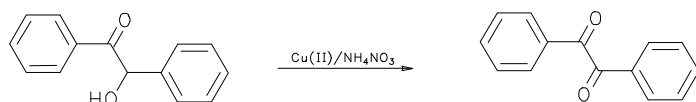


7.2.1. Benzil

Benzil ist eine Stufe eines Dreistufenpräparates:

1. Stufe: Benzoin (8.3.2.)
2. Stufe: Benzil
3. Stufe: Benzilsäure (11.4)

Reaktion:



Ansatz: 8,5 g Benzoin
25 mL Eisessig
4,0 g Ammoniumnitrat
0,6 g Kupfer(II)acetat
Methanol, Ethanol

Vorschrift: Benzoin, Eisessig und Ammoniumnitrat werden mit 5 mL einer 2%-igen Kupferacetatlösung versetzt und gerührt. Unter leichtem Erwärmen beginnt nach Auflösung der Reaktionspartner die Stickstoffentwicklung. Nachdem dann zur Vervollständigung der Reaktion die grüngefärbte Lösung noch etwa 1,5 Stunden zum Rückfluss erhitzt wurde, wird die Reaktionsmischung nach Abkühlung auf 50 – 60 °C unter Rühren in 40 mL Eiswasser eingetragen. Es erfolgt die Kristallisation des Benzils. Wenn sie abgeschlossen ist, wird saugfiltriert und mit Wasser gewaschen. Benzil soll aus Methanol oder 75-%igem Ethanol umkristallisiert werden.

Bemerkungen:

- (1) Der Ansatz kann entsprechend der Ausbeute an Benzoin auch verringert werden.
- (2) Die 2%-ige Kupfer(II)acetatlösung wird durch Lösen von 0,6 g Kupfer(II)acetat-Monohydrat in 25 mL 10%-iger Essigsäure hergestellt.
- (3) Ausgefallene basische Kupfersalze werden abfiltriert.
- (5) Die Reaktion soll dünnenschichtchromatographisch verfolgt werden. Bedingungen: Silicagelfolien; Laufmittel: Methylenechlorid; Detektion: unter UV-Licht bzw. in der Jodkammer; R_F-werte: Benzil 0,62, Benzoin 0,33. Nehmen Sie Proben bei 0,5; 1 und 1,5 h Reaktionsdauer. Gegebenenfalls soll die Reaktionszeit erhöht werden! Die DCs sind ins Laborjournal einzukleben.
- (6) Ein interessanter Versuch: Man löst jeweils 0,1 g Benzoin (wird nicht in die Synthese eingesetzt) und Benzil im Reagenzglas in 10 mL Ethanol und fügt in der Kälte einige Tropfen Kalilauge hinzu. Sofort entsteht eine rote Färbung, die beim Schütteln an der Luft verschwindet, nach kurzer Zeit aber wiederkehrt. Durch erneutes Schütteln wird die Lösung wieder entfärbt. Der Wechsel der Farbe lässt sich mehrmals wiederholen. Ursache der Farbe ist die Bildung des roten Radikals Benzilkalium.

Mechanismus: Oxidation eines sekundären Alkohols zu einem Keton

Produkt: Benzil: Schmp.: 95°C

Literatur nach Weiss und Adam *J.Amer. Chem. Soc.* **70**, **1948**, S.3666

Gefährdung: Benzil wirkt reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen sowie Berührung mit Haut und Augen vermeiden. Benzoin und Kupfer(II)acetat sind gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen

der Dämpfe vermeiden. Ethanol ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten. Ammoniumnitrat ist brandfördernd (O), jeden Kontakt mit brennbaren Stoffen vermeiden.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Heizbad entfernen, Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, abkühlen lassen

Abzug schließen

Entsorgung: Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Waschwasser in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Methanol und Ethanol in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Methylenchlorid in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Benzil	210,23	94-96	346 (Z)	Xi	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
Benzoin	212,25	134-136	344			
Ammoniumnitrat	80,04	169	302	O	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
Kupferacetat, Monohydrat	199,65	115	240 (Z)	Xn, N	H302, H315, H319, H335, H410	P261, P264, P273, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P362, P391, P403+P233, P405, P501
Essigsäure	60,05	15-16	118	C	H226, H314	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P403+P235, P405, P501
Methanol	32,04	-98	64,6	T, F	H225, H301, H311, H331, H370	P210, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P307+P311, P321, P330, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501
Ethanol	46,07	-114	78,2	F	H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501

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
Benzil	DTK	BK	KW	WA	L	WEA	WCSchP
Benzoin	DK	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
Ammoniumnitrat	DT	BK	WK	W	L	WEA	WPSchFeuerlöscher PG, K, Sprühwasser
Kupferacetat, Monohydrat	DT	BK	WK	W	L	WEA	
Essigsäure	ADL	BK	WK	WA	LA	WA	WCSchP
Methanol	ADL	BHK	WK	WA	LB	EFA	PSch
Ethanol	DKL	BHK	WK	WA	L	WA	CSchP

Kürzel

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atenschutzmaske mit Filter	T	Trockenlöscher verwenden
D	Behälter dicht verschlossen halten	B	Schutzbrille	W	mit Wasser löschen
K	Behälter kühl aufbewahren	G	Gesichtsschutzschirm	F	mit flüssigkeitsbindendem Mittel aufnehmen
L	Aufbewahrung und Verarbeitung an gut belüfteten Ort	H	Schutzhandschuhe	C	CO ₂ -Löscher verwenden
S	Sichern mit Schutzscheibe	K	Schutzkittel oder Schürze	S	Mit Sand löschen
T	Behälter trocken halten			Sch	Schaumlöscher
G	Behälter im Gefrierschrank lagern			P	Pulverlöscher

Anweisungen zur Ersten Hilfe							
bei Hautkontakt		bei Augenkontakt		bei Inhalation		bei Verschlucken	
K	Kontaminierte Kleidung sofort entfernen	T	gesondert aufgeführte Augentropfen benutzen	L	Frischlucht zuführen	F	gesondert aufgeführte Flüssigkeit trinken
F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	B	Atmung kontrollieren, künstliche Beatmung	W	Wasser trinken
W	mit Wasser spülen, waschen oder duschen	W	mit Wasser spülen	A	Arzt aufsuchen	A	Arzt aufsuchen
V	Verband als Infektionsschutz erforderlich	V	Augenverband erforderlich	D	Dexamethason-Spray anwenden	E	Erbrechen auslösen
A	Arzt aufsuchen	A	Augenarzt aufsuchen			K	Aktivkohleschlammung trinken