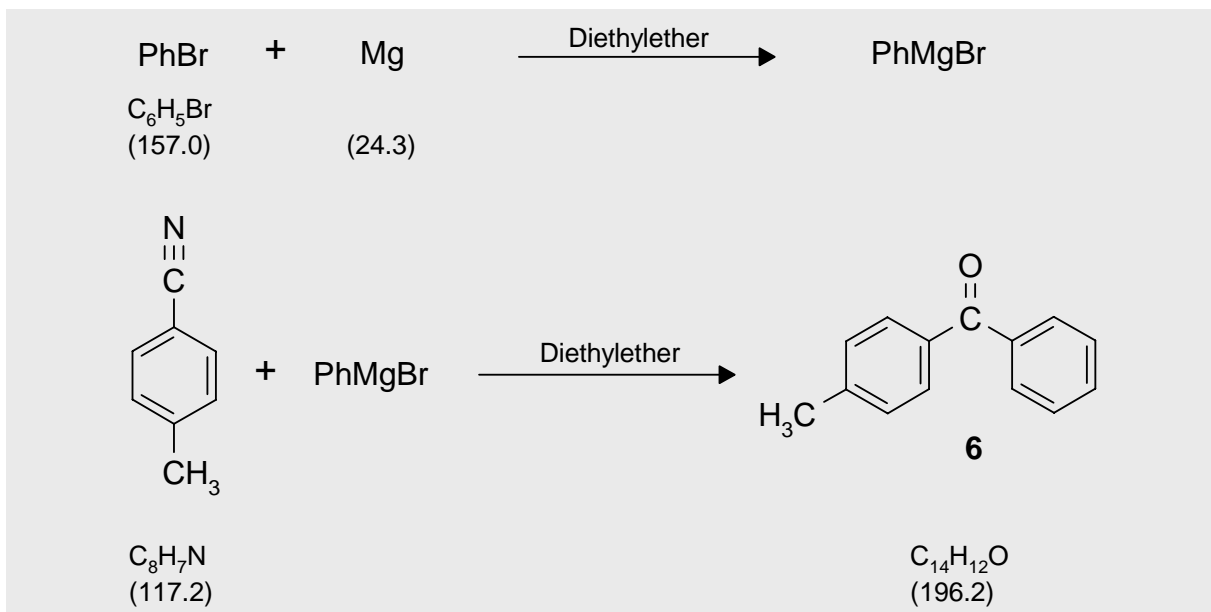


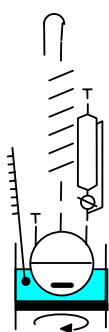
4.3.2.6 Reaktion von 4-Methylbenzonitril (*p*-Tolunitril) mit Phenylmagnesiumbromid bei 4-Methylbenzophenon (6)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

Chemikalien

Brombenzol	Sdp. 156 °C, $d = 1.50 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 4 hPa.
4-Methylbenzonitril	Schmp. 26–28 °C, Sdp. 103–106 °C/26 hPa, $d = 0.98 \text{ g/ml}$.
Diethylether, Magnesium-Späne	Siehe allgemeine Vorschrift 4.3.2 .



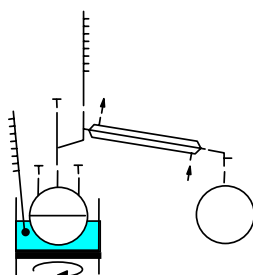
Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer Reaktionsapparatur aus 500-ml-Dreihalskolben, Magnetrührstab, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr wird aus 0.15 mol (3.65 g) Magnesium, 0.15 mol (23.6 g, 15.7 ml) Brombenzol und 150 ml trockenem Diethylether entsprechend der [allgemeinen Vorschrift 4.3.2](#) die Grignard-Lösung dargestellt.

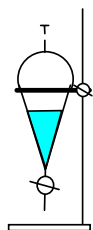
Während des Zutropfens der Brombenzollösung ist besonders darauf zu achten, dass der Ether nur ganz schwach siedet.¹ Nach Zugabe des Brombenzols wird noch 30 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Umsetzung der Grignardverbindung: Unter Rühren tropft man bei Raumtemperatur die Lösung von 0.10 mol (11.72 g) 4-Methylbenzonitril in 20 ml trockenem Ether so zu, dass der Ether schwach siedet, anschließend wird 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.² Man kühlt im Eisbad und tropft unter Rühren 100 ml halbkonz. Salzsäure zu. Tropftrichter und Rückflusskühler werden durch einen absteigenden Kühler ersetzt und der Ether abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der Rückstand wird erneut 1 h unter Rückfluss und Rühren zum Sieden erhitzt.³

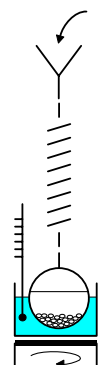


Isolierung und Reinigung

Man lässt erkalten, versetzt mit 100 ml des zuvor abdestillierten Ethers und trennt die Phasen im Scheidetrichter. Die Wasserphase



wird nochmal mit 50 ml Ether extrahiert (Wasserphase \rightarrow **E₁**). Die vereinigten Etherphasen werden nacheinander mit 25 ml Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen (\rightarrow **E₁**), Trocknen über Natriumsulfat. Man saugt vom Trockenmittel ab, wäscht mit 20 ml Ether nach (\rightarrow **E₂**) und destilliert den Ether am Rotationsverdampfer ab (\rightarrow **R₁**). Der Rückstand kristallisiert, man bestimme Ausbeute (g, %) und Schmelzpunkt des Rohprodukts.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK < 2) (\rightarrow **E₃**)

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24) (\rightarrow **E₃**)

Ethanol/Wasser (\rightarrow **E₁**)

Zur Reinigung wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert (Mutterlauge \rightarrow **E₃**) und im Exsikkator über Kieselgel getrocknet. Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts? Ausbeute an **6**: 60–70%, Schmp. 59–60 °C.

- 1 Welche Nebenreaktionen finden statt, wenn das Grignardreagens in heftig siedendem Ether dargestellt wird?
- 2 Warum sind diese Reaktionsbedingungen erforderlich, was ist zu beobachten? (Die Reaktion kann nach dem Rückflusskochen hier unterbrochen werden).
- 3 Erläutern Sie!

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

E₁: Waschwässer, wässrige Phasen: Neutralisation \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

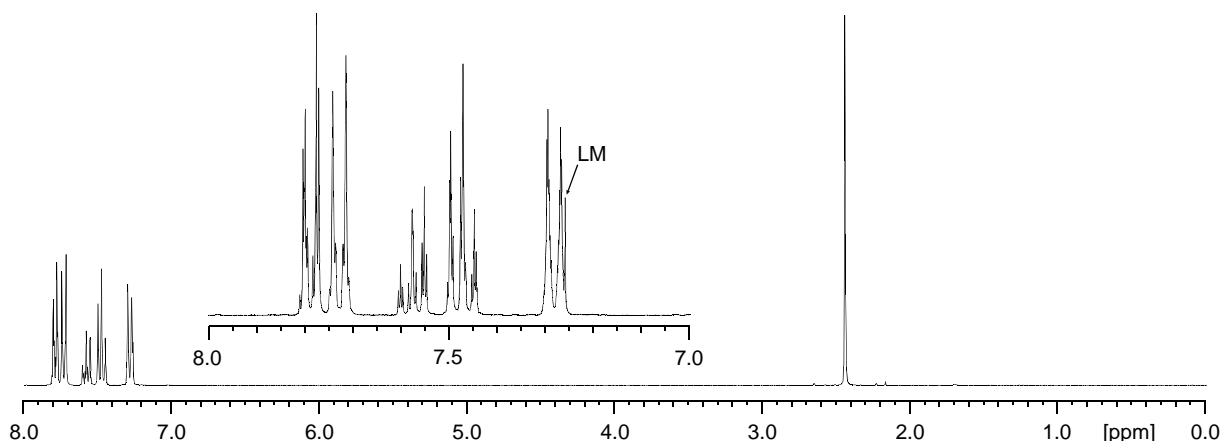
E₂: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₃: Verunreinigte Lösungsmittel \rightarrow Entsorgung (RH).

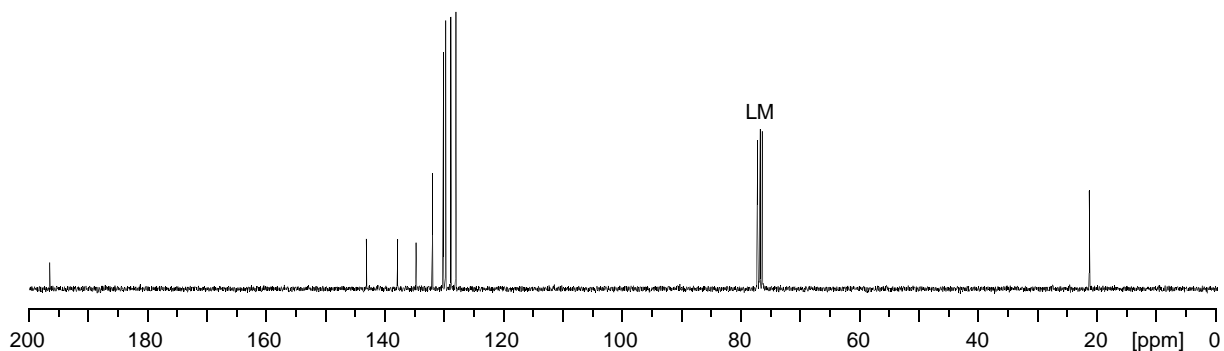
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Diethylether).

Auswertung des Versuchs

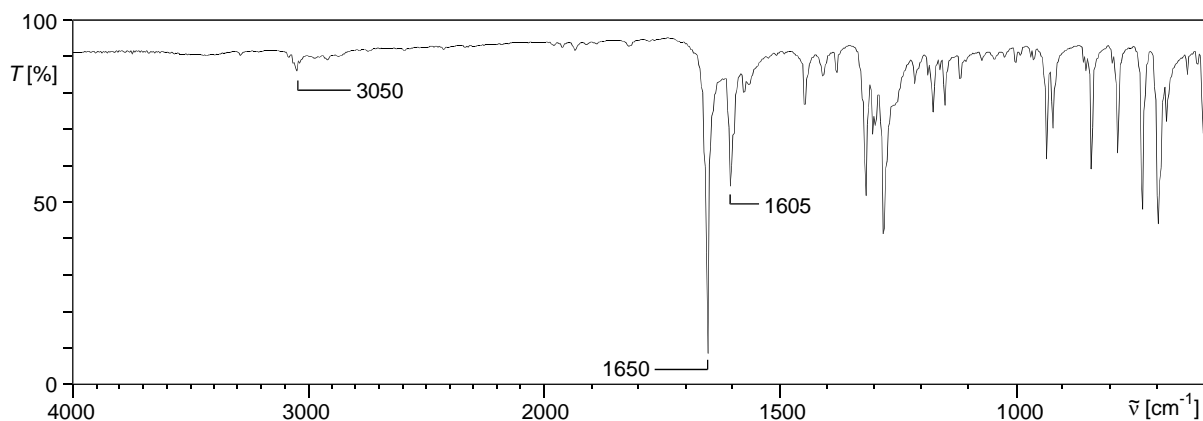
¹H-NMR-Spektrum von **6** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.44 (3 H), 7.28 (2 H), 7.47 (2 H), 7.56 (1 H), 7.72 (2 H), 7.79 (2 H).



¹³C-NMR Spektrum von **6** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.67 (CH₃), 128.23 (CH), 128.99 (CH), 129.95 (CH), 130.32 (CH), 132.16 (CH), 134.91 (C), 137.99 (C), 143.25 (C), 196.51 (C).

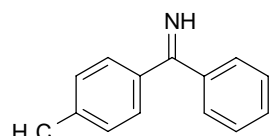


IR-Spektrum von **6** (KBr):

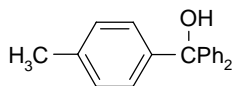


- * Formulieren Sie den zu **6** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Beweisen Sie an Hand des IR-Spektrums von **6** und des Edukts die Umwandlung der funktionellen Gruppen.

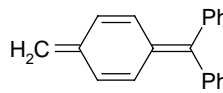
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



A



B



C

- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Diese Methode eignet sich vorzüglich zur Darstellung von Diarylketonen und von Alkylarylketonen aus Arylnitrilen und Alkyl-Grignardverbindungen.

- [1] C.R. Hauser, W.J. Humphlett, M.J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 426.
- [2] S. F. Birch, R. A. Dean, F. A. Fidler, and R. A. Lowry, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1362–1369.
- [3] L.G. Nunn, H.R. Henze, *J. Org. Chem.* **1947**, *12*, 540–542.
- [4] Siehe auch: "The Chemistry of the Cyano-Group", Interscience Publishers John Wiley, London **1970**, S. 276ff.