



Präparat 12: Diphenylmethanol (Grignard-Reaktion)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Alkoholen über Grignard-Verbindungen

Literatur: H. G. O. Becker et al., *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 23. Auflage, **2009**, S. 568.

Darstellung der Grignard-Verbindung

In einem 1L-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflusskühler mit Calciumchloridrohr werden 0.5 mol Magnesiumspäne mit 50 ml abs. Ether übergossen und mit etwa 1/20 von insgesamt 0.5 mol Alkyl- bzw. Arylhalogenid unter Rühren versetzt. Das Anspringen der Reaktion macht sich durch Auftreten einer leichten Trübung und durch Erwärmung des Ethers bemerkbar. Sollte die Reaktion nicht einsetzen, gibt man zum Reaktionsgemisch einige Körnchen Iod und erwärmt leicht. Nach dem Anspringen wird das restliche Alkyl- bzw. Arylhalogenid, gelöst in 125 ml abs. Ether, unter weiterem Rühren so zugetropft, dass der Ether gelinde siedet. Wird die Reaktion zu heftig, so kühlt man den Kolben mit Wasser. Gegen Ende des Eintropfens wird auf einem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt, bis praktisch alles Magnesium gelöst ist (etwa 30 Minuten).

Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Aldehyden bzw. Ketonen

In die Grignard-Reagens-Lösung aus 0.5 mol Halogenid tropft man unter Rühren 0.4 mol der Carbonylverbindung in 175 ml abs. Ether zu. Nach beendeter Zugabe erhitzt man unter Rühren noch 2 Stunden auf dem Wasserbad, kühlt ab, hydrolysiert durch Zugabe von 50 g gestoßenem Eis und gibt anschließend so viel halbkonz. Salzsäure zu, dass sich der entstandene Niederschlag gerade löst. Bei der Darstellung tertiärer Alkohole muss unter diesen Bedingungen unter Umständen schon meist Dehydratisierung gerechnet werden. Man ersetzt in diesen Fällen die Salzsäure durch gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung. Die etherische Schicht wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit gesättigter Natriumhydrogensulfatlösung, Hydrogencarbonatlösung und wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert man den Ether ab und fraktioniert den Rückstand oder kristallisiert um.

Ausgangsverbindungen: Brombenzol, Benzaldehyd.

Produkt: Diphenylmethanol; Ausbeute: 69 %; Smp. 69°C (Petrolether 60/90).

Betriebsanweisung (nach § 14 GefStoffV (Gefahrstoffverordnung) vom 26.11.2010, geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 03.02.2015)

1. Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrenpiktogramme + Signalwort
Benzaldehyd	302	–	 Achtung
Brombenzol	226 315 411	273	   Achtung
Calciumchlorid	319	305+351+338	 Achtung
Diethylether	224 302 336 EU019 EU066	210 261	  Gefahr
Diphenylmethanol	315 319 335	261 305+351+338	 Achtung
Magnesium (Späne)	228 261 252	210 402+404	 Gefahr
Natriumdisulfit	302 318 EU031	280 305+351+338 310 233 301+312	  Gefahr
Natriumhydrogencarbonat	–	–	–
Natriumsulfat	–	–	–
Petrolether (60/90)	225 304 315 336 361 373 411	210 261 273 281 301+310 331	    Gefahr
Salzsäure (37%)	290 314 335	261 280 305+351+338 310	  Gefahr

2. Gefahren für Mensch und Umwelt

eingesetzte Stoffe	Anmerkungen
Benzaldehyd	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
Brombenzol	Flüssigkeit und Dampf entzündbar. Verursacht Hautreizungen. Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
Calciumchlorid	Verursacht schwere Augenreizung.
Diethylether	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Kann explosionsfähige Peroxide bilden. Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
Diphenylmethanol	Verursacht Hautreizungen. Verursacht schwere Augenreizung. Kann die Atemwege reizen.
Magnesium (Späne)	Entzündbarer Feststoff. In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase. In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
Natriumdisulfit	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Verursacht schwere Augenschäden. Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
Natriumhydrogencarbonat	–
Natriumsulfat	–
Petrolether (60/90)	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. Verursacht Hautreizungen. Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen. Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition durch Einatmen. Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
Salzsäure (37%)	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

3. Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln

eingesetzte Stoffe	Anmerkungen
Benzaldehyd	–
Brombenzol	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
Calciumchlorid	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Diethylether	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Einatmen von Dampf vermeiden. Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
Diphenylmethanol	Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Magnesium (Späne)	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
Natriumdisulfit	Augen/Gesichtsschutz tragen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. Behälter dicht geschlossen halten. BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
Natriumhydrogencarbonat	–
Natriumsulfat	–
Petrolether (60/90)	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Einatmen von Dampf vermeiden. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden. BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
Salzsäure (37%)	Einatmen von Dampf vermeiden. Schutzhandschuhe /Schutzbekleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

4. Verhalten im Gefahrfall

Verschütteter Diethylether, Petrolether und verschüttetes Brombenzol vorsichtig mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen (Schutzhandschuhe!) und im vorgesehenen Behälter entsorgen. Dabei sollte Einatmung vermieden werden. Zündquellen sind fernzuhalten. Im Brandfall Pulver- oder Kohlendioxidlöscher verwenden.

Verschütteter Benzaldehyd und verschüttetes Diphenylmethanol mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen (Schutzhandschuhe!) und im vorgesehenen Behälter entsorgen.

Verschüttete Magnesiumspäne und Reste von Magnesiumspäne werden in einem Becherglas mit verdünnter Salzsäure vorsichtig aufgelöst. Nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat- oder Natriumcarbonat-Lösung wird die Salzlösung im dafür vorgesehenen Behälter entsorgt.

Verschüttete Salzsäure mit Wasser verdünnen, mit Natriumhydrogencarbonat- oder Natriumcarbonat-Lösung neutralisieren und anschließend mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen und im vorgesehenen Behälter entsorgen.

Verschüttetes Calciumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdisulfit und Natriumsulfat mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen und im vorgesehenen Behälter entsorgen.

Nach dem Verschütten von Substanzen ist die Laboraufsicht/der Assistent zu benachrichtigen!

5. Erste Hilfe-Maßnahmen

Benzaldehyd

Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser gründlich ausspülen. Arzt konsultieren.

Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.

Brombenzol

Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser gründlich ausspülen. Arzt konsultieren.

Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.

Calciumchlorid

Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren.

Nach Inhalation: Frischluft. Ggf. Arzt konsultieren.

Diethylether

Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren.

Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.

Diphenylmethanol

Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren.

Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen.

Nach Verschlucken: Mund mit Wasser spülen. Arzt konsultieren.

Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.

Magnesium (Späne)
Nach Hautkontakt: Kontaminierte Kleidung entfernen. Mit viel Wasser abwaschen. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: Viel Wasser trinken lassen (maximal 2 Trinkgläser). Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft.
Natriumdisulfit
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
Natriumhydrogencarbonat
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Nach Inhalation: Frischluft.
Natriumsulfat
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
Petrolether (60/90)
Nach Hautkontakt: Kontaminierte Kleidung sofort entfernen. Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt hinzuziehen.
Salzsäure (37%)
Nach Hautkontakt: Kontaminierte Kleidung sofort ausziehen. Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt hinzuziehen.

6. Entsorgung

Alle <u>halogenhaltigen</u>, <u>organischen</u> Lösungen (nur organische Halogenide, z.B. Chloroform, Brombenzol; keine anorganischen Salze, wie z.B. NaCl, KI, CaCl₂) werden in den Behälter für Lösemittel und Lösemittelgemische halogenhaltig gegeben. Alle <u>halogenfreien</u>, <u>organischen</u> Lösungen werden in den Behälter für Lösemittel und Lösemittelgemische halogenfrei gegeben. Alle <u>wässrigen</u> Lösungen (pH-Wert sollte zwischen 6 und 8 liegen) werden in den Behälter für Sonstige Konzentrate schwermetalhaltig, organisch gegeben. Dies gilt auch für wässrige Lösungen bzw. Phasen, die in Kontakt mit organischen Halogeniden waren! Aufsaug- und Filterpapiermaterial, Lappen, Wischtücher und Schutzkleidung die mit Gefahrstoffen verunreinigt sind, werden in den Behälter für Chemisch verunreinigte Betriebsmittel, Aufsaug- und Filtermaterialien gegeben.
