

**G. Märkl
P. Kreitmeier**

Organisch Chemisches Praktikum

1

**für Studierende der
Biologie und des
Lehramts**

**Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
Regensburg 1996, 1999, 2001, 2002, 2005, 2010**

Als vorläufiges Arbeitsmanuskript gedruckt
Der Nachdruck – auch auszugsweise – ist nicht gestattet

Inhaltsverzeichnis

Grundsätzliche Sicherheitsmaßnahmen beim Arbeiten mit Chemikalien.....	1
Gefahrstoffsymbole und Gefahrenbezeichnungen	2
Gefahrenhinweise (R-Sätze).....	4
Sicherheitsratschläge (S-Sätze)	7
Brennbare Flüssigkeiten	9
Zündtemperaturen und Zündgrenzen	10
Entsorgung von Chemikalien - Recycling.....	11
Laboratoriumsordnung der NWF IV (Chemie und Pharmazie)	14
Wie hat ein Versuchsprotokoll auszusehen.....	19

Praktikum

1. Additionen an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung

1.1 Addition von Brom an Styrol zu 1,2-Dibrom-1-phenylethan	25
1.2 Addition von Brom an Cholesterin (Cholesterol) zu 5,6-Dibrom- cholesterin (5 α ,6 β -Dibromcholestan-3 β -ol).....	27

2. Eliminierungen zu CC-Doppelbindungen

2.1 Säurekatalysierte Eliminierung von Wasser aus Octanol-2 zu Octen-2	31
2.2 Eliminierung von Brom aus 5 α ,6 β -Dibromcholestan-3 β -ol mit Zink zu Cholesterol	34
2.3 Säurekatalysierte Eliminierung von Wasser aus 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (Diacetonalkohol) zu 4-Methyl-2-penten-2-on (Mesityloxid) und 4-Methyl-1-penten-2-on.....	37
2.4 Säurekatalysierte Eliminierung von Wasser aus Citronensäure-Monohydrat zu <i>trans</i> -Aconitsäure (Propen-1,2,3-tricarbonsäure)	40

3. Substitutionsreaktionen am sp³-Kohlenstoffatom

3.1 Umsetzung von 1-Octanol mit Bromwasserstoffsäure zu 1-Bromoctan.....	43
3.2 Umsetzung von Benzylbromid mit Natriumethanolat zu Benzylethylether (Williamson'sche Ethersynthese)	46
3.3 Umsetzung von 1-Brombutan (<i>n</i> -Butylbromid) mit Phenolat zu <i>n</i> -Butyl-phenylether unter Phasentransferkatalyse	49
3.4 Umsetzung von 1-Chloroctan mit Natriumacetat unter Phasen-Transfer-Katalyse zu Essigsäureoctylester	51

4. Reaktionen der Carbonylgruppe in Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten	
4.1. Säurekatalysierte Umsetzung von 3-Nitrobenzaldehyd mit Ethylenglykol zum 1,3-Dioxolan	53
4.2. Säurekatalysierte Umsetzung von Adipinsäure mit Ethanol zu Adipinsäurediethylester unter azeotroper Abdestillation des Reaktionswassers.....	56
4.3. Umsetzung von Glycin mit Benzoylchlorid zu Hippursäure (Schotten-Baumann-Reaktion)	59
4.4. Reaktion von Brombenzol mit Magnesium zu Phenylmagnesiumbromid (Grignard-Reaktion). Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Benzophenon zu Triphenylmethanol (Triphenylcarbinol)	61
5. Reaktionen reaktiver Methylenverbindungen	
Aldolkondensationen - Michael-Reaktionen	
5.1. Gemischte Aldolkondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon zu 1,3-Diphenyl-propen-2-on-1 (Benzalacetophenon)	65
5.2. Gemischte Aldolkondensation von Aceton mit Benzaldehyd (Molverhältnis 1:2) zu 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on (Dibenzalacetone).....	67
5.3. Aldolkondensation von Salicylaldehyd (2-Hydroxybenzaldehyd) mit Diethylmalonat (Malonsäurediethylester) zu Cumarin-3-carbonsäureethylester	69
(Knoevenagel-Kondensation)	
5.4. Reaktion von Benzaldehyd mit Acetanhydrid zu Zimtsäure (Perkin-Reaktion).....	72
5.5. Kondensation von 1,3-Diphenyl-2-propanon mit Benzil unter Basen-Katalyse zu Tetraphenylcyclopentadienon.....	75
5.6. Umsetzung von 4-Methoxyacetophenon mit Calciumhypochlorit zu 4-Methoxybenzoesäure (Haloform-Reaktion)	77
5.7. Alkylierung von Malonsäurediethylester mit 1-Brombutan zu 2-(Ethoxy-carbonyl)-hexansäureethylester unter Phasentransfer-Katalyse	79
5.8. Aminierung von Acetylaceton zu Aminoacetylaceton und anschließende Cyclokondensation mit Pentan-2,4-dion zu 2,4-Diacetyl-3,5-dimethyl-pyrrol (Knorr'sche Pyrrol-Synthese)	81
6. Oxidations-Reduktionsreaktionen	
6.1. Umsetzung von Zimtalkohol mit „aktivem“ Mangan(IV)-oxid zu Zimtaldehyd.....	83
6.2. Umsetzung von (-)-Menthol mit Calciumhypochlorit zu (-)-Menthon	85
6.3. Umsetzung von Anthracen mit Natriumchlorat in Gegenwart von Vanadium(V)-oxid zu 9,10-Anthrachinon	87
6.4. Oxidative Spaltung der CC-Doppelbindung in Cyclohexen zu Adipinsäure.....	89
7. Elektrophile aromatische Substitution	
7.1. Elektrophile aromatische Bromierung von Phenol zu 2,4,6-Tribromphenol	91
7.2. Umsetzung von Acetanilid mit Brom zu 4-Bromacetanilid	93
7.3. Umsetzung von Benzaldehyd mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu 3-Nitrobenzaldehyd	95
7.4. Umsetzung von 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin) mit Natriumhydrogencarbonat zu 2,4-Dihydroxybenzoesäure	97

8. Isolierung von Naturstoffen

8.1. Isolierung des etherischen Öls aus Kümmel durch Wasserdampfdestillation	99
8.2. Isolierung von Piperin aus schwarzem Pfeffer	101
8.3. Isolierung von Trimyristin aus Muskatnuss	103
8.4. Isolierung von Eugenol und O-Acetyleneugenol aus Gewürznelken	105

9. Nachweis und Identifizierung von Aldehyden und Ketonen durch Derivate

9.1. Derivatisierung von Aldehyden und Ketonen als Semicarbazone	107
9.2. Derivatisierung von Aldehyden und Ketonen als 2,4-Dinitrophenylhydrazone	108
Schmelzpunkte der Derivate	109

Grundsätzliche Sicherheitsmaßnahmen beim Arbeiten mit Chemikalien (Gefahrstoffen)

Beim Umgang mit Chemikalien sollten die nachstehenden Sicherheitsregeln immer eingehalten werden - auch dann, wenn die Chemikalie keine Gefahrstoff-Kennzeichnung besitzt:

- Bei allen Arbeiten Schutzbrille tragen.
- Besteht die Gefahr des Hautkontakts mit Chemikalien Schutzhandschuhe tragen. Die Schutzhandschuhe müssen gegenüber den Chemikalien undurchlässig sein. Werden Einmal-Schutzhandschuhe verwendet, müssen die Schutzhandschuhe bei Kontakt mit Chemikalien sofort gewechselt werden.
- Alle Arbeiten soweit möglich in einem gutziehenden Abzug oder zumindest in gut belüfteten Räumen durchführen.
- Chemikalien nur mit geeigneten Geräten umfüllen (Trichter, Pulvertrichter, bei Flüssigkeiten Pipetten mit Peleusball).
- Kontakt mit Haut, Augen und Schleimhäuten auf jeden Fall vermeiden.
- Spritzer auf die Haut sofort ausgiebig mit kaltem Wasser spülen. Wegen der Resorption (Aufnahme durch die Haut) niemals organische Lösungsmittel verwenden.
- Verätzte Augen mit weichem Wasserstrahl oder besser mit Augendusche ausgiebig spülen. Dabei die Augenlider weit spreizen und Augen nach allen Seiten bewegen. Anschließend sofort ärztliche Behandlung aufsuchen. Chemikalie beim Arzt angeben!
- Mit ätzenden Chemikalien durchtränkte Kleidungsstücke sofort ablegen!
- Bei Unfällen oder Unwohlsein immer einen Arzt zu Rate ziehen.
- In Laboratorien nicht essen, trinken oder rauchen.

Informieren Sie sich vor Beginn eines Versuchs unbedingt über die spezifischen Gefahren der verwendeten Chemikalien. Die wichtigsten Informationen finden Sie in den „Versuchsbezogenenen Betriebsanweisungen“, die Sie zu Beginn des Praktikums erhalten. Darüber hinausgehende Informationen sind in der Bibliothek in der einschlägigen Fachliteratur zugänglich.

Gefahrensymbole und Gefahrenbezeichnungen

Alle Gefahrstoffe müssen nach der jeweils gültigen Fassung von Chemikaliengesetz und Gefahrstoff-Verordnung der Bundesrepublik Deutschland gekennzeichnet sein. Die Kennzeichnung erfolgt durch Angabe der Gefahrensymbole mit Gefahrenbezeichnung, Gefahrenhinweisen (R-Sätze) und Sicherheitsratschlägen (S-Sätze).

Die offiziellen Gefahrensymbole (Pictogramme) stellen eine eindeutige und optisch leicht erfassbare Information über die Art der Gefährlichkeit des betreffenden Produkts dar. Die Gefahrenbezeichnung gehört streng genommen zum Gefahrensymbol und ergänzt die optische Information durch die entsprechende Gefahrenbeschreibung (z.B. "giftig" zum Symbol "Totenkopf").



Explosionsgefährliche Stoffe

Gefahr: Dieses Symbol kennzeichnet Stoffe, die unter bestimmten Bedingungen explodieren können.

Beispiel: Benzoylperoxid

Vorsicht: Schlag, Reibung, Funkenbildung und Hitzeeinwirkung vermeiden.



Brandfördernde Stoffe

Gefahr: Brandfördernde Stoffe können brennbare Stoffe entzünden oder ausgebrochene Brände fördern und so die weitere Brandbekämpfung erschweren.

Beispiel: Kaliumpermanganat, Natriumperoxid

Vorsicht: Jeden Kontakt mit brennbaren Stoffen vermeiden.



und



Leicht- und Hochentzündliche Stoffe

1. Selbstentzündliche Stoffe

Beispiel: Aluminiumalkyle, Phosphor

Vorsicht: Kontakt mit der Luft vermeiden.

2. Leicht entzündliche, gasförmige Stoffe

Beispiel: Butan, Propan

Vorsicht: Bildung zündbarer Gas-Luft-Gemische verhindern und Zündquellen fernhalten.

3. Feuchtigkeitsempfindliche Stoffe

Chemikalien, die bei Berührung mit Wasser leicht entzündliche Gase entwickeln.

Beispiel: Lithiumaluminiumhydrid, Natrium

Vorsicht: Kontakt mit Feuchtigkeit oder Wasser vermeiden.

4. Brennbare Flüssigkeiten

Flüssigkeiten mit einem Flammpunkt unter 21 °C.

Beispiel: Aceton, Benzol

Vorsicht: Von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.



und



Giftige und Sehr giftige Stoffe

Gefahr: Nach Einatmen, Verschlucken oder Aufnahme durch die Haut treten Gesundheitsschäden erheblichen Ausmaßes oder gar der Tod ein.

Beispiel: Brom, Phenol

Vorsicht: Jeglichen Kontakt mit dem menschlichem Körper vermeiden und bei Unwohlsein sofort den Arzt aufsuchen.



Gesundheitsschädliche Stoffe

Gefahr: Bei Aufnahme in den Körper verursachen diese Stoffe Gesundheitsschäden geringeren Ausmaßes.

Beispiel: Benzoesäure, Toluol

Vorsicht: Kontakt mit dem menschlichem Körper, auch Einatmen der Dämpfe, vermeiden und bei Unwohlsein den Arzt aufsuchen.



Ätzende Stoffe

Gefahr: Lebendes Gewebe, aber auch Geräte und andere Gegenstände werden bei Kontakt mit diesen Chemikalien zerstört.

Beispiel: Brom, Schwefelsäure

Vorsicht: Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit der Haut, Augen und der Kleidung vermeiden.



Reizend wirkende Stoffe

Gefahr: Diese Stoffe können eine Reizwirkung auf Augen, Haut und Atmungsorgane ausüben.

Beispiel: Ammoniak-Lösung, Essigsäureethylester

Vorsicht: Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit der Haut und Augen vermeiden.



Umweltschädigende Stoffe

Gefahr: Diese Stoffe können akute oder langfristige Schäden in aquatischen oder nicht aquatischen Systemen anrichten.

Beispiel: FCKW

Vorsicht: Dämpfe nicht in die Atmosphäre gelangen lassen, Stoffe nicht in das Abwasser geben.

Gefahrenhinweise (R-Sätze)

Diese Gefahrenhinweise geben ausführlichere Auskünfte über die Art der Gefahr, die beim Umgang mit dem betreffenden Stoff entstehen kann. Sie sind international standardisiert in kurzen Sätzen formuliert und stehen mit dem Gefahrensymbol in Zusammenhang. Ein Nummern-Code ermöglicht dabei eine international gültige Kurzschreibweise, die aus Platzgründen bei kleinen Behältern oder in Firmenkatalogen Verwendung findet. Die verschiedenen Codeziffern werden durch Bindestriche getrennt. Für eng verwandte Gefahrenhinweise gibt es sogenannte Kombinationssätze: in diesen Fällen werden die Codeziffern durch einen Schrägstrich getrennt.

R 1	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
R 2	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
R 3	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
R 4	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
R 5	Beim Erwärmen explosionsfähig.
R 6	Mit und ohne Luft explosionsfähig.
R 7	Kann Brand verursachen.
R 8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R 9	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
R 10	Entzündlich.
R 11	Leichtentzündlich.
R 12	Hochentzündlich.
R 14	Reagiert heftig mit Wasser.
R 15	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 16	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
R 17	Selbstentzündlich an der Luft.
R 18	Bei Gebrauch Bildung explosiver/leicht entzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
R 19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R 21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R 23	Giftig beim Einatmen.
R 24	Giftig bei Berührung mit der Haut.
R 25	Giftig beim Verschlucken.
R 26	Sehr giftig beim Einatmen.
R 27	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
R 28	Sehr giftig beim Verschlucken.
R 29	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
R 30	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
R 31	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
R 32	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
R 33	Gefahr kumulativer Wirkungen.
R 34	Verursacht Verätzungen.
R 35	Verursacht schwere Verätzungen.
R 36	Reizt die Augen.
R 37	Reizt die Atmungsorgane.
R 38	Reizt die Haut.
R 39	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
R 40	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
R 41	Gefahr ernster Augenschäden.
R 42	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R 43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
R 44	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß.

R 45	Kann Krebs erzeugen.
R 46	Kann vererbare Schäden verursachen.
R 48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
R 49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
R 50	Sehr giftig für Wasserorganismen.
R 51	Giftig für Wasserorganismen.
R 52	Schädlich für Wasserorganismen.
R 53	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 54	Giftig für Pflanzen.
R 55	Giftig für Tiere.
R 56	Giftig für Bodenorganismen.
R 57	Giftig für Bienen.
R 58	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
R 59	Gefährlich für die Ozonschicht.
R 60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
R 64	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
R 65	Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
R 66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
R 67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
R 68	Irreversibler Schaden möglich.

Kombination der R-Sätze

R 14/15	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 15/29	Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
R 20/21	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 20/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
R 20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 21/22	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 23/24	Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 23/25	Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 24/25	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 26/27	Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 26/28	Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R 26/27/28	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 27/28	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R 36/38	Reizt die Augen und die Haut.
R 36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R 37/38	Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
R 39/23	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 39/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 39/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R 39/23/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 39/23/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 39/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 39/26	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 39/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 39/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.

R 39/26/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 39/26/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 39/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 39/26/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 42/43	Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
R 48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R 48/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
R 48/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
R 48/20/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
R 48/20/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 48/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 48/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 48/23	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R 48/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
R 48/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
R 48/23/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
R 48/23/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 48/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 48/23/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 52/53	Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 68/20	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R68/20/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 68/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R68/20/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R68/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R68/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 68/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

Mit den Sicherheitsratschlägen werden Empfehlungen gegeben, wie Gesundheitsgefahren beim Umgang mit gefährlichen Stoffen abgewehrt werden können. Außerdem werden Verhaltensregeln gegeben um bei einem Unfall geeignete Maßnahmen einzuleiten. Auch für die S-Sätze gibt es eine standardisierte Kurzschreibweise durch Codeziffern:

S 1	Unter Verschluss aufbewahren.
S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
S 3	Kühl aufbewahren.
S 4	Von Wohnplätzen fernhalten.
S 5	Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).
S 6	Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).
S 7	Behälter dicht geschlossen halten.
S 8	Behälter trocken halten.
S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 12	Behälter nicht gasdicht verschließen.
S 13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
S 14	Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S 15	Vor Hitze schützen.
S 16	Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
S 17	Von brennbaren Stoffen fernhalten.
S 18	Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
S 20	Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
S 21	Bei der Arbeit nicht rauchen.
S 22	Staub nicht einatmen.
S 23	Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).
S 24	Berührung mit der Haut vermeiden.
S 25	Berührung mit den Augen vermeiden.
S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
S 27	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
S 28	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
S 29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
S 30	Niemals Wasser hinzugießen.
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
S 35	Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
S 36	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
S 37	Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
S 38	Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
S 39	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 40	Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben)
S 41	Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
S 42	Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben).
S 43	Zum Löschen ... verwenden (vom Hersteller anzugeben).
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
S 46	Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
S 47	Nicht bei Temperaturen über ...°C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
S 48	Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
S 49	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
S 50	Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
S 51	Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.

S 52	Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
S 53	Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -.
S 56	Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
S 57	Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
S 59	Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
S 60	Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
S 62	Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
S 63	Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen.
S 64	Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (nur wenn Verunfallter bei Bewußtsein ist).

Kombination der S-Sätze

S 1/2	Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
S 3/7	Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
S 3/9/14	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S 3/9/14/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S 3/9/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 3/14	An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S 7/8	Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
S 7/9	Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 7/47	Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
S 20/21	Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen.
S 24/25	Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
S 27/28	Bei Berührung mit der Haut beschmutzte Kleidung sofort ausziehen und sofort abwaschen mit viel
S 29/35	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 29/56	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
S 36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 36/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 47/49	Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

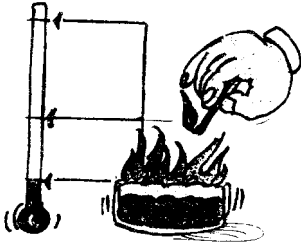
Beispiel:

Die R/S-Sätze für Chlorbenzol sind R 10-20-51/53, S 24/25-61. Das heißt: Chlorbenzol ist entzündlich (R 10), gesundheitsschädlich beim Einatmen (R 20), Giftig für Wasserorganismen und kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben (Kombinationssatz R 51/53). Berührung von Chlorbenzol mit Augen und der Haut vermeiden (Kombinationssatz S 24/25). Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen (S 61).

Brennbare Flüssigkeiten

Flammpunkt:

Die Kennzeichnung auf dem Etikett einer Chemikalie mit F+, F oder "R 10: Entzündlich" erfolgt nach dem Siedepunkt und dem Flammpunkt:



Definition:

Der Flammpunkt ist die Temperatur bei Normaldruck, bei der Lösungsmitteldämpfe mit der umgebenden Luft ein durch Fremdzündung entflammbares Gemisch bilden.

Flammpunkt $< 0\text{ °C}$ und Siedepunkt $\leq 35\text{ °C}$

F⁺ R 12: Hochentzündlich

Flammpunkt $< 21\text{ °C}$, aber nicht Hochentzündlich

F R 11: Leichtentzündlich

Flammpunkt zwischen 21 und 55 °C

R 10: Entzündlich



Vorsicht: Auch Substanzen mit sehr hohen Flammpunkten lassen sich entzünden! Eine häufige Brandquelle im Labor ist beispielsweise ein unkontrolliertes Paraffinölbad, das sich ab 220 °C entzünden kann!

Zündtemperatur:

Von den Flammpunkten unbedingt zu unterscheiden sind die Zündtemperaturen, die in ausführlichen Datensammlungen, Sicherheitsdatenblättern oder einigen Firmenkatalogen (z.B. Merck) angegeben werden.

Definition:

Die Zündtemperatur ist die Temperatur bei Normaldruck, bei der sich Dämpfe einer brennbaren Substanz in Berührung mit Luft oder einer heißen Wand selbst entzünden können.

Der wesentliche Unterschied zum Flammpunkt wird aus der Definition deutlich: Beim Erreichen der Zündtemperatur müssen die Lösungsmitteldämpfe nicht durch eine Flamme oder Zündfunken gezündet werden, sondern sie entzünden sich spontan. Da die Zündtemperatur der meisten Substanzen - von wenigen Ausnahmen abgesehen - relativ hoch liegt, ist die Selbstentzündung im Laboralltag eine untergeordnete Gefahrenquelle.

Eine Ausnahme stellt Schwefelkohlenstoff dar, der manchmal als Lösungsmittel eingesetzt wird: Sein Zündpunkt liegt bei 102 °C und die Dämpfe sind sehr viel schwerer als Luft. Bei unzureichender Kühlung können die CS₂-Dämpfe oben aus dem Rückflusskühler entweichen, nach unten fallen und sich an einer heißen Heizplatte entzünden. Deshalb sollte mit Schwefelkohlenstoff unbedingt im Abzug, am besten mit direkter Ableitung gearbeitet werden!

Explosionsgrenzen:

Definition:

Die Zünd- oder Explosionsgrenzen geben den Bereich an, in dem Gase oder Dämpfe in Mischung mit Luft gezündet werden können.

Es gibt also in der Regel eine obere und eine untere Zündgrenze, außerhalb derer eine Zündung nicht mehr möglich ist. Angegeben werden die Zündgrenzen in Vol.-% des Dampfes bzw. Gases zum Luftvolumen.

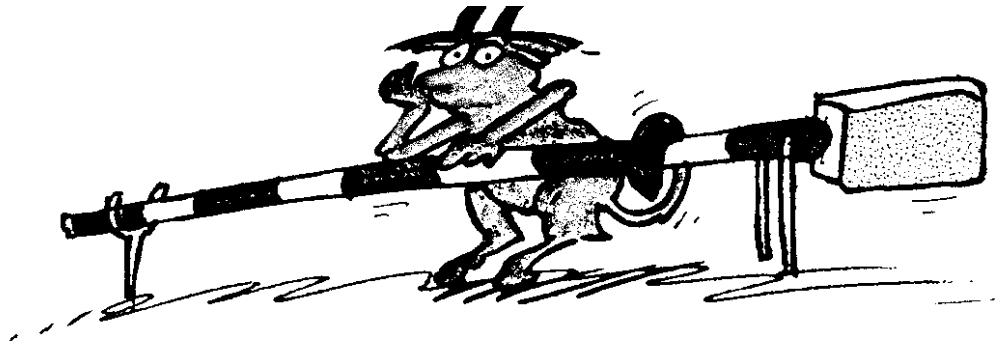
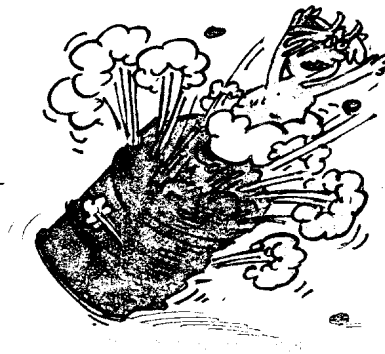
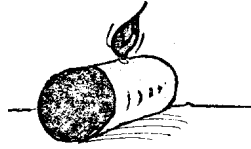


Tabelle: Siedepunkte, Flammpunkte, Zündpunkte, Zündgrenzen sowie Einstufung einiger ausgewählter brennbarer Verbindungen.

Substanz	Einstufung	Kp	Flammp.	Zündp.	Zündgrenzen
Diethylether	F+, R 12	34 °C	-40 °C	170 °C	1.7 - 48 Vol.-%
Aceton	F, R 11	56 °C	-20 °C	540 °C	1.1 - 12.8 Vol.-%
Methanol	F, R 11	64 °C	+11 °C	455 °C	5.5 - 44 Vol.-%
Ethanol	F, R 11	78 °C	+12 °C	425 °C	3.5 - 15 Vol.-%
Benzol	F, R 11	80 °C	-11 °C	555 °C	1.4 - 8 Vol.-%
Toluol	F, R 11	111 °C	+6 °C	535 °C	1.2 - 7 Vol.-%
Anisol	R 10	153 °C	+43 °C	475 °C	0.3 – 6.3 Vol.-%
Anilin	--	184 °C	+76 °C	630 °C	1.2 - 11 Vol.-%

Ein anschauliches Beispiel:

Ein volles Fass
kann „nur“
brennen...



...ein
angeblich
leeres Fass
kann
explodieren!

Gegeben ist ein leeres, luftgefülltes 200 l Fass. Untere Zündgrenze für Benzol: 1 Vol-%; die notwendige Benzolmenge hierfür ist also $200 \cdot 0.01 = 2$ Liter Benzoldampf.

78.0 g (1.0 mol) Benzol liefern beim Verdampfen 22.4 l Benzoldampf, etwa 7.0 g (ca. 8 ml) Benzol ergeben also die 2 Liter Benzoldampf, die ausreichen, um in dem 200 l Fass ein explosionsfähiges Dampf/Luftgemisch zu erzeugen.

Entsorgung von Chemikalien - Recycling

Chemikalien sind nicht nur teuer, sie tragen vor allem bei unsachgemäßer Entsorgung entscheidend zur Belastung unserer Umwelt bei. Das bedeutet, dass im allgemeinen Interesse mit allen Chemikalien sparsam und sorgfältig umgegangen werden muss. Zu einer vernünftigen Versuchsplanung gehört sicherlich auch, die benötigten Chemikalien und ihre Mengen im voraus abzuschätzen und bereitzustellen, aber auch vor Beginn eines Versuches zu überlegen, was mit den anfallenden Resten und Abfällen zu tun ist. Im Rahmen dieses Praktikums sollen Sie den verantwortlichen und sicheren Umgang mit Chemikalien erlernen.

Entsorgung

Zur sicheren Entsorgung von Chemikalien müssen die anfallenden Laborabfälle - nach Gruppen getrennt - in speziellen Behältern gesammelt werden, um sie später getrennt nach ihren Eigenschaften entsorgen zu können.

Diese verschiedenen Gruppen werden von den jeweiligen Entsorgungsunternehmen sehr genau, aber leider nicht überall einheitlich spezifiziert. Für die Universität Regensburg wird die Entsorgung von der "Gesellschaft zur Entsorgung von Sonderabfall in Bayern" übernommen; dadurch sind an der Universität Regensburg folgende Sonderabfallgruppen relevant:

Tabelle: Sonderabfallgruppen an der Universität Regensburg.

	Bezeichnung	Beispiele
A 1	Organische halogenhaltige Lösungsmittel, wasserfrei ohne Feststoffe	Chloroform, Methylenchlorid
A 2	Organische halogenfreie Lösungsmittel, wasserfrei ohne Feststoffe	Toluol, Petrolether, aber auch nicht-wässriges Ethanol
B 1	Halogenhaltige Lösungsmittel - Wassergemische, sauer	wässrige Phase beim Ausschütteln mit HCl
B 2	Halogenfreie Lösungsmittel - Wassergemische, sauer	wässrige Alkohole, z.B. 70 %iger wässr. Ethanol
C	Wässrige Abfälle mit Hg-, Tl, As-, Be- oder Se-Verbindungen, neutral-alkalisch	wässrige Lösungen von Hg-Salzen
D	Wässrige Abfälle ohne Hg-, Tl, As-, Be- oder Se-Verbindungen, neutral-alkalisch	wässrige Lösungen von Pb- oder Cu-Salzen
E	Wässrige organische Gemische, neutral-alkalisch	Fotochemikalien
F 1	Quecksilberhaltige Feststoffe (auch Tl-, As-, Be-, Se-haltige Feststoffe)	jeweils mit genauer Beschreibung
F 2	Quecksilberfreie Feststoffe	jeweils mit genauer Beschreibung

Für diese organische Praktikum wird auf halogenhaltige Lösungsmittel völlig verzichtet, es werden deshalb nur die Gruppen **A 2**, **B 1** und **F 2** verwendet, entsprechende Sammelbehälter stehen in jedem Labor auf:

Alle halogen- und wasserfreien organischen Lösungsmittel: **A 2**
 Alle halogenhaltigen Flüssigkeiten: **B 1**
 Alle Lösungsmittel/Wasser-Mischungen: **B 1**

Feststoffe wie gebrauchte Filterpapiere, Trockenmittel und mit Chemikalien verunreinigte Papiertücher etc. werden in den Feststoffsammelbehälter **F 2** gegeben.

Chemikalienabfälle dürfen nur in die Sammelbehälter gegeben werden, wenn keine Reaktion mit dem Inhalt zu befürchten ist.

Die korrekte Entsorgung ihrer Laborabfälle können Sie Ihrer jeweiligen Versuchsvorschrift entnehmen, im Zweifelsfall fragen Sie Ihren Assistenten!

Die im Praktikum aufgestellten Sondermüllkanister sind mit Einfülltrichtern ausgerüstet und dürfen höchstens zu 90% gefüllt werden. Achten Sie bitte auch auf Sauberkeit beim Abfüllen: eine verschüttete Substanz kann nicht korrekt entsorgt werden und belastet unnötig die Umwelt und Ihre eigene Gesundheit!

Recycling von Lösungsmitteln

Um die Menge an Sonderabfall zu verringern und der steigenden Kostenentwicklung entgegenzuwirken, wird in diesem Praktikum ein möglichst großer Teil der verwendeten Lösungsmittel in eigenen Behältern gesammelt und nach destillativer Aufarbeitung und Reinigung wieder im Praktikum eingesetzt. Dieses Recycling ist jedoch nur möglich, wenn jeder Einzelne seine Lösungsmittelabfälle sorgfältig in die richtigen Sammelbehälter gibt. Sehr stark verunreinigte Reste müssen auch weiterhin zum Sonderabfall gegeben werden. Entsprechende Hinweise, welche Lösungsmittelabfälle wohin gegeben werden sollen, finden Sie in Ihrer Versuchsbeschreibung unter "Recycling und Entsorgung", bei Problemen wenden Sie sich bitte an Ihren Assistenten.

Im Praktikum werden folgende Sammelbehälter aufgestellt:

- **Spülaceton**
- **Recycling Cyclohexan**
- **Recycling Ethanol**
- **Recycling Diethylether**
- **Recycling *tert*-Butylmethylether**
- **Recycling Essigsäureethylester (Ethylacetat)**

Darüber hinaus werden bei einigen Versuchen Mischungen eingesetzt, für die an den entsprechenden Versuchstagen eigene Sammelbehälter aufgestellt werden.

Bitte verschließen Sie die Sammelbehälter nach Gebrauch wieder, es drohen hohe Verluste durch Verdampfen!

LABORATORIUMSORDNUNG
für die Naturwissenschaftliche Fakultät IV – Chemie und Pharmazie –
an der Universität Regensburg
Vom 24. Januar 2001

1 Ziele

Die vorliegende Ordnung soll eine der Arbeitssicherheit, dem Umweltschutz und der Wirtschaftlichkeit entsprechende Nutzung der Laboratorien sicherstellen.

Dies wird erreicht durch pfleglichen und fachkundigen sowie zweckbestimmten Umgang mit Bau, Einrichtung, Anlagen und Geräten sowie sparsamen Verbrauch von Energie, Wasser und anderen Medien in der Weise, dass

- die Gesundheit und die körperliche Unversehrtheit der Laboratorienbenutzer erhalten bleibt,
- Umweltbelastungen vermieden werden
- und Schäden bei Unfällen gering bleiben.

2 Geltungsbereich und Rechtsgrundlagen

Die Laboratoriumsordnung gilt für alle Benutzer von Laboratorien der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV. Sie basiert auf der Gefahrstoffverordnung, der TRGS 526 Laboratorien, den Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz beim Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich (GUV 19.17), den Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz für Laboratorien (GUV 16.17) und der Unfallverhütungsvorschrift Allgemeine Vorschriften (GUV 0.1). Sie ist eine Betriebsanweisung nach § 20 der Gefahrstoffverordnung.

3 Pflichten der Laboratoriumsbenutzer

- 3.1** Die Benutzer haben die vorliegende Laboratoriumsordnung *zur Kenntnis zu nehmen* und sie zu *befolgen*. Die Kenntnisnahme ist mit Unterschrift zu bestätigen.
- 3.2** Bei schwerwiegendem *Verstoß* gegen die Pflichten aus dieser Ordnung kann dem Benutzer der Arbeitsplatz entzogen werden.

4 Gefahren für Mensch und Umwelt

Die Anwendung physikalischer, chemischer und biologischer Methoden einschließlich ihrer technischen Anwendungen beinhaltet eine Vielzahl von Gefährdungen. Der Mensch kann hierbei akute oder chronische Gesundheitsschäden erleiden z.B. Verletzungen, Verbrennungen, Erfrierungen, Verätzungen, Vergiftungen, Reizungen, Allergien, Infektionskrankheiten, Krebs, Erbgutschäden und Fortpflanzungsschäden. Das Freisetzen von Gefahrstoffen in Luft, Wasser und Boden kann zu Umweltschäden führen.

5 Schutzmaßnahmen

5.1 Allgemeines

Die *Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz für Laboratorien*, die in jedem Labor aushängen, beschreiben ausführlich richtiges Verhalten und ergänzen diese Ordnung. Besonders wichtige Regeln sind im Folgenden aufgeführt.

- 5.1.1 In einem Laboratorium ist so zu arbeiten, dass niemand geschädigt, gefährdet oder mehr als nach den Umständen nötig belästigt wird. Bei der Durchführung gefährlicher Arbeiten sind in der Nähe befindliche Personen über die Gefahren und die erforderlichen Schutzmaßnahmen zu informieren.
- 5.1.2 Der Arbeitskreisleiter regelt für seinen Bereich die Öffnungszeiten und die Zutrittsberechtigung zu den Laboratorien. Alleinarbeiten außerhalb der Öffnungszeiten ist nicht gestattet.
- 5.1.3 Das Rauchen in den Laboratorien ist verboten. In Laboratorien, in denen mit giftigen, sehr giftigen, krebserzeugenden, fruchtschädigenden, erbgutverändernden Stoffen oder infektiösen oder infektiionsverdächtigen Materialien oder Agenzien umgegangen wird, dürfen keine Nahrungs- oder Genussmittel zu sich genommen werden. Falls in bestimmten Laborbereichen nicht mit den o.g. Stoffen umgegangen wird, kann der Arbeitskreis- bzw. Praktikumsleiter Bereiche festlegen, in denen die Laborbenutzer Nahrungs- oder Genussmittel zu sich nehmen dürfen. Speisen und Getränke dürfen nicht zusammen mit Chemikalien aufbewahrt werden.
- 5.1.4 Sicherheitsbeeinträchtigende Mängel an Bau, Anlagen oder Ausrüstung sind dem zuständigen Leiter oder der Technischen Zentrale (3333) zu melden. Flucht- und Rettungswege müssen frei von Hindernissen und Gefahrenquellen sein.

5.2 Sicherheitseinrichtungen und Schutzausrüstung

- 5.2.1 Die Benutzer haben sich über Art und Gebrauch der Sicherheitseinrichtungen sowie über deren Standorte zu informieren.

- 5.2.2 Alle in Laboratorien Anwesenden müssen ständig eine Schutzbrille mit Seitenschutz, bei Arbeiten mit besonderen Risiken, die erforderliche Schutzkleidung tragen.

5.3 Umgang mit Chemikalien

- 5.3.1 Die Benutzer haben sich beim Umgang mit Gefahrstoffen anhand von Betriebsanweisungen über die Risiken und die entsprechenden Schutzmaßnahmen zu informieren. Selbständig Arbeitende sind verpflichtet, Risiken selbst zu ermitteln, zu beurteilen und geeignete Schutzmaßnahmen zu ergreifen. Dies gilt insbesondere, wenn Arbeiten auf andere übertragen werden.
- 5.3.2 Im Laboratorium aufbewahrte Chemikalien müssen geordnet, übersichtlich aufgestellt und auf die notwendige Menge beschränkt sein. Behälter müssen mit einer eindeutigen Stoffbezeichnung und, soweit es sich um Gefahrstoffe handelt, den erforderlichen Gefahrensymbolen und -bezeichnungen versehen sein. Verboten ist das Aufbewahren von Chemikalien in handelsüblichen Lebensmittelverpackungen (z.B. in Getränkeflaschen). Sehr giftige, krebserzeugende, erbgutverändernde oder fortpflanzungsgefährdende Stoffe dürfen nur Fachkundigen zugänglich sein.
- 5.3.3 Im Hause verfügbare Chemikalien, einschließlich der selbst hergestellten Produkte, sind ausschließlich für Forschung, Lehre sowie Ausbildung bestimmt und dürfen nicht zu anderen Zwecken benutzt oder außer Haus gebracht werden.
- 5.3.4 Beim Transportieren und Umfüllen von Chemikalien sind geeignete Maßnahmen gegen Verschütten zu treffen. Ausgelaufene flüssige Gefahrstoffe müssen unverzüglich mit Absorptionsmaterial aufgenommen werden, das anschließend zum Sonderabfall gegeben wird. Hautkontakt mit Chemikalien ist zu vermeiden. Besteht beim Umgang mit ätzenden, sehr giftigen, krebserzeugenden, fortpflanzungsgefährdenden oder erbgutverändernden Stoffen die Gefahr des Hautkontaktes, sind Schutzhandschuhe zu tragen. Das Pipettieren mit dem Mund ist verboten.
- 5.3.5 Selbstentzündliche Stoffe sind getrennt von brennbarem Material aufzubewahren. Chemikalien, die gefährliche Gase oder Dämpfe freisetzen können, müssen unter Dauerabsaugung aufbewahrt werden.
- 5.3.6 Druckgasflaschen dürfen nur mit aufgeschraubter Schutzkappe und unter Verwendung der speziellen Transportkarren befördert werden. Im Betrieb müssen sie gegen Umfallen gesichert und gegen Erwärmung geschützt sein. Gasarmaturen dürfen nur von ausgewiesenen Personen angebracht und ausgewechselt werden. Druckgasflaschen, deren Entnahmeventile sich nicht von Hand öffnen lassen, sind zu kennzeichnen und außer Betrieb zu nehmen. Druckgasflaschen mit giftigen oder sonstwie gesundheitsschädlichen Gasen sollen, sofern sie im Laboratorium aufgestellt werden, dauerabgesaugt sein, z.B. im Abzug. Für diese Gase sind möglichst kleine Gebinde zu verwenden.

5.4 Durchführung von Experimenten

- 5.4.1 Sicherheitshinweise in den Arbeitsvorschriften sind zu beachten. Zu Versuchen, die über Nacht oder sonstwie unbeaufsichtigt laufen, befindet sich am Platz der Versuchsapparatur eine Information bezüglich der Reaktion, die mindestens die Reaktionsgleichung mit Angaben über Stoffmengen und Gefahren umfasst.
- 5.4.2 Feuergefährliche Flüssigkeiten dürfen nur in sehr geringen Mengen (Reagenzglas) mit offener Flamme erhitzt werden. Größere Mengen feuergefährlicher Flüssigkeiten dürfen nur elektrisch, unter Rückflusskühlung und unter ständiger Überwachung erhitzt werden. Werden mehr als drei Liter hochentzündliche oder leichtentzündliche Flüssigkeiten in dünnwandigen Gefäßen erhitzt, ist eine geeignete Auffangwanne mit einem Wabengittereinsatz oder einer geeigneten Spezialfüllung zu verwenden. Über Nacht laufende Versuche dürfen nur in Abzügen, elektronisch gesteuert und in solchen Räumen durchgeführt werden, die über einen Brandmelder verfügen.
- 5.4.3 Arbeiten, bei denen Gefahrstoffe als Gas, Dampf, Aerosol oder Staub freigesetzt werden können, müssen im Abzug durchgeführt werden. Bei solchen Arbeiten ist auch sicherzustellen, dass freiwerdende Gefahrstoffe nicht in gefährlichen Mengen in die Abluft gelangen.
- 5.4.4 Sofern der Abzug nicht über ein Alarmsignal verfügt, das den Ausfall der Absaugung anzeigt, hat der Benutzer selbst eine einfache Kontrollvorrichtung (Papierstreifen, Faden o. ä.) in seinem Blickfeld anzubringen. Türen und Fenster müssen geschlossen gehalten werden, weil sonst die Wirksamkeit der Abzüge beeinträchtigt wird.
- 5.4.5 Schadhafte Apparaturen und defekte elektrische Geräte dürfen nicht verwendet werden.

5.5 Abfälle

- 5.5.1 Bei Abfällen ist zwischen Sonderabfall und Restabfall zu unterscheiden. Zum gewöhnlichen Abfall, der dem Hausabfall bzw. dem Abwasser zuzuführen ist, gehören auch Chemikalien, die nicht als Gefahrstoffe eingestuft sind. Die Entsorgung gefährlicher Abfälle wird im Einzelfall in Betriebsanweisungen beschrieben. Siehe auch die Entsorgungsrichtlinien der Universität Regensburg.
- 5.5.2 Gefahrstoffabfälle sind nach Anweisung in gekennzeichneten Sonderabfallbehältern zu sammeln. Der Benutzer hat den Ersatz nicht mehr aufnahmefähiger Behälter zu veranlassen (Tel: 3333).
- 5.5.3 Hochreaktive Stoffe wie z.B. Explosivstoffe oder organische Peroxide müssen vor dem Zuschlag zum Sonderabfall chemisch inaktiviert werden.
- 5.5.4 Das Abstellen von Abfällen oder Chemikalien auf den Gängen, Fluchtbalkonen oder Dachterrassen ist verboten.

5.6 Hygiene

Am Arbeitsende sind die Hände gründlich zu waschen. Zur Vermeidung von Hautschäden ist der Hautschutzplan zu beachten. Das Aufbewahren oder Lagern von Chemikalien im Umkleidebereich ist verboten. In Laboratorien benutzte Kittel dürfen nicht in Bibliotheken, Hörsälen, Seminarräumen oder Cafeterien getragen werden.

5.7 Verhalten bei Gefahr; Erste Hilfe

5.7.1 Das Retten von Verletzten oder Eingeschlossenen aus Gefahrenbereichen hat Vorrang vor anderen Maßnahmen. Trotz aller Dringlichkeit muss dabei aber mit Umsicht und unter Verwendung der gebotenen Schutzausrüstung vorgegangen werden. Sind Personen verletzt, ist der Notarzt zu alarmieren (Tel. 0919222) und die Leitwarte der Technischen Zentrale zu verständigen (Tel. 3333). Ärzte und Rettungskräfte sind am Rettungstreffpunkt Chemie zu erwarten und einzuweisen.

5.7.2 Verletzten ist umgehend Erste Hilfe zu leisten. In allen Laboratorien befindet sich eine Liste der Notrufnummern und der Ersthelfer.

5.7.3 Werden giftige oder brennbare Gase oder Dämpfe in einem Laboratorium freigesetzt oder größere Mengen giftiger oder leicht brennbarer Flüssigkeiten verschüttet, sind sofort alle Anwesenden zum Verlassen des Gefahrenbereiches aufzufordern. Dieser darf erst nach Abschalten der Medienleitungen und erforderlichenfalls mit Schutzausrüstung wieder betreten werden.

5.7.4 Bei Ausbruch eines Brandes sind gefährdete Personen in Sicherheit zu bringen, ist die Feuerwehr mittels der Druckknopfmelder zu alarmieren und der Brandherd mit Feuerlöschern zu bekämpfen. Nichthelfer haben den Gefahrenbereich zu verlassen. Näheres regelt die Brandschutzordnung.

6 Besondere Risiken

Neben den Gefahrstoffrisiken bestehen besondere Gefahren bei der Anwendung bestimmter physikalisch-technischer oder biologischer Methoden. Die speziellen Betriebsanweisungen zum Schutz vor diesen Gefahren sind zu beachten.

7 Inkrafttreten

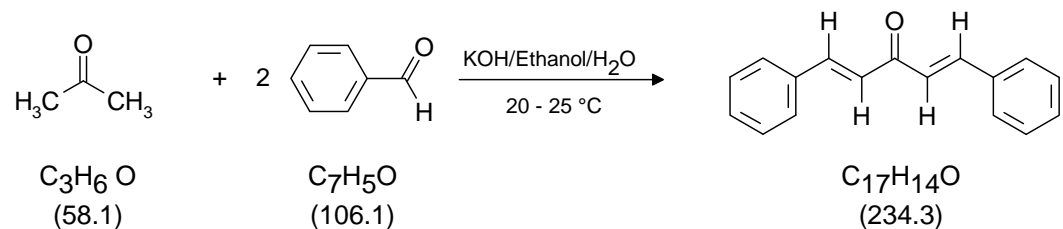
Diese Laboratoriumsordnung ist Kraft Beschlusses des Fachbereichsrates vom 24.01.2001 Bestandteil der Hausordnung der Fakultät.

Wie hat ein Versuchsprotokoll auszusehen?

Das Versuchsprotokoll hat sich eng an den Aufbau der Versuchsvorschrift anzuschließen, im Versuchsprotokoll werden aber auch alle selbst gemachten Beobachtungen und Daten (Siedepunkte, Schmelzpunkte, Ausbeuten, Farbänderungen usw.) protokolliert! Es ist also nicht statthaft, die Arbeitsvorschrift des Manuskripts einfach abzuschreiben, insbesondere dann nicht, wenn die eigenen Ergebnisse von der Vorschrift abweichen.

Ein Musterprotokoll:

Gemischte Aldolkondensation von Aceton mit Benzaldehyd (Molverhältnis 1:2) zu Dibenzalacetone (1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on)

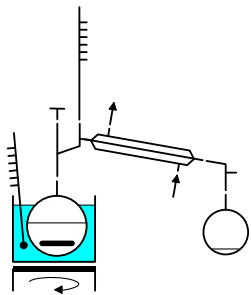


Arbeitsmethoden:

Destillation im Wasserstrahlvakuum, Umkristallisation

Apparatesymbole sind zu zeichnen!

Sicherheitsdaten: siehe beiliegende Betriebsanweisung!



Durchführung der Reaktion:

Beginn: 4.12.1994

Reinigung der Edukte, Destillation des Benzaldehyds:

30.0 g Benzaldehyd werden in einer NS 14.5-Destillationsapparatur mit einfachem Vorlagekolben mit Ölbad im Wasserstrahlvakuum destilliert, die Verunreinigung (Benzoessäure) verbleibt im Destillationsrückstand als kristallines Produkt. Ausbeute reiner Benzaldehyd: 27.8 g.

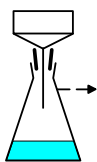


Umsetzung:

In einem an einem Stativ geklammerten 250 ml-Weithals Erlenmeyerkolben mit Magnetrührfisch, Thermometer und 100 ml Tropftrichter werden 26.5 g (25.4 ml, 0.25 mol) frisch destillierter Benzaldehyd mit 40 ml Ethanol vorgelegt. Nun werden 7.30 g Aceton (9.3 ml, 125 mmol) zu der Mischung gegeben und unter Rühren bei einer Temperatur von 20-25 °C die Lösung von 5.80 g Kaliumhydroxid (80.0 mmol, käufliches KOH ist ca. 80-proz.!) in 30 ml Wasser dazugetropft (Zugabezeit 20 min). Die Reaktionsmischung färbt sich dabei gelb, nach etwa 1 h beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen.

Beschreibung der Umsetzung entsprechend der eigenen Beobachtungen.

Zur Vervollständigung der Reaktion wird insgesamt 3 h gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Eisessig neutralisiert (Zutropfen mit einer Tropfpipette, Prüfung des pH-Wertes mit Merck-Universalindikatorpapier, es wurden ca. 5.5 ml Eisessig benötigt).

Isolierung und Reinigung:

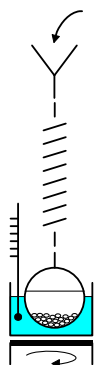
Aufarbeitung der
Reaktion, Isolierung
der Produkte,
Eigenschaften Roh-
und Reinprodukt

Das ausgefallene Produkt wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt und mehrmals mit kleinen Portionen dest. Wasser gewaschen (insgesamt ca. 50 ml). Zur Entfernung der Hauptmenge des Wassers wird der Filterkuchen bei laufender Wasserstrahlpumpe fest angedrückt und noch etwa 15 min trockengesaugt. Anschließend wird der Filterkuchen in eine tarierte Porzellanschale überführt und über Nacht im Exsikkator über Blaugel getrocknet. Nach dem Trocknen wird die Rohausbeute bestimmt:

Rohausbeute: 29.0 g gelbes Produkt, Schmp. 102-106 °C

Reinigung durch Umkristallisation:

5.12.1994



Das Rohprodukt wird mit Hilfe eines Pulvertrichters in einen 250 ml NS 29 Rundkolben überführt und aus etwa 100 ml siedendem Ethanol umkristallisiert. Zur Auskristallisation wurde 2 h im Eisbad gekühlt, anschließend über einen Büchnertrichter mit der Absaugflasche abgesaugt, lufttrockengesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Reinausbeute: 18.7 g (80.0 mmol), 64 % d. Th., leuchtend gelbe Kristalle, Schmp. 110-111 °C (Lit. 111-111.5 °C).

Schlussfolgerung:

Bei einem Molverhältnis Benzaldehyd : Aceton 2:1 erfolgt die Aldolkondensation an beiden Methylgruppen des Acetons. Die spontane Wassereliminierung aus dem primären Aldoladditionsprodukt kann auf die Bildung des konjugierten π -Systems zurückgeführt werden, es handelt sich also um eine Aldolkondensation.

Das Protokoll wird im Praktikum vom Assistenten korrigiert und ggf. zur Nachbearbeitung zurückgegeben.

Zu jedem Versuch gibt es eine begleitende „*Versuchsbezogene Betriebsanweisung*“, die *vor Beginn des Versuchs* vom Studenten durchgearbeitet und unterschrieben wird. Der Assistent zeichnet diese Betriebsanweisung ebenfalls *vor Beginn des Versuchs* ab. Diese Betriebsanweisung ist Teil des Versuchsprotokolls, zusammen mit der Versuchsvorschrift ergibt sich eine vollständige Betriebsanweisung nach § 20 der Gefahrstoffverordnung.

Versuchsbezogene Betriebsanweisung nach § 20 GefStoffV

für chemische Laboratorien der Universität Regensburg

Grundpraktikum Organische Chemie

Name <i>Max</i>	Vorname <i>Müller</i>	Platz 1	Assistent/in <i>Alois Huber</i>
--------------------	--------------------------	------------	------------------------------------

Herzustellendes Präparat: Ansatzgröße: $\frac{1}{2}$ Literatur Mol: 125 mmol

Nr: 1.1.1 Name: *Gemischte Aldolkondensation von Aceton und Benzaldehyd zu Dibenzalaceton*

eingesetzte Stoffe und Produkt(e)	MG	Sdp. Schmp.	VbF Fp	Gefahrensymbol/Bezeichnung	Nummern der R/S-Sätze	MAK, LD ₅₀ , Wassergefährdungsklasse (WGK)	Für Ansatz benötigte Stoffmenge (in g und Mol)
Benzaldehyd	106.1	Sdp. 179 °C	VbF: AIII	Xn	R 22 S 24	LD ₅₀ (orl. rat): 1300 mg/kg	0.25 mol 26.5 g 25.4 ml
Aceton	58.1	Sdp. 56 °C	VbF: B Fp: -20 °C	F	R 11 S 9-16-23-33	MAK: 1000 ml/m ³ WGK 0	125 mmol 7.30 g 9.3 ml
Kaliumhydroxid (ca. 80%)	56.1	-----	-----	C	R 35 S 2-26-37/39	LD ₅₀ (orl. rat): 273 mg/kg WGK 1	80.0 mmol 5.80 g
Ethanol	46.1	Sdp. 78 °C	VbF: B Fp: 12 °C	F	R 11 S 7-16	MAK: 1000 ml/m ³ WGK 1	LM, 40 ml
Eisessig (Essigsäure 100%)	60.1	Sdp. 118 °C	Fp: 40 °C	C	R 10-35 S 2-23-26	MAK: 10 ml/m ³ WGK 1	ca. 7 ml
Dibenzalaceton	234.3	Schmp. 111- 111.5 °C	--	--	nicht angegeben	--	Produkt!

Wortlaut der wesentlichen oben genannten R- und S-Sätze:

R 10: Entzündlich	S 24: Berührung mit der Haut vermeiden
R 11: Leichtentzündlich	S 26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit
R 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.	Wasser ausspülen und Arzt aufsuchen
R 35: Verursacht schwere Verätzungen	S 37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe
	und Schutzkleidung tragen.
S 7: Behälter dicht verschlossen halten.	
S 9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.	
S 16: Von Zündquellen fernhalten.	
S 23: Dampf nicht einatmen.	

Fp: Flammpunkt, **VbF:** Einteilung nach der Verordnung brennbarer Flüssigkeiten, **WGK:** Wassergefährdungsklasse

Gefahren für Mensch und Umwelt, die von den Ausgangsmaterialien bzw. dem(n) Produkt ausgehen, soweit sie nicht durch die oben genannten Angaben abgedeckt sind (z.B. krebserregend, fruchtschädigend, hautresorptiv):

Methanol kann durch die Haut aufgenommen werden!

Kaliumhydroxid und Eisessig sind schwach wassergefährdend.

Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln:

Um Einatmen von Eisessig-Dämpfe zu vermeiden im Abzug arbeiten. Die Vorratsflaschen sofort wieder verschließen.

Beim Umgang mit Kaliumhydroxid Einmal-Schutzhandschuhe aus PE oder Gummihandschuhe tragen. Falls kleine Mengen Ethanol verschüttet werden können sie mit einem Papiertuch aufgewischt werden. Das Papiertuch läßt man dann im Abzug trocknen. Kleine Tropfen Eisessig werden mit viel Wasser weggespült.

Es wurden keine Sicherheitshinweise zum Produkt gefunden. Es wird daher so behandelt, als wenn es als „giftig“ gekennzeichnet eingestuft wäre.

Verhalten im Gefahrenfall, Erste-Hilfe-Maßnahmen (gegebenenfalls Kopie der entsprechenden Literaturstelle beiheften):

Bei Berührung von Kaliumhydroxid oder Eisessig mit der Haut sofort mit viel Wasser abwaschen. Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser an der Augendusche ausspülen, Augenarzt! Brände können mit CO₂-Löscher oder Wasser bekämpft werden.

Entsorgung:

Das Washwasser beim Absaugen wird in den Sammelbehälter für wässrigen org. Sondermüll B 2 gegeben.

Die Mutterlauge der Umkristallisation wird in den entsprechenden Recycling-Sammelbehälter gegeben, im Falle von Wasser in den wässrigen org. Sondermüll B 2

Hiermit verpflichte ich mich, den Versuch gemäß den in dieser Betriebsanweisung aufgeführten Sicherheitsvorschriften durchzuführen.

Max Müller

Unterschrift des (der) Student(in)

Präparat zur Synthese mit den auf der Vorderseite berechneten Chemikalienmengen freigegeben.

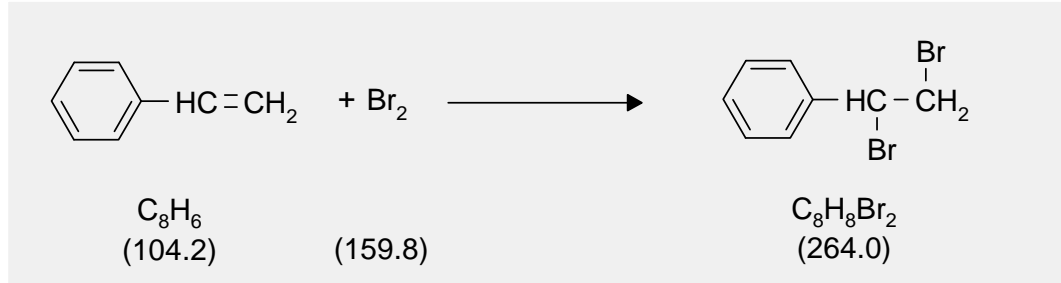
Alois Huber

Unterschrift des (der) Assistent(in)

Praktikum

1. Additionen an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung

1.1 Addition von Brom an Styrol zu 1,2-Dibrom-1-phenylethan



Arbeitsmethoden: 3-Halskolben-Reaktionsapparat, Umkristallisation

Chemikalien

Styrol: R: 10-20-36/38; S: 23; Sdp. 145 °C; 38-48 °C/16 hPa; d = 0.91; $n_D^{20} = 1.5458$; Dampfdruck bei 20 °C : 6 hPa; Explosionsgrenze 1.1-8 Vol-%.

Achtung: Styrol polymerisiert bereits beim Stehen an Licht bei Raumtemperatur zu Polystyrol, es sollte daher unmittelbar vor der Umsetzung frisch destilliert werden. Zur Stabilisierung des frisch destillierten Styrols gibt man zur Destillationsvorlage eine Spatelspitze Hydrochinon als Radikalfänger, das die radikalische Polymerisation unterbindet. Frisch destilliertes Styrol kann einige Tage im Kühlschrank im Dunklen aufbewahrt werden. Die Reinigung muss nicht durchgeführt werden, wenn das Styrol eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit ist.

Brom: R 26-35-50; S 7/9-26-45-61; Schmp. -7 °C; Sdp. 58 °C; d = 3.12; Dampfdruck bei 21 °C: 233 hPa. Wird als 2 M Lösung in Eisessig eingesetzt.

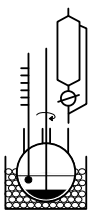
Brom wirkt stark ätzend, es bildet auf der Haut Blasen und schmerzhafte, tiefgehende Verbrennungen. Die Dämpfe greifen die Atemwege und die Augen an und führen zu gefährlichen Verätzungen. Mit Brom muss unbedingt im Abzug gearbeitet werden, nicht abwägen, sondern Mit Pipette und Peleusball abmessen, Einweghandschuhe tragen! Erste Hilfe: Haut sofort mit Ethanol, verdünnter Sodalösung und viel Wasser waschen! An die frische Luft gehen!

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

Achtung: Heißer Eisessig wirkt stark ätzend und blasenziehend auf der Haut!

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

Durchführung der Reaktion



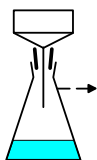
Betriebsanweisung beachten, Versuchsdurchführung im Abzug!

In einer 250 ml-Dreihalskolbenreaktionsapparat mit KPG-Rührer, Tropftrichter, und Innenthermometer werden 5.8 ml (5.21 g, 50 mmol) Styrol in 50 ml Eisessig gelöst.

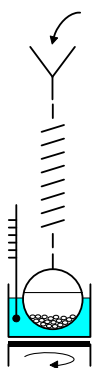
Unter Rühren im Eisbad kühlt man die Lösung auf 10 °C und tropft dann unter kräftigem Rühren und Kühlen 25.0 ml einer 2 molaren Bromlösung in Eisessig

(50 mmol Brom) so zu, dass sich die Innentemperatur bei 10-15 °C hält und keine größere Konzentration an unverbrauchtem Brom (die rotbraune Farbe muss nach Zugabe des Broms schnell verschwinden) auftritt. Nach einigen Minuten beginnt das Reaktionsprodukt auszufallen. Nach beendeter Bromzugabe rührt man noch 15 Minuten und versetzt dann unter Rühren mit 20 ml Wasser (→ **E₁**).

Isolierung und Reinigung



Das ausgefallene 1,2-Dibrom-1-phenylethan wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt, zum Vortrocknen wird der Niederschlag auf dem Trichter mit einem Glasstöpsel fest angedrückt und noch ca. 10 min Luft durchgesaugt (→ **E₂**). Anschließend überführt man den Niederschlag in eine tarierte Porzellanschale und trocknet – am besten über Nacht – im Exsikkator über Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator („Orangegel“). Bestimmen Sie die Rohausbeute. Es werden ca. 10.0 g rohes 1,2-Dibrom-1-phenylethan erwartet, 76–80 %.



Zur Umkristallisierung wird das Rohprodukt mit Hilfe eines Pulvertrichters in einen 50 ml Rundkolben überführt und aus siedendem Ethanol (etwa 15-20 ml) umkristallisiert. Zur vollständigen Kristallisation lässt man den verschlossenen Kolben mehrere Stunden im Kühlschrank stehen. Das auskristallisierte reine 1,2-Dibrom-1-phenylethan wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt (→ **E₃**) und im Exsikkator im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.5–8.5 g (57–64 % d. Th.), Schmp. 73–74 °C, farblose Kristalle.

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

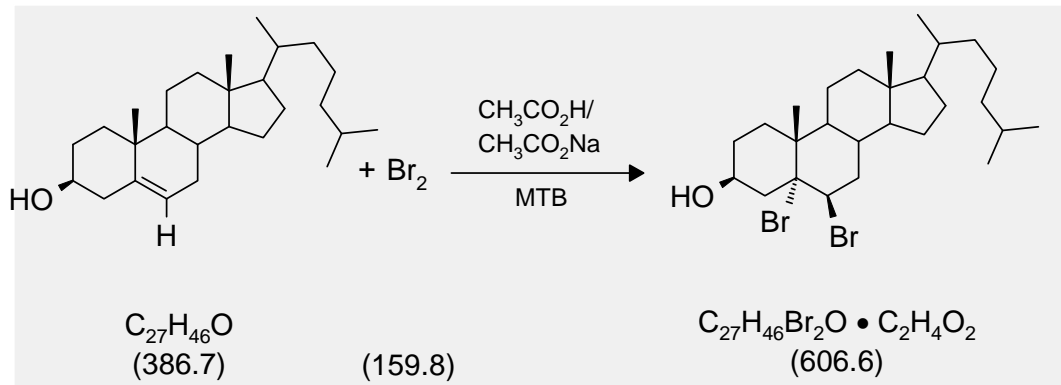
- E₁**: Alle mit Brom verunreinigten Geräte werden mit ca. 5%iger, wässriger Natriumsulfit-Lösung bis zum Verschwinden der Bromfärbung gespült. Die Waschlösung kann in das Abwasser gegeben werden.
- E₂**: Filtrat in den halogenhaltigen wässrigen org. Sonderabfall **B₁** geben, Filterpapier in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂**.
- E₃**: Mutterlauge in den halogenhaltigen organischen Sonderabfall **B₁**, Filterpapier in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂** geben.

IR-Spektrum von Dibromstyrol *nicht aussagekräftig!*

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Styrol reagiert bereits unter milden Reaktionsbedingungen (10 - 15 °C) glatt unter Bromaddition an die CC-Doppelbindung.
- Versuche im Dunkeln und in Gegenwart von Radikalfängern beweisen, dass diese Addition nach einem ionischen Reaktionsmechanismus erfolgt. Es ist – entsprechend der hohen π -Elektronendichte an der CC-Doppelbindung – im 1. Reaktionsschritt eine elektrophile Addition von Br^{\oplus} , das Produkt gibt keinen Aufschluss über die Stereochemie der Bromaddition.

1.2. Addition von Brom an Cholesterin (Cholesterol) zu 5,6-Dibromcholesterin (5 α ,6 β -Dibromcholestan-3 β -ol)



Arbeitsmethoden: 3-Halskolben-Reaktionsapparatur, Umkristallisation, Messung der optischen Drehung (bei Interesse).

Chemikalien

Cholesterol: R -; S -; Schmp. 149-150 °C.

Brom: R 26-35-50; S 7/9-26-45-61; Schmp. -7 °C; Sdp. 58 °C; d = 3.12; Dampfdruck bei 21 °C: 233 hPa. Wird als 2 M Lösung in Eisessig eingesetzt.

Brom wirkt stark ätzend, es bildet auf der Haut Blasen und schmerzhafte, tiefgehende Verbrennungen. Die Dämpfe greifen die Atemwege und die Augen an und führen zu gefährlichen Verätzungen. Mit Brom muss unbedingt im Abzug gearbeitet werden, nicht abwägen, sondern Mit Pipette und Peleusball abmessen, Einweghandschuhe tragen! Erste Hilfe: Haut sofort mit Ethanol, verdünnter Sodalösung und viel Wasser waschen! An die frische Luft gehen!

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

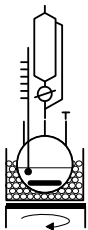
Achtung: Heißer Eisessig wirkt stark ätzend und blasenziehend auf der Haut!

Natriumacetat: R -; S -; Schmp. 324 °C, hygroskopisch.

tert-Butylmethylether (MTBE): R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Flammpunkt -28 °C.

Essigsäureethylester (Ethylacetat): R 11-36-66-67, S 16-26-33; Sdp. 77 °C; d = 0.90; Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa, Flammpunkt -4 °C.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.



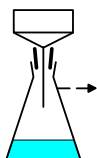
Durchführung

Betriebsanweisung beachten, Versuchsdurchführung im Abzug!

In einer Reaktionsapparatur, bestehend aus 250 ml-3-Hals-Kolben, Tropftrichter mit Druckausgleich, Magnetrührstab und Innenthermometer, löst man 7.25 g (20 mmol) Cholesterin unter leichtem Erwärmen im Wasserbad in 50 ml tert-Butylmethylether. Nach dem Abkühlen gibt man zur Pufferung des Systems 0.5 g wasserfreies Natriumacetat zu und tropft dann unter kräftigem Rühren 10.0 ml

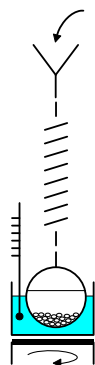
einer 2 molaren Lösung von Brom in Eisessig (20 mmol Brom) zu. Da das eingesetzte Cholesterin nicht rein ist, sollte zum Schluss der Reaktion die Bromzugabe sehr langsam erfolgen und abgebrochen werden, wenn das Brom nicht mehr verbraucht wird (keine Entfärbung der Reaktionslösung mehr!). Während der Zugabe beginnt sich das Dibromcholesterin bereits abzuscheiden (\rightarrow **E₁**).

Isolierung und Reinigung



Der ausgefallene Kristallbrei des Dibromcholesterins wird auf einem Büchnertrichter/Absaugflasche abgesaugt, der Niederschlag mit einem Spatel oder einem Glasstöpsel festgedrückt und mehrmals mit jeweils 20 ml kaltem Eisessig gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Zur Vortrocknung saugt man noch 5–10 min Luft durch (\rightarrow **E₂**) und überführt danach das Rohprodukt in eine tarierte Porzellanschale. Man trocknet im evakuierten Exsikkator über Kaliumhydroxid über Nacht im Dunklen (Laborschrank).

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 8.5 – 10.3 g (70-85%), Schmp. 110–114 °C (\rightarrow **E₃**). Das Rohprodukt ist ein 1:1-Adukt mit Eisessig, die Ausbeute muss daher auf reines Bromid umgerechnet werden!



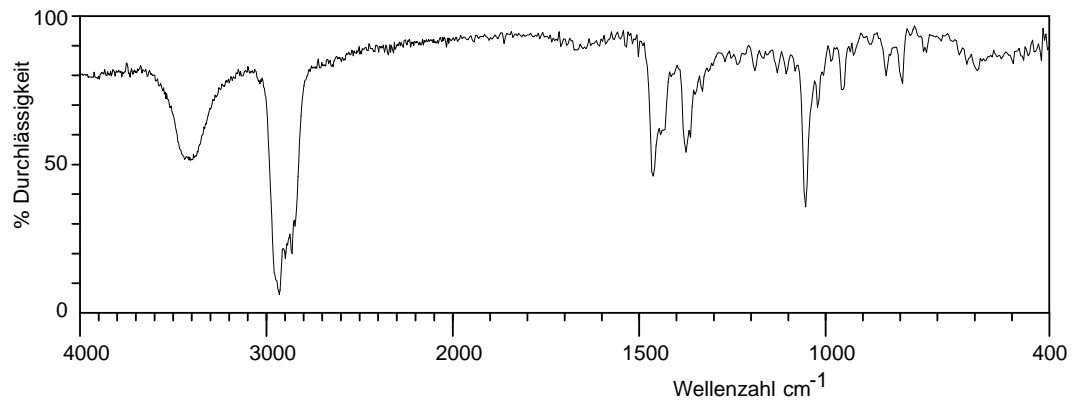
Für den Versuch 2.2 werden 6.1 g trockenes, rohes Dibromcholestanol-Eisessig-Adukt in einem beschrifteten Präparateglas beiseite gestellt und im Dunklen aufbewahrt. Das restliche Rohprodukt wird zur Reinigung mit Hilfe eines Pulvertrichters in einen 100-ml-NS 14.5-Rundkolben überführt, bei Raumtemperatur (<30 °C) in Essigsäureethylester gelöst und vorsichtig bis zur beginnenden Kristallisation mit Ethanol versetzt. Man verschließt den Kolben mit einem Plastik-Stöpsel und lässt ihn noch 2 h im Kühlschrank stehen und saugt dann das auskristallisierte Reinprodukt ab (Büchnertrichter/Absaugflasche) (\rightarrow **E₄**). Das Reinprodukt wird in eine tarierte Porzellanschale überführt und im Exsikkator im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Es werden etwa 1.00 - 2.60 g reines Dibromcholestanol, Schmp. 112-114 °C (Zers.) erhalten.

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

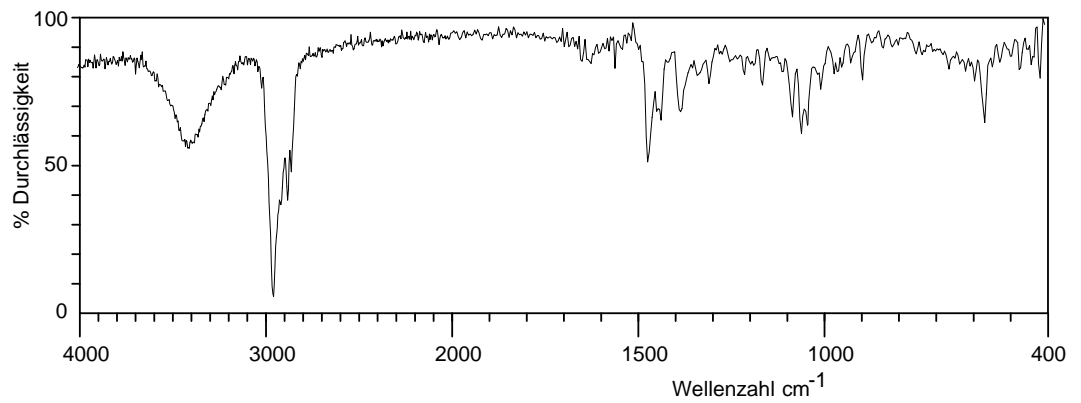
- E₁**: Alle mit Brom verunreinigten Geräte werden mit ca. 5%iger, wässriger Natriumsulfit-Lösung bis zum Verschwinden der Bromfärbung gespült. Die Waschlösung kann in das Abwasser gegeben werden.
- E₂**: Filtrat in den halogenhaltigen wässrigen org. Sonderabfall **B₁** geben, Filterpapier in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂**.
- E₃**: Das verbrauchte Trockenmittel KOH kann mit viel Wasser in das Abwasser gegeben werden.
- E₄**: Mutterlauge in den halogenhaltigen organischen Sonderabfall **B₁**, Filterpapier in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂** geben.

IR-Spektrum von Cholesterol (KBr)



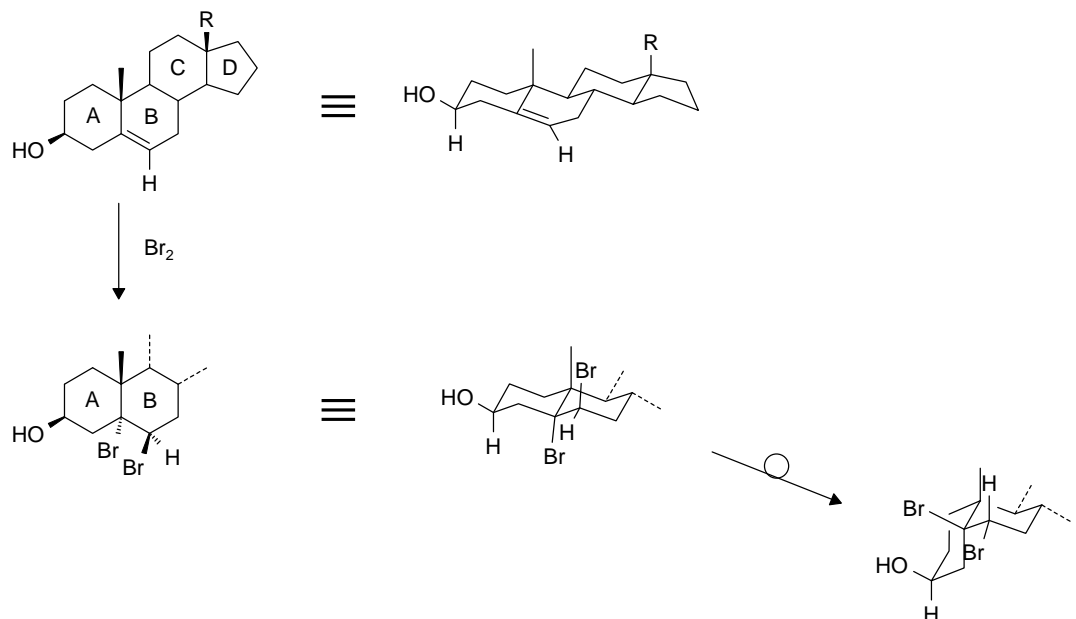
Valenzschwingung: O-H: 3440 (verbrückt); C-H: 2930, 2900, 2860; C-O: 1055 cm^{-1} .

IR-Spektrum von Dibromcholesterol (KBr)



Valenzschwingung: O-H: 3420 (verbrückt); C-H: 2960, 2880 cm^{-1} .

Zur Stereochemie der Brom-Addition:

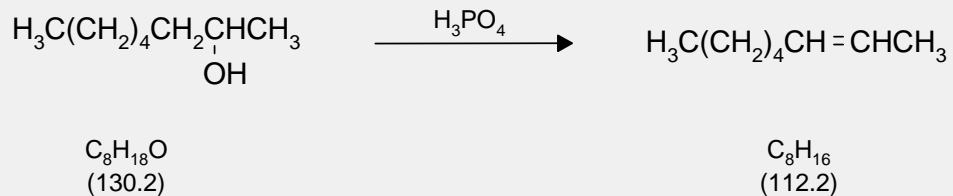


Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Die Addition von Brom an die Doppelbindung des Cholesterols als einem relativ komplexen Naturstoff erfolgt praktisch ähnlich leicht wie beim Styrol.
- Das starre Molekül Cholesterol erlaubt eine Aussage über die Stereochemie der Brom-Addition an die CC-Doppelbindung: es entsteht das $5\alpha,6\beta$ -Dibromaddukt, d.h. die Bromatome stehen *trans-diaxial*.
- Da sich in dem primären Bromaddukt das Bromatom in 6-Stellung und die Methylgruppe sterisch hindern, lagert das $5\alpha,6\beta$ -Dibromaddukt beim Stehenlassen in Chloroform in das *trans*-Dibromid mit axialer Anordnung der A/B-Ringe um. Diese Umlagerung lässt sich durch die Änderung der optischen Drehung ($[\alpha]_D^{20}$) beweisen, „Mutarotation“.

2. Eliminierungen zu CC-Doppelbindungen

2.1. Säurekatalysierte Eliminierung von Wasser aus Octanol-2 zu Octen-2



Arbeitsmethoden: Destillation bei Normaldruck, Destillation im Wasserstrahlvakuum, fraktionierende Destillation über eine Vigreuxkolonne.

Chemikalien:

Octanol-2: R 36/38; S 23; Sdp. 178°C; d = 0.82; Flammpunkt: 76 °C; n_D^{20} =1.4234; nicht mischbar mit Wasser.

Phosphorsäure (85%): R 34; S 26-36/37/39-45; Schmp. 21 °C; Sdp. 158 °C; d = 1.71; Dampfdruck bei 25 °C: 2.2 hPa; wasserlöslich; hygroskopisch.

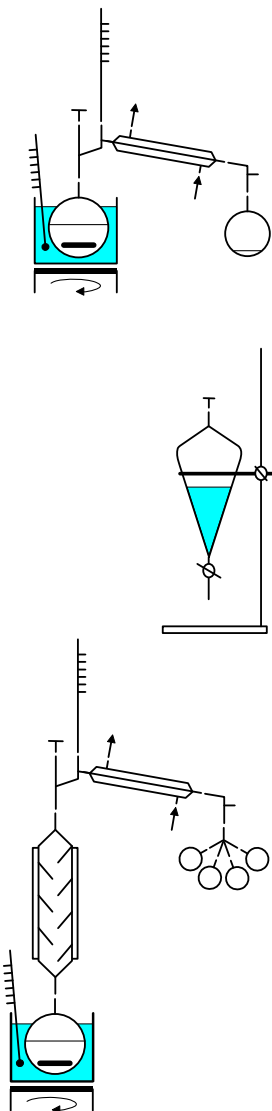
Durchführung der Reaktion

In einem NS 14.5 100 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab werden 23.9 ml (19.6 g, 0.15 mol) Octanol-2 vorgelegt und mit 10.0 g 85 %-iger Phosphorsäure (Abwiegen in einem kleinen Erlenmeyerkolben) versetzt. Nun wird eine Destillationsbrücke aufgesetzt und das Gemisch unter kräftigem Rühren bei Normaldruck im Ölbad auf 150–180 °C so erhitzt, dass das gebildete Alken als Alken/Wasser-Gemisch bei ca. 85–130 °C destilliert, das bei 178 °C siedende Octanol-2 aber nicht übergehen kann.

Isolierung und Reinigung

Man überführt das Destillat in einen kleinen Scheidetrichter und trennt die organische Phase ab (→ **E₁**). Die organische Phase wird in einem 50 ml-Erlenmeyerkolben über Natriumsulfat getrocknet. Die Menge des Trockenmittels wird so bemessen, dass bei portionsweiser Zugabe mit einem Löffelspatel die letzte zugegebene Menge nach dem Umschwenken pulvrig bleibt. Man lässt anschließend mindestens 30 min über dem Trockenmittel stehen bevor über ein Allihn'sches Rohr mit Hilfe eines Witt'schen Topfes abgesaugt wird (→ **E₂**), als Auffanggefäß wird ein 50 ml-Rundkolben verwendet, der in der nachfolgenden Destillation als Destillationskolben dient.

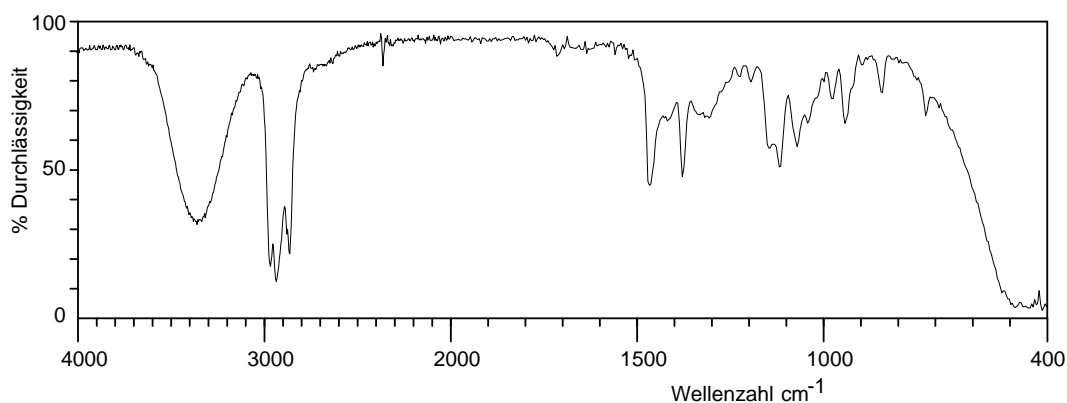
Das Rohprodukt wird bei Normaldruck in einer Destillationsapparatur mit 20 cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. (→ **E₃**). Die Destillation (Badtemp. bis ca. 170°C) liefert nach Abtrennung eines Vorlaufs (ca. 3.0 g) bei einem Sdp. von 123°C (± 2-3°C) das Octen-2, Ausb. 11.4 g (67%), n_D^{20} = 1.4135.



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

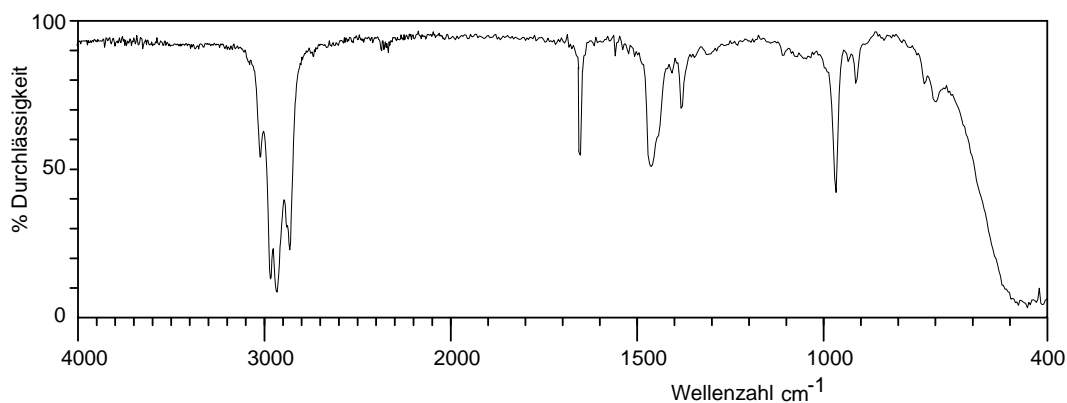
- E₁:** Die wässrigen Phasen in den halogenhaltigen wässrigen org. Sonderabfall **B₁** geben.
- E₂:** Trockenmittel und Filterpapier in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂** geben.
- E₃:** Destillationsreste mit wenig Aceton lösen und in den halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** geben.

IR-Spektrum von Octanol-2



Valenzschwingungen: O-H: 3340; C-H: 2970, 2940, 2870 cm⁻¹.

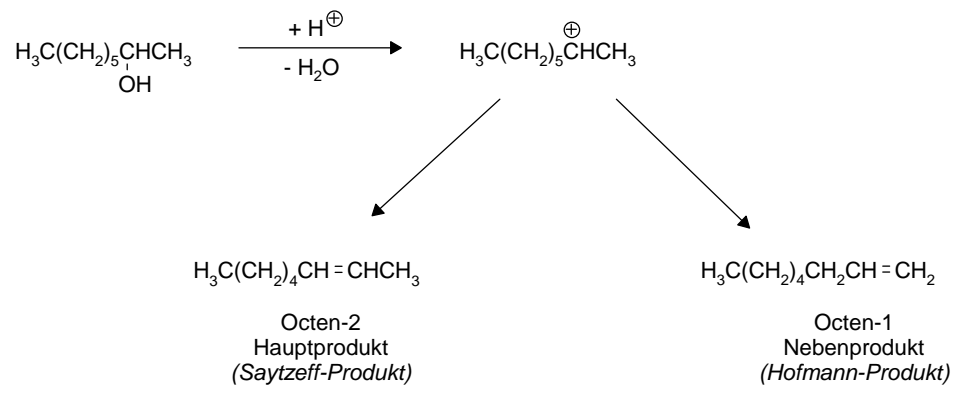
IR-Spektrum von Octen-2



Valenzschwingungen: =C-H: 3070; C-H: 2950, 2930, 2860; C=C: 1670 cm⁻¹.

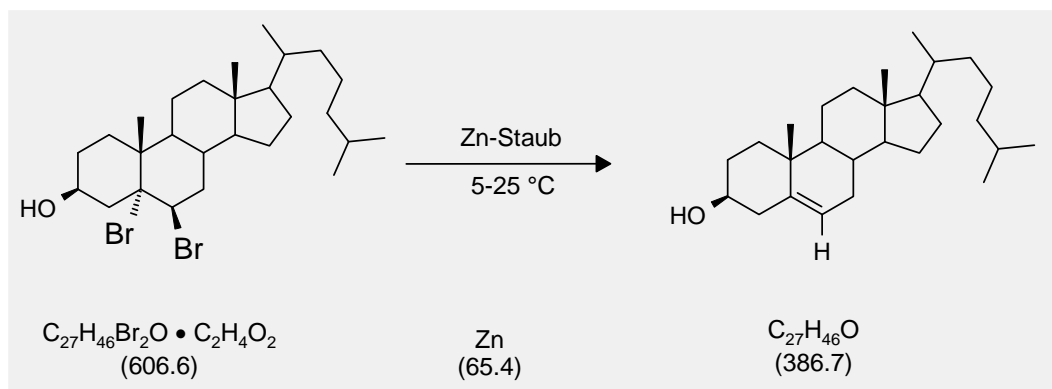
Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Bei der säurekatalysierten Eliminierung von Wasser aus dem Octanol-2 als sekundärem Alkohol erfolgt die Wasserabspaltung nach Saytzeff bevorzugt zum Octen-2 als dem gegenüber dem Octen-1 thermodynamisch stabileren Alken. Sekundäre Alkohole können bereits mit 85-proz. Phosphorsäure dehydriert werden, während primäre Alkohole nur mit konz. Schwefelsäure bei höheren Temperaturen reagieren.



2.2 Eliminierung von Brom aus 5 α ,6 β -Dibromcholestan-3 β -ol mit Zink zu Cholesterol

Achtung: Dieser Versuch ist mit der Darstellung des Dibromcholestanols (Vers. 1.2) gekoppelt.



Arbeitsmethoden: Destillation bei Normaldruck; Umkristallisation; Messung der spezifischen Drehung des optisch aktiven Cholesterols im Polarimeter (bei Interesse!).

Chemikalien:

5 α ,6 β -Dibromcholestan-3 β -ol: R -; S -; Schmp. 112-114 $^\circ\text{C}$ (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -44^\circ$ (c = 5.69 g / 100 ml CHCl_3). Es wird das rohe 5 α ,6 β -Dibromcholestan-3 β -ol-Eisessigaddukt aus Versuch 1.2 eingesetzt.

Zink (als Staub): R 15-17S 7/8-43. Reines, fein verteiltes Zink kann sich an der Luft oder mit Feuchtigkeit spontan entzünden. Der hier verwendete Zink-Staub ist phlegmatisiert und kann gefahrlos verwendet werden.

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 $^\circ\text{C}$, Sdp. 118 $^\circ\text{C}$; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 $^\circ\text{C}$: 16 hPa; Flammpunkt 37 $^\circ\text{C}$; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

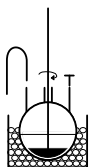
Achtung: Heißer Eisessig wirkt stark ätzend und blasenziehend auf der Haut!

tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 $^\circ\text{C}$, Schmp. -108 $^\circ\text{C}$, d = 0.74; Flammpunkt: -28 $^\circ\text{C}$; Dampfdruck bei 20 $^\circ\text{C}$: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 $^\circ\text{C}$, Schmp. -117 $^\circ\text{C}$, d = 0.74; Flammpunkt: 12 $^\circ\text{C}$; Dampfdruck bei 20 $^\circ\text{C}$: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

Durchführung der Reaktion

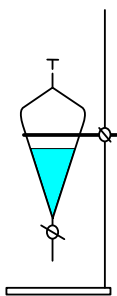
Betriebsanweisung beachten!



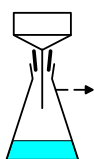
In einem 250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Trockenrohr werden 60 ml tert-Butylmethylether und 15 ml Eisessig vorgelegt. Unter Rühren trägt man über den freien Schliff mit Hilfe eines Pulvertrichters 6.1 g (10.0 mmol) des rohen Dibromcholestanol-Eisessig-Addukts ein, anschließend wird die Reaktionsmischung 10 min in einen Eisbad gekühlt.

Hierauf gibt man unter Rühren und unter Eiskühlung 2.3 g (35 mmol) Zinkstaub portionsweise (Pulvertrichter) innerhalb von ca. 15 min zu, nach der Zugabe lässt man auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 30 min bei Raumtemperatur. Während der Reaktion scheiden sich die Zinksalze als grauer Brei ab.

Isolierung und Reinigung



Man gießt die Reaktionsmischung in einen mit 30 ml Wasser gefüllten 250 ml-Scheidetrichter, spült den Reaktionskolben mit 20 ml *tert*-Butylmethylether nach und gibt die etherische Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter. Nach kräftigem Schütteln wird die wässrige Phase abgelassen ($\rightarrow E_1$) und die organische Phase zur Entfernung nicht umgesetzter Zinkpartikelchen gründlich mit 50 ml 1 M HCl, danach zweimal mit je 20 ml gesättigter Kochsalzlösung und dann mit 20 ml Wasser geschüttelt (diese Wasserphase muss neutral reagieren - Merck-Indikatorpapier), bei saurer Reaktion wird mit 10 ml 2 M NaOH und nochmal mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt ($\rightarrow E_1$).



Die organische Phase wird in einen Erlenmeyerkolben abgelassen, und über wenig Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird über einem kleinen Büchnertrichter vom Trockenmittel abgesaugt, mit 20 ml *tert*-Butylmethylether nachgewaschen ($\rightarrow E_2$) und das Lösungsmittel aus einem 250 ml NS29-Rundkolben am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert ($\rightarrow R_1$).

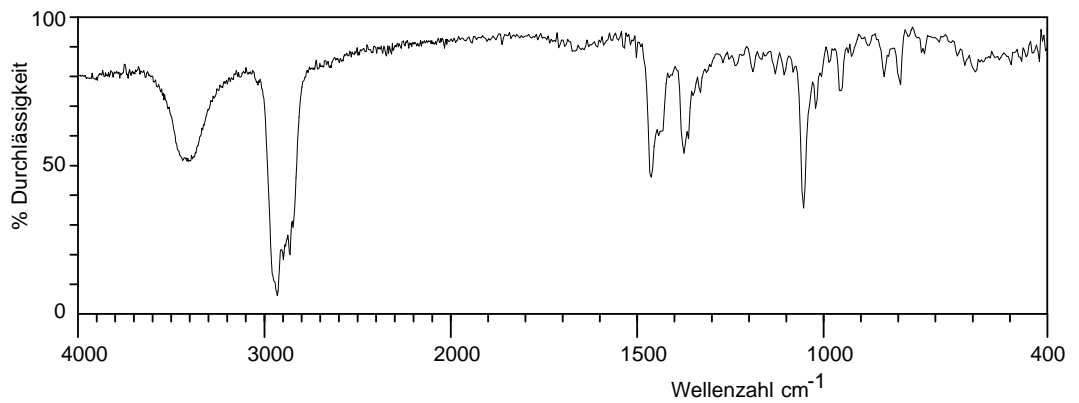
Der Rückstand wird wieder in 10 ml *tert*-Butylmethylether aufgenommen und zur Auskristallisation des Cholesterols mit 20 ml Ethanol versetzt. Wenn die Lösung nicht klar ist, erwärmt man (mit aufgesetztem Rückflusskühler) kurz im Wasserbad, verschließt den Kolben, lässt auf Raumtemperatur kommen und lässt über Nacht im Kühlschrank stehen. Absaugen auf einem Hirschtrichter, der Kristallbrei wird mit einem Spatel oder einem Glasstöpsel fest angedrückt und mit 5 ml eiskaltem Ethanol nachgewaschen ($\rightarrow E_3$). Zum Vortrocknen saugt man noch 5 min Luft durch und überführt das Produkt in eine tarierte Porzellanschale. Nach dem Trocknen im evakuierten Exsikkator (1–2 h) erhält man 2.70–3.10 g Cholesterol, Ausb. 75–80 % in Form seidenglänzender Nadeln, Schmp. 150 °C, $[\alpha]_D^{20} = -39^\circ$ (10 proz. Lösung in $CHCl_3$).

Man vergleiche den Schmelzpunkt und evt. den $[\alpha]_D^{20}$ -Drehwert mit dem im Versuch 1.2 eingesetztem rohen Cholesterol.

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

- E₁:** Die wässrigen Phasen in den halogenhaltigen wässrigen org. Sonderabfall **B₁** geben. Der graue, fest Rückstand im Reaktionskolben wird mit 2 M HCl gelöst und kann dann mit Wasser in das Abwasser gegeben werden.
- E₂:** Trockenmittel und Filterpapier in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂** geben.
- E₃:** Mutterlauge in den halogenfreien organischen Sonderabfall **A₂**, Filterpapier in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂** geben.
- R₁:** Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für *Recycling-tert-Butylmethylether* gegeben.

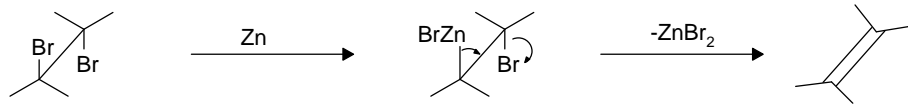
IR-Spektrum (KBr) von Cholesterol



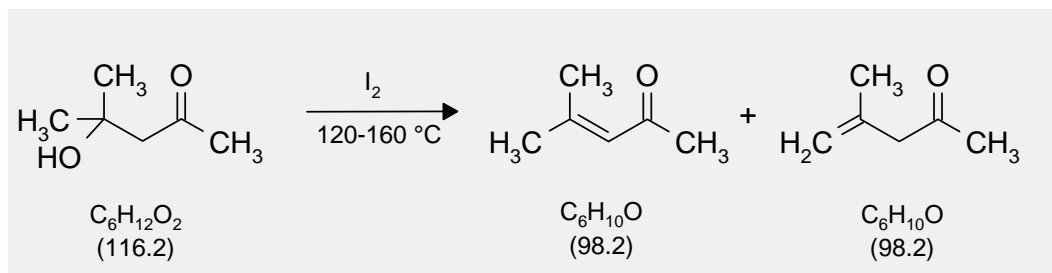
Valenzschwingungen: O-H: 3440 (verbrückt); C-H: 2930, 2900, 2860, C-O: 1055 cm^{-1} .

Versuchsergebnisse und Schlussfolgerung

- 1,2-Dibromalkane mit *trans-diaxial*-ständigem Halogen lassen sich mit Zink/Eisessig ebenso wie mit KI/Aceton debromieren unter Bildung der Alkene.
- Die Bromaddition an Roh-Cholesterol und die anschließende Debromierung dient als Reinigungsmethode für Cholesterol.



2.3 Säurekatalysierte Eliminierung von Wasser aus 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (Diacetonalkohol) zu 4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxid) und 4-Methyl-4-penten-2-on



Arbeitsmethoden: Destillation bei Normaldruck, Phasentrennung

Chemikalien

4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon: R 36; S 24/25; Sdp. 166 °C, d = 0.94; Dampfdruck bei 20 °C: 1 hPa; Flammpunkt 58 °C; Explosionsgrenze 1.8-6.9 Vol%.

Iod: R 20/21-50; S 23-25-61; Schmp. 114 °C. Iod sublimiert bei Raumtemperatur. Gefäße, in denen sich Iod befindet, müssen sofort wieder verschlossen werden. Iod kann Allergien auslösen.

Durchführung

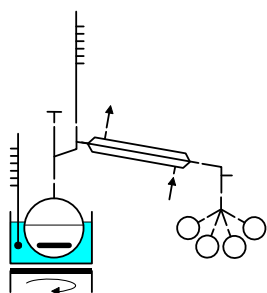
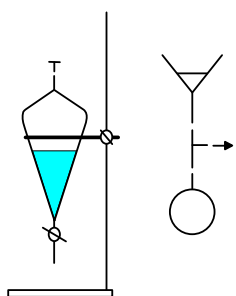
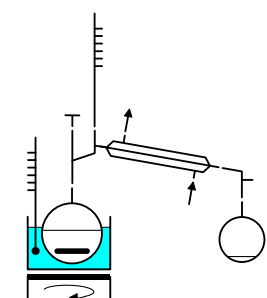
Betriebsanweisung beachten!

In einer einfachen NS 14.5-Destillationsapparatur mit 100 ml-Destillationskolben werden 31 ml (29.1 g, 0.25 mol) 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon im Destillationskolben vorgelegt, und 40 mg Iod darin gelöst. Das Gemisch wird in einer Destillationsapparatur zunächst auf etwa 120 °C erhitzt, dann steigert man langsam auf 150–160 °C. Hierbei geht das durch Wasserabspaltung entstehende Produkt zusammen mit Wasser über. Die Ölbadtemperatur wird solange auf 150–160 °C gehalten, bis kein Destillat mehr übergeht (Destillationsrückstand → **E₃**).

Isolierung und Reinigung

Man überführt das Destillat in einen 100 ml-Scheidetrichter und trennt die organische Phase ab (→ **E₁**). Die organische Phase wird in einem 50-ml Erlenmeyerkolben über Natriumsulfat getrocknet. Die Menge des Trockenmittels wird so bemessen, dass bei portionsweiser Zugabe mit einem Löffelspatel die letzte zugegebene Menge nach dem Umschwenken pulvrig bleibt. Man lässt anschließend mindestens 30 min über dem Trockenmittel stehen, bevor mit Hilfe des Witt'schen Topfs über ein Allihn'sches Rohr abgesaugt wird (→ **E₂**). Als Auffanggefäß wird ein 50 ml-Rundkolben verwendet, der in der nachfolgenden Destillation als Destillationskolben verwendet wird.

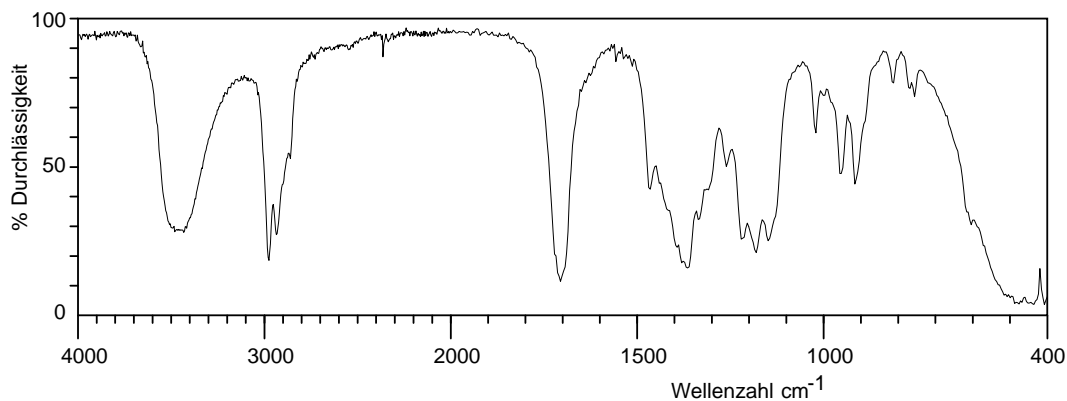
Das Rohprodukt wird bei Normaldruck fraktionierend destilliert (→ **E₃**). Das Produktgemisch (etwa 90% 4-Methyl-3-penten-2-on, 10% 4-Methyl-4-penten-2-on) geht bei 130 °C als schwach gelbliche Flüssigkeit über, Ausb. 17–20 g (69–82%), $n_D^{20} = 1.4420\text{--}1.4450$.



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

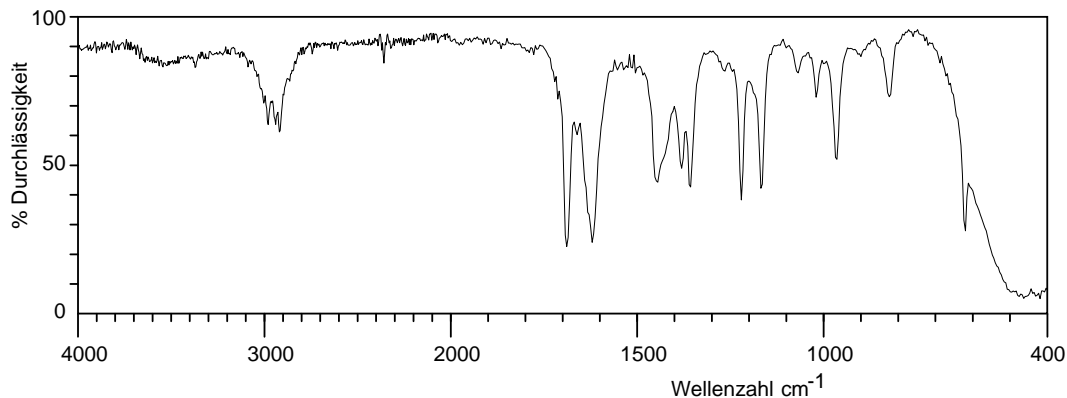
- E₁** : Die wässrige iodhaltige Phase wird in den halogenhaltigen wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₂**: Trockenmittel und Filterpapier in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂** geben.
- E₃**: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen und in den halogenhaltigen organischen Sonderabfall **B₁** geben.

IR-Spektrum von Diacetonalkohol (Film)



Valenzschwingungen: O-H (verbrückt): 3450; C-H: 2980, 2940 cm^{-1} .

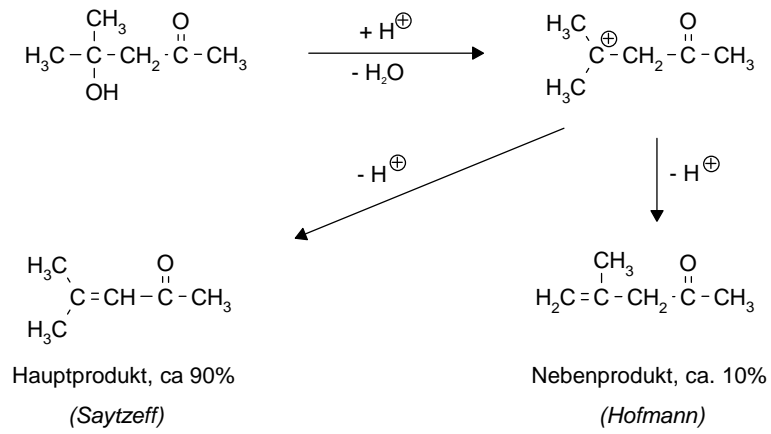
IR-Spektrum von Mesityloxid (Film)



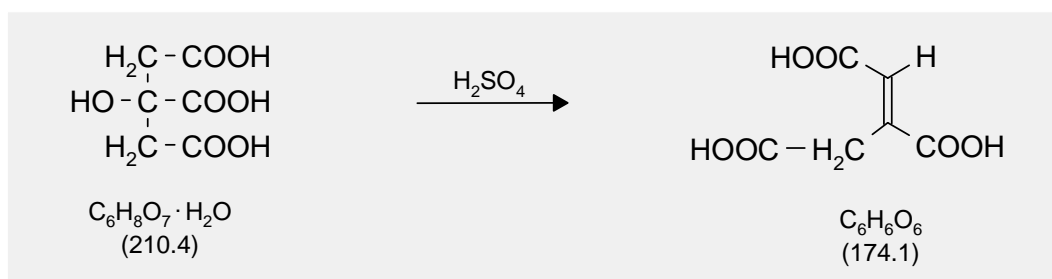
Valenzschwingungen: =C-H: 3000; C-H: 2955, 2935; C=O: 1695; C=C: 1625 cm^{-1} .

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Während 4-Methyl-4-hydroxy-2-pentanon bei der Einwirkung von 85-proz. Phosphorsäure oder konz. Schwefelsäure polymerisiert, gelingt die Dehydratisierung unter der milden Wirkung katalytischer Mengen Iod als saurem Katalysator glatt. Das Iod wirkt hier zum Teil als Lewis-Säure, zum Teil durch Reaktion mit dem abgespaltenem Wasser durch Bildung von Iodwasserstoffsäure.
- Das Hauptprodukt ist das Eliminierungsprodukt nach Saytzeff (Bildung des thermodynamisch stabilsten Alkens!); analytische Untersuchungen (z.B. durch Gaschromatographie) zeigen, dass das sog. Hofmann Produkt (= 4-Methyl-4-penten-2-on, Isomesityloxid) zu max. 10% im Destillat enthalten sind:



2.4 Säurekatalysierte Eliminierung von Wasser aus Citronensäure-Monohydrat zu *trans*-Aconitsäure (Propen-1,2,3-tricarbonsäure)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Citronensäure: R -; S -; Schmp. 100 °C (Monohydrat), Schmp. 155 ° (wasserfrei); Löslichkeit in Wasser bei 20 °C : 1630 g/l.

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

Achtung: Heißer Eisessig wirkt stark ätzend und blasenziehend auf der Haut!

Nitromethan: R 5-10-22; S 41; Sdp. 101 °C, Schmp. -28 °C, d=1,14; Dampfdruck bei 20 °C : 36 hPa; Flammpunkt: 44 °C; Löslichkeit in Wasser 20 °C: 95 g/l; Explosionsgrenze: 7.3 - 63 Vol%.

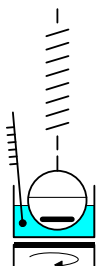
Schwefelsäure konz. (95-98proz.): R 35; S 26-30-45; d=1.84; hygroskopisch; **verursacht Verätzungen.** Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen

Durchführung der Reaktion

Achtung, dieser Versuch kann erst nach dem Absaugen des Rohprodukts unterbrochen werden. Er muss deshalb sofort zu Beginn des Praktikumstages begonnen werden (benötigte Zeit: 5 h!)

Betriebsanweisung beachten!

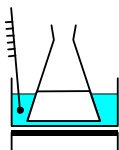
In einem 100 ml Erlenmeyerkolben trägt man portionsweise 10 ml konz. Schwefelsäure in 9 ml Wasser ein (*nicht umgekehrt!*) und lässt erkalten.



In einem 100 ml-Rundkolben NS 14.5 mit Magnetrührstab und Rückflusskühler werden 14.8 g (70 mmol) gepulverte Citronensäure (Monohydrat) mit der oben bereiteten Schwefelsäure versetzt. Anschließend erhitzt man unter Rühren im Ölbad 3 h auf 140–150 °C.

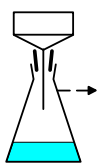
Isolierung und Reinigung

Man bereitet zunächst ein Wasserbad (Aluminium-Topf oder Kristallisierschale) mit einer Badtemperatur von 42–44 °C. Das Reaktionsgemisch wird in einen 100 ml Erlenmeyerkolben gegossen und - angeklammert an einer Stativklammer - in dem Wasserbad stehen lassen. Der Reaktionskolben wird mit 3 ml Eisessig nachgespült, der Eisessig wird zur Reaktionsmischung zugegeben.

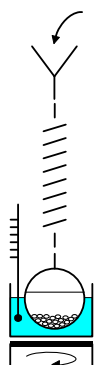


Unter häufigem Rühren mit einem Glasstab hält man die Reaktionslösung bei 42–44 °C, die Aconitsäure kristallisiert nach kurzer Zeit aus.

Nach 30–40 min wird auf einer **Glasfritten-Nutsche** (\varnothing 5-7 cm) abgesaugt (*Papierfilter werden durch die stark schwefelsaure Lösung zerstört*).



Der Niederschlag auf der Fritte wird mit dem Spatel kräftig durchgearbeitet um „Kristallklumpen“ zu zerdrücken, man drückt wieder fest an, wäscht mit 10 ml einer 1:1-Mischung von Eisessig/Nitromethan und saugt erneut scharf ab ($\rightarrow E_1$). Man überführt das abgesaugte Rohprodukt in eine tarierte Porzellanschale und trocknet über einem Schälchen KOH ($\rightarrow E_2$).



Ausbeute **Rohprodukt** (noch nicht ganz trocken): 8.3 g (66%)

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in einem 100 ml Rundkolben (NS 29) mit aufgesetztem Rückflusskühler in siedendem Eisessig (15–20 ml) gelöst, man lässt etwas erkalten und versetzt dann mit 15 ml Nitromethan.

Nach dem Anreiben kristallisiert die Aconitsäure in farblosen, feinen Nadeln aus, zur Vervollständigung der Kristallisation lässt man noch 1 h im Eisbad stehen. Man saugt auf einem Büchnertrichter ab, wäscht mit etwas kaltem Nitromethan nach und saugt lufttrocken ($\rightarrow E_3$). Das kristalline Produkt überführt man in eine tarierte Porzellanschale und trocknet in Exsikkator über $CaCl_2$ und KOH ($\rightarrow E_2$).

Ausbeute **Reinprodukt**, 3.5 - 4.0 g (28–32 %), Schmp. 191–196 °C (Zers.).

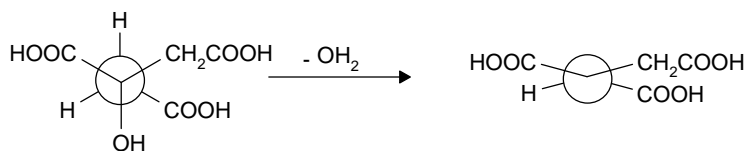
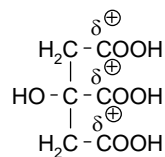
Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

- E₁**: Filtrat in den halogenhaltigen wässrigen org. Sonderabfall **B₁** geben.
- E₂**: Das verbrauchte Trockenmittel (KOH und $CaCl_2$) kann mit viel Wasser in das Abwasser gegeben werden.
- E₃**: Filtrat in den halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** geben, Filterpapier in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂**.

IR Spektren: *nicht aussagekräftig!*

Versuchsergebnis, Schlussfolgerung:

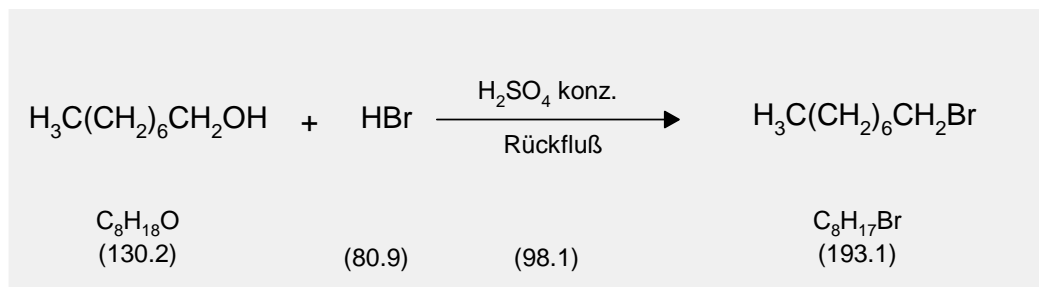
- Obwohl die Citronensäure ein *tert*-Alkohol ist, erfolgt die Wasserabspaltung nur unter drastischen Bedingungen, da die induktiven Effekte der Carboxylgruppen die Bildung des Carbeniumions erschweren.



- Die erhaltene Aconitsäure besitzt bedingt durch die sterisch günstigste Konformation im Carbeniumion die *trans*-Konfiguration.

3. Substitutionsreaktionen am sp^3 -Kohlenstoffatom

3.1 Umsetzung von 1-Octanol mit Bromwasserstoffsäure zu 1-Bromoctan



Arbeitsmethoden: fraktionierende Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Chemikalien

1-Octanol: R 36/38; S 23; Sdp. 195 °C, d = 0.83; n_D^{20} = 1.4291; Dampfdruck bei 20 °C: 0.3 hPa

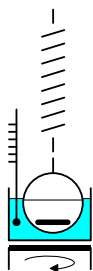
Schwefelsäure konz. (95-98proz.): R 35; S 26-30-45; d=1.84; hygroskopisch; **verursacht Verätzungen.** Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen

Bromwasserstoffsäure (48%): R 34-37; S 7/9-26-36/37/39-45; d=1.49, **verursacht Verätzungen.** Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen.

Cyclohexan: R: 11-38-50/53-65-67, S: 9-16-33-60-61-62; Sdp. 80 °C; Schmp. 6 °C; d = 0.78; Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa; Flammpunkt: -18 °C.

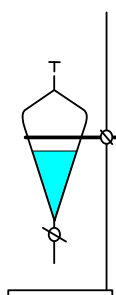
Durchführung

Betriebsanweisung beachten! Arbeiten im Abzug.



In einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler werden 15.7 ml (13.0 g, 0.10 mol) 1-Octanol vorgelegt und danach 2.7 ml (4.90 g, 50 mmol) konz. Schwefelsäure und 17.0 ml (25.3 g, 0.15 mol) 48-proz. Bromwasserstoffsäure durch den Rückflusskühler langsam zugegeben. Danach wird im Ölbad 4 h unter schwachem Rückfluss (Badtemperatur 140–150 °C) zum Sieden erhitzt, anschließend lässt man abkühlen.

Isolierung und Reinigung

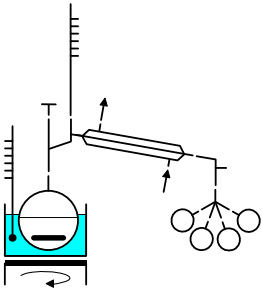


Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter auf 100 g Eis, fügt 50 ml Cyclohexan zu, schüttelt gut durch und trennt die Phasen. Die wässrige Phase wird mit weiteren 30 ml Cyclohexan ausgeschüttelt (→ **E₁**). Die vereinigten Cyclohexanlösungen werden mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und anschließend mit 25 ml Wasser gewaschen (zur Entfernung von nicht umgesetztem 1-Octanol und von Dioctylether) (→ **E₁**). Danach wird die organische Phase in einen Erlenmeyerkolben abgelassen, etwa 1 g Kaliumcarbonat zugesetzt und bis zur neutralen Reaktion gerührt. Dazu wird mit einer Tropfpipette eine Probe der organischen Phase entnommen und auf mit Wasser angefeuchtetem Indikatorpapier getüpfelt. Anschließend wird über einen

Glastrichter mit Wattebausch vom Kaliumcarbonat in einen tarierten 250 ml NS29-Rundkolben abfiltriert ($\rightarrow E_2$).

Das Solvens wird am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert ($\rightarrow R_1$). Der ölige Destillationsrückstand ist das Rohprodukt, man bestimme die Rohausbeute!

Das Rohprodukt wird den tarierten 50 ml-Destillationskolben einer einfachen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Kölbchen (< 25 ml) überführt. Die Destillation bei vermindertem Druck (ca. 16 hPa) ($\rightarrow E_3$) liefert nach Abtrennung eines Vorlaufs das 1-Bromooctan bei 80–83 °C/16 hPa als farblose, ölige Flüssigkeit, Ausb. 11.5 - 13.5 g (60-70 %), $n_D^{20} = 1.4524$.



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

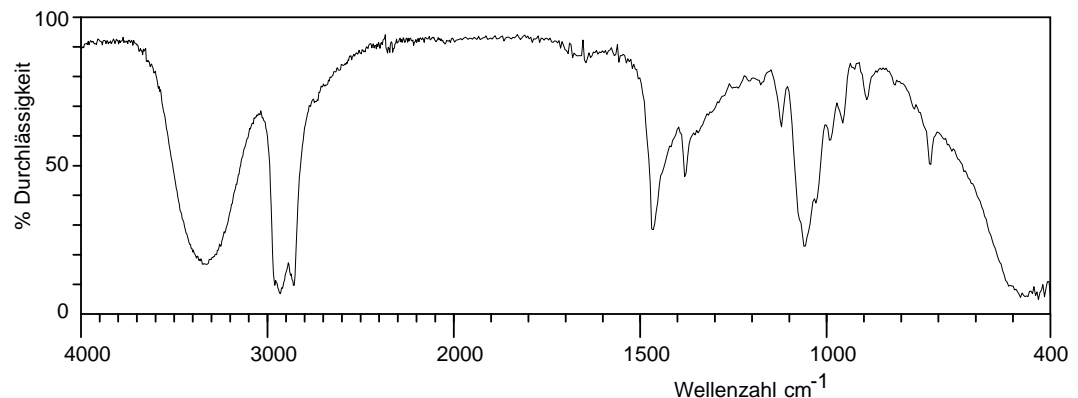
E₁ : Wässrige, schwefelsaure Phasen werden neutralisiert und in den wässrigen halogenhaltigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.

E₂ : Trockenmittel und Filterwatte in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂**.

E₃ : Destillationsrückstand mit wenig Aceton lösen und in den halogenhaltigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.

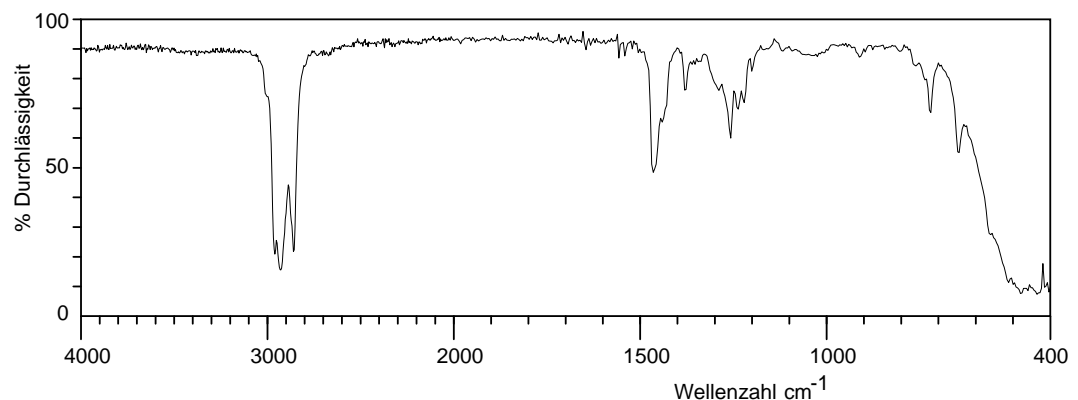
R₁ : Das abdestillierte Lösungsmittel in den Sammelbehälter für *Recycling-Cyclohexan* geben.

IR-Spektrum von 1-Octanol (Film)



Valenzschwingungen: O-H: 3370; C-H: 2930, 2860; C-O: 1060 cm^{-1} ;

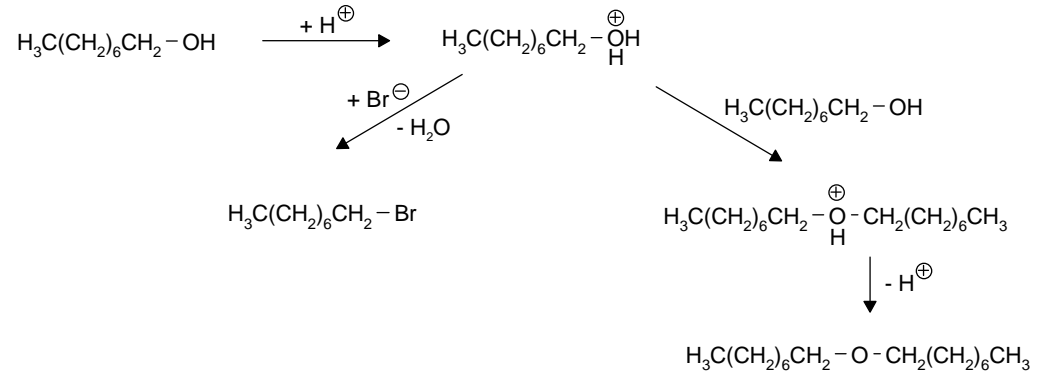
IR-Spektrum von 1-Bromooctan (Film)



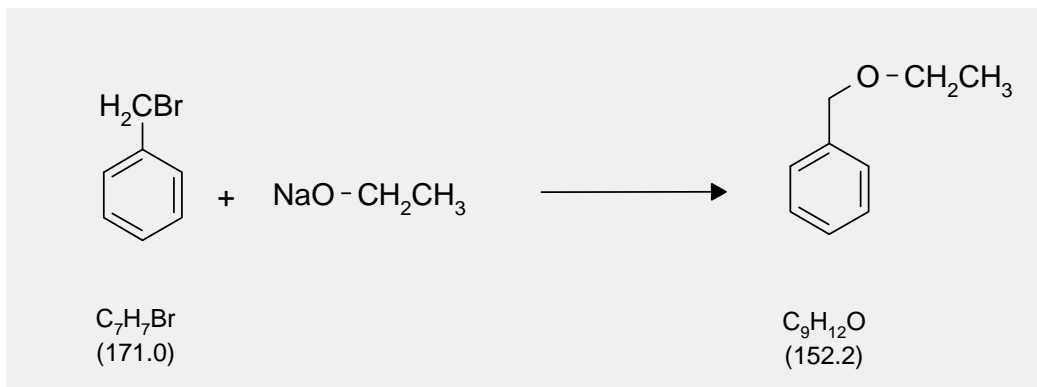
Valenzschwingungen: C-H: 2960, 2930, 2860 cm^{-1}

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- 1-Octanol wird in der stark sauren Lösung ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HBr}$) in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion in das 1-Bromooctan überführt, als Nebenprodukt entsteht Di-1-octylether. Die H^{\oplus} -katalysierte Dehydratisierung zu 1-Octen kommt praktisch nicht zum Zuge.



3.2 Umsetzung von Benzylbromid mit Natriumethanolat zu Benzylether (Williamson'sche Ethersynthese)



Arbeitsmethoden: 3-Halskolben-Reaktionsapparatur, Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Chemikalien

Benzylbromid: R: 36/37/38; S: 39; Sdp. 198 °C, 90 - 93 °C/16 hPa; Schmp. -3 °C; d = 1.44; $n_D^{20} = 1.5752$; Flammpunkt: 92 °C; Dampfdruck 127 °C: 104 hPa;

Achtung: Benzylbromid wirkt tränenreizend (es ist ein "Lakrimator"), Einmalhandschuhe tragen, benetzte Stellen sofort mit NaHCO_3 -Lösung und viel Wasser waschen!

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, d = 0.74; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

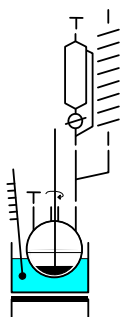
Natrium: R 14/15-34; S 5-8-43-45; Schmp. 97 °C!

Achtung: Natrium wirkt ätzend auf der Haut (durch Bildung von NaOH) und reagiert sehr heftig mit Wasser unter Bildung leichtentzündlicher Gase (Wasserstoff). Unbedingt die unten beschriebene Arbeitsweise beachten, Rücksprache mit dem Assistenten. Natriumreste und mit Natrium verunreinigte Geräte ($\rightarrow E_1$).

tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Schmp. -108 °C, d = 0.74; Flammpunkt: -28 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

Durchführung der Reaktion

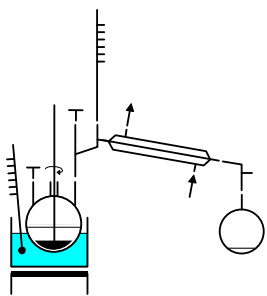
Betriebsanweisung beachten! Arbeiten im Abzug.



In einer 250 ml-Dreihalskolben-Reaktionsapparatur mit KPG-Rührer, Anschützaufsatz, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 100 ml Ethanol (**mind. 99%!**) vorgelegt.

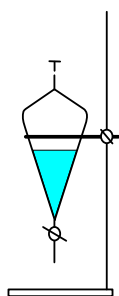
Man befreit jetzt so schnell als möglich auf einer Filterpapierunterlage ein Stück Natrium mit einem Messer von den Oxidationskrusten und bewahrt in einem Wägegläschen in Cyclohexan auf. Man drückt nun das Natrium auf einem Stück Filterpapier ab und wiegt - wiederum so schnell als möglich - auf einem Rundfilter 4.60 g (0.20 mol) Natrium ab; man bewahrt erneut in Cyclohexan auf. Natriumreste und mit Natrium verunreinigte Geräte ($\rightarrow E_1$).

Jetzt gibt man das Natrium in Schnitzeln portionsweise über den freien Schliff unter Rühren so zum Ethanol, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Dazu wird der Schliffstopfen jeweils nur bei der Zugabe der Natriumschnitzel kurz entfernt, danach sofort wieder verschlossen. Man rührt, bis sich das Natrium vollständig gelöst hat.



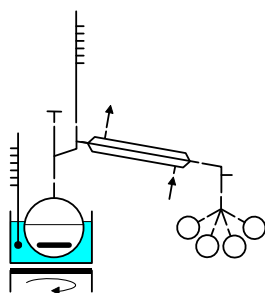
Man lässt die Natriumethanolat-Lösung auf Raumtemperatur abkühlen (evtl. kann der Reaktionskolben in ein kaltes Ölbad getaucht werden), füllt eine Mischung von 14.3 ml (20.5 g, 0.12 mol) Benzylbromid und 20 ml Ethanol (mind. 99%!) in den Tropftrichter ein und tropft dann diese Mischung unter Rühren innerhalb von 15 min zu. Man erhitzt noch 2 h unter Rühren und Rückfluss zum Sieden, hierauf lässt man abkühlen.

Isolierung und Reinigung



Man entfernt den Anschützaufsatz mit Tropftrichter und Rückflusskühler und setzt eine Destillationsbrücke auf. Danach destilliert man aus dem 3-Halskolben im Ölbad das Ethanol weitgehend ab (bis max 110 °C Ölbadtemperatur!) ($\rightarrow E_2$). Zum Lösen der abgeschiedenen Salze werden 100 ml Wasser zugegeben und bis zur völligen Auflösung der Salze gerührt. Die Mischung wird in einen 500 ml Scheidetrichter überführt. Der Reaktionskolben wird mit 150 ml *tert*-Butylmethylether gespült. Diese Spüllösung wird ebenfalls in den Scheidetrichter überführt, gut geschüttelt und nach erfolgter Phasentrennung die Wasserphase (unten) abgetrennt. Die organische Phase wird nacheinander mit 20 ml 2 M HCl und zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen ($\rightarrow E_3$). Die organische Phase wird über wenig Natriumsulfat getrocknet.

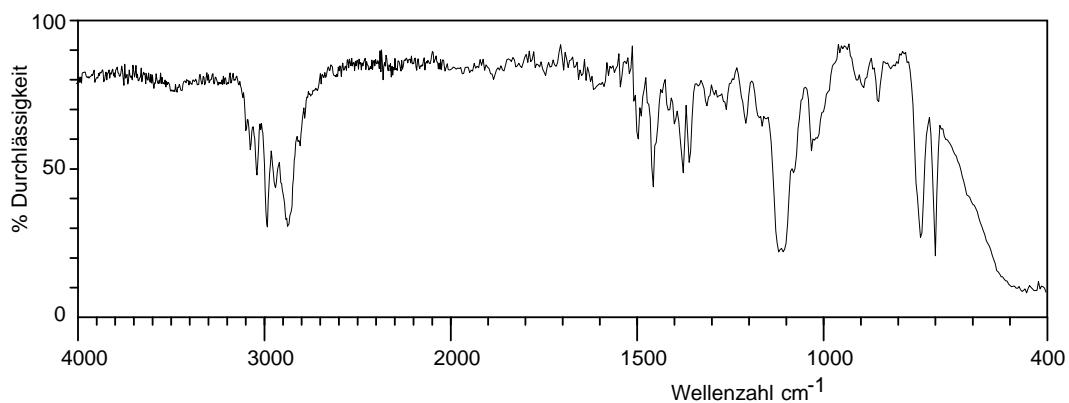
Man saugt vom Trockenmittel auf einem kleinem Büchnertrichter ab ($\rightarrow E_4$), wäscht mit 10 ml *tert*-Butylmethylether nach und destilliert das Solvens am Rotationsverdampfer aus einem tariertem 250 ml NS 14.5-Rundkolben ab ($\rightarrow R_1$). Der verbleibende ölige Rückstand ist das Rohprodukt, man bestimme die Rohausbeute!



In den Destillationskolben mit dem Rohprodukt wird ein Magnetrührstab gegeben, eine NS14.5-Destillationsbrücke mit Spinne und tarierten Kölbchen (≤ 25 ml) aufgesetzt und bei vermindertem Druck (ca. 16 hPa) im Ölbad fraktionierend destilliert. Nach Auffangen eines Vorlaufs wird das bei konstantem Siedepunkt (75–77 °C/20 hPa) übergehende Produkt in einem Vorlagekölbchen aufgefangen, Ausb. 12.4–14.2 g (68–78 %), $n_D^{20} = 1.4955$.

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

- E₁:** Natriumreste und mit Natrium verunreinigte Geräte werden vorsichtig in Ethanol gegeben. Nach beendeter Reaktion wird die Ethanol-Lösung nach Neutralisation zum wässrigen halogenhaltigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₂:** Das abdestillierte Ethanol kann nicht recycelt werden und muss in den halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** gegeben werden.
- E₃:** Die wässrigen Phasen werden in den wässrigen halogenhaltigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₄:** Trockenmittel und Filterwatte in den organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂**.
- E₅:** Destillationsrückstand mit wenig Aceton lösen und in den halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** geben.
- R₁:** Das abdestillierte Lösungsmittel in den Sammelbehälter für *Recycling-tert-Butylmethylether* geben.

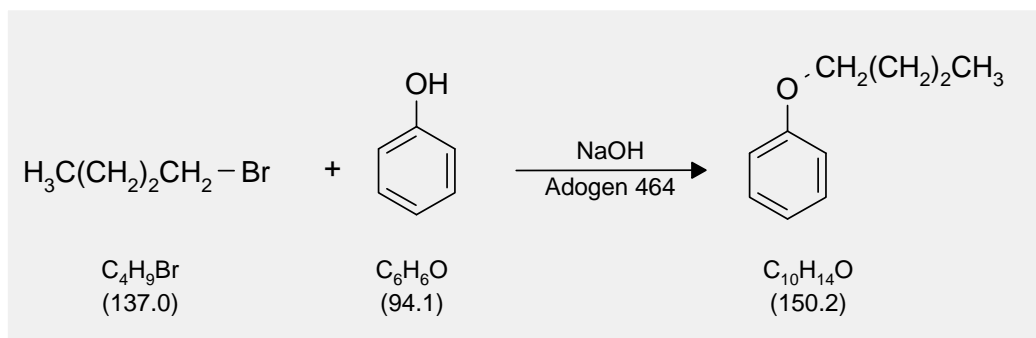
IR-Spektrum von Benzylethylether (Film)

Valenzschwingungen: =C-H (aromatisch): 3040, 3070, 3090; C-H: 2800; 2870, 2940, 2980; C-O-C: 1105, 1120 m^{-1} .

Ergebnis und Schlussfolgerung

- Die Umsetzung von Benzylbromid und anderen primären und sekundären aliphatischen Halogeniden mit Natriumalkoholaten ist eine ausgezeichnete Methode zur Synthese von Dialkyl- und Alkyl-arylethern. Diese Methode wird nach ihrem Entdecker Williamson'sche Ethersynthese genannt.

3.3 Umsetzung von 1-Brombutan (*n*-Butylbromid) mit Phenolat zu *n*-Butyl-phenylether unter Phasentransferkatalyse



Arbeitsmethoden: Ausschütteln, Destillation bei vermindertem Druck

Chemikalien

1-Brombutan: R 11-36/37/38; S 16-26-33; Sdp. 102 °C, d = 1.28 g/ml; Flammpunkt: 16 °C.

Phenol: R 24/25-34; S 28-45; Schmp. 40 °C; Sdp. 182 °C; Dampfdruck bei 25 °C: 41 hPa.

Phenole können auf der Haut starke Verätzungen und Entzündungen hervorrufen. Einatmen der Dämpfe über längere Zeit führt zu chronischen Effekten. Zum Abfüllen unbedingt Einmalhandschuhe benutzen.

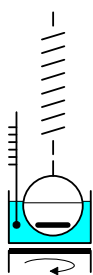
Natriumhydroxid: R 35; S 26-36/37/39-45; hygroskopisch, **verursacht Verätzungen**.

Adogen 464 (techn. Methyltrioctylammoniumchlorid): R 22-36/38; S -; d=0.89 g/ml, **verursacht Verätzungen**.

Durchführung

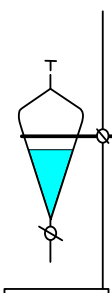
Betriebsanweisung beachten!

In einem 100 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab werden 4.00 g (0.10 mol) Natriumhydroxid und 9.50 g (0.10 mol) Phenol in 25 ml Wasser gelöst. Nach Zusatz von 12.9 ml (16.4 g, 0.12 mol) 1-Brombutan und 0.5 g Adogen 464 wird ein Rückflusskühler aufgesetzt und die Mischung 3 h unter Rückfluss (Badtemperatur 100 °C) zum Sieden erhitzt.



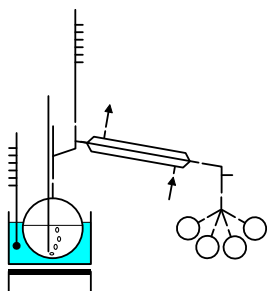
Isolierung und Reinigung

Man lässt die Reaktionsmischung erkalten und gießt sie mit Hilfe eines Trichters in einen 100 ml-Scheidetrichter. Die wässrige Phase wird abgetrennt und verworfen (→ E₁).



Die organische Phase wird mit 20 ml 5proz. Natronlauge (1 g Natriumhydroxid auf 20 ml Lösung auffüllen) ausgeschüttelt. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase (→ E₁) wird die organische Phase nochmals mit 20 ml Wasser gewaschen, die wässrige Phase abgetrennt (→ E₁) und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Die Menge des Trockenmittels wird so bemessen, dass bei portionsweiser Zugabe mit einem Löffelspatel die letzte zugegebene Menge nach dem Umschwenken pulvrig bleibt. Man lässt mit dem Trockenmittel rühren, bis die organische Phase klar ist (mindestens 30 min). Mit Hilfe eines Hirsch-

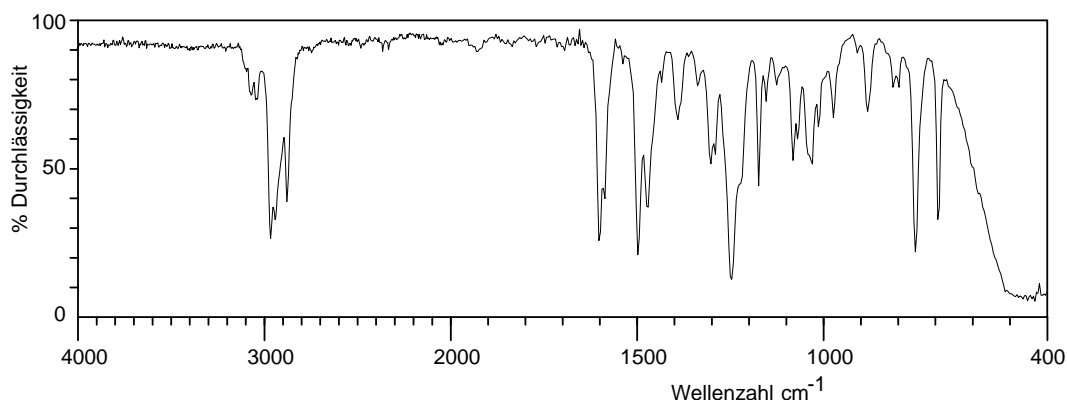
trichters bzw. Alihn'schen Rohres und des Witt'schen Topfes wird vom Trockenmittel ($\rightarrow E_2$) direkt in einen tarierten 50 ml-NS 14.5-Rundkolben abgesaugt, der – nach Bestimmung der Rohausbeute – anschließend sofort als Destillationskolben verwendet wird. Das Rohprodukt wird in einer Destillationsapparatur mit Spinne mit tarierten Kölbchen (≤ 25 ml) bei vermindertem Druck (ca. 16 hPa) im Ölbad destilliert ($\rightarrow E_3$). Die fraktionierende Destillation liefert nach Abtrennung eines Vorlaufs den *n*-Butylphenylether bei 84–87 °C/18 hPa, Ausbeute 11.0 g (73%) $n_D^{20} = 1.4969$.



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

- E₁:** Die wässrigen Phasen werden nach der Neutralisation in den halogenhaltigen wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₂:** Trockenmittel und Filterpapier werden zum organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂** gegeben.
- E₃:** Destillationsrückstand mit wenig Aceton lösen und in den halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** geben.

IR-Spektrum von *n*-Butylphenylether (Film)

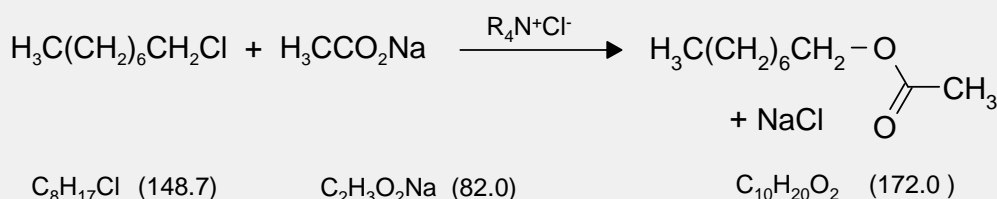


Valenzschwingungen: =C-H (aromatisch): 3080, 3050; C-H: 2980; 2950, 2890, C=C (arom.): 1600, 1500 cm^{-1} .

Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen

- Das aus Phenol und NaOH gebildete Natriumphenolat reagiert als Nucleophil in einer S_N2 -Reaktion mit 1-Brombutan zum Phenylether. Die baseninduzierte Eliminierung von HBr zu 1-Buten kommt nicht zum Zuge, da die Nucleophilie des Phenolats stärker als seine Basizität ist.
- Der Phasentransfer-Katalysator (Adogen 464) ermöglicht die Durchführung der Reaktion im wässrigen Medium.

3.4 Umsetzung von 1-Chlorooctan mit Natriumacetat unter Phasen-Transfer-Katalyse zu Essigsäureoctylester



Arbeitsmethoden: Ausschütteln, Destillieren

Chemikalien

1-Chlorooctan: R -; S -; Sdp. 182 °C, d = 0.87 ; n_D^{20} = 1.4310.

Adogen 464 (techn. Methyltrioctylammoniumchlorid): R 22-36/38; S -; d=0.89 g/ml, verursacht Verätzungen

Natriumacetat: R -; S -; Schmp. 324 °C, hygroskopisch.

tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Schmp. -108 °C, d = 0.74; Flammpunkt: -28 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

Durchführung

Betriebsanweisung beachten!

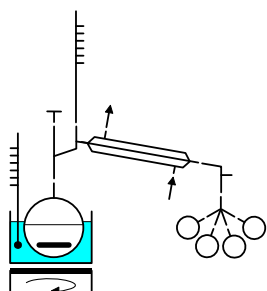
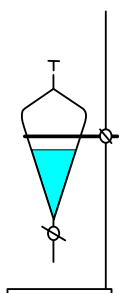
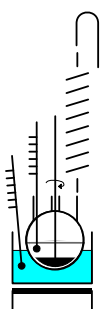
In einem 100-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Trockenrohr und Innenthermometer werden 17.1 ml (14.9 g, 0.10 mol) 1-Chlorooctan, 16.4 g (0.20 mol) Natriumacetat und 1.0 g Adogen 464 vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren 2 h auf 140 °C Innentemperatur erhitzt.

Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird mit soviel destilliertem Wasser versetzt, dass sich der gesamte Feststoff löst. Die Reaktionsmischung wird in einen Scheidetrichter überführt und die organische und die wässrige Phase getrennt. Die organische Phase wird in einen Erlenmeyerkolben abgelassen, die wässrige Phase noch zweimal mit je 25 ml tert-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die Ether-Phasen werden jeweils mit der organischen Phase vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Die wässrige Phase kann verworfen werden (→ E₁).

Man saugt vom Trockenmittel auf einem kleinem Büchnertrichter ab (→ E₂), wäscht mit 10 ml tert-Butylmethylether nach und destilliert das Solvens am Rotationsverdampfer aus einem tarierten 250 ml NS29-Rundkolben ab (→ R₁). Der verbleibende ölige Rückstand ist das Rohprodukt, man bestimme die Rohausbeute!

Das Rohprodukt wird in eine NS 14.5-Destillationsapparatur mit 100 ml-Destillationskolben, Spinne und tarierten Vorlagekölbchen (≤ 25 ml) überführt und bei vermindertem Druck (ca. 16 hPa) fraktionierend im Ölbad destilliert (→ E₃) destilliert.

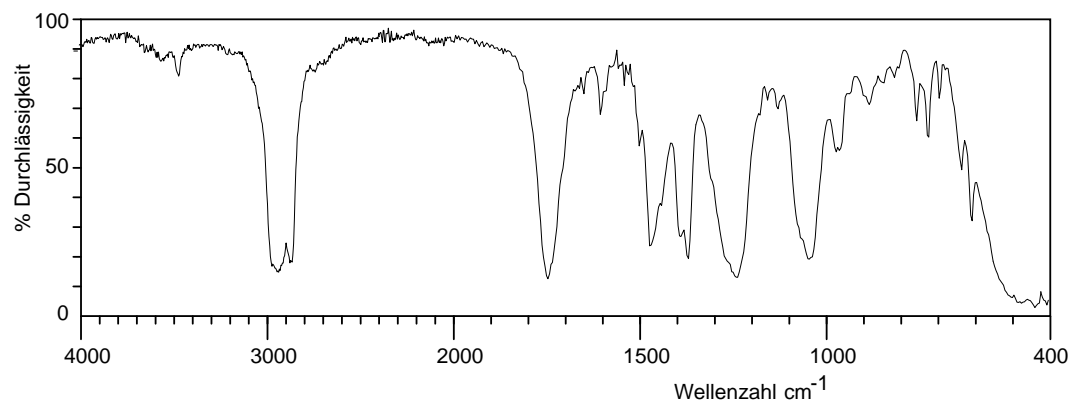


Nach Auffangen eines Vorlaufs wird das bei konstantem Siedepunkt (97 - 99 °C/20 hPa) übergehende Produkt in einem Vorlagekölbchen aufgefangen, Ausb. 12.4 - 14.2 g (68 - 78 %), $n_D^{20} = 1.4150$.

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

- E₁**: Die wässrigen Phasen werden nach der Neutralisation in den halogenhaltigen wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₂**: Trockenmittel und Filterpapier werden zum organischen Sonderabfall für Feststoffe **F₂** gegeben.
- E₃**: Der Destillationsrückstand wird mit wenig Aceton gelöst und zum halogenhaltigen organischen Sonderabfall **B₁** gegeben.
- R₁**: Das abdestillierte Lösemittel wird in den Sammelbehälter für *Recycling-tert-Butylmethylether* gegeben.

IR-Spektrum von Essigsäureoctylester (Film)



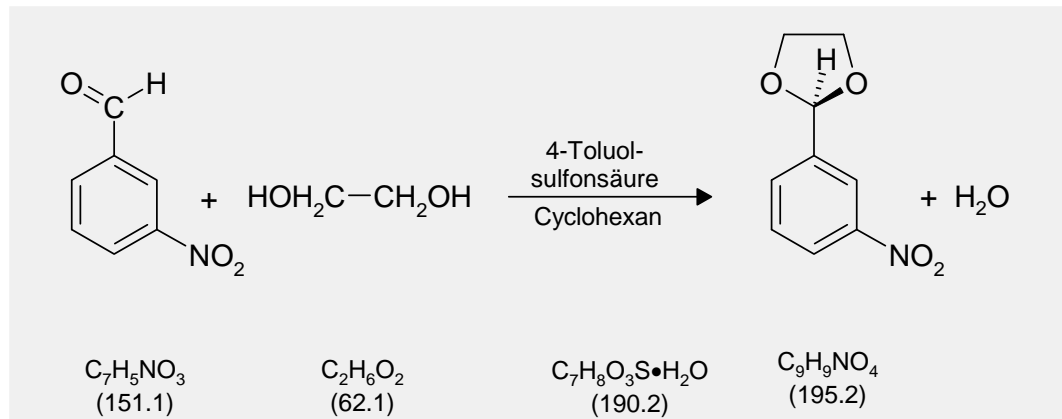
Valenzschwingungen: C-H: 2980; 2950, 2880; C=O: 1745 cm^{-1} .

Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen

- Natriumacetat reagiert als Nucleophil in einer S_N -Reaktion mit 1-Chloroctan zum Essigsäureoctylester. Die baseninduzierte Eliminierung von HCl zu 1-Octen kommt nicht zum Zuge, da die Nucleophilie des Acetats stärker als seine Basizität ist.
- Der Phasentransfer-Katalysator (Adogen 464) sorgt dafür, dass in der Reaktionsmischung eine ausreichende Menge Acetat in gelöster Form verfügbar ist.

4. Reaktionen der Carbonylgruppe in Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten

4.1 Säurekatalysierte Umsetzung von 3-Nitrobenzaldehyd mit Ethylenglykol zum 1,3-Dioxolan



Arbeitsmethoden: Auskreisen von Wasser durch azeotrope Destillation, Umkristallisation.

Chemikalien

3-Nitrobenzaldehyd: R -; S 24/25; Schmp. 55-58 °C, begrenzt wasserlöslich.

Ethylenglykol: R 22; S -; Sdp. 198 °C, Schmp. -12 °C, $d = 1.11$, Dampfdruck bei 20 °C: 0.06 hPa, unbegrenzt mischbar mit Wasser, hygroskopisch.

4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat: R 36/37/38; S 26-37; Schmp. 103-105 °C, wasserlöslich, hygroskopisch.

Cyclohexan: R: 11-38-50/53-65-67, S: 9-16-33-60-61-62; Sdp. 80 °C; Schmp. 6 °C; $d = 0.78$; Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa; Flammpunkt: -18 °C.

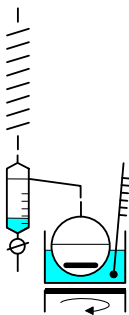
tert-Butylmethylether (MTBE): R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Flammpunkt -28 °C.

Durchführung

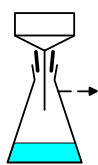
Betriebsanweisung beachten!

In einem 250 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab werden 7.55 g (50 mmol) 3-Nitrobenzaldehyd, 3.0 ml (3.40 g, 55 mmol) Ethylenglykol, ca. 0.30 g 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 100 ml Cyclohexan vorgelegt. Der Kolben wird an einem Stativ so festgeklammert, dass er in ein Ölbad mit Magnetrührer mit der Hebebühne ein- bzw. ausgefahren werden kann.

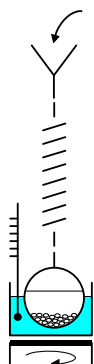
Das Trennrohr des Wasserabscheiders wird über den Rückflusskühler bis zum Überlauf mit Cyclohexan aufgefüllt, danach wird unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Menge des azeotrop abgeschiedenen Wassers wird in Abhängigkeit von der Zeit protokolliert. Wenn die Wasserabscheidung beendet ist (etwa 2 h), nimmt man die Apparatur aus dem Ölbad.



Isolierung und Reinigung



Die noch heiße Reaktionsmischung wird sofort vom öligen Rückstand in einen 250 ml-Erlenmeyerkolben abdekantiert. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Uhrglas abgedeckt, beim Abkühlen kristallisiert das Rohprodukt aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird abschließend noch 1 h in ein kaltes Wasserbad (ca. 6–10 °C) gestellt. Das Rohprodukt saugt man über einen Büchnertrichter/Absaugflasche ab ($\rightarrow \mathbf{E}_1, \mathbf{R}_1$), saugt lufttrocken und überführt das Produkt in eine tarierte Porzellanschale. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator wird die Rohausbeute durch Zurückwiegen bestimmt. Es sind etwa 9.5 g Rohprodukt zu erwarten.



Zur Reinigung wird das Rohprodukt in einem NS 29 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler aus etwa 25 ml einer 1:1-Mischung aus Cyclohexan und *tert*-Butylmethylether umkristallisiert, zur Kristallisation lässt man 1 h bei Raumtemperatur, danach noch 1 h im Eisbad stehen.

Das auskristallisierte Reinprodukt wird über einen Hirschtrichter abgesaugt, mit wenig Cyclohexan nachgewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$) und lufttrocken gesaugt. Das Produkt wird in eine tarierte Porzellanschale überführt und im Exsikkator im Vakuum getrocknet.

Ausbeute **Reinprodukt**: 7.0-8.0 g (70-82%) farblose Blättchen, Schmp. 57-58 °C.

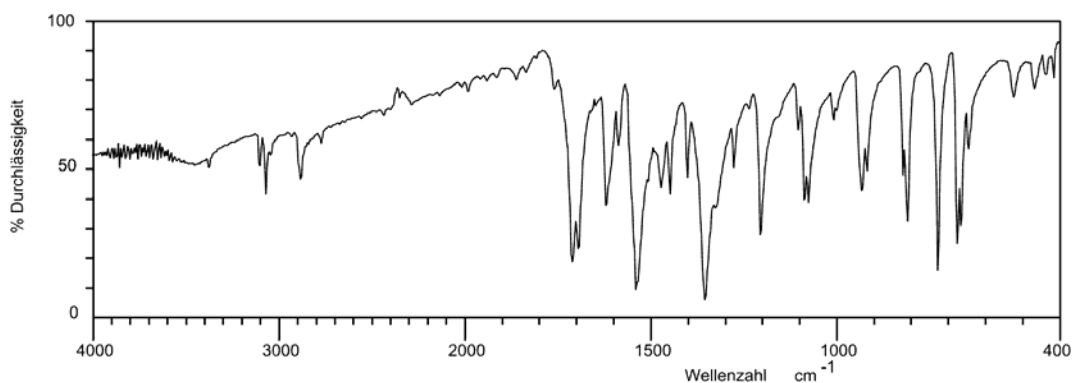
Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

E₁: Das Filterpapier wird in den Sammelbehälter für festen org. Sonderabfall **F₂** gegeben.

E₂: Die Mutterlauge wird in den Sammelbehälter für halogenfreien, organischen Sonderabfall **A₂** gegeben.

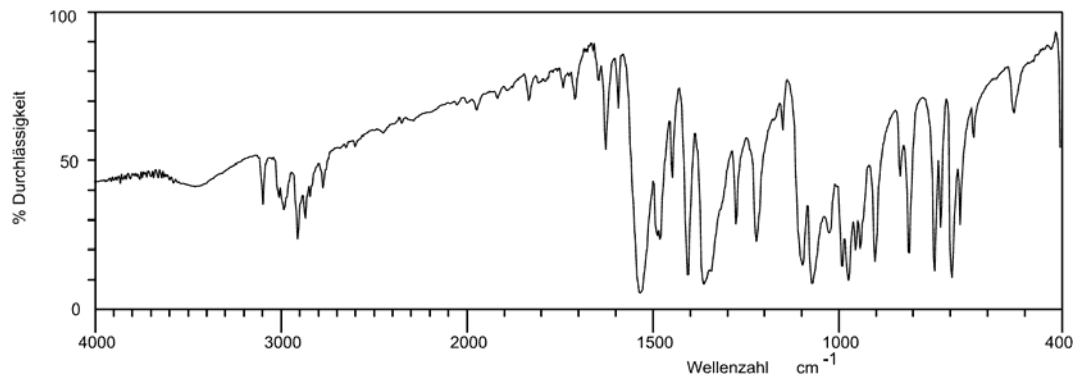
R₁: Das Filtrat kann in den Sammelbehälter für *Recycling-Cyclohexan* gegeben werden.

IR-Spektrum von 3-Nitrobenzaldehyd (KBr):



Valenzschwingungen: C-H (arom.): 3095, 3065; C-H (aldehyd): 2880; C=O: 1705; C=C (arom.): 1610; NO₂: 1535, 1350 cm⁻¹.

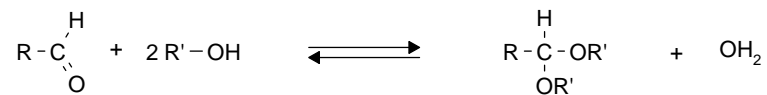
IR-Spektrum vom 1,3-Dioxolan des 3-Nitrobenzaldehyds (KBr):



Valenzschwingungen: C-H (arom.): 3090; C-H (aliph.): 2980, 2910; C=C (arom.): 1620; NO₂: 1525, 1355 cm⁻¹.

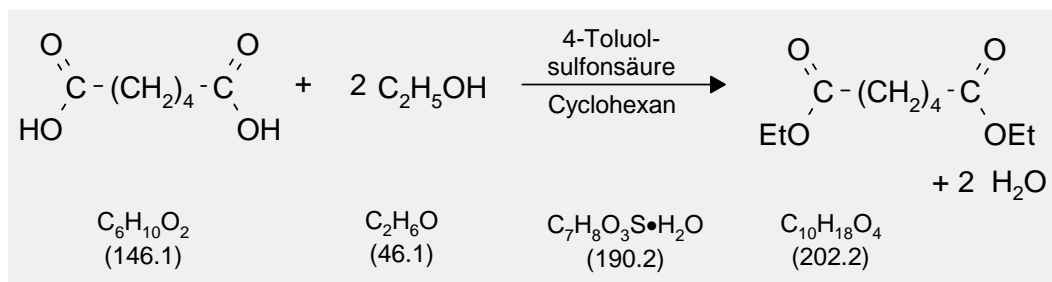
Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Bei allen Gleichgewichtsreaktionen, bei denen Wasser gebildet wird, also auch bei Acetal- und Ketalbildung:



kann das Gleichgewicht durch azeotrope Abdestillation des Wassers, z.B. mit Benzol, Toluol oder Cyclohexan (= "Auskreisen") zur Produktseite hin verschoben werden. Dies ist die allgemeinste Methode zur Darstellung der Acetale und Ketale.

4.2 Säurekatalysierte Umsetzung von Adipinsäure mit Ethanol zu Adipinsäurediethylester unter azeotroper Abdestillation des Reaktionswassers.



Arbeitsmethoden: Auskreisen von Wasser durch azeotrope Destillation, fraktionierende Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Chemikalien

Adipinsäure: R 36; S -; Schmp. 148-151 °C, Löslichkeit in Wasser 15 °C 14 g/l.

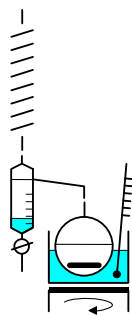
4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat: R 36/37/38; S 26-37; Schmp. 103-105 °C, wasserlöslich, hygroskopisch.

Cyclohexan: R: 11-38-50/53-65-67, S: 9-16-33-60-61-62; Sdp. 80 °C; Schmp. 6 °C; d = 0.78; Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa; Flammpunkt: -18 °C.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, d = 0.74; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

Durchführung

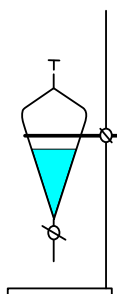
Betriebsanweisung beachten!

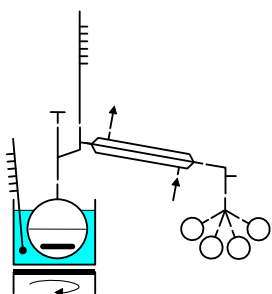


In einem 250 ml Rundkolben, der so am Stativ angeklammert wird, dass er in ein Ölbad mit Magnetrührer mit einer Hebebühne ein- bzw. ausgefahren werden kann, werden 14.61 g (0.10 mol) Adipinsäure zusammen mit 23.4 ml (18.5 g, 0.40 mol) Ethanol, 1.0 g 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 150 ml Cyclohexan vorgelegt. Man setzt jetzt einen Wasserabscheider mit Rückflusskühler auf (der Wasserabscheider wird am oberen Schriff (NS 29) an einem zweiten Stativ geklammert). Man erwärmt nun im Ölbad (Badtemp. 100-110°C) zum Sieden, Wasser aus dem Ethanol und 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wird jetzt mit dem Cyclohexan/ Wasser-Azeotrop ausgekreist, es setzt sich im graduierten Rohr des Wasserabscheiders ab. Die abgeschiedene Wassermenge wird in Abhängigkeit von der Zeit mitprotokolliert. Wenn kein Wasser mehr übergeht ist die Reaktion beendet (Dauer ca. 2 h), das Ölbad wird entfernt.

Isolierung und Reinigung

Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in einen 250 ml-Scheidetrichter überführt und mit 50 ml Wasser, dann mit 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (Scheidetrichter wegen der möglichen Entwicklung von Kohlendioxid öfters belüften) und zum Schluss nochmal mit 25 ml Wasser gründlich ausgeschüttelt (→ E₁). Die vereinigten Wasserphasen extrahiert man nochmal mit 50 ml Cyclohexan, die vereinigten organischen Phasen werden über wenig





Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert vom Trockenmittel über einen kleinen Büchnertrichter ab (mit 20 ml Cyclohexan nachwaschen) und destilliert das Lösungsmittel aus einem tarierten 250 ml NS29-Rundkolben am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck ab ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der ölige Rückstand ist das Rohprodukt, man bestimme die Rohausbeute!

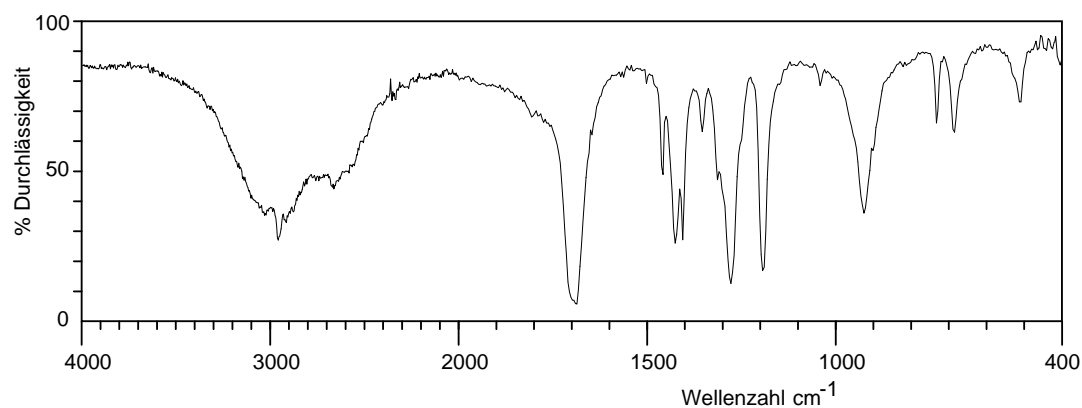
Das Rohprodukt wird in eine NS 14.5-Destillationsapparatur mit 100 ml Destillationskolben, Spinne tarierten Vorlagekölbchen (≤ 50 ml) überführt und bei vermindertem Druck (ca. 16 hPa) fraktionierend destilliert. Nach der Wegnahme eines kleinen Vorlaufs geht der Ester konstant bei 130–132°C/19 hPa (138–140 °C/ 27 hPa) als farblose Flüssigkeit über ($\rightarrow \mathbf{E}_2$).

Ausbeute **Reinprodukt**: 15.0–18.0 g (74–89%), $n_D^{20} = 1.4275$.

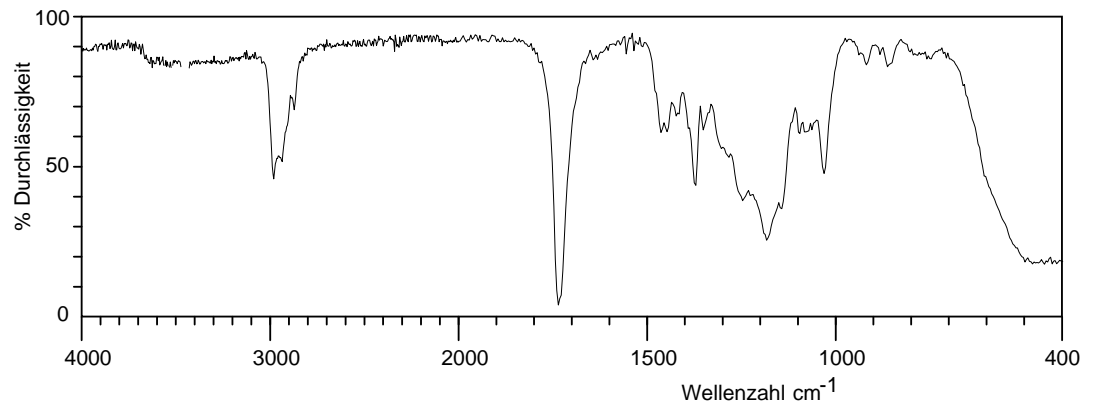
Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

- E₁**: Die wässrigen Phasen werden in den wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₂**: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen und in den Sammelbehälter für halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** geben.
- R₁** Das bei Normaldruck bis zu einer Siedetemperatur von 80 °C übergehende Lösungsmittel kann in den Sammelbehälter für *Recycling-Cyclohexan* gegeben werden

IR-Spektrum von Adipinsäure (KBr)



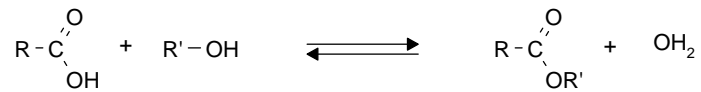
Valenzschwingungen: O-H (COOH): 3200-2300; C=O (COOH): 1690 cm^{-1} .

IR-Spektrum von Adipinsäurediethylester (Film)

Valenzschwingungen, C-H: 2980, 2940, 2875; C=O: 1735; C-O: 1185 cm⁻¹.

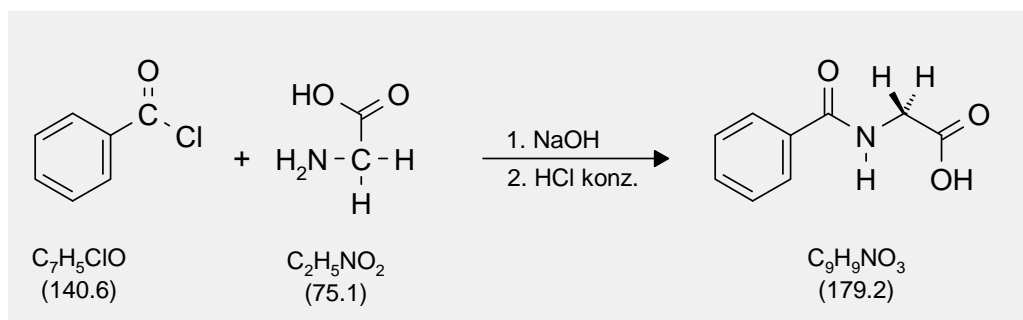
Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Durch das Entfernen des Wassers aus dem Reaktionsgleichgewicht durch azeotrope Destillation mit Cyclohexan lässt sich das Gleichgewicht der H⁺-katalysierten Veresterung von Carbonsäuren praktisch quantitativ auf die Produktseite verschieben:



Carbonsäuren, die gegenüber PCl₅ oder SOCl₂ zu empfindlich sind, die also nicht in die reaktiven Säurechloride überführt werden können, werden so glatt verestert.

4.3 Reaktion von Glycin mit Benzoylchlorid zu Hippursäure (Schotten-Baumann-Reaktion)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation.

Chemikalien

Glycin (Aminoessigsäure, Glycocol): Schmelzpunkt 262 °C (Zers.), Löslichkeit in Wasser bei 25 °C 250 g/l.

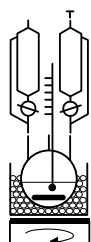
Benzoylchlorid: R 34; S 26-45; Sdp. 198 °C, Sdp. 79-82 °C/19 hPa, Schmp. -1 °C, Dampfdruck bei 32 °C: 1 hPa, Zersetzung in Wasser, d = 1.21, **wirkt ätzend**, Hautkontakt und Einatmen von Dämpfen vermeiden!

Natriumhydroxid: wirkt ätzend, Hautkontakt vermeiden!

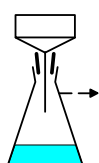
Salzsäure, konz.: 38-Gew. %, d = 1.19, **wirkt ätzend**, Hautkontakt und Einatmen von Dämpfen vermeiden!.

Durchführung

Betriebsanweisung beachten!



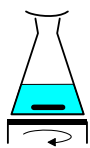
In einem 100 ml 3-Halskolben mit Magnetrührfisch und 2 Tropftrichtern wird eine Lösung von 4.88 g (65 mmol) Glycin in 30 ml Wasser vorgelegt. In einen der beiden Tropftrichter werden 7.0 ml (8.45 g, 60 mmol) Benzoylchlorid gefüllt, der Tropftrichter wird mit einem Stopfen verschlossen. In den anderen Tropftrichter werden 3.2 g (80 mmol) NaOH, gelöst in 6.5 ml Wasser gegeben, dieser Tropftrichter wird nicht verschlossen. Nun werden innerhalb von 30 min unter kräftigen Rühren das Benzoylchlorid und die Natronlauge aus beiden Tropftrichtern gleichzeitig zutropft. Die Tropfgeschwindigkeit sollte so eingestellt werden, dass die Reaktanden aus den beiden Tropftrichtern etwa gleich schnell zutropfen, die Reaktionstemperatur soll dabei 30 °C nicht überschreiten (Kühlbad). Die Reaktionslösung soll ständig schwach alkalisch bleiben (Zur Kontrolle wird mit dem Innenthermometer ein Tropfen der Reaktionsmischung auf ein angefeuchtetes Indikatorpapier gegeben). Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min gerührt.



Isolierung und Reinigung

Der Reaktionsansatz wird in einem 100 ml Becherglas unter Rühren mit einem Glasstab in 10 ml konz. Salzsäure eingegossen. Man lässt erkalten, saugt den ausgefallenen Niederschlag auf einem Büchnertrichter/Absaugflasche ab und wäscht mit 25 ml Wasser nach (→ **E1**).

Das Produkt wird auf dem Trichter durch Durchsaugen von Luft und Andrücken mit einem Spatel weitgehend getrocknet, anschließend wird im Exsikkator über "Orangeel" getrocknet. Ausbeute (g, %); Schmelzpunkt *Rohprodukt*.

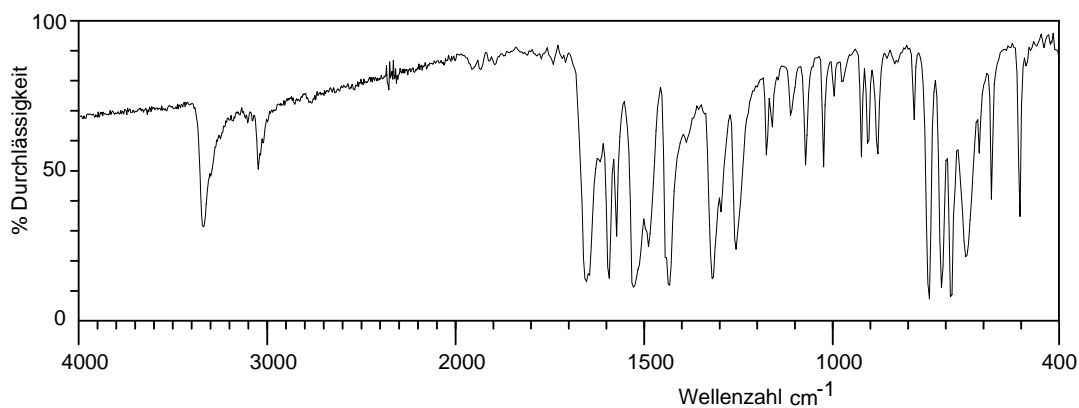


Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt in einem Erlenmeyerkolben in siedendem Wasser gelöst (mit Uhrglas abdecken!), zur Kristallisation lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und anschließend noch 1 h im Kühlschrank stehen. Man saugt dann auf einem Büchnertrichter ab (\rightarrow **E₁**), drückt mit dem Spatel oder einem Glasstöpsel fest an, saugt mit Luft weitgehend trocken und überführt in eine tarierte Porzellanschale. Nach vollständiger Trocknung im Exsikkator über Blaugel erhält man 7.5-8.1 g. (70-75%) reine Hippursäure, Schmp. 190-193°C.

Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Das Filtrat wird nach Neutralisation in das Abwasser gegeben, das Filterpapier kann in den normalen Abfall gegeben werden.

IR-Spektrum von Hippursäure (KBr)



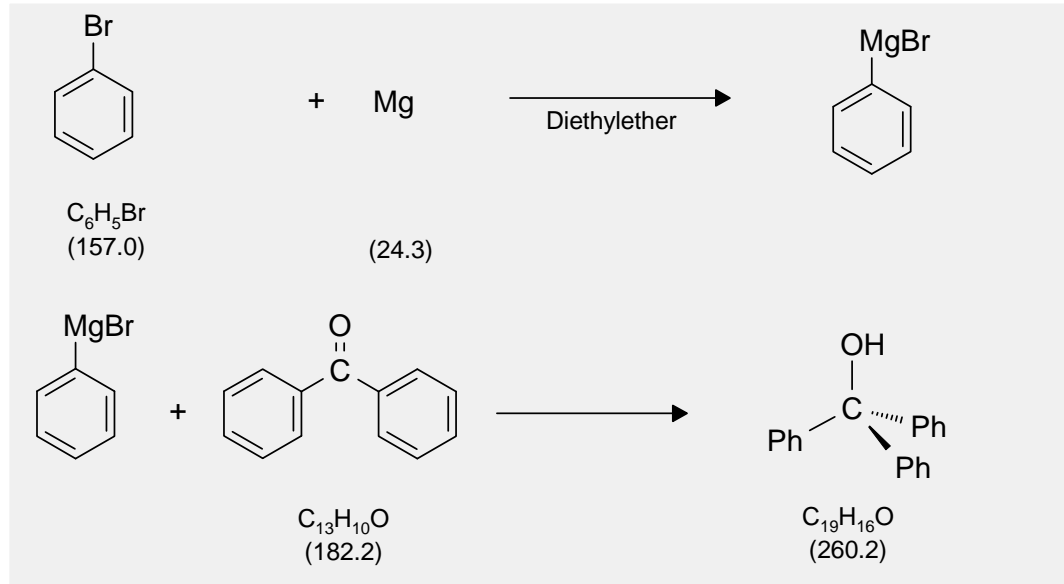
Valenzschwingungen: N-H: ; C=O (Carbonamid): ; C=C (aromat.): cm^{-1} .

Ergebnis und Schlussfolgerungen:

- Carbonsäurehalogenide bilden mit Aminen und Anilinen in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Natriumhydroxid (nach Schotten-Baumann) Carbonsäureamide bzw. Carbonsäureanilide.

4.4 Reaktion von Brombenzol mit Magnesium zu Phenylmagnesiumbromid (Grignard-Reaktion).

Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Benzophenon zu Triphenylmethanol (Triphenylcarbinol)



Arbeitsmethoden: Destillation bei Normaldruck, Umkristallisation.

Chemikalien:

Brombenzol: R 10-38-51; S 61; Sdp. 156°C; d = 1.500; $n_D^{20} = 1.5602$; Dampfdruck bei 20 °C: 4 hPa; Explosionsgrenze: 0.5-2.0 Vol%.

Benzophenon: R 50/53; S 61; , Schmp. 47-49°C; Dampfdruck (108°C): 1.3 hPa; unlöslich in Wasser.

Diethylether: R 12-19-22-66-67; S 9-16-29-33; Sdp. 34°C; d = 0.71; Dampfdruck bei 20°C: 587 hPa; Flammpunkt: -34°C; Explosionsgrenze: 1.7-48 Vol%; Löslichkeit in Wasser 20°C: 12 g/l. Der im Praktikum aufstehende Diethylether ist für die Grignard-Reaktion hinreichend trocken.

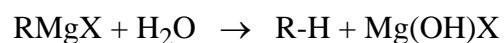
Achtung: Diethylether/Luftgemische können in weitem Bereich brisant explodieren, Etherdämpfe sind spezifisch schwerer als Luft. Bei Apparaturen, aus denen Ether abdestilliert wird, wird der Vorstoßnippel mit einem Gummischlauch versehen, der direkt in die Abzugsleitung führt.

Natriumdisulfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$): R 22-32-37-41; S 26-39; Löslichkeit in Wasser bei 20 °C: 640 g/ml.

Durchführung der Reaktion

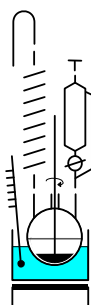
Betriebsanweisung beachten!

Grignardverbindungen werden durch Wasser zersetzt, es sind deshalb selbst Feuchtigkeitsspuren auszuschließen:



Alle Geräte müssen daher unbedingt trocken sein, Eisbad bereithalten!

Darstellung der Grignardlösung:



In einer 250 ml-Dreihalskolben-Reaktionsapparatur mit KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Trockenrohr und Tropftrichter (zunächst ohne Heizbad) legt man 2.60 g (0.11 mol) Mg-Späne vor und überschichtet mit 10 ml trockenem Diethylether.

Die Lösung von 15.7 g (10.5 ml, 0.10 mol) Brombenzol in 50 ml trockenem Diethylether wird nun in den Tropftrichter überführt und der Reaktionskolben in ein Ultraschallbad (mit warmen Wasser aus der Leitung) getaucht.

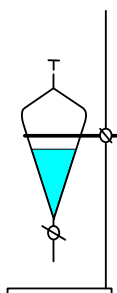
Ohne Rühren gibt man jetzt auf einmal 5–10 ml der Brombenzollösung zu und schaltet das Ultraschallbad ein. Das "Anspringen" der Bildung der Grignardverbindung zeigt sich dadurch, dass es lokal an den Magnesiumspänen zum Sieden des Ethers und Trübung der Reaktionsmischung kommt. Wenn die Reaktion nicht innerhalb weniger Minuten beginnt, kann noch ein Körnchen Iod zugegeben werden.

Nachdem die Grignardreaktion in Gang gekommen ist, wird das Ultraschallbad abgeschaltet und entfernt. Die Brombenzollösung wird unter schwachem Rühren so zu zugetropft, dass der Ether nur schwach siedet (bei zu stürmischer Reaktion kuppelt die entstehende Grignardverbindung bei ihrer Bildung mit Brombenzol zu Diphenyl! In diesem Fall muss mit einem Eisbad gekühlt werden).

Nach Zugabe des Halogenids rührt man noch 15 min bei Raumtemperatur, dann erwärmt man 15 min im Wasserbad zum schwachen Sieden. Die Grignardlösung muss klar und dunkelfarbig, das Magnesium weitgehend umgesetzt sein.

Umsetzung der PhMgBr-Lösung mit Benzophenon

Die Grignardlösung wird unter Rühren im Eisbad gekühlt (10 min), anschließend wird die Lösung von 14.6 g (0.08 mol) Benzophenon in 50 ml trockenem Diethylether unter Rühren innerhalb von 10 min zugetropft, nach Zugabe rührt man noch 15 min bei Raumtemperatur, anschließend erwärmt man 15 min im Wasserbad zum Sieden.



Isolierung und Reinigung

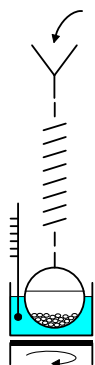
Unter Kühlung im Eisbad gibt man nach Wegnahme des Tropftrichters unter Rühren ca. 20 g fein zerstoßenes Eis (Mörser) und anschließend 20 ml eiskalte halbkonzentrierte Salzsäure (konz. Salzsäure/Wasser 1:1) zu. Es wird so lange gerührt, bis die Ether- und Wasserphase klar sind und sich sauber trennen.

Man überführt in einen 250 ml-Scheidetrichter und lässt die Ether- und die Wasserphase in 2 Erlenmeyerkolben ab. Die Wasserphase wird nochmal mit 50 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherphasen werden mit 20 ml gesättigter Natriumdisulfit-Lösung und dann nochmal mit 10 ml Wasser gewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Nach dem Trocknen über wenig Natriumsulfat wird vom Trockenmittel über einen kleinen Büchnertrichter abgesaugt und mit 20 ml Diethylether nachgewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_2$).

Der Ether wird aus einem tarierten 250 ml NS29-Rundkolben am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der erhaltene Rückstand wird im Kolben zur Entfernung von Lösungsmittelresten im Vakuum getrocknet. Durch Zurückwiegen des Destillationskolbens wird die Ausbeute Rohprodukt ermittelt.

Vom kristallinen Rückstand wird eine Probe entnommen, auf einem Filterpapier abgedrückt und der Schmp. des Rohprodukts bestimmt.

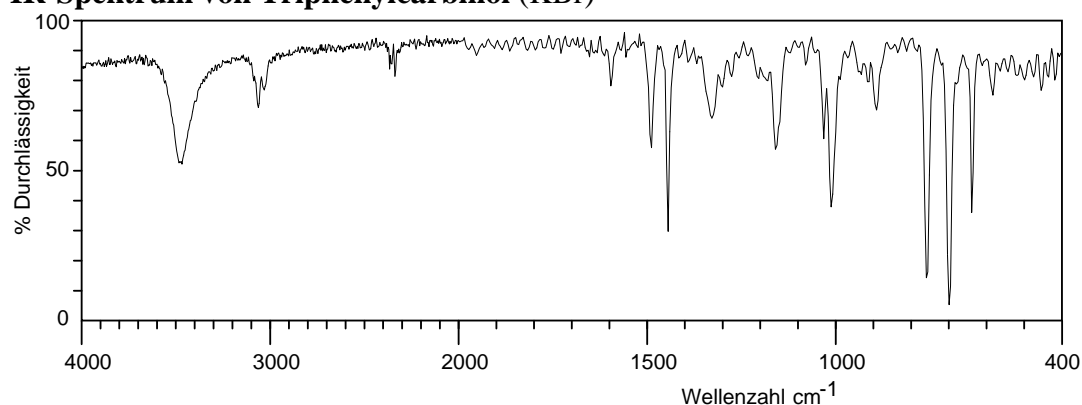
Umkristallisation in einem NS 29 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler aus 40–50 ml *n*-Propanol, zur Kristallisation lässt man 1 h im Kühlschrank stehen, saugt dann auf einem Büchnertrichter ab, drückt mit dem Spatel oder einem Glasstöpsel fest an, saugt mit Luft weitgehend trocken (\rightarrow **E₂**, **E₃**) und überführt in eine tarierte Porzellanschale. Nach vollständiger Trocknung im Exsikkator (1 h) erhält man 16.0 g. (77%) reines Triphenylcarbinol, Schmp. 162°C.



Hinweise zur Entsorgung (E)

- E₁**: Das wässrigen Phasen werden in den Sammelbehälter für halogenhaltigen wässrigen Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₂**: Filterpapiere und gebrauchtes Natriumsulfat werden in den Sammelbehälter für organische Feststoffe **F₂** gegeben.
- E₃**: Die Mutterlauge der Umkristallisation wird in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall **A₂** gegeben.
- R₁**: Der abdestillierte Diethylether wird in den Sammelbehälter für *Recycling-Diethylether* gegeben.

IR-Spektrum von Triphenylcarbinol (KBr)



Valenzschwingungen: O-H : 3490; =C-H : 3080, 3040; C=C : 1595, 1485 cm⁻¹

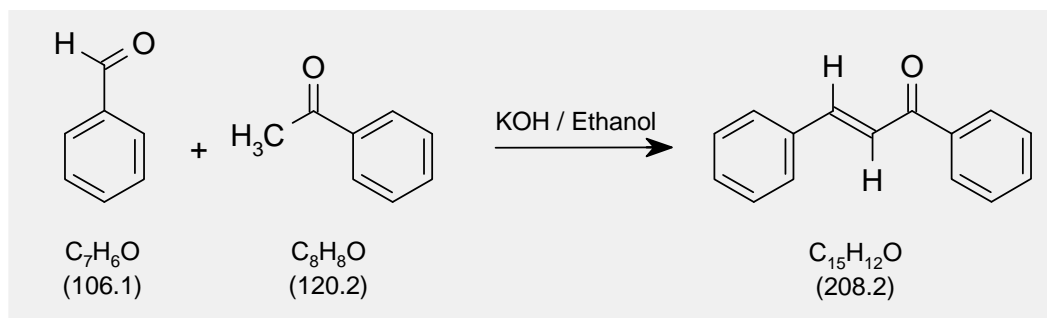
Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen

- Primäre, sekundäre und tertiäre Alkylhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide) reagieren in Ether mit Magnesium zu den metallorganischen Grignardverbindungen.
- Grignardverbindungen RMgX addieren sich an die Carbonylgruppe von Aldehyden, Ketonen, Carbonsäurechloriden, Carbonsäureestern und CO₂ zu primären (CH₂O), sekundären, tertiären Alkoholen und zu Carbonsäuren.
- Triphenylcarbinol entsteht sowohl aus Benzophenon und 1 Mol PhMgBr wie aus Benzosäureestern und 2 Mol PhMgBr.

5. Reaktionen reaktiver Methylenverbindungen

Aldolkondensationen

5.1 Gemischte Aldolkondensation von Benzaldehyd mit Acetophenon zu 1,3-Diphenyl-propen-2-on-1 (Benzalacetophenon)



Arbeitsmethoden: Destillation im Wasserstrahlvakuum, Umkristallisation

Chemikalien

Benzaldehyd: R 22; S 24; Sdp 66°C / 18 hPa, $d = 1.049$; $n_D^{20} = 1.5450$.

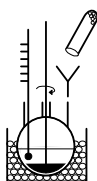
Acetophenon: R 22-36/38; Sdp. 202°C, Schmp. 19 °C; $d = 1.03$; $n_D^{20} = 1.5339$; Dampfdruck bei 25°C: 0.6 hPa; Flammpunkt: 82°C.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, $d = 0.74$; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

Kaliumhydroxid: R 35; S 26-37/39-45; hygroskopisch; **wirkt ätzend!**

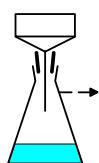
Durchführung der Reaktion

Betriebsanweisung beachten!



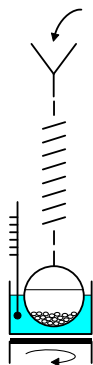
In einem 100 ml Dreihalsrundkolben mit KPG-Rührer und Innenthermometer werden 3.10 g (55 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser und 13 ml Ethanol gelöst. Anschließend werden über den freien Schliff 5.2 g (43 mmol) Acetophenon auf einmal zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren mit einem kalten Wasserbad auf eine Innentemperatur von 20 °C gebracht. Nun gibt man 4.6 g (43 mmol) Benzaldehyd auf einmal zu und rührt 2 h bei 20 °C. Wenn die Reaktionsmischung zäh wird, wird das Innenthermometer entfernt. Nach Ablauf dieser 2 h wird der Rührer abgestellt und der Reaktionskolben noch 1 h im Eisbad stehengelassen.

Isolierung und Reinigung



Das auskristallisierte Reaktionsprodukt wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt und portionsweise mit Wasser gewaschen bis das Filtrat neutral gegen pH-Papier reagiert. Man drückt den Niederschlag mit einem Spatel oder einem Glasstöpsel fest ab und wäscht nochmals mit ca. 5 ml eiskaltem Ethanol nach ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Man saugt Luft durch, bis das Produkt weitgehend trocken ist, überführt in eine tarierte Porzellanschale und lässt noch 1 h im evakuierten Exsikkator stehen.

Ausbeute **Rohprodukt**: 6.7-7.6 g.



Zur Reinigung wird das Rohprodukt in einem 100 ml-Rundkolben NS 29 mit Rückflusskühler in siedendem Ethanol gelöst (etwa 25–30 ml werden benötigt), zur Kristallisation lässt man 1 h bei Raumtemperatur, dann noch 1 h im Kühlschrank stehen.

Absaugen auf einem Büchnertrichter, wiederum mit wenig eiskaltem Ethanol nachwaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Lufttrocken saugen, dann im Vakuum-Exsikkator in einer tarierten Porzellanschale trocknen.

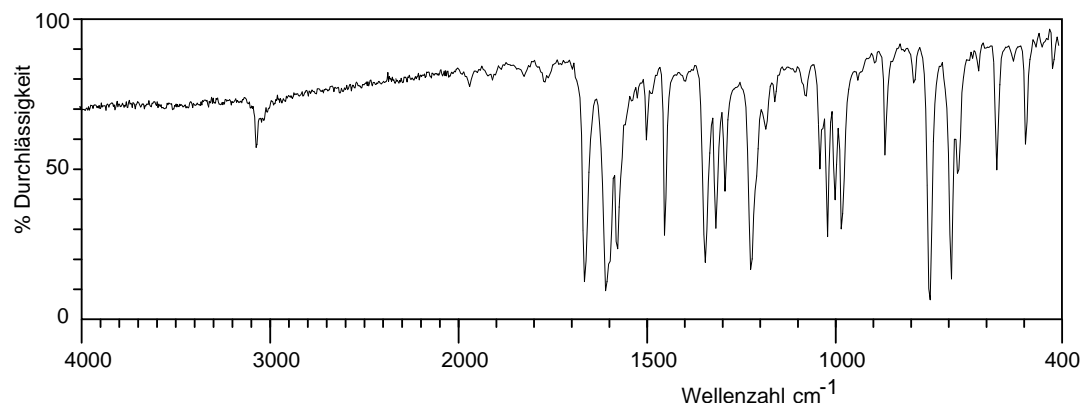
Ausbeute **Reinprodukt**: 6.1-6.6 g (68-74 %), Schmp. 57.5-58°C

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

E₁: Die wässrigen Lösungen mit organischen Verunreinigungen werden in den wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.

E₂: Das Filtrat wird in den halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** gegeben, das Filterpapier in den Sammelbehälter für festen org. Sonderabfall **F₂**.

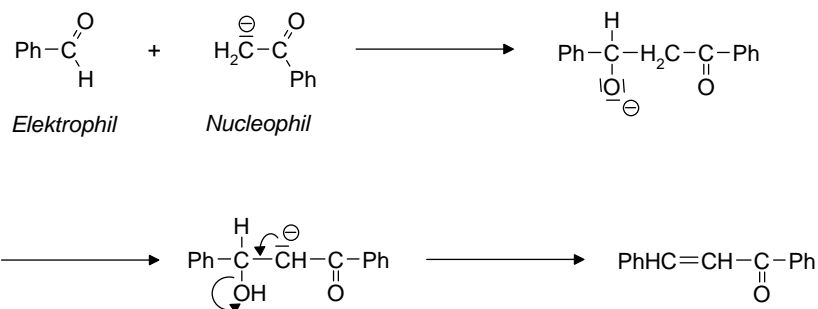
IR-Spektrum von Benzalacetophenon



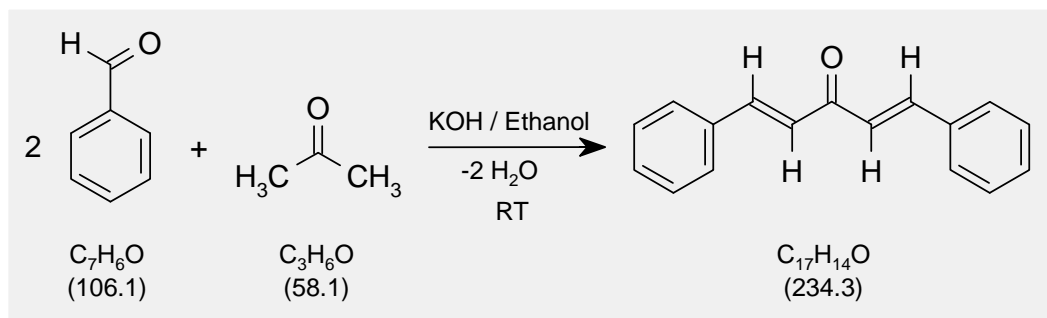
Valenzschwingungen: C=O: 1665; C=C: 1610 cm⁻¹

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Die baseninduzierte Aldolreaktion von Benzaldehyd als Elektrophil mit Acetophenon als Nucleophil führt wegen dem sich ausbildenden konjugierten System unmittelbar zur baseninduzierten Dehydratisierung und damit zum Aldolkondensationsprodukt:



5.2 Gemischte Aldolkondensation von Aceton mit Benzaldehyd (Molverhältnis 1:2) zu 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on (Dibenzalacetone)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Benzaldehyd: R 22; S 24; Sdp 66°C / 18 hPa, $d = 1.049$; $n_D^{20} = 1.5450$.

Aceton: R 11-36-66-67; S 9-16-26; Sdp. 56°C; $d = 0.79$; $n_D^{20} = 1.3588$; Flammpunkt: -20°C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 2.2 - 13 Vol%.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, $d = 0.74$; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

Kaliumhydroxid: R 35; S 26-37/39-45; hygroskopisch; **wirkt ätzend!**

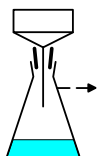
Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; $d = 1.05$; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.



Durchführung

Betriebsanweisung beachten!

In einem 100-ml-Erlenmeyerkolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Innenthermometer werden 10.1 ml (10.6 g, 0.10 mol) Benzaldehyd in 20 ml Ethanol und 3.7 ml (2.9 g, 50 mmol) Aceton vorgelegt. Unter Rühren lässt man eine Lösung von 1.68 g (30 mmol) Kaliumhydroxid in 15 ml Wasser so hinzutropfen, dass die Innentemperatur nicht über 25 °C steigt. Nach beendeter Zugabe wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt, danach 1.7 ml Eisessig zur Neutralisation zugegeben und mit dem Spatel gut durchgerührt.

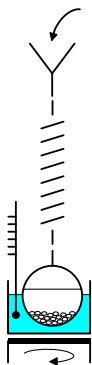


Isolierung und Reinigung

Anschließend wird das Rohprodukt auf einem Büchnertrichter abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen bis das Washwasser gegen pH-Papier neutral reagiert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Man drückt den Niederschlag mit einem Spatel oder einem Glasstößel fest ab, saugt Luft durch, bis das Produkt weitgehend trocken ist, überführt in eine tarierte Porzellanschale und trocknet im Exsikkator über "Orange-Gel".

Rohausbeute: 11.5 g (99 %), Schmp. 102-106 °C.

Zur Reinigung wird in einem 100 ml Rundkolben NS 29 mit Rückflusskühler aus siedendem Ethanol umkristallisiert.



Absaugen auf einem Büchnertrichter, wiederum mit wenig eiskaltem Ethanol nachwaschen (\rightarrow **E₂**). Lufttrocknen, dann im Vakuum-Exsikkator in einer tarierten Porzellanschale trocknen.

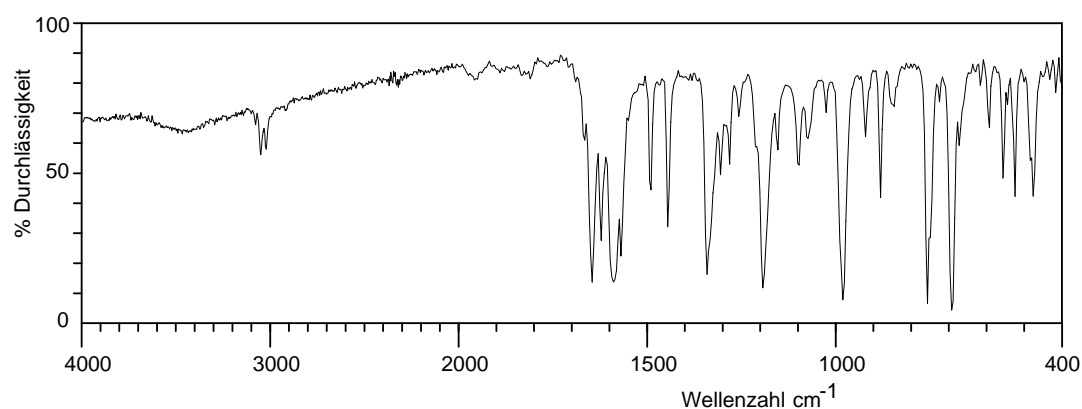
Reinausbeute: 7.5 g (64 %), Schmp. 110-111°C, leuchtend gelbe Kristalle.

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

E₁: Die wässrigen Lösungen mit organischen Verunreinigungen werden in den wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.

E₂: Das Filtrat wird in den halogenfreien org. Sonderabfall **A₂** gegeben, das Filterpapier in den Sammelbehälter für festen org. Sonderabfall **F₂**.

IR-Spektrum von Dibenzalacetone

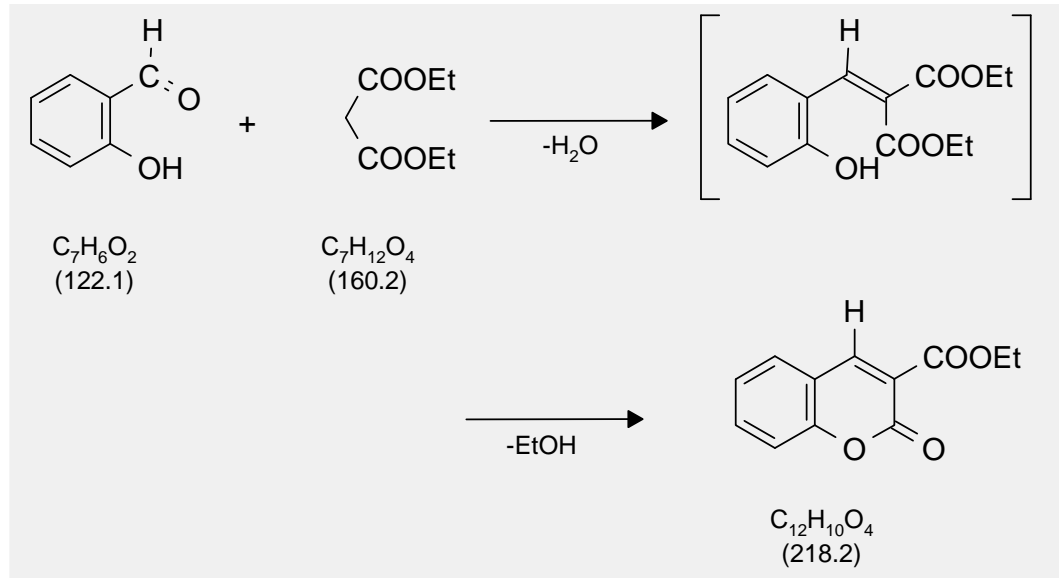


Valenzschwingungen: =C-H: 3060, 3030; C=O: 1650; C=C: 1605 cm^{-1}

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Bei einem Molverhältnis Benzaldehyd : Aceton 2:1 erfolgt die Aldolreaktion an beiden Methylgruppen des Acetons. Die spontane Wasserabspaltung aus dem Aldoladditionsprodukt ist auf die Ausbildung des konjugierten π -Systems zurückzuführen, es handelt sich also um eine Aldolkondensation.

5.3 Aldolkondensation von Salicylaldehyd (2-Hydroxybenzaldehyd) mit Diethylmalonat (Malonsäurediethylester) zu Cumarin-3-carbonsäureethylester (Knoevenagel-Kondensation)



Arbeitsmethoden: Destillation im Wasserstrahlvakuum, Arbeiten mit dem Wasserabscheider, Umkristallisation

Chemikalien:

Salicylaldehyd: R 21/22-36/38; S 36/37; Sdp. 196°C, Schmp. -7 °C; d = 1.17; Dampfdruck bei 33 °C: 1.3 hPa; Flammpunkt: 77 °C.

Diethylmalonat: R -; S 24/25; Sdp. 199°C, 90°C / 21 hPa; d = 1.05; Dampfdruck bei 40 °C: 1.3 hPa; Flammpunkt: 73 °C.

Cyclohexan: R: 11-38-50/53-65-67, S: 9-16-33-60-61-62; Sdp. 80 °C; Schmp. 6 °C; d = 0.78; Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa; Flammpunkt: -18 °C.

Piperidin: R 11-23/24-34; S 16-26-27-45; Sdp. 106°C; Schmp. -10°C; d = 0.86; Dampfdruck bei 20 °C: 33 hPa; Flammpunkt: 16 °C; unbegrenzt mischbar mit Wasser Explosionsgrenze 1.5 - 10.3 Vol-%.

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

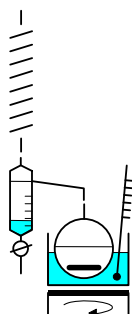
Achtung: Heißer Eisessig wirkt stark ätzend und blasenziehend auf der Haut!

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, d = 0.74; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

Durchführung der Reaktion

Betriebsanweisung beachten! Durchführung der Reaktion im Abzug!

In einem 100 ml Rundkolben (NS 29) werden 6.4 ml (7.32 g; 60 mmol) Salicylaldehyd, 9.5 ml (9.60 g; 60 mmol) Diethylmalonat, 1 ml (0.86 g) Piperidin (Einmalschutzhandschuhe, Abzug) und 0.2 ml Eisessig in 40 ml Cyclohexan gelöst.

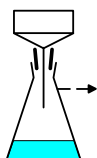


Danach wird der Wasserabscheider mit Rückflusskühler aufgesetzt, der Wasserabscheider wird am oberen NS 29-Schliff an einem zweiten Stativ angeklammert. Das schräge Steigrohr vom Reaktionskolben zum Rückflusskühler wird zur Wärmeisolierung mit Aluminiumfolie umwickelt.

Man erhitzt nun unter Rückfluss zum Sieden (Badtemperatur ca. 100°C), das Reaktionswasser wird durch das Azeotrop Cyclohexan/Wasser "ausgekreist".

Wenn die Wasserabscheidung beendet ist, (es sind etwa 4.6 ml Wasser zu erwarten, Reaktionszeit ca. 2 h) lässt man abkühlen.

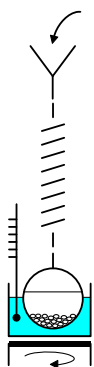
Isolierung und Reinigung



Der Reaktionskolben wird in ein Eisbad gestellt, der Cumarin-3-carbonsäureethylester kristallisiert aus (evtl. muss erst mit einem Spatel oder Glasstab angerieben werden).

Das ausgefallene Produkt wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$), der Niederschlag wird mit einem Spatel oder einem Glasstöpsel fest angedrückt und durch das Durchsaugen von Luft weitgehend von anhaftenden Lösungsmitteln befreit. Man überführt in eine tarierte Porzellanschale und trocknet im Exsikkator.

Ausbeute **Rohprodukt**: 11-13 g, Schmp. 85-88°C.



Zur Reinigung wird der Cumarinsäureester in einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler im Ölbad mit 20 ml Ethanol zum Sieden erhitzt (Siedesteinchen), durch den Rückflusskühler gibt man in 5 ml-Portionen Ethanol so zu, dass sich der Ester in siedendem Ethanol gerade löst.

Man nimmt den Kolben aus dem Ölbad (Ölfilm abwischen!) und versetzt die heiße Lösung unter Umschwenken vorsichtig tropfenweise mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Die Kristallisation wird durch Anreiben oder Versetzen mit einem Impfkristall aus dem Rohprodukt beschleunigt, man lässt noch 1 h im Kühlschrank stehen, saugt ab ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) und trocknet im Exsikkator wie oben.

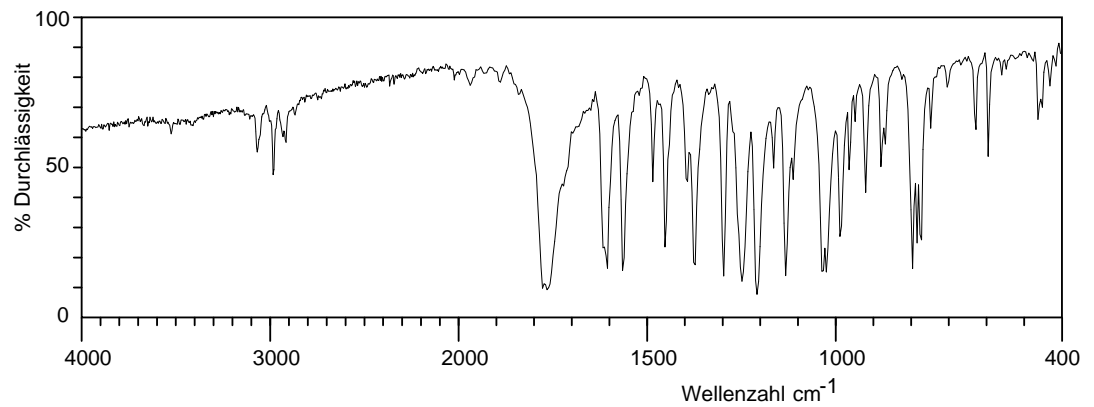
Ausbeute **Reinprodukt** 9.15-11.1 g (70-85%) farblose Kristalle, Schmp. 92°C.

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

E₁: Das Filtrat enthält schwer abtrennbare Verunreinigungen und kann daher nicht aufgearbeitet werden. Es wird deshalb in den halogenfreien organischen Sonderabfall **A₂** gegeben.

E₂: Die wässrige ethanolische Mutterlauge wird in den wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.

IR-Spektrum von Cumarin-3-carbonsäureethylester

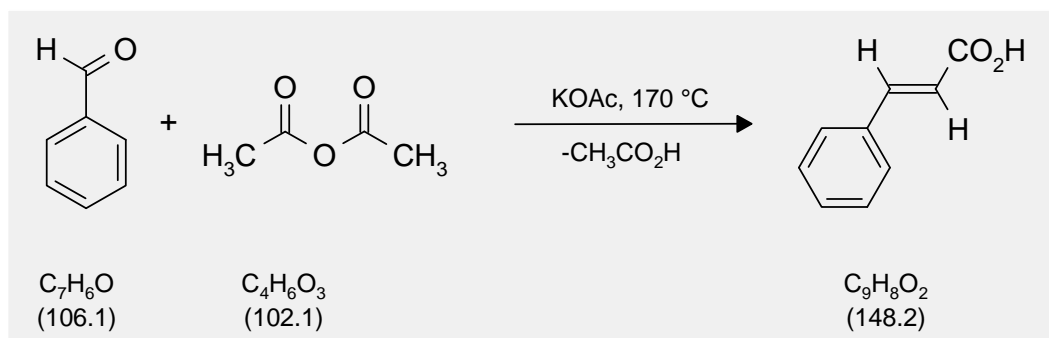


Valenzschwingungen: =C-H: 3050; C=O: 1750, 1765; C=C: 1600, 1605 cm⁻¹.

Ergebnis und Schlussfolgerung

- Malonsäureester (Cyanessigsäureester, Malondinitril) können mit Piperidinacetat nach Knoevenagel mit Aldehyden und Ketonen im Sinne einer Aldolkondensation umgesetzt werden.
- Die Bildung des Cumarin-3-carbonsäureethylesters aus dem Benzalmalonester ist eine intramolekulare Umesterung = Lactonbildung.

5.4 Reaktion von Benzaldehyd mit Acetanhydrid zu Zimtsäure (Perkin-Reaktion)



Arbeitsmethoden: Destillation im Wasserstrahlvakuum, Umkristallisation

Chemikalien

Benzaldehyd: R 22; S 24; Sdp 66°C / 18 hPa, d = 1.049; $n_D^{20} = 1.5450$.

Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid): R: 10-20/22-34; S: 26-36/37/39-45; Sdp. 140 °C; d = 1.08; $n_D^{20} = 1.3903$; Dampfdruck bei 20 °C: 5 hPa; Flammpunkt 40 °C; Explosionsgrenze 2-10.2 Vol %.

Kaliumacetat: R: -; S -; Schmp. 292 °C.

tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Schmp. -108 °C, d = 0.74; Flammpunkt: -28 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, d = 0.74; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

Durchführung der Reaktion

Betriebsanweisung beachten! Versuchsdurchführung im Abzug.

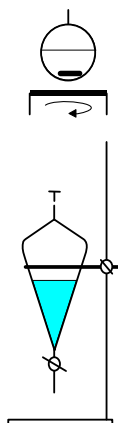
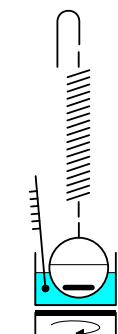
In einem 50 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler als Luftkühler (ohne Wasserkühlung!) und Trockenrohr werden 7.6 ml (7.95 g, 75 mmol) Benzaldehyd, 9.3 ml (12.8 g, 125 mmol) Acetanhydrid und 5.5 g wasserfreies, gepulvertes Kaliumacetat vorgelegt.

In einem Ölbad wird nun 1 h auf 160 °C Badtemperatur, anschließend 2 h auf 170-180 °C Badtemperatur erhitzt (Abzug!).

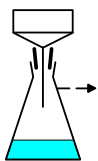
Isolierung und Reinigung

Die noch heiße, flüssige Reaktionsmischung wird nun in einen 250 ml Rundkolben NS 29 unter Rühren mit einem starken Magnetrührstab in 25 ml Wasser eingegossen. Man versetzt jetzt mit 0.2 ml alkoholischer Methylrotlösung und gibt 2 N Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion (Indikatorumschlag nach gelb!) zu. (Ungefährer Verbrauch: 125 ml 2 N NaOH.)

Die wässrige Lösung wird in einem 500 ml-Scheidetrichter mit 50 ml tert-Butylmethylether intensiv ausgeschüttelt (→ E₁), die wässrige Phase gibt man wieder in den 250 ml Rundkolben zurück. Zur Entfernung von im Wasser



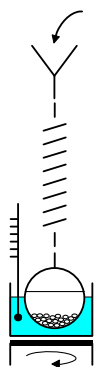
gelösten Ether wird der Kolben unter magnetischem Rühren über einen Vorstoß NS 29 direkt an der Vakuumleitung evakuiert.



Zur Freisetzung der *trans*-Zimtsäure aus ihrem Natriumsalz gibt man unter Umschwenken konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion (Merck-Indikatorpapier) zu. (Verbrauch ca. 25 ml).

Man stellt zur Vervollständigung der Abscheidung noch 30 min in ein Eisbad und saugt über einen Büchnertrichter ab. Abpressen des Produkts mit einem Spatel oder einem Glasstöpsel, nachwaschen mit 10 ml kaltem Wasser ($\rightarrow E_2$). Durch Durchsaugen von Luft (15 min) wird der Niederschlag weitgehend getrocknet, man überführt in eine tarierte Porzellanschale und trocknet - über Nacht - im Exsikkator.

Ausbeute **Rohprodukt**: 7.0-7.9 g (63-72 %), Schmp. 129-131 °C;



Zur Reinigung wird in einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler in siedendem Ethanol (soviel als nötig, Zugabe durch den Rückflusskühler, etwa 10 ml) gelöst, dann gibt man unter Umschwenken heißes destilliertes Wasser mit der Tropfpipette solange zu, bis sich die Lösung trübt und die Kristallisation beginnt (ca. 1.5-2 ml). Zur vollständigen Kristallisation lässt man verschlossen noch 1 h im Eisbad stehen und saugt über einen Büchnertrichter ab ($\rightarrow E_3$), Niederschlag wie oben fest andrücken und an der Wasserstrahlpumpe lufttrocknen. In einer tarierten Porzellanschale wird im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute **Reinprodukt**: 6.2-7.0 g (57-63%), Schmp. 134-136 °C.

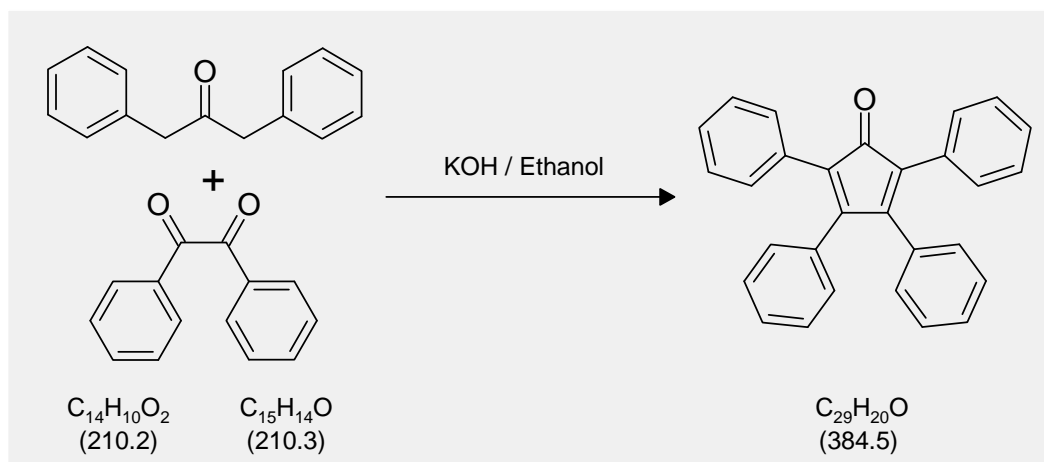
Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

E₁: Die organische Phase enthält nicht umgesetzten Benzaldehyd. Sie wird deshalb in den halogenfreien organischen Sonderabfall **A₂** gegeben.

E₂: Die wässrigen Phasen können in das Abwasser gegeben werden.

E₃: Die wässrige ethanolische Mutterlauge wird in den wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.

5.5 Kondensation von 1,3-Diphenyl-2-propanon mit Benzil unter Basen-Katalyse zu Tetraphenylcyclopentadienon



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Benzil: R: 36/38, S: -; Schmp. 95–96 °C

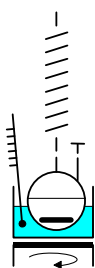
1,3-Diphenyl-2-propanon: R: -, S: 24/25; Schmp. 35 °C

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

Kaliumhydroxid: R 35; S 26-37/39-45; hygroskopisch; **wirkt ätzend!**

Durchführung der Reaktion

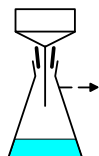
Betriebsanweisung beachten!



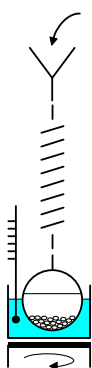
In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 5.0 mmol (1.05 g) Benzil und 5.0 mmol (1.05 g) 1,3-Diphenyl-2-propanon mit 10 ml Ethanol versetzt. Man erhitzt bis auf eine Ölbadtemperatur von 70 °C und gibt dann mit Hilfe einer Pipette eine Lösung von 2.7 mmol (0.15 g) Kaliumhydroxid in 1 ml Ethanol hinzu.

Es wird noch 15 min unter Rückfluss erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Vervollständigung der Kristallisation stellt man den verschlossenen Kolben ca. 30 min in ein Eisbad.

Isolierung und Reinigung



Der Feststoff wird über einen Hirschtrichter abgesaugt und zweimal mit je 3 ml kaltem Ethanol nachgewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Nach dem Trocknen im Exsikkator über Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator („OrangeGel“) werden die Ausbeute und der Schmelzpunkt des Rohproduktes bestimmt.



Zur Reinigung wird das Rohprodukt in einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler aus Ethanol (soviel als nötig, Zugabe durch den Rückflusskühler, etwa 10 ml) umkristallisiert. Zur vollständigen Kristallisation lässt man nach dem Abkühlen noch 1 h im Eisbad stehen und saugt über einen Hirschtrichter ab (→ **E₁**), Niederschlag wie oben fest andrücken und in einer tarierten Porzellanschale im Vakuum-Exsikkator trocknen.

Ausbeute **Reinprodukt**: 1.73-1.54 g (80-90%), Schmp. 218–220 C.

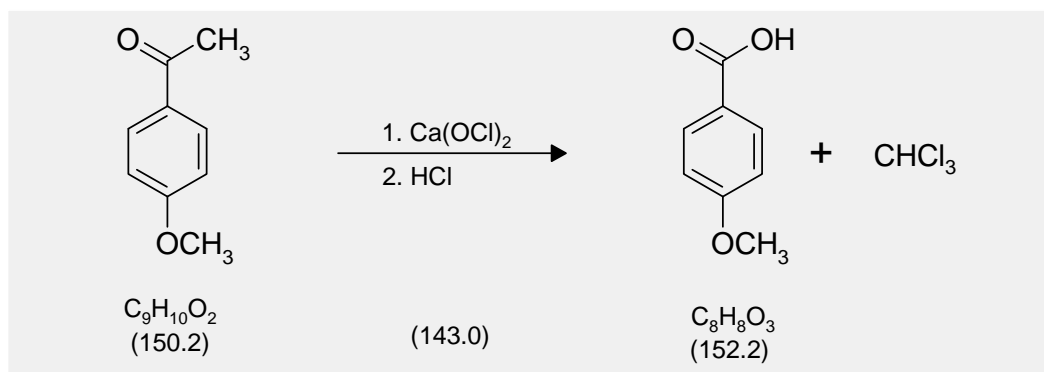
Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

E₁: Alle Filtrate werden in den org. Sonderabfall **A1** gegeben, die Filterpapier in den Sammelbehälter für Feststoffe.

Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen

Die doppelte baseninduzierte Aldolkondensation kann zum Aufbau von cyclischen Systemen eingesetzt werden. Das vierfach phenylsubstituierte Cyclopropadienon besitzt eine intensive rotviolette Farbe, die auf das ausgedehnte, kreuzkonjugierte π -System zurückzuführen ist.

5.6 Umsetzung von 4-Methoxyacetophenon mit Calciumhypochlorit zu 4-Methoxybenzoesäure (Haloform-Reaktion)



Arbeitsmethoden: Ausschütteln, Umkristallisation

Chemikalien

4-Methoxyacetophenon: R 22, S: 24/25; Schmp. 36-38 °C, Sdp. 265 °C

Calciumhypochlorit (Gehalt ca. 65%): R: 8-22-31-34-50, S: 26-36/37/39-45-61; **wirkt ätzend**, Hautkontakt vermeiden.

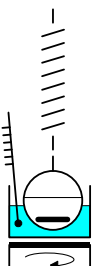
Aceton: R 11-36-66-67; S 9-16-26; Sdp. 56°C; d = 0.79; $n_D^{20} = 1.3588$; Flammpunkt: -20°C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 2.2 - 13 Vol%.

Essigsäureethylester (Ethylacetat): R 11-36-66-67, S 16-26-33; Sdp. 77 °C; d = 0.90; Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa, Flammpunkt -4 °C.

Durchführung der Reaktion

Betriebsanweisung beachten! Versuchsdurchführung im Abzug.

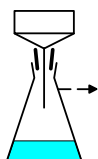
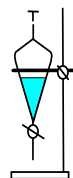
In einem 250-ml-Kolben werden 25 mmol (3.76 g) 4-Methoxyacetophenon in 70 ml Wasser vorgelegt, 50.0 mmol (11.0 g, 65%) Calciumhypochlorit dazugegeben. Der Rückflusskühler wird aufgesetzt und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird noch 30 min zum Rückfluss erhitzt.

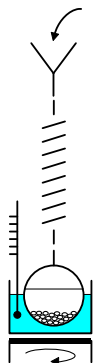


Isolierung und Reinigung

Zur erkalteten Reaktionsmischung werden unter fortgesetztem Rühren 100 ml 2 M Salzsäure langsam über den Rückflusskühler zugegeben noch 15 min. bei Raumtemperatur gerührt und dann etwa 30 min. im Eisbad gekühlt.

Die Reaktionsmischung wird in einen 500 ml Scheidetrichter überführt. Der Reaktionskolben mit 100 ml Ethylacetat ausgespült und die Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter gegeben. Die Mischung wird kräftig geschüttelt, nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase nochmals mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die wässrige Phase wird verworfen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$), die beiden organischen Phasen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{E}_2, \mathbf{R}_1$) und die Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts bestimmt.





Zur Reinigung wird das Rohprodukt in einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler aus 50 %igem, wässrigem Ethanol (soviel als nötig, Zugabe durch den Rückflusskühler, etwa 50 ml) umkristallisiert. Zur vollständigen Kristallisation lässt man nach dem Abkühlen noch 1 h im Eisbad stehen und saugt über einen Hirschtrichter ab ($\rightarrow \mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2$), Niederschlag wie oben fest andrücken und in einer tarierten Porzellanschale im Vakuum-Exsikkator trocknen.

Ausbeute **Reinprodukt**: 2.80–3.1 g (74–81%), Schmp. 184–185 C.

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

E₁: Die wässrige Phase und die Mutterlauge der Umkristallisation werden in den Sammelbehälter für wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.

E₂: Das Filterpapier in den Sammelbehälter für Feststoffe gegeben.

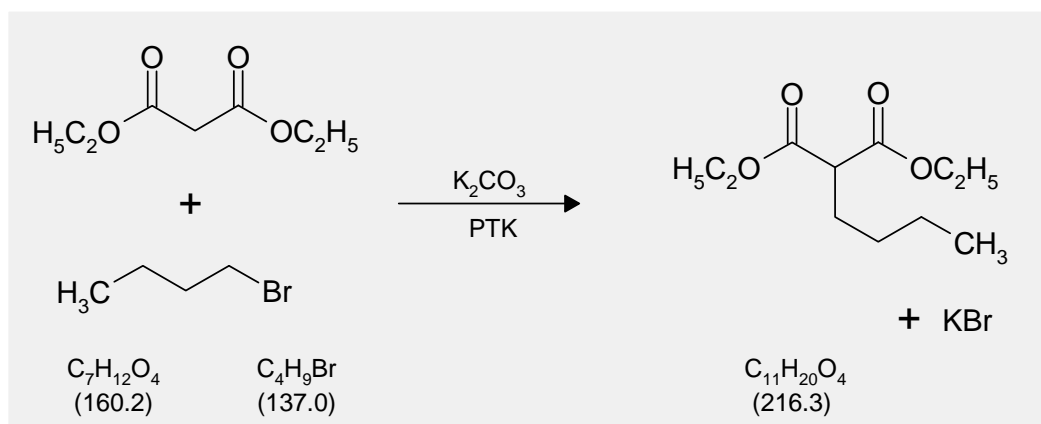
R₁: Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für Recycling-Ethylacetat gegeben.

Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen

Die Haloformspaltung kann zum oxidativem Abbau von Methylketonen zu den entsprechenden Carbonsäuren verwendet werden. Doppelbindungen in α, β -Position werden unter den Reaktionsbedingungen nicht angegriffen.

Wird statt Hypochlorit Hypojodit verwendet entsteht das schwerlösliche Jodoform. Wegen seiner gelben Farbe und seines charakteristischen Geruchs kann diese Reaktion als Nachweisreaktion auf Methylketone eingesetzt werden.

5.7 Alkylierung von Malonsäurediethylester mit 1-Brombutan zu 2-(Ethoxycarbonyl)hexansäureethylester unter Phasentransfer-Katalyse



Arbeitsmethoden: Destillation unter vermindertem Druck

Chemikalien

Malonsäurediethylester: R: -, S: 24/25; Sdp. 199 °C, d = 1.05 g/ml, n_D^{20} : 1.4135

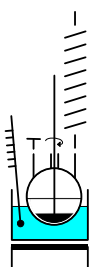
1-Brombutan: R 11-36/37/38, S 16-26-33; Sdp. 100-104 °C, d = 1.27 g/ml, n_D^{20} : 1.4394

18-Krone-6: R 22, S 24/25; ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$, 264.3), Phasentransfer-Katalysator

Adogen 464 (techn. Methyltrioctylammoniumchlorid): R 22-36/38; S -; d=0.89 g/ml, verursacht Verätzungen

Cyclohexan: R: 11-38-50/53-65-67, S: 9-16-33-60-61-62; Sdp. 80 °C; Schmp. 6 °C; d = 0.78; Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa; Flammpunkt: -18 °C.

Durchführung der Reaktion



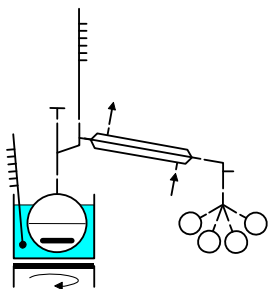
Betriebsanweisung beachten! Versuchsdurchführung im Abzug.

In einen 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Heizbad gibt man in dieser Reihenfolge 0.10 mol (15.3 ml) Malonsäurediethylester, 0.105 mol (11.4 ml) 1-Brombutan, 100 ml Cyclohexan, 0.24 mol (33.2 g) Kaliumcarbonat (techn. Qualität), 3 mmol (0.79 g) 18-Krone-6 und 3 mmol (1.21 g) Adogen und erhitzt die Suspension 2 h unter gutem Rühren und Rückfluss.

Isolierung und Reinigung



Man kühlt die Suspension im Wasserbad auf Raumtemperatur, gibt 150 ml Wasser zu und rührt bis alles gelöst ist. Man gießt die beiden Phasen in einen 500-ml-Scheidetrichter, spült den Kolben mit Cyclohexan nach (2 x 30 ml), trennt die wässrige Phase ab ($\rightarrow \text{E}_1$) und extrahiert die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat (2 x 50 ml) ($\rightarrow \text{E}_1$). Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Mit Hilfe des Witt'schen Topfes wird vom Trockenmittel direkt in einen 250 ml NS29-Rundkolben abfiltriert, das Trockenmittel wird mit etwas Cyclohexan nachgewaschen ($\rightarrow \text{E}_2$). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei



vermindertem Druck abdestilliert (\rightarrow **R₁**). Der flüssige Rückstand wird in einen 50 ml Rundkolben überführt und bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Man bestimme Ausbeute und Brechungsindex der einzelnen Fraktionen, Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt (\rightarrow **E₃**). Ausb. 75-85%, Sdp. 114-116 °C/16 hPa, $n_D^{20} = 1.4220$.

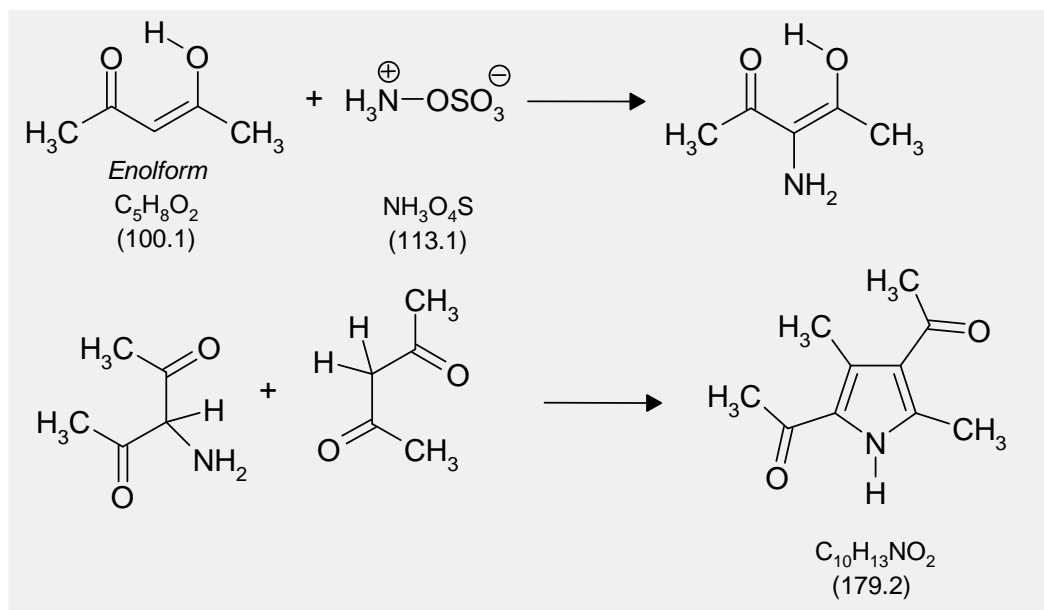
Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

- E₁**: Die wässrigen Phasen werden in den Sammelbehälter für wässrigen org. Sonderabfall **B1** gegeben.
- E₂**: Das Trockenmittel wird in den Sonderabfall für Feststoffe gegeben..
- E₃**: Der Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen werden in den org. Sonderabfall **A2** gegeben.
- R₁**: Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für Recycling-Cyclohexan gegeben.

Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen

Malonester lassen sich mit allen Alkylierungsmitteln am aciden Kohlenstoffatom alkylieren. Unter den hier angewandten Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse vermeidet man eine doppelte Alkylierung.

5.8 Aminierung von Acetylaceton zu Aminoacetylaceton und anschließende Cyclokondensation mit Pentan-2,4-dion zu 2,4-Diacetyl-3,5-dimethylpyrrol (Knorr'sche Pyrrol-Synthese)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Pentan-2,4-dion (Acetylaceton): R: 10-22, S: 21-23-24/25; Sdp. 139 °C, d = 0.97 g/mol.

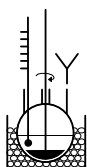
Hydroxylamin-O-sulfonsäure: R: 34, S: 26-36/37/39-45; Zersetzt sich beim Erhitzen!

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

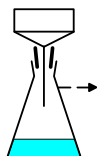
Durchführung der Reaktion

Betriebsanweisung beachten! Versuchsdurchführung im Abzug.



In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter werden 37.5 ml 2 M Natronlauge und 50 mmol (5.15 ml) Acetylaceton gemischt und unter Rühren im Eisbad auf 0–5 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden 25 mmol (2.83 g) Hydroxylamin-O-sulfonsäure über einen Pulvertrichter auf einmal zugegeben und die Mischung noch 15 min. im Eisbad weiter gerührt. Anschließend tropft dann unter fortgesetzter Kühlung 30 mmol (1.70 ml) Eisessig zu und rührt noch 2–3 h unter Eiskühlung.

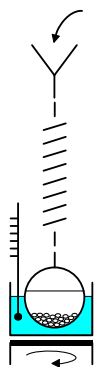
Isolierung und Reinigung



Der hellgelbe Niederschlag wird über einem Büchnertrichter abgesaugt, mit wenig Eiswasser (→ **E1**) gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kieselgel („OrangeGel“) getrocknet. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

Das Rohprodukt wird in einem 50-ml-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler aus möglichst wenig Ethanol umkristallisiert. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird noch etwa 1 h Stunde im Eisbad gekühlt und anschließend über einen Büchnertrichter abgesaugt (\rightarrow **E₂**). Das Kristallisat wird in eine tarierte Porzellanschale überführt und im Vakuumexsikkator über Kieselgel („Orangegel“) getrocknet.

Ausbeute **Reinprodukt**: 1.35–1.79 g (30–40%), Schmp. 133-134 °C.



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

E₁: wässrige Lösung und Mutterlaugen mit org. Verunreinigungen werden in den wässrigen org. Sonderabfall **B1** gegeben.

E₂: Die Mutterlauge wird in den organischen halogenfreien Sonderabfall **A2** gegeben.

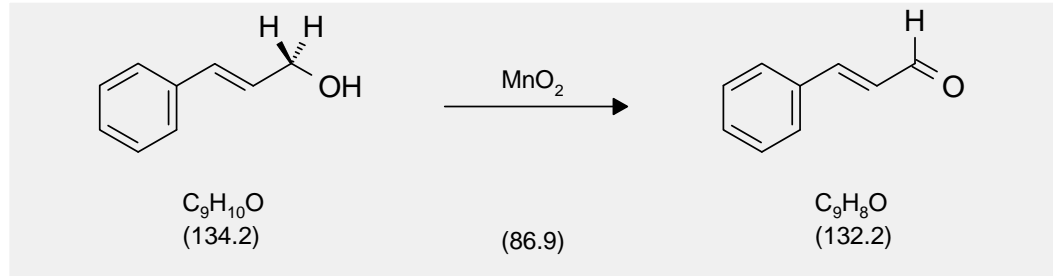
Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen

Durch elektrophile Aminierung der Enolate von β -Dicarbonylverbindungen entstehen α -Aminoketone, die *in situ* mit überschüssiger β -Dicarbonylverbindung zu einem Pyrrol kondensieren, Dieser Ringschluss entspricht der letzten Stufe der Knorr'schen Pyrrol-Synthese.

Die ursprüngliche Variante der Knorr'schen Pyrrolsynthese bestand darin, Acetessigester über die Nitrosierung zum Oxim zu 50% in den Aminoacetessigsäureester zu überführen, der in einer "Eintopfreaktion" mit den verbleibenden 50% Acetessigester die Knorr'sche Pyrrolsynthese eingeht.

6. Oxidations-Reduktionsreaktionen

6.1. Umsetzung von Zimtalkohol mit „aktivem“ Mangan(IV)-oxid zu Zimtaldehyd



Arbeitsmethoden: Destillation im Ölpumpenvakuum

Chemikalien

Zimtalkohol (*E*-3-Phenyl-2-propen-1-ol): R: 22-43, S: 24/25-37; Schmp. 31-34 °C, Sdp. 258 °C, begrenzt wasserlöslich.

Cyclohexan: R: 11-38-50/53-65-67, S: 9-16-33-60-61-62; Sdp. 80 °C; Schmp. 6 °C; $d = 0.78$; Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa; Flammpunkt: -18 °C.

Mangan(IV)-oxid (Braunstein) gefällt aktiv: R: 20/22, S: 25; das käufliche Produkt dieser Spezifikation kann eingesetzt werden.

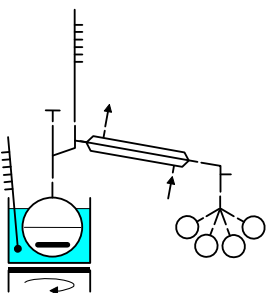
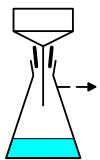
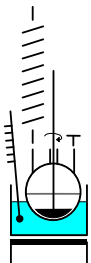
Durchführung

Betriebsanweisung beachten!

In einem 500-ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und PVC-Stopfen auf der freien Schlifföffnung werden 130 g aktiver Braunstein in 180 ml Cyclohexan vorgelegt. Unter Rühren gibt man bei Raumtemperatur über die freie Schlifföffnung portionsweise 13.4 g (0.10 mol) Zimtalkohol zu der kräftig gerührten Mischung (Schlifföffnung immer wieder verschließen!) und erhitzt anschließend 2 h unter Rückfluss.

Isolierung und Reinigung

Die erkaltete Reaktionsmischung wird über einen Büchnertrichter abgesaugt. Dazu ist es wichtig, dass das Filterpapier zuvor mit Cyclohexan angefeuchtet wurde. Der Filtrückstand wird noch zweimal mit je 50 ml Cyclohexan aufgeschlämmt und wieder abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Vom Filtrat wird das Cyclohexan aus einem 500 ml NS29-Rundkolben bei vermindertem Druck weitgehend abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der Destillationsrückstand wird in einen 50-ml-Rundkolben NS 14.5 überführt (Glastrichter benutzen und mit wenigen ml Cyclohexan nachwaschen), und eine Destillationsbrücke mit Spinne (Vorlagekölbchen ca. 25 ml) aufgesetzt. Die letzten Lösungsmittelreste werden zunächst unter Normaldruck abdestilliert, zuletzt durch vorsichtiges Anlegen eines schwachen Wasserstrahlvakuum (zuvor Heizbad entfernen!). Die Apparatur wird vorsichtig belüftet, der Vorlagekolben mit dem aufgefangenen Lösungsmittel entleert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$); anschließend wird bei vermindertem Druck (ca. 16 hPa) fraktionierend

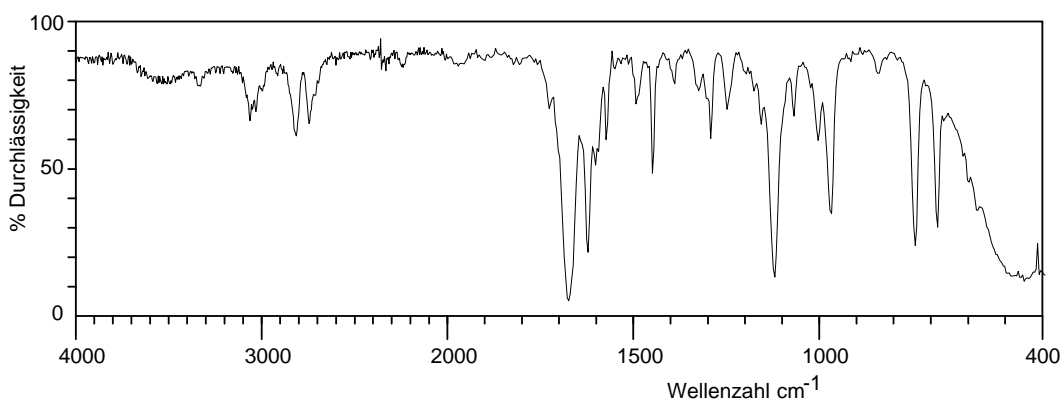


destilliert (Destillationsrückstand → **E₂**). Die Destillation liefert nach Abtrennung von wenig Vorlauf bei einem Sdp. von 125-127 °C/ 21 hPa 7.2–8.5 g (55–65%) Zimtaldehyd, $n_D^{20}=1.6218$.

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

- E₁**: Der Filtrerrückstand wird zusammen mit dem Filter in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.
- E₂**: Der Destillationsrückstand wird in wenig Aceton gelöst und in den Sammelbehälter für halogenfreien org. Sonderabfall **A₁** gegeben.
- R₁**: Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für *Recycling-Cyclohexan* gegeben.

IR-Spektrum von Zimtaldehyd (Film)

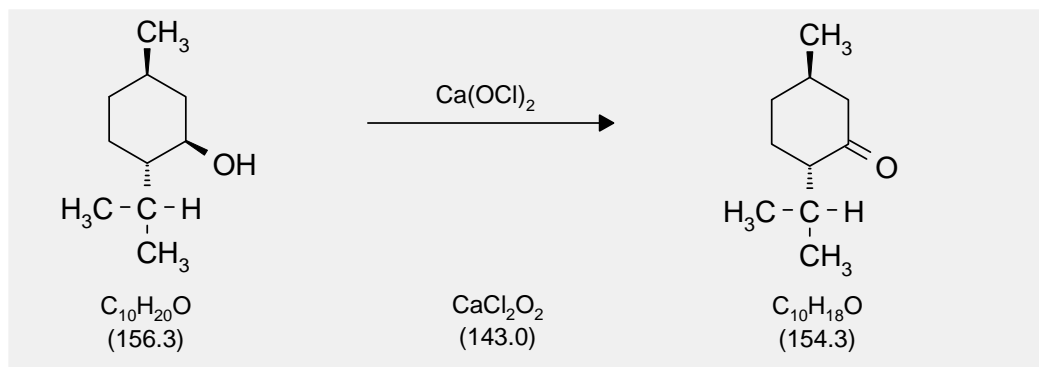


Valenzschwingungen: C-H (sp²): 3060, 3030, 3000; C-H (Aldehyd): 2820, 2740; C=O (konj.): 1670; C=C: 1620 cm⁻¹

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Aktives Mangan(IV)-oxid ist ein generell einsetzbares Reagens für die heterogene Oxidation von Allyl-, Benzyl- und Acetylenalkoholen.

6.2. Umsetzung von (-)-Menthol mit Calciumhypochlorit zu (-)-Menthon



Arbeitsmethoden: Fraktionierende Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Eigenschaften der Edukte, Reagenzien und Produkte

(-)-Menthol: R: 36, S: -; Schmp. 41-44 °C, Sdp. 215 °C, $[\alpha]_D^{20} = -48$ bis -50° (c = 10, Ethanol).

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

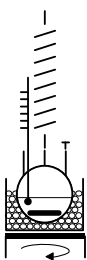
Calciumhypochlorit (Gehalt ca. 65%): R: 8-22-31-34-50, S: 26-36/37/39-45-61; **wirkt ätzend**, Hautkontakt vermeiden.

tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Schmp. -108 °C, d = 0.74; Flammpunkt: -28 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

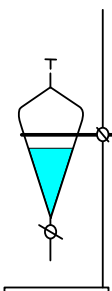
Natriumhydroxid (40): **wirkt ätzend**, Hautkontakt vermeiden.

Durchführung

Betriebsanweisung beachten!



In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Magnetrührer werden 10.9 g (70.0 mmol) Menthol in 70 ml Eisessig und 10 ml Wasser gelöst. Unter Eiskühlung werden 8.47 g (38.5 mmol) Calciumhypochlorit langsam innerhalb 1 h portionsweise über den freien Schliff zugegeben (Schliffstopfen nach Zugabe immer wieder aufsetzen!). Die Temperatur der Reaktionsmischung soll 20 bis 25 °C nicht übersteigen, gegebenenfalls muss mit Eiswasser gekühlt werden. Nach Ende der Zugabe (Dauer etwa 1 h) wird noch 1 h bei Raumtemperatur, anschließend 30 min bei 60 °C weitergerührt, bis die Reaktionsmischung beim Tüpfeln auf Iod-Stärke-Papier keine Blaufärbung mehr verursacht. Anschließend werden zu der Reaktionsmischung portionsweise unter Rühren 100 ml einer etwa 20-%igen Natronlauge (20 g Natriumhydroxid-Plättchen in 80 ml Wasser lösen) zugegeben und noch 5 min nachgerührt.



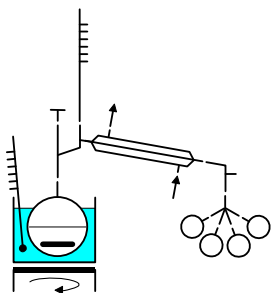
Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird anschließend in einem 500-ml-Scheidtrichter in 100 ml gesättigte Kochsalzlösung gegossen. Es wird dreimal mit je 50 ml tert-Butylmethylether ausgeschüttelt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Die vereinten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml 2 N Natronlauge, anschließend zweimal mit je 30 ml Wasser

ausgeschüttelt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) und über Kaliumcarbonat getrocknet und anschließend vom Trockenmittel abgesaugt (Büchnertrichter/Absaugflasche, mit etwa 5 ml *tert*-Butylmethylether nachwaschen) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$).

Das Solvens wird aus einem tarierten 250 ml NS29-Rundkolben am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der verbleibende ölige Rückstand ist das Rohprodukt, man bestimme die Rohausbeute!

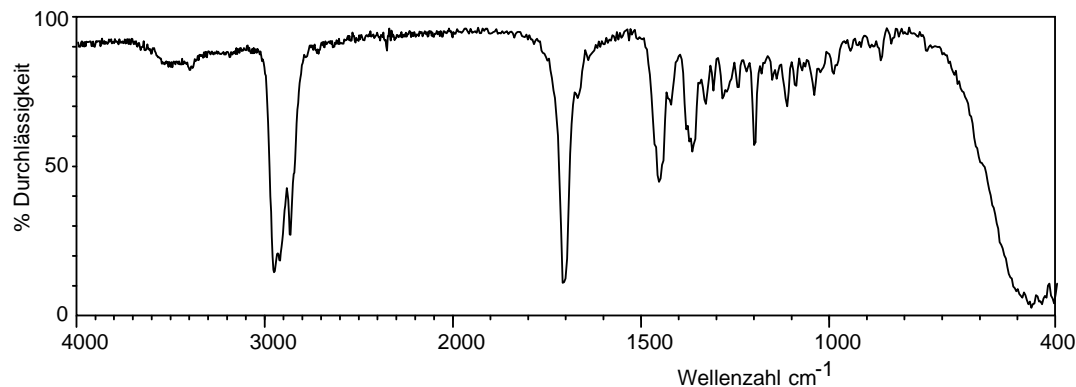
Das Rohprodukt wird in eine Destillationsapparatur mit 50 ml Destillationskolben, Spinne und tarierten Vorlagekölbchen (< 25 ml) überführt und bei vermindertem Druck (ca. 16 hPa) fraktionierend destilliert. Nach Abtrennung von wenig Vorlauf erhält man das (-)-Menthon als farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp 94–96 °C/20 hPa ($\rightarrow \mathbf{E}_3$), Ausb. 7.5–8.6 g (70–80 %), $n_D^{20} = 1.4505$, $[\alpha]_D^{20} = -29.6^\circ$ (Ethanol).



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

- E₁:** Die wässrigen Phasen werden in den Sammelbehälter für halogenhaltigen wässrigen Sonderabfall **B₁** gegeben..
- E₂:** Der Filterrückstand wird zusammen mit dem Filter in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.
- R₁:** Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für *Recycling-tert-Butylmethylether* gegeben.

IR-Spektrum von Menthon (Film):

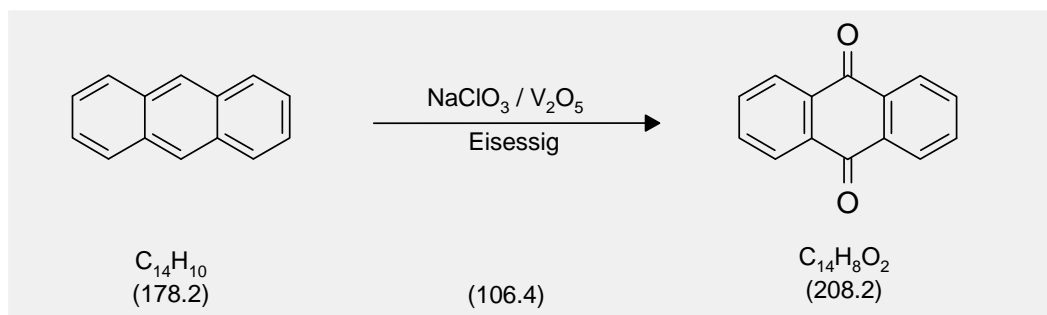


Valenzschwingungen: C-H: 2960, 2940, 2870; C=O: 1710; C=C: 1610 cm^{-1}

Versuchsergebnis, Schlussfolgerung

- Calciumhypochlorit setzt im sauren Medium OCl^- Ionen frei, die als Oxidationsmittel wirken. Gegenüber Natriumhypochlorit-Lösung hat Calciumhypochlorit den Vorteil der besseren Lagerfähigkeit bei gleichbleibendem Gehalt.
- Neben der Oxidation mit Cr-(VI)-Verbindungen ist die Oxidation mit Hypochlorit eine allgemeine Methode zur Darstellung von Ketonen aus sekundären Alkoholen. Die gebildete Ketoverbindung wird nicht weiteroxidiert.

6.3. Umsetzung von Anthracen mit Natriumchlorat in Gegenwart von Vanadium(V)-oxid zu 9,10-Anthrachinon



Arbeitsmethoden: Umkristallisation, Umkristallisation.

Chemikalien

Anthracen: R: -, S: -; Schmp. 215-217 °C.

Natriumchlorat: R: 9-22, S: 13-17-46; **Brandfördernd, Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.**

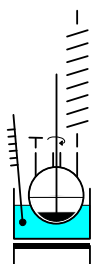
Vanadium(V)-oxid: R 20/22-37-40/48/23/51/53-63, S: 36/37-38-45-61; **Giftig, fortpflanzungsgefährdend!**

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

Durchführung

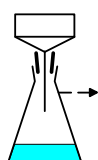
Betriebsanweisung beachten!



In einem angeklammerten 250 ml-Dreihals-Rundkolben mit KPG-Rührer und Rückflusskühler gibt man zu 60 ml Eisessig und 20 ml 0.4 N Schwefelsäure (Lösung von 0.4 g konz. Schwefelsäure in 20 ml Wasser) 5.35 g (30 mmol) Anthracen, 4.8 g (45 mmol) Natriumchlorat und 40 mg Vanadium(V)-oxid als Katalysator für die Oxidation.

Man erhitzt die Reaktionsmischung unter Rühren und Rückfluss zum Sieden, wenn eine zu heftige Reaktion einsetzt, wird das Ölbad kurz entfernt. Anschließend erhitzt man noch eine weitere Stunde unter Rückfluss.

Isolierung und Reinigung



Beim Abkühlen der Reaktionsmischung im Eisbad kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Man saugt auf einem Büchnertrichter/Absaugflasche ab und wäscht noch zweimal mit je 10 ml Eiswasser, anschließend dreimal mit je 10 ml Ethanol nach ($\rightarrow \mathbf{E}_1$).

An der Wasserstrahlpumpe wird lufttrocken gesaugt, dann überführt man das Anthrachinon in eine tarierte Porzellanschale und trocknet gründlich im Vakuum-Exsikkator über "Orange-Gel".

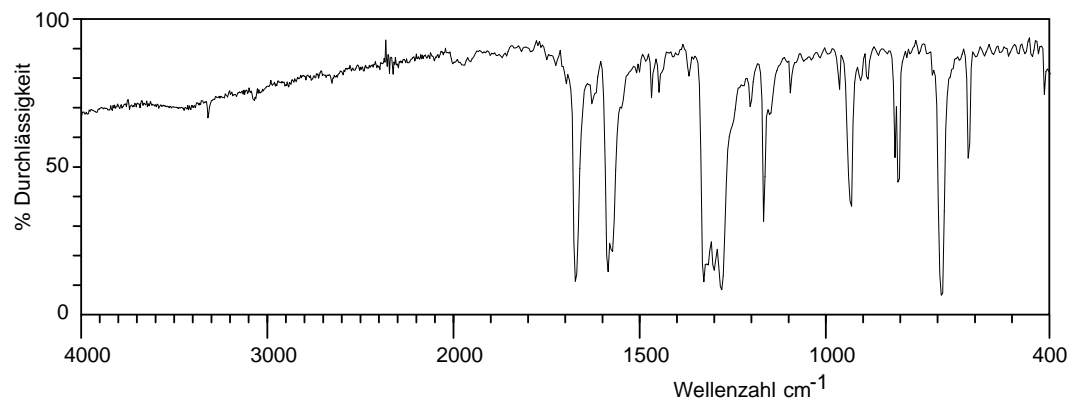
Eine weitere Reinigung ist hier nicht erforderlich.

Ausbeute **Reinprodukt**: 2.7-3.0 g (44-48%), schwach gelbe Kristalle, Schmp. 285-286 °C.

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

E₁: Die wässrige, essigsaurige Lösung mit Spuren Vanadium(V)-oxid wird in den Sammelbehälter für wässrigen organischen Sonderabfall **B₁** gegeben.

IR-Spektrum von 9,10-Anthrachinon

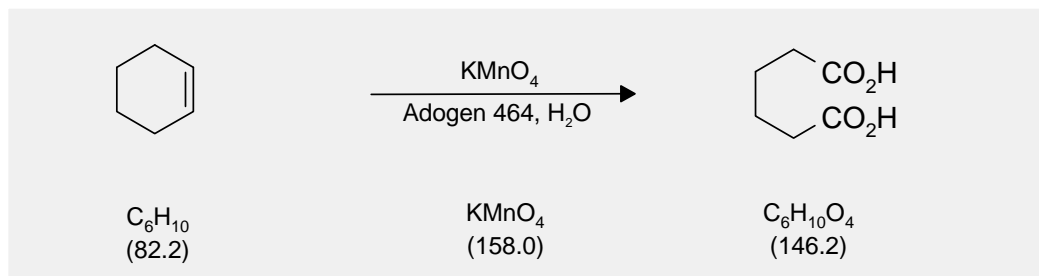


Valenzschwingungen: C=O: 1675; C=C (konj.): 1590 cm⁻¹

Versuchsergebnis, Schlussfolgerung

- Die Umsetzung mit NaClO₃/V₂O₅ erlaubt die Oxidation mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe direkt zu Chinonen: Naphthalin → 1,4-Naphthochinon, Phenanthren → 9,10-Phenanthrachinon). Diese Umsetzung kann ebenso mit CrO₃/Eisessig durchgeführt werden, aus Gründen der Entsorgungs- und Toxizitätsproblematik wird in diesem Praktikum auf die Verwendung von Chromaten verzichtet.

6.4 Oxidative Spaltung der CC-Doppelbindung in Cyclohexen zu Adipinsäure



Arbeitsmethoden: Phasentransferkatalyse, Umkristallisation

Chemikalien

Cyclohexen: R 11-21/22; S 16-23-33-36/37; Sdp. 83 °C, d = 0.81, Dampfdruck bei 20 °C: 90 hPa, Flammpunkt -20 °C.

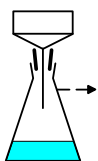
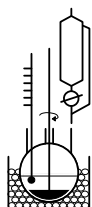
Kaliumpermanganat: R: 8-22-50/53, S: 60/61; Schmp. 240 °C, Brandfördernd!

Adogen 464 (techn. Methyltrioctylammoniumchlorid): R 22-36/38; S -; d=0.89 g/ml, **verursacht Verätzungen.**

Salzsäure: R: 34-37, S: 26-36/37/39-45; wirkt ätzend, Hautkontakt vermeiden!

Durchführung

Betriebsanweisung beachten!

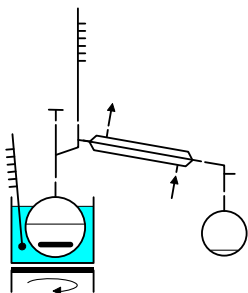


In einem 250 ml Dreihalskolben-Reaktionsapparat (Abzug!) gibt man zur Lösung von 0.15 g (38 mmol) Adogen 464 (Phasentransferkatalysator) in 100 ml Wasser 19.0 g (120 mmol) gepulvertes Kaliumpermanganat und 1.25 g Natriumhydrogencarbonat (zur Pufferung der bei der Oxidation entstehenden Hydroxid-Ionen). Unter Kühlung mit Eiswasser tropft man unter kräftigem Rühren 4.1 ml (3.30 g, 40.0 mmol) Cyclohexen so zu, dass 30 °C Innentemperatur nicht überschritten werden (zu Beginn der Zugabe ist Vorsicht geboten, da die Reaktion eine Induktionsperiode hat). Nach der Zugabe (etwa 30 min) entfernt man das Wasserbad und rührt noch 3 h bei Raumtemperatur.

Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird auf 80 °C erwärmt und rasch über einen großen Büchnertrichter/Absaugflasche abgesaugt. Der Filtrückstand wird nochmals mit 100 ml heissem Wasser aufgeschlämmt und wieder abgesaugt (Filtrückstand → **E₁**). Man lässt das Filtrat erkalten, säuert mit halbkonz. Salzsäure an und engt die Lösung in einer einfachen NS 29-Destillationsapparat auf ca. 50–70 ml ein (Destillat → **E₂**). Aus dem wässrigen Destillationsrückstand kristallisiert das Rohprodukt in der Kälte aus, zuletzt im Eisbad. Man saugt die rohe Adipinsäure ab und wäscht mit wenig Eiswasser nach (Filtrat → **E₃**). Der Niederschlag wird mit einem umgedrehten Glasstöpsel fest angedrückt und lufttrocken gesaugt, anschließend im Exsikkator über "Orange-Gel" oder Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute **Rohprodukt:** 5.0-5.3 g (86–91%), Schmp. 145–148 °C.





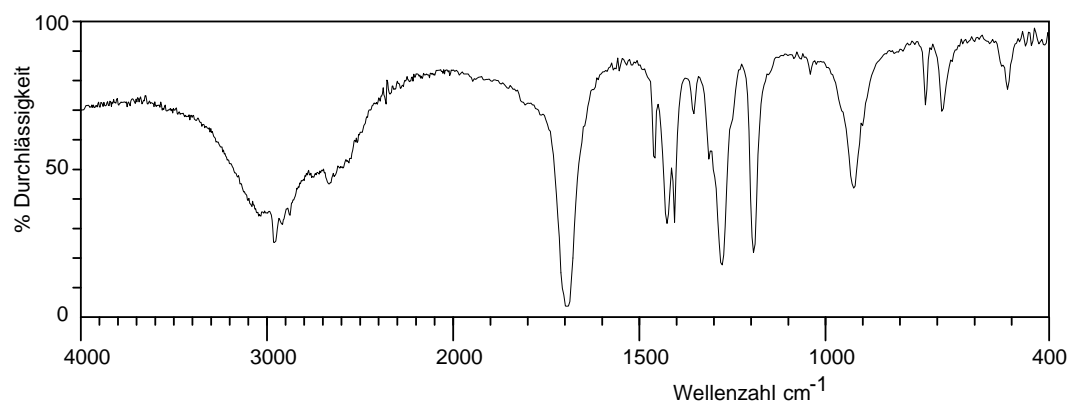
Zur Reinigung wird in einem 100 ml Erlenmeyerkolben aus siedendem Wasser umkristallisiert (mit einem Uhrglas abdecken, es werden etwa 25-30 ml Wasser benötigt). Das Reinprodukt wird über einen Büchnertrichter abgesaugt (Filtrat → **E₃**), mit wenig Eiswasser nachgewaschen und im Exsikkator über "Orange-Gel" oder Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute **Reinprodukt**: 3.8–4.2 g (65–73%), farblose Kristalle, Schmp. 152 °C.

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

- E₁**: Der Filtrerrückstand ist im wesentlichen Braunstein (MnO_2) und wird in den Sammelbehälter für festen Sonderabfall **F₂** gegeben.
- E₂**: Das Destillat ist im wesentlichen Wasser und kann direkt in das Abwasser gegeben werden.
- E₃**: Das Filtrat enthält noch organische Verunreinigungen und wird deshalb in den Sammelbehälter für wässrigen halogenhaltigen organischen Sonderabfall **B₁** gegeben.

IR-Spektrum von Adipinsäure (KBr):



Valenzschwingungen: O-H: 2500 - 3400 cm^{-1} (COOH, verbrückt), C=O: 1690 cm^{-1}

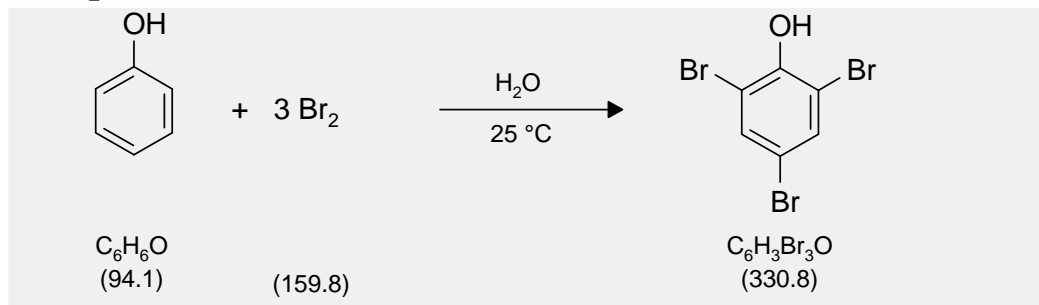
Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

Im Gegensatz zur Oxidation von Cyclohexen mit KMnO_4 in Ethanol/Wasser unter Zusatz von MgSO_4 , die zum *cis*-Cyclohexan-1,2-diol führt, wird hier die CC-Doppelbindung oxidativ gespalten unter Bildung von zwei Carbonsäuregruppen.

Die sog. Phasentransfer-Katalyse erlaubt die Überführung von reaktiven Anionen (MnO_4^- , OH^- , CN^-) "nackt" und damit wesentlich reaktivere Anionen in die organische Phase (dies wird durch die lipophilen Alkylreste in den quartären Ammoniumsalze mit den reaktiven Gegenionen bewirkt $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{X}^-$, $\text{X}^- = \text{MnO}_4^-$, OH^- , CN^-). Durch die P.T.-katalysierte Überführung in die organische Phase werden insbesondere auch störende Reaktionen mit Wasser weitgehend unterdrückt.

7. Elektrophile aromatische Substitution

7.1 Elektrophile aromatische Bromierung von Phenol zu 2,4,6-Tribromphenol



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Phenol: R 24/25-34; S 28-45; Schmp. 40 °C, Sdp. 180 °C, Dampfdruck bei 25 °C: 41 hPa; Löslichkeit in Wasser bei 20 °C: 90 g/l.

Brom: R 26-35-50; S 7/9-26-45-61; Schmp. -7 °C; Sdp. 58 °C; d = 3.12; Dampfdruck bei 21 °C: 233 hPa. Wird als 2 M Lösung in Eisessig eingesetzt.

Brom wirkt stark ätzend, es bildet auf der Haut Blasen und schmerzhafte, tiefgehende Verbrennungen. Die Dämpfe greifen die Atemwege und die Augen an und führen zu gefährlichen Verätzungen. Mit Brom muss unbedingt im Abzug gearbeitet werden, nicht abwägen, sondern Mit Pipette und Peleusball abmessen, Einweghandschuhe tragen! Erste Hilfe: Haut sofort mit Ethanol, verdünnter Sodalösung und viel Wasser waschen! An die frische Luft gehen!

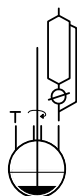
Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

Achtung: Heißer Eisessig wirkt stark ätzend und blasenziehend auf der Haut!

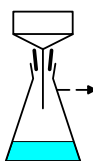
Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

Durchführung

Betriebsanweisung beachten! Reaktionsdurchführung im Abzug!



Im Abzug werden jetzt in einem 500-ml-Dreihalsrundkolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter 1.40 g (15 mmol) Phenol bei Raumtemperatur in 100 ml Wasser gelöst. In den Tropftrichter werden 22.5 ml einer 2 M Lösung (45 mmol) von Brom in Eisessig gegeben und unter Rühren langsam zugefroft. Während der Zugabe scheidet sich bereits das Tribromphenol ab.



Isolierung und Reinigung

Das ausgefallene Produkt wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, der Niederschlag mit einem Spatel oder Glasstopfen fest angedrückt und mit ca. 100 ml Eiswasser gewaschen (→ E₁). Man saugt im Wasserstrahlvakuum lufttrocken, über-

führt in eine tarierte Porzellanschale und trocknet im Exsikkator über Kieselgel („Orangegel“).

Ausbeute **Rohprodukt**: ca. 5.00 g (100 %), Schmp. 70–80 °C.

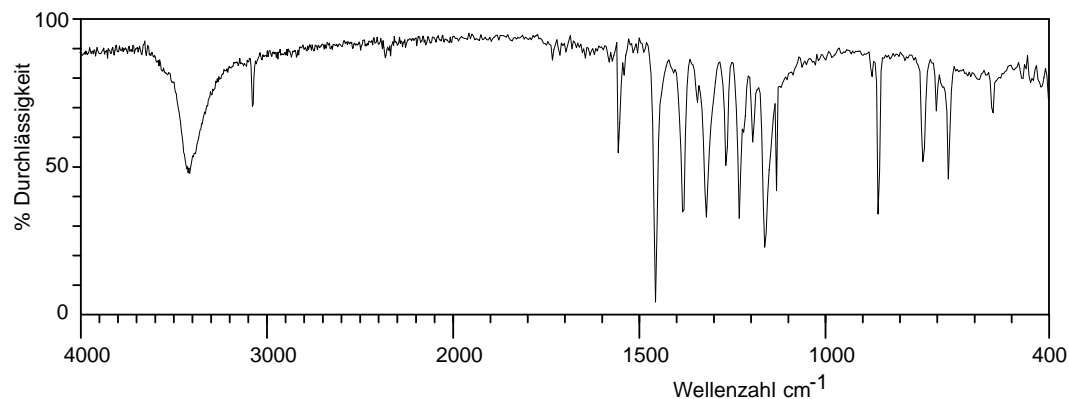
Zur Reinigung wird das rohe Tribromphenol in einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler in siedendem 50-proz. wässrigen Ethanol gelöst. Zur Kristallisation lässt man langsam abkühlen, zuletzt im Eisbad. Das Produkt wird wie oben beschrieben über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit 10 ml eiskaltem 50-proz. wässrigen Ethanol nachgewaschen (→ **E₁**), im Wasserstrahlvakuum lufttrocken gesaugt und anschließend im Exsikkator über Kieselgel („Orangegel“) getrocknet.

Ausbeute **Reinprodukt**: 3.90–4.20 g (78–84 %), Schmp. 94–96 °C.

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

E₁: Das Filtrat kann in das Abwasser gegeben werden, das Filterpapier in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.

IR-Spektrum von 2,4,6-Tribromphenol (KBr)

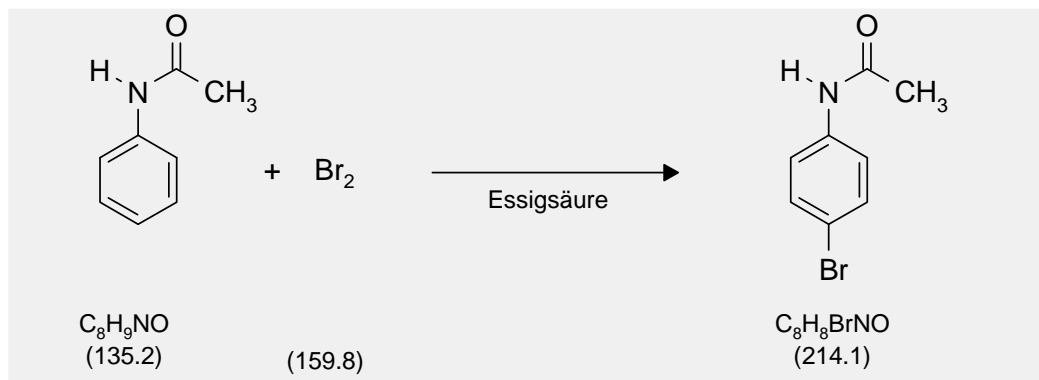


Valenzschwingungen: O-H: 3410; =C-H: 3075; C=C: 1555, 1455 cm^{-1} .

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Phenol als „reaktiver Aromat“ reagiert bereits bei Raumtemperatur mit wässriger Bromlösung. Der Bromüberschuss führt zur Trisubstitution in 2,4,6-Stellung. Die Monosubstitution zu 4-Bromphenol oder die Disubstitution zu 2,4-Dibromphenol erfordert genaue stöchiometrische Mengen (1 bzw. 2 Moläquivalente) Brom unter Eiskühlung.

7.2 Umsetzung von Acetanilid mit Brom zu 4-Bromacetanilid



Arbeitsmethoden: Umkristallisation.

Eigenschaften der Edukte, Reagenzien und Produkte

Acetanilid: R 22; S -, Schmp. 114 °C.

Brom: R 26-35-50; S 7/9-26-45-61; Schmp. -7 °C; Sdp. 58 °C; d = 3.12; Dampfdruck bei 21 °C: 233 hPa. Wird als 2 M Lösung in Eisessig eingesetzt.

Brom wirkt stark ätzend, es bildet auf der Haut Blasen und schmerzhafte, tiefgehende Verbrennungen. Die Dämpfe greifen die Atemwege und die Augen an und führen zu gefährlichen Verätzungen. Mit Brom muss unbedingt im Abzug gearbeitet werden, nicht abwägen, sondern Mit Pipette und Peleusball abmessen, Einweghandschuhe tragen! Erste Hilfe: Haut sofort mit Ethanol, verdünnter Sodalösung und viel Wasser waschen! An die frische Luft gehen!

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; d = 1.05; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

Achtung: Heißer Eisessig wirkt stark ätzend und blasenziehend auf der Haut!

Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$): R 22-31-37-41; S 26-39; Löslichkeit in Wasser bei 20 °C: 640 g/l.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

Durchführung

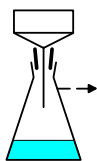
Betriebsanweisung beachten! Reaktionsdurchführung im Abzug!



Im Abzug werden in einem angeklammerten 250 ml-Erlenmeyerkolben mit Thermometer 6.76 g (50.0 mmol) gepulvertes Acetanilid unter Rühren in 50 ml Eisessig gelöst. Man kühlt die Reaktionsmischung im Eis/Wasser-Bad auf etwa 15–20 °C und tropft unter Rühren und Kühlen 25.0 ml einer 2 molaren Bromlösung in Eisessig (50 mmol Brom) mit einem langsam zu. Die Temperatur der Reaktionsmischung soll dabei 20 °C nicht übersteigen, das Lösungsmittel darf aber während der Reaktion auch nicht erstarren. Nach beendeter Bromzugabe wird das Kühlbad entfernt und noch 15 min ohne Kühlung weitergerührt.

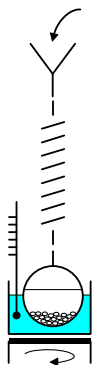
Isolierung und Reinigung

Wenn die Reaktionsmischung noch gelb gefärbt ist (Brom!) gibt man spatelweise soviel Natriumdisulfit zu, bis die Farbe verschwindet (Dabei wird das überschüssige Brom zu Bromid reduziert). Anschließend wird die Mischung in 250 ml



Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird über einen Büchnertrichter/ Absaugflasche abgesaugt und dreimal mit je 30 ml Eiswasser gewaschen (\rightarrow **E₁**). Man saugt im Wasserstrahlvakuum lufttrocken, überführt in eine tarierte Porzellanschale und trocknet im Exsikkator über festem Kaliumhydroxid.

Ausbeute **Rohprodukt**: 6.4–7.5 g (60–70 %), Schmp. 152–158 °C.



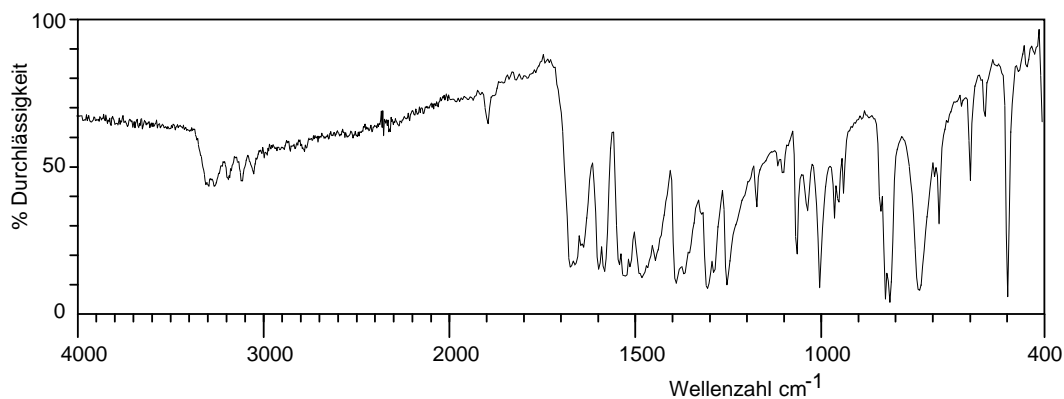
Zur Reinigung wird das rohe 4-Bromacetanilid in einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler in siedendem Ethanol gelöst. Zur Kristallisation lässt man langsam abkühlen, zuletzt im Eisbad. Das Produkt wird wie oben beschrieben über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit 10 ml eiskaltem Ethanol nachgewaschen (\rightarrow **E₁**), im Wasserstrahlvakuum lufttrocken gesaugt und anschließend im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute **Reinprodukt**: 4.25-4.80 g (40-45 %), Schmp. 165-167 °C.

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

E₁: Das Filtrat wird in den wässrigen, halogenhaltigen Sonderabfall **B₁** gegeben, das Filterpapier in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.

IR-Spektrum von 4-Bromacetanilid (KBr)

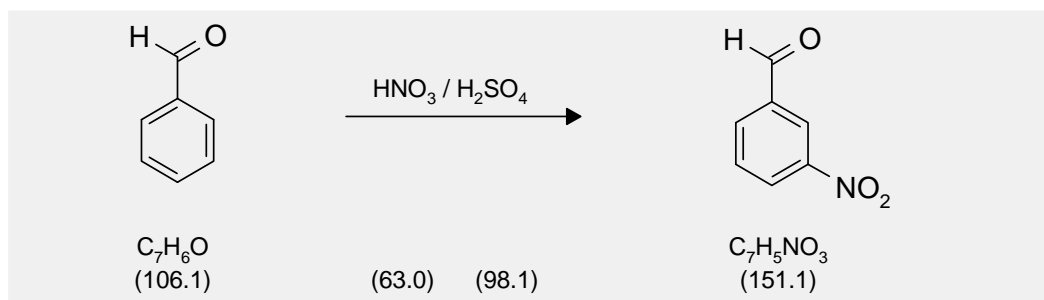


Valenzschwingungen: N-H: 3300, 3260; C=O: 1680 cm^{-1} .

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Im Acetanilid ist die aktivierende Wirkung der Aminogruppe herabgesetzt, es kommt nur zur einfachen Substitution in p-Stellung.
- Anilin selbst ist wie Phenol ein „reaktiver Aromat“. Da die Aminogruppe ein o-,p-dirigierender Substituent ist, kommt es bei der Bromierung von Anilin mit überschüssigem Brom direkt zur Bildung von 2,4,6-Tribromanilin. Das p-Substitutionsprodukt von Anilin ist nur über den Umweg über das Acetanilid möglich, das anschließend durch Umsetzung mit wässriger KOH in das freie Amin überführt werden kann.

7.3 Umsetzung von Benzaldehyd mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu 3-Nitrobenzaldehyd



Arbeitsmethoden: Destillation, Extraktion, Umkristallisation.

Chemikalien

Benzaldehyd: R 22; S 24; Sdp 66°C / 18 hPa, $d = 1.049$; $n_D^{20} = 1.5450$.

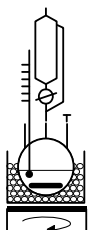
Salpetersäure rauch. (98-100proz.): R 8-35; S 23-26-36-45; $d=1.52$; thermische Zersetzung ab 84 °C; **verursacht Verätzungen.** Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen

Schwefelsäure konz. (95-98proz.): R 35; S 26-30-45; $d=1.84$; hygroskopisch; **verursacht Verätzungen.** Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen

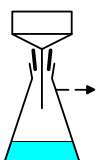
tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Schmp. -108 °C, $d = 0.74$; Flammpunkt: -28 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

Durchführung

Betriebsanweisung beachten! Reaktionsdurchführung im Abzug!



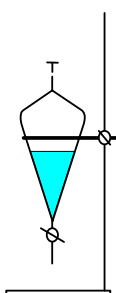
Im Abzug werden in einem 250 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Magnetrührstab werden 19.4 ml (350 mmol) konz. Schwefelsäure vorgelegt. Unter Köhlen im Eisbad tropft man anschließend 8.75 ml (200 mmol) rauchende Salpetersäure so zu, dass die Innentemperatur 10 °C nicht übersteigt. Anschließend tropft man innerhalb 10-15 Minuten 2.1 ml (2.20 g, 20.7 mmol) Benzaldehyd in die gut gerührte Nitrierlösung. Die Temperatur der Reaktionsmischung soll dabei auf etwa 20 °C gehalten werden. Nach beendeter Zugabe wird das Kühlbad entfernt und noch 1 h weitergerührt, anschließend wird der Rührmotor abgestellt und die Apparatur mit der Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht stehengelassen.



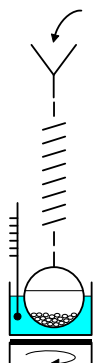
Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird unter Rühren mit einem Glasstab vorsichtig auf 150 g zerstoßenes Eis gegossen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird über einen Büchnertrichter/Absaugflasche abgesaugt und mit 50 ml Eiswasser gewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Man saugt im Wasserstrahlvakuum lufttrocken. Der Filterkuchen wird in 25 ml *tert*-Butylmethylether gelöst, in einen 100 ml-Scheidetrichter überführt mit 30 ml einer 5proz Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und über wenig Natriumsulfat getrocknet ($\rightarrow \mathbf{E}_2$).

Anschließend wird vom Trockenmittel abgesaugt und das Lösungsmittel aus einem tarierten 100 ml NS29 Rundkolben am Rotationsverdampfer bei



vermindertem Druck abdestilliert (\rightarrow **R₁**). Der feste Destillationsrückstand ist das Rohprodukt. Die letzten Lösungsmittelreste werden durch Anlegen von Vakuums entfernt, die Rohausbeute durch Rückwiegen bestimmt und der Rohschmelzpunkt gemessen.



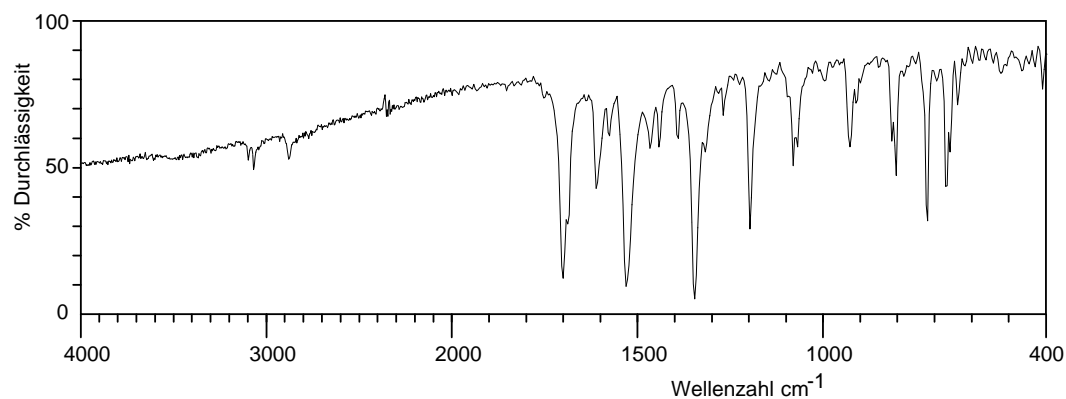
Zur weiteren Reinigung wird der rohe 3-Nitrobenzaldehyd in einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler mit Wasserbad in heißem Wasser gelöst. Die Wasserbadtemperatur sollte dabei 50 °C nicht übersteigen! Zur Kristallisation lässt man langsam abkühlen, zuletzt im Eisbad. Das Produkt wird wie oben beschrieben über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit 10 ml Eiswasser nachgewaschen (\rightarrow **E₃**), im Wasserstrahlvakuum lufttrocken gesaugt und anschließend im Exsikkator über Kieselgel („Orangel“) getrocknet.

Ausbeute **Reinprodukt**: 2.0-2.4 g (64-76 %), Schmp. 54-57 °C.

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

- E₁**: Das Filtrat wird vorsichtig mit verd. Natronlauge neutralisiert und dann in den Sammelbehälter für wässrigen org. Sonderabfall **B₁**, das Filterpapier wird in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.
- E₂**: Die wässrige Phase kann direkt in den Sammelbehälter für wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben werden.
- E₃**: Das Filtrat wird in den Sammelbehälter für wässrigen org. Sonderabfall **B₁**, das Filterpapier wird in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.
- R₁**: Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für *Recycling-tert-Butylmethylether* gegeben.

IR-Spektrum von 3-Nitrobenzaldehyd (KBr)

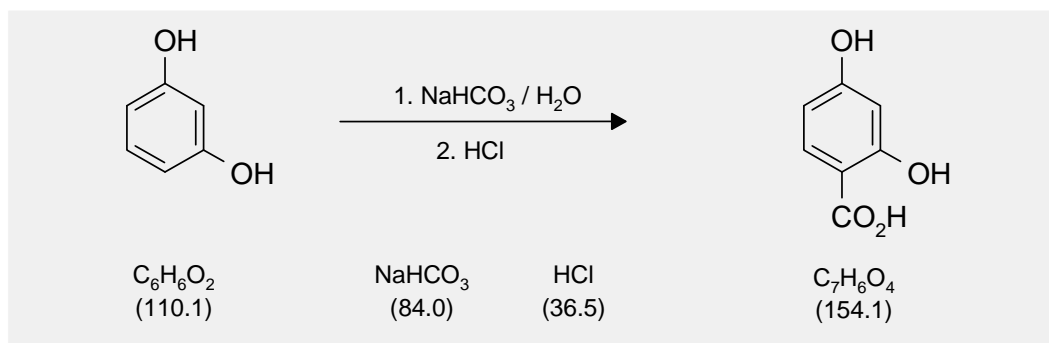


Valenzschwingungen: =C-H (arom.): 3100; C-H (Aldehyd): 2800; C=O: 1700; C=C: 1610; NO₂: 1520 (asym.) und 1350 (sym.) cm⁻¹.

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Die Carbonylgruppe in Benzaldehyd ist ein m-dirigierender Substituent. Unter den milden Bedingungen wird nur das Monosubstitutionsprodukt erhalten.

7.4 Umsetzung von 1,3-Dihydroxibenzol (Resorcin) mit Natriumhydrogencarbonat zu 2,4-Dihydroxybenzoesäure



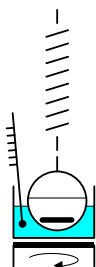
Arbeitsmethoden: Umkristallisation.

Chemikalien

1,3-Dihydroxibenzol (Resorcin): R 22-36/38-50; S 26-61; Schmp. 109-110 °C, Löslichkeit in Wasser bei 20 °C 1000 g/l.

Natriumhydrogencarbonat: R -; S -; thermische Zersetzung ab 50 °C; Löslichkeit in Wasser bei 20 °C 100 g/l.

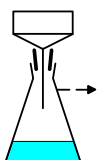
Salzsäure konz. (32proz.): R 34-37; S 26-36/37/39-45; d=1.16; **verursacht Verätzungen.** Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen



Durchführung

Betriebsanweisung beachten!

In einem 250 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler erhitzt man eine Mischung aus 5.90 g (53.6 mmol) Resorcin, 25.0 g (0.30 mol) Natriumhydrogencarbonat und 60 ml Wasser 2 h bei einer Ölbadtemperatur von 95 °C. Anschließend erhöht man die Badtemperatur auf 130 °C und lässt noch 15 min bei dieser Temperatur reagieren.



Isolierung und Reinigung

Nach dem Erkalten überführt man das Reaktionsgemisch in ein 600 ml-Becherglas. Aus einem 100 ml-Scheidetrichter dessen Auslauf in die Lösung eintaucht lässt man vorsichtig (starkes Aufschäumen!) 29 ml konz. Salzsäure zufließen. Dabei scheidet sich ein farbloser Feststoff ab. Zur vollständigen Kristallisation wird die Mischung noch 1 h im Eisbad gekühlt. Man saugt das Rohprodukt auf einem Büchnertrichter/ Absaugflasche ab und wäscht noch zweimal mit je 10 ml Eiswasser nach (→ E₁).

An der Wasserstrahlpumpe wird lufttrocken gesaugt, dann überführt man das Rohprodukt in eine tarierte Porzellanschale und trocknet im Exsikkator über Kieselgel („Orangegel“).

Ausbeute **Rohprodukt:** 4.5–5.0 g (54–61 %).

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in einem 100 ml Erlenmeyerkolben mit 25 ml Wasser unter Zugabe von 0.5 g Aktivkohle kurz aufgekocht und noch heiß auf einem Büchnertrichter/Absaugflasche abgesaugt (das Filterpapier zuvor mit

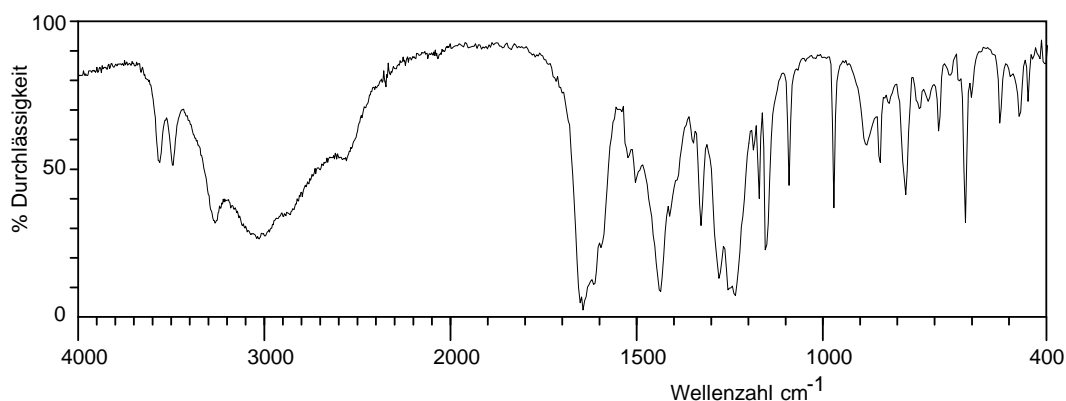
Wasser anfeuchten!) und noch zweimal mit je 3 ml heißem Wasser nachgewaschen. Beim Abkühlen kristallisiert das Reinprodukt aus dem Filtrat aus, zur Vervollständigung der Kristallisation wird noch 2 h im Eisbad gekühlt. Das Reinprodukt wird wieder auf einem Büchnertrichter/Absaugflasche abgesaugt, mit 10 ml Eiswasser nachgewaschen (\rightarrow **E₁**), an der Wasserstrahlpumpe lufttrocken gesaugt und im Exsikkator über Kieselgel („Orangegel“) getrocknet.

Ausbeute **Reinprodukt**: 3.4–3.8 g (41–46 %), Schmp. 216–221 °C (Zers.).

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

E₁: Das Filtrat wird in den Sammelbehälter für wässrigen halogenhaltigen org. Sonderabfall **B₁**, das Filterpapier wird in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.

IR-Spektrum von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (KBr)



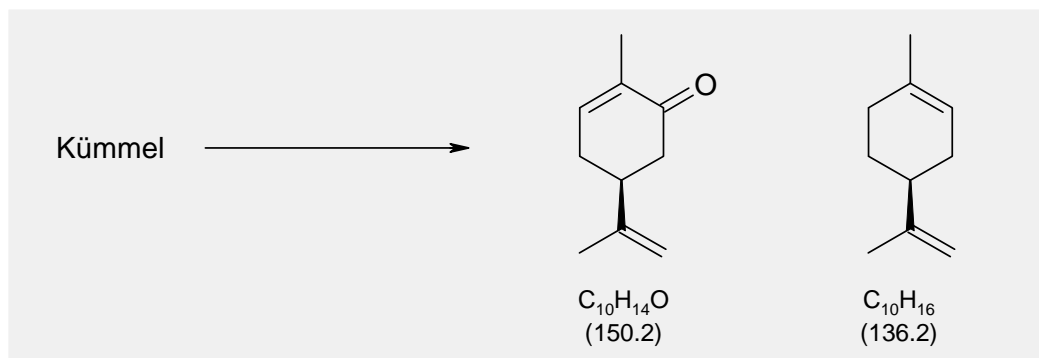
Valenzschwingungen: O-H 3580 und 3500; COOH (assoz.): 3400-2500; C=O in COOH: 1650 cm^{-1} .

Versuchsergebnis, Schlussfolgerung

Das Hydrogencarbonat-Anion ist ein schwaches Elektrophil, das auch im Überschuss bei dem aktivierten Aromaten Resorcin nur zu einem Substitutionsprodukt führt. Durch die o-/p-dirigierende Wirkung der Hydroxygruppen wird 2,4-Dihydroxybenzoesäure gebildet.

8. Isolierung von Naturstoffen

8.1 Isolierung des etherischen Öls aus Kümmel durch Wasserdampfdestillation



Arbeitsmethoden: Wasserdampfdestillation

Chemikalien

Cyclohexan: R: 11-38-50/53-65-67, S: 9-16-33-60-61-62; Sdp. 80 °C; Schmp. 6 °C; d = 0.78; Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa; Flammpunkt: -18 °C.

Durchführung

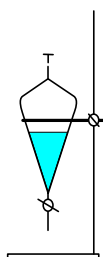
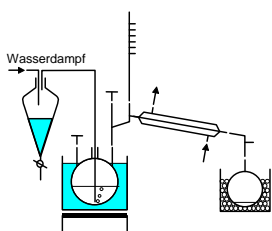
Betriebsanweisung beachten!

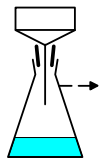
50.0 g gemahlener Kümmel wird in einer Wasserdampfdestillationsapparatur (500 ml-3-H-Kolben, Destillationsbrücke, 250 ml-Vorlagekolben, Dampfeinleitungsrohr) in 150 ml Wasser suspendiert. Auf die rechte Schlifföffnung wird eine NS29-Destillationsbrücke mit absteigendem Kühler aufgesetzt (ohne Thermometer, mit 250 ml-Kolben als Vorlage). Die linke Schlifföffnung wird verschlossen, durch die mittlere Schlifföffnung wird das Dampfeinleitungsrohr durch einen Gummistopfen oder Quickfit geführt.

Die Vorlage wird bis zum Schliffansatz im Eisbad gekühlt, der Destillationskolben wird im siedendem Wasserbad (Alutopf mit Heizplatte) erhitzt. Nun wird aus dem Wasserdampfgenerator ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet. Es wird solange destilliert, bis kein Öl mehr übergeht. (Das übergehende Destillat muss klar werden, es werden 100–150 ml Destillat gesammelt).

Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen werden ca. 5 g Natriumchlorid (Kochsalz, zur besseren Phasentrennung) in das übergegangene Destillat gegeben und gelöst, danach wird das Destillat in einen 250 ml Scheidetrichter überführt. Der Vorlagekolben wird mit 20 ml Cyclohexan ausgespült, das Cyclohexan wird ebenfalls in den Scheidetrichter gegeben. Es wird kräftig geschüttelt. Man wartet, bis sich die Phasen sauber getrennt haben und lässt die Wasserphase (untere Phase) in einen 250 ml Erlenmeyerkolben ab. Die organische Phase wird in einem 100 ml Erlenmeyerkolben abgelassen, mit einem Uhrglas abgedeckt und beiseite gestellt. Die wässrige Phase wird wieder in den Scheidetrichter gegeben, der





Erlenmeyerkolben mit 20 ml Cyclohexan nachgespült und das Cyclohexan ebenfalls in den Scheidetrichter überführt. Nun wird nochmals ausgeschüttelt, nach der erfolgten Trennung der Phasen wird die Wasserphase wieder abgelassen, die organische Phase wird zur 1. Fraktion im 100 ml Erlenmeyerkolben gegeben. Zur organischen Phase gibt man etwas Natriumsulfat, deckt den Erlenmeyerkolben wieder mit einem Uhrglas ab und lässt ihn unter gelegentlichem Umschwenken 2 h stehen. Die so getrocknete organische Phase wird vom Natriumsulfat über einen Hirschtrichter abgesaugt (Das Natriumsulfat mit ca. 10 ml Cyclohexan nachwaschen!), in einen tarierten 100 ml NS 29-Rundkolben überführt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der verbleibende Rückstand ist das Kümmelöl. Bestimmen Sie die Ausbeute!

Ausbeute: ca. 1–2 g intensiv duftendes Öl.

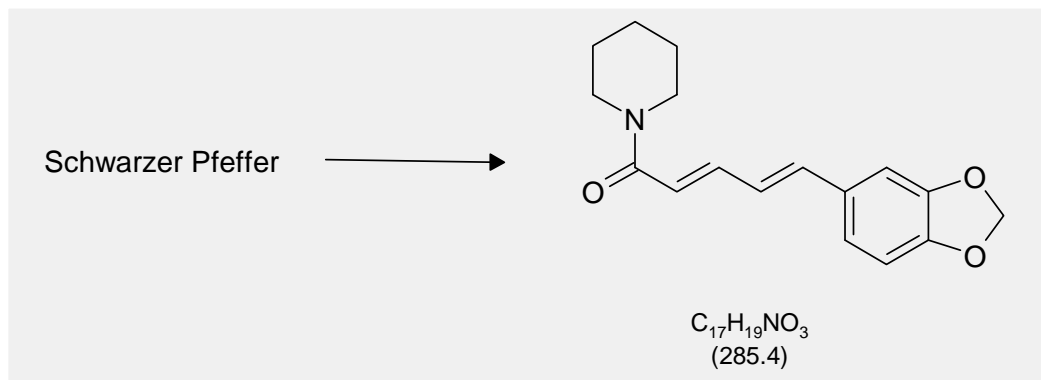
Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

- E₁:** Das Filtrat kann in das Abwasser gegeben werden, das Filterpapier in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.
- E₂:** Das Filtrat wird in den wässrigen, halogenhaltigen Sonderabfall **B₁** gegeben, das Filterpapier in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Durch die Wasserdampfdestillation lassen sich etherische Öle aus pflanzlichem Material isolieren. Dadurch ist ein einfacher Zugang zu optisch aktiven Naturstoffen möglich.
- Die Hauptbestandteile des Kümmelöls, Carvon und Limonen, sind die Aromaträger von Kümmel. Sie gehören zur Substanzklasse der Terpene.

8.2 Isolierung von Piperin aus schwarzem Pfeffer



Arbeitsmethoden: Heißdampfextraktion.

Eigenschaften der Edukte, Reagenzien und Produkte

Essigsäureethylester (Ethylacetat): R 11-36-66-67, S 16-26-33; Sdp. 77 °C; d = 0.90; Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa, Flammpunkt -4 °C.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

Kaliumhydroxid: R 35; S 26-37/39-45; hygroskopisch; **wirkt ätzend!**

Durchführung

Betriebsanweisung beachten!

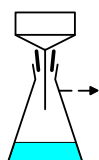
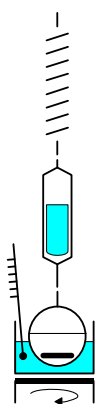
In einer Heißdampfextraktionsapparatur mit 250 ml NS 29-Rundkolben, Extraktionsaufsatz und NS 29-Rückflusskühler werden 12 g gemahlene Pfeffer in die Extraktionshülse gefüllt und mit etwas Filterwatte abgedeckt. Über den Rückflusskühler werden 100 ml Essigsäureethylester langsam eingefüllt und 5 h unter kräftigem Rückfluss extrahiert.

Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel aus dem Rundkolben am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abdestilliert (\rightarrow **R₁**). Der Rückstand wird mit einer Lösung von 1.2 g Kaliumhydroxid in 12 ml 50 %igen wässrigem Ethanol versetzt und über einen kleinen Trichter mit Filterpapier in einen 25 ml Erlenmeyerkolben filtriert. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Gummi- oder Korkstopfen verschlossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt.

Dabei scheiden sich gelbe Kristalle ab, die über einen Hirschtrichter abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen (\rightarrow **E₁**) und im Vakuumexsikkator über Kieselgel („OrangeGel“) getrocknet werden.

Ausbeute **Reinprodukt:** ca. 0.3 g gelbe Kristalle, Schmp. 125–126 °C.



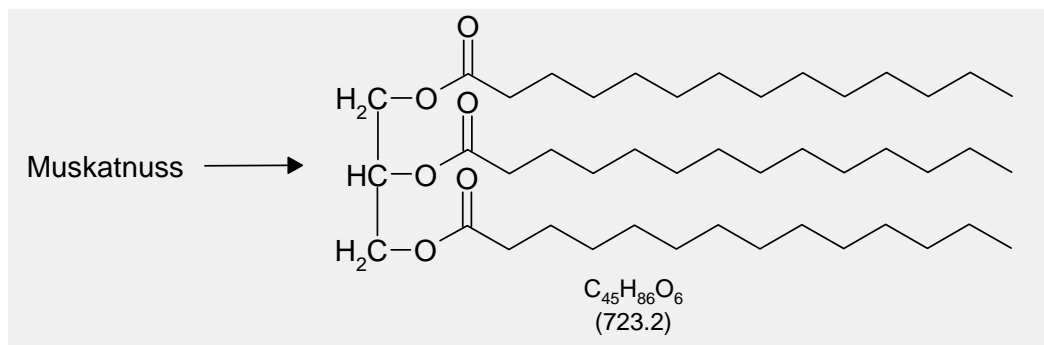
Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

- R₁**: Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für Recycling-Ethylacetat gegeben.
- E₁**: Das Filtrat wird in den Sammelbehälter für wässrigen organischen Sonderabfall **B₁** gegeben, das Filterpapier in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Piperin, ein Alkaloid, kann durch Extraktion aus Pfeffer isoliert werden.
- Piperin kommt in verschiedenen Pfefferarten vor. Der Gehalt in schwarzem Pfeffer schwankt zwischen 6 und 9%. Piperin ist für das scharfe Aroma des Pfeffers verantwortlich.

8.3 Isolierung von Trimyristin aus Muskatnuss



Arbeitsmethoden: Soxleth-Extraktion, Umkristallisation.

Chemikalien

Diethylether: R 12-19-22-66-67; S 9-16-29-33; Sdp. 34°C; d = 0.71; Dampfdruck bei 20°C: 587 hPa; Flammpunkt: -34°C; Explosionsgrenze: 1.7-48 Vol%; Löslichkeit in Wasser 20°C: 12 g/l. Der im Praktikum aufstehende Diethylether ist für die Grignard-Reaktion hinreichend trocken.

Achtung: Diethylether/Luftgemische können in weitem Bereich brisant explodieren, Etherdämpfe sind spezifisch schwerer als Luft. Bei Apparaturen, aus denen Ether abdestilliert wird, wird der Vorstoßnippel mit einem Gummischlauch versehen, der direkt in die Abzugsleitung führt.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

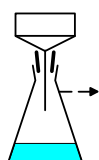


Durchführung

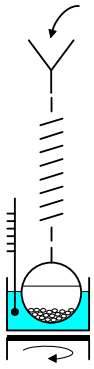
Betriebsanweisung beachten! Reaktionsdurchführung im Abzug!

In einem 250 ml NS 29-Rundkolben werden 150 ml Diethylether zusammen mit einem Magnetrührstab vorgelegt. Ein Soxlethaufsatz wird aufgesetzt und in die Extraktionshülse 25 g fein gemahlene Muskatnuss gefüllt und mit Glaswolle abgedeckt. Es wird 8 Stunden extrahiert (Zum Heizen kann auch ein Heizpilz verwendet werden, in diesem Fall werden Siedesteine statt des Magnetrührstabes verwendet). Es ist unbedingt darauf zu achten, dass stets eine ausreichende Menge an Lösungsmittel im Kolben verbleibt. Der Heizpilz darf nur auf "Stufe I" betrieben werden!

Isolierung und Reinigung



Nach Beendigung der Extraktion wird das Extrakt über etwas Natriumsulfat getrocknet, über einen Büchnertrichter vom Trockenmittel abfiltriert (→ **E₁**). Das Filtrat wird in einen 250 ml NS-29-Rundkolben überführt und der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R₁**). Zuletzt wird der Vorlagekolben mit dem Ether gegen einen leeren Kolben ausgetauscht und noch einige Minuten Vakuum angelegt.



Nach einigem Stehen kristallisiert der Rückstand zu einem dicken Brei. Es wird ein Rückflusskühler aufgesetzt und der Rückstand unter vorsichtigem Erwärmen in 150 ml Ethanol gelöst. Nach dem Abkühlen wird der Kolben verschlossen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das auskristallisierte Trimyristin wird über einen Büchnertrichter abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{R}_2$), und im Vakuumexsikkator getrocknet.

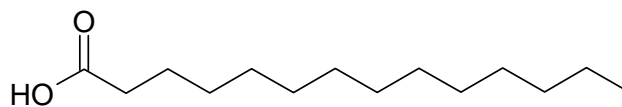
Ausbeute Trimyristin: ca. 5 g, Schmp. 54–55 °C.

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

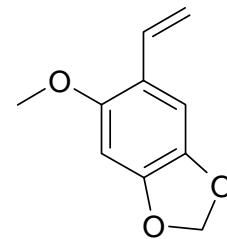
- E₁:** Die Extraktionshülse und das Filterpapier lässt man im Abzug trocknen, danach können sie in den Hausabfall gegeben werden.
- R₁:** Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für *Recycling-Diethylether* gegeben.
- R₂:** Die Mutterlauge wird in den Sammelbehälter für *Mutterlauge Trimyristin* gegeben.

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Trimyristin, das Fett der Muskatnuss, kann durch Extraktion und Umkristallisation rein erhalten werden. Trimyristin ist das Triglycerid der Myristinsäure. Durch alkalische Verseifung von Trimyristin kann die Myristinsäure gewonnen werden.
- Der etherische Extrakt enthält neben Trimyristin auch etwa 2 g Myristicin. Myristicin ist ein toxischer Inhaltsstoff der Muskatnuss mit narkotischer Wirkung und wird deshalb nicht isoliert.

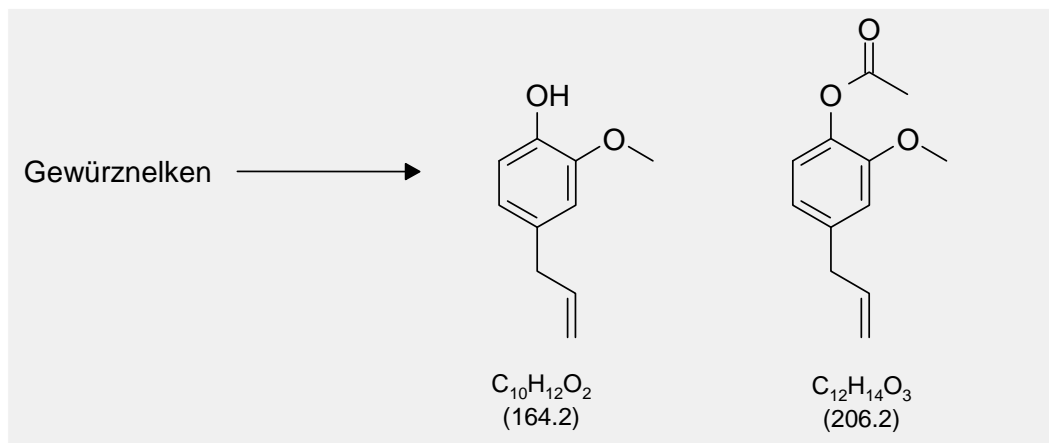


Myristinsäure (C₁₄H₂₈O₂)



Myristicin

8.4 Isolierung von Eugenol und O-Acetyleneugenol aus Gewürznelken



Arbeitsmethoden: Wasserdampfdestillation.

Chemikalien

tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Schmp. -108 °C, d = 0.74; Flammpunkt: -28 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

Salzsäure konz. (32proz.): R 34-37; S 26-36/37/39-45; d=1.16; **verursacht Verätzungen.** Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen

Natriumhydroxid: R 35; S 26-/37/39-45; hygroskopisch, **verursacht Verätzungen.**

Durchführung

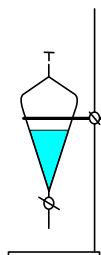
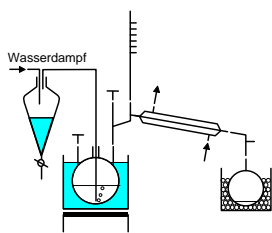
Betriebsanweisung beachten! Reaktionsdurchführung im Abzug!

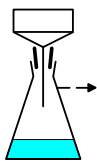
35.0 g gemahlene Nelken werden in einer Wasserdampfdestillationsapparatur (500 ml-3-H-Kolben, Destillationsbrücke, 1000 ml-Vorlagekolben, Dampfleitungsrohr) in 100 ml Wasser suspendiert. Auf die rechte Schlifföffnung wird eine NS29-Destillationsbrücke mit absteigendem Kühler aufgesetzt (ohne Thermometer, mit 1000 ml-Kolben als Vorlage). Die linke Schlifföffnung wird verschlossen, durch die mittlere Schlifföffnung wird das Dampfleitungsrohr durch einen Gummistopfen oder Quickfit geführt.

Die Vorlage wird bis zum Schliffansatz im Eisbad gekühlt, der Destillationskolben wird im siedendem Wasserbad (Alutopf mit Heizplatte) erhitzt. Nun wird aus dem Wasserdampfgenerator ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet. Es wird solange destilliert, bis kein Öl mehr übergeht. (Das übergehende Destillat muss klar werden, es werden ca. 800 ml Destillat gesammelt) ($\rightarrow E_1$).

Isolierung und Reinigung

Nach dem Erkalten überführt man das Destillat in einen 1000 ml-Scheidetrichter. Es wird mit 10 g Natriumchlorid (Kochsalz) versetzt und 3 mal mit je 75 ml tert-Butylmethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, die wässrige Phase wird verworfen ($\rightarrow E_2$).





Die organischen Phasen werden dreimal mit je 30 ml 5 %iger Natronlauge extrahiert. Die wässrigen Phasen werden vereinigt und beiseite gestellt, sie enthalten das Eugenol.

Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Destillationsrückstand ist O-Acetyleugenol.

Die zurückgestellte wässrige Phase wird mit 2 M Salzsäure angesäuert (Verbrauch ca. 60 ml) und in einem Scheidetrichter 3 mal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, die wässrige Phase kann jetzt verworfen werden ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Destillationsrückstand ist das Eugenol.

Ausbeute **O-Acetyleugenol**: ca. 0.9 g, farbloses Öl.

Eugenol: ca. 3 g, farbloses Öl

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

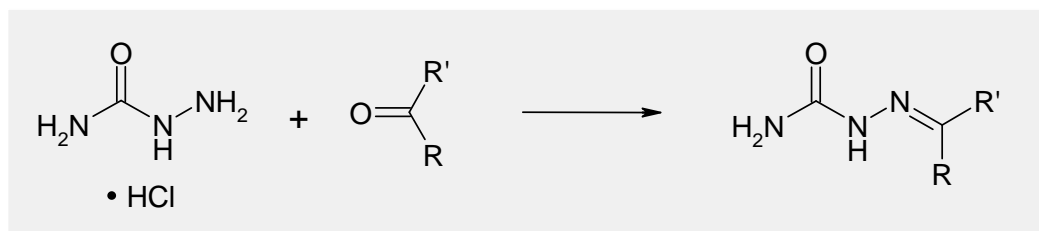
- E₁**: Der Rückstand der Wasserdampfdestillation kann in das Abwasser gegeben werden.
- E₂**: Die wässrigen Phasen enthalten Lösungsmittelreste und werden deshalb in den Sammelbehälter für wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben.
- E₃**: Das Trockenmittel wird mit dem Filterpapier in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.
- R₁**: Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für Recycling-*tert*-Butylmethylether gegeben.

Versuchsergebnis, Schlussfolgerung

Eugenol und O-Acetyleugenol gehört zur Substanzklasse der Acetogene.

9. Nachweis und Identifizierung von Aldehyden und Ketonen durch Derivate

9.1 Derivatisierung von Aldehyden und Ketonen als Semicarbazone



Eigenschaften der Edukte, Reagenzien und Produkte

Semicarbazid Hydrochlorid: R: 25-36/38, S: 22-37-45.

Natriumacetat: R: -, S: -.

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

Carbonylverbindung

Durchführung

Betriebsanweisung beachten! Durchführung im Abzug.

In einem kleinen Erlenmeyerkolben werden etwa 0.5 g Semicarbazid Hydrochlorid und 1 g Natriumacetat in 3 ml Wasser aufgelöst und dieser Lösung etwa 0.2 g der Carbonylverbindung (gelöst in 2–3 ml Ethanol) unter Schütteln allmählich zugesetzt.

Falls die Kristallisation des entstehenden Niederschlags verzögert ist lässt man noch weitere 15–30 Minuten im ca. 70 °C warmen Wasserbad reagieren (der Erlenmeyerkolben wird dabei mit einem kleinen Uhrglas abgedeckt) und reibt mit einem Glasstab an.

Nach dem Abkühlen wird das Rohprodukt über einen Hirschtrichter abgesaugt, mit wenigen Tropfen 20%igen wässrigem Ethanol gewaschen und gut trocken-gesaugt (→ **E₁**).

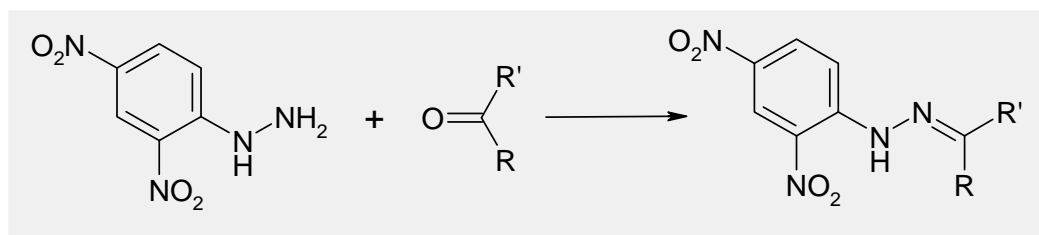
Falls nötig kann aus Ethanol oder wässrigem Ethanol nochmals umkristallisiert werden (→ **E₁**).

Schmelzpunkte der Derivate: Siehe Tabelle auf S. 109.

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

E₁: Das Filtrat kann in den wässrigen, halogenhaltigen Sonderabfall **B1** gegeben.

9.2 Derivatisierung von Aldehyden und Ketonen als 2,4-Dinitrophenylhydrazone



Eigenschaften der Edukte, Reagenzien und Produkte

2,4-Dinitrophenylhydrazin: R 2-22-36/38, S 35; Trockenes Dinitrophenylhydrazin ist **explosiv**, deshalb wird das angefeuchtete Reagenz verwendet..

Ethanol: R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

Schwefelsäure konz. (95-98proz.): R 35; S 26-30-45; d=1.84; hygroskopisch; **verursacht Verätzungen**. Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen

Carbonylverbindung

Durchführung

Betriebsanweisung beachten! Durchführung im Abzug.

Zu 0.4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in einem kleinen Erlenmeyerkolben 2 ml konz. Schwefelsäure und dann unter Schütteln tropfenweise 3 ml Wasser gegeben. Die noch warme Lösung wird mit 10 ml Ethanol versetzt.

Etwa 0.1 g der Carbonylverbindung werden in 1 ml Ethanol gelöst und unter schütteln tropfenweise zur frisch dargestellten Reagenslösung gegeben. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon fällt meist nach 5–10 Minuten aus. Falls sich kein Niederschlag gebildet hat wird vorsichtig solange tropfenweise Wasser zugesetzt bis genügend Hydrazon ausgefallen ist.

Der Niederschlag wird über einen Hirschtrichter abgesaugt und gut mit Wasser, anschließend mit etwas Ethanol gewaschen und trockengesaugt (→ **E₁**).

In den meisten Fällen liegt bereits ein reines Produkt vor, notfalls kann aus Ethylacetat, Ethanol oder Ethanol/Wasser umkristallisiert werden (→ **E₁**).

Schmelzpunkte der Derivate: Siehe Tabelle auf S. 109.

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

E₁: Das Filtrat kann in den wässrigen, halogenhaltigen Sonderabfall **B1** gegeben.

Tabelle: Schmelzpunkte der Derivate

Carbonylverbindung	Semicarbazon	2,4-Dinitrophenylhydrazon
Benzaldehyd	222 °C	238 °C
Salicylaldehyd	234 °C	258 °C
Acetophenon	199 °C	248 °C
Benzophenon	168 °C	232 °C

