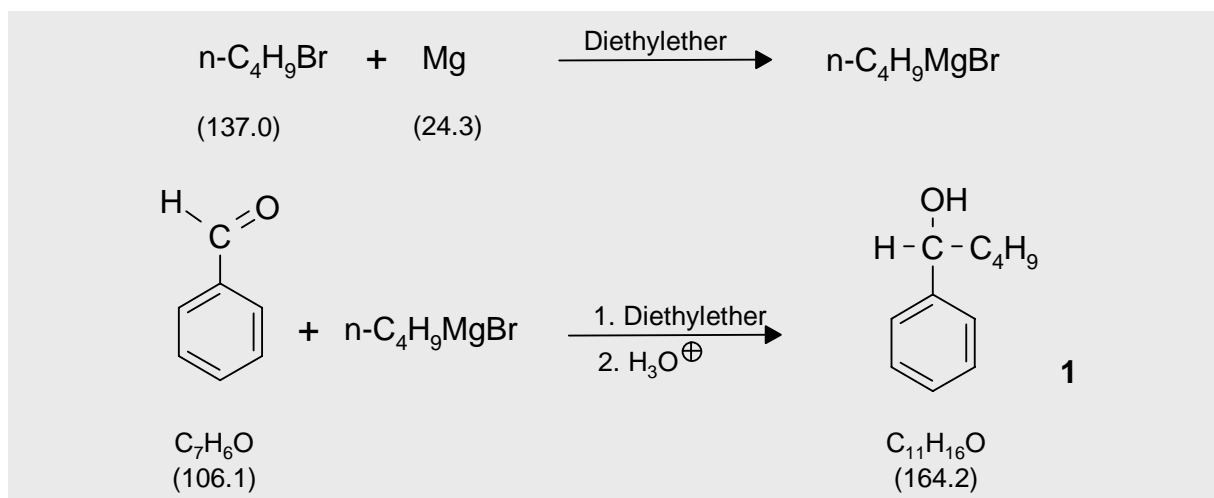


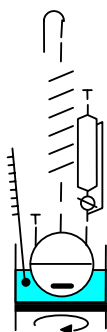
4.3.2.1 Reaktion von Benzaldehyd mit *n*-Butylmagnesiumbromid zu 1-Phenylpentan-1-ol (1)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

1-Brombutan (<i>n</i> -Butylbromid)	Sdp. 100–104 °C, $d = 1.27 \text{ g/ml}$.
Benzaldehyd	Sdp. 179 °C, $d = 1.05 \text{ g/ml}$, frisch destillieren! ¹
Diethylether, Magnesium-Späne	Siehe allgemeine Vorschrift 4.3.2 .



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Aus 0.11 mol (2.67 g) Magnesium, 0.10 mol (13.7 g, 10.8 ml) *n*-Brombutan und 50 ml trockenem Diethylether bereitet man entsprechend der [allgemeinen Vorschrift 4.3.2](#) die Grignard-Lösung.

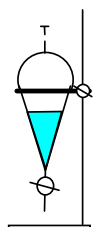
Zu dieser Lösung tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min die Lösung von 90.0 mmol (9.55 g, 9.1 ml) Benzaldehyd in 40 ml Diethylether.² Wenn die Reaktion zu exotherm wird (starkes Sieden des Ethers) muss mit einem Eisbad gekühlt und die Zutropfgeschwindigkeit reduziert werden. Nach Zugabe des Aldehyds wird noch 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

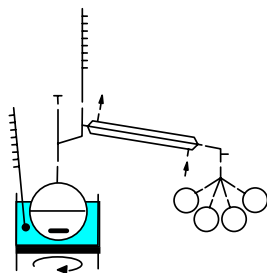
Isolierung und Reinigung

Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren und Kühlung im Eisbad langsam mit kalter 2 M Salzsäure (ca. 100 ml) versetzt. Man rührt so lange, bis sich zwei klare Phasen gebildet haben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase noch 2 x mal mit 50 ml Diethylether extrahiert (wässrige Phase → **E**₁).

Die Etherphasen werden vereinigt und nacheinander mit je 25 ml gesättigter Natriumhydrogensulfit-Lösung,³ Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen (→ **E**₁), anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet.

Über einen Büchnertrichter mit Absaugflasche wird vom Trockenmittel abgesaugt, Nachwaschen mit 20 ml Ether (→ **E**₂). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (→ **R**₁)





wird der Rückstand bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Kölbchen fraktionierend destilliert, Destillationsprotokoll! Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt (\rightarrow **E**₃). Man bestimme die Ausbeute an Reinprodukt (g, %). Ausbeute an **1**: 50–60 %, Sdp. 97–99 °C/0.1 hPa.

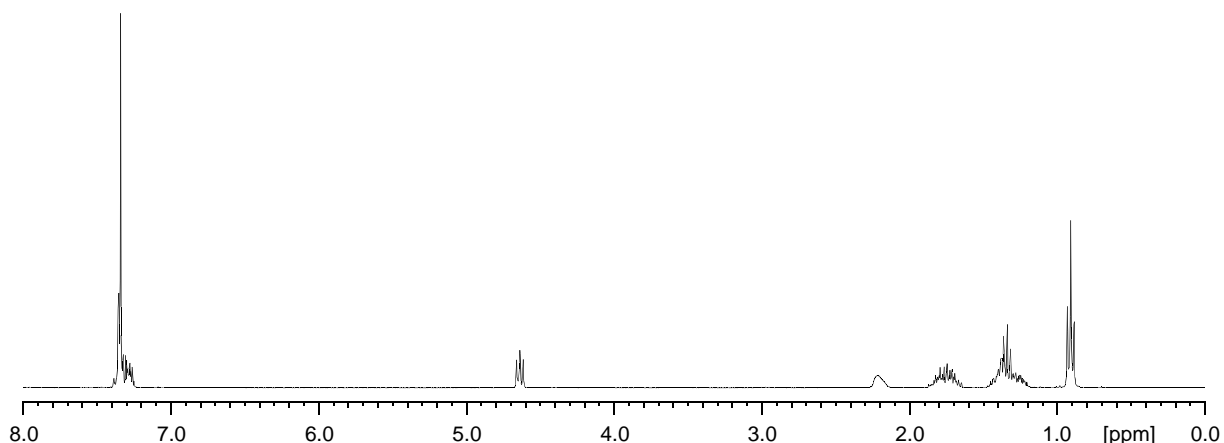
- ¹ Benzaldehyd, der einige Zeit gestanden hat, enthält Benzoesäure. Warum? Chargen, die längere Zeit gestanden haben, müssen frisch destilliert werden.
- ² Was ist bei der Zugabe zu beobachten?
- ³ Wann kann auf das Waschen mit Natriumhydrogensulfit-Lösung verzichtet werden?

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

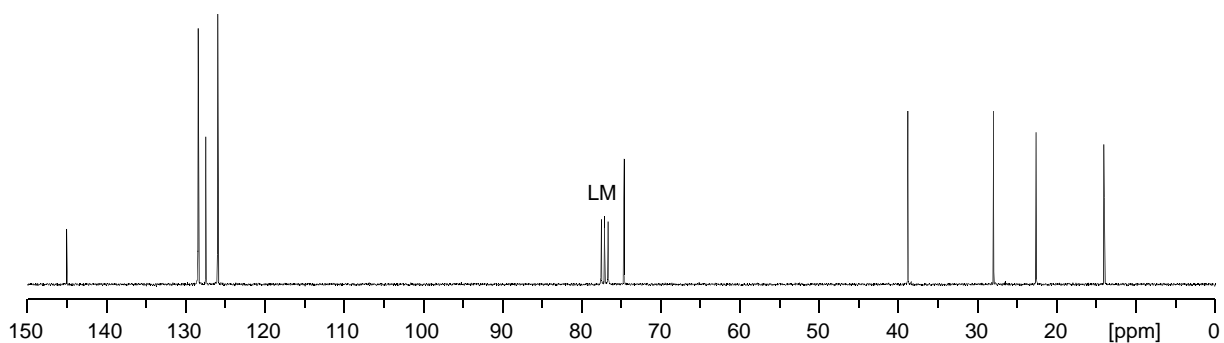
- E**₁: Die wässrigen Phasen werden zusammengegeben und neutralisiert \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
- E**₂: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E**₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen \rightarrow Entsorgung (RH).
- R**₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Diethylether).

Auswertung des Versuchs

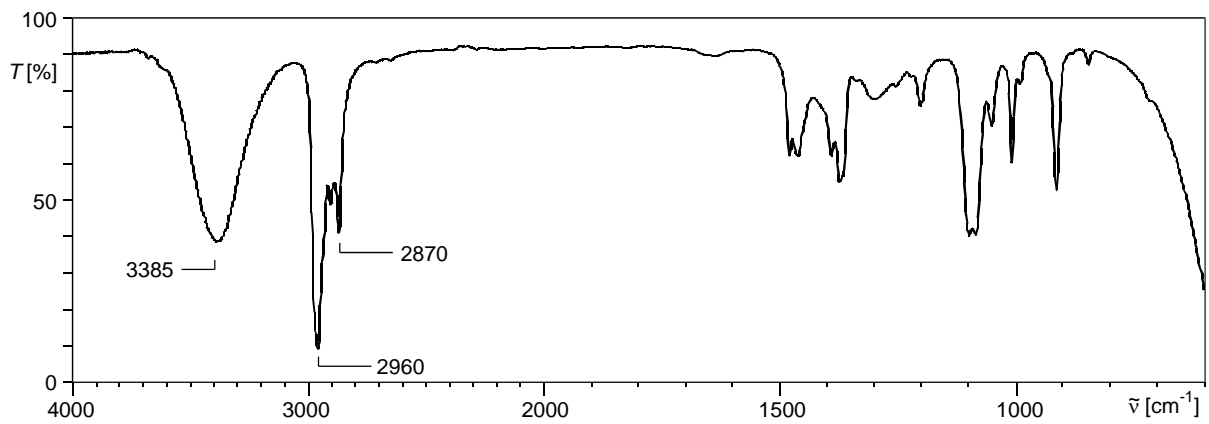
¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (3 H), 1.19–1.48 (4 H), 1.64–1.87 (2 H), 1.21 (1 H), 4.64 (1 H), 7.23–7.39 (5 H).



¹³C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.05 (CH₃), 22.65 (CH₂), 28.02 (CH₂), 50.63 (CH₂), 74.67 (CH), 125.96 (CH), 127.46 (CH), 128.42 (CH), 145.02 (C).

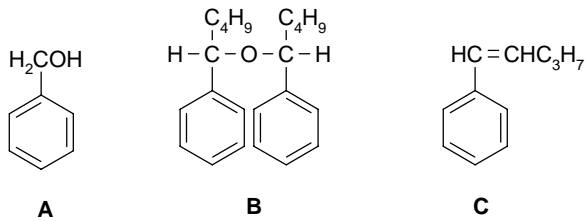


IR-Spektrum von 1 (Film):



* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe [Einführung zu 4.3.2](#). Die Umsetzung von Aldehyden mit Grignardverbindungen zu sekundären Alkoholen ist universell, sowohl aliphatische wie aromatische und heterocyclische Aldehyde können umgesetzt werden. Mit Formaldehyd entstehen primäre Alkohole.