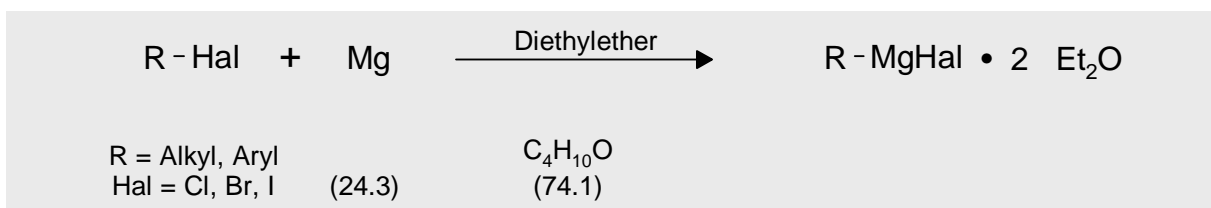


4.3.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Grignard-Verbindungen aus Alkyl-, Arylhalogeniden mit Magnesiumspänen

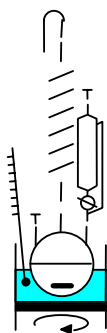


Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss

Chemikalien

Diethylether	Sdp. 34 °C, $d = 0.71 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 21 °C: 587 hPa. Hochentzündlich , kann explosionsfähige Peroxide bilden. Reinigung und Trocknung: Siehe "Arbeitsmethoden". ¹
Magnesiumspäne	Leichtentzündlich , reagiert mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff. Die handelsüblichen Magnesiumspäne sind mit einer passivierenden Oxidschicht überzogen und können problemlos verwendet werden.
Halogenverbindung	Siehe Versuche 4.3.2.1–4.3.2.7 und 5.5.2.

Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer trockenen Reaktionsapparatur (250-ml-Dreihalskolben, Tropftrichter, Rückflusskühler mit Trockenrohr und Magnetrührstab) werden 55.0 mmol (1.34 g) trockene Magnesiumspäne² mit 10–15 ml wasserfreiem peroxidfreien Diethylether¹ überschichtet. In den Tropftrichter wird die Lösung von 50.0 mmol Halogenverbindung in 10 ml wasserfreiem Diethylether gegeben.³ Nun lässt man etwa 1/10 der Halogenidlösung ohne Rühren zu den mit Ether überschichteten Magnesiumspänen zulaufen. Das Anspringen der Reaktion erkennt man am lokalen Aufsieden des Ethers (nicht Rühren!). Setzt die Reaktion nicht ein, erwärmt man leicht im Wasserbad.

Sollte die Reaktion auch dann nicht in Gang kommen, gibt man ohne Rühren einige Iodkristalle zu den mit Ether überschichteten Magnesiumspänen und erwärmt lokal an der Stelle der höchsten Iodkonzentration. Auch durch Zugabe einiger "aktivierter" Magnesiumspäne (man überschichtet in einem Reagensglas einige Körnchen Iod mit Magnesiumspänen und sublimiert über der Sparflamme eines Brenners das Iod durch die Magnesiumspäne).⁴

Sehr bewährt hat sich auch der Einsatz von Ultraschall zum Starten der Grignard-Reaktion: Dazu wird der Reaktionskolben in ein Ultraschallbad (150–300 W) getaucht. In der Regel springt die Reaktion nach 5–10 Minuten an.

Wenn die Umsetzung begonnen hat, wird die restliche Halogenidlösung unter leichtem Rühren mit dem Magnetrührer so langsam zugetropft, dass die Reaktionslösung nur schwach siedet. Bei größeren Ansätzen muss evtl. leicht gekühlt werden.⁵ Nach beendeter Zugabe rührt man noch 15 min bei Raumtemperatur. Die Reaktion wird dann durch 30 min. Erhitzen zum Sieden unter Rückfluss vervollständigt.

Prinzipiell müssen alle metallorganischen Verbindungen vor Feuchtigkeit und Sauerstoff geschützt werden. Bei Grignard-Reaktionen bietet die Etheratmosphäre über der Reaktionsmischung bei normalen Reaktionszeiten (einige Stunden) ausreichend Schutz. Bei längeren Reaktionszeiten ist es aber ratsam, die Reaktion unter einer inerten Schutzgas-Atmosphäre (z.B. Stickstoff oder Argon) durchzuführen.

- ¹ Für die hier beschriebenen Versuche kann der handelsübliche Diethylether (Wassergehalt < 0.2%) durch 1–2tägiges Trocknen über gekörntem, wasserfreien CaCl_2 getrocknet werden (braune Flasche, danach abdekantieren). Die so erreichte Qualität ist hinreichend. Bei höheren Ansprüchen muss über Natrium oder Natriumhydrid getrocknet werden (siehe „Arbeitsmethoden“). Der Ether muss auf Peroxide geprüft werden.
- ² Warum muss unbedingt unter Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden? Formulieren! Warum sollte Magnesium nicht durch Erhitzen im Trockenschrank getrocknet werden?
- ³ Die Gesamtmenge des Ethers sollte so bemessen werden, dass insgesamt eine 1.5 bis 3.0-molare Lösung der Grignardverbindung entsteht.
- ⁴ Was bewirkt das Iod? Formulieren!
- ⁵ Warum muss das Halogenid unter Temperaturkontrolle zugegeben werden? Welche unerwünschten Nebenreaktionen können ablaufen, wenn die Reaktion zu heftig wird? Formulieren Sie!