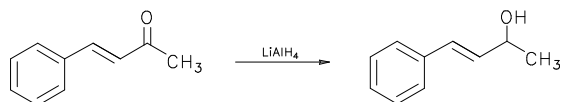


7.5.1. α -Styrylethanol

α -Styrylethanol ist eine Stufe eines Zweistufenpräparates:

1. Stufe: 4-Phenylbut-3-en-2-on (9.3.2.) 2. Stufe: α -Styrylethanol

Reaktion:



Ansatz:

15,0 g Benzylidenacetone

1,5 g LiAlH₄

110 mL abs. Diethylether

10 mL Essigsäureethylester

Calciumchlorid, Schwefelsäure, Natriumchlorid, Natriumsulfat

Vorschrift: Zu 1,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 70 mL abs. Diethylether wird unter Rühren frisch destilliertes Benzylidenacetone in 40 mL abs. Diethylether so zugetropft, dass der Diethylether mäßig siedet. Danach wird weitere zwei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und überschüssiges Reagens unter Rühren durch vorsichtige Zugabe von 10 mL Essigsäureethylester zersetzt. Nach weiterem zehnmütigem Rühren, werden vorsichtig 10 mL Wasser zugegeben, zu Beginn tropfenweise für den Fall, dass noch immer unzersetztes LiAlH₄ vorhanden ist. Danach wird der gebildete Aluminiumhydroxidniederschlag mit so viel 10 %-iger Schwefelsäure aufgelöst, wie dafür erforderlich sind. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige dreimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Bemerkungen:

- (1) Die Durchführung der Reaktion muss unter Feuchtigkeitsausschluss erfolgen! Es ist auf absolute Trockenheit aller Chemikalien und Geräte zu achten.
- (2) LiAlH₄ ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich und an der Luft selbstentzündlich: deshalb Vorsicht beim Zerkleinern. Temperaturverlauf der Reaktion kontrollieren. Bei der Zersetzung von überschüssigem Hydrid unter dem Abzug arbeiten und die Arbeitsvorschrift exakt einhalten: es besteht die Gefahr einer stürmischen Wasserstoffentwicklung.
- (3) Selbstverständlich können bzw. sollen Sie bei einem Druck unterhalb 21 mm destillieren, wenn das möglich ist, was zu einer weiteren Siedepunktniedrigung führt. Verwenden Sie zur Umrechnung der Siedetemperatur das Nomogramm aus der Vorlesung. Beachten Sie, dass als Nebenprodukte 1-Phenylbutan-3-on (Sdp: 235 °C) und 4-Phenylbutan-2-ol (Sdp: 239 °C) entstehen können, welche jeweils nur geringfügig niedriger als das Produkt siedet. Deshalb müssen Sie die Fraktionen sorgfältig trennen.
- (4) Vom Produkt und auch den vermeintlichen Nebenprodukten sind die NMR-Spektren anzufertigen! Es soll im Protokoll das Verhältnis der Produkte zueinander bestimmt und die Entstehung beider Produkte diskutiert werden!

Mechanismus: Reduktion einer Carbonylverbindung durch ein komplexes Hydrid

Produkt: α -Styrylethanol: Schmp.: 34 °C; Sdp.: 144 °C/21 mm

Literatur:

Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, 1999, 20. Auflage, 537-538

Gefährdung: Lithiumaluminiumhydrid ist feuchtigkeitsempfindlich und leichtentzündlich (F), Kontakte mit Feuchtigkeit oder Wasser vermeiden. α -Styryl-ethanol ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Benzylidenaceton wirkt reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Schwefelsäure wirkt ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Essigsäureethylester ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

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

Entsorgung: Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Waschlösungen in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Diethylether sowie Destillationsvorlauf und -rückstand in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Lithiumaluminiumhydrid wird zur Entsorgung in Ether aufgeschlämmt. Dazu wird vorsichtig und unter Rühren eine Mischung von Ethylacetat und Ether im Verhältnis 1:4 getropft. Anschließend wird in den Sammelbehälter „org. halogenfreie Lösungsmittel“ entsorgt.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
α -Styrylethanol	148,21	34	144 (21)			
Benzylidenaceton, 4-Phenylbut-3-en-2-on	146,19	38-39	261	Xi	H315, H317, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P333+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
LiAlH_4	37,95	125 (Z)		F, C	H260, H314	P223, P231+P232, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P335+P334, P370+P378, P402+P404, P405, 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
Ethylacetat (Essigester)	88,10	-83	77	F, Xi	H225, H319+ EUH066, H336	P210, P241, P243, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P405, P501
Calciumchlorid	110,99	772	>1600	Xi	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
Schwefelsäure, halbkonzentriert			> 119	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Natriumchlorid	58,45	801	1461			
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
α -Styrylethanol							
Benzylidenacetone, 4-Phenylbut-3-en-2-on	DK	BK	WK	WA	L	WEA	WCSchP
LiAlH_4	TD	BK	WK	WA	L	WEA	PSandZement
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Ethylacetat	ADL	BKH	WK	WA	LB	WKFA	PSch
Calciumchlorid	ADL	BHK	WA	WA	L	WEA	
Schwefelsäure, verd.	ADL	BHK	WA	WA	LA	WA	W
Natriumchlorid	AD	BK	W	W	L	A	
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		

Kürzel

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atemschutzmaske 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	Frischlufte 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