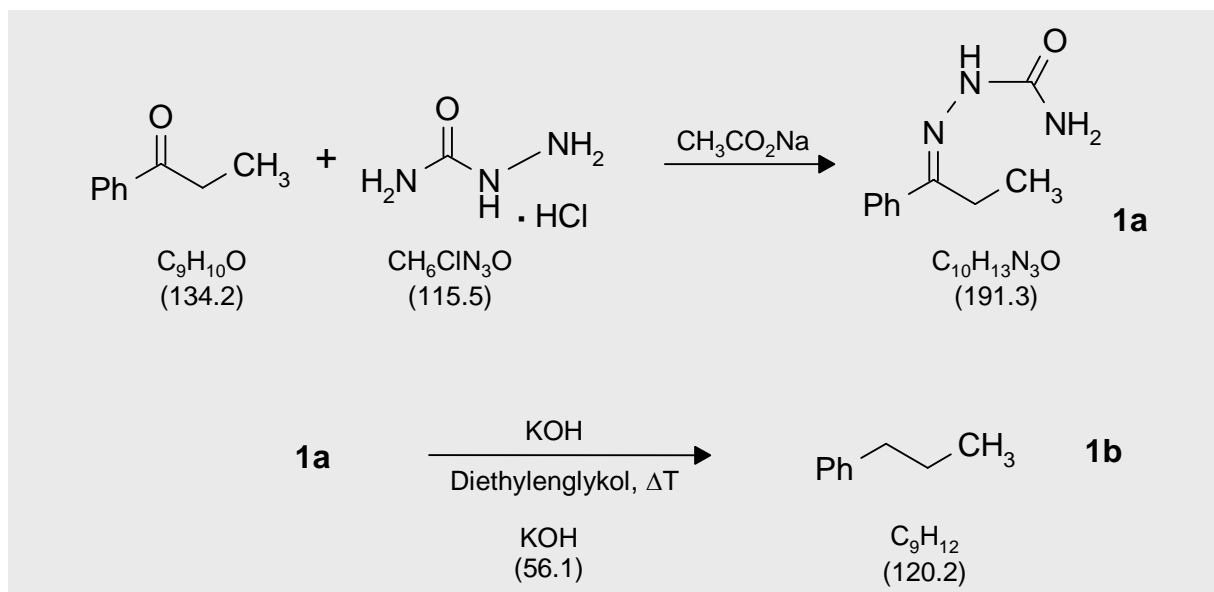


6.2.3.1 Umsetzung von Propiophenonsemicarbazon (1a) mit Kaliumhydroxid zu *n*-Propylbenzol (1b) (Variante der Wolff-Kishner-Reaktion)



Arbeitsmethoden: Thermolyse, Destillation

Chemikalien

Propiophenon	Schmp. 18 °C, Sdp. 218 °C, $d = 1.01$ g/ml.
Semicarbazid-Hydrochlorid	Schmp. 170–175 °C (Zers.). Giftig beim Verschlucken.
Natriumacetat Trihydrat	
Kaliumhydroxid	Verursacht schwere Verätzungen , sofort mit viel Wasser abspülen.
Diethylenglykol	Sdp. 244 °C, $d = 1.12$ g/l.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

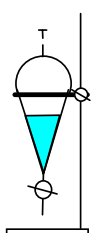
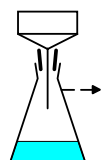
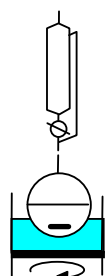
Darstellung von Propiophenonsemicarbazon (1a)

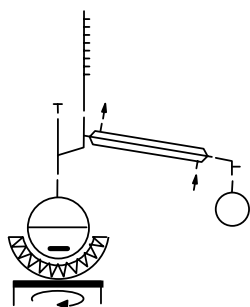
In einem 500 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab und aufgesetztem Tropftrichter werden 0.10 mol (13.4 g, 13.3 ml) Propiophenon in 100 ml Ethanol vorgelegt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 0.10 mol (11.6 g) Semicarbazid-Hydrochlorid und 20 g Natriumacetat Trihydrat¹ in 60 ml Wasser langsam zugetropft.² Nach vollständiger Zugabe wird noch 1 h bei 40 °C weitergerührt.

Die Mischung wird im Eisbad abgekühlt, der ausgefallene Niederschlag über einen Büchnertrichter abgesaugt, zweimal mit je 30 ml Eiswasser nachgewaschen ($\rightarrow \text{E}_1$) und „lufttrocken“ gesaugt. Das Rohprodukt wird im Exsikkator über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bestimmen die Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts. Das Rohprodukt kann ohne Reinigung weiter umgesetzt werden, eine kleine Probe wird aus Ethanol umkristallisiert. Man bestimme den Schmelzpunkt des Reinprodukts **1a** (Schmp. 182–184 °C).

¹ Warum verwendet man nicht NaOH?

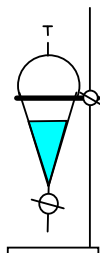
² Was ist zu beobachten?





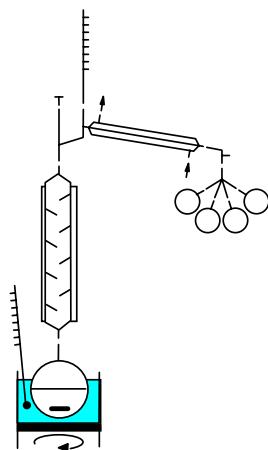
Umsetzung von **1a** zu *n*-Propylbenzol (**1b**)

In einer Destillationsapparatur mit 500 ml-Destillationskolben, Magnetrührstab und 250 ml-Vorlagekolben werden im Destillationskolben 0.10 mol (19.1 g) Propiophenonsemicarbazon in 200 ml Diethylenglykol und 0.50 mol (28.1 g) festes Kaliumhydroxid vorgelegt. Unter Rühren wird der Destillationskolben mit einem elektrischen Heizmantel langsam erwärmt, bis ein Destillat übergeht. Man destilliert bis zu einer Übergangstemperatur von 200 °C und bricht dann die Reaktion ab (Destillationsrückstand → **E**₂).



Isolierung und Reinigung

Das Destillat wird in einen mit 100 ml Wasser gefüllten Scheidetrichter gegossen, der Vorlagekolben mit 50 ml Cyclohexan nachgespült und die Cyclohexan-Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter überführt. Man schüttelt gründlich durch, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase noch zweimal mit je 50 ml Cyclohexan. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit 50 ml Wasser gewaschen (wässrige Phase → **E**₃) und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abtrennen vom Trockenmittel (Filtrerrückstand → **E**₄) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (Destillat → **R**₁).



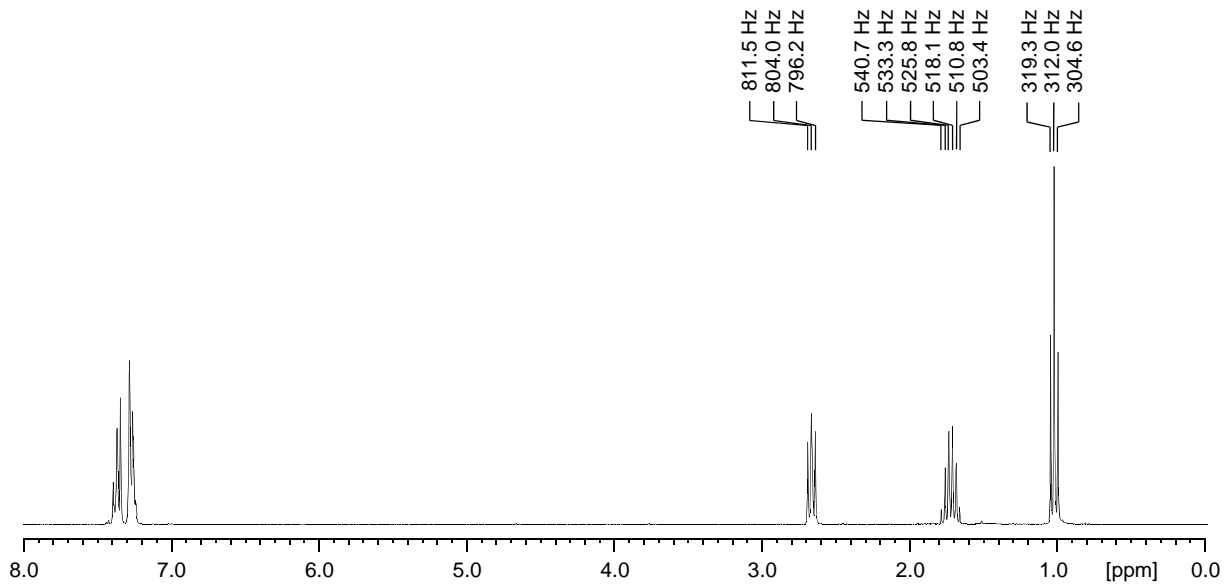
Der Destillationsrückstand (Rohprodukt!) wird in einen 50 ml-Rundkolben überführt (mit etwas Cyclohexan nachwaschen) und in einer kleinen Destillationsapparatur mit tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert, Destillationsprotokoll! Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt, (Destillationsrückstand → **E**₅), Ausbeute Reinprodukt? Ausbeute an **1b**: 50–65%, Sdp. 66–68 °C/20 hPa, $n_D^{20}=1.4915$.

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

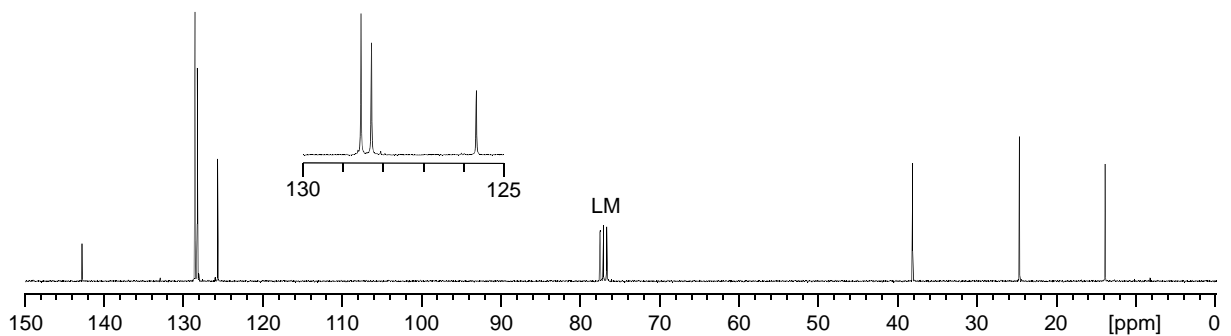
- E**₁: Wässriges Filtrat → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
- E**₂: Destillationsrückstand (Diethylenglykol mit KOH) mit Salzsäure neutralisieren → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
- E**₃: Wässrige Phasen → Entsorgung (H₂O mit RH).
- E**₄: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E**₅: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RH).
- R**₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Cyclohexan).

Auswertung des Versuchs

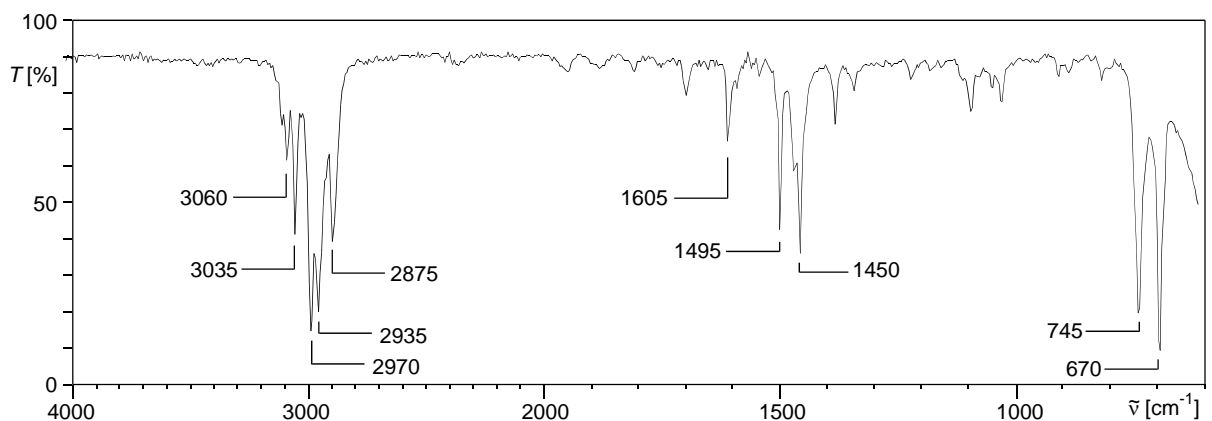
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1b** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ (3 H), 1.75 (2 H), 2.68 (2 H), 7.23–7.30 (3 H), 7.33–7.40 (2 H).



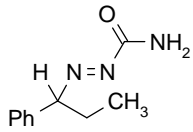
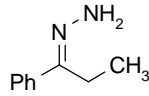
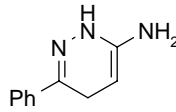
$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum von **1b** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.98$ (CH_3), 24.74 (CH_2), 38.20 (CH_2), 125.71 (CH), 128.31 (CH), 128.57 (CH), 142.78 (C).



IR-Spektrum von **1b** (Film):



* Formulieren Sie den aus **1a** zu **1b** führenden Reaktionsmechanismus unter Heranziehung des Mechanismus der *Wolff-Kishner*-Reaktion.

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

Variante der Wolf-Kishner-Reduktion. Siehe [Einführung Kap. 6.2.3](#) und L.M. Harwood, C.M. Moody, *Experimental Organic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford **1989**, S. 506–507.

Die Clemmensen-Reduktion, die in stark salzsauren Lösungen durchgeführt wird, und die *Wolf-Kishner*-Reduktion in stark basischer Lösung komplementieren sich. Der Ersatz des problematischen Hydrazinhydrats durch Semicarbazid und die Umsetzung des intermediär isolierten Semicarbazons unter den Bedingungen der *Huang-Minlon*-Variante ist experimentell einfacher und sicherer.