

# Grignard-Reaktion



# Allgemeine Laborregeln

## Sicheres Arbeiten im Labor

1. Im Labor müssen Schutzbrille und Kittel getragen werden!
2. Im Labor darf weder gegessen noch getrunken werden!
3. Jeder Hautkontakt mit Chemikalien ist zu vermeiden!
4. Das Labor darf nur mit festem Schuhwerk und langer Beinkleidung betreten werden.
5. Lange Haare sollten zusammengebunden werden.
6. Jacken und Taschen dürfen nicht ins Labor mitgenommen werden!
7. Im Labor müssen alle Gefäße in denen Chemikalien sind, beschriftet werden.
8. Lesen Sie vor jedem Experiment genau die Versuchsanleitung.
9. Fragen Sie bei Problemen die Betreuer\*innen.
10. Lassen Sie den Versuchsaufbau stets von einem/r Betreuer\*in kontrollieren!
11. Lesen Sie die Beschriftung von Chemikalien genau, bevor Sie sie verwenden.
12. Gehen Sie sorgfältig und sachgerecht mit allen Laborgeräten um!
13. Abfälle dürfen nicht ohne Erlaubnis in den Ausguss entsorgt werden. In der Regel stehen Kanister zur Entsorgung bereit. Achten Sie auf die Anweisungen zur Entsorgung von Chemikalienabfällen. Fragen Sie auch hier im Zweifel immer die Betreuer\*innen.
14. Halten Sie die Laborräume sauber!
15. Wenn Sie beim Experimentieren mit Chemikalien in Kontakt gekommen sind, waschen Sie die Hautstelle sofort ab!
16. Chemikalien darf man nicht probieren.
17. Prüfen Sie den Geruch einer Chemikalie stets durch Zufächeln!
18. Waschen Sie sich beim Verlassen des Labors unbedingt die Hände!

## Grignard-Reagenzien stellt man aus Halogenalkanen und Magnesium-Metall her

Grignard-Reagenzien<sup>1</sup> haben die allgemeine Struktur **R-Mg-X**, wobei R ein Alkyl- oder Arylrest und X ein Halogen (Cl, Br, I) ist. In der Regel werden sie aus den entsprechenden Halogenalkanen und metallischem Magnesium hergestellt. Als Lösungsmittel verwendet man Ether (Diethylether, Tetrahydrofuran).

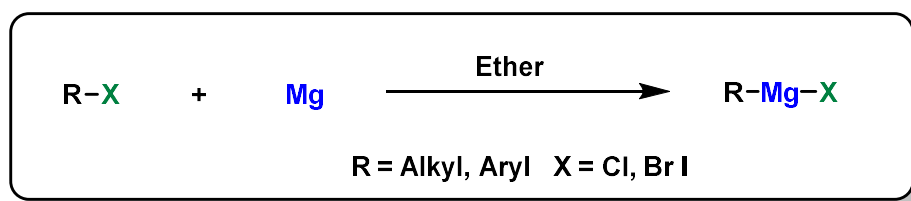


Abbildung 1 Grignard-Reaktion, allgemeines Schema

Da Grignard-Reagenzien sehr reaktiv sind, werden sie nicht isoliert. Stattdessen verwendet man die Reaktionslösung direkt weiter. Da die Reagenzien zudem empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luft sind, wird üblicherweise unter wasser- und luftfreien Bedingungen (trockene Lösungsmittel, Schutzgas) gearbeitet.

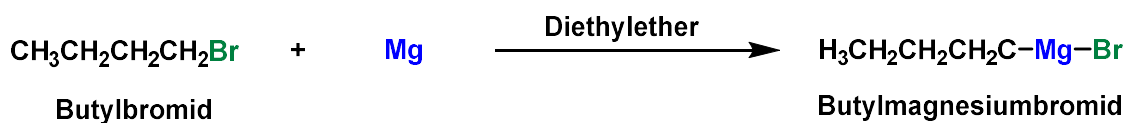


Abbildung 2 Beispiel für die Bildung eines Grignard-Reagenzes

## Die Alkyl-Metall-Bindung ist stark polar

Für die Reaktivität von Grignard-Reagenzien ist die stark polarisierte Kohlenstoff-Metall-Bindung verantwortlich. Der ionische Charakter der Bindung beträgt ca. 35%. Verdeutlicht werden kann das, in dem man zwei mesomere Grenzstrukturen formuliert. In der einen liegt eine kovalente Bindung mit einer positiven Partialladung am Metall und einer negativen Partialladung am C-Atom vor. In der anderen Grenzstruktur sind die Ladungen vollständig getrennt, so dass man es mit einem Carbanion und einer positiven Ladung am Metall und insgesamt mit einer Ionenbindung zu tun hat.

<sup>1</sup> Benannt nach ihrem Erfinder Prof. F. A. Victor Grignard (1871-1935), Universität Lyon, Chemie-Nobelpreis 1912.

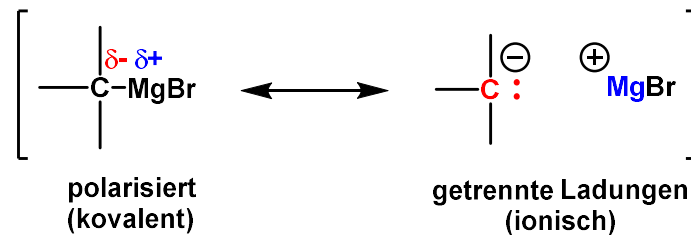


Abbildung 3: Die Kohlenstoff-Metall-Bindung in Grignard-Reagenzien

Das Besondere daran ist, dass durch die Metallierung die Reaktivität des Kohlenstoffs umgekehrt wird. Während Halogenalkane als C-Elektrophile reagieren, sind Grignard-Reagenzien C-Nucleophile. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von „Umpolung“.

## Grignard-Reagenzien sind starke Basen

Carbanionen sind starke Basen. Sie sind die konjugierten Basen von Alkanen, die allgemein sehr schwache Säuren sind (der pKa von Methan ist ca. 50). Wegen ihrer starken Basizität sind Grignard-Reagenzien feuchtigkeitsempfindlich. Mit Wasser und sauren Verbindungen reagieren sie durch Deprotonierung.

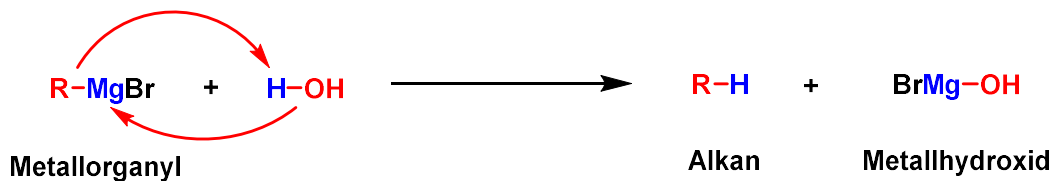


Abbildung 4: Hydrolyse eines Grignard-Reagenzes

## Die Grignard-Reaktion ist eine wichtige Reaktion zur Synthese von Alkoholen

Die Reaktion von Grignard-Reagenzien mit Carbonylverbindungen ist eine wichtige Methode zur Synthese von Alkoholen. Das Grignard-Reagenz greift die Carbonylgruppe nucleophil an, wobei ein Alkoxid entsteht. Nach saurer Hydrolyse erhält man einen Alkohol.

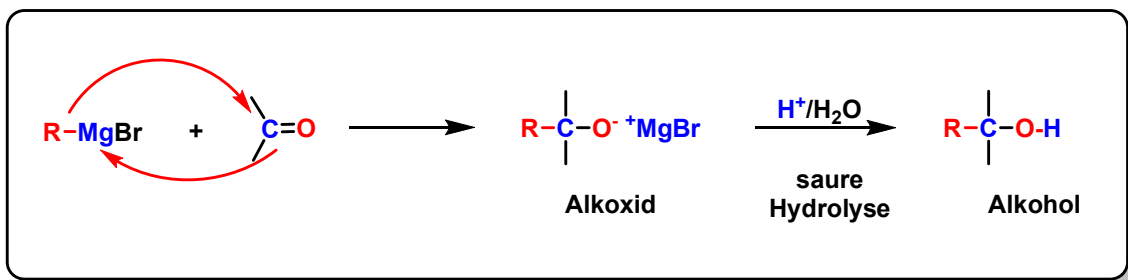


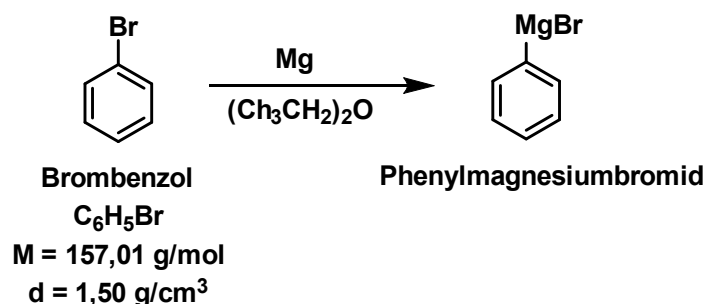
Abbildung 5: Alkoholsynthese aus Grignard-Reagenzien und Aldehyden oder Ketonen

<b>Grignard-Verbindung</b>	<b>Carbonylverbindung</b>	<b>Alkohol</b>
RMgX	Formaldehyd	primäre Alkohole
RMgX	Aldehyde	sekundäre Alkohole
RMgX	Ketone	tertiäre Alkohole

Bei Reaktionen mit Grignard-Reagenzien werden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft. In der organischen Chemie sind derartige C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen besonders wichtig, da man mit ihnen vielfältige Kohlenstoffgerüste aufbauen kann.

Synthese von 1,1-Diphenylethanol<sup>2</sup>

## Teil 1: Herstellung eines Grignard-Reagenzes



Gefahrstoffe				
Name	H- und P-Sätze (Gefahren- und Sicherheitshinweise)	GHS-Symbol Signalwort		
Brombenzol	H: 226-315-411 P: 210-273-302+352	 <b>Gefahr!</b>		
Magnesiumspäne	H: 228-252-261 P: 210-223	 <b>Gefahr!</b>		
Calciumchlorid	H: 319 P: 305+351+338	 <b>Achtung!</b>		
Acetophenon	H: 302-319 P: 264-270-280-301+312-305+351+338-337+313	 <b>Achtung!</b>		
Ammoniumchlorid-Lösung (gesättigt)	H: 319 P: 280, 305, 313, 337, 338, 351	 <b>Achtung!</b>		
Diethylether (absolutiert)	H: 224-302-336 EUH: 019-066 P: 210-233-240-241-301+312-403+233	 <b>Gefahr!</b>		
<i>tert</i> -Butylmethylether	H: 225-315 P: 210-233-240-241-242-303+361+353	 <b>Gefahr!</b>		
Natriumsulfat	-	-		
1,1-Diphenylethanol (Produkt)	-	-		
Schutzmaßnahmen				
Schutzbrille	Schutzhandschuhe	Belüftung	Abzug	Brandschutz

<sup>2</sup> [http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/\\_Unterlagen\\_Versuche/10\\_14.pdf](http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/_Unterlagen_Versuche/10_14.pdf)

Aufbau

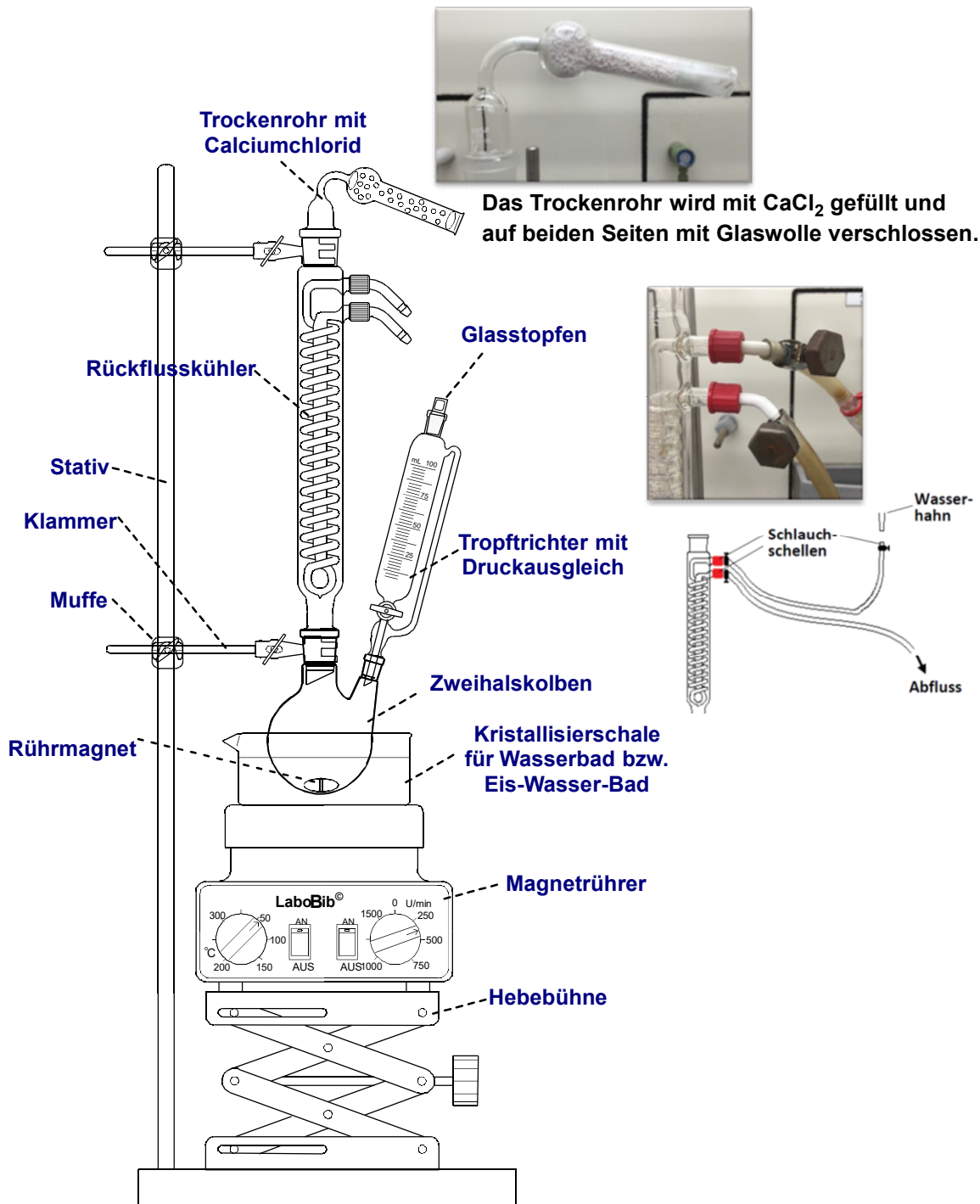


Abbildung 6: Aufbau

- Die Apparatur wird gemäß der Abbildung aufgebaut. Der Tropftrichter wird mit einem Stopfen verschlossen.

- Über einen **Pulvertrichter** werden 2,4 g Magnesiumspäne und wenige Iodkristalle in den Kolben gegeben. Mit einem Magnetrührkern werden die Magnesiumspäne kräftig durchgerührt. Von außen föhnt man mit der Heizpistole an, bis violette Dämpfe sichtbar sind (Das Iod sublimiert). Man hört sofort auf zu föhnen. Beim Abkühlen setzt sich das Iod auf der Magnesiumoberfläche ab.
- Wenn der Kolben abgekühlt ist, füllt man 20 ml abs. Diethylether mit einer Spritze in den Kolben und verschließt den Kolben sofort wieder.
- Der Tropftrichter wird mit einer Spritze mit 40 ml abs. Diethylether befüllt  
Anschließend werden 10,5 ml (15,7 g) Brombenzol ebenfalls in den Tropftrichter gegeben. (Es kann im Tropftrichter gemischt werden).
- Alle Schlifföffnungen werden mit Stopfen verschlossen.
- Unter kräftigem Rühren (Magnetrührer) werden über den Tropftrichter ca. 10 ml dieser Brombenzollösung auf die Magnesiumspäne getropft.

**Das „Anspringen“ der Reaktion macht sich durch Eintrübung der Lösung bemerkbar. Das Magnesium löst sich auf. Das kann sofort unter heftigem Sieden passieren oder aber auch sehr langsam ablaufen.**

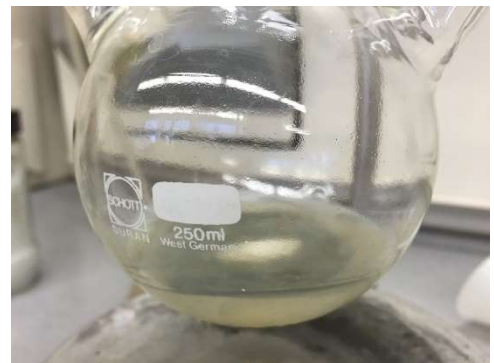


Abbildung 7 Trübung der Lösung nach Anspringen der Reaktion

- Springt die Reaktion nicht an, wird zum Sieden (Wasserbad auf ca. 100 °C) erhitzt.
- Ist die Reaktion in Gang gesetzt, wird der Rest der Brombenzollösung langsam hinzuge tropft (Die Reaktion ist exotherm). Der Ether (Siedepunkt 35 °C) darf dabei nur leicht sieden. Gegebenenfalls wird die Zutropfgeschwindigkeit verringert.
- Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 15 min (bzw. bis sich das Magnesium vollständig weitgehend umgesetzt ist) lang leicht zu Sieden (Wasserbad 100-120 °C) erhitzt.

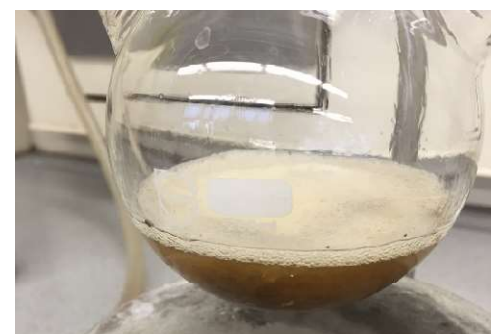
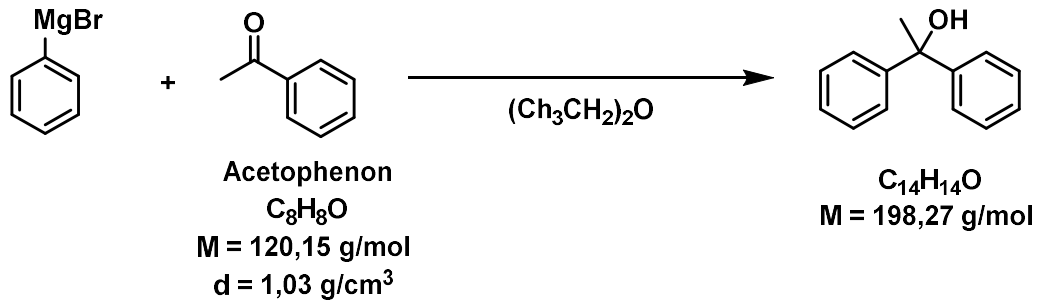


Abbildung 8 Das Gemisch siedet durch die entstehende Reaktionswärme.

**Achtung: Während der gesamten Reaktionsführung ist darauf zu achten, dass das Lösungsmittel nicht versehentlich durch den Kühler abdestilliert (Kühlwasser kontrollieren!). Bei zu geringer Lösungsmittelmenge kann es zu Nebenreaktionen kommen.**



## Teil 2: Reaktion des Grignard-Reagenzes mit Acetophenon und Aufarbeitung



- Die Lösung des Grignard-Reagenzes wird in einem Eisbad (Glas- oder Kunststoffschale mit Eis und Wasser) gekühlt.
- Der Tropftrichter wird mit der Spritze mit 20 ml abs. Diethylether befüllt. Zusätzlich werden 10 mL Acetophenon (10,8 g) ebenfalls in den Tropftrichter gegeben. Die Acetophenon-Lösung wird unter Rühren (Magnetrührer) über einen Tropftrichter langsam zu der in Teil 1 hergestellten Lösung hinzugegeben. Dabei wird die Zutropfgeschwindigkeit so reguliert, dass der Ether nicht siedet.)
- Nach beendeter Zugabe wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

## Aufarbeitung

- Zu dem eisgekühlten Reaktionsgemisch werden vorsichtig 80 ml wässrige gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hinzugegeben und das Gemisch 10 min gerührt.
- In einem 250 mL-Scheidetrichter trennt man die Etherphase (oben) von der wässrigen Phase (unten) (Handschuhe tragen!). Dazu gibt man das Gemisch mithilfe eines Trichters in den Scheidetrichter.
- Anschließend extrahiert man die wässrige Phase noch 2 x mit je 60 ml *tert*-Butylmethylether. Dazu wird die wässrige Phase aus dem vorherigen Schritt zusammen mit dem *tert*-Butylmethylether im Scheidetrichter geschüttelt, die Phasentrennung abgewartet und die Phasen getrennt. (Die organische Phase ist jeweils oben, da Ether leichter ist als Wasser).
- Man vereinigt die organischen Phasen in einem Erlenmeyerkolben (300 mL) und trocknet über Natriumsulfat. Zu diesem Zweck werden ein bis zwei Spatel voll Natriumsulfat zu der Lösung hinzugegeben

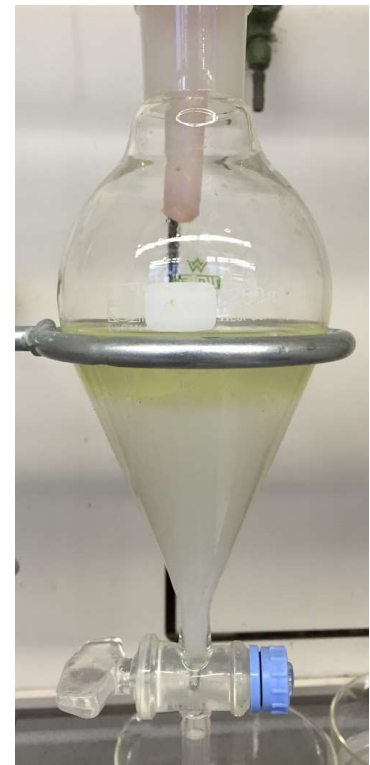


Abbildung 9 Scheidetrichter mit organischer Phase (oben, gelb) und wässriger Phase (unten, weiß)

und es wird umgerührt (Es muss aussehen wie in einer Schneekugel. Hat das Natriumsulfat eine schleimige Konsistenz, ist noch zu viel Wasser da. Es muss mehr Natriumsulfat hinzugefügt werden).

- Die Lösung wird über einen Faltenfilter in einen **zuvor abgewogenen** 250 mL-Rundkolben filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.



Abbildung 10: Filtration über Faltenfilter in einen abgewogenen Rundkolben

**Masse des Rohproduktes:**.....

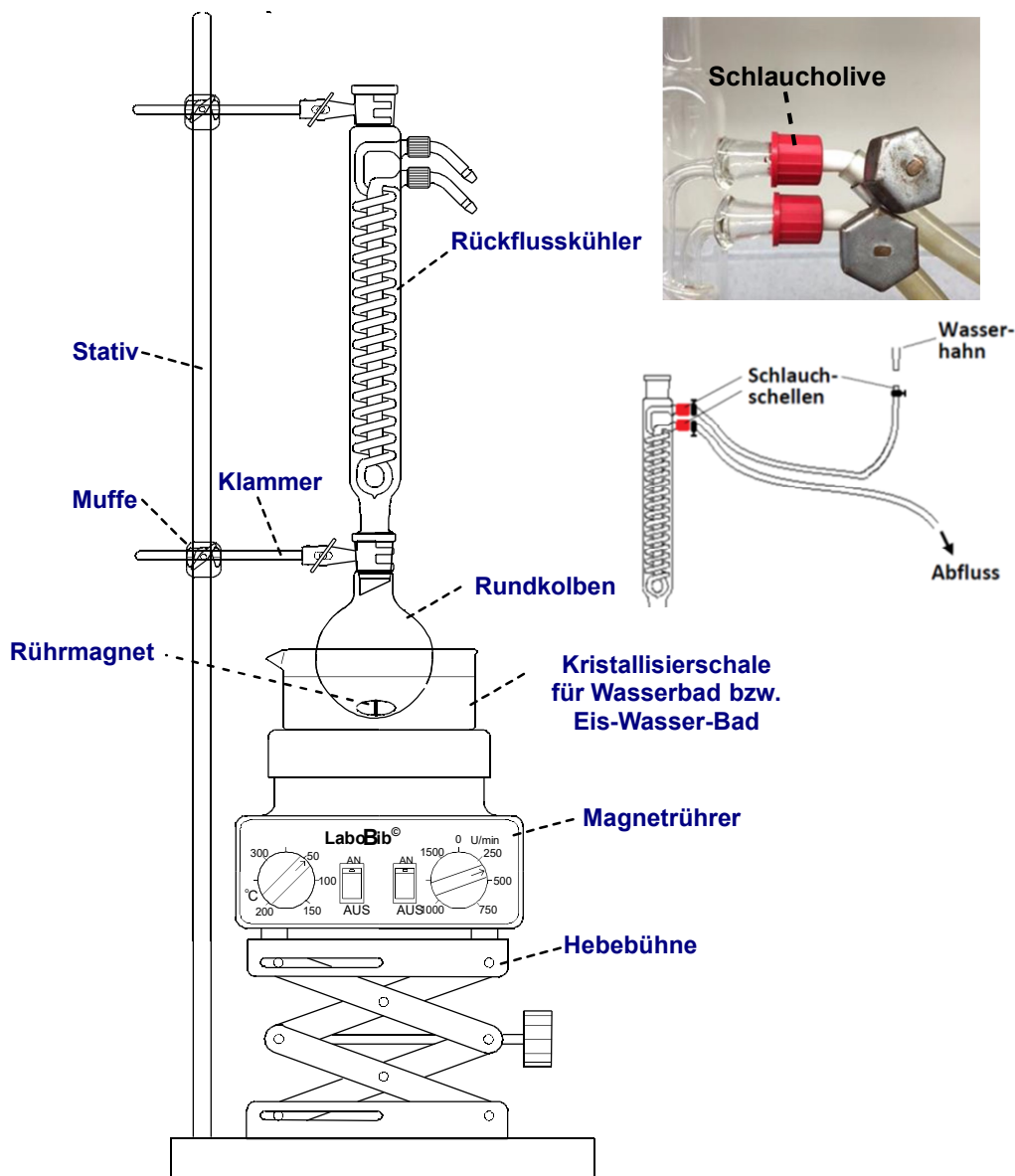
**Aussehen des Rohproduktes**.....

#### Entsorgung:

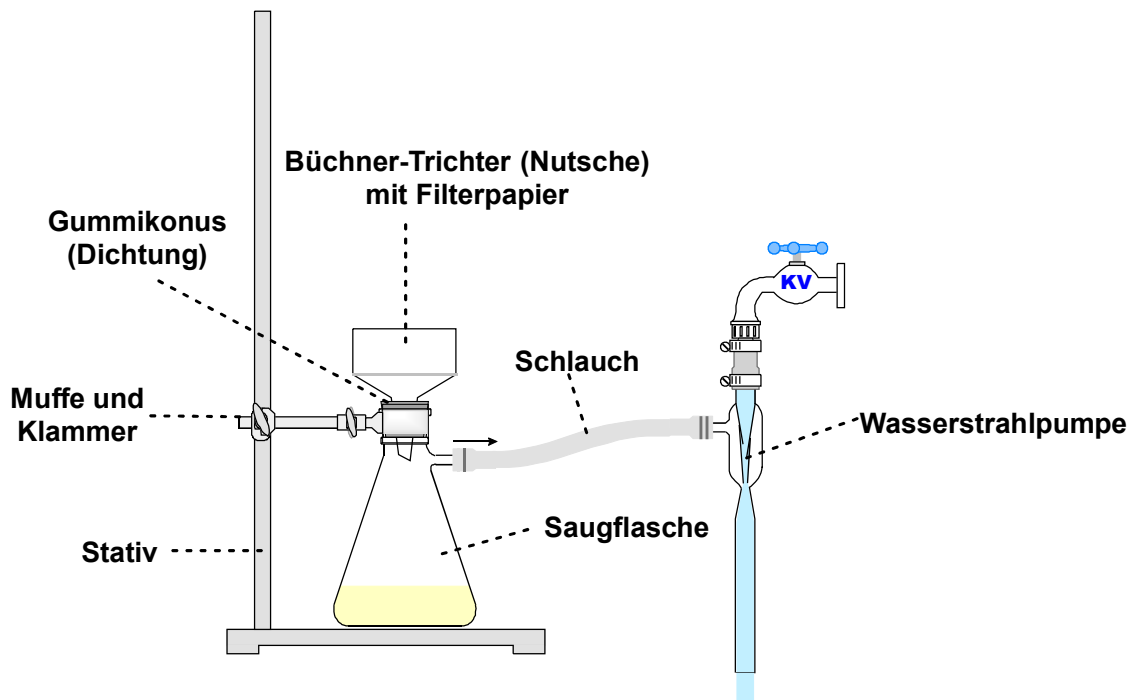
- **Flüssige Abfälle kommen in den organischen Lösungsmittelabfall.**
- **Feste Stoffe (inklusive Filterpapier, benutzte Handschuhe etc) kommen in die Tonne für feste Laborabfälle.**
- **Glasgeräte werden mit Aceton vorgespült (Spülflüssigkeit in den organischen Lösungsmittelabfall) und in die Spülmaschine gestellt.**

## Umkristallisieren

- Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus *tert*-Butylmethylether umkristallisiert:



- Zum Rohprodukt werden ca. 10 mL *tert*-Butylmethylether und ein Rührmagnet hinzugegeben, ein Rückflusskühler wird aufgesetzt und das Gemisch wird erhitzt (Wasserbad auf ca. 100 °C), bis sich der Feststoff komplett löst.
- Das Wasserbad wird entfernt, und man lässt die Lösung langsam abkühlen. Dabei sollte das Produkt wieder ausfallen. Passiert das nicht, wird ein Impfkristall hinzugegeben.
- Das Produkt wird über einen Büchner-Trichter mit Rundfilter abgesaugt und vorsichtig mit etwas kaltem (Kühlung auf Eis) *tert*-Butylmethylether gewaschen.



Masse des Produktes:.....  
 Aussehen des Produktes:.....  
 Ausbeute:.....

Die Reinheit der Substanz wird durch Dünnschichtchromatographie überprüft.

Laufmittel: Ethylacetat/Cyclohexan 1:19

Visualisierung: UV-Lampe

	R <sub>f</sub> -Wert
Brombenzol	
Acetophenon	
1,1-Diphenylethanol	

## Anhang: Labortechniken

### Umkristallisieren

Beim **Umkristallisieren** löst man einen verunreinigten Stoff in einem geeigneten, erwärmten Lösungsmittel und lässt ihn beim Abkühlen wieder auskristallisieren. Die Kristallisation kann durch das Zufügen eines kleinen Impfkristalls (des beteiligten Stoffes) oder durch Kratzen mit einem Glasstab an der Gefäßwand beschleunigt werden.

Das ideale Lösungsmittel zum Umkristallisieren löst in der Kälte nur wenig und bei Wärme viel von dem Stoff. Die Verunreinigungen verbleiben in der überstehenden Lösung. Sie können durch die Zugabe von Adsorptionssmitteln wie Aktivkohle aus der Lösung gezogen werden. Allerdings darf das Lösungsmittel nicht vollständig verdampfen, sondern es wird nach einer Weile durch Dekantieren oder Filtrieren abgetrennt. Zur Herstellung eines ganz reinen Stoffes wiederholt man den Vorgang des Umkristallisierens in der Regel mehrfach. Die gereinigten Kristalle werden durch Trocknen vom Lösungsmittel getrennt. Die Reinheit kann man dann durch eine Schmelzpunktbestimmung abschätzen.

### Dünnschichtchromatographie (DC)

Die Dünnschichtchromatographie (*engl.* thin layer chromatography, TLC) ist ein Verfahren der Flüssigchromatographie. Dabei hat man eine **Adorbenschicht (stationäre Phase)**, z. B. Kieselgel oder Aluminiumoxid) auf einem Träger, auf die ein zu trennendes Substanzgemisch (Analytgemisch) aufgetragen wird. Als Träger für die Adorbenschicht dienen oft Glas oder Aluminiumfolie. Als **mobile Phase** oder **Laufmittel** wird ein Lösungsmittel oder Lösungsmittel-gemisch benötigt.



Man trägt ein verdünnte (ca. 1 – 3%ige) Lösung des Substanzgemisches auf eine **DC-Platte** auf und stellt diese in eine **Chromatographiekammer**, die ein geeignetes Laufmittel enthält. Das Laufmittel wird in der DC allein durch **Kapillarkräfte** durch die Adorbenschicht bewegt und transportiert die Substanzen des Analytgemisches mit sich. Im Gegensatz zur Säulenchromatographie lässt sich hier die Fließgeschwindigkeit nicht ohne weiteres beeinflussen. Oftmals lässt man einen Standard oder eine Vergleichssubstanz mitlaufen, um die einzelnen Substanzflecken zu identifizieren.

Die Auftrennung erfolgt nach **Polarität** der einzelnen Komponenten des Substanzgemisches. Polare Substanzen haften stärker an der Adsorbenschicht und wandern daher pro Zeiteinheit weniger weit als unpolarere Substanzen.

**Die Wahl des Laufmittels** ist von besonderer Bedeutung, wenn es um die Qualität der Auftrennung geht. Hier ist die Polarität der entscheidende Faktor. Das Laufmittel muss polar genug sein, um die zu trennenden Substanzen vom Adsorbens zu lösen (zu eluieren), darf aber nicht so polar sein, dass es sie so gut löst, dass sie mit der Laufmittelfront mitlaufen.

Bei der Laufmittelwahl hilft die **elutrope Reihe** (eluotrope Reihe). Sie sortiert die gängigsten organischen Lösungsmittel nach ihrer **Elutionswirkung** bei der Chromatographie. Die Elutionswirkung ist die Fähigkeit des Lösungsmittels, eine Substanz mitlaufen zu lassen. Die Anordnung erfolgt empirisch und ist abhängig von der verwendeten stationären Phase. Für das gängigste Adsorbens in der Chromatographie, Kieselgel, ergibt sich daher folgende Reihe<sup>3</sup> (steigende Elutionswirkung):

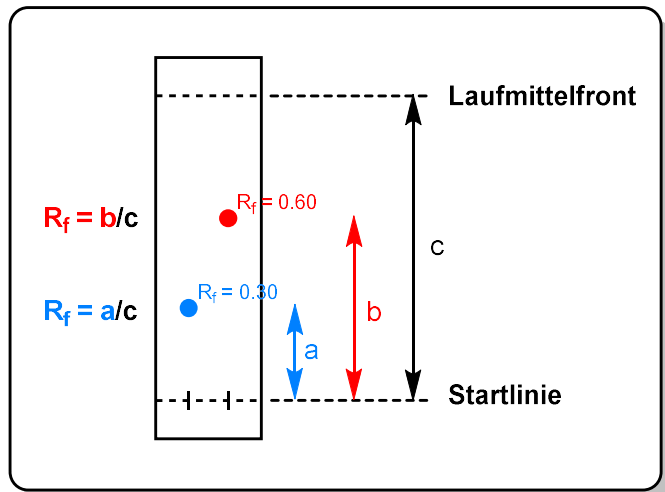
Tabelle 1: Elutrope Reihe für Kieselgel in aufsteigender Reihenfolge (steigende Elutionswirkung)

Substanz	Elutionskraft E <sup>0</sup>	Substanz	Elutionskraft E <sup>0</sup>
<i>n</i> -Pentan	0.00	Dioxan	0.43
<i>n</i> -Hexan	0.00	Tetrahydrofuran	0.48
Cyclohexan	0.03	<i>tert</i> -Butylmethylether	0.48
Cyclopentan	0.04	Essigsäureethylester	0.45
Tetrachlormethan	0.14	Dimethylsulfoxid	0.48
Diisopropylether	0.22	Acetonitril	0.5
Toluol	0.22	Pyridin	0.55
Benzol	0.25	2-Propanol	0.60
Diethylether	0.29	Ethanol	0.68
Dichlormethan	0.30	Methanol	0.73
Chloroform	0.31	Essigsäure	
Aceton	0.43	Wasser	

Aus der Liste kann man entnehmen, dass eine polare Substanz auf einer Kieselgelsäule mit *n*-Hexan sehr langsam läuft, mit Methanol dagegen sehr schnell. Im Allgemeinen werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische (Lauf- oder Elutionsmittel) zur Trennung von Substanzen eingesetzt, die zu einer mäßig schnellen Laufgeschwindigkeit bei den interessantesten Probenkomponenten führen. Hohe Laufgeschwindigkeiten, entsprechend hohen R<sub>F</sub>-Werten bei der Dünnschichtchromatographie, führen generell zu schlechten Trennergebnissen (R<sub>F</sub>-Werte bei der DC größer als 0.5 oder 06).

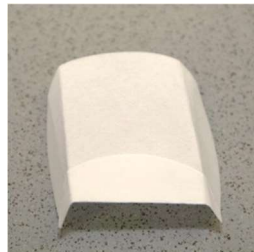
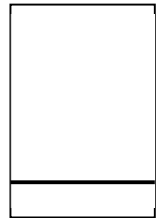
<sup>3</sup> [http://de.wikipedia.org/wiki/Elutrope\\_Reihe](http://de.wikipedia.org/wiki/Elutrope_Reihe)

**Der  $R_f$ -Wert** ist der **Retentionsfaktor**, der die relative Laufhöhe eines Substanzflecks in Bezug auf die Gesamtlaufhöhe des Laufmittels angibt. Zur Bestimmung bildet man einfach den Quotienten aus der Entfernung des Substanzflecks von der Startlinie und der Entfernung der Laufmittelfront von der Startlinie.



#### Vorbereiten der DC-Platte<sup>4</sup>:

- Auf einer DC-Platte wird vorsichtig (!) mit einem Bleistift eine Startlinie (ca. 2 cm parallel zum unteren Rand) gezeichnet. Das feine darf nicht abgekratzt werden
- Als nächstes benötigt man eine **Chromatographiekammer**. In unserem Fall ist das eine Färbekammer nach Hellendahl, die sich aufgrund ihrer Größe und Form bestens als DC-Kammer eignet und daher auch in vielen Laboren verwendet wird.
- Die Chromatographiekammer kann innen mit einem Stück Filterpapier ausgekleidet werden.



*Chromatographiekammer, gefaltetes Filterpapier, mit Filterpapier ausgekleidete Chromatographiekammer (von links nach rechts)*

#### Mischen des Laufmittels in einem kleinen Becherglas:

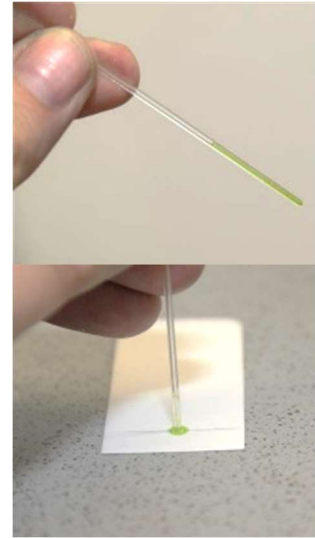
- In einem kleinen Becherglas wird ein geeignetes Laufmittelgemisch angesetzt.
- Das Laufmittel wird in die Chromatographiekammer gefüllt (Füllhöhe 0.5 cm)

<sup>4</sup> DC-Platte = Dünnschichtchromatographie-Platte



**Auftragen der Substanz auf die DC-Platte:**

- Mit einer neuen Kapillare (oder Pasteur-Pipette) nimmt man ein wenig der Substanzprobe auf, indem man die Kapillare einfach in die Lösung hält: Die Lösung steigt von allein in der Kapillare (Pipette) hoch.
- Man hält die Kapillare (Pipette) senkrecht und tippt mit ihr ganz kurz so lange genau auf die Startlinie (immer an die gleiche Stelle etwa 1 cm vom Rand entfernt), bis sie leer ist.
- Man wartet, bis der Substanzfleck getrocknet ist.
- Zum Vergleich kann man andere Substanzen (z. B. Ausgangsstoffe etc.) ebenfalls auftragen und mitlaufen lassen.



**Durchführen der Chromatographie:**

- Man setzt DC-Platte mit dem Bleistiftstrich nach unten, in die Chromatographiekammer ein (rechtes Bild) und deckt sie mit dem Deckel zu.
- Der Substanzfleck muss sich oberhalb des Laufmittels befinden.
- Die Chromatographie wird abgebrochen, bevor die Flüssigkeit den oberen Rand erreicht hat (etwa 1 cm von oben).
- Man markiert die Laufmittelfront mit einem Bleistiftstrich.







## Erzeugen eines Silberspiegels in einer Glas-Flasche

**Hinweis:** Bei dem Versuch wird Silbernitrat benötigt. Silbernitrat hinterlässt schwarze Flecken auf Haut und Textilien **und** die gehen nicht so einfach wieder weg! (auf der Haut in 2-3 Tagen; auf den Textilien nie! Zur Entfernung von Silberflecken auf säurefesten Oberflächen kann unter Einhaltung der Sicherheitsbestimmungen konz. Salpetersäure zum Einsatz kommen.





### Chemikalien:


Die Lösungen **A**, **B** und **C** sowie konzentriertes **Ammoniak** stehen bereit:

- Lösung A:** 50 g Silbernitrat in 2 L Wasser lösen (möglichst in einer braunen Schlißflasche im Dunkeln aufbewahren).
- Lösung B:** 90 g Kaliumhydroxid in 2 Liter Wasser lösen (Aufbewahrung in einer Flasche mit Gummistopfen oder Schraubdeckel).
- Lösung C:** die sog. „Aktivierungslösung“ wird aus zwei Teillösungen hergestellt, welche man jede für sich ansetzt und später zusammengibt!
- 80 g Traubenzucker (Glucose) in 800 mL Wasser lösen
  - 100 mL 96%igen Ethanol und 3,5 mL konzentrierte Salpetersäure (D=1,42 g/mL) Lösung C sollte vor Gebrauch mindestens einen Tag alt sein.

Gefahrstoffe		
Name	H-und P-Sätze	GHS-Symbol
Ammoniak (25%)	<p><b>H290:</b> Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.</p> <p><b>H314:</b> Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.</p> <p><b>P280:</b> Schutzhandschuhe/ Schutzbekleidung/ Augenschutz/Gesichtsschutz tragen</p> <p><b>H335</b> Kann die Atemwege reizen.</p> <p><b>H400</b> Sehr giftig für Wasserorganismen.</p> <p><b>P260:</b> Dampf/Aerosol/Nebel nicht einatmen.</p> <p><b>P273:</b> Freisetzung in die Umwelt vermeiden.</p> <p><b>P280:</b> Schutzhandschuhe/Schutzbekleidung/ Augenschutz tragen.</p> <p><b>P301+P330+P331:</b> BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.</p> <p><b>P303+P361+P353:</b> BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen oder duschen.</p> <p><b>P305+P351+P338:</b> BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>	 <p>(Gefahr)</p>
Silbernitrat (25g/L)	<p><b>H272:</b> Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.</p> <p><b>H290:</b> Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.</p> <p><b>H314:</b> Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.</p> <p><b>H410:</b> Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.</p>	 <p>(Achtung)</p>

## Landesseminar Hessen/Thüringen 2024, Grignard-Reaktion

	<p><b>P210:</b> Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.</p> <p><b>P220:</b> Von Kleidung und anderen brennbaren Materialien fernhalten.</p> <p><b>P260:</b> Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.</p> <p><b>P280:</b> Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.</p> <p><b>P305+P351+P338:</b> BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p> <p><b>P370+P378:</b> Bei Brand: Löschpulver oder Trockensand zum Löschen verwenden.</p> <p><b>P308+P310:</b> BEI Exposition oder falls betroffen: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p>	
Kaliumhydroxid-Lösung (45 g/L)	<p><b>H290:</b> Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.</p> <p><b>H314:</b> Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.</p> <p><b>P280:</b> Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.</p> <p><b>P301+P330+P331:</b> BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.</p> <p><b>P305+P351+P338:</b> BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p> <p><b>P308+P310:</b> BEI Exposition oder falls betroffen: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p>	 (Gefahr)
<b>Schutzmaßnahmen</b>		
 <b>Schutzbrille</b>	 <b>Schutzhandschuhe</b>	 <b>Brandschutz</b>

	<p><b><u>Entsorgung:</u></b></p> <p><b>Alle Flüssigkeiten vom Versilbern sowie das Spülwasser (2x) werden in dem Silberabfallkanister entsorgt.</b></p> <p><b>Feststoffe und Saugpapier werden in den Feststoffabfall entsorgt.</b></p>
---	---

### Geräte:

300 mL Erlenmeyerkolben, Rührstäbchen, kleiner Magnetrührer, Glas-Flaschen (0,2 Liter), Pasteur-Pipette, 5 mL Eppendorfpipette; Gummistopfen, Handschuh

**Anleitung: (für 4 Flaschen):**

- 1 Reinigen Sie zuerst die Flasche gut und spülen Sie sie mit destilliertem Wasser aus.
- 2 Legen Sie in einem 300 mL-Erlenmeyerkolben **60 mL von Lösung A** (AgNO<sub>3</sub>) vor. (Verwenden Sie zum Abmessen den großen Messzylinder).
- 3 Rühren Sie auf dem Magnetrührer und geben Sie mit der Pasteur-Pipette tropfenweise konzentriertes **Ammoniak** zu, bis der zunächst gebildete Niederschlag gerade wieder völlig verschwindet.
- 4 Geben Sie nun unter Rühren **30 mL von Lösung B** (KOH) zu. (Verwenden Sie den kleinen Messzylinder). Dies ergibt eine dunkelbraune, fast schwarze Fällung.
- 5 Nun geben Sie wieder so viel konzentrierten Ammoniak zu (Pasteur-Pipette), bis der Niederschlag gerade eben verschwindet. Eine geringe Überdosierung von Ammoniak verzögert nur das Entstehen des Silberspiegels, ist aber nicht schädlich. Die so erhaltene Lösung kann sofort verwendet werden, kann aber auch bis zu einer Stunde stehen.
- 6 Füllen Sie von dieser Lösung je 20 mL (4 x 5 mL verwenden Sie hierfür die violette Eppendorf-Pipette) in die Flaschen.

Diese Lösung darf nicht aufgehoben werden! (Es setzt sich sonst ein explosiver Niederschlag von so genanntem **Knallsilber** ab, sehen Sie weiter unten).

**Verspiegeln:**

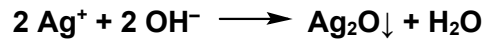
- 7 Halten Sie einen Gummistopfen bereit, um die Flasche verschließen zu können. Geben Sie nun in die Flasche **2 mL der Lösung C** (Traubenzucker bzw. Glucose) zu. Benutzen Sie dazu wieder die 5 mL lila Eppendorf-Pipette mit einer neuen Spitze.
- 8 **Ziehen Sie Handschuhe an!** Verschließen Sie die Flasche schnell mit einem Gummistopfen. Greifen Sie die Flasche sicher mit der Hand und **halten Sie den Gummistopfen immer mit einem Finger fest**. Halten Sie die Flasche waagrecht, **die Öffnung zeigt in Richtung Labortisch**. Schütteln Sie die Flasche und drehen Sie sie ständig in der Hand, damit die Flüssigkeit alle Stellen der Flascheninnenseite gut benetzt. Der Fällungsvorgang beginnt sofort! Dauer ca. 5 Minuten, je nach Gegebenheiten (Temperatur, Ammoniakmenge).
- 9 Sammeln Sie den Rest des Flascheninhalts im Silberabfallbehälter und spülen Sie nach dem Ausleeren die Flasche mit destilliertem Wasser. Geben Sie auch das Spülwasser von den ersten beiden Spülgängen in den Silberabfallbehälter.

**Hintergrund:**

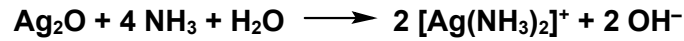
Silbernitrat zerfällt in wässriger Lösung vollständig in seine Ionen.



Ammoniak-Lösung reagiert alkalisch, so dass die Silberionen mit den Hydroxidionen Silberoxid bilden, was schwer löslich ist und als dunkler Niederschlag ausfällt.

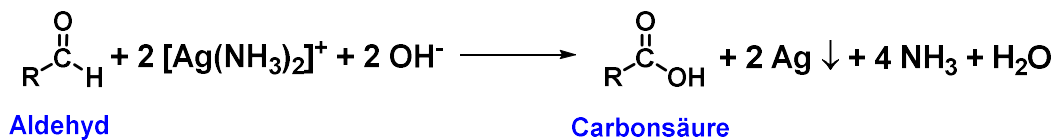


Dieser Niederschlag kann dann mit weiterer Ammoniak-Lösung in einen Silberdiammin-Komplex überführt werden, der wiederum in Lösung geht.



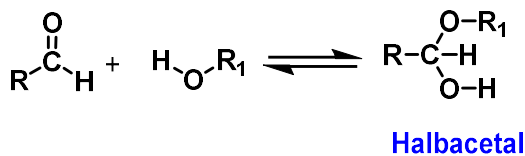
Die zugegebene Glucose reduziert anschließend die Ionen zu metallischem Silber, das sich an der Innenwand des Glasgefäßes absetzen kann. Die Glucose selbst wird zur Gluconsäure oxidiert. Diese hergestellte Mischung aus Ammoniak-Lösung, Kaliumhydroxid und Silbernitrat wird auch als **Tollens-Reagenz** bezeichnet. Es dient allgemein dazu, reduzierend wirkende Aldehyde zur entsprechenden Carbonsäure zu oxidieren und damit indirekt mit dem Silberspiegel nachzuweisen.

#### Allgemeine Gesamtreaktion:

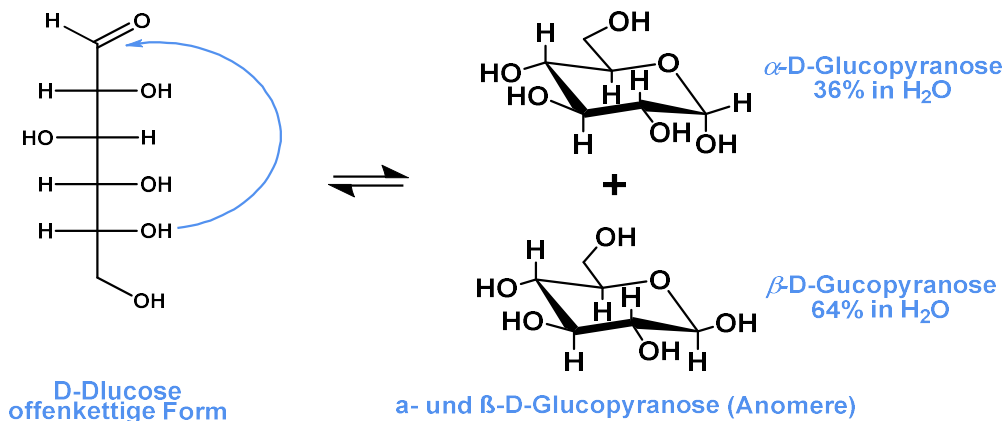


#### Mechanismus der Oxidation:

Ein Halbacetal entsteht durch die Reaktion eines Aldehyds mit einem Alkohol.



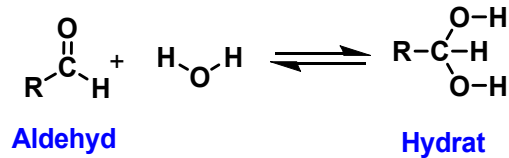
Glucose liegt in wässriger Lösung zu über 99 % als cyclisches Halbacetal vor.



In Gegenwart einer Säure wird

- 1.) das Gleichgewicht zum cyclischen Halbacetal nach links verschoben und
- 2.) die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung erhöht ( $\text{H}^+$ -Katalyse).

In wässriger Lösung ist ein weiteres Gleichgewicht zu beachten:



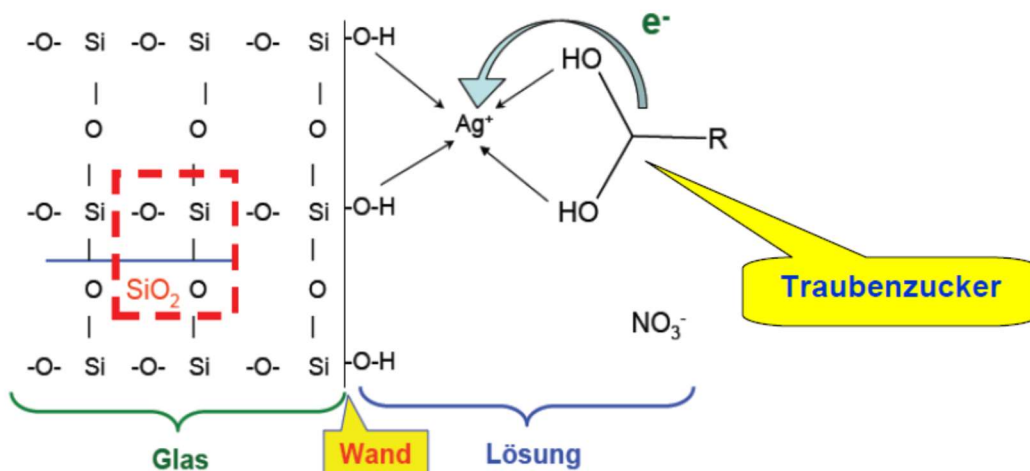
Die Redoxreaktion mit den Silberkationen ( $\text{Ag}^+$ ) ist am wahrscheinlichsten zwischen dem Hydrat  $\text{R-CH(OH)}_2$  und Silberkationen. Das Silberkationen bildet mit dem  $\text{R-CH(OH)}_2$  einen Komplex, in dem das Elektron auf das Silberion übertragen wird.

**Warum scheidet sich das Silber an der Wand ab? Warum fällt es nicht wie jeder andere Niederschlag auf den Boden des Glases?**

Das Glas besteht aus Silikaten. In den Silikaten sind die Siliciumatome über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Die Siliciumatome, die an der Oberfläche des Glases liegen sind mit OH-Gruppen abgesättigt. Diese OH-Gruppen sind in der Lage, Silberionen an sich zu binden. D.h. die Oberfläche ist „unsichtbar“ mit Silberkationen bedeckt.

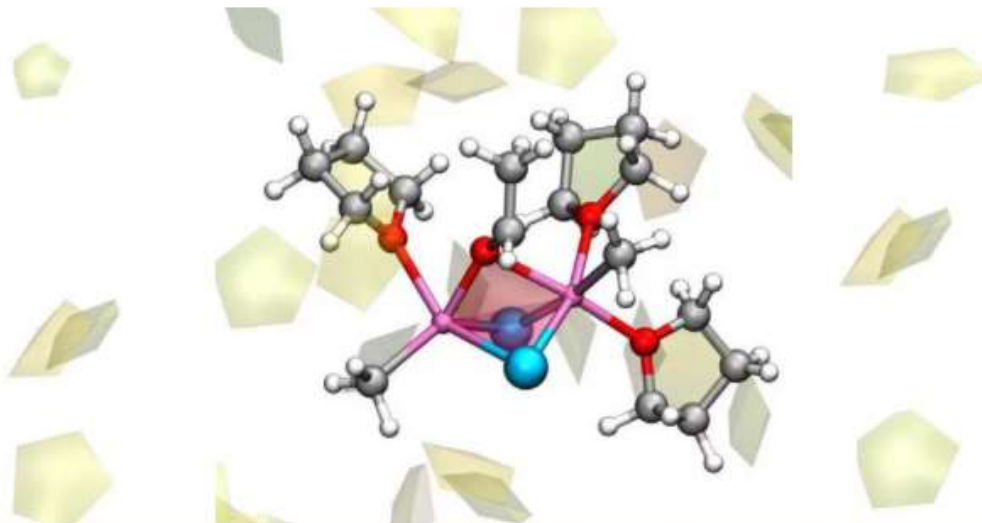
Die Glucose (bzw. das Hydrat des Aldehyds,  $\text{R-CH(OH)}_2$ ), koordiniert von der anderen Seite an das an der Oberfläche sitzende Silberkation und überträgt das Elektron. Dadurch wird das Silberkation an der Oberfläche zu metallischem Silber reduziert. Das Silber bleibt dann da, wo es ist, nämlich an der Oberfläche.

Die weiteren Atome wachsen dann an der Oberfläche weiter, bis eine dichte, metallisch glänzende Schicht entstanden ist.



## Das Geheimnis der Grignard-Reaktion

Was die berühmte Reaktion mit dem "Mord im Orientexpress" gemeinsam hat



Die Grignard-Reaktion kann aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen Alkohole machen, Kernstück dieser Reaktion ist der hier dargestellte reaktive Komplex. © Cascella, Eisenstein/ University of Oslo

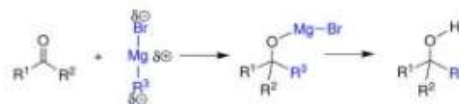


Nach 120 Jahren aufgeklärt: Die Grignard-Reaktion ist eine der wichtigsten in der organischen Chemie. Doch den Mechanismus dahinter haben Chemiker erst vor kurzem enträtselt. Das Überraschende dabei: Der entscheidende Akteur ist nicht ein Molekül, sondern eine wechselnde Gruppe von Verbindungen und Reaktionen. Wie beim „Mord im Orientexpress“ sind alle zusammen die „Täter“, erklären die Forscher.

Die Entdeckung der Grignard-Reaktion im Jahr 1900 gilt als die Geburtsstunde der modernen Organischen Chemie. Denn durch sie wurde es erstmals möglich, gezielt Kohlenstoffatome miteinander zu verbinden. Das entscheidende Reagenz dafür entdeckte der französische Chemiker Victor Grignard, als er Magnesiumpulver in eine Lösung aus Bromalkanen und Diethylether gab. Das Resultat war das Grignard-Reagenz, eine Komplex-Verbindung, die verschiedene Kohlenwasserstoffe wie Ketone, Aldehyde oder Ester zu Alkoholen machen kann.

### Ein Kohlenstoffatom ans andere

Der Clou daran: „Wenn man ein Molekül in ein anderes umwandeln will, dann muss man [chemische Bindungen](#) zwischen Atomen trennen und andere neu knüpfen“, erklärt Odile Eisenstein von der Universität Oslo. „Doch die Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen sind sehr stark. Victor Grignard hat uns die erste Reaktion gegeben, die diese Bindungen lösen und neue bilden kann.“ Bis heute beruht die Herstellung unzähliger organischer Chemikalien auf



Das Prinzip der Grignard-Reaktion im groben Überblick.

© gemeinfrei



der Grignard-Reaktion.

Doch trotz der Bedeutung dieser Reaktion blieb der genaue Mechanismus dahinter 120 Jahre lang ungeklärt. Zwar war klar, dass es sich um eine nukleophile Addition handelt, bei der das Grignard-Reagenz ein Kohlenstoffatom mit negativer Teilladung an das Kohlenstoffatom einer Carbonyl-Gruppe (CO-) anhängt. „Aber für uns Chemiker war es frustrierend, nicht zu wissen, wie diese Reaktion auf molekularer Ebene funktioniert“, erklärt Eisenstein.

## Nicht ein Akteur, sondern viele

Dem Strukturgeheimnis des Grignard-Reagenz' kamen Eisenstein und ihre Kollegen erst vor einem Jahr auf die Spur. Mithilfe von Computermodellen gelang es ihnen, die Gleichgewichtszustände der verschiedenen Komponenten im Reagenz zu rekonstruieren. Als Prototyp für die Reaktion nutzten sie Methylmagnesiumchlorid ( $\text{CH}_3\text{MgCl}$ ) in Tetrahydrofuran mit Acetaldehyd und Fluorenol.

Dabei zeigte sich: Entscheidend für die Additionsreaktion ist nicht ein bestimmter Akteur, sondern eine Kombination von Verbindungen und Strukturformen, die dynamisch ineinander übergehen können. „Alle Organomagnesium-Varianten in der Lösung erweisen sich als kompetente Reagenzien für die nukleophile Reaktion“, berichten die Forscher. Gleichzeitig enthält das Grignard-Reagenz immer mehrere Varianten dieser Akteure.

## Wie bei „Mord im Orientexpress“

Eisenstein vergleicht dies mit dem Tathergang in der berühmten Kriminalgeschichte „Mord im Orientexpress“: „Der Detektiv Hercule Poirot entdeckt letztlich, dass alle im Zug Mitreisenden schuldig sind – genauso ist es auch in der Grignard-Reaktion“, erklärt Eisenstein. „Alle Verdächtigen tragen auf ihre Weise zur Reaktion bei.“ Einige der Grignard-Verbindungen agieren sehr schnell, andere ein wenig langsamer, insgesamt aber laufen in der Lösung zahlreiche dieser Prozesse parallel.

Das erkläre auch, warum es für Chemiker so schwer ist, den Reaktionsprozess genau zu bestimmen: „Die Grignard-Reaktion ist in Wirklichkeit eine ganze Gruppe von chemischen Reaktionen, die gleichzeitig in derselben Lösung ablaufen“, sagt Eisensteins Kollege Michele Cascella. Wer dabei gerade welchen Anteil hat, entscheidet unter anderem das sogenannte Schlenk-Gleichgewicht.

Mit der Beschreibung der genauen Reaktionsabläufe, ihrer Varianten und der Aktivierungsenergien der beteiligten Akteure wird es nun möglich, diese legendäre Reaktion gezielt zu optimieren – beispielsweise indem man das Magnesium gegen andere Metalle austauscht. „Wir hoffen, dass das neue Verständnis der Grignard-Reaktion dazu beitragen kann, eine kostengünstigere, nachhaltigere und grünere Chemie zu entwickeln“, sagt Cascella. (Journal of the American Chemical Society, 2020; [doi: 10.1021/jacs.9b11829](https://doi.org/10.1021/jacs.9b11829))

Quelle: University of Oslo

3. Februar 2021

- Nadja Podbregar