Vorher bereithalten!*) Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min zum gelinden Sieden erhitzt.

### Teil 2: Umsetzung von A mit Benzaldehyd

Eine Lösung von frisch dest. Benzaldehyd (9.8 g) in 25 mL abs. Diethylether wird langsam zu der nach Teil 1 bereiteten Lösung hinzuge tropft. Aufarbeitung siehe unten.

### Teil 3: Umsetzung von A mit Acetophenon

Eine Lösung von Acetophenon (10.8 g) in 25 mL abs. Diethylether wird langsam zu der nach Teil 1 bereiteten Lösung hinzuge tropft. Aufarbeitung siehe unten.

### Teil 4: Umsetzung von A mit Aceton

#### Hinweis: Vorsicht!

*Das Aceton darf nicht wasserhaltig sein! Verwenden Sie absolutierte Substanz!*

Eine Mischung von abs. Aceton (5.3 g) und 25 mL abs. Diethylether wird langsam zu der nach Teil 1 bereiteten Lösung hinzuge tropft. Aufarbeitung siehe unten.

### Teil 5: Umsetzung von A mit Benzoessäureethylester

#### Hinweis:

*Arbeiten Sie mit einem KPG-Rührer!*

*Die Reaktionsmischung wird sonst fest und lässt sich nicht mehr rühren!*

Eine Lösung von Benzoessäureethylester (6.8 g) in 25 mL abs. Diethylether wird langsam zu der nach Teil 1 bereiteten Lösung hinzuge tropft. Aufarbeitung siehe unten.

### Teil 6: Umsetzung von A mit Kohlensäurediethylester

Eine Lösung von Kohlensäurediethylester (3.6 g) in 25 mL abs. Diethylether wird langsam zu der nach Teil 1 bereiteten Lösung hinzuge tropft. Aufarbeitung siehe unten.

#### Aufarbeitung:

Die Reaktionsmischung wird noch 2 h im PEG-Bad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird sie auf 50 g Eis gegeben und mit so viel 25%iger Salzsäure versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag gerade gelöst hat. (*Worum handelt es sich?* Vermeiden Sie zu große Säureüberschüsse!). Die etherische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel in einem tarierten Kolben abgezogen.

Ausbeute: ..... g

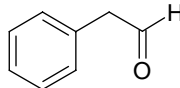
Das erhaltene Rohprodukt wird umkristallisiert. Sie können hierzu die folgenden Lösungsmittel verwenden:

Teil a:        Petrolether;  
Teil b:        Diethylether;  
Teil c:        Ethanol/Diethylether  
                  (Beachten Sie den niedrigen Schmelzpunkt des Produktes!)  
Teil d/e:      Toluol (auch Ethanol)

Ausbeute:                ..... g                Schmelzpunkt.:        ..... °C

Alle Substanzen können falls erforderlich durch Destillation im Membranpumpenvakuum gereinigt werden.

#### Fragen vor der Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der von Ihnen durchzuführenden Reaktionen an! Nennen Sie die Substanzklasse der von Ihnen dargestellten Verbindungen und benennen Sie im Übrigen die darzustellenden Verbindungen aller Teilversuche korrekt!
2. Ordnen Sie die in den Versuchsteilen 2 bis 6 einzusetzenden Carbonylverbindungen bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber der in Teil 1 hergestellten metallorganischen Verbindung! Begründen Sie Ihre Entscheidung!
3. Nennen Sie Methoden, um das Anspringen der Reaktion in Teil 1 zu erleichtern!
4. Nennen Sie mögliche Nebenreaktionen! Diskutieren Sie das *SCHLENK*-Gleichgewicht. Welche Nebenreaktionen sind mit Luft oder Wasser möglich? Warum ist die Reaktionsdurchführung unter Inertgasschutz im Allgemeinen nicht notwendig?
5.  würde nur schlecht mit dem Reagenz aus 1 reagieren – warum?
6. Beantworten Sie kurz die in der Versuchsdurchführung gestellten Fragen! Welche Gefahr besteht beim Versetzen mit einem Überschuss an Säure?
7. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!
8. Wie unterscheiden sich Edukt und Produkt im IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum?

#### Aufgaben nach der Durchführung des Versuchs:

9. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 7!

#### Literatur:

*Organikum*, 21. Aufl., Kapitel 7.2.2, Seite 557.