

## Reduktion einer Carbonylverbindungen

Reaktionstyp: Reduktion mit Hydriden

### Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren

### Geräte:

Standardgeräte mit KPG-Rührer

### Chemikalien:

- Lithiumaluminiumhydrid (0.7 g)
- abs. Diethylether (50 mL)
- Stearinsäure (3.0 g)
- Essigsäureethylester (1.5 mL)
- Natriumhydroxid
- Natriumsulfat
- ev. halbkonz. Schwefelsäure
- Diethylether

### Warnhinweise:

Lithiumaluminiumhydrid ist leicht entzündlich. Es reagiert äußerst heftig mit Wasser und Alkoholen unter Bildung leicht entzündlicher Gase (*Welches?*).

Auch mit bestimmten anderen Lösungsmitteln (*Welchen?*) kann es u. U. so heftig reagieren, dass Selbstentzündung eintritt. 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! Unterhalb der Abzugsscheibe arbeiten!).

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.

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

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 Staubbiederschläge, 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 Essigester versetzt (*Welche Reaktion läuft dabei ab?*). Zur Vernichtung des trockenen Pulvers wird gelegentlich auch empfohlen, die Substanz portionsweise in gesättigte Natriumsulfat-Lösung einzutragen. Diese Reaktion ist zwar von einer lebhaften Wasserstoffentwicklung begleitet, hat jedoch den Vorteil, dass das verwendete Lösungsmittel unbrennbar ist.

$\text{LiAlH}_4$  ist nicht chemoselektiv!

### Durchführung:

**Reduktion von Stearinsäure mit Lithiumaluminiumhydrid: (Starkes Reduktionsmittel)**

**Hinweis:** Die für die nachfolgende Umsetzung benötigten Apparaturbestandteile müssen frisch ausgeheizt sein (Trockenschrank und zügiges Aufbauhen mit eigenen Arbeitshandschuhen). Das Eindringen von Luftfeuchtigkeit ist durch Verwendung eines Calciumchlorid-Trockenrohrs auszuschließen.

In einem 100-mL-Rundkolben mit KPG-Rührer wird Lithiumaluminiumhydrid (0.7 g) in abs. Diethylether (20 mL) gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von Stearinsäure (3.0 g) in abs. Diethylether (30 mL) so rasch zugetropft, dass die Mischung gerade am Sieden bleibt. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h unter

Rückfluss gekocht, abgekühlt und unter Rühren Essigsäureethylester (1.5 mL) eingetropft (*Warum?*). Schließlich wird unter Rühren und Kühlung im Eis/Wasser-Bad mit 10%iger Natronlauge (20 mL) zersetzt (wenig H<sub>2</sub>O und rühren lassen, nach einigen Minuten Tartrat-Lösung zugeben). Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird in einem tarierten Kolben abgedampft.

#### Variante:

Falls nach dem Versetzen mit Lauge ein sehr voluminöser käsiger Niederschlag ausfällt (*Worum handelt es sich dabei?*), so wird dieser abfiltriert. (*Wenn sich aus dem Filtrat noch eine etherische Phase abtrennen lässt, so wird diese zunächst aufbewahrt*). Die Substanz wird mit halbkonzentrierter Schwefelsäure übergossen und nach kräftigem Rühren zweimal ausgeethert.

**VORSICHT: DER KONTAKT DER SÄURE MIT DEM ETHER KANN SO EXOTHERM SEIN, DASS DER ETHER AUFSIEDET!**

Die - falls vorhanden, auch mit der aufbewahrten Fraktion vorsichtig vereinigten etherischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren in einem tarierten Kolben abgedampft.

Ausbeute (roh): ..... g

Der Rückstand wird umkristallisiert.

Ausbeute (rein): ..... g      Schmelzpunkt.: ..... °C

#### Fragen vor der 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 im Detail an.
3. Wie kann das Reaktionsende festgestellt werden?
4. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und deren Struktursicherung.
5. Wie unterscheiden sich Edukt und Produkt im <sup>1</sup>H-NMR und IR?
6. Hier ist es egal, ob Säure oder Base extrahiert wird. Vorausgesetzt, die Reaktion ist vollständig abgelaufen! Was ist zu erwarten, wenn noch Edukt vorhanden ist. Welche Aufarbeitung ist dann zu wählen?
7. Berechnen Sie die Menge an NaOH-Plätzchen, um 20 mL einer 10%igen NaOH-Lösung anzusetzen:

#### Aufgaben nach der Durchführung des Versuchs:

8. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 4!

#### Literatur:

Teil 4: *Org. Synth. Col. Vol. 11*, 526-527.

Carey/Sundberg: Kap. 18, S. 956 ff.