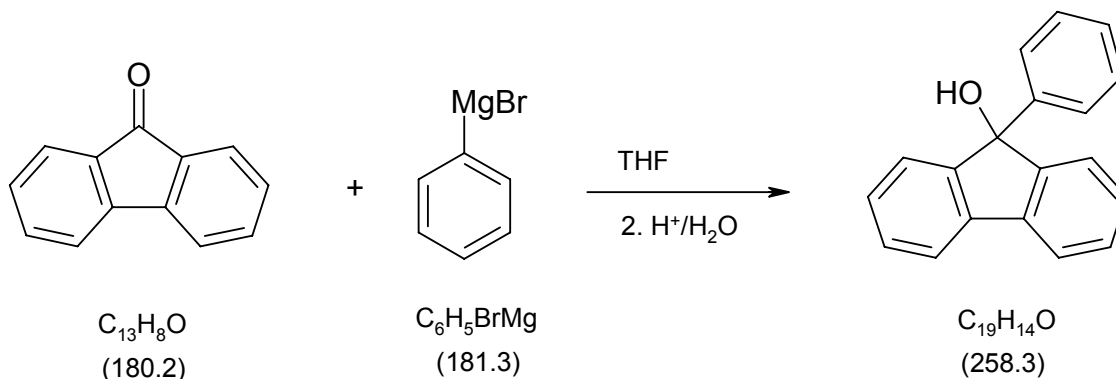


6014 Addition von Phenylmagnesiumbromid an Fluorenon



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Grignard-Addition, Reaktion der Carbonylgruppe
 Metallorganische Verbindung, Keton, Aromat

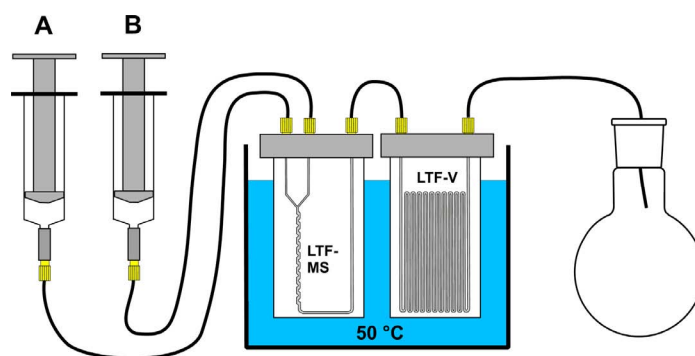
Arbeitsmethoden

Mikroreaktor, Extraktion, Umkristallisation

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 12 mmol)

Geräte

Mikroreaktor mit Mischer und Verweiler (LTF-MS und LTF-V), 2 regelbare Spritzenpumpen mit 20 mL-Kunststoffspritzen, Messkolben 25 mL, Wasserbad, 250 mL Rundkolben, Scheidetrichter, Rotationsverdampfer, Rückflusskühler,



Chemikalien

Fluorenon (Schmp. 81–83 °C)	3.60 g (20.0 mmol)
Phenylmagnesiumbromid (1 M in THF)	25 mL (25.0 mmol)
Tetrahydrofuran (wasserfrei, Sdp. 65–66 °C)	65 mL
Diethylether (Sdp. 35°C)	60 mL
Cyclohexan (Schmp. 6 °C, Sdp. 81 °C)	10 mL

Eis	ca. 20 g
Salzsäure 2 M	15 mL
Natriumsulfat (Trockenmittel)	ca. 3 g

3.60 g (20 mmol) Fluorenon werden in einem 25 mL-Messkolben in wasserfreiem THF gelöst und auf 25 mL aufgefüllt.

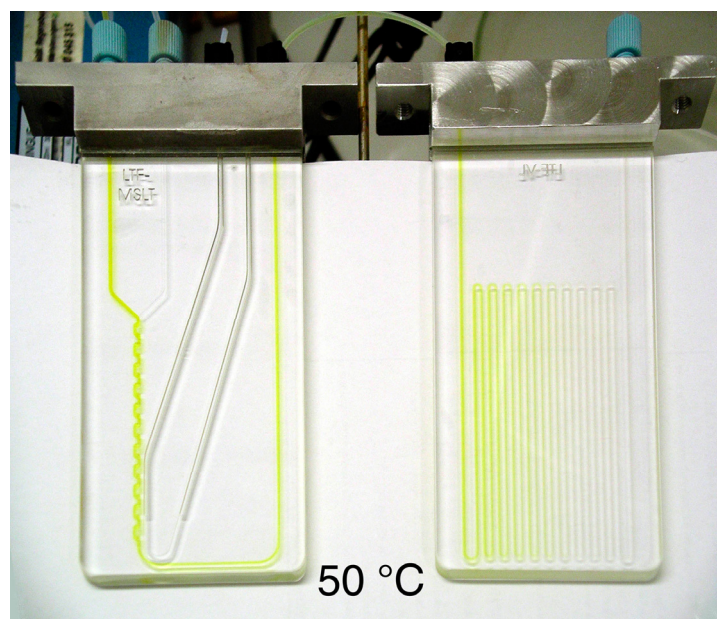
Durchführung der Reaktion

Zwei regelbare Spritzenpumpen werden mit den Eingängen des Mischers verbunden und ein Verweiler nachgeschaltet. Mischer und Verweiler werden in einem Wasserbad auf 50 °C temperiert. Zwei Spritzen mit je etwa 10 mL trockenem THF werden in die Spritzenpumpen eingelegt und der Reaktor auf beiden Kanälen mit etwa 10 mL THF gespült. Die Flussrate wird für beide Kanäle auf je 0.5 mL/min eingestellt. Das Lösungsmittel wird in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Die Pumpen werden angehalten, die Spritzen mit dem Lösungsmittel werden durch zwei Spritzen mit den Reagenslösungen ersetzt (20 mL der Fluorenon-Lösung und 20 mL der 1 M Phenylmagnesiumbromid-Lösung) und die Pumpen wieder gestartet.

Nach etwa 3 Minuten hat der Reaktor das Gleichgewicht erreicht. Jetzt wird die Produktmischung 30 min in einem 250 mL-Rundkolben gesammelt, in dem etwa 15 mL 2 M Salzsäure und 20 g Eis vorgelegt werden. Die Reaktionsmischung sollte nach etwa 2/3 der Verweilstrecke vollständig entfärbt sein. Bei der gegebenen Flussrate werden 12 mmol Produkt erwartet.

Nach Ablauf dieser Zeit werden die Pumpen gestoppt, das Auffanggefäß gewechselt und der Reaktor auf beiden Kanälen mit THF gespült.



Anmerkungen

Die Reaktion kann auch mit nicht völlig wasserfreiem THF durchgeführt werden. In diesem Fall muss die Flussrate der Grignard-Lösung etwas erhöht werden, um den Verlust durch Hydrolyse auszugleichen.

Aufarbeitung

Aus dem Rundkolben mit der Produktmischung wird das THF am Rotationsverdampfer weitgehend abdestilliert. Der erkaltete Destillationsrückstand wird in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Destillationsrückstand im Vakuum getrocknet.

Rohausbeute: 3.30 g (12.7 mmol, > 100%) gelbliches, zähes Öl, kristallisiert langsam beim Stehenlassen.

Das Rohprodukt wird aus etwa 10 mL Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.86 g (11.1 mmol, 92%); Schmp. 85–86 °C.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Reste der Grignard-Lösung werden mit Wasser hydrolysiert und mit verd. Salzsäure neutralisiert.

Abfall	Entsorgung
Abdestillierte Lösungsmittel	Lösungsmittel-Gemische, halogenfrei
Wässrige Phasen aus der Extraktion, Hydrolysierte Grignard-Lösung	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Mutterlauge vom Umkristallisieren	Lösungsmittel-Gemische, halogenfrei

Zeitbedarf

3 Stunden, ohne Umkristallisieren und Trocknen

Unterbrechungsmöglichkeit

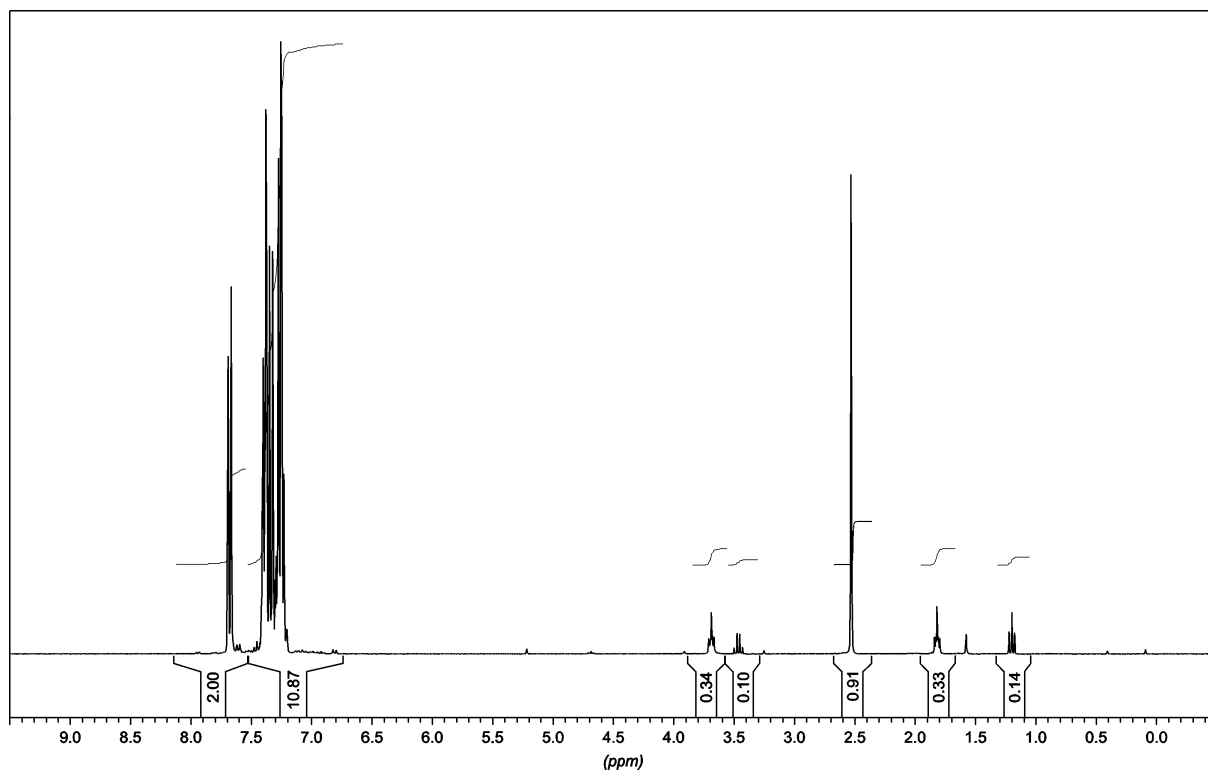
Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

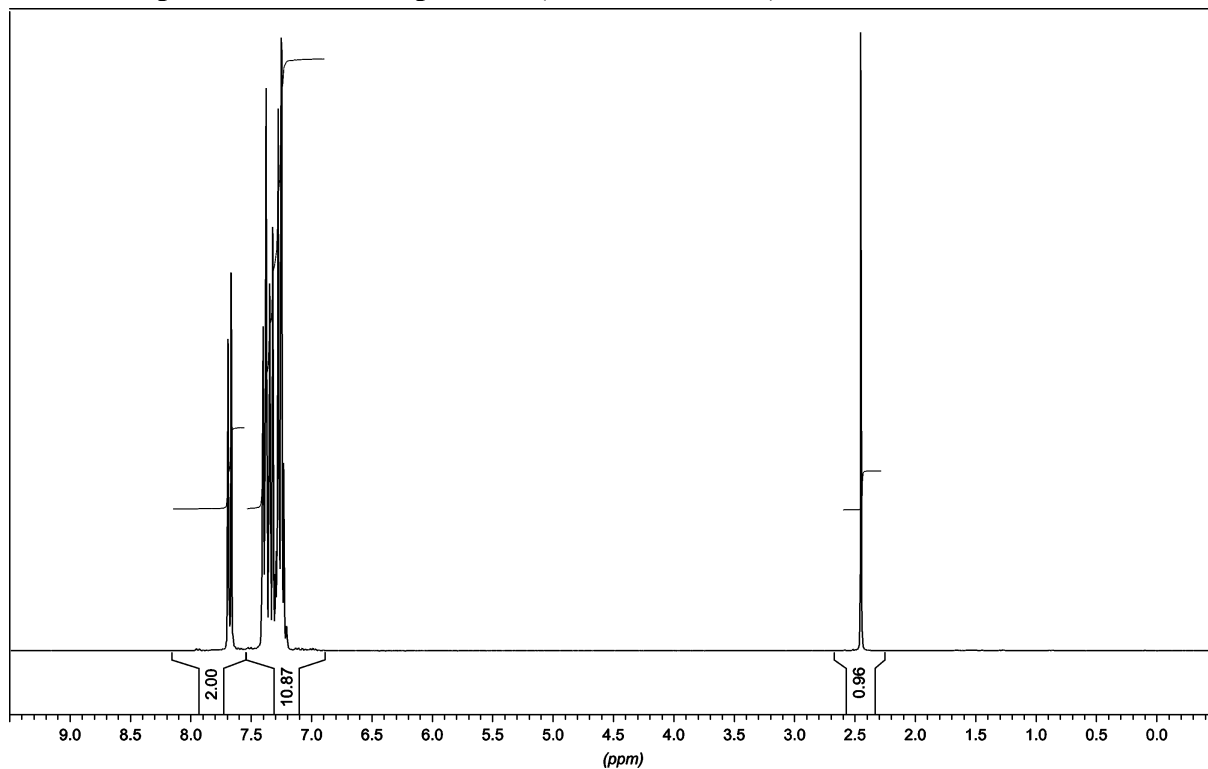
Mittel (wegen der Handhabung der Grignard-Lösung)

Analytik

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (400 MHz, CDCl_3)

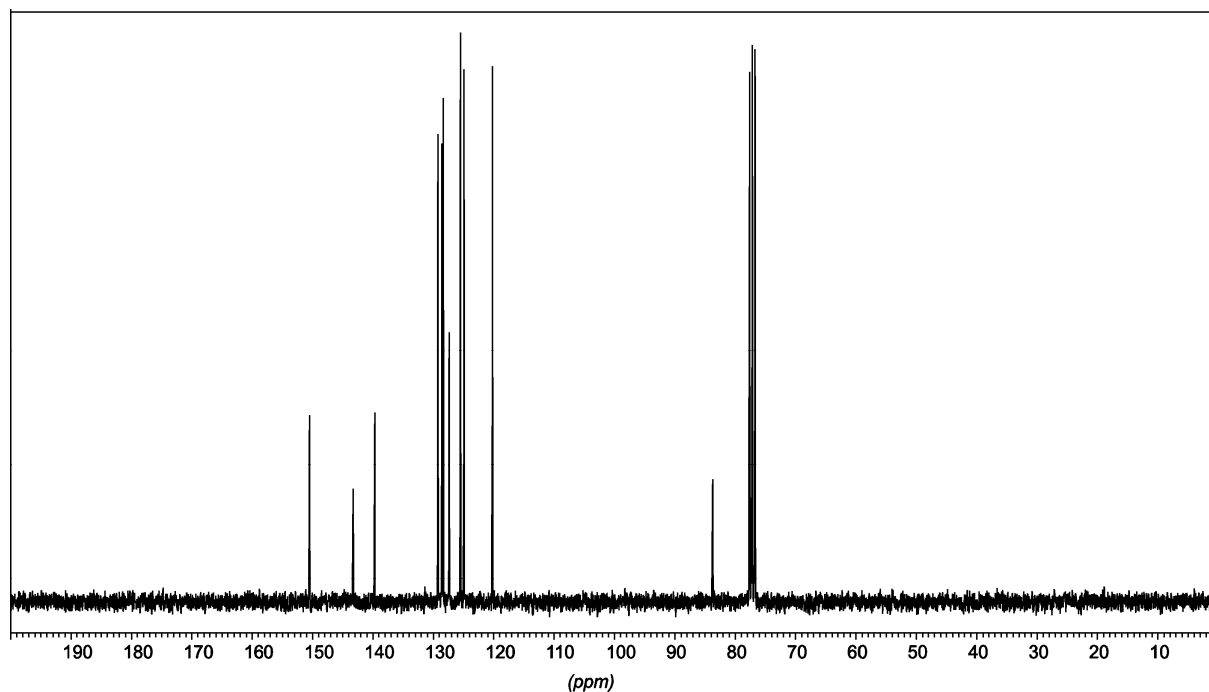


^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz, CDCl_3)



δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.54	s	1	OH
7.20–7.43	m	11	Ar-H
7.68	d	2	C-4,5

^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz, CDCl_3)



δ (ppm)	Zuordnung
83.65	C-9
120.14	C-1,8
124.83	Aryl-CH
125.43	Aryl-CH
127.26	C-4'
128.26	Aryl-CH
128.49	Aryl-CH
129.14	Aryl-CH
139.62	C-11,12
143.18	C-1'
150.45	C-10,13
76.5–77.5	Lsgm.

