

Verfasser : Florian Raffegerst
Mitarbeiter :
Praktikumleiter : Prof. Dr. Herold
Betreuer : Dipl.-Ing. Duta
Versuchstag : Dienstag, den 25.03., 01.04. und 08.04.2003



Fachbereich
Technische Chemie

Organisch-chemisches Praktikum

Versuch Nr. 17-01

Grignard-Reaktion

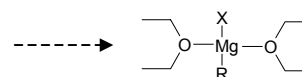
1. Literatur

- [1] Praktikumanleitung zum Praktikum Organische Chemie TC4
- [2] Vorlesungsmitschrift zur Vorlesung Organische Chemie II, TC4
- [3] Organikum, Verlag Wiley-VCH Weinheim, 21. Auflage, 2001
- [4] D'Ans/Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker Band II, 4. Auflage 1983, Springer Verlag

2. Chemische Grundlagen

Die Grignard-Reaktion kann zu *prim.*, *sec.* und *tert.* Alkoholen und zu Carbonsäuren führen. Um Carbonsäuren zu produzieren leitet man in die etherische Grignard-Lösung trockenes *Kohlendioxid* ein. Eine Grignard-Verbindung ist ein Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenid, meist ein Bromid. Um es herzustellen löst man Magnesium in absolut trockenem Ether und gibt ein Alkyl- oder Arylhalogenid hinzu. Dabei bildet sich unter Umpolung am C-Atom das Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenid. Die Grignard-Verbindung hat zwei Moleküle Ether komplex am Magnesium gebunden. Es wird vermutet, dass die Verbindung in Lösung vorwiegend dimolekular vorliegt, der Einfachheit wegen lässt man in der Regel den Ether und die Dimolekularität beim Schreiben weg. Es wird nur $R-MgX$, wobei R dem organischen Rest und X dem Halogenid entspricht, geschrieben. Grignard-Verbindungen sind extrem wasserempfindlich und reagieren heftig zum entsprechenden Kohlenwasserstoff und Magnesium-hydroxyhalogenid, darum muss man in absolut wasserfreiem Medium arbeiten. Der *Magnesium-halogenidrest* lagert sich immer an das *elektronegativste* Element des zweiten Eduktes als Kation an. Der organische Rest reagiert als *Carbanion* mit dem benachbarten C-Atom. Hydrolysiert man das so gewonnene Zwischenprodukt wird der Magnesiumhalogenidrest durch ein Proton ausgetauscht und es entsteht je nach Edukt das entsprechende Produkt und Magnesiumhydroxyhalogenid.

Grignard-Reagenzien werden am besten in Ether hergestellt, da sie von diesem Lösungsmittel komplexiert und stabilisiert werden.

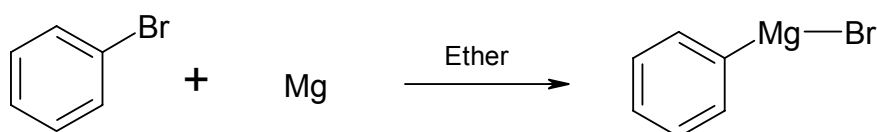


2.1 Herstellung von absolut trockenem Ether

Ether wird getrocknet, indem er durch ein Molsieb mit Korngröße 4 A ‚geschickt‘ wird. Da die Kapazität eines solchen Molsiebes relativ gering ist, muss der Ether zuvor auf KOH-Plätzchen vorgetrocknet werden.

2.2 Herstellung des Grignard-Reagenz

Bevor die eigentliche Reaktion stattfinden kann, muss das Grignard-Reagenz (Phenylgrignard) aus Brombenzol und Magnesium-Späne hergestellt werden. Dies geschieht nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Reaktivität der Phenylgruppe wird durch diese Reaktion stark erhöht. Es findet eine Umpolung statt. Die Folge ist eine positive Partialladung am Magnesium, was eine negative Partialladung an der Phenylgruppe, also ein nukleophiles Zentrum, nach sich zieht.

2.3 Herstellung von CO₂

Das später einzuleitende CO₂ wird mit der in Abb.1 dargestellten Apparatur aus Salzsäure und Calciumhydrogencarbonat hergestellt.

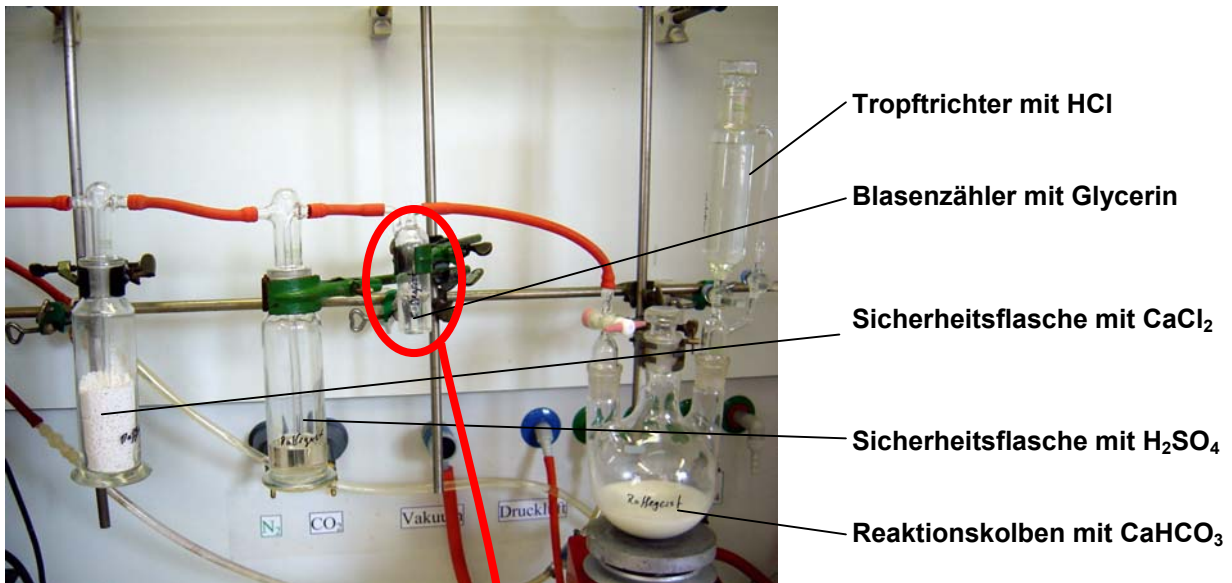


Abb.1: Apparatur zur Herstellung von CO₂



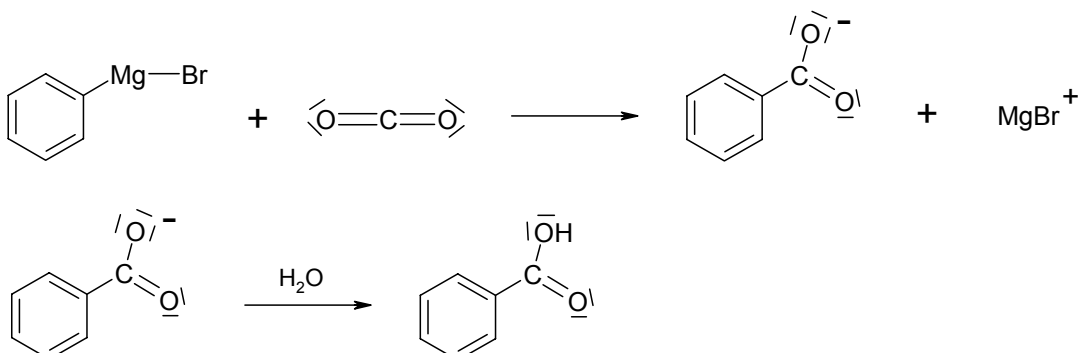
Abb.2: Blasenzähler mit Glycerin

Der Blasenzähler ist wichtig, um zu erkennen, ob Kohlendioxid entsteht. Glycerin wurde gewählt, weil es sehr dickflüssig ist und Gasblasen sehr gut zu erkennen sind.

In der ersten Sicherheitsflasche mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Gas getrocknet, in der zweiten Sicherheitsflasche nochmals getrocknet und mitgerissenes H₂SO₄ zurückgehalten.

2.4 Additionsreaktion

An das C-Atom des Kohlendioxids kann nun eine Addition durch das Grignard-Reagenz erfolgen:



3. Stoffdaten

Chemikalien					physikalische Eigenschaften		Sicherheit
	M / g·mol ⁻¹	n _{benötigt} / mol	m _{benötigt} / g	V / ml	Sdp. T _S / °C (bei 1,013bar)	Smp. T _{Sm} / °C	R-Sätze S-Sätze
Diethylether	74.12			110	34	-	R 12, 19 S 9-16, 29-33 (F+)
Brombenzol	157.02	0.25	39.25				R 10, 38, 51-53 S 61
Magnesium-Späne	24.31	0.25	6.1		-	651	R 5, 11 S 7-8, 43
Salzsäure 28%ig	36.00			40			R 34-37 S 22-28, 45 (C)
Benzoessäure	122.12	erwartet: <=0.08	erwartet: <=9.77		249	121-123	R 22-36 S 24 (Xn)
Natriumhydrogen-carbonat	84.01		10 pro 100ml Lösung			270	Giftklasse 5

4. Arbeitsvorschrift**4.1 benötigte Geräte**

Standardrührerapparatur:

- Dreihalskolben
- Rührermotor
- Rührer mit Flexkupplung
- Y-Stück
- Laborboy
- Intensiv - Kühler
- Tropftrichter
- Schliffenmeyerkolben mit Stopfen
- Eisbad (Eis-Salz-Mischung)

Isolierung und Aufarbeitung:

- Scheidetrichter
- Bechergläser
- Weithalslerlenmeierkolben
- Nutschenfilter und -flasche
- Petrischale

Identifizierung des Produktes:

- Gerät zur Siedepunktsbestimmung
- Schmelzcomputer
- Kapillarröhrchen
- DC-Platte und Zubehör

4.2 Vorbereitung und Durchführung

Entsprechend Abbildung 3 wurde eine Standardrührerapparatur aufgebaut. In den Dreihalskolben wurden daraufhin 25ml Diethylether vorgelegt, der vorher mit Iod-Stärke-Papier auf Peroxide überprüft worden ist. Anschließend wurden 6.10g (0.25mol) Magnesium-Späne hinzugegeben.

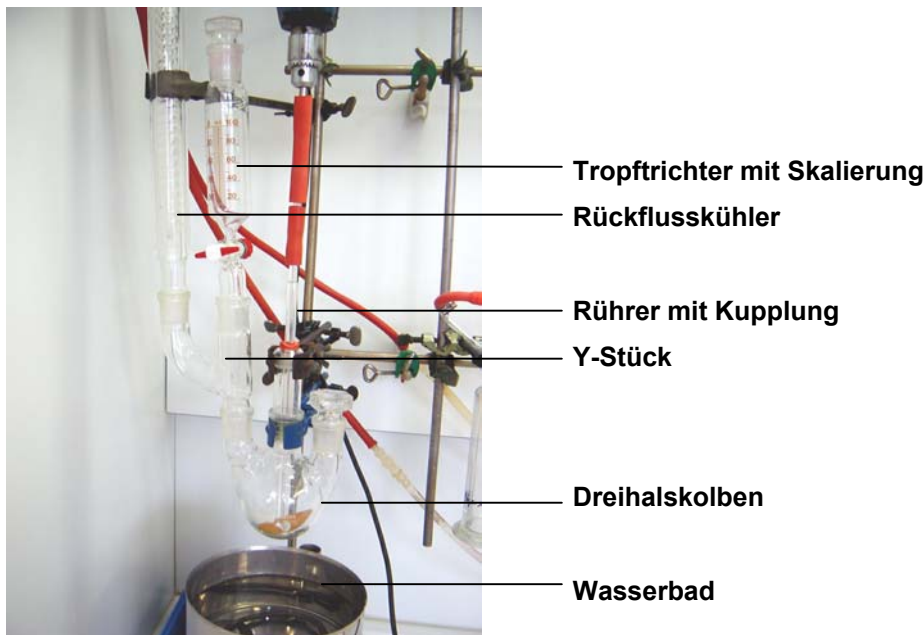


Abb.3: 250ml - Rührerapparatur

Da bei der nun folgenden Zugabe des Brombenzols ein schneller Temperaturanstieg zu erwarten war, wurde ein Eisbad bereitgehalten. Das Brombenzol wurde im Tropftrichter eingewogen und vorgelegt.

Der Rührer wurde eingeschaltet. Nun wurden etwa 5 % der gesamten Brombenzoldmenge durch den Tropftrichter in den Kolben überführt. Da die Reaktion nicht sofort ansprang, wurden einige Tropfen Brom hinzugegeben. Die Reaktion begann zu laufen.

Anschließend wurden 60ml Ether im Tropftrichter mit dem restlichen Brombenzol vermischt und langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Dabei wurde die Tropfgeschwindigkeit so gewählt, dass der Ether nur schwach siedete (Temperatur konstant bei 36°C). Das Wasserbad besaß eine Temperatur von 50°C.

Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin bei dieser Temperatur 90 Minuten gerührt, wonach sich die Magnesiumspäne fast vollständig gelöst hatten. Nachdem das Gemisch mit einem Eisbad auf – 10°C abgekühlt war, wurde CO₂ eingeleitet, wobei eine stark exotherme Reaktion beobachtet werden konnte. Die CO₂-Einleitung wurde weitergeführt bis keine Reaktionswärme mehr zu beobachten war, was auf eine vollständige Umsetzung hindeutete. Die Temperatur durfte 0°C nicht überschreiten. Nachfolgend wurde nochmals ca. 60 Minuten CO₂ eingeleitet.

Nach der nun folgenden Zugabe von 25g Eiswasser, fiel Magnesiumhydroxid aus (eine stark exotherme Reaktion; der Ether begann sofort zu sieden). Die Reaktionslösung wurde zu einer milchig-weißen Suspension. Durch Zugabe einer Mischung aus 40ml 28%iger Salzsäure und 40g Eis wurde das Magnesium und -hydroxid wieder gelöst und die Lösung verfärbte sich gelb und wurde klar. Die entstehende Neutralisationswärme war sehr gering und musste nicht beachtet werden, jedoch musste der entstehende Wasserstoff überwacht und sorgfältig in die Absaugung geleitet werden.

Wurde der Rührer zeitweilig ausgeschaltet, konnte eine Phasentrennung beobachtet werden (Abb.4).

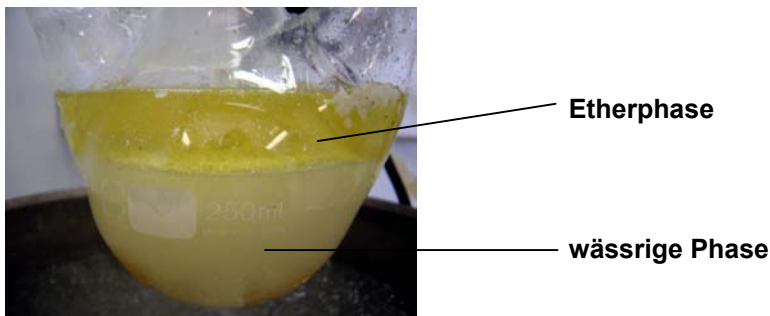


Abb.4: beobachtete Phasentrennung

War alles $Mg(OH)_2$ und Mg gelöst, wurde das Reaktionsgemisch in den Scheidetrichter überführt.

4.3 Isolierung, Reinigung und Trocknung des Produktes

4.3.1 Isolierung

Die leicht trübe wässrige Phase, in der sich Magnesiumchlorid befand und die noch zweimal mit Ether extrahiert worden war, wurde verworfen, die kräftig gelbe und klare organische Phase (Etherphase), enthielt das Produkt (Benzoessäure) und evtl. Nebenprodukte (Diphenyl, Benzol - falls noch unumgesetztes Grignard-Reagenz vor der Hydrolyse vorhanden war und mit hydrolysiert wurde).

Das nun in Ether vorliegende Rohprodukt wurde auf Natriumsulfat (10g pro 100ml Lösung) getrocknet.

Um möglicherweise im Trockenmittel festsitzendes Produkt zu extrahieren, wurde das Trockenmittel mit 50ml Ether gerührt, wobei das Produkt in Lösung und nicht verloren geht.

Anschließend wurde ein DC durchgeführt um zu überprüfen, ob wirklich kein Produkt mehr gebunden ist. Um zu testen, ob sich auch wirklich das gewünschte Produkt gebildet hat, wurde ein DC von der Etherphase und von reiner Benzoessäure als Referenz gemacht (Abb.5), wobei sich herausstellte, das neben dem gewünschten Produkt auch noch Diphenyl vorlag. Als Eluent wurde bei allen DC's ein Gemisch aus Petrolether : Ethylacetat im Verhältnis 9 : 1 gewählt. Die Ergebnisse wurde unter UV - Licht bei einer Wellenlänge von 254nm betrachtet.

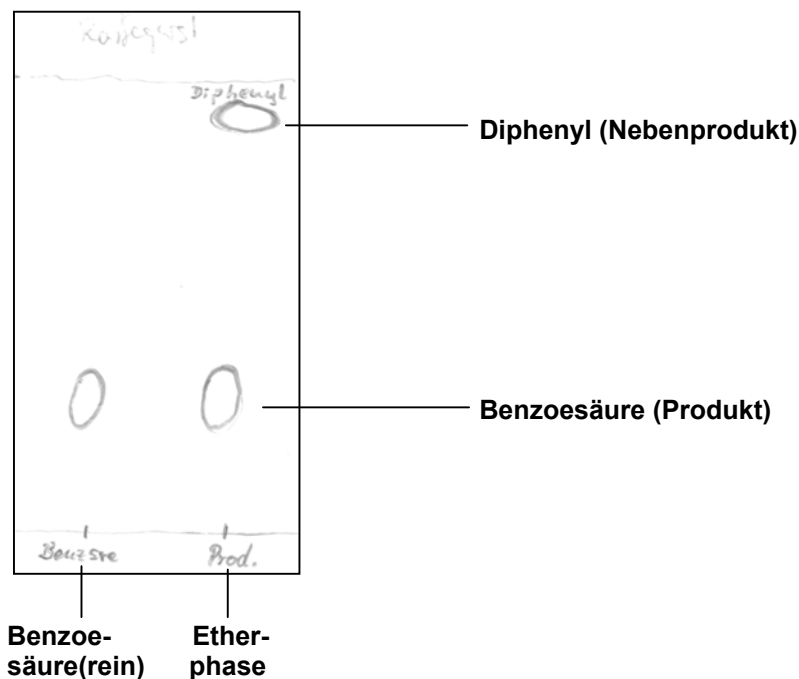


Abb.5: DC von Etherphase

4.3.2 Reinigung (Säure-Base-Trennung) und Trocknung

Das Rohprodukt in Ether wurde mit 50ml NaOH ca. 60 Minuten gerührt und der pH-Wert überprüft. Die Lösung musste stark basisch sein!

Danach wurde das Gemisch in den Scheidetrichter überführt und die Phasen getrennt, wobei in der wässrigen Phase das Produkt und in der organischen Phase die Nebenprodukte vorlagen.

Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit 25ml Ether extrahiert, um möglichst alle Nebenprodukte herauszufiltern. Daraufhin wurde die wässrige Phase mit 4ml 98%iger Schwefelsäure versetzt und das Produkt fiel aus (weißer Niederschlag).

Nachdem das Produkt abgenutscht und mit Mutterlauge und Wasser gewaschen war, wurde es in eine Petrischale überführt, zerkleinert und im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

5. Identifizierung des Produktes

Vom gereinigten Produkt wurde zuerst mit einem manuellen Schmelzpunktbestimmungsgerät der Schmelzpunkt bestimmt und dann mittels Schmelzcomputer überprüft.

theoretischer Schmelzpunkt:	121-123°C
manuell ermittelter Schmelzpunkt:	122°C
Computerwert:	121.9°C

Das Produkt wurde als Benzoesäure identifiziert.

6. Bestimmung der Produktausbeute

theoretische Ausbeute [3]:	30.53g
praktisch max. erwartete Ausbeute [1]:	9.77g
der Versuch brachte:	4.27g

Dies entspricht einer Ausbeute von 43.7% der maximal erwarteten Ausbeute.

7. Entsorgung der Chemikalien

Die Lösungen wurden in den Sammelbehälter für halogenhaltige organische Abfälle entsorgt. Das Produkt wurde von der Assistentin in einer Flasche eingesammelt.

8. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die einzelnen Schritte des Versuches verliefen problemlos und einwandfrei. Jedoch wurde eine höhere Ausbeute der Reaktion erwartet. Eventuelle Verluste könnten beim Extrahieren und Abnutschen entstanden sein oder die Nebenreaktionen (z.B. Wurtz-Kupplung) waren zu massiv, dennoch ist der Versuch im Großen und Ganzen erfolgreich verlaufen.

