

Richtlinien zur Erstellung eines Versuchsprotokolls für Präparate im OCF-Praktikum

Grundsätzlich wird für jedes Präparat **ein** Protokoll angefertigt, nicht für jede Stufe einzeln. Im Anschluß an diese Richtlinien zur Erstellung eines Protokolls befindet sich ein Musterprotokoll einer Synthese, bei der alle Richtlinien konsequent umgesetzt worden sind. Die Assistenten benutzen dieses Musterprotokoll für die Bewertung als **Referenzprotokoll**.

Allgemeines

Molekülstrukturen sollten mit ChemDraw, ChemSketch, IsisDraw o.ä. gezeichnet werden. Alle im Protokoll in Form einer Struktur auftauchenden Moleküle werden **fortlaufend durchnummeriert** (Schriftart: fett). Bei der Beschreibung der Reaktionsmechanismen und der Versuchsdurchführung kann man sich dann auf diese Nummern beziehen (hier wie der Rest des Textes, aber auch fett). Ausnahmen von dieser Regel sind Moleküle (auch abgekürzte Schreibweisen wie R-COOH), die als **Zwischenstufen** in Schemata zum Mechanismus auftauchen. Diese werden mit römischen Ziffern nummeriert.

Aufbau des Protokolls

Titelblatt

Jedes Protokoll beginnt mit einem **Titelblatt**. Auf diesem sind von oben nach unten anzugeben:

- oben rechts das Datum
- das Praktikum, in welchem das Präparat hergestellt wurde (fett)
- das Semester, in welchem das Praktikum stattfand
- der Name der Verbindung (nach IUPAC, fett, s. u.)
- wahlweise ein Bild der Struktur
- der Name des Praktikanten und
- Name und Arbeitskreis des Betreuers, für den das Präparat hergestellt wurde

Einführung

Das eigentliche Protokoll beginnt dann mit der **Überschrift** (fett):

Darstellung von (*Name des Präparates*) (nach IUPAC-Nomenklatur)

Dazu einige Hinweise:

- Einzelatome wie N, O und S werden kursiv geschrieben (z. B: *N,N*-Dimethylanilin).
- ortho/meta/para sowie cis/trans/endo/exo werden ebenfalls kursiv geschrieben, genauso Vorsilben wie n/sec/tert/iso/neo (z. B: *o*-Chlortoluol, *tert*-Butylchlorid).
- auch die Buchstaben R und S nach Cahn/Ingold/Prelog-Nomenklatur werden kursiv geschrieben (z. B: (*R*)-2-Butanol).
- D und L von Zuckern und Aminosäuren werden als Kapitälchen geschrieben (z. B: D-Fructose, L-Phenylalanin).
- Bei der Benennung von Bicyclen werden keine Kommas und keine Bindestriche verwendet (z.B. Bicyclo[2.2.1]heptan).

Bei der Benennung solle man nicht blind auf Computerprogramme vertrauen, sondern auf jeden Fall das Ergebnis kontrollieren.

Anschließend folgt eine Beschreibung der Synthese inkl. **Diskussion der Reaktionsmechanismen** soweit sie bekannt sind. Bei den Reaktionsmechanismen sind Pfeile zu verwenden, die in Richtung des Elektronenflusses zeigen. Zwischenstufen werden mit römischen Ziffern gekennzeichnet, damit man sich im Text darauf beziehen kann. Der Mechanismus wird mit einem kurzen Fließtext erläutert.

Versuchsbeschreibung

(dieser Block wird für jede einzelne Stufe wiederholt)

a) Reaktionsgleichung

Jede einzelne Stufe beginnt mit der Reaktionsgleichung, die ohne Überschrift zentriert ins Protokoll eingefügt wird. Dabei sind folgende Punkte zu beachten:

- Bindungswinkel: sp^3 und sp^2 120° , sp 180°
- Oberhalb des Reaktionspfeils stehen Reagenzien, darunter die Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur, Druck etc.
- Unterhalb der Struktur des Produkts wird seine Molmasse in eckigen Klammern auf zwei Nachkommastellen angegeben (damit man später die Rechnung zur Ausbeute besser nachvollziehen kann).

b) Ansatzgröße

Die Ansatzgröße und die eingesetzten Substanzen werden tabellarisch mit folgenden Angaben aufgeführt:

Für Edukte und Reagenzien:

Am besten werden die nachfolgenden Angaben in einer Tabelle zusammengefaßt:

- Name des Stoffes nach IUPAC oder allgemeingebräuchliche Abkürzung (z. B. DMAP, AIBN).
- Sofern es sich um Lösungen handelt, werden Konzentrationen angegeben. Das M für Molarität wird als Kapitalchen geschrieben (z. B: *n*-BuLi, 1.4 M in *n*-Hexan)
- Nach dem Namen werden Molmasse und evtl. Dichte in eckigen Klammern angegeben.
- Die nächsten Spalten enthalten die eingesetzten Äquivalente, die eingesetzten Stoffmengen und schließlich die eingesetzte Masse oder das eingesetzte Volumen. Der komplette Ansatz muß mit dem Taschenrechner nachzurechnen sein, ohne dabei in den Chemikalienkatalog schauen zu müssen!

Für Lösungsmittel, Trockenmittel, etc:

- Name des Stoffes oder Summenformel
- Menge in mg/g bzw. mL/L

Grundsätzliches zu Zahlenangaben:

Bei Zahlenangaben werden stets **3 signifikante Stellen** angegeben! Also 10.0 mL statt 10 mL oder 3.30 g statt 3.3 g. Ausnahmen: Molmasse und Dichte werden immer mit 2 Nachkommastellen angegeben. Statt eines Kommas wird ein Punkt verwendet. Weiterhin sollten Volumina mit einer **sinnvollen Genauigkeit** angegeben werden, z. B. 7.2 mL und nicht 7.24 mL, wenn letzteres nicht in der angegebenen Genauigkeit abgemessen werden kann. Zahlen werden von der Einheit durch ein Leerzeichen getrennt: 25 g. Das Prozentzeichen gehört zur Zahl und wird nicht durch Leerzeichen getrennt: 84% Ausbeute. Negative Zahlen werden mit einem verlängerten Bindestrich (Minus-Strich) geschrieben: -10°C (verfügbar unter den Sonderzeichen). Es ist darauf zu achten, daß Zahlen und Einheiten nicht am Ende einer Zeile getrennt werden! Durch ein geschütztes Leerzeichen (Strg/Shift/Leertaste) kann ein ungewolltes Trennen verhindert werden! Zwischen Rechenzeichen (+, -, =, etc.) und Zahl steht ein Leerzeichen. Die Einheiten sind mL nicht ml, L nicht l, mol nicht Mol, h und min statt Std. und Min.

c) Versuchsdurchführung

Für die Beschreibung der Versuchsdurchführung gilt eine ganz wichtige **Grundregel**: So kurz wie möglich, aber so lang wie nötig! D. h. sich auf das Wesentliche beschränken und dabei nichts Wichtiges weglassen. Grundsätzlich ist die Beschreibung der Durchführung **keine Kopie** aus der Literatur! Sie ist so zu verfassen, daß sie alle wichtigen Schritte enthält, so wie sie **tatsächlich durchgeführt** worden sind inkl. aller **eigenen** Beobachtungen.

Die Versuchsdurchführung wird immer in der **Vergangenheitsform** geschrieben! Es sollten möglichst keine Summenformeln im Text verwendet werden. Statt NaCl-Lösung besser Kochsalzlösung schreiben.

Der letzte Halbsatz muß die Ausbeute in Gramm, Mol und prozentuale Ausbeute enthalten (so oder ähnlich: ...wurden 202 mg (2.43 mmol, 65%) des Alkohols/Esters/Amins als farbloses Öl/feine gelbe Nadeln erhalten.)

Häufige sprachliche Fehler:

- Es wird **aus** einem Lösungsmittel umkristallisiert und nicht **in** einem.
- Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt bzw. es wurde eingengt. Roti, abrotieren und ähnliche Ausdrücke sind Laborslang und haben im Protokoll nichts verloren.

d) Auswertung der analytischen Daten

Alle Analysen und Meßwerte werden in tabellarischer Form in folgender Reihenfolge angegeben: DC, Schmelzpunkt (Lösungsmittel des Umkristallisierens bzw. letztes Lösungsmittel sowie Literaturwert angeben), Siedepunkt (ggf. Druck in mbar angeben; zusätzlich ebenfalls den Literaturwert), $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, Brechungsindex. Hinter die einzelnen Angaben wird immer ein Punkt gesetzt!

Hinweise zu den einzelnen Angaben:

DC: Der R_f -Wert wird auf zwei Nachkommastellen angegeben! In Klammern steht das Lösungsmittelgemisch, getrennt durch Schrägstrich und das Verhältnis getrennt durch Doppelpunkte. Beispiel: $R_f = 0.49$ (*n*-Hexan/MTBE 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: Zunächst Angabe der Meßfrequenz und des Lösungsmittels. Dann folgen die Signale mit ihren chemischen Verschiebungen, beginnend bei niedrigen ppm-Werten. Signale mit Multiplizitäten 1. Ordnung (Singulett, Dublett, Triplet, etc.) werden mit ihrem Signalmittelpunkt angegeben, bei Multipletts wird der komplette Bereich des Signals angegeben. Hinter der chemischen Verschiebung folgen in Klammern:

- Multiplizität abgekürzt als s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multiplett), dd (Dublett vom Dublett) etc.
- Relatives Integral des Signals (Anzahl der H-Atome dieses Signals)
- bei Dubletts, Triplets, etc. werden als nächstes die Kopplungskonstante(n) angegeben.
- Kopplungskonstanten werden in Hertz mit einer Nachkommastelle angegeben. Das J wird kursiv geschrieben!
- die Zuordnung zu einem Proton. Hierfür wird NICHT die Struktur erneut gezeichnet und mit einer Numerierung versehen! Es gibt zur Kennzeichnung zwei Möglichkeiten: Man verwendet sinnvolle Abkürzungen wie OMe, CO₂Me oder CH₂CH₃, wobei bei mehreren H's das entsprechende kursiv hervorgehoben wird. Oder man bezeichnet ein H z. B. mit 1-H, wobei dann allerdings die Numerierung aus dem Substanznamen hervorgehen muß (IUPAC-Numerierung der Atome).

Das Ganze sieht dann z. B. folgendermaßen aus:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 1.04 (s, 9H, C(CH₃)), 1.34-1.42 (m, 1H, 7-H), 2.01 (dd, 1H, $J = 6.9, 4.3$ Hz), 7.35-7.46 (m, 3H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: Analog zum $^1\text{H-NMR}$, aber nur eine Nachkommastelle angeben, bei der Zuordnung die **gleiche Numerierung** vom $^1\text{H-NMR}$ verwenden oder durch kursive Schrift das betreffende C-Atom kennzeichnen. Die ^{13}C -Messfrequenz ist wegen des gyromagnetischen Verhältnisses **ein Viertel** der ^1H -Messfrequenz!

Auch hier ein Beispiel am 300 MHz-Gerät gemessen:

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 18.8 (C(CH₃)₃), 27.0 (C(CH₃)₃), 40.3 (3-C), ...

IR: Hier wird zunächst die Art der Messung angegeben: Film, KBr, etc.
Das Kürzel für die Wellenzahl wird am besten über den Microsoft Formeleditor gezeichnet. Wellenzahlen werden auf ganzzahlige Werte gerundet, die Intensität wird durch die Kürzel vs (very strong), s (strong), m (medium) und w (weak) gekennzeichnet, breite Signale bekommen zusätzlich ein br (broad). Eindeutige Banden werden den Schwingungen zugeordnet, die funktionelle Gruppe (falls bekannt) wird in Klammern angefügt.

Angefangen bei niedrigen Wellenzahlen sieht das dann so aus:
Film; $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 506 vs, 613 s, 701 s, 1143 vs, br, 1210 w, 1740 vs (C=O), ...

Brechungsindex: Der Brechungsindex wird bei 20 °C gemessen und auf 4 Nachkommastellen genau angegeben (die letzte schätzen!). Man verwendet zweckmäßigerweise wieder den Formeleditor. Bei der Angabe des Literaturwertes muß ebenfalls die Temperatur angegeben werden. Sollte der Literaturwert bei einer anderen Temperatur angegeben sein, muß der Meßwert **zusätzlich** nach der Formel aus dem Organikum auf den entsprechenden Wert für die benötigte Temperatur korrigiert werden. Literaturstellen werden hochgestellt in eckigen Klammern gekennzeichnet und am Ende des Protokolls angefügt.

Beispiel:

$n_D^{20} = 1.2253$; Lit.:^[2] $n_D^{20} = 1.2249$.
 $n_D^{20} = 1.2253$; n_D^{25} kor. = 1.2231; Lit.:^[2] $n_D^{25} = 1.2227$.

4.1.3 Literaturangaben

Alle verwendeten Literaturstellen müssen zurückverfolgbar sein, das gilt insbesondere für Vergleichsspektren und Literaturangaben von Meßwerten. Im fließenden Text werden Literaturverweise in eckigen Klammern gesetzt und hochgestellt immer **hinter dem Satzzeichen** angegeben.^[1] Das sieht besser aus! Nicht so^[2].

Am Ende des Protokolls werden alle Literaturstellen in der Reihenfolge ihrer Erwähnung im Text aufgeführt. Bei Zeitschriften werden bei allen Autoren die Vornamen abgekürzt, Zeitschriften kursiv und wie international üblich abgekürzt (siehe im Internet z.B. unter: <http://www.library.ubc.ca/scieng/coden.html>), das Erscheinungsjahr wird fettgedruckt, der Jahrgang der Zeitschrift kursiv, dann die Seitenzahlen mit Bindestrich (nicht 35ff.). Hinter die Literaturangaben wird immer ein Punkt gesetzt.

Beispiel:

[1] G.H. Alcaraz, U. Wecker, A.M. Baceiredo, F. Dahan, G.L. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1358-1359.

Bei Büchern wird angegeben: Autoren, Titel kursiv (in Klammern der Herausgeber falls abweichend), Verlag, Sitz des Verlages, das Erscheinungsjahr (fett) und die Seitenzahlen.

Beispiel:

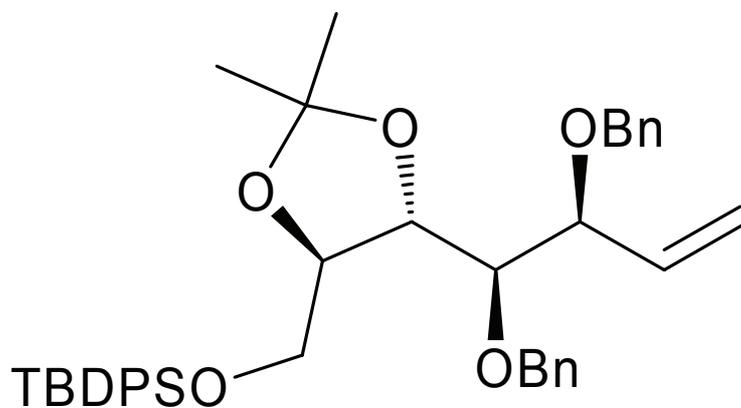
[2] K.A.O. Starzewski, D.A. Dixon in *Ylides and Imines of Phosphorous* (Hrsg.: A.W. Johnson), Wiley-Interscience, New York, **1993**, S. 115-116.

Diese Regeln sind allgemein gebräuchlich und werden für Veröffentlichungen von den meisten Verlagen genau so gewünscht. Für die bevorstehende Diplom- und Doktorarbeit ist es hilfreich sich bereits im Rahmen der Fortgeschrittenen-Praktika an diese Regeln zu gewöhnen.

Organisch-chemisches Fortgeschrittenen-Praktikum (OCF)

SS 2004

Darstellung von
(2*R*,3*S*,4*R*,5*S*)-4,5-*O*-Dibenzyl-2,3-*O*-isopropyliden-1-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-6-hepten-1,2,3,4,5-pentaol



hergestellt von
Matthias Mustermann

für
Simone Keinehnung, AK Unbekannt

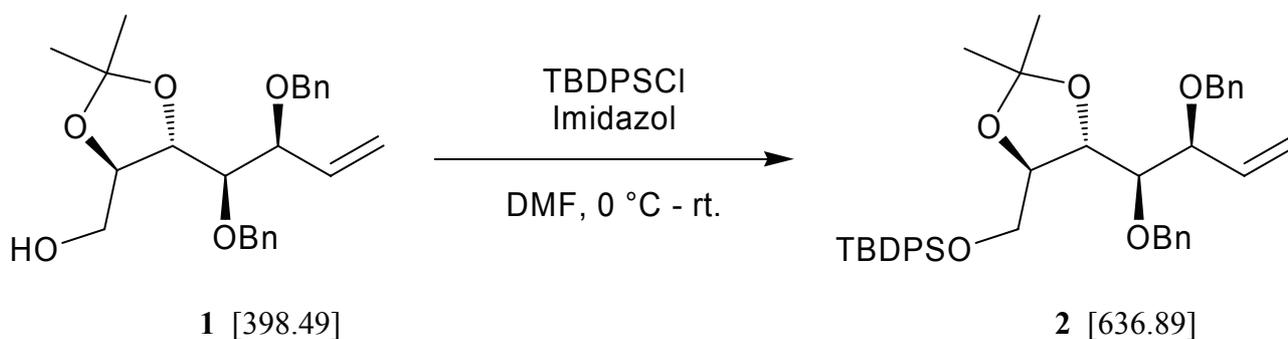
Darstellung von (2*R*,3*S*,4*R*,5*S*)-4,5-*O*-Dibenzyl-2,3-*O*-isopropyliden-1-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-6-hepten-1,2,3,4,5-pentaol **2**

Einführung

Im Rahmen des organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums sollte in einer einstufigen Synthese (2*R*,3*S*,4*R*,5*S*)-4,5-*O*-Dibenzyl-2,3-*O*-isopropyliden-1-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-6-hepten-1,2,3,4,5-pentaol **2** dargestellt werden. Dieser geschützte Alkohol wird im AK Unbekannt in vier weiteren Syntheseschritten zu umgesetzt. ... Reaktionsmechanismen ...

max. 1 Seite!

Versuchsbeschreibung der einzelnen Stufen



Ansatz:^[1]

Substanz	Molmasse	Dichte	Äquivalente	Molmenge	Menge
Alkohol 1	[398.49]		1.00 eq.	0.240 mmol	95.0 mg
TBDPSCI	[274.87]	[1.057]	1.00 eq.	0.240 mmol	62.0 μL
Imidazol	[68.08]		2.00 eq.	0.480 mmol	33.0 mg

Eine Lösung von 95.0 mg (0.240 mmol) des Alkohols **1** in 2 mL trockenem DMF wurde auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 33.0 mg (0.480 mmol) Imidazol und 62 μL (0.240 mmol) TBDPSCI zugegeben. Nach 15 min wurde die Kühlung entfernt, nach 3 h Reaktionsdauer wurde quantitativer Umsatz erzielt. Die Mischung wurde mit 5 mL Dichlormethan verdünnt und mit 5 mL wässriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit zweimal 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5 mL wässriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und 5 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt.

Das Rohprodukt (172 mg) wurde flashchromatographisch an 5 g Kieselgel mit Pentan/MTBE (10:1) gereinigt und man erhielt 115 mg (0.180 mmol, 76%) des geschützten Pentaols **2** als klares, farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.30$ (Hexan/MTBE 9:1).

Schmelzpunkt: 168 °C (MeOH); Lit.:^[1] 169-171 °C.

Siedepunkt: 98 °C (13 mbar); Lit.:^[1] 99 °C.

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ [ppm] = 1.04 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.39 (s, 6H, C(CH₃)₂), 3.59-3.71 (m, 2H, 1-H^a, 4-H), 3.86 (dd, 1H, $J = 11.3, 2.5$ Hz, 1-H^b), 3.98 (dd, 1H, $J = 7.4, 4.6$ Hz, 5-H), 4.15 (ddd, 1H, $J = 7.4, 4.8, 2.6$ Hz, 2-H), 4.27 (dd, 1H, $J = 7.5, 6.0$ Hz, 3-H), 4.37 (d, 1H, $J = 12.0$ Hz, PhCH₂), 4.61 (d, 1H, $J = 11.8$ Hz, PhCH₂), 4.77 (d, 2H, $J = 11.3$ Hz, PhCH₂), 5.21-5.34 (m, 2H, 7-H), 5.92 (ddd, 1H, $J = 17.7, 10.1, 7.6$ Hz, 6-H), 7.22-7.43 (m, 16H, H_{arom}), 7.65-7.73 (m, 4H, H_{arom}).

¹³C-NMR: 75 MHz, CDCl₃; δ [ppm] = 19.4 (C(CH₃)₃), 27.0 (C(CH₃)₃), 27.3, 27.5 (C(CH₃)₂), 64.8 (C-1), 70.9 (PhCH₂), 75.2 (PhCH₂), 75.7 (C-3), 79.9 (C-2), 81.1 (C-5), 83.2 (C-4), 109.0 (C(CH₃)₂), 118.6 (C-7), 127.5, 127.7, 128.0, 128.2, 128.3, 128.4, 129.7 (CH_{arom}), 133.6, 133.6 (C_q arom), 135.8, 135.9 (CH_{arom}, C-6), 138.4, 138.6 (C_q arom).

IR: Film; $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 612 m, 700 m, 740 m, 823 m, 859 m, 1038 m, 1078 m, 1112 s, br, 1214 m, 1251 m, 1380 m, 1428 m, 1455 m, 1472 m, 1496 w, 1589 w, 1726 m, br (C=O), 2858 s, 2931 s, 2985 s, 3032 s, 3070 s, 3354 m, br.

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.4356$; Lit.:^[1] $n_D^{20} = 1.4353$.

Literatur

- [1] *Organikum, 20. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, S. 215-217.
[2] P. Schmidt, A. Müller, *J. Org. Chem.* **2002**, 107, 178-190.