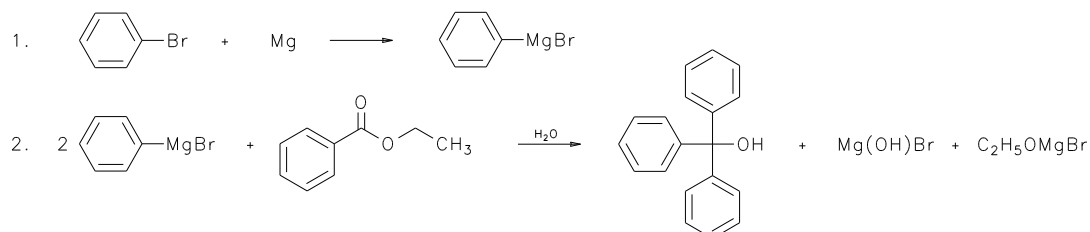


8.2.2. Triphenylcarbinol

Triphenylcarbinol ist eine Stufe eines Dreistufenpräparates: Benzoylchlorid (8.1.11.) → Benzoessäureethylester (8.1.3.) → Triphenylcarbinol

Reaktion:



Ansatz: 1,6 g Mg-Späne;
10,0 g (6,7 mL) Brombenzol;
5,0 g Benzoessäureethylester;
ca. 120 mL Diethylether, davon 60 mL absolut
10 %ige Schwefelsäure, Natriumsulfat, Ethanol

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 zugetropft, 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)

Zu der Grignard-Reagens-Lösung wird sofort nach Abkühlung der in 20 mL abs. Diethylether gelöste Benzoessäureethylester unter Rühren getropft, wobei sich ein weißer Niederschlag abzuscheiden beginnt. Die Zugabe des Esters muss langsam erfolgen, um die exotherme Reaktion durch gelegentliches Kühlen unter Kontrolle zu halten.

Nach beendeter Zugabe erhitzt man unter Rühren 30 min, kühlt ab, hydrolysiert durch Zugabe von 30 g zerstoßenem Eis und gibt soviel 10%-ige Schwefelsäure (etwa 50 mL) zu, bis sich der entstandene Niederschlag gerade löst.

Die etherische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden zweimal mit je 40 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Diethylethers (Rotationsverdampfer) kristallisiert Triphenylcarbinol aus und wird aus Ethanol umkristallisiert.

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

Produkt: Triphenylcarbinol (Triphenylmethanol): Schmp.: 160-63 °C

Ausbeute:

Mechanismus: Umsetzung einer Grignard-Verbindung mit einem Carbonsäureester unter Bildung eines tertiären Alkohols

Bemerkungen: Zur Abtrennung des in einer Nebenreaktion entstandenen Biphenyls wird die Zugabe von 25 mL Petrolether (60 – 80 °C) zum getrockneten Etherextrakt und langsames Einengen mit Hilfe des Rotationsverdampfers bis zum Auftreten erster Kristalle von Triphenylcarbinol empfohlen. In dem Moment wird das Einengen abgebrochen und die Kristallisation durch langsames Abkühlen, zuletzt bei 0°C, vervollständigt. Die Reinigungsoperation kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden: Silicagelfolie; Laufmittel: Dichlormethan; Detektion: UV-Licht oder Jodkammer; R_f-Werte: Biphenyl = 0,9; Triphenylcarbinol = 0,58. Zu untersuchen sind: Etherextrakt, umkristallisiertes Produkt, Mutterlauge.

Gefährdung: Brombenzol, Triphenylcarbinol und Biphenyl wirken reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Dichlormethan ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Magnesium und Ethanol sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten. Schwefelsäure wirkt ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden.

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

Zeitaufwand: Apparaturaufbau: 1,0 h (Herstellung des absoluten Diethylethers: 2,5 - 3,0 h); Reaktionsdauer: 1,5h; Aufarbeitung: 2,0 h.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Triphenylcarbinol	260,34	160-163	360			
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
Benzoessäureethylester	150,18	-3	212			
Biphenyl	154,21	69-72	256	Xi, N	H315, H319, H335, H410	P261, P264, P273, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P391, P403+P233, 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
Ethanol	46,07	-114,5	78,3	F	H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Dichlormethan	84,93	-95	40	Xn	H351	P201, P202, P281, P308+P313, 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
Schwefelsäure, konz.	98,08	-15	310	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, 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
Triphenylcarbinol	D	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
Brombenzol	D	BHK	W	W	LB	FKA	CTWF
Benzoesäureethylester	DL	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
Biphenyl	D	BHK	WK	WA	L	WEA	WCSchP
Diethylether	DLK	BHK		W	LB	FKA	TCW
Dichlormethan	ADKL	BHK	KW	WA	L	WKA	CSchP
Ethanol	DKL	BHK		W	L	E	TCW
Magnesium, (Späne)	TD	BK		W	L	WEA	SMetallbrandpulver, Feuerlöscher PM
Schwefelsäure, verd.	ADL	BHK	WA	WA	LA	WA	W
Schwefelsäure, konz.	ADL	BHK	WA	WA	LA	WA	Nicht Wasser