

Kurze Richtlinien zur Protokollführung

Für die Protokollführung ist ein Heft mit festem Einband bzw. ein Hefter (**keine lose Blattsammlung**) zu verwenden. Es entspricht nicht dem Sinn eines Protokolls, die Versuchsvorschrift aus dem Skript oder dem Organikum abzuschreiben.

Für die Protokollierung sind bei Durchführung einer Reaktion folgende Eintragungen wesentlich:

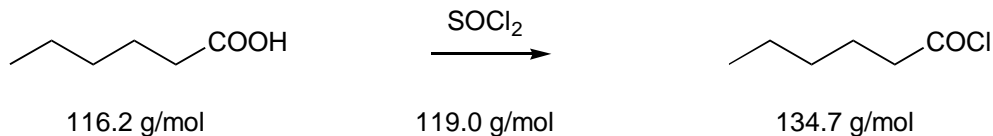
- Datum
- Bezeichnung der geplanten Reaktion (z.B. Herstellung von Capronsäurechlorid aus Capronsäure)
- Reaktionsgleichung mit Angabe von Strukturformeln und relativen Molekülmassen
- zum Versuch gehörende Literaturzitate (Zitierweise: siehe z.B. Chemische Berichte, erstes Heft eines jeden Jahres oder Angewandte Chemie)
- Angabe der benötigten Edukte in g **und** mol bzw. mg **und** mmol sowie der Lösungsmittel in mL
- Angaben zur experimentellen Versuchsdurchführung und zur verwendeten Reaktionsapparatur. Hierzu gehören Abweichungen von der Originalvorschrift und Beobachtungen (z.B. Farbänderungen, Gasentwicklung, Niederschläge usw.)
- Isolierung und Reinigung der Produkte unter Angabe von Ausbeuten in g (mg), mol (mmol) und Prozent der theoretischen Ausbeute. Die Angaben zu den Reinigungsmethoden sind mit Zusatzkriterien zu versehen, wie Destillation ($K_{p,Torr} = xx \text{ }^\circ\text{C}$), Kristallisation (Lösungsmittel mL/g Substanz)
- Angabe von physikalischen Daten mit entsprechenden Literaturwerten Siedepunkt ($K_{p,Torr} = xx \text{ }^\circ\text{C}$), Schmelzpunkt ($F_p = xx \text{ }^\circ\text{C}$), Brechungsindex (n_D^{20})
- Reaktionsmechanismus

Beispiel für ein Versuchsprotokoll

 Herstellung von Capronsäurechlorid aus Capronsäure^[1]

15.10.2015

Reaktionsgleichung:



Ansatz:

 5.80 g (50 mmol) Hexansäure (Capronsäure)
 8.90 g (75 mmol) Thionylchlorid

H-und P-Sätze
H-und P-Sätze

 Unterschrift des Assistenten:
 (nach Sicherheits- und Versuchsbefragung)

Versuchsbeschreibung:

In einem 25 mL Kolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem CaCl_2 -Trockenrohr wurde eine Mischung aus 5.80 g (50 mmol) Hexansäure (Capronsäure) und 8.90 g (75 mmol) Thionylchlorid im Ölbad bei einer Badtemperatur von 100 °C zu gelindem Rückfluß erwärmt. Nach 2 Stunden zeigte der Nachweis auf die entsprechenden Reaktionsgase (HCl , SO_2) mit angefeuchtetem pH-Papier keine saure Reaktion mehr an. Das überschüssige Thionylchlorid wurde bei 100 °C Badtemperatur und Normaldruck abdestilliert und der Rückstand bei 15 Torr fraktioniert.

Destillationsprotokoll:

1. Fraktion: $K_p = -85$ °C	2.50 g SOCl_2
2. Fraktion: $K_{p_{15}} = 25 - 49$ °C	0.05 g
3. Fraktion: $K_{p_{15}} = 50 - 52$ °C	5.58 g
4. Fraktion: $K_{p_{15}} > 54$ °C	0.02 g

Ausbeute an Hexansäurechlorid (Capronsäurechlorid):

5.58 g (41.4 mmol, 83 % der Theorie)	Lit-Ausbeute: 5.72 g (85 % der Theorie)
$K_{p_{15}} = 50-52$ °C	Lit- $K_{p_{743}} = 78.8$ °C ^[2]
$n_D^{22} = 1.4256$ $n_D^{20} = 1.4264$	Lit- $n_D^{20} = 1.4263$ ^[1]

[1] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Grundpraktikum*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, S. 92.

[2] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 54. Auflage, CRC Press, **1973**, S. C-331.

Unterschrift des Assistenten:

Bewertungsmodalitäten

Es werden alle Experimente einschließlich der Protokollführung bewertet. In die Teilnote für die präparative Arbeit gehen die Noten der besten drei Experimente der Einführungsphase und die der 8 Synthesen inklusive Handversuche der Präparativen Kernphase einschließlich der Protokollführung ein.

In die Noten für die praktischen Leistungen gehen ein: Ausbeute und Reinheit der Synthesestufen, Versuchsverständnis und Versuchsdurchführung, Anzahl der Wiederholungen und die Qualität der Protokolle.

Weiterhin werden die Leistungen von drei Kolloquien bewertet. Die Termine sind den Praktikumsversuchen angepasst.

1. Kolloquium: in der Woche mit den Synthesen 2.1
2. Kolloquium: in der Woche mit den Synthesen 2.4
3. Kolloquium: in der Woche mit den Synthesen 2.7

Ein nichtbestandenes Kolloquium muss innerhalb einer Woche wiederholt werden. Eine zweite Wiederholung des Kolloquiums ist nicht möglich.

Das Praktikum gilt als bestanden, wenn mindestens die Teilnote der präparativen Arbeit von 4.0 erreicht und drei Kolloquien bestanden wurden. Die Gesamtnote ergibt sich zu 60% aus der präparativen Arbeit und zu 40% aus den Kolloquien.

1. Einführungsphase

Am ersten Tag erfolgt die Platzübernahme und es führen alle Studierende Versuch 1.1 durch!

Versuch 1.1

Einführung in die Laboratoriumstechnik

Aufbau von Glasapparaturen

Legen Sie folgende Teile Ihrer Ausrüstung heraus!

Anschütz, Intensivkühler, Liebigbrücke, Büchnertrichter, 100 mL-Rundkolben NS 14.5.

Bauen Sie folgende Apparaturen auf!

- Apparatur zur fraktionierten Destillation
- Reaktionsapparatur mit Tropftrichter, Magnetrührer, Feuchtigkeitsausschluss
- Apparatur, bei der während des Rückflusskochens ein Feststoff zudosiert werden kann
- Apparatur zur Feststoffdestillation
- Wasserdampfdestillation für kleine Substanzmengen (ca. 1-5 g)

Skizzieren Sie folgende Apparaturen!

- Wasserabscheider für leichte und schwere Lösungsmittel
- Perforator
- Soxlett
- Apparatur zur Gaseinleitung, ausgehend von einer Bombe

Wie können Sie folgende organische Lösungsmittel trocknen?

Chloroform, Diethylether, Ethanol, Methylenchlorid, Toluol, THF, n-Pentan.

Literatur:

Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S. 1-115.

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Versuch 1.2

Destillation 1 mittels Kurzwegdestille*Material*

Ethanol; H225-H302-H371, P210-P260.

n-Propanol; H225-H318-H336, P210-P261-P280-P305 + P351 + P338.

Aufnahme einer Messkurve

Man wiegt sechs verschieden konzentrierte Lösungen von Ethanol in n-Propanol ein. Zu jeder dieser Lösungen wird der Brechungsindex bestimmt und in einer Messkurve gegen den Massenanteil an Ethanol aufgetragen. Aus einer Ausgleichsgeraden kann nun eine Gleichung zur Berechnung der Konzentration ermittelt werden.

Destillative Trennung mittels Kurzwegdestille

Ein n-Propanol / Ethanol – Gemisch unbekannter Zusammensetzung wird auf seinen Gehalt an Ethanol über den Brechungsindex bestimmt. Anschließend wird versucht, das Gemisch destillativ an verschiedenen Apparaturen zu reinigen.

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Versuch 1.3

Destillation 2 mittels Vigreuxkolonne

Material

Ethanol; H225-H302-H371, P210-P260.

n-Propanol; H225-H318-H336, P210-P261-P280-P305 + P351 + P338.

Aufnahme einer Messkurve

Man wiegt sechs verschieden konzentrierte Lösungen von Ethanol in n-Propanol ein. Zu jeder dieser Lösungen wird der Brechungsindex bestimmt und in einer Messkurve gegen den Massenanteil an Ethanol aufgetragen. Aus einer Ausgleichsgeraden kann nun eine Gleichung zur Berechnung der Konzentration ermittelt werden.

Destillative Trennung mittels Vigreuxkolonne

Ein n-Propanol / Ethanol – Gemisch unbekannter Zusammensetzung wird auf seinen Gehalt an Ethanol über den Brechungsindex bestimmt. Anschließend wird versucht, das Gemisch destillativ an verschiedenen Apparaturen zu reinigen.

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Versuch 1.4

**Trennung von Benzoesäure und Methylorange
durch Kristallisation***Chemikalien:*

fein gemörsertes Gemisch aus 10 g Benzoesäure (H318-H335, P261-P280-P305 + P351 + P338) und 0,2 g Methylorange (H301, P301 + P310).

Versuchsdurchführung: Trennung durch Umkristallisation:

1 g Gemisch wird in ca 35 bis 40 mL Wasser in der Siedehitze gelöst (evtl. weitere Wasserzugabe bis zur klaren Lösung). Es wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und die Kristallisation im Eisbad vervollständigt. Das Produkt wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute:

98 %, reinweiß, Schmelzpunkt: 121 °C (Lit.: 122.4 °C)

Versuchsdurchführung: Trennung durch Umfällen:

2 g Gemisch werden in 40 mL 1N NaOH gelöst und mit halbkonz HCl gefällt. Es wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen.

Ausbeute:

ca. 75 %, hellrosa Produkt.

Der Versuch wird mit Aktivkohle wiederholt: Zu der Lösung in NaOH werden ca. 2 g Aktivkohle gegeben. Es wird über eine 2-3 mm Celite-Schicht filtriert, die durch eine Aufschlämmung von Celite in Wasser auf dem Filter aufgebracht wird. Aus der farblosen Lösung wird mit HCl das Produkt ausgefällt (pH-Kontrolle bis zur Ansäuerung durch pH-Papier). Das Produkt wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend im Exsiccator getrocknet.

Ausbeute:

ca. 75 %, reinweiß, Schmelzpunkt: 121 °C

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Der Versuch wird in Zweiergruppen durchgeführt!

Versuch 1.5

**Chromatographie und
Dünnschichtchromatographie***Theorie**Einleitung*

Dünnschichtchromatographie ist eine empfindliche, schnelle und einfache mikroanalytische Technik, die in der organischen Chemie immer wieder Anwendung findet. Die benötigten Substanzmengen liegen zwischen 10^{-6} und 10^{-4} g, es können aber auch geringere Substanzmengen bis zu 10^{-9} g analysiert werden.

Dazu werden die Proben auf eine Glas-, Aluminium- oder Kunststoffplatte, die mit einer dünnen Schicht Adsorbens bedeckt ist (stationäre Phase), am unteren Ende aufgetragen und in ein verschließbares Gefäß, das eine geringe Menge Laufmittel (mobile Phase) enthält, gestellt. Während das Laufmittel durch die Kapillarkräfte in der stationären Phase hochsteigt, findet eine Auftrennung der Komponenten in der aufgetragenen Mischung statt. Je fester eine Komponente an das Adsorbens gebunden ist, desto kürzer ist ihre Verweilzeit in der mobilen Phase und desto langsamer wandert sie auf der Platte.

Dünnschichtchromatographie wird zum Beispiel angewandt um die Reinheit von Substanzen oder den Umsatz einer Reaktion zu überprüfen. Sie wird auch zur Optimierung der Trennbedingungen für die Säulenchromatographie sowie zur Kontrolle derselben genutzt.

Laufmittel und Adsorbentien:

Die geläufigsten Adsorbentien sind Aluminiumoxid, Al_2O_3 und Kieselgel, SiO_2 , die auch in der Säulenchromatographie verwendet werden. Sie können in verschiedenen Korn- und Porengrößen bezogen werden. Wasserfreies Aluminiumoxid ist das aktivere Adsorbens und bindet Substanzen daher stärker. Es wird zur Trennung relativ unpolarer Substanzen wie Kohlenwasserstoffe, Alkylhalogenide, Ether, Aldehyde und Ketone eingesetzt, Kieselgel benutzt man für polare Substanzen wie Alkohole, Carbonsäuren oder Amine.

Als Laufmittel dienen (geordnet nach steigender Polarität): Petrolether (Pentane) → Ligroin (Hexane) → *t*-Butylmethylether → Diethylether → Methylenechlorid → Essigester → Aceton → 2-Propanol → Ethanol → Methanol → Wasser → Essigsäure, sowie Gemische verschiedener Zusammensetzung. Auf den Einsatz von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform ist wegen ihrer Toxizität zu verzichten!

Polare Lösungsmittel transportieren polare Substanzen besser, unpolare Laufmittel unpolare Substanzen.

R_f-Wert:

Der R_f -Wert ist ein Maß für die relative Polarität einer Substanz. Unpolare Substanzen weisen hohe R_f -Werte auf, polare Substanzen haben niedrige Werte.

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

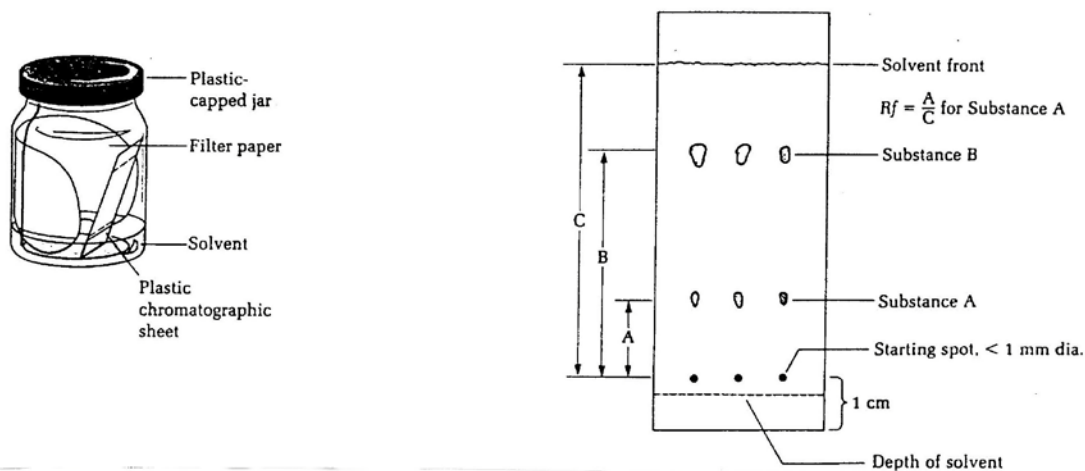
Der R_f -Wert ist der Quotient aus Laufstrecke der Substanz zu Laufstrecke der Lösungsmittelfront:

$$R_f = \frac{\text{Laufstrecke Substanz}}{\text{Laufstrecke Lösungsmittelfront}}$$

Die besten Trennergebnisse werden bei R_f -Werten zwischen 0.3 und 0.7 erzielt.

Ausführung

Auf einer DC-Platte wird im Abstand von 1 cm zum unteren Rand mit **Bleistift** die horizontale Startlinie markiert. Auf dieser Linie werden aus der zu analysierenden ca. 1%igen Substanzlösung verschieden konzentrierte Punkte mit der Glaskapillare aufgetragen. Die Startpunkte sollten einen Durchmesser von 2 mm nicht überschreiten und dürfen sich nicht berühren. In das Schraubglas füllt man 5 mm hoch Laufmittel ein (das Filterpapier sorgt für eine schnelle Sättigung des Gasraumes mit Lösungsmitteldampf), stellt die Platte möglichst senkrecht hinein und schließt den Deckel. Wenn die Laufmittelfront ca. 1 cm unterhalb des oberen Platterandes angekommen ist, entfernt man die Platte aus dem Glas, markiert die Höhe des Laufmittels und lässt die Platte trocknen.



Sichtbarmachen der Substanzflecke:

Farbige Substanzen können direkt beobachtet werden. Trotzdem sollten die Flecke unmittelbar nach dem Trocknen mit Bleistift markiert werden, da sie mit der Zeit verblassen können.

Die im Versuch verwendeten Platten sind mit einem Fluoreszenzindikator imprägniert. Viele organische Substanzen sind „UV-aktiv“, sie erscheinen auf der Platte als dunkler Fleck vor leuchtend grünem Hintergrund, wenn man die Platte unter UV-Licht von 254 nm betrachtet.

Farblose Substanzen können mit Jod sichtbar gemacht werden. Dazu stellt man die Platte in ein verschließbares Gefäß, das einige Jodkristalle enthält. Der Joddampf wird von der organischen Substanz adsorbiert und liefert einen braunen Fleck. Dieser muss auch mit Bleistift gekennzeichnet werden, da das Jod mit der Zeit wieder wegsублиmiert.

Sind alle Substanzflecke gekennzeichnet, können die R_f -Werte berechnet werden.

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Experiment:

Geräte:

DC-Platten: Kieselgel auf Aluminium, 2 x 7 cm oder breiter; 250 mL-Weithalsschraubdeckelglas mit Filterpapier; Glaskapillare zum Auftragen der Substanz; UV-Lampe.

Durchführung:

Verschiedene Farbstoffe werden in Ethanol oder Aceton gelöst und die Lösungen nebeneinander auf einer DC-Platte aufgetragen. Als Laufmittel dient Ethanol mit 1% Triethylamin.

Kapillaren erhält man durch Ausziehen eines Schmelzpunktbestimmungsröhrchens über einer Feuerzeugflamme. Die untere Öffnung muss möglichst glatt abgebrochen werden.

Das Röhrchen wird mit dem dünnen Ende in die Lösung kurz eingetaucht. Dann hält man es senkrecht über die Startlinie der DC-Platte und senkt es soweit, dass es die Oberfläche gerade berührt. Die Lösung benetzt jetzt die Platte. Wenn der Fleck etwa 1 mm Durchmesser erreicht hat, hebt man das Röhrchen wieder an. Will man eine höhere Substanzkonzentration erreichen, tupft man mehrmals auf dieselbe Stelle. Das Lösungsmittel muss man nach jedem Auftupfen vollständig verdampfen lassen (warum?).

Wenn die Startflecke vollständig getrocknet sind, kann die Platte in das Laufmittelglas gestellt werden.

- Die R_f -Werte sind zu berechnen.
- Welche Beobachtungen können unter UV-Licht gemacht werden?
- Welche Farbstoffe würden sich mit diesem Laufmittel trennen lassen?
- Wie wirken sich Größe und Konzentration des Startfleckes auf die Trennwirkung aus?

Mit dieser Methode können auch verschiedene Stifte (Faserschreiber, Textmarker, Füllertinte, Kugelschreibertinte) analysiert werden. Dazu tupft man einfach direkt mit der Stiftspitze auf die Startlinie.

- Eignet sich Ethanol als Laufmittel?
- Welche Ergebnisse erzielt man durch Zusatz von 1-5 % Essigsäure oder Wasser zum Ethanol?
- Kann eine Trennung auch mit Streifen von Filterpapier statt Kieselgelplatten erreicht werden.
- Welches UV-Verhalten zeigt Textmarker?

Entsorgung:

Die DC-Platten kommen in die „Betriebsmitteltonne“, Ethanolreste werden bis zur Redestillation gesammelt, Lösungsmittelgemische mit Wasser oder Essigsäure in den entsprechenden Lösungsmittelabfallbehälter gegeben.

Säulenchromatographie

Theorie

Einleitung

Die Säulenchromatographie eignet sich besonders zur präparativen Trennung und Reinigung kleinerer Substanzmengen (bis 10 g). Sie funktioniert nach den gleichen Verteilungssätzen wie die Dünnschichtchromatographie und wird mit den gleichen Laufmitteln und Adsorbentien durchgeführt. Allerdings fließt das Laufmittel in diesem Fall senkrecht nach unten, die Probe wird also am oberen Ende der Säule aufgetragen.

Farbige Substanzen können direkt beobachtet werden, sollen farblose Gemische getrennt werden, muss die Chromatographie mittels DC verfolgt werden.

Ausführung

Die Glassäule wird *senkrecht* mit zwei Klemmen eingespannt. Zuerst wird ein Glaswattebausch bis ans untere Ende der Säule geschoben, darauf gibt man eine 2 cm hohe Schicht Seesand und füllt etwas Laufmittel in die Säule (Hahn schließen). Das Kieselgel wird mit Laufmittel in einem Becherglas aufgeschlämmt, bis keine Blasen mehr aufsteigen. Dann befördert man die Suspension mit Hilfe des Feststofftrichters in einem Guss **blasenfrei** in die Säule. Man öffnet den Hahn und lässt überschüssiges Lösungsmittel ablaufen. Dabei kann man mit einem Stück Vakuumschlauch vorsichtig gegen das Glasrohr klopfen, um eventuell vorhandene Luftblasen auszutreiben. Hat sich das Gelbett gesetzt und ist das Laufmittel bis zur Geloberfläche abgelaufen, schließt man den Hahn. Die Säule ist jetzt gebrauchsfertig.

Sollte das Gel-Bett Blasen enthalten oder reißen, muss die Säule neu gefüllt werden.

Zum Auftragen der Probelösung, die möglichst konzentriert sein muss, nimmt man eine Pasteurpipette. Man lässt die Probe knapp oberhalb der Gel-Oberfläche am Glas entlang auf das Gel-Bett laufen, öffnet den Hahn und lässt die Lösung einsinken. Die Gel-Oberfläche darf auf keinen Fall trocken laufen. Der Hahn wird wieder geschlossen und mit einer Pipette voll Laufmittel Substanzreste von der Glaswand auf das Gel gespült. Die Gel-Oberfläche darf nicht aufgewirbelt werden. Das Lösungsmittel einsinken lassen und den Vorgang 2-3 x wiederholen, dann die Säule bei geöffnetem Hahn mit Laufmittel füllen, den Tropftrichter als Vorratsgefäß aufsetzen (Schliff **nicht** fetten!!!), sichern und mit Laufmittel füllen. Die farblosen und gefärbten Fraktionen werden in Bechergläsern oder Rundkolben aufgefangen.

Experiment:

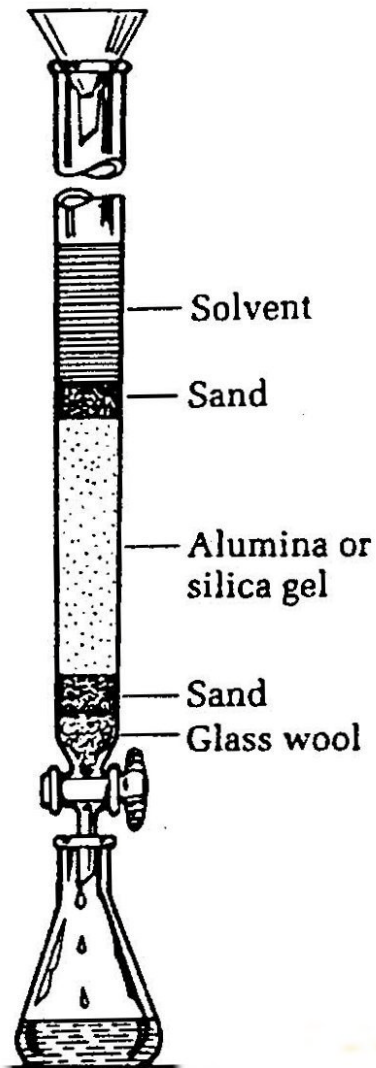
Geräte:

Glassäule mit Teflonhahn, 250 mL-Tropftrichter, Glaswolle, Seesand, Kieselgel, Pasteurpipette, Bechergläser, Laufmittel, Feststofftrichter.

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Versuchsdurchführung:

Die zur Verfügung gestellte Probelösung wird auf die vorbereitete Säule aufgetragen und chromatographiert. Als Laufmittel dient Ethanol mit 1% Triethylamin.



- Welche Farbstoffe enthält die Lösung?
- Wie ändert sich das Laufverhalten im Vergleich zur Dünnschichtchromatographie?

Entsorgung

Das Laufmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und zur Wieder-verwendung gesammelt. Sollte das Kieselgel noch farblos sein, kann es gesammelt und wiederverwendet werden. Ansonsten in die Tonne für „verbrauchte Filter- und Aufsaugmassen“. Die Glaswolle kann in der Säule verbleiben. Verbliebene Farbstoffreste spült man mit etwas Aceton aus der Säule.

Versuch 1.6

**Benutzung des Wasserabscheiders zur Synthese von
2-(m-Nitrophenyl)-1,3-dioxolan (Teil 1)**
Geräte:

1 Wasserabscheider für leichte Lösungsmittel, 1 250 mL-Einhalskolben, 1 25 mL-Einhalskolben, 2 10 mL-Einhalskolben, 1 Rückflusskühler, 1 Magnetrührfisch (klein), 1 Magnetrührer mit Öl-Heizbad, 1 Hebebühne, 1 Liebigkühler, 1 Rotationsverdampfer, Büchnertrichter mit passenden Filterpapier, 3 Glasstopfen, 1 Feststoff- und 1 Flüssigkeitstrichter

Chemikalien, H/P-Sätze:

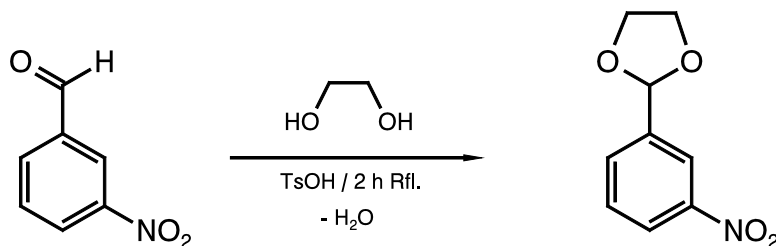
7.5 g (0.05 mol) *m*-Nitrobenzaldehyd (M = 151.12 g/mol); H315-H319-H335, P261-P305 + P351 + P338.

3.1 mL (0.055 mol) Ethylenglykol (M = 62.07 g/mol, $\rho = 1.113 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$); H302.

13 mg (katalytisch) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (M = 190.22 g/mol); H315-H319-H335, P261-P305 + P351 + P338.

75 mL Toluol (Lösungsmittel, Schlepper)); H225-H304-H315-H336-H361d-H373, P210-P261-P281-P301 + P310-P331.

25 mL Ethanol); H225-H302-H371, P210-P260.

Reaktion:

Versuchsdurchführung:

In einem 250 mL-Einhalskolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler wird unter Rühren der Aldehyd in Toluol gelöst und nach der Zugabe von Glykol und der Säure 1.5 Stunden zum Sieden erhitzt (Ölbad ca. 170 °C). [Während dieser Zeit wird die Extraktion, d.h. der zweite Teil der Versuchsaufgaben durchgeführt!] Nach dieser Zeit sollten sich 0.9 mL Wasser abgeschieden haben; sollte dies nicht der Fall sein, so lässt man die Reaktion noch so lange laufen bis sich die genannte Wassermenge abgeschieden hat. Der Wasserabscheider wird nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung abgenommen und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Beim Abkühlen wird der gelbbraune Rückstand allmählich fest. Zur weiteren Reinigung wird das Acetal in einem 25 mL-Kolben mit Rückflusskühler aus Ethanol (ca. 8 mL) umkristallisiert. Anschließend wird das Acetal über einen Büchnertrichter abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$: 7.5 g, 76 %

Schmelzpunkt: 57 °C

Literatur:

T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Thieme Verlag Stuttgart **1993**, 197 f.

Extraktion von Propionsäure bzw. Essigsäure aus wässriger Lösung mit *tert*-Butylmethylether (Teil 2)

Geräte:

250 mL-Scheidetrichter, Kolben

Chemikalien, H/P-Sätze:

4 g Propionsäure; H314, P280-P305 + P351 + P338-P310.

4 g Essigsäure; H226-H314, P280-P305 + P351 + P338-P310.

200 mL *tert*-Butylmethylether; H225, P210.

Versuchsdurchführung:

a) Einmal-Extraktion

2 g Propionsäure bzw. 2 g Essigsäure werden in 50 mL Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird in einen Scheidetrichter gefüllt und mit 100 mL *tert*-Butylmethylether versetzt. Der Scheidetrichter wird mit einem Stopfen verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Dann wird der Trichter auf den Kopf gestellt und über den Hahn belüftet. Anschließend wird der Hahn wieder geschlossen, erneut geschüttelt und entspannt. Diese Vorgehensweise wird vier- bis fünfmal wiederholt. Der Scheidetrichter wird senkrecht gestellt, der Stopfen gelöst und die wässrige Phase abgelassen. Die organische Oberphase wird in einem vorher gewogenen Kolben aufgefangen. Der *tert*-Butylmethylether wird am Rotationsverdampfer (Badtemperatur max. 25 °C, sonst Ausbeuteverluste) entfernt. Der Kolben mit der zurückgebliebenen Säure wird erneut gewogen. Auf diese Weise wird die einmalig extrahierte Menge an Propionsäure bzw. Essigsäure bestimmt. Der abrotierte *tert*-Butylmethylether kann für die Extraktion im Aufgabenteil b) benutzt werden.

b) Mehrfach-Extraktion

2 g Propionsäure bzw. 2 g Essigsäure werden in 50 mL Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird in einen Scheidetrichter gefüllt und 5 mal mit 20 mL *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die gesammelte organische Oberphase wird in einen vorher gewogenen Kolben aufgefangen. Der *tert*-Butylmethylether wird im Rotationsverdampfer entfernt. Der Kolben mit der zurückgebliebenen Säure wird erneut gewogen. Auf diese Weise wird die extrahierte Menge an Propionsäure bzw. Essigsäure bestimmt.

Fragen:

1. Welche Schlussfolgerungen lassen sich für die effektivste Extraktionsmethode ziehen?
2. Was bedeutet „Verteilungskoeffizient“?
3. Was sind sinnvolle Eigenschaften für ein gutes Extraktionsmittel?
4. Wieso lässt sich Essigsäure vollständig mit Natronlauge aus *tert*-Butylmethylether extrahieren?
5. Wird sich die organische Phase über oder unter der Phasengrenze befinden, wenn man Chloroform, Toluol, *n*-Heptan, Methylenchlorid oder Diethylether als Extraktionsmittel für organische Substanzen aus wässrigen Lösungen benutzt?
6. Wie lässt sich prüfen, ob es sich um die organische oder um die wässrige Phase handelt?
7. Welche organischen Verbindungen lassen sich nicht als Extraktionsmittel aus wässrigen Lösungen verwenden?

Literatur:

R. Adams, J. R. Johnson, C. F. Wilcox, Jr., *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, 5th ed., Macmillan Company, New York, 111-113

2. Hauptteil

Synthese 2.1

Herstellung von Benzylchlorid

Chemikalien:

22 g (26 mL, 0.24 mol) Toluol
 27 g (16 mL, 0.2 mol) Sulfurylchlorid
 0.25 g Azobisisobutyronitril (AIBN)

Reaktionsgleichung:



Bemerkungen:

Benzylchlorid ist haut- und tränenreizend; Sulfurylchlorid ist ätzend, die Dämpfe sind toxisch; AIBN ist toxisch, LD₅₀ = 5 mg/kg, und explosiv, wenn es in Substanz rasch erhitzt wird.

Die Reaktion erfolgt in einem 100 mL-Rundkolben mit Rückflußkühler, der oben mit einer Gasableitung versehen ist, wobei die Schliffverbindung zwischen Schliffolive und Kühler durch Einlegen eines Papierstreifens undicht gemacht wird. Die Gasableitung besteht aus einer Waschflasche (mit verd. NaOH).

Durchführung:

Zu 22 g (26 mL, 0.24 mol) Toluol und 27 g (16 mL, 0.2 mol) Sulfurylchlorid SO₂Cl₂ (im Abzug abmessen!) gibt man 0.25 g Azobisisobutyronitril (AIBN) und hält die Reaktion 20 min bei 80 °C (Badtemperatur), bis eine bisweilen stürmische Reaktion einsetzt, die nach ca. 45 min beendet ist. Wenn nach 20 min noch keine Reaktion einsetzt (d.h. keine Gasentwicklung stattfindet), erneut AIBN zusetzen. In einer Destillationsapparatur mit einfachem Vorstoß destilliert man das restliche Sulfurylchlorid im schwachen Vakuum bei 50-60 °C Badtemperatur ab (Siedepunkt 70 °C). Anschließend ersetzt man den Vorstoß durch eine Spinne und fraktioniert das Benzylchlorid bei 12 mm/Hg und 80-90 °C Badtemperatur.

Ausbeute:

70-80 %

Siedepunkt: K_{p12} = 63-65 °C

Literatur:

M. S. Kharasch, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2142.

Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S 163.

Handversuche zur Reaktivität von Halogenverbindungen

Handversuch 1

Man gibt 1 Tropfen Halogenverbindung zu jeweils 1 mL 2 %iger ethanolischer Silbernitratlösung. Wenn innerhalb von 4 min keine Reaktion eintritt, erhitzt man zum Sieden und beobachtet, ob sich ein Niederschlag abscheidet. Folgende Halogenverbindungen lassen unterschiedliche Reaktivität erkennen:

- 1) Chlorbenzol (toxisch: MAK 50 ppm)
- 2) Benzylchlorid (haut- und tränenreizend)
- 3) n-Butylchlorid (hautreizend)
- 4) tert-Butylchlorid (hautreizend)
- 5) Acetylchlorid (haut- und tränenreizend)

Protokollieren Sie im Laborjournal Zeit und Temperatur bis zur Abscheidung des Silberhalogenids. Stellen Sie anhand dessen eine Reaktivitätsreihe auf. Diskutieren Sie das Ergebnis und formulieren Sie die Endprodukte der Reaktionen.

(Für die Silberabfälle steht ein gesondertes Gefäß bereit!)

Handversuch 2

In drei Reagenzgläsern werden jeweils 2 mL n-Butylchlorid, -bromid und -iodid vorgelegt. Anschließend wird etwas ethanolische Silbernitratlösung zugegeben. Protokollieren Sie die Reaktionsfähigkeit der Alkylhalogenide. Erklären Sie die Reaktivitätsunterschiede durch Polarisierungseffekte und Stabilitätsunterschiede der gebildeten Zwischenstufen. Würde sich an der Reaktion etwas ändern, wenn man statt eines Silbersalzes Natriumnitrat verwendet?

(Für die Silberabfälle steht ein gesondertes Gefäß bereit!)

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Die Assistenten entscheiden, welcher Studierende die Synthese 2.2A bzw. die Synthese 2.2B durchführt.

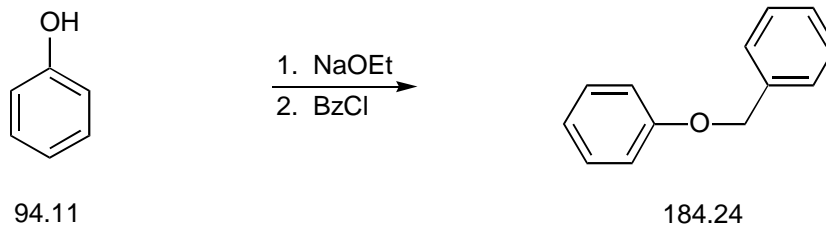
Synthese 2.2A

Herstellung von Benzylphenylether

Chemikalien

575 mg (25 mmol) Natrium
 2.53 g (20 mmol) Benzylchlorid
 2.35 g (25 mmol) Phenol
 100 mL abs. Ethanol
 100 mL tert-Butylmethylether (MTBE)

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Zu einer Lösung aus 575 mg Natrium in 60 mL absolutem Ethanol werden 2.35 g Phenol in 30 mL absolutem Ethanol addiert. Dazu gibt man 2.53 g Benzylchlorid und erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 2.5 h unter Rückfluß. Am nächsten Tag destilliert man den Alkohol ab, gießt den erkalteten Destillationsrückstand in 10 mL 5 %ige Natronlauge, extrahiert fünfmal mit je 20 mL MTBE und wäscht die vereinigte organische Phase mit Wasser, trocknet mit MgSO_4 , filtriert und engt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird aus wenig Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute:

2.95 g (16 mmol, 80 %)

Schmelzpunkt: 40 °C

Literatur:

Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986, S. 198.

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Die Assistenten entscheiden, welcher Studierende die Synthese 2.2A bzw. die Synthese 2.2B durchführt.

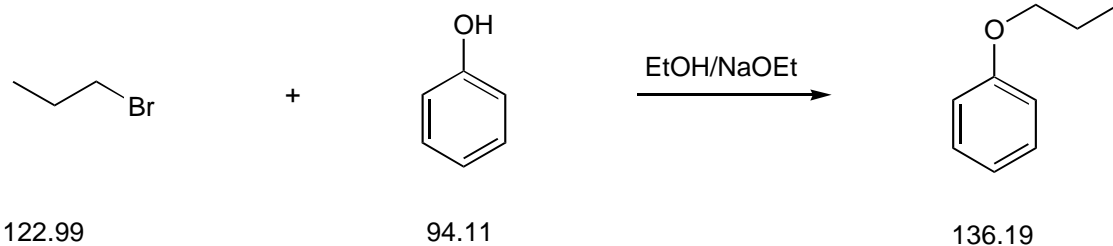
Synthese 2.2B

Herstellung von Propoxybenzol (Phenylpropylether)

Chemikalien:

1.15 g (50 mmol) Natrium
 8.56 g (69 mmol) Brompropan
 4.70 g (50 mmol) Phenol
 Spatelspitze Kaliumiodid
 125 mL abs. Ethanol
 100 mL tert-Butylmethylether (MTBE)

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

In einem 250 mL Dreihalskolben werden zu einer Lösung aus 1.15 g Natrium in 105 mL absolutem Ethanol 4,70 g Phenol in 20 mL absolutem Ethanol addiert. Dazu gibt man 8.56 g Brompropan und eine Spatelspitze Kaliumiodid. Anschließend erhitzt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 2.5 h unter Rückfluß. Am nächsten Tag destilliert man den Alkohol ab, gießt den erkalteten Destillationsrückstand in 35 mL 5 %ige Natronlauge, extrahiert fünfmal mit je 20 mL MTBE und wäscht die vereinigte organische Phase mit Wasser, trocknet mit MgSO_4 , filtriert und engt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ein (Badtemperatur 25-30 °C, sonst Ausbeuteverlust). Der Rückstand wird anschließend fraktioniert destilliert.

Ausbeute:

80 %

 Siedepunkt: $K_{p_{12}} = 81 \text{ °C}$

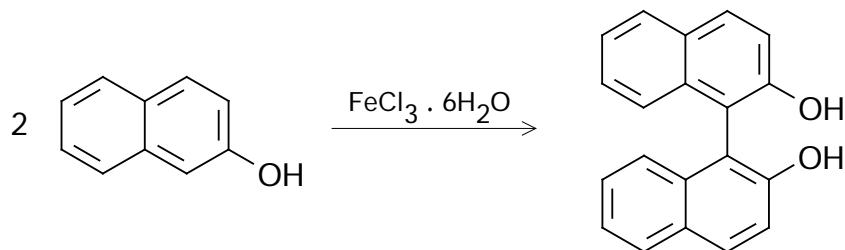
Literatur:

Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986, S. 198.

Synthese 2.3

Darstellung von (\pm) - 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (β -Binaphthol)
Chemikalien:

6.00 g β -Naphthol
 11.36 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 12.00 g MgSO_4
 4.00 g Aktivkohle
 10.00 g Celite
 200 mL Toluol

Reaktionsgleichung:

Durchführung:

In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 3.0 g β -Naphthol in 400 mL destilliertem Wasser vorgelegt. Die Suspension wird zum Sieden erhitzt. Sobald sich das β -Naphthol gelöst hat (nach ca. 10 min Sieden), wird eine Lösung von 5.68 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 40 mL destilliertem Wasser innerhalb von 15 min zugetropft. Anschließend wird das Heizbad entfernt. Sobald die Lösung nicht mehr siedet, werden weitere 3.0 g β -Naphthol zur Reaktionsmischung zugegeben. Es wird wieder zum Sieden erhitzt und nach dem Auflösen des β -Naphthols werden weitere 5.68 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 40 mL destilliertem Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 min am Sieden gehalten. Anschließend wird heiß filtriert. Das Rohprodukt wird in einen sauberen Kolben überführt und mit 400 mL destilliertem Wasser 15 min ausgekocht und heiß filtriert. Das Rohprodukt wird sorgfältig trockengesaugt und in einem sauberen Dreihalskolben, der mit Stopfen verschlossen wird, über Nacht aufbewahrt. Am nächsten Tag wird das β -Binaphthol im Dreihalskolben mit Rückflußkühler mit 80 mL Toluol versetzt und unter Rückfluß gekocht. Das Heizbad wird entfernt und es werden unter Rühren ca. 12 g MgSO_4 als Trockenmittel sowie 4 g Aktivkohle zum Entfärben in die nicht mehr siedende Lösung gegeben. Es wird 15 min unter Rühren erwärmt. Die Lösung wird heiß über Celite in einen 500 mL-Kolben filtriert und es wird zweimal mit 20 mL Toluol nachgewaschen. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer im Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von ca. 80 °C eingeengt, bis ca. 80 - 100 mL Toluol entfernt sind. Das Produkt sollte bereits anfangen auszufallen. Es wird im Eisbad längere Zeit gekühlt, wodurch das restliche β -Binaphthol auskristallisiert. Es wird abfiltriert und mit 20 mL kaltem Petrolether gewaschen. Das Produkt wird in einem (tarierten!) Rundkolben im Vakuum für 15 min getrocknet und die Ausbeute bestimmt. Das hellgelbe Produkt wird ein weiteres Mal aus wenig Toluol umkristallisiert, wodurch es fast weiß wird.

Ausbeute:

4.8 g (80 %)

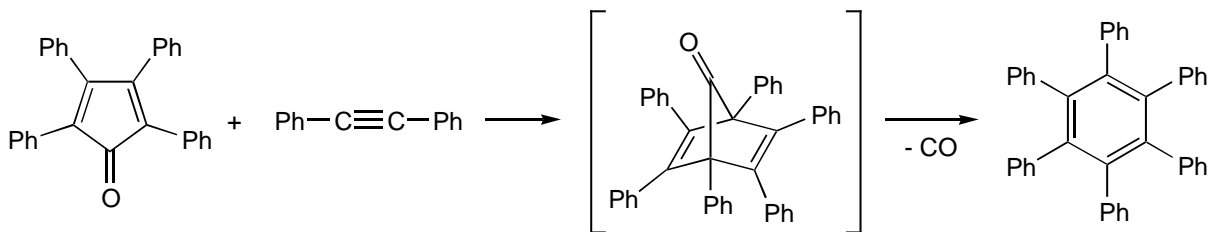
Schmelzpunkt: 209 °C

Herstellung von Hexaphenylbenzol

Chemikalien:

400 mg (1.04 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon
 400 mg (2.24 mmol) Tolan (Diphenylacetylen)
 4 mL Silikonöl
 12 mL n-Pentan
 8 mL Toluol

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Tetraphenylcyclopentadienon und Diphenylacetylen werden in einem Reagenzglas gut durchmischt und mit 4 mL Silikonöl versetzt. Anschließend wird das Reagenzglas im Sandbad (Heizstufe 2.5) erhitzt, sodaß das Silikonöl siedet und Blasen aufsteigen. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei intensiv rot. Man kocht noch weitere 20 min, wobei sich das Gemisch aufhellt und das weiße Produkt am Reagenzglasrand auskristallisiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur löst man das Silikonöl in 4 mL n-Pentan, filtriert ab und wäscht den Niederschlag je zweimal mit 2 mL n-Pentan, zweimal mit 4 mL Toluol und zweimal mit 2 mL n-Pentan. Trocknen an der Luft liefert das Produkt als weißes Pulver.

Ausbeute:

400 mg (72 %)

Handversuch zur Baeyer-Probe auf Olefine

Der Handversuch ist durchzuführen, zu protokollieren und die Reaktionsgleichung ist zu formulieren!

Baeyer-Probe auf Olefine:

Zu einer Suspension von etwa 0.1 g Cyclohexen (oder eines anderen Olefins) fügt man unter Schütteln tropfenweise 2 %ige KMnO_4 -Lösung bis diese nicht mehr entfärbt wird. Geben Sie das jeweilige Reaktionsprodukt an.

Literatur:

Mayo, Pike, Trumper, *Microscale Organic Laboratory*, 3rd. Ed., Wiley & Sons, New York, 1994, 469-497.

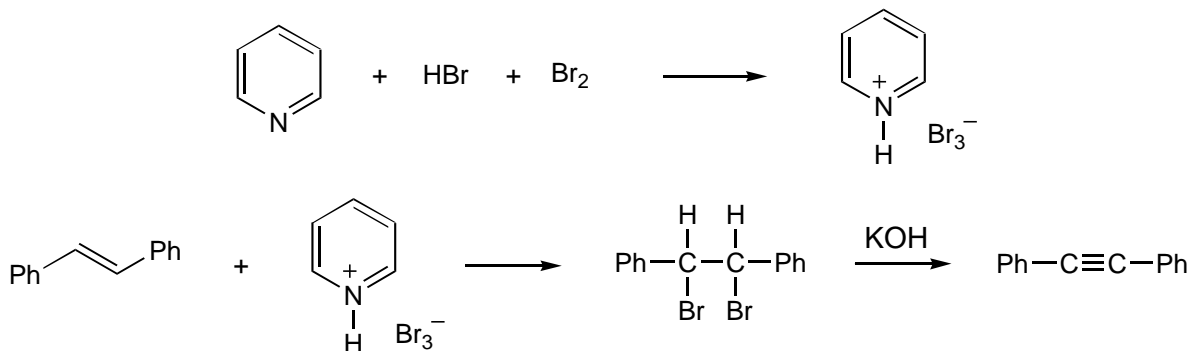
Die Assistenten entscheiden, welcher Studierende die Synthese 2.5A bzw. die Synthese 2.5B durchführt.

Synthese 2.5A

Herstellung von 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan

(*meso*-Dibromdibenzyl) und 1,2-Diphenylethin (Tolan)

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Pyridiniumbromid-perbromid:

10.54 g 48 %ige Bromwasserstoffsäure und 2.37 g (30 mmol) Pyridin werden in einem Kolben vorgelegt und im Eisbad gekühlt. 4.03 g (25 mmol) Brom werden unter starkem Rühren zugetropft, wobei das Produkt ausfällt. Es wird abgesaugt und mit wenig Essigsäure gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt aus ca. 15 mL Essigsäure umkristallisiert. Dazu erwärmt man kurzzeitig die Lösung, bis sich alle Kristalle gelöst haben. Durch Kühlen im Eisbad fallen erneut Kristalle in Form von orange-roter Nadeln aus, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute an Pyridiniumbromid-perbromid:

5.1 g (64 %)

Schmelzpunkt: 130-134 °C^[1]

1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan:

2 g (11.1 mmol) *trans*-Stilben werden in einem 100 mL-Kolben eingewogen und in 40 mL Essigsäure unter Erwärmen gelöst. Man gibt 4 g Pyridiniumbromid-perbromid zu und erhitzt weitere 2 min unter Rühren, wobei das rote Bromierungsreagenz verschwindet und das weiße Produkt ausfällt. Nach dem Abkühlen saugt man ab und wäscht das Produkt mit 20 mL Methanol.

Ausbeute an 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan:

3.1 g (9.12 mmol, 82 %)

Schmelzpunkt: 235-237 °C

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

1,2-Diphenylethin:

In einem großen Reagenzglas erhitzt man 2 g (5.88 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (*meso*-Dibromdibenzyl) mit ca. 700 mg KOH Plätzchen und 8 mL Triethylenglycol unter gelegentlichem Schütteln auf 160-170 °C. Beginnt das Kaliumbromid auszufallen, erhitzt man noch weitere 5 min und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Das Produkt wird mit 40 mL Wasser ausgefällt, abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Die Rohausbeute beträgt 0.96 g (92 %). Das Produkt wird aus wenig Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute an 1,2-Diphenylethin:

596 mg (3.34 mmol, 57 %)

Schmelzpunkt: 60 °C, (Lit.: 60-61 °C)^[2]*Literatur:*

- [1] L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Syntheses*, Wiley, New York, **1967**, 967-970.
- [2] L. F. Fieser, *J. Chem. Ed.* **1954**, 31, 296.

Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Ausbeute an Dibromcholesterol-Essigsäureaddukt:

3.45 g (57 %)

Schmelzpunkt: 111-113 °C (Lit-Fp = 111-113 °C^[2])

$\alpha_D^{20} = -43^\circ$ (c=5.69 g/100 mL, Essigsäureethylester)

Cholesterol durch Brom-Eliminierung mit Natriumiodid:

Zu 1.45 g (2.40 mmol) des Dibromcholesterol-Essigsäure-1:1-Aduktes in einem 250 mL-Erlenmeyerkolben gibt man die Lösung von 6.0 g (40.0 mmol) Natriumiodid in 75 mL trockenem Aceton, rührt 30 min kräftig und läßt 1 h stehen. Anschließend setzt man 48 mL einer 0.1 molaren Natriumthiosulfatlösung zu (Entfärbung durch Reduktion des bei der Reaktion gebildeten Iods!), destilliert Aceton **vorsichtig** bei schwach vermindertem Druck ab und extrahiert den Rückstand dreimal mit 25 mL Methyl-tert-butylether. Die über MgSO₄ getrocknete Etherphase wird auf ca. 2.5 mL eingengt und die verbleibende Lösung mit 5 mL Methanol versetzt. Der gebildete Niederschlag wird durch leichtes Erwärmen wieder in Lösung gebracht und anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Die Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und trockengesaugt.

Ausbeute an Cholesterol:

0.73 g (78 %)

Schmelzpunkt: 150 °C (Lit-Fp = 150 °C^[3])

Literatur:

- [1] L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Syntheses*, Wiley, New York, **1967**, 967-970.
- [2] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, S. 64.
- [3] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, S. 93.

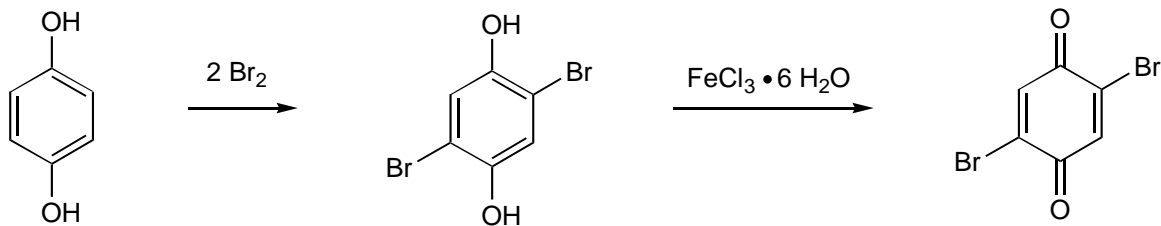
Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Die Assistenten entscheiden, welcher Studierende die Synthese 2.6A bzw. die Synthese 2.6B durchführt.

Synthese 2.6A

2,5-Dibrombenzochinon

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

2,5-Dibromhydrochinon

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer wird eine Suspension aus 2.2 g (20 mmol) Hydrochinon in 20 mL konz. Essigsäure vorgelegt. Unter Rühren gibt man nun 2.0 mL (6.4 g, 40 mmol) Brom in 2.0 mL konz. Essigsäure so zu, daß die Temperatur nicht über 30 °C steigt. Man rührt noch eine Stunde nach. Anschließend wird die Essigsäure im Membranpumpenvakuum **abdestilliert** und der Rückstand in 50 mL Methyl-tert-butyl-ether aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit 5 mL Eiswasser extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und einrotiert.

Ausbeute an 2,5-Dibromhydrochinon:

3.95 g (74 %)

Schmelzpunkt: 180-184 °C (Lit-Fp = 180-187 °C)

2,5-Dibrombenzochinon

Eine Lösung von 3.4 g (12.7 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon in 100 mL H_2O wird bis zum Sieden erhitzt. In der Zwischenzeit werden 8.1 g (30.1 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gemörsert und in 18 mL H_2O gelöst. Diese Lösung wird nun innerhalb von 15 min unter Rühren zugetropft. Dabei entsteht eine schwarze Lösung. An der Eintropfstelle kann man das Ausfallen des 2,5-Dibrom-1,4-benzochinons beobachten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene p-Chinon abgesaugt, mit 70 mL dest. H_2O gewaschen und zweimal aus je 25 mL Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute an 2,5-Dibrombenzochinon:

1.44 g (43 %)

Schmelzpunkt: 180-184 °C (Lit-Fp = 188-190 °C)

Literatur:

L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1991**, S. 274.

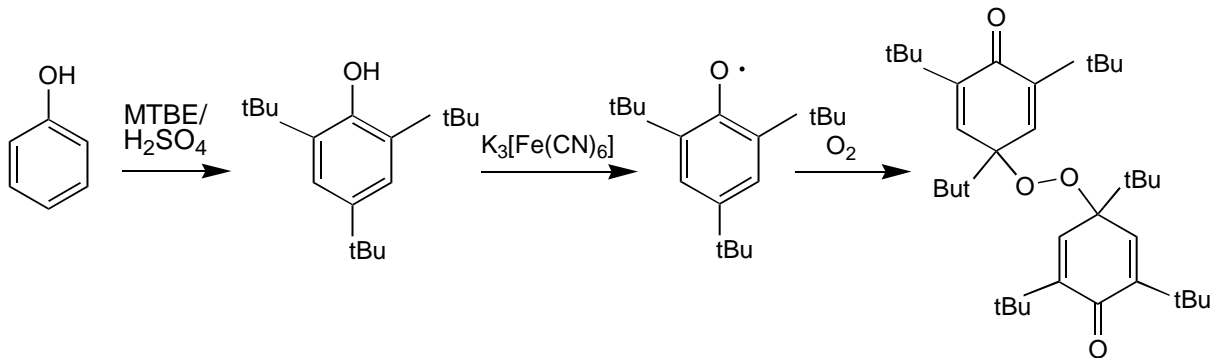
Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Die Assistenten entscheiden, welcher Studierende die Synthese 2.6A bzw. die Synthese 2.6B durchführt.

Synthese 2.6B

Herstellung und Oxidation von 2,4,6-Tri-tert-butylphenol

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Tri-tert-butylphenol:

4.7 g (50 mmol) Phenol und 17.6 g (200 mmol) tert-Butylmethylether werden in einem 100 mL-Zweihalskolben mit Thermometer und Tropftrichter vorgelegt. Unter Rühren und Eiskühlung werden 15.3 g (150 mmol) Schwefelsäure so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 30 °C steigt. Dann wird langsam auf 20 °C erwärmt (Vorsicht: exotherme Reaktion, Temperaturkontrolle!) Anschließend läßt man bei Raumtemperatur mindestens eine Stunde nachrühren, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht mit Wasser säurefrei. Das Produkt wird im Vakuumexsiccator getrocknet.

Ausbeute an Tri-tert-butylphenol:

9.01 g (69 %)

Schmelzpunkt: 131 °C [1]

Oxidation von Tri-tert-butylphenol:

2.62 g (10 mmol) Tri-tert-butylphenol werden in 20 mL MTBE gelöst und mit einer Lösung von 10 g K₃[Fe(CN)₆] (rotes Blutlaugensalz) in 50 mL 2N KOH im 100 mL-Scheidetrichter 15 Minuten geschüttelt, **ohne** das der Stopfen gelüftet wird. Dabei verfärbt sich die Mischung nach blau-grün. Die wässrige Phase wird abgetrennt. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen. Man rotiert die Etherlösung bis zur Trockene ein und erhält schwarzblau schimmernde Kristalle.

Die Kristalle werden in ca. 40 mL Cyclohexan aufgenommen und in die Sicherheitsflasche gegeben. Es wird solange Luft durch die Lösung geleitet, bis diese gelb ist. Anschließend rotiert man ein und kristallisiert den Rückstand (2.75 g ,99 %) aus Ethanol um.

Ausbeute:

1.90 g (68 %)

Schmelzpunkt: 145 °C (Lit. 147 °C^[1])

Literatur:

[1] C. D. Cook, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6242.

Handversuche zur Reaktion von Aromaten und Acetessigester

Durchzuführen sind die Versuche A und B. Protokollieren Sie die Versuche, formulieren Sie die Reaktionsgleichungen und erklären Sie die Beobachtungen.

8A *Reaktion von Phenolen und Acetessigester mit FeCl₃*

In je einem Reagenzglas werden gelöst (gut kennzeichnen!):

- 1) 25 mg Phenol in 4 mL Wasser
- 2) 25 mg Phenol in 4 mL Ethanol
- 3) 3 Tropfen Acetessigsäureethylester in 4 mL Wasser
- 4) 3 Tropfen Acetessigsäureethylester in 4 mL Ethanol
- 5) 25 mg Hydrochinon in 4 mL Wasser
- 6) 25 mg Hydrochinon in 4 mL Ethanol
- 7) 25 mg Benzoin in 4 mL Wasser
- 8) 25 mg Benzoin in 4 mL Ethanol.

In jedes der Reagenzgläser gibt man nun 2 Tropfen einer 1 %igen wässrigen FeCl₃-Lösung und schüttelt gut durch.

8B *Bromierung von Fluorescein zum Eosin*

In ein Reagenzglas gibt man zu ca. 4 mL Ethanol einen Tropfen einer alkalischen Fluoresceinlösung (50 mg Fluorescein in 2 mL konz. Ammoniaklösung) und betrachte die Färbung der Lösung im Gegenlicht und unter der UV-Lampe. Anschließend werden 10 Tropfen Bromwasser addiert. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung. Der Farbton des Eosins wird sichtbar, indem das Reagenzglas gegen das Tageslicht gehalten und geschwenkt wird.

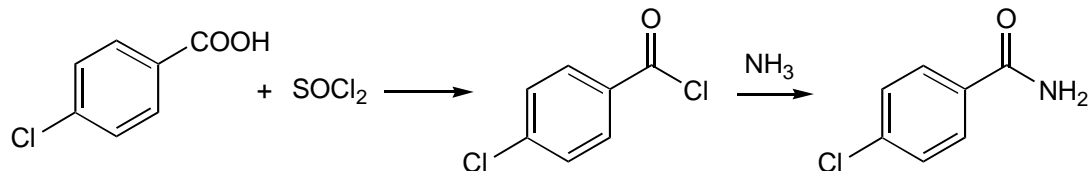
Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Es wird der doppelte Ansatz gekocht.

Synthese 2.7

Herstellung von 4-Chlorbenzamid

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

1) 4-Chlorbenzoylchlorid:

In einem 100 mL-Rundkolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 3.00 g (19.0 mmol) 4-Chlorbenzoesäure und 5 mL (68.5 mmol) Thionylchlorid bei einer Badtemperatur von ca. 100 °C etwa 1 h bis zur vollständigen Auflösung der Carbonsäure zum Rückfluß erhitzt (Abzug, Entwicklung von SO₂ und HCl!). Das überschüssige Thionylchlorid wird bei Normaldruck abdestilliert.

2) 4-Chlorbenzamid:

Man löst den Rückstand in 60 mL Dioxan, überführt die Lösung in einen 250 mL-Rundkolben, versetzt mit 20 mL konz. Ammoniaklösung und rührt 10 min bei Raumtemperatur. Danach gießt man die Reaktionsmischung in 200 mL Eiswasser, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser neutral.

Ausbeute an 4-Chlorbenzamid:

1.60 g (54 %, bez. auf 4-Chlorbenzoesäure)

Schmelzpunkt. 179-180 °C

Literatur:

T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1993**, S. 193.

Handversuche zur Reaktivität von Carbonylverbindungen I

Durchzuführen sind die Handversuche A oder B sowie C. Protokollieren Sie die Versuche und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

A) 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetophenons

Bereitung der 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung

1.0 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin löst man in 12 g 95 %iger Phosphorsäure in der Wärme (Wasserbad). Nach dem Erkalten fügt man 9 mL Ethanol hinzu.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetophenons

Zu 0.25 mL Acetophenon in 5 mL Ethanol fügt man 5 mL 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung und erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen kristallisiert das bei 250 °C schmelzende Derivat. Wird dieser Schmelzpunkt nicht erreicht, kristallisiert man aus Ethanol um.

B) Herstellung von Cyclohexanonoxim

In einem 100 mL-Zweihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer werden 5.21 g (75 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 4.9 g (60 mmol) Natriumacetat in 20 mL Wasser gelöst und in einem Ölbad auf 60 °C erwärmt. Unter Rühren tropft man nun 4.9 g (50 mmol) Cyclohexanon ein, rührt dann noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur, kühlt auf 0 °C und saugt das abgeschiedene Oxim ab. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit Methyl-tert-butyl-ether extrahiert. Das feste Oxim trocknet man im Vakuumexsikkator, die etherische Lösung über Natriumsulfat. Dann wird der Ether abdestilliert, das feste Oxim zum Rückstand gegeben und beides im Vakuum destilliert. Man erhält 5.66 g (70 %) Cyclohexanonoxim (Siedepunkt: $K_p^{12} = 104$ °C) [1].

C) Reaktivität von Benzoylchlorid

Je 1 Reagenzglas füllt man 2 cm hoch mit Wasser, verd. Natronlauge und konz. Ammoniak-Lösung. Nun fügt man mit einer Pipette vorsichtig (bei NH₃ heftige Reaktion!) je 0.25 mL Benzoylchlorid zu und beobachtet die Reaktion. Nach beendeter Umsetzung saugt man die Benzoesäure und das Benzamid ab, trocknet im Exsikkator über CaCl₂ und bestimmt die Schmelzpunkte. Protokollieren Sie Ihre Beobachtungen.

Literatur:

[1] *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986, S. 577.

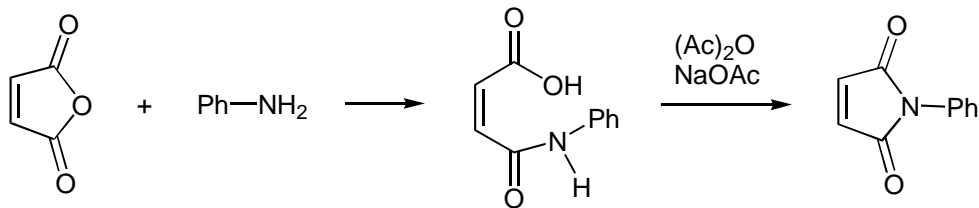
Bachelorstudiengang Lehramt Chemie

Es wird der doppelte Ansatz gekocht. Anschließend wird die gesamte Menge an erhaltenem Maleinsäureanilid für den zweiten Teil der Reaktion in entsprechenden Molverhältnissen eingesetzt.

Synthese 2.8

Herstellung von N-Phenylmaleimid

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Maleinsäureanilid:

9.8 g (0.1 mol) Maleinsäureanhydrid werden in 110 mL Methyl-tert-butyl-ether vorgelegt und 9.3 g (0.1 mol) Anilin in 10 mL MTBE zügig unter Rühren zugetropft. Die dicke Suspension wird noch 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt, im Eisbad abgekühlt und das Produkt abgesaugt.

Ausbeute an Maleinsäureanilid:

18.6 g (97 %)

Schmelzpunkt: 201-202 °C (cremefarbenes Pulver)

N-Phenylmaleimid:

33.5 mL Essigsäureanhydrid und 3.25 g wasserfreies Natriumacetat werden im Kolben vorgelegt und 15.8 g Maleinsäureanilid unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird 30 min bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in 65 mL Eiswasser gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, dreimal mit je 25 mL Eiswasser und einmal mit 25 mL Petrolether gewaschen. Trocknen im Vakuum und Umkristallisieren aus Cyclohexan liefert das Produkt in gelben Nadeln.

Ausbeute an N-Phenylmaleimid:

10 g (70 %)

Schmelzpunkt: 89 °C

Literatur:

M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, M. J. Mitchell, *Org. Syntheses, Coll. Vol 5, 1973, 944.*