

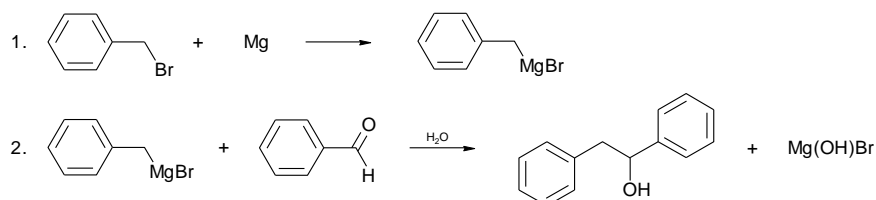
## 8.2.4. 1,2-Diphenylethanol

1,2-Diphenylethanol ist jeweils eine Stufe von zwei Vierstufenpräparaten:

1,2-Diphenylethanol → *trans*-Stilben (3.6.) → 2-Brom-1,2-diphenylethanol (2.1.5.) → Stilbenoxid (4.2.5.)

1,2-Diphenylethanol → *trans*-Stilben (3.6.) → 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (2.1.3.) → Diphenylacetylen (3.4.)

Reaktion,



Ansatz: 3,0 g Mg-Späne;  
20,5 g Benzylbromid  
12,0 g Benzaldehyd, frisch destilliert  
140 mL Diethylether, davon 70 mL absolut  
Salzsäure, 40 %-ige Natriumhydrogensulfidlösung, Jod, Natriumsulfat, Petrolether

Vorschrift: Es ist unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit zu arbeiten. 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. 10-20 mL). Dazu werden ca. 1 mL Benzylbromid gegeben. Die Reaktion soll „anspringen“, was sich durch eine leichte Trübung der Lösung und durch Erwärmen des Diethylethers bis zum Sieden bemerkbar macht. Evtl. einige Minuten warten. Gegebenenfalls kann die Reaktion mit einigen Tropfen Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> oder einigen Körnchen J<sub>2</sub> und durch gelindes punktuelltes Erwärmen gestartet werden. Es ist günstiger in dieser Phase nicht zu rühren. Nach dem Anspringen wird das restliche Benzylbromid, gelöst in 40 mL abs. Diethylether, unter Rühren so zugetropft, dass der Diethylether gelinde siedet. Wird die Reaktion zu heftig, verlangsamt man die Zugabe der ätherischen Benzylbromidlösung oder kühlt den Rundkolben mit Wasser. Anschließend wird zum Sieden erhitzt, bis sich praktisch alles Magnesium gelöst hat (etwa 30 min). (Heizbad vorheizen auf ca. 45 °C).

Zur Grignard-Reagens-Lösung wird sofort das in 10 mL abs. Diethylether gelöste Benzaldehyd unter Rühren getropft, wobei sich ein weißer Niederschlag an der Eintropfstelle bildet. Nach beendeter Zugabe erhitzt man unter Rühren zwei Stunden auf dem Wasserbad, kühlt ab, hydrolysiert durch Zugabe von 20-30 g zerstoßenem Eis und gibt so viel einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zu, bis sich der entstandene Niederschlag gerade löst. Die etherische Schicht wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden zweimal mehrere Minuten zur Abtrennung des unumgesetzten Benzaldehyds mit je 10 mL 40 %-iger Natriumhydrogensulfidlösung kräftig geschüttelt. Danach wird die etherische Lösung mit 10 mL verdünnter Natriumcarbonatlösung sowie 20 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Diethylethers bleibt eine ölige Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten und nach Zugabe von wenig Petrolether erstarrt. Anhaftendes gelbliches Öl wird vor dem Umkristallisieren aus Petrolether durch Abpressen zwischen Filterpapier entfernt.

Literatur: C.Hell *Ber. dt. chem. Ges.* 37, **1904**, 456; Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Auflage, **1999**, 543-545

Produkt: 1,2-Diphenylethanol (Dibenzylalkohol), Schmp.: 63 °C

Ausbeute:

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

Bemerkungen: Bei der Herstellung der Grignard-Verbindung ist es wichtig, die Umsetzung in mäßigen Grenzen zu halten, da bei zu stürmischer Umsetzung vermehrt Nebenprodukte, vor allem Bibenzyl, entstehen können. Die Reinigungsoperation kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden, Silicagelfolie; Laufmittel, Dichlormethan;

Detektion, UV-Licht oder Jodkammer; R<sub>f</sub>-Werte: Bibenzyl = 0,5; 1,2-Diphenylethanol = 0,25. Zu untersuchen sind, Etherextrakt, umkristallisiertes Produkt, Mutterlaugen.

Gefährdung: Benzaldehyd und Natriumhydrogensulfit sind 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. Benzylbromid und Natrium-carbonat wirken reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden

Entsorgung: Reaktions- und Waschlösungen in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Diethylether sowie Destillationsvorlauf und -rückstand in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel.

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

### Betriebsanweisung

#### 1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
1,2-Diphenyl-ethanol	198,27	63				
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
Benzylbromid	171,05	-4	198	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
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
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
Iod	253,81	114	185	Xn, N	H312, H332, H400	P261, P273, P280, P302+P352, P304+P340, P312, P322, P363, P391, P501
Natriumhydrogensulfit - 39%-ig		-44	146	Xn	EUH031, H302	P264, P301+P312, P330, P501
Natriumsulfit	126,04	>500				
Natriumsulfat	142,04	888				

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
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

## 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
1,2-Diphenylethanol	AD	BK					
Magnesium, (Späne)	TD	BK		W	L	WEA	Smetallbrandpulver, Feuerlöscher PM
Benzylbromid	ADL	BK	WK	WA	L	WEA	PCFeuerlöscher P u. K
Benzaldehyd	ADL	BHK	W	W	L	WEA	PschFeuerlöscher P u. K
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	
Iod	ADT	BHK	WKA	W	L	WFA	
Natriumdisulfit	ADT	BK	WK	WA	L	WEA	
Natriumhydrogensulfit-39%-ig	DL	BHK	WK	WA	L	WEA	
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		
Petrolether	ADL	BHK	WK	WA	LA	A	PSch