

Grignard Reaktion – Ablauf und Bedeutung

Milena Fischer, SS 19

Gliederung

1	Das Grignard Reagenz und der „Kuppler“	2
1.1	Die Ausgangsstoffe	2
1.2	Die Umpolung durch den „Kuppler“	2
1.3	Stabilisierung durch das Lösemittel	3
1.4	Das Schlenk-Gleichgewicht	3
2	Die „Verkupplung“	4
2.1	Nukleophiler Angriff	4
2.2	Hydrolyse	4
3	Das Experiment	5
3.1	Quantitative Bestimmung von aktivem Wasserstoff	5

Einstieg: *Man sieht und spürt es überall – es ist Sommer! Da geht man viele an die frische Luft, geht spazieren oder setzt sich in den Biergarten. Man trifft natürlich auch neue Leute und so flirtet man dann auch gerne mal.*

Daraus kann auch leicht mehr als nur ein Flirt werden und eine neue Bindung wird geschlossen. Das gibt es aber nicht nur bei uns Menschen oder Tieren, so etwas lässt sich auch in der Chemie beobachten, nämlich bei der Grignard-Reaktion – Eine Lovestory in der Chemie.

1 Das Grignard Reagenz und der „Kuppler“

1.1 Die Ausgangsstoffe

Exemplarisch für die Reaktion wurden als Ausgangsstoffe Ethylbromid und ein Aldehyd gewählt, in diesem Fall Ethanal. Nun ist die Frage, kann aus diesen beiden mehr werden als nur ein kleiner Flirt, können diese beiden eine Bindung eingehen?

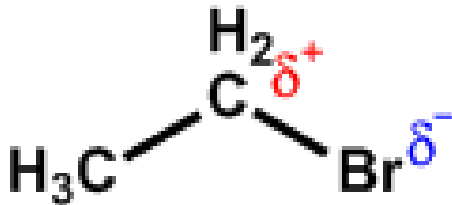


Abb. 1: Ethylbromid

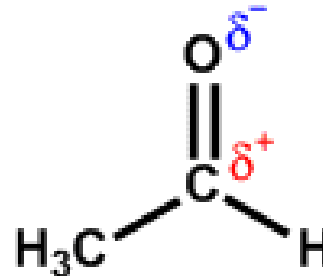


Abb. 2: Ethanal

Die Antwort lautet nein, denn beide haben eine positive Partial-Ladung am Kohlenstoff, sind also Elektrophile und können somit keine Bindung eingehen.

Deswegen muss man den beiden etwas auf die Sprünge helfen. Ein Kuppler muss helfen, der die beiden in die richtige Richtung lenkt.

1.2 Die Umpolung durch den „Kuppler“

In diesem Fall heißt dieser Kuppler Magnesium. Wenn man Ethylbromid auf eine Magnesium-Oberfläche gibt, so findet ein Elektronen-Austausch statt.

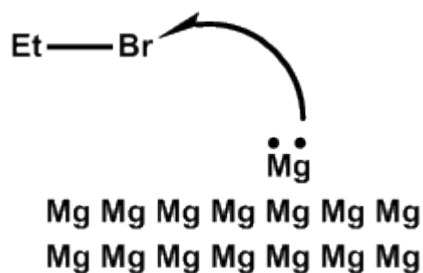


Abb. 3: Elektronen-Austausch

Es entstehen zuerst Ethylbromid und ein Magnesium-Radikal.

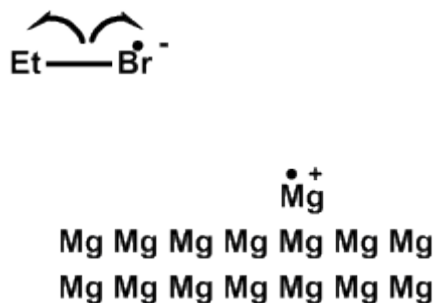
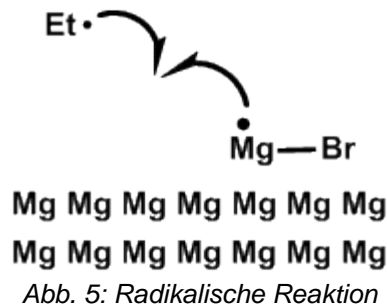
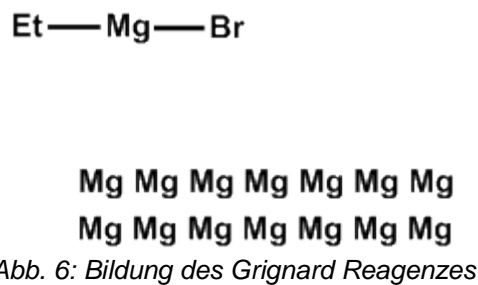


Abb. 4: Elektronen-Austausch

Durch weiteren Elektronen-Austausch bilden sich dann ein Ethyl-Radikal und ein Magnesiumbromid-Radikal. Diese beiden Radikale können nun miteinander reagieren.

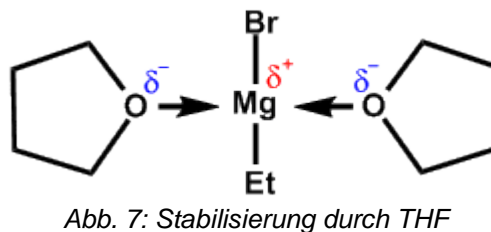


Dadurch entsteht eine neue Verbindung, Ethylmagnesiumbromid. Es wird auch als Grignard-Reagenz bezeichnet.



1.3 Stabilisierung durch das Lösemittel

Diese radikalische Reaktion geschieht natürlich in einem Lösemittel. Durch dieses wird es in der Regel stabilisiert, hier als Beispiel Tetrahydrofuran (THF).



Das partiell positiv geladene Magnesium wird auf beiden Seiten vom partiell negativ geladenen Sauerstoff des THF stabilisiert.

1.4 Das Schlenk-Gleichgewicht

Jedoch liegt das Grignard-Reagenz nicht immer, wie eben dargestellt als Monomer vor. Das hängt vom jeweiligen Lösemittel ab. In THF oder Diethylether z. B. liegt es bevorzugt als Monomer vor, in z. B. Dioxan als Diethylbromid. Zwischen diesen beiden Formen stellt sich, je nach Lösemittel ein Gleichgewicht ein, das sogenannte Schlenk-Gleichgewicht.



2 Die „Verkupplung“

Der Kuppler hat hier nun seine Arbeit getan. Der Aldehyd ist weiterhin ein Elektrophil, aber dadurch, dass Magnesium und Ethylbromid reagiert haben, ist Ethylmagnesiumbromid entstanden, ein Nukleophil. Die beiden Ausgangsverbindungen haben somit die richtigen Voraussetzungen, um über einen einfachen Flirt hinauszugehen. Sie können nun eine Bindung miteinander eingehen.

Nun müssen die beiden Reagenzien nur noch „verkuppelt“ werden. Dies geschieht in zwei Schritten.

2.1 Nukleophiler Angriff

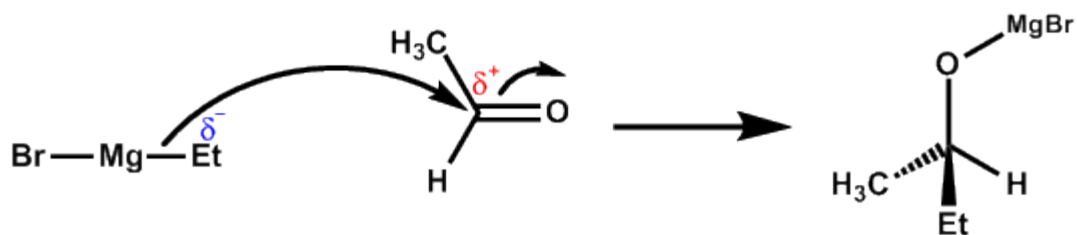


Abb. 9: Nukleophiler Angriff

Hierbei reagiert das nukleophile Grignard-Reagenz mit dem elektrophilen Aldehyd und es entsteht ein Ether.

2.2 Hydrolyse

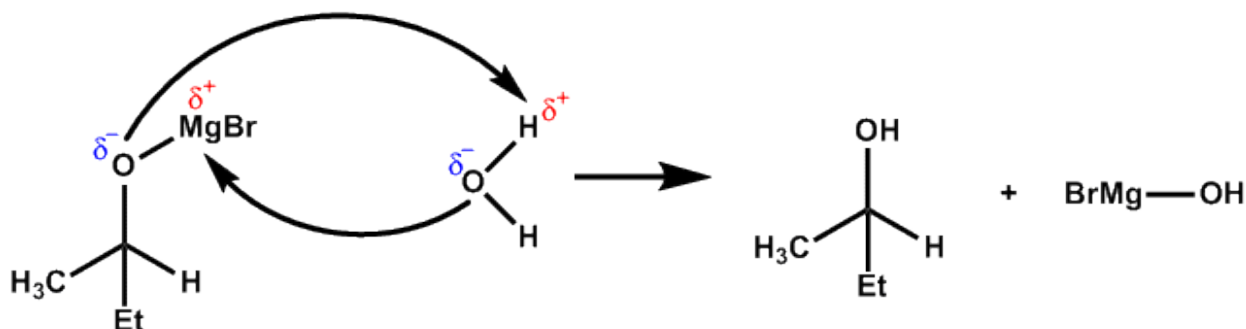


Abb. 10: Hydrolyse

So haben Ethylbromid und Ethanal trotz der schlechten Voraussetzungen mit Hilfe des Kupplers Magnesium doch noch zueinander gefunden und sind nun eine Bindung eingegangen. Eine neue C-C-Bindung ist entstanden.

3 Das Experiment

Die Grignard-Reaktion stellt nicht nur eine Lovestory dar, sie ist auch nützlich zur Bestimmung von aktiven Wasserstoffen.

3.1 Quantitative Bestimmung von aktivem Wasserstoff

Material:

- Zweihalskolben, 50 mL
- Rundkolben, 50 mL
- 2 Septen
- Luftballon
- Spritze, 5 mL

Chemikalien:

- **Argon**
CAS-Nr.: 7440-37-1
- **Isopropanol** (2-Propanol)
CAS-Nr.: 67-63-0



Gefahr

H225, H319, H336
P210, P233, P240, P305+P351+P338,
P403+P235

Methylmagnesiumbromid

CAS-Nr.: 75-16-1



Gefahr

H225, H260, H302, H314, H336
P210, P223, P231+P232, P261,
P370+P378, P422
EUH014, EUH019

Durchführung:

Im Zweihalskolben befindet sich Methylmagnesiumbromid unter Argon-Gas. Der Zweihalskolben ist mit einem Septum und einem Luftballon verschlossen. Im zweiten Kolben befindet sich Isopropanol, ebenfalls unter Argon-Gas und mit einem Septum verschlossen.

Man zieht nun mit der Spritze einige mL Isopropanol aus dem Kolben auf und gibt es tropfenweise in den Zweihalskolben zu dem Grignard-Reagenz.

Beobachtung:

Es bilden sich Bläschen und der Luftballon bläst sich auf. Es bildet sich sichtbar ein Gas.

Interpretation:

Durch diese Reaktion bilden sich Methan-Gas und ein Magnesium-Salz. Anhand des Volumens des Methan-Gases kann man auf die Anzahl der aktiven Wasserstoffe des Grignard-Reagenzes rückschließen. Pro aktiven Wasserstoff entsteht ein Methangas-Molekül.

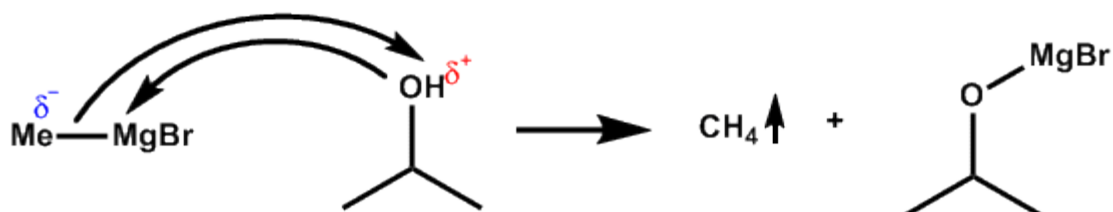


Abb. 11: Bestimmung von aktivem Wasserstoff

Statt dem Isopropanol könnte man auch Wasser zugeben. Das Grignard-Reagenz würde analog reagieren. Deswegen müssen Grignard-Reaktionen immer wasserfrei ablaufen, da sonst das Grignard-Reagenz abreagieren würde und somit kein Grignard-Reagenz mehr für die eigentliche Reaktion zur Verfügung stehen würde. Man spricht auch vom „Abranzten“ des Produktes.

Zusammenfassung:

Die Grignard-Reaktion hat also eine große Bedeutung in der Chemie, und das nicht nur als Lovestory. Jedoch gibt es auch noch andere Lovestories in der Chemie, andere Reaktionen, die C-C-Bindungen knüpfen. So haben z. B. die Chemiker Heck, Negishi und Suzuki im Jahr 2010 den Nobelpreis für die nach ihnen benannten Reaktionen bekommen. Diese ermöglichen es Kohlenstoff-Palladium-Bindungen zu schließen.

Quellen:

1. L. Ackermann, A. Althammer: Moderne Magnesiumorganische Chemie. Chemie in unserer Zeit, 2009
2. Vollhardt, K.P.C.: Organische Chemie, Wiley-VHC, Weinheim 2005