

GRUNDPRAKTIKUM ORGANISCHE CHEMIE

1. WOCH	PLATZÜBERGABE, SICHERHEITSBELEHRUNG	3
2. WOCH	EINFÜHRUNG IN DIE LABORATORIUMSTECHNIK SOWIE RADIKALISCHE SUBSTITUTION UND ADDITION	
1.1	UMKRISTALLISIEREN	3
1.1.1	Umkristallisieren im präparativen Maßstab.....	3
2.2	RADIKALISCHE CHLORIERUNG MIT SULFURYLCHLORID.....	4
2.3	HANDVERSUCHE	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
2.3.1	Schmidlinscher Versuch mit Tritylradikalen	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2.3.2	Nachweis und Bestimmung von Hydroperoxiden und leicht spaltbaren Dialkylperoxiden (z.B. in Ether oder Tetrahydrofuran).....	7
2.3.3	Radikalische Polymerisation des Styrols und deren Inhibierung	8
3. WOCH	NUKLEOPHILE SUBSTITUTION AM GESÄTTIGTEN C-ATOM.....	9
3.1	VERESTERUNG VON TERT-BUTANOL MIT KONZ. SALZSÄURE.....	9
3.3	WAHLPRÄPARATE	9
3.3.1	Nitrilsynthese nach Kolbe.....	9
3.3.2	Dibenzylsulfid.....	10
3.4	HANDVERSUCHE	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
3.4.1	Triethylbenzylammoniumchlorid.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
3.4.2	Alkalische Hydrolyse von t-Butylchlorid.....	11
4. WOCH	ELIMINIERUNGSREAKTIONEN.....	12
4.2	DEHYDRATISIERUNG EINES ALKOHLS MIT PHOSPHORSÄURE	12
4.3	WAHLPRÄPARATE.....	12
4.3.1	Darstellung eines Enoethers.....	12
4.3.2	Darstellung von Acetylendicarbonsäure	13
4.4	HANDVERSUCH	13
5. WOCH	ADDITIONSREAKTIONEN AN C-C-MEHRFACHBINDUNGEN.....	14
5.2	DIELS-ALDER-REAKTION	14
5.3	WAHLPRÄPARATE	
5.3.1	Addition von Brom an Fumarsäure	15
5.3.2	Addition von Dichlorcarben an eine Doppelbindung.....	16
5.3.3	trans-1,2-Cyclohexandiol	17
5.4	HANDVERSUCH	17
6. WOCH	SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN AROMATEN.....	18
6.1	KRISTALLVIOLETT	18
6.2	WAHLPRÄPARATE	19
6.2.1	ACYLIERUNG NACH FRIEDEL-CRAFTS	19
6.2.2	Nukleophile Substitution an Aromaten (2,4-Dinitrophenylhydrazin).....	19
6.4	HANDVERSUCHE	20
6.4.1	Nitrierung von Phenol	20
6.4.2	2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon	20
6.4.3	Phenol-Formaldehyd-Harz.....	21
7. WOCH	OXIDATIONEN	22
7.1	OXIDATIONEN MIT KALIUMPERMANGANAT	22
7.2	p-BROM-BENZOESÄURE (HALOFORM-REAKTION)	22
7.4	HANDVERSUCHE	23
7.4.1	Chinhydron.....	23
7.4.2	“Silberspiegelreaktion” der Glucose (Tollens-Reagens)	23
7.4.3	Darstellung von Fluorescein	23
8. WOCH	CARBONYLREAKTIONEN I.....	24
8.1	HERSTELLUNG EINES ENAMINS	24
8.3	WAHLPRÄPARATE	25
8.3.1	N-Methyl-formanilid.....	25

8.3.2	<i>N-Cyclohexyliden-cyclohexylamin</i>	25
8.3.3	<i>Darstellung eines Acetals (Cyclohexanondiethylacetal)</i>	25
8.4	HANDVERSUCHE	26
8.4.1	<i>Schießbaumwolle</i>	26
8.4.2	<i>Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin</i>	26
8.4.3	<i>Fehlingsche Probe</i>	27
9. WOCHE: CARBONYLREAKTIONEN II		28
9.1	HERSTELLUNG EINES SÄURECHLORIDS	28
9.2	ALDOLKONDENSATION	28
9.3	WAHLPRÄPARATE	29
9.3.1	<i>Bernsteinsäureanhydrid</i>	29
9.3.2	<i>Mannich-Reaktion</i>	29
9.3.3	<i>Knoevenagel-Reaktion von Malonester mit Salicylaldehyd</i>	30
9.4	HANDVERSUCHE	29
9.4.1	<i>Keto-Enol-Tautomerie</i>	30
9.4.2	<i>Nylonfaden</i>	30
10. WOCHE: CARBONYLREAKTIONEN III		31
10.1	GRIGNARD-REAKTION	31
10.2	HORNER-REAKTION	31
10.4	HANDVERSUCHE	32
10.4.1	<i>Darstellung von Indigo</i>	32
10.4.2	<i>Küpfen färben mit Indigo</i>	32
11. WOCHE: CARBONYLREAKTIONEN IV		33
11.1	MICHAEL-ADDITION	33
11.2	ACYLIERUNG EINES ENAMINS	33
12. WOCHE: REAKTIONEN HETEROANALOGER CARBONYLVERBINDUNGEN		34
12.1	DIAZOTIERUNG UND AZOKUPPLUNG	34
12.2	REDUKTION EINER NITROVERBINDUNG	35
12.4	HANDVERSUCHE	36
12.4.1	<i>Indikatorwirkung von Methylorange</i>	36
12.4.2	<i>Darstellung und Indikatorwirkung von Phenolphthalein</i>	36
13. WOCHE: UMLAGERUNGEN		37
13.1	BECKMANN-UMLAGERUNG	37
13.2	HOFMANN-ABBAU EINES SÄUREAMIDS (ANTHRANILSÄURE AUS PHTHALIMID)	37
ANHANG:		38
▶	TERMINE UND ALLGEMEINES	38
▶	ALLG. BETRIEBSANWEISUNG	38
▶	LABORATORIUMSORDNUNG	38
▶	MUSTERPROTOKOLL	38

1. WOCHE: PLATZÜBERGABE, SICHERHEITSBELEHRUNG

Platzausstattungsliste auf der Homepage AK Detert

2.WOCHE: EINFÜHRUNG IN DIE LABORATORIUMSTECHNIK RADIKALISCHE SUBSTITUTION UND ADDITION

2.1 Umkristallisieren

2.1.1 Umkristallisieren im präparativen Maßstab

Literatur: Organikum, 21. Aufl. S. 36ff.

Die pulverisierte Substanz wird im Rundkolben mit wenig Lösungsmittel aufgeschlämmt und zum Sieden erhitzt. Durch den aufgesetzten Rückflußkühler gibt man portionsweise so viel Lösungsmittel zu, bis sich die Substanz beim Sieden gerade löst (nötige Menge des Lösungsmittels notieren).

Muß mit Aktivkohle entfärbt werden, läßt man die Lösung etwas abkühlen (warum?) und setzt erst dann die Kohle zu. Man kocht erneut kurz (ca. 1 min) auf und filtriert heiß ab.

Als Auffanggefäß eignet sich am besten ein Weithals-Erlenmeyer-Kolben, der leicht verschlossen werden kann.

Es ist zweckmäßig, zum Filtrieren einen Trichter mit kurzem weiten Stiel (Pulvertrichter) zu verwenden, der auf eine Temperatur knapp

Gefäße mit organischen Lösungsmitteln dürfen nie unverschlossen bleiben; Gefahr von Gesundheitsschäden und Bränden!!

unterhalb der des Lösungsmittels vorgewärmt wird.

Während des Filtriervorganges soll der Trichter mit einem Uhrglas abgedeckt sein, um Verdunstung von Lösungsmittel und damit Abkühlung zu vermeiden. Trichter und Filter sollen groß sein. Es gilt nicht die Regel der anorganischen Analyse, daß sich die Filtergröße nach dem Niederschlag richtet, sondern es geht darum, die gesättigte Lösung möglichst heiß und schnell durch das Filter zu bekommen, damit die Substanz nicht vorzeitig im Filter kristallisiert. (Passiert das doch, dann wird das Filter mit der Mutterlauge der 1.Kristallisation ausgekocht und die resultierende Lösung durch ein frisches Filter filtriert). Das Filtrat wird abgekühlt (zuletzt am besten mit Eis) und die ausgefallenen Kristalle werden auf einer Nutsche abgesaugt. Auf einem Tonscherben (ersatzweise mehrere Lagen Filtrierpapier) wird eine kleine Probe (20-50 mg) schnell getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt. Ist die Substanz noch nicht rein, wird das Umkristallisieren wiederholt. Die reine Substanz wird im Exsikkator über einem geeigneten Trockenmittel (CaCl_2 , eventuell im Vakuum) getrocknet und die Ausbeute

bestimmt. Die Mutterlauge wird eingeeengt und daraus eine 2.Fraktion gewonnen, die eventuell noch einmal umkristallisiert werden muß, ehe sie mit der 1.Fraktion vereinigt werden kann.

Das Umkristallisieren wird mit 10 g verunreinigter Benzoesäure geübt. Lösungsmittel ist Wasser. Obwohl Wasser ein ungefährliches Lösungsmittel ist, wird der Rückflußkühler verwendet, einerseits aus Übungsgründen, andererseits, weil Benzoesäure mit Wasserdampf flüchtig ist. - Aufarbeitung der Mutterlauge erübrigt sich, denn Benzoesäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Schmp. vor und nach dem Umkristallisieren bestimmen und protokollieren. Ausbeute?

2.WOCHE: RADIKALISCHE SUBSTITUTION UND ADDITION

2.2 Radikalische Chlorierung mit Sulfurylchlorid

Cyclohexylchlorid aus Cyclohexan

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S.200

Ansatz: 84 g (1,00 mol; 108 ml) Cyclohexan ; Sdp. 81°C
90 g (0,67 mol; 54 ml) Sulfurylchlorid; Sdp. 69°C
1 g (0,0061 mol) Azoisobuttersäuredinitril (AIBN), 130 ml 6n NaOH
30 g K₂CO₃
Na₂SO₄ (wasserfrei) zum Trocknen

Apparatur: Ölbad, Thermometer, Rundkolben, Dimrothkühler mit Gasleitung zu Sicherheitsgaswaschflasche, dann zur HCl-Neutralisation mit NaOH (notwendige Menge berechnen, Becherglas) umgekehrter Trichter ca 2 mm in Flüssigkeit eintauchen und so fixieren.

Später: 500 ml Scheidetrichter
Destillationsapparat NS 14,5; Vigreuxkolonne

Arbeitsvorschrift:

Die Apparatur wird an einem Stativ aufgebaut. Der Reaktionskolben enthält bereits den Initiator und einige Siedesteine. Zur Absorption der bei der Reaktion entstehenden Gase ist anschließend an die Apparatur ein mit umgekehrtem Trichter (2 mm Eintauchtiefe, nicht mehr! Befestigen!) in 30%-iger NaOH beschicktes Becherglas geschaltet. Nachdem die Apparatur vollständig aufgebaut ist, wird der Rückflußkühler kurz entfernt, das Cyclohexan und das Sulfurylchlorid eingegossen, kurz umgeschwenkt, damit der Initiator sich löst, und der Kühler sofort wieder aufgesetzt. Das Bad wird dann langsam bis auf 100°C erhitzt. Ab etwa 80°C setzt eine lebhafte Reaktion unter Gasentwicklung und Rückfluß ein. Die Badtemperatur wird 30 min lang bei 100°C gehalten und dann noch für weitere 15 bis 20 min auf 120 bis 130°C erhöht. Nach dieser Zeit soll die Gasentwicklung beendet sein (keine Schlieren mehr im Absorptionsgefäß).

VORSICHT!
ABZUG!

Aufarbeitung:

Zur Entfernung von HCl und nicht umgesetztem Sulfurylchlorid werden nun sogleich 80 ml 30%ige K₂CO₃-Lösung vorsichtig in kleinen Portionen durch den Kühler in die noch heiße Mischung eingegossen. Dann wird noch 10 min unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird der Kühler entfernt und der Kolben durch Eintauchen in eine Schale mit kaltem Wasser abgekühlt. Bei dieser Arbeitsweise sollte keine Geruchsbelästigung durch HCl oder SO₂ auftreten. Der zweiphasige Kolbeninhalt wird dann in einen Scheidetrichter gebracht und zunächst vorsichtig, später kräftig durchgeschüttelt, wobei zwischendurch mehrmals belüftet werden muß (CO₂!). Die wäßrige Phase (welche, die obere oder die untere? Vgl. Organikum!) muß am Ende noch alkalisch sein (pH-Papier). Wenn kein CO₂ mehr entsteht, wird die wäßrige Phase verworfen. Die organische Phase wird mit etwa 100 ml Wasser gewaschen (durchgeschüttelt und Wasser abgelassen) und in einem 250 ml Erlenmeyer-Kolben mit mehreren kleinen Portionen von gepulvertem CaCl₂ versetzt, bis die Flüssigkeit nach dem Umschwenken klar ist. Dann wird in einen 250 ml Rundkolben filtriert (nachspülen mit wenig Cyclohexan). Dieses Rohprodukt, das noch erhebliche Mengen an hochsiedenden Nebenprodukten enthält, die beim Erhitzen HCl und SO₂ abspalten, wird zunächst einer ersten relativ raschen Destillation unterworfen (Kolben, Siedestein, Luftkühler, Destillationsaufsatz, Thermometer, Kühler, Vorstoß, Vorlage für Destillat). Bei dieser Destillation, die nur der Abtrennung der hochsiedenden Nebenprodukte dient, wird noch nicht in Fraktionen getrennt. Es wird vielmehr alles aufgefangen, was unter Normaldruck bei einer Siedetemperatur bis maximal 150°C übergeht. Das Ölbad wird dabei zunächst auf 110 bis 120°C gebracht (Cyclohexan geht über) und dann wird langsam bis auf 200°C gesteigert.

Das so erhaltene Destillat aus Cyclohexan und Cyclohexylchlorid wird genau wie vorher das Rohprodukt im Scheidetrichter mit K₂CO₃-Lösung (oder auch NaHCO₃-Lösung) entsäuert (pH prüfen), mit Natriumsulfat oder K₂CO₃ im Erlenmeyer getrocknet und dann bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Bei dieser Fraktionierung ist nun auf richtige Destillationsgeschwindigkeit zu achten (ca. 1 Tropfen pro sec., während der Zwischenfraktion viel langsamer!), was durch entsprechend vorsichtiges Heizen des Ölbad und durch Regelung der Eintauchtiefe des Destillationskolbens in das Ölbad (Hebebühne) erreicht wird. Während der 3. Fraktion, d.h. wenn das reine Produkt kommt, kann schneller destilliert werden. Wegen des hohen Siedepunktes empfiehlt es sich, die Kolonne und den Destillationsaufsatz mit Aluminiumfolie gegen Wärmeverluste zu isolieren.

1. Fraktion bis etwa 85°C Destillationstemperatur
2. Fraktion bis 140°C = Zwischenfraktion, bei richtiger Arbeitsweise nur wenige ml.
3. Fraktion 140-145°C = Produkt.

Das Produkt enthält nach der Destillation ein wenig freie HCl, die durch Pyrolyse bei der hohen Destillationstemperatur entstanden ist. Es wird deshalb mit ca. 0,2 g fein pulverisierter wasserfreier Pottasche durchgeschüttelt, bis ein in den Gasraum gehaltener Streifen feuchten pH-Papiers nicht mehr gerötet wird. Dann wird durch ein kleines Filter filtriert und abgegeben.

Hinweis für die Abfassung des Protokolls

Unter "Reaktionsmechanismus" sind wieder alle Teilreaktionen der Radikalkettenreaktion aufzuführen. Auch hier sind bei der Destillation die Gewichte der eingesetzten Menge und der Fraktionen zu protokollieren. Es ist eine feste Regel, daß bei Destillationen eine Bilanz aufgestellt wird.

Ausbeute: 35 - 40 g; Sdp. 141°C; $n_D^{20} = 1,4626$

Aufbau der fraktionierenden Destillation

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S.38ff.

Unter Anleitung des Assistenten wird eine Destillationsapparatur (NS 14,5) aufgebaut, bestehend aus Magnetrührer, Heizbad, Thermometer, 50 ml Rundkolben, Vigreux-Kolonne, Destillationsaufsatz, Thermometer, Liebigkühler, Vorstoß, Spinne mit Vorlagekölbchen.

Die Kolbengröße ist der Menge anzupassen – ½-voll, bei Vakuumdestillationen 1/3-voll, nach Abdestillieren des Lösmittels ist es meist sinnvoll die Substanz in einen kleineren Kolben zu überführen.

Apparatur von unten her aufbauen. Die Keck-Klemmen dienen insbesondere zur Befestigung der Kölbchen an der Spinne.

Bestimmen Sie den Siedepunkt beim gemessenen Vakuum (vgl. mit dem T(p)-Diagramm des Organikums!).

Bestimmen Sie den Brechungsindex mit dem thermostatisierten Abbe-Refraktometer (Lit.: Organikum; Anleitung zum Gerät).

2.3 Handversuche

2.3.1 Schmidlinscher Versuch mit Tritylradikalen

Literatur: Gattermann-Wieland. Die Praxis des organischen Chemikers, 43.Aufl., Berlin 1982, S.587

Herstellung einer Triphenylmethyl-Lösung:

1 g ganz reines, farblos lösliches (durch Destillation im Feinvakuum erhaltenes) Triphenylchlormethan wird in einem gut verschließbaren Fläschchen von 10 bis 12 ml Inhalt in ca. 8 ml Toluol gelöst. Man gibt 2,5 g Zinkstaub dazu, füllt mit Toluol fast randvoll auf, verschließt dicht und schüttelt 5 min lang kräftig durch. Von der entstandenen gold- bis orangegelben Radikallösung gießt man ca. 2 ml in ein großes Reagenzglas, verdünnt mit 2 ml Toluol und schüttelt um. Die Lösung entfärbt sich; alsbald aber kehrt die Farbe wieder. Durch erneutes Schütteln mit Luft kann das

Radikal wieder in das farblose Peroxid übergeführt werden. Diese Erscheinung läßt sich noch einige Male wiederholen.

Tritt beim ersten Schütteln nicht sofort Entfärbung ein, dann hat man zuviel von der Triphenylmethyl-Lösung verwendet. Man wiederholt dann den Versuch mit der halben Menge, bzw. man verdünnt auf die halbe Konzentration.

Den Rest der Hauptlösung filtriert man schnell in einen 100 ml Kolben und schüttelt mit Luft den ungesättigten Kohlenwasserstoff als Peroxid aus, das in farblosen Kristallen herauskommt und nach einigem Stehen abgesaugt und mit Ether gewaschen wird. Schmp. um 183°C unter Rotfärbung und Zersetzung.

Erklären Sie im Protokoll die beobachteten Erscheinungen und formulieren Sie die verschiedenen Reaktionen.

2.3.2 Nachweis und Bestimmung von Hydroperoxiden und leicht spaltbaren Dialkylperoxiden (z.B.in Ether oder Tetrahydrofuran)

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S. 207

Reagenzien: Kaliumiodid-Lösung ca. 30 %ig
Eisessig
Stärke-Lösung; 0,5 g Stärke werden in 100 ml Wasser suspendiert und dann kurz zum Sieden erhitzt. Abkühlen. (steht aus)
0,1 n Natriumthiosulfat-Lösung

Arbeitsvorschrift:

In einem 300 ml Erlenmeyer-Kolben gibt man zu 10 ml des zu untersuchenden Lösungsmittels (alter, längere Zeit unter Luft aufbewahrter Ether oder entsprechendes THF) ca. 3 ml der KI-Lösung und ca. 0,5 ml Eisessig. Man läßt unter gelegentlichem Umschwenken mindestens 5 min im Dunkeln stehen. Nach Zugabe von 100 ml Wasser und etwas der Stärke-Lösung titriert man das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfat. Anschließend prüft man den Peroxidgehalt des Ethers aus der Standflasche am Arbeitsplatz in der gleichen Weise.

Berechnen Sie den Gehalt an Hydroperoxiden (sog. aktiver Sauerstoff) nach der

Bruttogleichung:



1 ml 0,1 n Thiosulfat entspricht 0,05 mmol Hydroperoxid.

Protokollieren Sie den Peroxidgehalt in mmol pro Liter Lösungsmittel.

Es ist zu beachten, daß sich die primär entstandenen Hydroperoxide im weiteren Verlauf der Autoxydation rasch weiter zu polymeren Peroxiden umsetzen. (Formulieren Sie deren Struktur). Letztere werden auf Grund ihrer "acetalartigen" Struktur leicht durch Säuren (hier Essigsäure) zu Hydroperoxiden hydrolysiert und dadurch bei der Bestimmung mit erfaßt.

2.3.3 Radikalische Polymerisation des Styrols und deren Inhibierung

Das für die Versuche benötigte käufliche Styrol ist von der Praktikumslaborantin durch Destillation im Vakuum (Sdp. 36°C, 12 Torr) vom Stabilisator befreit und wird daher bis zur Verwendung im Kühlschrank aufbewahrt. In sauberen Reagenzgläsern werden folgende Proben durch Schütteln in Lösung gebracht. Diesen Versuch führen immer 2 Studenten gemeinsam durch.

- 1.) 2 ml Styrol
- 2.) 2 ml Styrol + 20 mg Dibenzoylperoxid
- 3.) 2 ml Styrol + 10 mg Hydrochinon

Die mit einem Gummistopfen locker verschlossenen Reagenzgläser werden 24 Stdn. in einen auf 80 °C einreguliertes Heizbad (**im Dauerversuchsraum, vom Assistenten aus der Glasausleihe auszuleihen und ordentlich beschriftet**) gestellt. Nach dem Erkalten, bei dem das Reagenzglas manchmal zerspringt (Vorsicht!), läßt sich das unterschiedliche Ausmaß der Polymerisation an der Konsistenz erkennen. Probe 1 hat die Viskosität von zähem Honig. Probe 2 ist glasig erstarrt. Probe 3 ist flüssig geblieben.

Die Isolierung des Polystyrols geschieht durch Lösen jeder Probe in 10 ml Toluol und tropfenweises Eintragen in 50 ml Methanol. Das in Methanol unlösliche Polymer wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

3.WOCHE:

NUKLEOPHILE SUBSTITUTION AM GESÄTTIGTEN C-ATOM

3.1 Veresterung von tert-Butanol mit konz. Salzsäure

(t-Butylchlorid aus t-Butanol)

*Literatur: J.F.Norris und A.W.Olmsted, in Organic Synthesis Coll.Vol. I (1937)
p. 144*

Ansatz: 18,5 g (0,25 mol, 23,5 ml) t-Butanol ; Sdp. 82°C
63 ml (ca. 0,75 mol) konz. HCl (Dichte 1,19)

Arbeitsvorschrift:

t-Butanol und Salzsäure werden in einem Scheidetrichter zusammen gegeben. Man schüttelt einige Minuten sehr stark durch, läßt dann nach 10 - 15 min die untere Schicht ab und wäscht die obere mit ca 10 ml eiskalter ca. 5-proz. Natriumbicarbonat-Lösung. Vorsicht CO₂-Entwicklung!! Die wäßrige Phase darf nicht mehr sauer reagieren. Zügig durcharbeiten, das Produkt hydrolysiert im alkalischen Medium, wenn auch langsam. Die Waschflüssigkeit wird möglichst vollständig abgelassen und dann wird sofort zur Trocknung mit gepulvertem CaCl₂ durchgeschüttelt (in Portionen zugeben). Anschließend wird vom Trockenmittel abfiltriert und über eine Kolonne destilliert. Die Fraktion mit dem Sdp. 49,5 - 52°C wird abgegeben. Bei richtiger Arbeitsweise ist das Produkt frei von Salzsäure (über die Flüssigkeit in der Flasche gehaltenes feuchtes pH-Papier darf nicht sofort gerötet werden). Wegen Entfernung von HCl s.Präp. 2.1.Ausbeute: 17 - 20 g; $n_D^{20} = 1,3848$; Löslichkeit in Wasser bei 25°C ca. 0,1 %.

Ungerade Platznummern: Von dem Produkt wird ein IR-Spektrum angefertigt und auf Identität mit Literaturspektren überprüft.

3.3 Wahlpräparate

3.3.1 Nitrilsynthese nach Kolbe

(p-Chlorbenzylcyanid aus p-Chlorbenzylchlorid)

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S. 256

Ansatz: 32,2 g (0,2 mol) p-Chlorbenzylchlorid
12,3 g (0,25 mol) NaCN, fein pulverisiert und trocken
50 ml Triethylglykol

Apparatur: 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer.
Später: Scheidetrichter und dann Vakuumdestillationsapparat.

9

Arbeiten im Abzug! Große Vorsicht!!

Arbeitsvorschrift: s. Organikum, Variante B 2.2

In der Reaktionsapparatur werden Triethylenglykol, p-Chlorbenzylchlorid und Natriumcyanid unter gutem Rühren vorsichtig erhitzt. Die Reaktion ist stark exotherm. Man steigert die Temperatur langsam (ca. 30 min) auf 100°C und rührt bei dieser Temperatur noch 30 min. Die Reaktionsmischung wird dann in 250 ml Wasser gegeben und 4 mal mit je 50 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden ihrerseits mit 25 - 40 ml Wasser gewaschen, danach über CaCl₂ getrocknet und destilliert. Dabei wird zunächst der Essigester bei Normaldruck und dann das p-Chlorbenzylcyanid im Vakuum destilliert.

Ausbeute: ca. 24 g (80 % d.Th.); Sdp.₁₂ = 139°C; Schmp. 32°C

Alle cyanidhaltigen Rückstände (auch wäßrige Lösungen!) werden zur Beseitigung von CN⁻ zuerst mit 20 ml Wasser gespült (Waschflüssigkeiten sammeln) und anschließend mit ca 30 ml FeSO₄-Lösung (vorher durch Sodazugabe leicht alkalisiert) gespült. Die Waschflüssigkeiten werden vereinigt und dann in den Abfallkübel überführt.

Gerade Platznummern: Von dem Produkt wird ein IR-Spektrum angefertigt und die Banden zwischen 4000 und 1400 cm⁻¹ interpretiert.

3.3.2 Dibenzylsulfid

Literatur: Tietze-Eicher, Reaktionen und Synthesen, S.71, 2. Auflage

Zu einer Lösung von 26.5 g (0,11 mol) Natriumsulfidnonahydrat in 20 ml Wasser gibt man 7 ml Methanol und anschließend unter Rühren tropfenweise 18,9 g (0,15 mol) Benzylchlorid (Vorsicht!). Nach beendeter Zugabe wird 5 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung gießt man unter kräftigem Rühren in 100 ml Eiswasser, filtriert die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsikkator (CaCl₂). Es werden 15 g (93 %) des Sulfids vom Schmp. 47°C erhalten.

Von dem Produkt wird ein IR-Spektrum angefertigt und die Banden zwischen 4000 und 1400 cm⁻¹ interpretiert.

3.4 Handversuche

3.4.1 Triethylbenzylammoniumchlorid

Ansatz: 1,4 ml (ca. 1,0 g; ca. 0,010 mol) Triethylamin
1,5 ml (ca. 1,6 g; ca. 0,013 mol) Benzylchlorid
4 ml Acetonitril

Aceton

Amin und Halogenid werden getrennt in je 2 ml Acetonitril gelöst und dann in einem Reagenzglas vereinigt. Das Reagenzglas wird 2 - 3 Stdn. lang im Heizbad (**welches im Dauerversuchsraum bereits aus der 2. Woche aufgebaut steht, ordentlich beschriftet**) auf 70 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und mit etwa

der gleichen Menge an Aceton versetzt. Sollten nicht sofort Kristalle ausfallen, so wird angeimpft. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird ca. 15 min im Eisbad unter gelegentlichem Umschwenken gekühlt. Dann wird abgesaugt und dreimal mit kaltem Aceton gewaschen.

Umkristallisieren ist nicht nötig.

Ausbeute an lufttrockenem

Produkt: 1,6 - 2 g (70 - 90 %).

Schmelzpunkt: 185°C (Zers.)

Das Präparat wird später als Phasentransferkatalysator gebraucht (für Versuch 5.3.2).

Deshalb 0.5 g zurückbehalten.

Von dem Produkt wird ein IR-Spektrum angefertigt und mit der Literatur verglichen

3.4.2 Alkalische Hydrolyse von t-Butylchlorid

Ein halbes NaOH-Plätzchen wird im Reagenzglas in Wasser gelöst und die Lösung mit Phenolphthalein angefärbt. Man gibt etwas t-Butylchlorid zu und erhitzt bis zur Entfärbung. Mit Silbernitrat lassen sich die Chlorid-Ionen nachweisen. Was gilt es dabei zu beachten?

4. WOCHE: ELIMINIERUNGSREAKTIONEN

4.2 Dehydratisierung eines Alkohols mit Phosphorsäure

(Cyclohexen aus Cyclohexanol)

Literatur: Organikum 21. Aufl., S. 275

Ansatz: 50 g (0,50 mol; 53 ml) Cyclohexanol; Schmp. 25°C, Sdp. 161°C
30 g (0,25 mol; 18 ml) 85%-ige Phosphorsäure

Apparatur: 100 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Vigreuxkolonne, auf welche die NS 14,5-Destillationsapparatur aufgesetzt wird. Vorlage mit Eis kühlen.

Arbeitsvorschrift:

Der Zweihalskolben der Apparatur wird mit Phosphorsäure beschickt und im Ölbad von 170°C erhitzt. Das Cyclohexanol läßt man innerhalb von 30 min zutropfen (zuerst können 5 - 10 ml rasch zugegeben werden; ist die Reaktion mit dieser Menge in Gang gekommen, langsam mit etwa der Geschwindigkeit zutropfen, wie das Cyclohexen entsteht. Bei zu schneller Zugabe entstehen gefärbte Produkte!). Das Gemisch aus dem entstandenen Cyclohexen (Sdp. 83°C) und Wasser destilliert ab; zunächst azeotrop bei 72°C, später bei etwas höherer Temperatur. Ist alles Cyclohexanol zugetropft, erhöht man die Badtemperatur innerhalb 20 min noch auf 185 - 190°C; danach sollte der Siedepunkt auf über 90°C gestiegen sein bzw. nichts mehr destillieren. Restliches Cyclohexen in der Apparatur kann man mit Wasserdampf austreiben, indem man noch ca. 10 ml Wasser in den Reaktionskolben eintropft. Im Scheidetrichter wird die organische Schicht des Destillates abgetrennt. Sie wird kurz mit gepulvertem CaCl₂ getrocknet und dann fraktioniert. Ausbeute: ca. 30 g; Sdp. 83°C; $n_D^{20} = 1,4464$

Ungerade Platznummern: Von dem Produkt wird ein IR-Spektrum angefertigt und die Banden zwischen 4000 und 1400 cm⁻¹ interpretiert.

Das Cyclohexen wird nach der Kontrolle durch den Assistenten in der Folgewoche von Studierenden zur Dihydroxylierung weiter genutzt.

4.3.1 Darstellung eines Enolethers : Ethoxycyclohexen

Literatur: Organikum, 21. Aufl. S. 276 Aber: Statt Hahnaufsatz Vigreuxkolonne verwenden!

Ansatz: 20,6 g (0,12 mol) Cyclohexanondiethylacetal
0,1 g 85 %ige Phosphorsäure)
0,25 g Pyridin

Ausbeute: ca. 14 g, Sdp. 160°C, $n_D^{20} = 1,4580$

Gerade Platznummern: Von dem Produkt wird ein IR-Spektrum angefertigt und die Banden zwischen 4000 und 1400 cm^{-1} interpretiert.

4.3.2 Darstellung von Acetylendicarbonsäure-Monokaliumsalz

Literatur: Hünig-Märkl-Sauer, Integriertes Organisches Praktikum, Weinheim 1979, S.150; Organ.Synthesis, Coll.Vol.II (1943), 10. Hier: Variante NOP

Arbeitsvorschrift:

Im 250 ml-Rundkolben gibt man zur Lösung von 180 mmol KOH in 60 ml **95 %igem Ethanol** 36,0 mmol meso-Dibrombernsteinsäure (Schmp. 255°C) und erhitzt 45 Minuten unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen saugt man ab und wäscht die Salze mit 20 ml Aceton (in kleinen Portionen). Der Feststoff wird auf einem Bogen Filterpapier ausgebreitet und unter häufigem Umwenden 30 Minuten an der Luft getrocknet. Nach Feststellung des Gewichtes wird die getrocknete Substanz aus wenig Wasser umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuumexsikkator (CaCl_2) schmelzen die Kristalle scharf bei 133-134°C. Ausbeute: 69-88 % d.Th.

Präparat einsammeln!!!!!!!!!!

4.4 Handversuch

A: Verseifung von Ethylmalonsäurediethylester

Lit: Organikum, 21. Aufl., S. 489

In einem Reagenzglas wird 1 g Ethylmalonsäurediethylester mit dem gleichen Volumen 55 % wäßriger KOH (ausgestellt!) versetzt und geschüttelt. Die anfangs entstehende Emulsion erstarrt bald zu einer festen Masse von Kaliumethylmalonsäureester. Beim Erhitzen im Bad auf ca. 100°C setzt die Verseifung unter starker Selbsterwärmung ein; sie ist kurze Zeit nach dem Verschwinden der organischen Phase beendet. Man kühlt ab und macht durch tropfenweise Zugabe von halbkonz. Salzsäure sauer. Die relativ gut wasserlösliche Malonsäure wird mit 2-3 ml Ether extrahiert. (Einmalige Extraktion durch Schütteln und Dekantieren im Reagenzglas ist natürlich nicht quantitativ, was aber bei diesem Handversuch keine Rolle spielt). Beim Abdampfen des Ethers (Abzug!) bleibt die rohe Ethylmalonsäure zurück. Schmp. 111°C.

B: Decarboxylierung zur Buttersäure

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S.491

Nach dem Abdampfen des Ethers wird die zurückgebliebene Ethylmalonsäure in einem Reagenzglas auf 180°C erhitzt. Man unterbreche die Reaktion, nachdem der Experimentator (aber bevor der Nachbar) den Geruch der Buttersäure wahrgenommen hat. Sdp. der Buttersäure 162°C. Reagenzglas dann sofort mit verd. NaOH füllen!

5. WOCHE:

ADDITIONSREAKTIONEN AN C-C-MEHRFACHBINDUNGEN

5.2 Diels-Alder-Reaktion

(Spaltung von Dicyclopentadien und Herstellung von *cis-endo*-Methylen-tetrahydrophthalsäure)

Literatur: O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* 460 (1928), 98

Ansatz: 5 g (0,051 mol) Maleinsäureanhydrid ; Schmp. 53°C, 5 g (0,076 mol) Cyclopentadien ; Sdp. 41°C; **wird von Zweiergruppen aus ca. 20 ml Dicyclopentadien** unmittelbar vor Gebrauch hergestellt. Dest. Dien wird vorübergehend im Kühlschrank gelagert, es wird alles eingesammelt auch der Sumpf.

Apparatur: A. 100 ml Rundkolben, Vigreux-Kolonnen und NS 14,5, Destillationsapparatur mit CaCl₂-Rohr am Vorstoß, B. 100 ml Rundkolben

A. Thermische Spaltung von Dicyclopentadien zu Cyclopentadien:

Literatur: s. Houben-Weyl, *Methoden der organ. Chemie*, Bd. V, 1c, (1970) S. 786.

Arbeitsvorschrift:

Das Dicyclopentadien wird in der oben beschriebenen Apparatur in einem Ölbad auf 170-200°C Badtemperatur erhitzt. Die Badtemperatur ist so einzustellen, daß die Destillationsgeschwindigkeit des abdestillierenden Cyclopentadiens etwa 10 - 15 Tropfen pro min ist. Bei zu schneller Destillation ungenügende Reinheit des Cyclopentadiens! Nach etwa einer Stunde sind ca. 15 g übergegangen ($n_D^{20} = 1,4449$; nachprüfen und protokollieren!). Rasch weiterarbeiten:

B. *Endomethylen-tetrahydrophthalsäure-anhydrid*.

Literatur: *Organikum*, 21. Aufl., S. 318

In einem offenen 100 ml Rundkolben mit lose eingestecktem Thermometer werden 5 g fein pulverisiertes Maleinsäureanhydrid in 5 ml Toluol suspendiert. Man kühlt auf 10°C ab und fügt unter kräftigem Umschwenken eine Lösung von 5 g frisch hergestelltem Cyclopentadien in 5 ml Toluol in Portionen von 1 - 2 ml zu. Nach jeder Zugabe soll der Kolben wieder auf 10°C abgekühlt werden. Zuletzt wird zur Vervollständigung der Reaktion noch 20 min stehen gelassen (Zeit für Handversuche). Zur Ausfällung des Produktes gibt man 50 ml niedrigsiedenden Petrolether innerhalb von ca. 2 min unter Schütteln zu. Nach dem Abkühlen auf 0°C saugt man ab, wäscht mit 30 ml niedrigsiedendem Petrolether nach und trocknet, indem man unter Umrühren wenige Minuten lang Luft durch den Filterkuchen saugt. Für die anschließende Hydrolyse ist das Produkt rein genug.

Ausbeute: ca. 6-8 g; Schmp. 164 - 165°C Probe aufheben und den Schmelzpunkt später zusammen mit dem Endprodukt bestimmen.

C. Hydrolyse des Anhydrides zur Dicarbonsäure.

Das Anhydrid wird in einem Erlenmeyer-Kolben in 75 ml Wasser suspendiert und solange gekocht, bis die organische Phase (die sich vorübergehend z.T. zu einem Öl verflüssigen kann) verschwunden ist. Dann kühlt man erst langsam, dann im Eisbad (oder Kühlschranks über Nacht) auf 0°C ab. Sollte die Säure nicht gleich auskristallisieren, reibt man die Kolbenwand in der Lösung mit einem Glasstab. Man filtriert und wäscht mit wenig Eiswasser nach.

Ausbeute: praktisch quantitativ; Schmp. 180 - 185°C unter Zersetzung. Schmelzpunktbestimmung von Säure und Anhydrid gleichzeitig machen. Dabei Schmelzpunktapparat auf 155°C vorheizen und relativ rasch hochheizen bis zum Schmelzen. Dann läßt man abkühlen, bis beide Substanzen erstarrt sind und wiederholt die Bestimmung. Beobachtungen protokollieren!

Ungerade Platznummern: vom Anhydrid werden IR-Spektren angefertigt und interpretiert

5.3 Wahlpräparate

5.3.1 Addition von Brom an Fumarsäure

(Darstellung von meso-Dibrombernsteinsäure)

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S. 299

Ansatz: 17,4 g (0,15 mol) Fumarsäure, Schmp. 287°C
65 ml Wasser
8,4 ml = 26,4 g (0,165 mol) Brom !!

Apparatur: 250 ml 3-Halskolben mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter.

Im Abzug arbeiten !!! Brom nicht abwiegen, sondern: Meßzylinder

Präparat für das nächste Semester einsammeln!!!!!!

Arbeitsvorschrift:

Fumarsäure, Wasser und 5 g KBr werden im Kolben unter Rühren zum Sieden erhitzt (Ölbad). (Dieser KBr-Zusatz erhöht die Löslichkeit des Broms und beschleunigt so die Reaktion. Außerdem entweicht weniger Brom durch den Rückflußkühler). Dann wird das Brom innerhalb 30 min unter weiterem Rühren mit solcher Geschwindigkeit zugetropft, daß das Gemisch nicht zu heftig siedet. Gegen Ende sollte das Brom wegen des verwendeten geringen Brom-Überschusses gerade nicht mehr entfärbt werden. Nach dem Abkühlen im Eisbad (auf 10°C) fällt ein kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen wird. Rohausbeute ca. 18 g.

Das rohe Produkt wird aus heißem Wasser umkristallisiert.

Reinausbeute ca. 33 g, Schmp. etwa 257°C. IR-Spektrum!

Der Schmelzpunkt wird im zugeschmolzenen Schmelzpunktsrohr bestimmt, andernfalls erhebliche Zersetzung bereits vor dem Schmelzen. Man lasse nach der Schmelzpunktsbestimmung die Substanz erstarren und bestimme den Schmelzpunkt zum zweiten Male.

Vernichtung von Brom?

Da stöchiometrische! Mengen eingesetzt werden! ist dieses nicht nötig.

Sollte Brom auf die Hand gelangen sofort mit Thiosulfat-Lösung reduzieren.

Sollten nach einer Reaktion dennoch Reste Brom (oder Jod, Chlor) zu entfernen sein ist eine verdünnte Lösung von Natriummetabisulfit geeignet. Auch hier ist eine Abschätzung der notwendigen Menge zu machen. (Redoxgleichungen?)

5.3.2 Addition von Dichlorcarben an eine Doppelbindung

(1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan/Phasentransferreaktion)

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S.326

Ansatz: 10,4 g Styrol (0,1 Mol)
15 - 16 g CHCl₃
25 g NaOH
0,4 g Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA)
(aus Handversuch 3. Woche)

Apparatur: 250 ml Dreihalskolben, **unbedingt KPG-Rührer benutzen**
Innenthermometer, Wasserbad/Eisbad

Arbeitsvorschrift:

Die NaOH wird im Kolben vorgelegt und in 25 ml H₂O gelöst. Dann werden Styrol und TEBA zugefügt und alles auf 35 - 40°C erwärmt. Unter starkem Rühren wird das Chloroform langsam zugetropft. Die Innentemperatur darf 40°C nicht überschreiten. (u.U. mit Eis kühlen). Anschließend wird unter fortgesetztem Rühren noch 1 Stunde auf 40°C erwärmt. Das bräunliche Reaktionsgemisch wird mit ca. 100 ml Wasser verdünnt und zweimal mit je etwa 30 ml Petrolether extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet (Frage: mit was??) und dann zunächst bei Normaldruck, später im Vakuum destilliert.

K_p(13 - 15): 109 - 111°C Ausbeute: 70 - 80 %. IR-Spektrum!

5.3.3 trans-1,2-Cyclohexandiol

Literatur: Tietze-Eicher, Reaktionen und Synthesen, S.62, 2.Auflage

Zu einer bei 0°C hergestellten Mischung von 180 ml 90 proz. Ameisensäure und 30 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid (Vorsicht, ätzend! E22) gibt man unter Rühren innerhalb von 30 min 24,7 g (0,3 mol) Cyclohexen zu. Die Innentemperatur soll hierbei 40-45°C betragen (Eiskühlung). Anschließend läßt man 1 Stde. bei 40°C und 14 Stdn. bei Raumtemp. stehen (Abzug). Die Ameisensäure wird i. Vak. weitgehend abgedampft und der auf 0°C abgekühlte viskose Rückstand des Diols und seiner Ameisensäureester langsam unter Rühren mit einer eiskalten Lösung von 25 g NaOH in 50 ml H₂O versetzt (Hydrolyse der bei der Reaktion partiell gebildeten Ameisensäureester des Diols. Innentemp. maximal 40°C). Man sättigt mit NaCl und extrahiert fünfmal mit je 100 ml warmem Essigsäure-ethylester, wäscht die vereinigten organischen Extrakte mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknet mit Na₂SO₄. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird aus Essigsäure-ethylester oder Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 21,5 g (62 %) Schmp. 105°C. IR-Spektrum!

Präparat einsammeln!!!!!!

5.4 Handversuch

Kationische Polymerisation von Styrol mit SnCl₄

In einem Reagenzglas tropft man zu 5 ml Styrol 2 - 3 Tropfen Zinntetrachlorid. Um die Reaktion nicht zu heftig werden zu lassen, kühlt man im Eisbad. Nach einiger Zeit (protokollieren!) wird das Styrol viskos und schließlich fest. Reaktionsgleichungen (Kettenstart, -wachstum) formulieren!

6.WOCHE: SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN AROMATEN

6.1 Kristallviolett

(Sauer katalysierte Kondensation eines Ketons mit einem Aromaten)

Literatur: Organikum 21. Aufl. S.390; abgeänderte Vorschrift

Ansatz: 3,03 g (0,025 mol; 3,15 ml) N,N-Dimethylanilin
1,35 g (0,005 mol) 4,4,-Bis-(N,N-dimethylamino)benzophenon (MICHLERS
Keton)
1,43 g (0,0125 mol); 0,85 ml) Phosphoroxchlorid

Geräte: 100 ml Rundkolben mit CaCl₂-Rohr; Scheidetrichter; Destillationsapparatur

Arbeitsvorschrift:

Die Mischung der Reaktionspartner wird 1,5 Stdn. lang auf 100-110°C Badtemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen (die Schmelze vorher durch Umschwenken in dünner Schicht auf der Kolbenwand verteilen) werden 50 ml Wasser und 30 ml Chloroform zugefügt. Durch etwa 1-minütiges kräftiges Schütteln (mit Stopfen!) wird die Schmelze vollständig gelöst. Das tiefviolette 2-phasige Gemisch wird in einen Scheidetrichter übergeführt und der Reaktionskolben wird noch einmal mit 25 ml Wasser und 10 ml Chloroform ausgespült. Der Scheidetrichter wird kräftig durchgeschüttelt und dann wird die organische Phase in einen Schliffkolben abgelassen. Phasengrenze beim Ablassen durch Abmessen der Volumina in/Ex sowie Änderung des Ausflußverhaltens beobachtbar. Die wäßrige Phase wird noch 3-mal mit je 20 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit ca. 5 g pulverisiertem CaCl₂ getrocknet (gut durchschütteln!). Dann wird abfiltriert und in einer Destillationsapparatur auf 25-30 ml eingengt. Die konzentrierte Lösung wird langsam mit dem gleichen Volumen Ether versetzt, wobei der Farbstoff ausfällt. Absaugen und mit CHCl₃/Ether 1/1 (v/v) waschen. Das grünlänzende Produkt ist ohne weitere Reinigung genügend sauber. Es zersetzt sich, bevor es schmilzt.

Ausbeute: Nahezu quantitativ (2 g).

Ästheten schließen eine Umkristallisation aus Wasser an (5 ml/g). Es wird zunächst in siedendem Wasser gelöst (50 ml Erlenmeyer), wobei das Rohprodukt in kleinen Mengen eingetragen werden muß, weil Lösungsmittelreste starkes Schäumen verursachen können. Dann läßt man unter Rühren und Kühlen kristallisieren (Neigung zur Übersättigung!). Anschließend wird wieder erwärmt, bis fast alles wieder gelöst ist, und dann läßt man langsam und erschütterungsfrei abkühlen (isolieren mit Zellstoff, Watte o.ä.). Nach einigen Stunden, besser am folgenden Tag, wird abgesaugt. Prachtvoll bronzeglänzende Kristalle. Ca. 1,5 g.

6.2 Wahlpräparate

6.2.1 Acylierung nach Friedel-Crafts

(p-Bromacetophenon aus Brombenzol)

Literatur: Organikum, 21. Aufl. S. 380 (abgeänderte Vorschrift)

Ansatz: 23,6 g (0,15 mol) Brombenzol ; Sdp. 156°C
13,2 g (0,168 mol) Acetylchlorid ; Sdp. 51°C
24 g (0,18 mol) AlCl₃ (wasserfrei)

Apparatur:

250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Gasableitungsrohr (zum Schnüffelvakuum). Später: Innenthermometer, Scheidetrichter, Vakuumdestillationsapparatur.

Arbeitsvorschrift:

Im Reaktionsgefäß werden AlCl₃ und Brombenzol vorgelegt. Dann wird im Verlauf von etwa 20 min das Acetylchlorid unter Rühren zugetropft (Temperatur durch Kühlen mit Eis unter 30°C halten). Nachdem der Tropftrichter gegen ein Innenthermometer ausgetauscht wurde, wird noch 1 Stde. lang auf 60°C erhitzt. (Langsam aufheizen, damit die Reaktion nicht zu heftig wird). Den Kolbeninhalt gießt man noch warm in ein Becherglas, das 100 g zerstoßenes Eis, 20 ml konz. HCl und 60 ml Toluol enthält. Die organische Phase wird im Scheidetrichter (ohne zu schütteln) abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 40 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Wasser, Natriumbicarbonatlösung und wiederum mit Wasser säurefrei gewaschen

und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Toluols wird das p-

Bromacetophenon im

Vakuum destilliert. Apparatur auf Luftkühler umbauen!

Sdp. 130°C (15 mm Hg), Schmp. 50°C, Ausbeute 21 - 24 g.

Das destillierte Produkt wird geschmolzen, in einen Porzellanmörser gegossen und darin unter Reiben auskristallisiert. 10 g werden für das Präparat 7.2 zurückbehalten. Der Rest wird abgegeben.

Gerade Platznummern: vom Anhydrid werden IR-Spektren angefertigt und interpretiert

6.2.2 Nukleophile Substitution an Aromaten (2,4-Dinitrophenylhydrazin)

Literatur: Hausvorschrift in Anlehnung an Organikum, 21. Aufl., S. 396, und Organ. Synthesen, Coll. Vol. II, S. 228

Ansatz: 10,1 g (0,05 mol) 2,4-Dinitrochlorbenzol, Schmp. 51°C
6 ml 80 %iges Hydrazinhydrat (ca. 0,1 mol H₂NNH₂)

**Vorsicht: 2,4-Dinitrochlorbenzol ist ein starkes Kontaktallergen!
Hydrazinhydrat ist cancerogen!**

Arbeitsvorschrift:

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter wird das 2,4-Dinitrochlorbenzol in 75 ml warmem Methanol gelöst. Das Hydrazinhydrat wird in 8 ml Methanol gelöst und langsam aus einem Tropftrichter so zugetropft, daß die Temperatur unter 60°C bleibt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot und nach kurzer Zeit fallen orangefarbene Kristalle des Produktes aus. Man erwärmt noch 30 min auf 60°C, kühlt dann im Eisbad und saugt ab. Nach Waschen mit warmem Methanol (15-25 ml, 30-40°C) wird das leuchtend rote Produkt trockengesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute: 9 g, Schmp. 192-195°C (unscharf, unter Zersetzung)

6.4 Handversuche Praktikant/inn/en mit Platznummern 1, 5, 9, 13 etc. machen Versuch 6.4.2, die anderen 6.4.1.

6.4.1 Nitrierung von Phenol

Lit.: Organikum

Arbeitsvorschrift: 0,5 g Phenol wird mit wenigen Tropfen Wasser verflüssigt und unter Schütteln und Kühlen langsam zu 2 mL 40%-iger Salpetersäure gegeben. Eiskühlung, Salpetersäure abgießen und den Nitrophenol-Rückstand mit 20 mL Wasser versetzen. 10 mL Wasser abdestillieren. Destillat und Destillationssumpf mit je 2 mL Natronlauge versetzen. Beobachtungen?

6.4.2 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon

Lit.: Gattermann-Wieland: Die Praxis des organischen Chemikers, 43.Aufl., S.230

0,5 g Phenol wird langsam! mit Wasser versetzt – erst einige Tropfen, dann 2 mL, dann 2 * 15 mL. 50 ml Brom-Kaliumbromid-Lösung (10 ml Brom, 20 g KBr in 250 ml Wasser) werden mit der Lösung von 5 g Natriumacetat in 35 ml Wasser versetzt. In 3-5 min läßt man dazu die Phenollösung fließen, wobei sich ein gelbes Pulver ausscheidet. Man läßt unter häufigem Umschütteln noch 4 Std. bei Raumtemperatur stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Filterpapier. Ausbeute 2 g hellgelbes Produkt, das gegen 120°C unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung ist nicht lagerbeständig und selbst ein Bromierungsmittel. Aus einer wäßrigen Kaliumiodid-Lösung wird unter Reduktion zum 2,4,6-Tribromphenol Iod freigesetzt (Ausprobieren!).

IR-Spektren mit Interpretation der Änderung Edukt-Produkt.

6.4.3 Phenol-Formaldehyd-Harz

In einem Reagenzglas werden 1,4 g (15 mmol) Phenol (Schmp. 41°C, Sdp. 182°C) mit 0,6 g Paraformaldehyd (entsprechend 20 mmol Formaldehyd) über dem Bunsenbrenner erwärmt, bis sich der Paraformaldehyd gelöst hat.

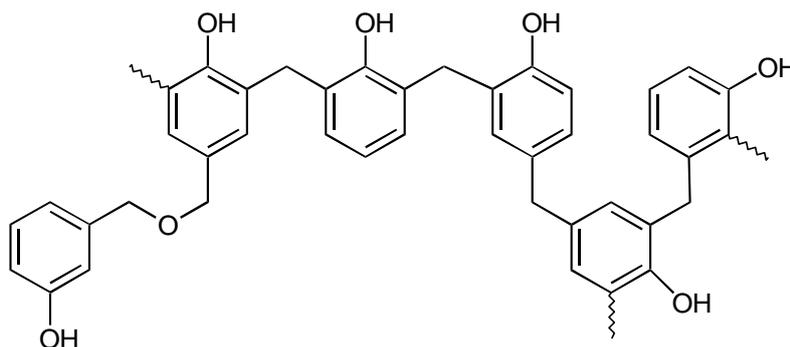
Im Abzug arbeiten!
Vorsicht mit dem Bunsenbrenner!

Dann läßt man 2 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Schütteln direkt in die Lösung fallen und rührt mit einem Glasstab. Beim weiteren Erhitzen über der Flamme

setzt sofort eine Reaktion unter Wasserabspaltung ein, in deren Verlauf die Mischung zuerst viskos, dann gummiartig und schließlich hart wird. Während dieser Reaktion, die etwa 2 min dauert, färbt sich der Ansatz braun. (Auch die technischen Produkte sind gefärbt, obwohl die Polykondensation technisch sehr viel langsamer und vorsichtiger unter Abdestillieren des Wassers im Vakuum ausgeführt wird).

Durch Zerschlagen des Reagenzglases kann das Produkt isoliert werden. Seine Bruchfestigkeit ist verständlicherweise mit der technischer Produkte nicht zu vergleichen.

Ausschnitt aus einem Makromolekül:



7.WOCHE: OXIDATIONEN

7.1 OXIDATIONEN MIT KALIUMPERMANGANAT

(Pyridin-4-carbonsäure aus γ -Picolin)

Literatur: Abgeänderte Vorschrift nach Organikum, 21. Aufl., S.422

Ansatz: 18,6 g (0,2 mol) γ -Picolin

80 g (0,5 mol) Kaliumpermanganat

20 g Soda (wasserfrei) oder die entsprechende Menge Kristallsoda

Arbeitsvorschrift:

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wird eine Mischung aus 200 ml Wasser, dem γ -Picolin und der Soda auf 70 - 80°C erwärmt (Innentemperatur). Dann wird in 8 etwa gleichen Portionen das Kaliumpermanganat zugesetzt und zwar die nächste Portion jeweils dann, wenn die violette Farbe der Permanganationen verschwunden ist. (Das ist gut zu sehen, wenn mit einer Tropfpipette jeweils etwas von der Reaktionslösung hochgesaugt wird). Nach der letzten Entfärbung läßt man noch 10 bis 15 min bei 100°C Badtemperatur nachreagieren. Die Lösung wird sodann auf einer Nutsche möglichst vollständig abgesaugt. Der Niederschlag von Mangandioxidhydrat wird in den Reaktionskolben zurückgegeben und noch einmal mit ca. 100 ml 5 %iger Sodalösung ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden durch vorsichtige Zugabe von konz. HCl auf pH 3,5 - 4,0 gebracht (pH-Papier). Dabei fällt die Pyridin-4-carbonsäure aus (isoelektrischer Punkt bei pH 3,6). Zur Vervollständigung der Kristallisation stellt man über Nacht in den Kühlschrank. Dann wird abgesaugt und mit ca. 30 ml eiskaltem Wasser gewaschen. Trocknen im Exsikkator über CaCl₂.

Ausbeute: 10-12 g Schmp. 309 - 311°C (im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen!)

7.2 *p*-Brom-benzoesäure (Haloform-Reaktion)

Literatur: Organikum 21. Aufl., S.450

Ansatz: 0,05 mol Bromacetophenon (Produkt aus Präp.6.1.)

0,15 mol Brom

0,5 mol NaOH

5 g Natriumpyrosulfit (Na₂S₂O₅)

Anstelle einer selbst hergestellten Hypobromit-Lösung werden einige Praktikant/in/en technische Hypochlorit-Lösung mit 14% aktivem Chlor verwenden - bitte umrechnen!

Anmerkung: Falls keine 0,05 mol von Präp.6.1 eingesetzt werden, wird die benötigte Menge Brom bzw Hypochlorit errechnet und eingewogen. Gleiches gilt für die NaOH. Personen die kein Bromacetophenon in der 6. Woche hergestellt haben, bitte an den Assistenten wenden!!!!

Für das Kältebad (0°C) genügt eine Eis-Wasser-Mischung!!!!!!!!!!

Praktikant/inn/en mit ungerader Platznummer: IR zu 7.1, bei gerader Platznummer: IR zu 7.2. Jede/r: Vergleich der Spektren

7.4 Handversuche

7.4.1 Chinhydron

Je 0,5 g *p*-Benzochinon und Hydrochinon werden getrennt in je 5 ml Essigester warm gelöst. Die beiden Lösungen werden zusammengegossen. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert das Chinhydron in schwarzen bronzeglänzenden Blättchen aus. Es wird abgesaugt, zweimal mit wenig Toluol und einmal mit Petrolether gewaschen und trockengesaugt.

Ausbeute: 0,7 - 0,8 g. Bestimmen Sie den Schmelzpunkt.

7.4.2 "Silberspiegelreaktion" der Glucose (Tollens Reagens)

In einem Reagenzglas versetzt man 3 ml 2 %ige Silbernitratlösung mit verdünntem Ammoniak, bis der zuerst ausgefallene Niederschlag von Silberoxid sich gerade wieder löst (ca 0,5 ml 2 n Ammoniak). Zu dieser Lösung gibt man 3 ml 1 %ige Glucoselösung, schüttelt um und erwärmt das Glas unter ständigem Drehen im Wasserbad. Für diesen Versuch ist die Vorbehandlung des Glases wichtig: Das Reagenzglas wird mit 10 ml 10 %iger Natronlauge gefüllt und nach ca. 1 Stde. stehen mit dest Wasser gespült.

7.4.3 Darstellung von Fluorescein

1 g Phthalsäureanhydrid wird mit 1,5 g Resorcin und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure erhitzt. Die Schmelze gießt man in ein 100 ml-Becherglas mit 50 mL Wasser. Einige mL dieser Lösung werden im Reagenzglas mit Wasser verdünnt, bei Zusatz von Ammoniak tritt starke Fluoreszenz auf (mit UV-Lampe bestrahlen). Durch Zugabe von konz. HCl geht die Fluoreszenz zurück, durch erneute Zugabe von Ammoniak läßt sie sich wieder steigern.

8.WOCHE: CARBONYLREAKTIONEN I

8.1 Herstellung eines Enamins

(1-Morpholino-cyclohex-1-en)

Literatur: S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2833. *Organic Synthesis* 41 (1961) 65. *Vergl. auch: Organikum*, 21. Aufl. S.463

Ansatz: 14,7 g (0,15 mol) Cyclohexanon
15,7 g (0,18 mol) Morpholin
0,15 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat
30 ml Toluol

Apparatur: 250 ml Rundkolben, Wasserabscheider, Dimroth-Kühler

Arbeitsvorschrift:

Cyclohexanon, Morpholin, p-Toluolsulfonsäure und Toluol werden in dem mit Wasserabscheider und Rückflußkühler versehenen Reaktionskolben zum Sieden erhitzt. Die Wasserabscheidung dauert 2 - 3 Stunden. Man warte unbedingt, bis die Wasserabscheidung vollständig ist, um sauberes Endprodukt in genügender Menge zu bekommen. Anschließend wird destilliert, wobei der größte Teil des Toluols bei Atmosphärendruck zurückgewonnen wird. 1-Morpholino-cyclohexen-(1) siedet bei 10 mm Druck bei 118 - 120°C.

17 g des Produktes werden für die 11. Woche aufbewahrt. Der Rest wird abgegeben!!

Ausbeute: 18-20 g (72 - 80 % d.Th.).

Farblose Flüssigkeit, $n_D^{25} = 1,5122 - 1,5129$.

IR-Spektrum anfertigen.

8.3 Wahlpräparate

8.3.1 N-Methyl-formanilid

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S.481

Ansatz: 0,2 mol N-Methylanilin

8.3.2 N-Cyclohexyliden-cyclohexylamin

Literatur: Tietze-Eicher, Reaktionen und Synthesen, S.173, 2.Auflage

Ansatz: 19,3 g (0,2 mol) Cyclohexanon
19,8 g (0,2 mol) Cyclohexylamin

Die Reaktionspartner werden mit 40 ml Toluol am Wasserabscheider gekocht, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Man dampft das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand im Vakuum.

K_p 20 = 135 - 137°C. Ausbeute 93 % d.Th.; IR-Spektrum

8.3.3 Darstellung eines Acetals (Cyclohexanondiethylacetal)

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S. 469 -

Ansatz: 38,6 g (0,4 mol) Cyclohexanon
62,2 g (0,42 mol) Orthoameisensäuretriethylester
0,5 mL Pyrrolidin

Anmerkungen: Es wird kein absoluter Ethanol benötigt.

Ausbeute: ca. 60 g, Sdp.₁₃ 73°C, n_D^{20} 1.4440 laut Organikum

andere Quellen: n_D^{20} 1.4380 z.B. Liebigs Ann. 522, 1979, IR-Spektrum

Präparat einsammeln!!!! (gibt es nicht zu kaufen), wird für das nächste Semester in der 4. Woche benötigt.

8.4

Handversuche

8.4.1 Schießbaumwolle

(Veresterung von Cellulose mit Salpetersäure)

A. Herstellung der Nitriersäure

Abzug !!! 1,5 ml Wasser, 9 ml konz. Salpetersäure und 27 ml konz. Schwefelsäure werden in dieser Reihenfolge unter Außenkühlung mit Wasser (Becherglas) vorsichtig gemischt.

B. Veresterung der Hydroxylgruppen der Cellulose

0,5 g käufliche Watte wird in die Nitriersäure bei ca. 22°C eingebracht und eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Dann wird die Watte unter fließendem Wasser gut ausgespült. Zur Beschleunigung des Trocknens wird das anhaftende Wasser durch Waschen mit etwas Methanol entfernt. Nachdem die Watte an der Luft völlig getrocknet ist (eventuell über Nacht) kann *ein kleiner Teil* davon mit einem Bunsenbrenner auf dem Labortisch entzündet werden.

Formulieren Sie die Nitrierungsreaktion!

Schon nach Nitrierung von ca. 70 % der Hydroxylgruppen der Cellulose erhält man ein Produkt, welches in organischen Lösungsmitteln löslich ist (im Gegensatz zu der wegen hoher Kristallinität und Wasserstoffbrücken unlöslichen Cellulose). In der Industrie werden die hochviskosen Lösungen von niedrig nitrierter Cellulose in Ethanol (nach Zusatz von Campher als Weichmacher) in Formen gebracht und das Lösungsmittel abgedunstet (Celluloid).

8.4.2 Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S. 466

Man führe die Reaktion genau nach den Angaben der allgemeinen Arbeitsvorschrift durch.

Carbonylverbindungen : Aceton
 Acetophenon
 p-Methoxyacetophenon (steht aus als Lösung in Methanol)

Man beachte die verschiedenen Farben der Fällungen.

8.4.3 Fehlingsche Probe

Durch Vermischen gleicher Volumina (je 2 mL) 7-proz. Lösung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser und 30-proz. Lösung von Natriumkaliumtartrat in 3 - 4 n Natronlauge erhält man Fehlingsche Lösung. Einige ml dieses Reagenzes werden mit mehreren Tropfen Formaldehyd- oder Acetaldehyd-Lösung versetzt. Nach Erwärmen zum Sieden scheidet sich gelbes CuOH aus, das sich rasch in rotes, unlösliches Cu_2O verwandelt.

Die gleiche Reaktion wird an Glucose, Fructose und Saccharose durchgeführt

9. WOCHE: CARBONYLREAKTIONEN II

9.1 Herstellung eines Säurechlorids

(Propionylchlorid)

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S. 498

Ansatz: 22,2 g (0,3 mol 22 ml) Propionsäure, Sdp. 141°C
12,4 g (0,09 mol) Phosphortrichlorid, Sdp. 75°C

(Nur 90% der theoretischen Menge an PCl_3 werden verwendet, warum?)

Arbeitsvorschrift:

Vorschrift nach Organikum, Variante A.

Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur stehenlassen.

Abzug ! Zu Beginn der Reaktion bildet sich etwas HCl ; diese ablassen und dann den Verschlussstopfen sichern. Nach der Reaktion abgeschiedene Phosphorige Säure im Scheidetrichter abtrennen. Produkt wird in der 11. Woche benötigt!! Lagerung im Kolben, denn die Deckel der braunen Schraubdeckelgläser werden gesprengt.

Die Messung des Brechungsindex wird am **Refraktometer im Abzug (aus der Glasausleihe vom Assistenten zu besorgen)** vorgenommen, sofort nach der Messung wird das Propionylchlorid entfernt und mit Ethanol gereinigt!

Im Kolben mit gefettetem Stopfen für die 11. Woche aufbewahren!!!!

9.2 Aldolkondensation

(Benzalacetophenon aus Benzaldehyd und Acetophenon)

Literatur: J. Chem. Educ. 56, 418 (1979)

Ansatz: 0,05 mol Benzaldehyd, Sdp. 179°C
0,05 mol Acetophenon, Sdp. 202°C
13 ml Methanol
3 NaOH-Plätzchen

Arbeitsvorschrift:

In einem 100 ml Rundkolben wird das Natriumhydroxid in 5 ml Methanol unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von weiteren 8 ml Methanol läßt man die Lösung auf 20 - 22°C abkühlen, dann werden 6 ml Acetophenon und 5 ml Benzaldehyd zugefügt.

Die homogene Mischung wird fast augenblicklich gelb und erwärmt sich ziemlich schnell auf 30 - 35°C. Nach drei- bis vierstündigem Rühren fallen hellgelbe Kristalle aus (eventuell animpfen).

Es wird unter Kühlung 20 - 30 min nachgerührt, dann abfiltriert, neutral gewaschen und zum Schluß mit Alkohol von 0°C gewaschen. Das Rohprodukt wird aus wenig Ethanol bei maximal 50°C umkristallisiert und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 7 g (70 %) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 55°C.

Ungerade Platznummern: vom Anhydrid werden IR-Spektren angefertigt und interpretiert

9.3 Wahlpräparate

9.3.1 Bernsteinsäureanhydrid

Literatur: Tietze-Eicher, Reaktionen und Synthesen, S.139, 2. Auflage.

Ansatz: 11,8 g (0,1 mol) Bernsteinsäure
23,6 g (0,3 mol (21,5 ml) Acetylchlorid Sdp.₇₆₀ = 50-51°C

Die Reaktanden werden solange unter Rückfluß erhitzt, bis die -zunächst ungelöste - Bernsteinsäure vollständig in Lösung gegangen ist (ca. 1-2 Stdn.). Man läßt langsam abkühlen (zuletzt im Eisbad), filtriert das auskristallisierte Bernsteinsäureanhydrid über einen Büchnertrichter, wäscht zweimal mit je 20 ml wasserfreiem Ether und trocknet im Vakuum über Calciumchlorid.

Ausbeute: 18,8 g (94 % d.Th.); lange glänzende Nadeln vom Schmp. 118-119°C.

9.3.2 Mannich-Reaktion

(1-Dimethylamino-3-phenyl-propanon-(3)-hydrochlorid

Literatur: Organikum, 21. Aufl., S. 531, geringfügig modifiziert

Ansatz: Halber Ansatz des Organikum (Variante B)

Arbeitsvorschrift:

0,15 mol Acetophenon, 0,25 mol fein gepulverter Paraformaldehyd und 0,15 mol Dimethylaminhydrochlorid werden mit 80 ml Ethanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde werden 0,5 ml konz. HCl zugegeben und weitere 30 min zum Sieden erhitzt. Dann wird heiß filtriert und schließlich **im Eisbad** abgekühlt. Das bereits ausgefallene Kristallisat (Menge?) wird abgesaugt. Das Filtrat wird im Vakuum fast vollständig zur Trockne gebracht und dann durch Zugabe von ca. 100 ml Aceton weiteres Hydrochlorid ausgefällt. Die beiden Rohprodukt-Anteile werden zusammen in möglichst wenig heißem Ethanol gelöst. Es wird heiß filtriert und dann werden ca. 100 ml Aceton zugefügt. Das Produkt wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 50 - 60 % d.Th. Schmp. 152-154°C.

9.3.3 Knoevenagel-Reaktion von Malonester mit Salicylaldehyd

Literatur: *Organikum*, 21. Aufl., S. 527, **Variante A**. *Katalysator:* 0,01 mol Pyrrolidin

Ansatz: 16,0 g (0,10 mol) Malonsäurediethylester
12,2 g (0,10 mol) Salicylaldehyd
0,125 g (0,002 mol) Eisessig, 40 ml Toluol

Ausbeute: 75 % Cumarin-3-carbonsäureethylester, Schmp. 94°C, Umkrist. aus Ethanol/Wasser.

9.4 Handversuche

9.4.1 Keto-Enol-Tautomerie

Literatur: s.a. *Organikum*, 21. Aufl., S. 548

Man löse etwa 0,5 ml Acetessigester unter Schütteln in 5 ml Wasser und füge einige Tropfen FeCl₃-Lösung hinzu. Farbe? Unter Eiskühlung tropfe man Bromwasser rasch zu, bis die Farbe verschwunden ist. Nach kurzer Zeit tritt die Färbung wieder auf. Man wiederhole die Zugabe von Bromwasser so oft, bis die Färbung nicht mehr wiederkehrt. Man führe denselben Versuch mit Acetylaceton aus! Formulieren Sie die Reaktionen und erklären Sie die Färbung.

9.4.2 Nylonfaden

In einem Becherglas überschichtet man vorsichtig eine Lösung von 3,3 g Hexamethyldiamin und 20 g Soda in 75 ml Wasser mit einer Lösung von 3 ml Sebacinsäuredichlorid in 120 ml Toluol. An der Grenzfläche bildet sich eine Nylonschicht, die mit einer Pinzette oder einem Spatel herausgezogen werden kann. Der Faden wird z.B. über ein Becherglas aufgehaspelt.

10. WOCHE:

CARBONYLREAKTIONEN III

10.1 Grignard-Reaktion

(Triphenylcarbinol (=Triphenylmethanol) aus Benzoessäureester und Phenylmagnesiumbromid)

Literatur: *Organikum*, 21. Aufl., S. 562

Ansatz: 0,06 mol Benzoessäureethylester
0,15 mol Brombenzol
0,15 mol Magnesiumspäne
Übrige Chemikalien: 3/10 des Organikum-Ansatzes

Arbeitsvorschrift: s. *Organikum*, 21. Aufl., S. 543 **unbedingt KPG-Rührer verwenden**

Tipps:

- Nur absolut trockene Glasgeräte verwenden (z.B. direkt aus dem Trockenschrank).
- Wasserkühlung erst anstellen, wenn das Trockenrohr aufgesetzt wurde, damit keine Feuchtigkeit in die Apparatur kondensiert.
- Das restliche Arylhalogenid erst zugeben, wenn die Reaktion erkennbar angesprungen ist!

Man beachte die beschriebenen Methoden, das Anspringen der Reaktion zu erleichtern. Das rohe Triphenylcarbinol wird aus Toluol umkristallisiert. Auf das Ausschütteln mit Bisulfit kann verzichtet werden! Warum?

10.3.1 Horner-Reaktion ((E,E)-1,4-Diphenylbutadien-1,3)

Literatur: *Tietze-Eicher, Reaktionen und Synthesen*, S.193, 2.Auflage, J. Gillois, G. Guillerm, M. Savignac, E. Stephan, L. Vo-Quang, *J. Chem. Educ.* 57 (1980), 161.

Ansatz: 12,1 g (95 mmol) Benzylchlorid
15,8 g (95 mmol) Triethylphosphit, Sdp. 155-156°C
12,5 g (94,5 mmol) Zimtaldehyd, Sdp. 129-130°C

ABZUG!

Benzylchlorid und Triethylphosphit werden so lange auf ca. 200°C (Außentemperatur) erhitzt, bis die eingetretene Gasentwicklung (Ethylchlorid, Abzug!) beendet ist (ca. 1 Stde.). Nach dem Erkalten werden 90 ml wasserfreies Dimethylformamid und 5,40 g (0,1 mol) Natriummethanolat zugesetzt und zu der auf 0°C gekühlten Lösung unter kräftigem Rühren der frisch destillierte Zimtaldehyd in 10 ml DMF zugetropft, dabei tritt eine tiefrote Farbe auf und ein Niederschlag fällt aus. Man läßt noch 15 min bei Raumtemperatur nachrühren und fällt dann das Reaktionsprodukt durch langsame

Zugabe eines Gemisches von 45 ml H₂O und 22,5 ml Methanol aus; es wird abgesaugt und mit viel Wasser sowie mit Methanol gewaschen, danach getrocknet und aus Methylcyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 12,2 g (62 % d.Th.) farblose Kristalle, Schmp. 152-153°C.

Gerade Platznummern: vom Produkt werden IR-Spektren angefertigt und interpretiert

Reaktionskontrolle per DC: Vom Reaktionsgemisch der Horner-Olefinierung wird eine Probe (ca. 0,2 mL) mittels Pasteurpipette gezogen, auf 2 mL Wasser gegeben, nach Durchschütteln wird 1 mL Essigester zugegeben, durchgeschüttelt und mit Hilfe einer dünnen Kapillare (NICHT: Schmelzpunktsröhrchen) wird ein wenig der Substanz auf die Startlinie der DC-Karte gesetzt (UV-Licht: alle 3 Flecke sichtbar?). Als zweites und drittes werden die Edukte danebengesetzt. Die DC-Karte wird mit einem Petrolether/Essigester-Gemisch entwickelt. Sichtbarmachung: UV-Licht, auch Dinitrophenylhydrazin, Jod und Kaliumpermanganat. Beobachtungen und Schlußfolgerungen protokollieren.

10.4 Handversuche

10.4.1 Darstellung von Indigo

Literatur: Gattermann-Wieland. Die Praxis des organischen Chemikers, 43. Aufl., S.652.

1 g o-Nitrobenzaldehyd wird in 3 ml Aceton gelöst und anschließend mit 3 ml Wasser versetzt. Man gibt tropfenweise 1n NaOH zu. Unter Erwärmung färbt sich die Lösung dunkelbraun, und nach einiger Zeit scheidet sich der Farbstoff kristallin ab. Man saugt ab und wäscht nacheinander mit Wasser, Alkohol und Ether.

10.4.2 Küpfen färben mit Indigo

Literatur: Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 43. Aufl., Berlin 1982, S.654

Arbeitsvorschrift:

Etwa 50 mg des dargestellten Indigos werden in einer kleinen Reibschale (oder auf dem Uhrglas) mit wenigen Tropfen H₂O zu einem feinen Brei verrieben, in ein Erlenmeyerkölbchen gespült, mit 2n NaOH deutlich alkalisch gemacht und unter Erwärmen auf 30 - 40°C mit einem geringen Überschuß von Natriumdithionitlösung reduziert. Es entsteht bald eine grüngelbe, dann braunstichig gelbe Lösung, die Küpe, auf deren Oberfläche sich infolge der Berührung mit Luft eine feine blaue Haut von Indigo bildet. Man verdünnt mit Wasser auf 25 - 30 ml, bringt einen vorher benetzten weißen Leinwandstreifen in die Lösung, digeriert ihn darin ca. 1 min lang mit einem Glasstab. Man preßt ihn aus und hängt ihn zum Trocknen auf.

11. WOCHE:

CARBONYLREAKTIONEN IV

11.1 Michael-Addition

(Di-(cyanethyl)-malonsäurediethylester)

Literatur: *Organikum, 21. Aufl., S. 600*

Ansatz: 0,10 mol Malonsäurediethylester
0,22 mol Acrylnitril
0,1 g KOH in 5 ml Ethanol

Ansatz halbieren!

Arbeitsvorschrift:

Vorschrift des Organikums bis zur Beendigung des Zutropfens des Acrylnitrils. Danach wird 2 Stdn. bei genau 45°C Innentemperatur gerührt. Dann ½ Stde. in **Eis/Wasser** stehen lassen und absaugen. Aus der Mutterlauge kann durch Kühlen noch etwas Produkt gewonnen werden.

Wenn die Substanz nicht sofort rein ist, dann wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: Ca. 20 g (ca. 75 % d.Th.); Schmp. 62°C,

11.2 Acylierung eines Enamins

(2-Propionylcyclohexanon)

Literatur: *Organikum, 21. Aufl., S. 616*

Ansatz: 16,7 g (0,1 mol) 1-Morpholino-cyclohexen-1 (Produkt aus Präp. 8.1)
12,2 g (0,12 mol) Triethylamin, Sdp. 89°C
11,1 g (0,12 mol) Propionylchlorid (Produkt aus Präp. 9.1.)
2-Propionylcyclohexanon : Sdp.¹⁴: 116°C; $n_D^{20} = 1,5023$,

Ungerade Platznummern: vom Anhydrid werden IR-Spektren angefertigt und interpretiert

12. WOCHE: REAKTIONEN HETEROANALOGER CARBONYLVERBINDUNGEN

12.1 Diazotierung und Azokupplung

(*Helianthin = Methylorange*)

Literatur: Diazotierung: *Organikum*, 21. Aufl., S.633
Azokupplung: *Organikum*, 21. Aufl., S.644 - Var.A

Ansatz: Diazotierung: 0,04 mol Amin
Azokupplung entsprechend:

Reagenzien: Sulfanilsäure ,
HCl, 2,5 m NaNO₂-Lösung,
KJ-Stärke-Papier,
Harnstoff,
N,N-Dimethylanilin ,
gesättigte Na₂CO₃-Lösung

Arbeitsvorschrift:

Diazotierung:

Arbeitsweise genau nach *Organikum*, es wird allerdings nur mit **Eis/Wasser** gekühlt, kein Eis/Kochsalz. Bei der Prüfung auf überschüssiges Nitrit muß beachtet werden, daß der KJ-Stärkepapier-Test nur dann positiv zu werten ist, wenn sofort Blaufärbung erfolgt. Überschüssige salpetrige Säure mit Harnstoff zerstören (KI-Test)

Zu ca. 2 ml dieser Reagenzlösung wird eine Tropfen der auf Nitrit zu prüfenden Lösung gegeben und dann umgeschüttelt. Sofortige Blaufärbung beweist Nitrit. Bei nitritfreier Diazoniumsalz-Lösung erscheint die Blaufärbung deutlich verzögert (um wenige sec.!).

Bei sorgfältiger Arbeitsweise genügen 0,5 g Harnstoff zur Zerstörung des überschüssigen Nitrits.

Azokupplung:

Arbeitsweise nach *Organikum*, Variante A.

N,N-Dimethylanilin löst sich in der äquivalenten Menge 1 n HCl nicht vollständig; das macht jedoch nichts aus.

Beim Zusammengeben der Diazoniumsalz-Lösung und des Dimethylanilin erfolgt noch keine Kupplung. Die Reaktion setzt erst ein, wenn mit der Sodalösung neutralisiert wird. Soda langsam in kleinen Portionen mit dem Tropfrohr zusetzen und

gut rühren. Die Reaktion braucht eine gewisse Zeit, während der die Lösung noch nicht alkalisch sein soll. Die Zugabe von Soda wird solange fortgesetzt, bis die Farbe des breiigen Reaktionsgemisches von rot nach orange umgeschlagen ist (mit pH-Papier auf alkalische Reaktion prüfen). Die Kristallisation gelingt am besten im neutralen pH-Bereich. Ein allzu großer Überschuß an Soda ist zu vermeiden.

Um das Produkt filtrierbar zu machen, wird dann zum Sieden erhitzt und unter Rühren wieder abgekühlt. Aussalzen erübrigt sich bei diesem Azofarbstoff. Das Produkt wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und sofort noch einmal aus Wasser umkristallisiert. Beim Absaugen empfiehlt sich eine große Nutsche. Trocknen an der Luft oder im Exsikkator über CaCl_2 . Orange Blättchen des Natriumsalzes. Ausbeute über 90 % (Na-Salz! Molmasse!).

Wegen des längeren Trocknens wird das Produkt erst in der nächsten Woche abgegeben.

12.2 Reduktion einer Nitroverbindung

(Hydrazobenzol aus Nitrobenzol)

Literatur: Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 43.Aufl., 1982, S.523

Ansatz: 18,5 g (0,15 mol) Nitrobenzol
40 g Zinkstaub

Ansatz halbieren!

Arbeitsvorschrift:

In einem 500 ml-Dreihalskolben (mit Rührer, Rückflußkühler und Stopfen versehen) werden 23 g (0,57 ml) NaOH in 70 ml Wasser gelöst und 20 ml Ethanol mit 18,5 g (0,15 mol) Nitrobenzol zugefügt. Unter sehr kräftigem Rühren (**KPG-Rührer!**) setzt man zuerst 2 - 3 g Zinkstaub zu, läßt die anfangs heftige Reaktion unter ständigem Rühren zu Ende gehen und erhält dann durch dauernde Zugabe von Zinkstaub das Reaktionsgemisch am Sieden. Man achte darauf, daß die Umsetzung nicht allzu stürmisch wird, vermeide es aber, ihren Verlauf durch Kühlen zu unterbrechen. Der Kolbeninhalt färbt sich zuerst rot (Azobenzol), später lichtgelb. Sollte die Reaktion vorzeitig zum Stillstand kommen, **erhitzt man auf siedendem Wasserbad. (Nicht unnötig weiter Zn zusetzen!). Es muß mindestens 40 min** weiter erhitzt werden damit die gelbe Farbe verschwindet, falls dann noch nicht entfernt sein sollte, dürfen weitere 3 g Zinkstaub zugesetzt werden.

Nach Beendigung der Reaktion fügt man 230 ml Ethanol zu der Mischung, das in der Siedehitze das ausgeschiedene Hydrazobenzol löst. Siedendheiß wird abgesaugt, der Kolben mit 10 ml heißem Ethanol nachgespült.

Achtung: Trockener Zinkstaub setzt sehr leicht z. B. Papiertücher in Brand. Deshalb Zinkreste sammeln ohne Zuhilfenahme von Papier und **von Assistenten** entsorgen lassen.

Das Filtrat kühlt man in einer Kältemischung, saugt ab und wäscht mit 50 %igem Ethanol, dem etwas schweflige Säure zugesetzt ist, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Umkristallisieren aus wenig Ethanol. Ausbeute 9 – 11 g (65-80 % d.Th.) farblose Kristalle, Schmp. 124 °C unter Gelbfärbung.
Hydrazobenzol ist leicht autoxidabel, deshalb unter N₂ abgeben.

Reaktionskontrolle per DC: Vom Reaktionsgemisch der Reduktion wird eine Probe (ca. 0,2 mL) mittels Pasteurpipette gezogen, auf 2 mL Wasser gegeben, nach Durchschütteln wird 1 mL Essigester zugegeben, durchgeschüttelt und mit Hilfe einer dünnen Kapillare (NICHT: Schmelzpunktsröhrchen) wird ein wenig der Substanz auf die Startlinie der DC-Karte gesetzt. Als zweites und drittes werden die Edukte danebengesetzt (UV-Licht: alle 3 Flecke sichtbar?). Die DC-Karte wird mit einem Petrolether/Essigester-Gemisch entwickelt. Sichtbarmachung: UV-Licht, auch Ninhydrin, Jod und Kaliumpermanganat. Beobachtungen und Schlußfolgerungen protokollieren.

12.4 Handversuche

12.4.1 Indikatorwirkung von Methylorange

Testen Sie die Farben einer alkalischen, neutralen und einer sauren wäßrigen Lösung von Methylorange. Formulieren Sie die Prozesse, die hierbei ablaufen.

12.4.2 Darstellung und Indikatorwirkung von Phenolphthalein

Phthalsäureanhydrid wird mit Phenol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure erhitzt. Die rote Schmelze gießt man in Wasser (farblos), auf Zusatz von Alkali erfolgt Rotfärbung; mit starkem Alkali wieder Entfärbung. Anschließend gibt man Säure zu, bis wieder Rotfärbung erfolgt. Formulieren Sie die Säure-Base-Gleichgewichte und erklären Sie, warum die Phenolphthalein-Lösung sowohl im sauren wie im stark alkalischen Milieu farblos ist.

13. WOCHE: UMLAGERUNGEN

13.1 Beckmann-Umlagerung

(Herstellung von ϵ -Caprolactam)

Literatur: *Organikum, 21. Aufl., S. 675*

Ansatz: 0,25 mol Cyclohexanon (=24,5 g) Sdp. 156°C

Arbeitsvorschrift: s.Literatur.

Achtung: Genau nach Vorschrift arbeiten!!

Das Cyclohexanonoxim muß vor der Weiterverarbeitung nicht destilliert werden. 1 g abgeben, den Rest zu Caprolactam umsetzen. (Das Oxim in kleinen Portionen in die Schwefelsäure geben!).

Anders als im Organikum angegeben wird das Caprolactam mit Essigester extrahiert. Trocknen mit Na_2SO_4

IR-Spektren von Oxim und Lactam

13.2 Hofmann-Abbau eines Säureamids (Anthranilsäure aus Phthalimid)

Literatur: *Organikum, 21. Aufl., S. 670*

Ansatz: 0,1 mol Phthalimid, Schmp. 238°C

Hypobromit-Lösung in entsprechender Menge ansetzen. Phthalimid löst sich in der Kälte schlecht auf, kurzes Erwärmen auf RT hilft.

Bemerkung: "Kongosauer" entspricht etwa pH 4. Bei der Herstellung der Hypobromit-Lösung ist die angegebene Temperatur genau einzuhalten.

Anstelle einer selbst hergestellten Hypobromit-Lösung werden einige Praktikant/in/en technische Hypochlorit-Lösung mit 13% aktivem Chlor verwenden - bitte umrechnen!

Vorgehen mit Hypochlorit:

0,1 mol Phthalimid wird in einer Lösung von 28 g NaOH in 100 mL Wasser unter Kühlung aufgelöst, unter beständigem Rühren werden 145 ml 5%-ige NaOCl zugegeben und einige Minuten auf 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur vollzieht sich die Umsetzung rasch. Man neutralisiert nach dem Erkalten mit Salzsäure, fügt einen genügenden Überschuß (?) Essigsäure hinzu wodurch sich die Anthranilsäure größtenteils abscheidet.

Absaugen, Umkristallisieren und Trocknen. Die Mutterlauge wird mit etwas Natriumacetat und Kupfersulfat (1/1-Lösung) versetzt – Beobachtung?

ANHANG:

- ▶ **Termine und Allgemeines**
- ▶ **Allg. Betriebsanweisung**
- ▶ **Laboratoriumsordnung**
- ▶ **Musterprotokoll**

Sind auf der Homepage des AK Detert zu finden:

<http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/detert/praktikum.htm>