Logo folgt

Stand: 24.11.2026 | Quelle: DEGINTU

Entwurf: Reduktion von Thymol zu Menthol nach Birch/Benkeser

DEGINTU-ID: 210114 | Nr: 3114 | Institut für Chemieinformation

Kategorie: organische Synthese, Arbeitstechniken, Redoxreaktion

Reaktionsgleichung

Gesamtreaktion:

Thymol + 3 M + 6 tBuOH ⟶ Menthol-Diastereomere (racemisch) + 3 M^{n+} + 6 $tBuO^-$

M = Ca (n=2; 1 Ca → 2 e^-) oder Li (n=1; 1 Li → 1 e^-)

Stöchiometrie:

Ca: 1 Äquiv. Thymol : 4,5 Äquiv. Ca : 8 Äquiv. tBuOH

Li: 1 Äquiv. Thymol : 9,0 Äquiv. Li : 8 Äquiv. tBuOH

Mechanismus nach Birch/Benkeser (je Doppelbindung, 5 Schritte):

① M → M^{n+}(solv) + n e^-(solv) ← Metall löst sich im Amin

② e^-(solv) + ArOH → [ArOH]·− ← Radikalanion

③ [ArOH]·− + tBuOH → [ArOH2]· + $tBuO^-$ ← 1. Protonierung

④ [ArOH2]· + e^-(solv) → [ArOH2]− ← 2. Elektron

⑤ **[ArOH2]− + tBuOH → Produkt + $tBuO^-$** | ← 2. Protonierung

Reduktionssequenz:

Thymol →−2,0 V→ Dihydrothymol →−2,5 V→ Cyclohexenol-ZST →−2,9 V→ Menthol-Gemisch (racemisch)

Durchführung

⚠ **Entwurf:** Automatisiert aus einer Datei erstellt, noch nicht überprüft und nicht zur Durchführung freigegeben.

Vollständige 4-Szenario-Versuchsvorschrift · Ca oder Li / reines n-Butylamin oder Hexylamin/Butylamin-Gemisch · Extraktion mit n-Butylacetat · NH3-frei

Chemikalien und Mengen

- Thymol [89-83-8], 1,0 g (6,7 mmol; 1 Äquiv.) (Edukt)
- Calcium-Metall [7440-70-2], 1,2 g (~30 mmol; 4,5 Äquiv.) (Edukt)
- Lithium-Metall [7439-93-2], 0,42 g (~60 mmol; 9,0 Äquiv.) (Edukt)
- n-Hexylamin [111-26-2], 15 mL (S2); 15 mL (S4) (Hilfsstoff)
- n-Butylamin [109-73-9], 18 mL (S1); 3 mL (S2); 18 mL (S3) (Hilfsstoff)
- tert-Butanol [75-65-0], 5 mL (8 Äquiv.) (Edukt)
- Iod [7553-56-2], 1–2 Kristalle (Hilfsstoff)
- Ammoniumchlorid [12125-02-9], ca. 20 mL (eisgekühlt) (Edukt)
- n-Butylacetat [123-86-4], 3 × 20 mL (Hilfsstoff)
- Magnesiumsulfat, wasserfrei [7487-88-9], ca. 3 g (Hilfsstoff)
- Argon [7440-37-1] (Hilfsstoff)
- Menthol-Diastereomere [89-78-1], ca. 0,75–0,85 g; ca. 0,85–0,95 g (Produkt)
- Wasser, entionisiert (Hilfsstoff)
- Wasserstoff [1333-74-0] (Produkt)

Übersicht der 4 Szenarien

Parameter | Szenario 1

Ca / reines n-BuNH2 | Szenario 2

Ca / HexNH2:BuNH2 85:15 | Szenario 3

Li / reines n-BuNH2 | Szenario 4

Li / HexNH2:BuNH2 85:15

Reduktionsmittel | 1,2 g Ca

(4,5 Äquiv.) | 1,2 g Ca

(4,5 Äquiv.) | 0,42 g Li

(9,0 Äquiv.)

Li monovalent → 2× mehr Äquiv.! | 0,42 g Li

(9,0 Äquiv.)

Lösungsmittel | 18 mL reines n-BuNH2 | 15 mL n-HexNH2

+ 3 mL n-BuNH2 | 18 mL reines n-BuNH2 | 15 mL n-HexNH2

+ 3 mL n-BuNH2

Schutzgas | N2 oder Ar | N2 oder Ar | NUR Ar!

Li + N2 → Li3N! | NUR Ar!

Li + N2 → Li3N!
Gz(0°C) Lösungsmittel | ~13.300 ??? | ~2.760 ? | ~13.300 ??? | ~2.760 ?
E°(e⁻_solv) | −3,15 V | −3,26 V | −3,15 V | −3,26 V
ΔE°(Schritt 3)
Cyclohexenol → Menthol | −0,25 V ⚠
knapp; GC-Kontrolle! | −0,36 V
robust | −0,25 V ⚠
knapp; GC-Kontrolle! | −0,36 V
robust
Reaktionsgeschwindigkeit | mittel-schnell
c(N-H)=10,1 mol/L | mittel
c(N-H)=7,8 mol/L | schnell
(k_Li >> k_Ca) | mittel-schnell
(k_Li >> k_Ca)
Reaktionszeit (gesamt) | 4–6 h | 5–8 h | 3–5 h | 4–6 h
Metall schwimmt? | Ca sinkt
ρ=1,55 g/cm3 | Ca sinkt
ρ=1,55 g/cm3 | Li schwimmt!
ρ=0,53 g/cm3
Intensives Rühren! | Li schwimmt!
ρ=0,53 g/cm3
Intensives Rühren!
tBuOH-Zugaberate | 1 Tr./60 s | 1 Tr./60 s | 1 Tr./90 s
(Li reaktiver!) | 1 Tr./90 s
(Li reaktiver!)
Ausbeute (erwartet) | 75–85%
(Schritt 3 knapp) | 85–95% | 75–85%
(Schritt 3 knapp) | 85–95%
Verfügbarkeit in Schulen | n-BuNH2 gut verfügbar | ⚠ n-HexNH2 ggf. bestellen | ⚠ Li-Metall + Ar nötig | ⚠ Li + Ar + n-HexNH2 nötig
Gesamtempfehlung | Fallback wenn
HexNH2 fehlt | Optimale Ca-Variante | wenn Ca
nicht verfügbar | Optimale Li-Variante
Legende der Szenarien:
S1 Ca + reines n-BuNH2: Wenn n-HexNH2 nicht verfügbar; höheres Gz; ⚠ Schritt 3 knapp
S2 Ca + 85:15-Gemisch: Optimale Wahl; bestes Ausbeute/Sicherheits-Profil; N2 oder Ar
S3 Li + reines n-BuNH2: Wenn Ca nicht verfügbar; NUR Ar!; ⚠ Schritt 3 knapp
S4 Li + 85:15-Gemisch: Optimal wenn Li notwendig; NUR Ar!; beste Ausbeute
Schutzgas-Optionen und Handhabung
Schutzgas | Li-kompatibel | Ca-kompatibel | Amine-kompatibel | H2-Gemisch explosiv? | Quelle für Schule | Empfehlung
Argon (Ar) | ideal | ideal | keine Reaktion | nein (inert) | Ar-Weinschutzspray
(~20 €; z.B. "ArT Wine Saver")
→ 100% Ar prüfen! | Optimal für Li und Ca
Stickstoff (N2) | Li + N2 → Li3N! | ideal | keine Reaktion | nein (inert) | N2-Druckflasche;
N2-Weinschutzspray | Nur für Ca!
Li: VERBOTEN!
Propan/Butan
(Campinggas-Kartusche) | keine chem. Reaktion | keine chem. Reaktion | keine Reaktion | HOCHEXPLOSIV!
UEG_mix ≈ 2,7–3,7%
→ Blasenzähler-Ausgang
1m-Schlauch obligatorisch! | Campinggas-Kartusche
(Propan/Butan-Gemisch)
NUR PP/PE-Spritze!
KEIN Latexballon! | ⚠ Möglich aber
erhöhte Vorsicht;
Blasenzähler-Ableitung
in Abzug zwingend!
CO2 | Li2CO3+C | ⚠ langsam | Carbamat! | inert | Sodastream-Kartusche | VERBOTEN!
CO2 zerstört Lösungsmittel!
⚠ Zwei-Spritzen-Septum-Technik mit Flüssiggas (Propan/Butan):
Positive Erfahrungen bestätigt. Kritisches Detail: Das H2/Propan-Gemisch im Headspace ist hochbrennbar (UEG ≈ 2,7%). Obligatorisch:

① Blasenzähler-Ausgang über 1 m Silikonschlauch in Abzug leiten

② Watte-Pfropfen (10 cm) im Schlauch als zweite Flammsperre

③ Absolutes Zündquellenverbot im Umfeld

④ NUR PP/PE-Spritze + NBR- oder Silikon-Kolbenstopfen! Naturkautschuk (NR) quillt in Propan/Butan auf (empirisch bestätigt!)

Vorbereitung – Gemeinsame Schritte (alle Szenarien)

? ZWINGEND VOR VERSUCHSBEGINN – ALLE SZENARIEN:

Alle Glasgeräte mind. 2 h bei 120°C ausheizen; noch heiß unter Schutzgas aufbauen

Spritzenkolben prüfen: NBR oder Silikon – KEIN Naturkautschuk!

Septum prüfen: Silikon – KEIN Naturkautschuk!

Mineralöl-Blasenzähler aufbauen: Schraubglas 5 mL + Paraffinöl 3 mL + 1 m Silikonschlauch als Ausgang → Ausgang in Abzug leiten!

Absolutes Zündquellenverbot im Arbeitsbereich (H2-Entwicklung erwartet!)

GIZ-Notruf aushängen: 030 19240

Mindestens 2 eingewiesene Personen anwesend

V1 Lösungsmittel-Trocknung (Vortag)

n-Hexylamin und n-Butylamin: über KOH-Pastillen (24 h) trocknen, dann über frisch geglühtem CaH2 destillieren. Destillat in einem dicht verschlossenen Schlenk-Kolben über 4Å-Molsieb lagern. Molsieb vorab 24 h bei 300°C aktivieren.

tert-Butanol: über 4Å-Molsieb lagern; vor Zugabe auf ~30°C erwärmen (Schmp. +25,5°C → bei RT manchmal pastös; muss flüssig sein!).

n-Butylacetat: über wasserfreiem MgSO4 trocknen; frische Charge verwenden; keine weitere Reinigung nötig.

V2 Spülen des Reaktionskolbens – Zwei-Spritzen-Septum-Technik

Schritt-für-Schritt:

Trockenen Spitz-/Schlenk-Kolben mit Silikon-Septum (NS 14/29) dicht verschließen

Schutzgas in Glasspritze (60 mL) aufziehen:

N2 (S1/S2): N2-Druckflasche oder N2-Weinschutzspray → 50 mL

Ar (S3/S4): Ar-Weinschutzspray ("ArT Wine Saver" o.ä.) → 50 mL

Ar-Spray: Auslassventil kurz öffnen → Spritze dagegen halten → Stempel langsam zurückziehen → 50 mL Ar in ~10 s

Nadel der Schutzgas-Spritze (0,9 mm) durch Septum stechen

Vent-Spritze (20 mL, leer, Stempel leicht herausgezogen) mit 0,4 mm Nadel durch Septum stechen

Schutzgas-Spritze langsam eindrücken (5 mL/min) → Luft entweicht durch Vent-Spritze

Wenn Schutzgas-Spritze leer: Nadeln entfernen → Septum schließt automatisch

Schritte 2–6 dreimal wiederholen → O2-Konzentration < 0,1%

Mineralöl-Blasenzähler-Nadel (0,4 mm) durch Septum stechen → Rückschlagventil für H2-Ableitung

Flüssiggas (Propan/Butan): Gleiche Technik, aber NUR mit PP/PE-Spritze + NBR-Kolben! Blasenzähler-Ausgang (1 m Silikonschlauch) zwingend in Abzug. H2 + Propan/Butan = brennbares Gemisch!

V3 Metallvorbereitung unter Schutzgas-Gegenstrom

Schritt | Ca (S1, S2) | Li (S3, S4)

Ausgangsmaterial | Ca-Stücke, unter Paraffinöl oder trocken gelagert | Li-Stücke aus Mineralöl (immer in Mineralöl lagern!)

Oberfläche reinigen | Mit Skalpell graue CaO-Schicht entfernen → frisch silbrig-glänzende Oberfläche | Zwischen Filterpapier abtupfen (Mineralöl entfernen) → sofort weiterverarbeiten! <30 s an Luft!

Stückgröße | 3–5 mm Kantenlänge | 1–2 mm Stücke/Bänder (kleiner als Ca!)

Li schwimmt → kleinere Stücke = mehr Oberfläche

Schutzgas beim Schneiden | Ar oder N2 Gegenstrom aus Spray | NUR Ar Gegenstrom! Li + N2 → Li3N sofort!

Einwiegen | 1,2 g | 0,42 g (viel leichter!)

Transfer in Kolben | Kurzes Öffnen unter Ar/N2-Gegenstrom; sofort Septum wieder verschließen | Kurzes Öffnen unter Ar-Gegenstrom; sofort verschließen; <10 s exponiert

Aktivator | 1–2 Iod-Kristalle zugeben (CaI2-Bildung aktiviert Oberfläche) | 1 Iod-Kristall (LiI-Bildung; Li schon sehr reaktiv)

Versuchsdurchführung – 4 Szenarien

Szenario 1 Calcium / reines n-Butylamin N2 oder Ar | Gz(0°C) ≈ 13.300 ??? | ΔE°(Schritt 3) = −0,25 V ⚠ | Verfügbarkeit: hoch | Ausbeute: 75–85%

⚠ Szenario 1 – Wenn n-Hexylamin nicht verfügbar: Gz(0°C) ≈ 13.300 – ähnlich wie n-Propylamin, 5× schlechter als das Gemisch. Schritt 3 (Menthol) mit ΔE° = −0,25 V knapper als bei S2. GC-Kontrolle nach 4 h obligatorisch! Wenn n-Hexylamin beschaffbar: Szenario 2 bevorzugen.

1 Aufbau und Spülen

Spitzkolben (50 mL) mit Silikon-Septum; 3 × Spülung mit N2 oder Ar nach Protokoll V2. Mineralöl-Blasenzähler anschließen. Kältebad (NaCl/Eis, −5 bis −10°C) bereitstellen.

2 Calcium einbringen und aktivieren

Ca (1,2 g, frisch geschnitten, 3–5 mm) + 1–2 Iod-Kristalle nach Protokoll V3 unter N2/Ar-Gegenstrom in den gespülten Kolben. Rührfisch einlegen. Septum sofort verschließen.

3 Zugabe von n-Butylamin – Kältebad!

Kolben in Kältebad (−5 bis −10°C) stellen. n-Butylamin (18 mL, absolut, vorgekühlt auf 0°C) per Spritze (0,9 mm Nadel durch Septum) langsam zugeben. Rühren starten (mittel).

? n-Butylamin: Fp −12°C, Gz(0°C) ≈ 13.300 → geschlossenes System obligatorisch! Keine Undichtigkeiten tolerieren!

4 Ca-Auflösung abwarten – Blaufärbung (20–60 min)

Bei −5 bis 0°C rühren bis blaue oder bronzefarbene Färbung der Lösung erscheint → solvatisierte Elektronen vorhanden!

Wenn nach 45 min keine Färbung: Ca-Oberfläche mit Glasstab durch Septum-Öffnung kratzen (kurz, unter Schutzgas-Gegenstrom) oder frisches Ca zugeben.

5 Thymol-Zugabe

Thymol (1,0 g) in 2 mL trockenem n-BuNH2 lösen (Schmp. 51°C, bei RT flüssig). Lösung in einem Schuss per Spritze durch Septum zur blauen Ca-Suspension zugeben. 5 min weiterrühren. Blaufärbung kann kurz zusammenbrechen und sich regenerieren.

6 tBuOH-Zugabe – kontrollierte Protonierung (2–3 h)

tBuOH auf ~30°C vortemperieren (Schmp. +25,5°C → im Kolben auf 30°C)

Zugaberate: 1 Tropfen alle 60 Sekunden (Tropfvolumen ~40 µL) durch 0,4 mm-Nadel.

Beobachtung | Bedeutung | Maßnahme

Blau bricht zusammen, regeneriert sich | Ca aktiv, Elektronen verbraucht + neu gebildet | Rate beibehalten

Blau bricht zusammen, regeneriert sich NICHT | Ca erschöpft | 0,4 g frisches Ca + 1 Iod-Kristall zugeben;

20 min warten → weiteres tBuOH

Starke H2-Blase bei jedem Tropfen | tBuOH zu schnell | Rate auf 1 Tr./90 s verlangsamen

Blasenzähler: Jeder tBuOH-Tropfen sollte eine H2-Blase im Blasenzähler erzeugen → bestätigt aktives Ca. Blasenzähler-Ausgang: in Abzug oder Freie Luft!

7 Nachreaktion + GC-Kontrolle (1–2 h) – KRITISCH für S1!

Nach tBuOH-Zugabe noch 1–2 h weiterrühren. GC-Kontrolle nach 4 h obligatorisch (ΔE° Schritt 3 = −0,25 V → knapper als S2!)

GC-Aliquot: 20 µL Reaktionslösung + 1 mL n-BuAc → GC-FID (BP20-Säule).

GC-Ergebnis:

Kein Thymol-Peak + Menthol-Peaks → Reaktion vollständig

⚠ Thymol-Peak + Cyclohexenol-Peak → Schritt 3 unvollständig!

→ Dann: 0,4 g Ca frisch + 2 mL tBuOH → 2 h Nachreaktion → erneute GC-Kontrolle

Szenario 2 Calcium / n-Hexylamin:n-Butylamin 85:15 OPTIMAL N2 oder Ar | Gz(0°C) ≈ 2.760 ? | ΔE°(Schritt 3) = −0,36 V | Ausbeute: 85–95% | Empfohlene Ca-Variante

Szenario 2 – Optimale Ca-Variante: 18× sichereres Lösungsmittelgemisch als NH3; robuste Ausbeute durch ΔE°(Schritt 3) = −0,36 V; N2 als Schutzgas ausreichend (günstig, überall verfügbar). Wenn n-HexNH2 verfügbar: immer Szenario 2 bevorzugen!

1 Aufbau und Spülen

Spitzkolben (50 mL) mit Silikon-Septum; 3 × Spülung mit N2 oder Ar nach Protokoll V2. Kältebad (NaCl/Eis, −5 bis −10°C) bereitstellen.

2 Calcium einbringen und aktivieren

Ca (1,2 g, frisch, 3–5 mm) + 1–2 Iod-Kristalle nach V3 unter N2/Ar-Gegenstrom in den Kolben.

3 Zugabe des Lösungsmittelgemischs

Lösungsmittelgemisch vorab herstellen: 15 mL n-HexNH2 + 3 mL n-BuNH2 (beide absolut, in einem Schlenk-Kolben unter Schutzgas mischen, auf 0°C vorkühlen).

Gemisch per Spritze (0,9 mm Nadel) langsam zum Ca geben. Rühren starten.

Vorteil gegenüber S1: Gz(0°C) des Gemischs ≈ 2.760 (statt 13.300 bei reinem n-BuNH2); Blasenzähler-Ausgang trotzdem in Abzug leiten!

4 Ca-Auflösung abwarten (30–90 min)

c(N-H) = 7,8 mol/L (weniger als S1 mit 10,1 mol/L) → Ca löst sich etwas langsamer. Blaue oder bronzefarbene Färbung nach 30–90 min erwartet.

Wenn nach 90 min keine Färbung: Ca mechanisch aktivieren (Glasstab), alternativ 1–2 Körner Na-Metall als Starter (vorsichtig!).

5 Thymol-Zugabe

Thymol (1,0 g) in 2 mL n-HexNH2 lösen. In einem Schuss per Spritze zugeben. 5 min weiterrühren.

6 tBuOH-Zugabe (2–3 h) – robust durch ΔE° = −0,36 V

tBuOH (5 mL, vortemperiert auf 30°C) tropfenweise: 1 Tropfen alle 60 Sekunden.

Dank des stärker negativen E°(e⁻_solv) = −3,26 V (ΔE°(Schritt 3) = −0,36 V) ist die Vollreduktion zu Menthol robuster als bei S1. Gleiche Beobachtungskriterien wie S1.

7 Nachreaktion + GC-Kontrolle (1–2 h)

2 h Nachreaktion. GC-Aliquot: 20 µL + 1 mL n-BuAc.

Bei vollständiger Reaktion: kein Thymol-Peak, Menthol-Peaks. Schritt 3 gelingt hier zuverlässiger als bei S1 (ΔE° = −0,36 statt −0,25 V). Nachkorrektur seltener nötig.

Szenario 3 Lithium / reines n-Butylamin ⚠ NUR Ar! | Gz(0°C) ≈ 13.300 ??? | ΔE°(Schritt 3) = −0,25 V ⚠ | Li schwimmt! | Ausbeute: 75–85% | NUR Ar!

⚠ Szenario 3 – Spezifische Li-Risiken:

① NUR Argon! N2 VERBOTEN! (6 Li + N2 → 2 Li3N – spontan bei Raumtemperatur!)

② Li schwimmt (ρ = 0,53 g/cm3) → intensives Rühren obligatorisch

③ Li reaktiver als Ca → tBuOH-Zugabe langsamer (1 Tr./90 s)

④ Li reagiert schneller mit Feuchtigkeit → Trockenbedingungen noch kritischer als bei Ca

⑤ Li reagiert mit O2 schon bei RT → Ar-Atmosphäre lückenlos aufrechterhalten

1 Aufbau und Spülen – NUR Ar!

Spitzkolben (50 mL) mit Silikon-Septum. 3 × Spülung mit Ar (Ar-Weinschutzspray, 100% Ar!) nach Protokoll V2. N2-Spülung ist bei Li-Versuchen VERBOTEN!

2 Lithium vorbereiten und einbringen – Sorgfalt entscheidend!

Li (0,42 g) nach Protokoll V3 vorbereiten. Besonderheiten für Li:

Li aus Mineralöl: zwischen Filterpapier kurz abtupfen → sofort weiterschneiden, <30 s exponiert!

Stückgröße max. 1–2 mm (Li schwimmt → kleine Stücke → mehr Oberfläche im Kontakt)

Skalpell/Pinzette: trocken + unter Ar-Gegenstrom verwenden

Kolben kurz öffnen → Li einwerfen → sofort Septum verschließen → Ar aus Spray kurz einleiten → fertig

3 Zugabe von n-Butylamin – Kältebad + intensives Rühren

Kolben in Kältebad (−5 bis −10°C). n-Butylamin (18 mL, absolut, 0°C) per Spritze langsam zugeben. Höchste Rührgeschwindigkeit einstellen! Li schwimmt sonst an der Oberfläche ohne Kontakt mit dem Lösungsmittel.

Rührtipp: Rührfisch in Längsrichtung stellen → mehr Turbulenz an der Oberfläche → Li-Stücke werden submergiert. Ggf. Kolben leicht schräg stellen (~15°) um Rührbewegung zu optimieren.

4 Li-Auflösung abwarten – Blaufärbung schneller als Ca! (15–45 min)

Li löst sich bei gleicher c(N-H) deutlich schneller als Ca (k_intrinsisch(Li) ≫ k_intrinsisch(Ca)). Intensive Blaufärbung nach 15–45 min erwartet (schneller und intensiver als bei S1!).

Wenn Li vollständig aufgelöst scheint aber Lösung noch nicht blau: Ar-Atmosphäre prüfen! Li3N-Bildung (N2-Verunreinigung?) würde genau dieses Bild erzeugen. → Ar-Quelle prüfen, System neu spülen.

5 Thymol-Zugabe

Thymol (1,0 g) in 2 mL n-BuNH2 lösen. In einem Schuss per Spritze zugeben. 5 min rühren.

6 tBuOH-Zugabe – 1 Tropfen alle 90 s (Li reaktiver als Ca!)

Zugaberate: 1 Tropfen alle 90 Sekunden (bei Ca: 60 s; Li ist reaktiver → bei zu schneller Zugabe heftiger H2-Stoß möglich!)

Gleiche Beobachtungen wie S1; bei Li aber schnellere Reaktion auf jeden tBuOH-Tropfen erkennbar.

? Bei jedem Tropfen tBuOH: H2-Puls durch Blasenzähler! Blasenzähler-Ausgang (1 m Silikonschlauch) in Abzug! H2 + n-BuNH2-Dampf: brennbares Gemisch!

7 Nachreaktion + GC-Kontrolle – KRITISCH für S3!

2 h Nachreaktion. GC-Kontrolle nach 3–4 h obligatorisch. ΔE°(Schritt 3) = −0,25 V → wie S1, Schritt 3 knapp. Bei unvollständiger Reduktion: 0,2 g frisches Li (unter Ar!) + 2 mL tBuOH (1 Tr./90 s) → 2 h → GC.

Szenario 4 Lithium / n-Hexylamin:n-Butylamin 85:15 OPTIMAL (Li) ⚠ NUR Ar! | Gz(0°C) ≈ 2.760 ? | ΔE°(Schritt 3) = −0,36 V | Li schwimmt! | Ausbeute: 85–95% | Optimale Li-Variante

Szenario 4 – Optimale Li-Variante: Kombiniert die Vorteile von Li (schnellere Auflösung) mit dem sicheren Lösungsmittelgemisch (Gz ≈ 2.760) und dem robusten ΔE°(Schritt 3) = −0,36 V. Obligatorisch: Ar als Schutzgas!

1 Aufbau und Spülen – NUR Ar!

3 × Spülung mit Ar (Ar-Weinschutzspray, 100% Ar) nach V2. Silikon-Septum (NS 14/29). Kältebad (NaCl/Eis, −5 bis −10°C) bereitstellen.

2 Lithium vorbereiten – wie S3, NUR Ar!

Li (0,42 g, 1–2 mm Stücke) nach V3 unter Ar-Gegenstrom in den Kolben. Rührfisch einlegen. Septum sofort verschließen.

3 Zugabe des Lösungsmittelgemischs + intensives Rühren

Lösungsmittelgemisch (15 mL n-HexNH2 + 3 mL n-BuNH2, absolut, 0°C) per Spritze zugeben. Höchste Rührgeschwindigkeit (Li schwimmt!).

Vorteil S4 gegenüber S3: Gz(0°C) ≈ 2.760 (18× besser als NH3); trotzdem schnellere Li-Auflösung als Ca im gleichen Gemisch → beste Kombination aus Sicherheit und Reaktivität!

4 Li-Auflösung abwarten (20–60 min)

c(N-H) = 7,8 mol/L (etwas weniger als S3 mit 10,1 mol/L) → leicht längere Wartezeit als S3, aber kürzer als Ca/Gemisch (S2). Blaue Färbung nach 20–60 min erwartet. Intensives Rühren beibehalten!

5 Thymol-Zugabe

Thymol (1,0 g) in 2 mL n-HexNH2 lösen. In einem Schuss zugeben. 5 min rühren.

6 tBuOH-Zugabe – 1 Tr./90 s (Li!) über 2–3 h

1 Tropfen alle 90 Sekunden (Li reaktiver als Ca → langsamere Rate als S2!). Dank ΔE°(Schritt 3) = −0,36 V robuste Vollreduktion zu Menthol. Gleiche Beobachtungskriterien wie S1–S3.

7 Nachreaktion + GC-Kontrolle (1–2 h)

2 h Nachreaktion. GC-Aliquot nach 4 h. Schritt 3 (Menthol) gelingt hier am zuverlässigsten von allen 4 Szenarien: ΔE° = −0,36 V + höhere k_Li. Nachkorrektur selten nötig; wenn doch: 0,2 g frisches Li + 2 mL tBuOH (1 Tr./90 s) unter Ar.

Aufarbeitung – alle Szenarien identisch

? Aufarbeitung IMMER im Kältebad (0°C) durchführen! Beim Quench mit NH4Cl: H2-Entwicklung erwartet → Zugabe tropfenweise, nie auf einmal!

A1 Quench mit gesättigter NH4Cl-Lösung

Ges. NH4Cl-Lösung (20 mL, eisgekühlt) per Tropftrichter oder Spritze tropfenweise und langsam zugeben. H2-Entwicklung und Schäumen erwartet. 10 mL entionisiertes Wasser zugeben zur besseren Phasentrennung.

Li: Ar-Atmosphäre während Quench aufrechterhalten (Blasenzähler-Nadel bleibt im Septum)!

A2 Extraktion mit n-Butylacetat: 3 × 20 mL

Reaktionsmischung in 250-mL-Scheidetrichter überführen. Dreimalige Extraktion mit n-Butylacetat (3 × 20 mL): Schütteln, Druckausgleich, Phasentrennung (~2 min).

n-Butylacetat: organische Phase oben (ρ = 0,88 g/mL < ρ H2O) · leicht gelblich/farblos · Estergeruch · Gz(RT) ≈ 239 ? · kein Peroxidrisiko

A3 Trocknen über MgSO4

Vereinigte organische Phasen (~60 mL) über wasserfreiem MgSO4 (~3 g) trocknen (20 min Rühren). Filtration durch Faltenfilter.

A4 Einengen am Rotationsverdampfer

Parameter für n-Butylacetat: Wasserbad 55–60°C; Vakuum 50–100 mbar. (Kp n-BuAc: 127°C @ 1013 mbar; ~57°C @ 100 mbar; ~44°C @ 50 mbar)

Restsolvens: 1 h Hochvakuum (0,1 mbar) bei RT vollständig entfernbar.

A5 Analytik des Rohprodukts

1H-NMR (400 MHz, CDCl3): δ 3,3–3,5 (CHOH, 1H); δ 0,7–1,9 (Cyclohexyl-H + iPr); keine aromatischen Signale δ 6,5–7,5 ppm!

GC-FID (BP20): 4 Diastereomere sichtbar; kein Thymol-Peak

GC-MS: M^+ = 156 g/mol; Fragmentierungsmuster Cyclohexanol-Derivate

n-BuAc im 1H-NMR: δ 4,04 (OCH2), δ 2,03 (CH3CO), δ 0,91 (n-Bu) → eindeutig von Menthol-Signalen unterscheidbar

Erwartete Ausbeuten im Vergleich:

Szenario | Ausbeute erwartet | Schritt-3-Zuverlässigkeit | Rohprodukt (racemisch)

S1 Ca + BuNH2 | 75–85% | ⚠ knapp (−0,25 V) | 0,75–0,85 g

S2 Ca + Gemisch | 85–95% | robust (−0,36 V) | 0,85–0,95 g

S3 Li + BuNH2 | 75–85% | ⚠ knapp (−0,25 V) | 0,75–0,85 g

S4 Li + Gemisch | 85–95% | robust (−0,36 V) | 0,85–0,95 g

Geräte und Material

Geräte laut Datei:

- Spitzkolben oder Schlenk-Kolben – 50–100 mL, NS 14 oder NS 29
- Silikon-Septum – 14 mm (NS 14) oder 29 mm (NS 29) NUR Silikon – KEIN Naturkautschuk!
- Glasspritze (Schutzgas) – 60 mL, Luer-Lock Kolbenstopfen: NBR oder Silikon KEIN Naturkautschuk-Kolben!
- Einmalspritze (Vent) – 20 mL, PP, NBR-Kolben
- Kanülen – 0,9 × 40 mm (Reagenzienzugabe) 0,4 × 40 mm (Blasenzähler/Vent)
- Mineralöl-Blasenzähler – Schraubglas 5 mL (Glas!) + Paraffinöl 3 mL + Silikonschlauch 1 m (Ausgang!)
- Magnetrührer – PTFE-Rührfisch, funkenfreier Rührer (ATEX-Klasse empfohlen)
- Kältebad – NaCl/Eis-Mischung (−5 bis −10°C)
- Druckausgl. Tropftrichter – 25 mL, NS; alternativ: Spritze mit 0,4 mm Nadel als Tropfer
- Scheidetrichter – 250 mL, PTFE-Hahn
- Rotationsverdampfer – Wasserbad 55–60°C; 50–100 mbar
- Skalpell / Pinzette (trocken) – Edelstahl; in Ar-Strom verwendbar
- Analysenwaage – ±0,001 g
- Thermometer – −30 bis +50°C
- GC-FID oder GC-MS – Polare Säule (BP20 / DB-Wax)

Gefahrstoffe

Name	Formel	CAS-Nr.	H-Sätze	P-Sätze	Piktogramme
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	12125-02-9	H302 H319	P264 P270 P280 P301+P312 P337+P313 P305+P351+P338	GHS07
Butylacetat	$CH_3COOC_4H_9$	123-86-4	H226 H336 EUH066	P210 P233 P240 P241 P242 P243	GHS02, GHS07
Butylamin	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	109-73-9	H225 H302 H314 H335 H311+H331	P210 P280 P304+P340 P301+P330+P331 P303+P361+P353 P305+P351+P338+P310	GHS02, GHS05, GHS06
Calcium	Ca	7440-70-2	H261 EUH014	P223 P232 P501 P402+P404	GHS02
Iod	I_2	7553-56-2	H315 H319 H335 H372 H400 H302+H312+H332	P273 P280 P314 P301+P312 P302+P352+P312 P304+P340+P312	GHS07, GHS08, GHS09
Lithium	Li	7439-93-2	H260 H314 EUH014	P223 P260 P280 P231+P232 P303+P361+P353 P305+P351+P338	GHS02, GHS05
Magnesiumsulfat-7-Hydrat	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	10034-99-8			

Menthol	$C_{10}H_{20}O$	89-78-1 15356-60-2 2216-51-5 1490-04-6	H315 H319	P264 P280 P302+P352 P332+P313 P337+P313 P305+P351+P338	GHS07
2-Methyl-2-propanol	C_4H_9OH	75-65-0	H225 H319 H332 H335 H336	P210 P233 P240 P241 P304+P340+P312 P305+P351+P338	GHS02, GHS07
Thymol	$C_{10}H_{14}O$	89-83-8	H302 H314 H411	P260 P273 P280 P301+P312 P303+P361+P353 P305+P351+P338	GHS05, GHS07, GHS09
Wasserstoff	H_2	1333-74-0	H220	P210 P377 P381 P403	GHS02
Argon	Ar	7440-37-1			
Wasser, entionisiert	H_2O	7732-18-5			
Hexylamin	$C_6H_{15}N$	111-26-2	H226 H301 H311 H314 H318 H412		GHS02, GHS05, GHS06

Persönliche Schutzausrüstung

? Gestellschutz-brille EN166

? Nitril-HS ≥0,2 mm EN374

? Laborkittel Nomex/ Baumwolle

? Abzug ≥0,4 m/s, geschlossen

? Augenspül-station

? CO2-Löscher bereit

⚗ Schutzgas S1/S2: N2 oder Ar

Ar!

S3/S4: NUR Ar!

? Keine offene Flamme!

N2

S3/S4: N2 VERBOTEN!

Weitere Gefahren und Hinweise

Gefährdungsart | Verursacher | Szenarien | Risiko | Schutzmaßnahmen

Toxische/ätzende Dämpfe | n-BuNH2: Gz(0°C)≈13.300

n-HexNH2: Gz(0°C)≈355

Gemisch: Gz≈2.760 | Alle | ? Hoch

(S1/S3 höher) | Geschlossenes Schlenk-/Spritzensystem; Silikon-Septum; Abzug; Nitril-HS ≥0,2 mm

Feuer (LM-Dämpfe + H2) | n-BuNH2 Fp=−12°C;

H2 UEG=4,0%;

n-BuNH2 UEG=1,7% | Alle | ? Hoch | Absolutes Zündquellenverbot; Blasenzähler-Ausgang 1 m-Schlauch in Abzug; antistatische Kleidung; CO2-Löscher

Li Li + N2 → Li3N | Lithiummetall + Stickstoff | S3 S4 | ?? Kritisch | NUR Ar als Schutzgas! N2-Flaschen und N2-Sprays aus dem Labor entfernen wenn Li verwendet wird!

Li Li schwimmt → Oberflächen-Reaktion | Li ρ=0,53 g/cm3 | S3 S4 | ? Mittel | Höchste Rührgeschwindigkeit; Li-Stücke max. 1–2 mm; ggf. Kolben leicht schräg stellen

H2-Entwicklung | M + tBuOH → Alkoxid + H2; Quench mit NH4Cl + H2O | Alle | ? Hoch | Blasenzähler-Mineralöl als Rückschlagventil; 1 m Silikonschlauch-Ableitung; Watte-Pfropfen als Flammsperre; nie hermetisch abdichten

Reaktion mit Feuchtigkeit | Ca (H261); Li (H260 – heftiger!) | Alle | ? Hoch

(Li kritischer) | Absolut trockene LM; ausgeheizte Geräte; Schutzgas lückenlos; Li: <30 s Luftkontakt

Exothermer Quench | Ca^{2+}/Li^+ + NH4Cl/H2O | Alle | ? Mittel | Kältebad während Aufarbeitung; NH4Cl-Lsg. tropfenweise; nie auf einmal

Augen-/Hautkontakt | n-BuNH2, n-HexNH2 (H314 ätzend); Li (H314) | Alle | ? Hoch | Gestellschutzbrille EN166; Nitril-HS ≥0,2 mm; Augenspülstation sofort zugänglich; mind. 15 min spülen bei Kontakt

Sicherheitshinweise

Tätigkeitsbeschränkungen

i Rechtliche Grundlage der Einschränkungen:

Keiner der Stoffe trägt gemäß DGUV Information 213-098 den Code X oder L. Die Einschränkungen ergeben sich aus technischen Infrastrukturvoraussetzungen (TRGS 500: Gz >1.000 → geschlossenes System; RISU: Schlenk-Technik) sowie didaktischen Mindestvoraussetzungen (Lehrplan Sek II: Elektrochemie, Stereochemie, Reaktionsmechanismen).

Personengruppe | Zulässigkeit | Voraussetzungen | Rechtsgrundlage

SuS Sekundarstufe I

Klasse 5–10 | Nicht zulässig | Didaktik + Infrastruktur nicht gegeben | TRGS 500 §4; RISU; Lehrplan Sek I

SuS Sekundarstufe II

Klasse 11–13

LK/Profilkurs Chemie | Möglich

unter Aufsicht | Schlenk-/Spritzentechnik vorhanden;

Ex-Abzug vorhanden;

Betriebsanweisung + Einweisung;

mind. 2 eingewiesene Personen;

S3/S4: Ar-Quelle vorhanden | GefStoffV §8; DGUV 213-098 (n-BuNH2=S4K); RISU

Lehrkraft (Demo)

in Sek I und II | Zulässig | Spezialausrüstung vorhanden;

Betriebsanweisung erstellt | GefStoffV §8; TRGS 500; RISU

Schwangere/Stillende | Verboten | n-BuNH2, n-HexNH2 reproduktionstoxisch nicht ausgeschlossen | MuSchG §13; GefStoffV §11

Jugendliche <18 J.

außerhalb Schule | Verboten | n-BuNH2: Acute Tox. 3 (H311, H331) | JArbSchG §22; GefStoffV §11

Substitution

Substitution 1 | Prüfung abgeschlossen. Erhebliche Verbesserung gegenüber allen klassischen Verfahren erreicht.

NH3/Li (Gz ~50.000, −33°C): → Gz 2.760 (S2/S4), 0°C: 18× sicherer, keine Tiefkühlanlage.

Diethylether (Gz 1.447, Peroxidrisiko) → n-Butylacetat (Gz 239, kein Peroxidrisiko): 6× sicherer.

Innerhalb der 4 Szenarien: S2 und S4 (Gemisch) deutlich bevorzugt gegenüber S1/S3 (reines BuNH2): Gz 2.760 vs. 13.300 (5× sicherer), bessere Ausbeute.

Weitere Substitution (katal. Hydrierung) nicht möglich ohne Verlust der mechanistischen Lehraussage.

Entsorgung

Abfall | Kategorie | Entsorgungsweg | Szenarien

Amin-haltige Reaktionslösung

(n-BuNH2 / n-HexNH2 / Amin-Reste) | Organisch, halogenfrei, basisch, Amine | Sammelgefäß halogenfreie org. LM;

Kennzeichnung: Amine-haltig!

Nicht in Abguss; zertif. Entsorger | Alle

n-Butylacetat-Extraktionsphasen | Organisch, halogenfrei, Ester | Sammelgefäß org. halogenfreie LM. Kein Peroxidtest nötig! | Alle

Wässrige Ca/Li-NH4-Salzphase | Anorganisch, pH einstellen | pH 6–8 → Abwasser gem. lokaler Einleiteerlaubnis | Alle

Restliches Ca-Metall | Reaktives Metall | Unter Schutzgas in abs. Ethanol auflösen (H2-Entwicklung!); dann org. Abfall | S1, S2

Restliches Li-Metall | Reaktives Metall – gefährlicher als Ca! | Unter Ar! In abs. tert-Butanol (NICHT Ethanol – zu heftiger H2-Stoß!) auflösen; oder in kleine Stücke schneiden und langsam in n-Butanol auflösen; dann org. Abfall | S3, S4

MgSO4 (gebraucht) | Anorganisch, Feststoff | Feststoffabfall, nicht gefährlich | Alle

Rohprodukt (Menthol-Diastereomere) | Organisch, nicht halogeniert | Weiterverarbeitung (Destillation, NMR) oder org. Feststoffabfall | Alle

Literatur

Quelle: Datei „Menthol_aus_Thymolreduktion.txt“.

Birch, A.J. (1944): Reduction by dissolving metals. Part I. J. Chem. Soc., 430–436. DOI: 10.1039/JR9440000430

Benkeser, R.A. et al. (1955): A new and convenient method for the reduction of aromatic compounds to the 1,4-diene system. J. Am. Chem. Soc. 77, 3230–3233. DOI: 10.1021/ja01617a059

Rabideau, P.W.; Marcinow, Z. (1992): The Birch reduction of aromatics. Org. React. 42, 1–334.

Fletcher, J.W.; Seddon, W.A. (1975): Solvated electrons in aliphatic amines. J. Phys. Chem. 79, 3055.

Matalon, S. et al. (1969): Optical spectra of solvated electrons in amines. J. Phys. Chem. 73, 2724.

Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. (1986): Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification. 4th ed. Wiley-Interscience. [εr-Werte der Amine]

TRGS 900 (aktuelle Fassung): Arbeitsplatzgrenzwerte. BAuA. www.baua.de

Internationale Luftgrenzwerte (ILV) der DGUV: https://ilv.ifa.dguv.de (AGW n-Hexylamin hier prüfen!)

GESTIS-Stoffdatenbank (IFA): https://gestis.dguv.de

DGUV Information 213-098: Sicheres Experimentieren. Aktuelle Fassung. DGUV.

Hinweis: Diese PDF-Datei ersetzt nicht die Gefährdungsbeurteilung und deren Dokumentation z.B. mit der Datenbank DEGINTU (degintu.dguv.de).