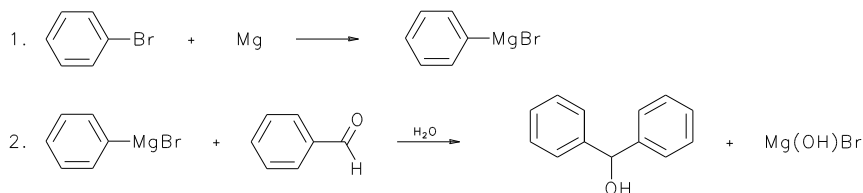


8.2.1. Benzhydrol

Benzhydrol ist eine Stufe eines Vierstufenpräparates: Benzhydrol → Benzophenon (7.2.2.) → Benzophenonoxim (8.3.1.) → Benzanilid (11.5.)

Reaktion:



Ansatz: 3,2 g (0,13 mol) Mg-Späne
20,0 g (13,4 mL; 0,13 mol) Brombenzol
10,6 g (10 mL, 0,1 mol) frisch destillierter Benzaldehyd
ca. 150 mL Diethylether, davon 70 mL absolut
Natriumhydrogensulfit, Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Petrolether

Vorschrift: In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr werden die Magnesiumspäne mit abs. Diethylether versetzt, so dass sie gerade bedeckt sind (ca. 10 mL). Dazu werden ca. 1 mL Brombenzol gegeben. Die Reaktion soll „anspringen“, was sich durch eine leichte Trübung der Lösung und durch Erwärmen des Diethylethers bis zum Sieden bemerkbar macht. Evtl. ca. 5 Minuten warten. Gegebenenfalls kann die Reaktion mit einigen Tropfen Br₂, CCl₄ oder einigen Körnchen J₂ und durch gelindes punktuell Erwärmen gestartet werden. Es ist günstiger in dieser Phase nicht zu Rühren.

Nach dem Anspringen wird das restliche Brombenzol, gelöst in 40 mL abs. Diethylether, unter Rühren so zugegeben, dass der Diethylether siedet. Falls die Reaktion sehr heftig wird, kühlt man den Rundkolben. Bei zu stürmischem Verlauf können erhebliche Mengen an Biphenyl als Nebenprodukt entstehen. Anschließend wird zum Sieden erhitzt, bis sich praktisch alles Magnesium gelöst hat (etwa 30 min). (Heizbad vorheizen auf ca. 45 °C)

Nach Abkühlung werden sofort unter Rühren und Kühlung zur Grignard-Reagens-Lösung 10 ml Benzaldehyd, gelöst in 10 mL abs. Diethylether, getropft. Wenn die Zugabe beendet ist, erhitzt man 30 min zum Sieden, kühlt ab, hydrolysiert durch Zugabe von 20-30 g zerstoßenem Eis und gibt so viel halbkonzentrierte Salzsäure zu, bis sich der während der Umsetzung entstandene Niederschlag gerade löst (etwa 20 mL).

Die etherische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 40 mL „ungetrocknetem“ Diethylether extrahiert. Zur Abtrennung von unumgesetztem Benzaldehyd werden die vereinigten Etherextrakte zweimal mehrere Minuten mit je 10 mL 40%-iger Natriumhydrogensulfitlösung*** kräftig geschüttelt. Danach wird die etherische Lösung mit 10 mL verdünnter Natriumcarbonatlösung sowie 20 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach vollständiger**** Abtrennung des Diethylethers am Rotationsverdampfer und Abkühlung erstarrt das zunächst erhaltene gelbliche Öl. Das Rohprodukt wird aus Petrolether umkristallisiert.

Literatur: L. Gattermann, Th. Wieland, *Praxis des organischen Chemikers*, Verlag de Gruyter, Berlin, **1982**, 43. Auflage, S. 432-433; Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Auflage, **1999**, S. 543-545

Produkt: Benzhydrol, Schmp.: 68 °C,

Mechanismus: Umsetzung einer Grignard-Verbindung mit einem Aldehyd unter Bildung eines sekundären Alkohols

Bemerkungen: *** Die 40 %ige wässrige Lösung wird durch Lösen von Natriumdisulfit hergestellt. **** Es ist darauf zu achten, daß der Diethylether vollständig entfernt wird. Deshalb Ether zuerst bei nur sehr geringem Unterdruck und niedriger Temperatur (ca. 800 Torr, 30 °C) abtrennen und nach Entsorgung des abgetrennten Ethers weiter Erhitzen am Rotationsverdampfer bei einer Heizbadtemperatur von bis zu 80 °C.

Gefährdung: Benzaldehyd, Natriumdisulfit und Natriumhydrogensulfit sind gesundheitsschädlich (Xn), der Kontakt mit dem menschlichen Körper und das Einatmen der Dämpfe soll vermieden werden. Brombenzol und Natriumcarbonat wirken reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich. Er kann explosionsfähige Peroxyde bilden. Er ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen. Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Magnesium und Petrolether sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten. Salzsäure wirkt ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden.

Entsorgung: Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Waschlösungen in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Diethylether und Petrolether in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel.

Zeitaufwand: Apparaturaufbau 1,0 h, Herstellung d. abs. Diethylethers: 2,5 - 3,0 h; Reaktionsdauer 3,5 h; Aufarbeitung 2,0 h

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Benzhydrol	184,24	63-65	297-299			
Brombenzol	157,02	-31	156	Xi, N	H226, H315, H411	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P273, P280, P302+P352, P303+P361+P353, P321, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P501
Benzaldehyd	106,13	-56	179	Xn	H302	P264, P301+P312, P330, P501
Diethylether	74,12	-116	34	F+, Xn	EUH019, EUH066, H224, H302, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P330, P370+P378, P403+P235, P501
Petrolether	>-80	50 - 70		F, Xn, N	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P273, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P308+P313, P321, P331, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P405, P501
Magnesium, (Späne)	24,31	651	1107	F	H228, H251, H261	P210, P223, P231+P232, P235+P410, P240, P241, P242, P243, P280, P335+P334, P370+P378, P402+P404, P407, P413, P420, P501
Salzsäure, >25 %		-70	107	C	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501
Natriumcarbonat	165,99	854	1600	Xi	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Natriumdisulfit	190,10	150 (Z)		Xn	EUH031, H302, H318	P264, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P310, P330, P501
Natriumhydrogensulfit- 39%-ig		-44	146	Xn	EUH031, H302	P264, P301+P312, P330, P501
Natriumsulfat	142,04	888				

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Petrolether	ADL	BHK	WK	WA	LA	A	PSch
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	
Natriumcarbonat	DT	BK	WK	WA	L	WEA	
Natriumhydrogensulfit-39%-ig	DL	BHK	WK	WA	L	WEA	
Magnesium, (Späne)	TD	BK		W	L	WEA	Smetallbrandpulver, Feuerlöscher PM
Brombenzol	ADL	BHK	WK	WA	L	WEA	WCSchP
Benzaldehyd	ADL	BHK	W	W	L	WEA	PschFeuerlöscher P u. K
Benzhydrol	D	BK	W	W	L	W	WSchP
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		
Natriumdisulfit	ADT	BK	WK	WA	L	WEA	