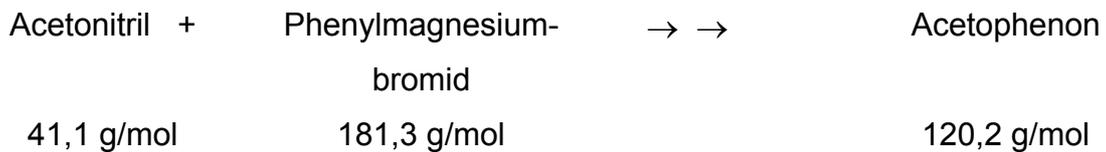
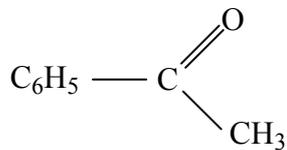
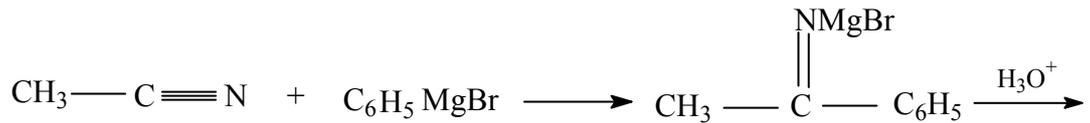


Darstellung von Acetophenon (1)

Präparat 3

1. Reaktionstyp: Grignard-Reaktion

2. Reaktionsgleichung:



R- und S-Sätze der im Versuch verwendeten und entstehenden Chemikalien:

1. Brombenzol

– Xi (reizend), N (umweltgefährlich)

– R 10-38-51/53

– S 61

2. Magnesium

– F (leichtentzündlich)

– R 11-15

– S 7/8-43.6

3. Ether

– F+ (hochentzündlich), Xn (gesundheitsschädlich)

– R 12-19-22-66-67

– S 9-16-29-33

4. Acetonitril

- F (leichtentzündlich), T (giftig)
- R 11-23/24/25
- S 16-27-45

5. Schwefelsäure

- C (ätzend)
- R 35
- S 26-30-36/37/39-45

6. Acetophenon

- Xn (gesundheitsschädlich)
- R 22-36
- S 26

3. Durchführung der Reaktion:

3.1. Berechnung des Ansatzes

In der Reaktionsvorschrift des Gattermann-Wieland ist der Ansatz für 10 g Produkt schon unter Einbeziehung der Ausbeute, die ca. 50% beträgt, angegeben.

3.2. Durchführung

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern und einem Rückflußkühler wurden 6,4 g (0,25 mol) Magnesium vorgelegt. Aus dem einen Tropftrichter wurden 100 ml Ether, der vorher mit Hilfe von Natrium getrocknet worden ist, und aus dem anderen 40 g (0,25 mol) Brombenzol zugetropft. Dies geschah abwechselnd immer so, daß die einmal gestartete Reaktion mäßig aber konstant von selber weiterging. Als diese Reaktion abflaute, wurde die Lösung zum Sieden erhitzt, bis sich fast alle Magnesiumsplitter gelöst hatten. Zu dieser etherischen Lösung des Phenylmagnesiumbromids wurden 8 g (0,195 mol) Acetonitril in 10 ml Ether getropft.

[Bei der Durchführung dieses Schrittes kam es im Versuch zu einem Fehler: Ich gab eine kleine Menge des Acetonitrils zu der Lösung, bevor die Magnesiumspäne vollständig reagiert hatten, wodurch es zu keiner vollständigen Umsetzung zur Grignard-Verbindung kam.]

Nach der vollständigen Zugabe des Acetonitrils wurde das Reaktionsgemisch noch für eine Stunde auf dem Ölbad im Sieden erhalten. Nachdem das Gemisch in einem

1000-ml-Rundkolben auf 100 g Eis gegossen wurde, wurde 100 ml konzentrierte H_2SO_4 hinzugegeben und der Ether mit dem entstandenen Acetophenon in einer Wasserdampfdestillation übergetrieben. Nach Abrotieren des Ethers wurde im Vakuum fraktionierend destilliert, dabei ging die Acetophenon-Fraktion bei einem Druck von 15 mbar bei ca. 85°C über.

Ausbeute: 22 g = 100%
 3,7 g = 17% (Literatur: 45%(1))

4. Physikalische Daten des Produktes

Acetophenon	Kp. in $^\circ\text{C}$	
	Literaturwert:	200 (1)
	exp. erm. Wert:	199
	n_D^{20}	
	Literaturwert:	1,5339
	exp. erm. Wert:	1,5338

5. Spektrenauswertung

Im Folgenden werden die wichtigsten Banden des vorliegenden Spektrums genannt:

Nr.	Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung	Schwingungsart
1	3320	C=O-Doppelbindung	Oberschwingung der C=O-Valenzschwingung
2	3020	Ar-H	C-H-Valenzschwingung
3	2980	-CH ₃	C-H-Valenzschwingung
4	1660	C=O-Doppelbindung	C=O-Valenzschwingung
5	1590	aromatische C-C-Doppelbindungen	C-C-Valenzschwingung
6	1440	-CH ₃	C-H-Deformationsschwingung
7	760	5 benachbarte aromatische CH-Bindungen	C-H-Deformationsschwingungen (out of plane)
8	685	5 benachbarte aromatische CH-Bindungen	C-H-Deformationsschwingungen (out of plane)

6. Mechanismus

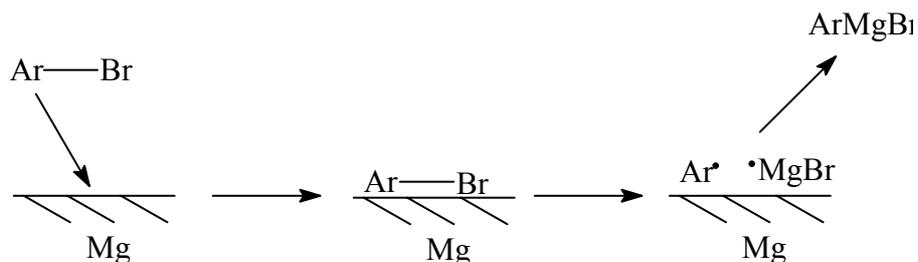
Grignard-Reaktionen sind allgemein Additionen von magnesiumorganischen Verbindungen an polare Mehrfachbindungen, am gebräuchlichsten ist die Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen, deren Hydrolyse dann zu Alkoholen führt.

Die Umsetzung eines Nitrils, wie im vorliegenden Versuch, ist ein Beispiel dafür, daß nicht nur Carbonylverbindungen, sondern auch Substrate mit anderen polaren Mehrfachbindungen, hier eine C-N-Dreifachbindung, mit Grignard-Reagenzien umgesetzt werden können.

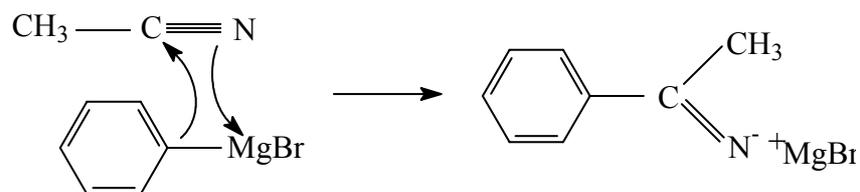
Bei der Addition magnesiumorganischer Verbindungen (hier: Phenylmagnesiumbromid) an Nitrile (hier: Acetonitril) entstehen die Anionen von Iminen. Bei saurer Aufarbeitung bildet sich das neutrale Imin, das rasch zum Keton (hier: Acetophenon) hydrolysiert.

Der Mechanismus lautet wie folgt:

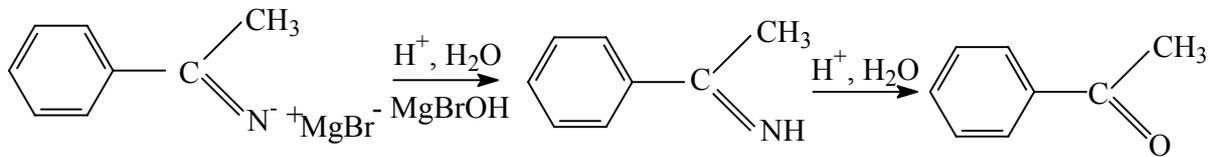
Die Herstellung der Grignard-Reagenzien erfolgt in etherischer Lösung durch Umsetzung eines Halogenids mit elementarem Magnesium. Die Reaktion erfolgt an der Metalloberfläche, wo durch Übertragung eines Elektrons vom Magnesium zum Halogenid ein (in diesem speziellen Fall) Phenylradikal gebildet wird. An der Oberfläche findet auch die Vereinigung der Radikale unter Bildung des Grignard-Reagenzes statt, das in die Lösung diffundiert und dort durch Komplexierung stabilisiert wird:



Die eigentliche Reaktion beginnt im ersten Schritt mit der Übertragung des Phenylrestes des Grignard-Reagenzes mit seinem Bindungselektronenpaar auf das C-Atom der Nitril-Gruppe, während vom Stickstoff eine Bindung zum Magnesium geknüpft wird; es entsteht das Magnesiumsalz des Imins:



Bei einer sauren Aufarbeitung dieses Zwischenproduktes entsteht im zweiten Schritt der Reaktion das neutrale Imin, das aber unter diesen Bedingungen schnell zum Acetophenon hydrolysiert wird:



7. Abfallentsorgung

- Der Natriumdraht wurde als Natriumethanolat im Behälter „halogenfreie Kohlenwasserstoffe“ entsorgt
- Der mit einem Rotationsverdampfer abgezogene Ether wurde im Abfallbehälter „halogenfreie Kohlenwasserstoffe“ entsorgt.
- Die wässrige Phase wurde nach starker Verdünnung über die Abflüsse entsorgt.

8. Literatur

- (1) Ludwig Gattermann, Heinrich Wielandt, Die Praxis des organischen Chemikers, 43. Auflage, De Gruyter 1982, Berlin, S. 431 ff.
- (2) Sadtler Standard Spektren, Sadtler Research Laboratories, IR Grating Spectrum 8290K, Philadelphia 1970