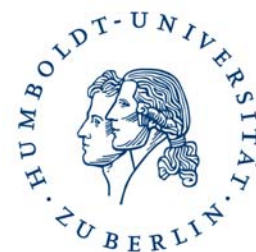


HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN



**Institut für Chemie**

# **Organisch-Chemisches Praktikum**

im Studiengang Biologie

**Prof. Dr. Christoph Arenz, Dr. Andrea Knoll**

Berlin 2011

## Impressum

---

### Skript zum Organisch-Chemischen Praktikum für Studierende der Biologie

#### 11. überarbeitete Auflage 2011

**Autoren:** Dr. Andrea Knoll, Leiterin des OC-Praktikums für Biologiestudenten, Humboldt-Uni  
Prof. Dr. Pablo Wessig, Uni Potsdam

#### Vorwort

Das Skript wurde für Studentinnen und Studenten der Biologie zusammengestellt. Die durchzuführenden Versuche aus dem Gebiet der Organischen Chemie sollen dem Vertiefen und Visualisieren des in der entsprechenden Vorlesung dargebotenen Lehrstoffes dienen. Es konnte nur eine beispielhafte Auswahl wichtiger Reaktionen und chemischer Stoffe getroffen werden, vor allem in Hinblick auf ihre Relevanz für die Chemie der Naturstoffe und des Stoffwechsels. Der Schwerpunkt des Praktikums liegt bei der präparativen organischen Chemie, d.h. der Herstellung bestimmter Substanzen. Weiterhin sind am Ende einiger Komplexe analytische Aufgaben, die auch zum Alltag eines Chemikers gehören, durchzuführen

Vor allem zu Beginn des Praktikums werden wichtige Operationen, die für die organische Synthese und Analyse bedeutsam sind, vorgestellt und geübt.

Voraussetzungen zum erfolgreichen Bearbeiten insbesondere der analytischen Aufgaben sind experimentelles Geschick und Präzision sowie ein ausgeprägtes theoretisches Verständnis für die durchgeführten Nachweis- und Derivatisierungs-Reaktionen. In beiden Fällen muss sehr sorgfältig beobachtet werden.

Die im Praktikumsskript eingestreuten Fragen und Aufgaben sollen daran erinnern, dass sich nur mit genügender theoretischer Versuchsvorbereitung der gewünschte Lernerfolg einstellt. Wichtige Reaktionstypen sind im Skript mit folgenden Symbolen gekennzeichnet:

<b>S<sub>R</sub></b>	Radikalische Substitution	<b>S<sub>N</sub></b>	Nucleophile Substitution
<b>A<sub>E</sub></b>	Elektrophile Addition	<b>E</b>	Eliminierung
<b>S<sub>E</sub></b>	Elektrophile Substitution (am Aromaten)	<b>Decarbox</b>	Decarboxylierung
<b>Ester</b>	Veresterung	<b>Michael</b>	Michael-Addition
<b>Aldol</b>	Aldoladdition / -kondensation	<b>Oxidation</b>	Oxidation (von Alkoholen zu Carbonylverb.)

#### Referenzliteratur:

1. **Organikum**, 22. vollst. überarb. u. aktualisierte Auflage von Heinz G. O. Becker, Werner Berger, Günter Domschke, **2004**
2. Diverse Lehrbücher „Chemie für Mediziner“ (Zeeck, Fuhrhop, Margaretha) und „Chemie für Biologen“ (z. B. Latscha/Kazmaier/Klein)
3. „Organische Chemie“, 4. Aufl., von K. P. C. Vollhardt et al., **2005**

## Inhaltsverzeichnis

<b>Impressum</b> .....	<b>2</b>
Vorwort.....	2
Referenzliteratur:.....	2
<b>A.  Praktikumsordnung für das Organisch-Chemische Praktikum für Studenten der Biologie und Biophysik</b> .....	<b>5</b>
<b>B.  Verhalten im Laboratorium – Gesundheits- und Brandschutz</b> .....	<b>6</b>
<b>C.  Kennzeichnung von Gefahrstoffen</b> .....	<b>8</b>
Gefahrenhinweise (R-Sätze) .....	9
Sicherheitsratschläge (S-Sätze).....	12
<b>D.  Abbildung der wichtigsten Laborgeräte</b> .....	<b>14</b>
<b>E.  Allgemeine Techniken</b> .....	<b>15</b>
E.1. Synthese unter Rückfluss .....	15
E.2. Umkristallisieren.....	16
E.3. Absaugen und Trocknen von Niederschlägen .....	17
E.4. Bestimmen der Schmelztemperatur eines Feststoffes.....	18
E.5. Extraktion von Flüssigkeiten .....	19
E.6. Destillieren .....	20
E.6.1. Einfache Destillation.....	20
E.6.2. Abdestillieren von Lösungsmitteln .....	21
E.7. Chromatographie .....	21
E.7.1. Einführung.....	22
E.7.2. Dünnschichtchromatographie (DC) .....	22
<b>1.  Allgemeine Laborpraxis</b> .....	<b>23</b>
1.1. Löslichkeitsversuche .....	23
1.1.1. Löslichkeit von polaren und unpolaren Substanzen in polaren und unpolaren Lösemitteln .....	24
1.1.2. Löslichkeit organischer Säuren und Basen.....	25
1.2. Reinigung von Benzoesäure durch Umkristallisieren .....	26
1.3. Bestimmen des Schmelzpunktes von Benzoesäure.....	27
1.4. Ermitteln der Siedekurve eines Aceton-Wasser-Gemischs .....	28
<b>2.  Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe – radikalische Substitution, Eliminierung und Addition</b> .....	<b>29</b>
2.1. Bromierung von Alkanen .....	29
2.2. Cyclohexen durch Eliminierung.....	30
2.3. <i>trans</i> -1,2-Dibromcyclohexan durch elektrophile Addition .....	31
<b>3.  Aromaten und Heteroaromaten - Elektrophile Substitution</b> .....	<b>33</b>
3.1. Bildung von Fluorescein .....	33
<b>4.  Alkohole, Ether, Phenole – Nucleophile Substitution</b> .....	<b>34</b>
4.1. Benzylphenylether durch nucleophile Substitution .....	34
<b>5.  Aldehyde und Ketone</b> .....	<b>36</b>
5.1. Umsetzung von Dimedon mit Benzaldehyd.....	36
<b>6.  Carbonsäuren und deren Derivate</b> .....	<b>38</b>
6.1. Darstellung von Carbonsäureestern.....	38
<b>7.  Redoxreaktionen</b> .....	<b>40</b>
7.1. Decarboxylierung .....	40
7.2. Oxidation von Lactat zu Pyruvat.....	42
<b>8.  Kohlenhydrate</b> .....	<b>43</b>
8.1. Reaktion von Glucose mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung.....	43

8.2. Analyse: Identifizierung von Sacchariden durch Osazonbildung.....	44
<b>9. Aminosäuren .....</b>	<b>45</b>
9.1. Oxidation von Cystein zu Cystin.....	45
9.2. Analyse: Identifizierung von Aminosäuren mittels Dünnschichtchromatographie....	46

### Ablaufplan:

Tag	Versuche
Montag	Komplex 1 (Allgemeine Laborpraxis)
Dienstag	2.1., 2.2., 2.3.
Mittwoch	3.1., 4.1., 5.1.
Donnerstag	6.1., 7.1., 7.2., 8.1., 8.2.
Freitag	9.1., 9.2.  Saalreinigung, Platzübergabe

## **A. Praktikumsordnung für das Organisch-Chemische Praktikum für Studenten der Biologie und Biophysik**

---

1. Das Praktikum wird in fünftägigen Durchgängen werktags in der Zeit von 9 bis 17 Uhr durchgeführt. Teilnahmevoraussetzung ist das Bestehen der Praktikums-Zulassungsklausur sowie eine per Unterschrift bestätigte Arbeitsschutzbelehrung.
2. Schlüssel für Garderobenschränke werden vor Beginn des Praktikums gegen Unterschrift ausgegeben. Es wird kein Pfand erhoben.
3. Die 2.-5. Praktikumstage beginnen mit einer kurzen schriftlichen Leistungskontrolle. Die Fragen beziehen sich auf die Versuche des bevorstehenden Praktikumskomplexes.
4. Sämtliche apparativen Aufbauten sind vor Inbetriebnahme vom Assistenten überprüfen zu lassen. Den Anweisungen des Assistenten ist Folge zu leisten.
5. Alle Experimente und Analysen werden von jeder Studentin / jedem Studenten selbstständig durchgeführt. Die Versuche sind im Praktikums-skript ausführlich beschrieben.
6. Es besteht Anwesenheitspflicht an jedem Praktikumstag. Die für den jeweiligen Tag vorgesehenen Experimente können an anderen Tagen nicht durchgeführt werden
7. Das Praktikum ist erfolgreich beendet, wenn sämtliche Versuche und Analysen durchgeführt, die erforderlichen Protokolle sowie die Garderobenschlüssel beim Assistenten abgegeben worden sind. Die Praktikumsnote wird gebildet aus den Ergebnissen der schriftlichen Leistungskontrollen, den Analyseergebnisse sowie den Noten für die Versuchsprotokolle.
8. Für Ordnung und Sauberkeit am Arbeitsplatz ist jede Studentin / jeder Student selbst verantwortlich. Dies schließt auch die Reinigung der Glasgeräte, der Analysenwaagen sowie die ordnungsgemäße Entsorgung der Abfälle ein.
9. Erfolgreiche Teilnahme am Praktikum setzt auch voraus, dass die nachfolgenden Bestimmungen zum Gesundheits- und Brandschutz eingehalten werden. Bei einem Verstoß gegen diese Bestimmungen erfolgt zunächst eine Verwarnung und bei wiederholtem Verstoß ein Ausschluss vom jeweiligen Praktikumstag. Die an diesem Tag zu erbringenden Leistungen müssen zu einem späteren Zeitpunkt nachgeholt werden. Dies kann schlimmstenfalls erst im darauf folgenden Jahr möglich sein.
10. Das Praktikum endet am fünften Tag mit der Übergabe des vollständigen und gereinigten Satzes an Glasgeräten und Zubehör. Ein Leistungsnachweis für das Praktikum wird erst nach Abgabe des Garderobenschlüssels ausgehändigt.

## B. Verhalten im Laboratorium – Gesundheits- und Brandschutz

---

1. Jeder Student/ jede Studentin ist für die Ordnung und Sauberkeit seines/ihres Arbeitsplatzes und der Ausrüstung selbst verantwortlich. Es ist grundsätzlich verboten, Lebensmittel in den Praktikumsaal mitzubringen. Es gilt ein absolutes Rauchverbot im gesamten Institut. Jacken, Mäntel und Taschen sind außerhalb der Praktikumsräume in der Garderobe zu deponieren. Es ist festes, geschlossenes Schuhwerk zu tragen. Beim Arbeiten mit aggressiven oder giftigen Substanzen sind Schutzhandschuhe zu verwenden.
2. Im Laboratorium muss ständig eine Schutzbrille getragen werden. Es wird empfohlen, im Praktikumsaal einen Arbeitsschutzkittel aus Baumwolle oder Leinen (Arbeitskittel aus synthetischem Material sind nicht erlaubt!) zu tragen. Jeder hat sich vor Versuchsbeginn über das Gefahrenpotential der Stoffe (R-Sätze) und die notwendigen Schutzmaßnahmen (S-Sätze) zu informieren. Sämtliche Versuche sind im Abzug durchzuführen.
3. Am ersten Praktikumstag werden alle Praktikanten über die Absperrhähne für Gas/Wasser sowie die Notschalter für Elektroenergie und den Standort von Feuerlöschern/Löschsand, Verbandkasten sowie Telefon für den Notruf informiert. Die Standorte und die Funktionsweise der Augenduschen und Feuerlöschbrausen werden bekannt gegeben. In einem schweren Havariefall wird der Praktikumsaal auf Anweisung des Praktikumsleiters auf den ausgewiesenen Fluchtwegen verlassen. Der Sammelraum bei einer Evakuierung ist die Freifläche vor dem Trudelturm (neben dem Haupteingang zum Kamm A).
4. Aus Sicherheitsgründen dürfen grundsätzlich nur die im Skript angegebenen Experimente und nur unter Aufsicht von Lehrkräften durchgeführt werden. Chemikalien und insbesondere Lösemittel sind sparsam zu verwenden. Das unbeaufsichtigte Betreiben von Heizquellen ist untersagt. Brennbare Stoffe dürfen nicht mit offener Flamme erhitzt werden. Es sind Vorkehrungen zum Verhindern von Siedeverzügen zu treffen (Siedestein, Rührmagnet).
5. Die aufgestellten Chemikalienflaschen sind nach Entnahme der Reagenzien wieder an ihren ursprünglichen Standort zurückzubringen. Abgefüllte Reagenzien dürfen nicht mehr in die Vorratsflaschen zurück gegossen werden! Werden Lösungen mit einer Tropfpipette entnommen, ist darauf zu achten, dass Originallösungen nur mit einer sauberen und trockenen Pipette entnommen werden dürfen. Nur so können Verunreinigungen der Lösungen vermieden werden.
6. Man vermeide jeden Hautkontakt mit Chemikalien. Informieren Sie sich über die Eigenschaften verwendeter Substanzen. Beachten Sie unbedingt die Gefahrensymbole auf den Chemikalienflaschen. Entsprechend der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) bzw. den EU-Rechtsvorschriften sind die entsprechenden R- und S-Nummern der verwendeten Chemikalien am Anfang jedes Versuchstages für die einzelnen Substanzen dargelegt (R-Sätze : Bezeichnung der besonderen Gefahren, S-Sätze : Sicherheitsratschläge). Die Zuordnung der entsprechenden R-/S-Nummern finden Sie unter Abschnitt C, S. 13-17.
7. Beachten Sie Aspekte des Umweltschutzes, insbesondere bei der sachgerechten Entsorgung von Chemikalien. Hinweise sind zu den einzelnen Versuchen angegeben. Sämtliche Chemikalienrückstände, auch Probelösungen, werden in spezielle Sammelbehälter entsorgt. Dabei ist zu unterscheiden in:

organische halogenfreie Lösemittel,  
organische halogenhaltige Lösemittel  
ammoniakalische Silberrückstände  
Schwermetalle (Kupfer, Mangan)  
feste Rückstände (Chemikalien, kontaminierte Handschuhe, Filter)  
Glasbruch und Tonkacheln

Keinesfalls dürfen Chemikalien in den Abguss gelangen. Die gesammelten Lösungen werden dann als Sondermüll durch unsere Mitarbeiter ordnungsgemäß entsorgt.

8. Sachbeschädigungen, Brände und Unfälle sind sofort Ihrem Assistenten zu melden! Bei Unfällen, bei denen ärztliche Hilfe in Anspruch genommen wird, muss eine Unfallmeldung an die Technische Abteilung / Referat Arbeitsschutz (Jägerstr. 10/11) erfolgen. Nicht anzeigepflichtige Unfälle sind in das Verbandsbuch einzutragen.
9. Hantieren Sie vorsichtig mit den Glasgeräten (auch bei deren Reinigung); sie sind eine Quelle für Schnittverletzungen und außerdem sehr teuer! Vorsicht ist auch beim Umgang mit Quecksilberthermometern geboten. Durch Glasbruch freigesetztes Quecksilber wird vom Assistenten mit speziellen Absorbentien aufgenommen und gesondert entsorgt.
10. Nach Beendigung des Praktikumstages ist der Arbeitsplatz zu säubern, alle verwendeten Geräte sind zu reinigen, Gas- und Wasserhähne zu schließen (Wasserwächter beachten) sowie die Stromzufuhr zu unterbrechen (Stecker ziehen).
11. Bei einem Verstoß gegen diese Bestimmungen erfolgt zunächst eine Verwarnung und bei wiederholtem Verstoß ein Ausschluss vom jeweiligen Praktikumstag. Die an diesem Tag zu erbringenden Leistungen müssen zu einem späteren Zeitpunkt nachgeholt werden. Dies kann schlimmstenfalls erst im darauf folgenden Jahr möglich sein.

## C. Kennzeichnung von Gefahrstoffen

Gefährlich sind alle Stoffe und Zubereitungen, die im Sinne des § 4 GefStoffV explosionsgefährlich, Brand fördernd, hochentzündlich, leichtentzündlich, entzündlich, sehr giftig, giftig, mindergiftig, ätzend, reizend, sensibilisierend, Krebs erzeugend, fortpflanzungsgefährdend (reproduktionstoxisch), Erbgut verändernd, umwelt-gefährlich, explosionsfähig oder auf sonstige Weise chronisch schädigend sind. Gefahrstoffe müssen diesbezüglich gekennzeichnet sein. Gefäße, die Gefahrstoffe enthalten, müssen mit entsprechenden **Gefahrensymbolen** und **Gefahrenbezeichnungen** versehen sein.



Abb. 1  
Gefahrensymbole und -bezeichnungen

Darüber hinaus ist jeder Gefahrstoff mit **Gefahrenhinweisen (R-Sätze)** und **Sicherheitsratschlägen (S-Sätze)** zu versehen (siehe unten).

Chemische und biologische Stoffe, deren Gefahrenpotential nicht bekannt ist, sind als Gefahrstoffe zu betrachten. Hierbei handelt es sich zumeist um Stoffe aus der Forschung, die keine Handelsprodukte sind. Gefahrstoffe, die als Handelsprodukte in den Verkehr gebracht werden, sind generell mit Gefahrensymbolen und -hinweisen sowie Sicherheitsratschlägen versehen.

Bei der Gefahreinstufung ist zu beachten, dass diese von der Konzentration der Gefahrstoffe abhängt. Das ist vor allem bei so genannten *Zubereitungen* der Fall, wie sie beispielsweise die häufig verwendeten Lösungen von Basen oder Säuren darstellen. So ist Natriumhydroxid *ätzend* (R 35). Gleiches gilt für dessen mehr als 5 %ige Lösungen (Natronlauge). Verdünnte Natronlauge mit einer Konzentration von 0,5 bis 2 % (R 36/38) wird als *reizend* angesehen. Vorbeugend ist im vorliegenden Skript die höhere Gefahreinstufung angegeben.



## Gefahrenhinweise (R-Sätze)

Die Gefahrenhinweise geben ausführlichere Auskünfte über die Art der Gefahr, die beim Umgang mit dem betreffenden Stoff entstehen kann. Sie sind international standardisiert und stehen mit dem Gefahrensymbol in Zusammenhang. Ein Nummern-Code ermöglicht dabei eine international gültige Kurzschreibweise.

<b>R1</b>	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.	<b>R33</b>	Gefahr kumulativer Wirkungen.
<b>R2</b>	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.	<b>R34</b>	Verursacht Verätzungen.
<b>R3</b>	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.	<b>R35</b>	Verursacht schwere Verätzungen.
<b>R4</b>	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.	<b>R36</b>	Reizt die Augen.
<b>R5</b>	Beim Erwärmen explosionsfähig.	<b>R37</b>	Reizt die Atmungsorgane.
<b>R6</b>	Mit und ohne Luft explosionsfähig.	<b>R38</b>	Reizt die Haut.
<b>R7</b>	Kann Brand verursachen.	<b>R39</b>	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
<b>R8</b>	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.	<b>R40</b>	Verdacht auf Krebs erzeugende Wirkung
<b>R9</b>	Explosionsgefahr beim Mischen mit brennbaren Stoffen.	<b>R41</b>	Gefahr ernster Augenschäden.
<b>R10</b>	Entzündlich.	<b>R42</b>	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
<b>R11</b>	Leichtentzündlich.	<b>R43</b>	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
<b>R12</b>	Hochentzündlich.	<b>R44</b>	Explosionsgefahr beim Erhitzen unter Einschluss.
<b>R14</b>	Reagiert heftig mit Wasser.	<b>R45</b>	Kann Krebs erzeugen.
<b>R15</b>	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.	<b>R46</b>	Kann vererbare Schäden verursachen.
<b>R16</b>	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.	<b>R48</b>	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
<b>R17</b>	Selbstentzündlich an der Luft	<b>R49</b>	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
<b>R18</b>	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampf/Luft-Gemische möglich.	<b>R50</b>	Sehr giftig für Wasserorganismen.
<b>R19</b>	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.	<b>R51</b>	Giftig für Wasserorganismen.
<b>R20</b>	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.	<b>R52</b>	Schädlich für Wasserorganismen.
<b>R21</b>	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.	<b>R53</b>	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
<b>R22</b>	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.	<b>R54</b>	Giftig für Pflanzen.
<b>R23</b>	Giftig beim Einatmen.	<b>R55</b>	Giftig für Tiere.
<b>R24</b>	Giftig bei Berührung mit der Haut.	<b>R56</b>	Giftig für Bodenorganismen.
<b>R25</b>	Giftig beim Verschlucken.	<b>R57</b>	Giftig für Bienen.
<b>R26</b>	Sehr giftig beim Einatmen.	<b>R58</b>	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
<b>R27</b>	Sehr giftig bei der Berührung mit der Haut.	<b>R59</b>	Gefährlich für die Ozonschicht.
<b>R28</b>	Sehr giftig beim Verschlucken.	<b>R60</b>	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
<b>R29</b>	Entwickelt bei der Berührung mit Wasser giftige Gase.	<b>R61</b>	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
<b>R30</b>	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.	<b>R62</b>	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
<b>R31</b>	Entwickelt bei Berührung mit Säuren giftige Gase	<b>R63</b>	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
<b>R32</b>	Entwickelt bei Berührung mit Säuren sehr giftige Gase.	<b>R64</b>	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
		<b>R65</b>	Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
		<b>R66</b>	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
		<b>R67</b>	Dämpfe können Schläfrigkeit oder Benommenheit erzeugen
		<b>R68</b>	Irreversibler Schaden möglich

## Kombination der R-Sätze

- R14/15** Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R15/29** Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
- R20/21** Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R20/21/22** Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R20/22** Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
- R21/22** Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R23/24** Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R23/24/25** Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R23/25** Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R24/25** Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R26/27** Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R26/27/28** Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R26/28** Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R27/28** Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R36/37** Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
- R36/37/38** Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- R36/38** Reizt die Augen und die Haut.
- R37/38** Reizt Atmungsorgane und die Haut.
- R39/23** Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R39/23/24** Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R39/23/24/25** Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/23/25** Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R39/24** Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Berührung mit der Haut.
- R39/24/25** Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/25** Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R39/26** Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R39/26/27** Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R39/26/27/28** Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/26/28** Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R39/27** Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R39/27/28** Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/28** Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R40/20** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen,
- R40/20/21** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R40/20/21/22** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R40/20/22** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R40/22** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R42/43** Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
- R48/20** Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/20/21** Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- R48/20/21/22** Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/20/22** Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R48/21** Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R48/21/22** Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/22** Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.

- R48/23** Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/23/24** Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- R48/23/24/25** Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/23/25** Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R48/24** Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R48/24/25** Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/25** Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R50/53** Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern langfristig schädliche Wirkungen haben.
- R51/53** Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern langfristig schädliche Wirkungen haben.
- R52/53** Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern langfristig schädliche Wirkung haben
- R68/20** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen
- R68/21** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
- R68/22** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken
- R68/20/21** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R68/20/22** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
- R68/21/22** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R68/20/21/22** Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und 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.

<b>S1</b>	Unter Verschluss aufbewahren.	<b>S25</b>	Berührung mit den Augen vermeiden.
<b>S2</b>	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.	<b>S26</b>	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
<b>S3</b>	Kühl aufbewahren.	<b>S27</b>	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
<b>S4</b>	Von Wohnplätzen fernhalten	<b>S28</b>	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel... (Solvens, vom Hersteller anzugeben):
<b>S5</b>	Unter ... aufbewahren (Flüssigkeit).	<b>S28.1</b>	Wasser
<b>S5.1</b>	Unter Wasser aufbewahren	<b>S28.2</b>	Wasser und Seife
<b>S5.2</b>	Unter Petroleum aufbewahren	<b>S28.3</b>	Wasser und Seife möglichst auch mit Polyethylenglycol
<b>S6</b>	Unter ... aufbewahren (inertes Gas).	<b>S28.4</b>	Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife
<b>S6.1</b>	Unter Stickstoff aufbewahren	<b>S28.5</b>	Polyethylenglycol 400
<b>S6.2</b>	Unter Argon aufbewahren	<b>S28.6</b>	Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser
<b>S7</b>	Behälter dicht geschlossen halten.	<b>S28.7</b>	viel Wasser und saure Seife.
<b>S8</b>	Behälter trocken halten.	<b>S29</b>	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
<b>S9</b>	Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.	<b>S30</b>	Niemals Wasser hinzugießen.
<b>S12</b>	Behälter nicht gasdicht verschließen.	<b>S33</b>	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
<b>S13</b>	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.	<b>S35</b>	Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
<b>S14</b>	Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen).	<b>S36</b>	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
<b>S14.1</b>	Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten	<b>S37</b>	Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
<b>S14.2</b>	Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen	<b>S38</b>	Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
<b>S14.3</b>	Von Eisen fernhalten	<b>S39</b>	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
<b>S14.4</b>	Von Wasser und Laugen fernhalten	<b>S40</b>	Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen (Material).
<b>S14.5</b>	Von Säuren fernhalten	<b>S41</b>	Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
<b>S14.6</b>	Von Laugen fernhalten	<b>S42</b>	Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät (Bezeichnung) anlegen.
<b>S14.7</b>	Von Metallen fernhalten	<b>S43</b>	Zum Löschen ... verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: „Kein Wasser verwenden“):
<b>S14.8</b>	Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten	<b>S43.1</b>	Wasser
<b>S14.9</b>	Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten	<b>S43.2</b>	Wasser oder Pulverlöschmittel
<b>S14.10</b>	Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten	<b>S43.3</b>	Pulverlöschmittel, kein Wasser
<b>S14.11</b>	Von brennbaren Stoffen fernhalten	<b>S43.4</b>	Kohlenstoffdioxid, kein Wasser
<b>S15</b>	Vor Hitze schützen.	<b>S43.5</b>	Halone, kein Wasser
<b>S16</b>	Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.	<b>S43.6</b>	Sand, kein Wasser
<b>S17</b>	Von brennbaren Stoffen fernhalten.	<b>S43.7</b>	Metallbrandpulver, kein Wasser
<b>S18</b>	Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.	<b>S43.8</b>	Kohlenstoffdioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser
<b>S20</b>	Bei der Arbeit nicht essen und trinken.	<b>S45</b>	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
<b>S21</b>	Bei der Arbeit nicht rauchen.	<b>S46</b>	Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
<b>S22</b>	Staub nicht einatmen.		
<b>S23</b>	Gas/Dampf/Rauch/Aerosol nicht einatmen.		
<b>S23.1</b>	Gas nicht einatmen		
<b>S23.2</b>	Dampf nicht einatmen		
<b>S23.3</b>	Aerosol nicht einatmen		
<b>S23.4</b>	Rauch nicht einatmen		
<b>S23.5</b>	Dampf/Aerosol nicht einatmen		
<b>S24</b>	Berührung mit der Haut vermeiden.		

- S47** Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren.
- S48** Feucht halten mit ... (Mittel).
- S49** Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S50** Nicht mischen mit ... (Substanzen):
- S50.1** Säuren
- S50.2** Laugen
- S50.3** starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen
- S51** Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden.
- S52** Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S53** Exposition vermeiden - Vor Gebrauch besondere Anweisung einholen.
- S56** Diesen Stoff und Behälter auf entsprechend genehmigter Sondermülldeponie entsorgen.
- S57** Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S59** Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
- S60** Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S61** Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisung einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S62** Beim Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
- S63** Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhig stellen
- S64** Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist)

### Kombinationen der S-Sätze

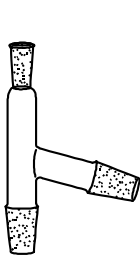
- S1/2** Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S3/7** Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S3/9/14** An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... (Stoffe) aufbewahren.
- S3/9/14.1** an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien
- S3/9/14/49** Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... (Stoffe) aufbewahren.
- S3/9/49** Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S3/14** An einem kühlen Ort, entfernt von ... (Stoffe) aufbewahren.
- S7/8** Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S7/9** Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S7/47** Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren.
- S20/21** Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen
- S24/25** Berührung mit der Haut und mit den Augen vermeiden.
- S27/28** Bei Berührung mit der Haut beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen und Haut sofort mit viel.....abwaschen (vom Hersteller anzugeben)
- S29/35** Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
- S29/56** Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S36/37** Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S36/37/39** Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe; Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S36/39** Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S37/39** Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille /Gesichtsschutz tragen
- S47/49** Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren.

Neben den in diesem Skript angegebenen Gefährdungshinweisen besteht die Möglichkeit, sich über jeden Stoff auf der Internetseite des Gefahrstoffkatasters der HU zu informieren:

<http://gkchemie.chemie.hu-berlin.de/GK.HU>

## D. Abbildung der wichtigsten Laborgeräte

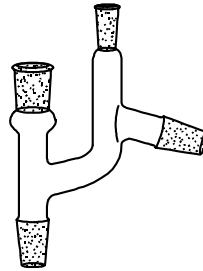
---



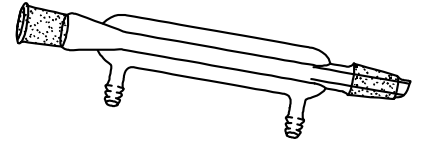
Destillier-  
aufsatz



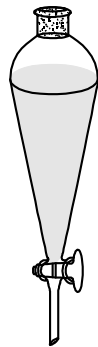
Vakuum-  
vorstoß



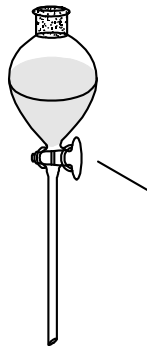
Claisen-  
aufsatz



Liebigkühler

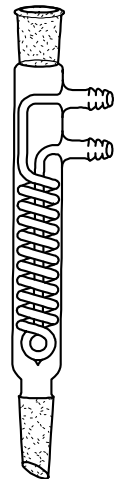
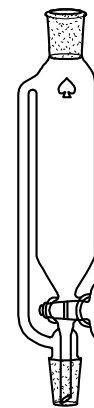


Scheidetrichter



Hahn-  
küken

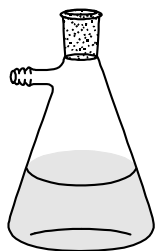
Tropftrichter mit  
Druckausgleich



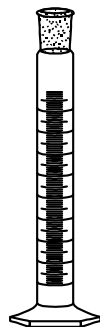
Dimroth-  
kühler



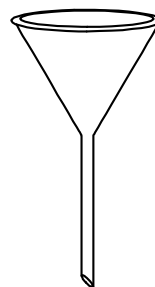
Rundkolben



Saug-  
flasche



Meßzylinder



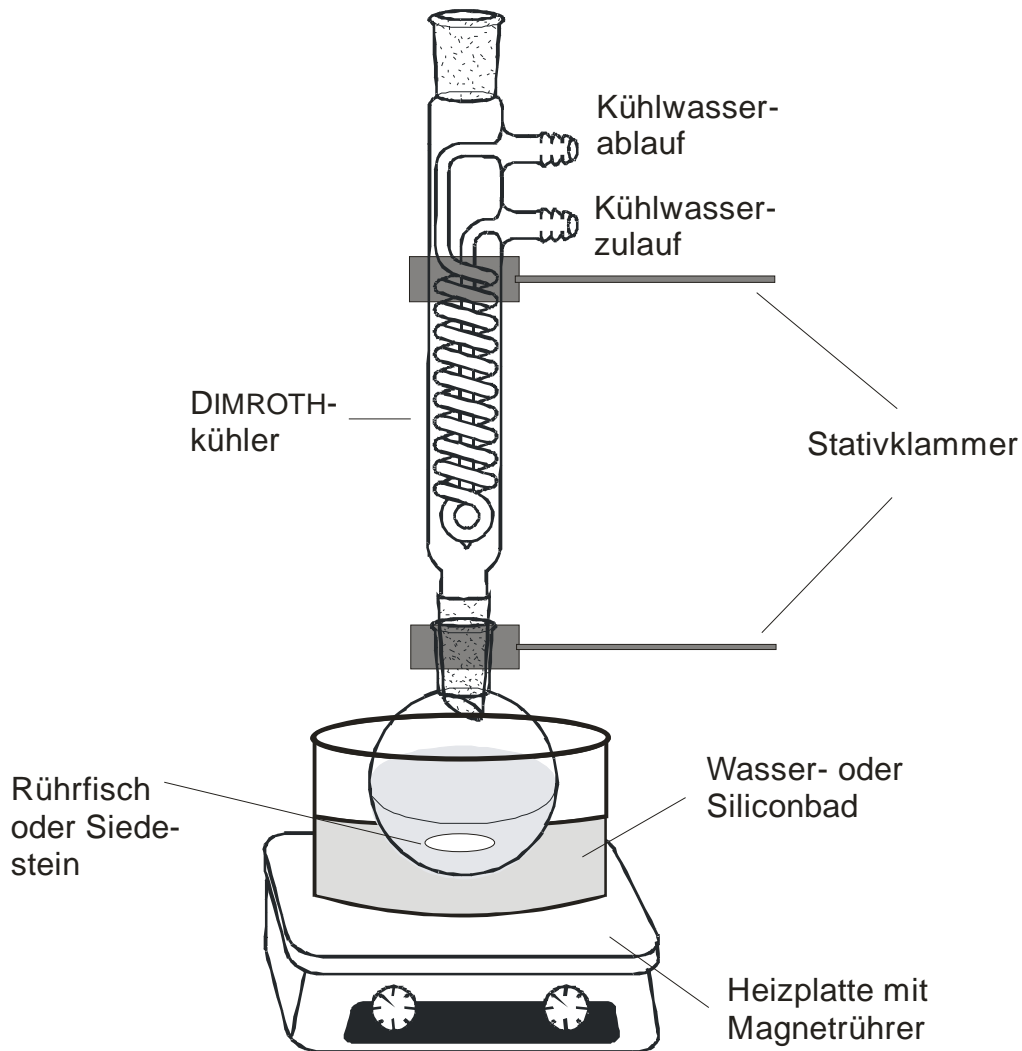
Glastrichter



Hirschrichter

## E. Allgemeine Techniken

### E.1. Synthese unter Rückfluss



**Bei der Synthese oder beim Umkristallisieren unter Rückfluss ist folgendes zu beachten:**

1. Die Normschliffe an Rundkolben und Kühler sind so ineinander zu stecken, dass die Verbindung dicht ist. Eine zusätzliche Abdichtung mit Silikonfett ist nicht nötig.
2. Keinesfalls darf der Kühler mit einem Stopfen verschlossen werden.
3. Sowohl Kolben als auch Kühler werden mittels Klammern und Muffen am Stativstab spannungsfrei, jedoch sicher befestigt.
4. In den Kolben gehört ein Rührmagnet (bei Suspensionen, dann muss ein Ölbad auf einem Magnetheizrührer verwendet werden) oder ein Siedesteinchen (Stück einer Tonkachel, bei Erhitzen von klaren Flüssigkeiten im Heizpilz), um beim Erhitzen das Verspritzen des Kolbeninhalts infolge von Siedeverzügen zu vermeiden.
5. **Achtung:** Ein als Siedestein verwendetes Stück Tonkachel verliert nach dem Abkühlen der Flüssigkeit, in der es sich befindet, seine Wirksamkeit, muss verworfen und bei weiterem Erhitzen durch einen neuen Siedestein ersetzt werden!!
6. Der Kühler darf erst vom Kolben genommen werden, wenn der Kolbeninhalt nicht mehr siedet.

## E.2. Umkristallisieren

Obwohl das Umkristallisieren heute nur noch selten das Mittel der Wahl zur Aufreinigung eines Stoffes ist, hat es doch den Vorteil preiswert zu sein und ohne größeren apparativen Aufwand auszukommen.

Die Wahl geeigneter Lösemittel hängt von den Stoffeigenschaften des verunreinigten Produkts ab wie: Löslichkeit von Produkt und Verunreinigung, Schmelzpunkt des Produkts, Menge der Verunreinigung. Erfolgreiches Umkristallisieren, wobei der gewünschte Feststoff in reiner Form ausfällt, bedarf einiger Übung sowie Erfahrung, die hier nicht vorausgesetzt aber gesammelt werden können.

1. Größere Substanzmengen werden in einem Rundkolben unter Rückfluss (s. E.1), kleine Mengen (maximal 3 ml Lösung) in einem Reagenzglas (Siedestein!) im Ölbad oder Wasserbad umkristallisiert.
2. Der Feststoff wird mit **so wenig** Lösemittel (z.B. Ethanol) aufgeschlämmt, dass noch keinesfalls alles gelöst ist.
3. Nun wird die Suspension bis zum **Sieden** des Lösemittels erhitzt. Dabei sollte der gesamte Feststoff in Lösung gehen. Andernfalls muss noch Lösemittel zutropft (Tropfpipette) werden. Beim Erhitzen unter Rückfluss geschieht dies über die obere Öffnung des Kühlers und nicht direkt in den Kolben.
4. Es darf nur so viel Lösemittel zugefügt werden, bis sich **gerade** eine klare, d.h. schwebstofffreie, siedende Lösung gebildet hat (nicht mehr!). Gegebenenfalls müssen unlösliche Anteile abfiltriert werden.
5. Danach wird die Heizquelle entfernt und die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei scheidet sich kristalliner Niederschlag der reinen Verbindung ab.

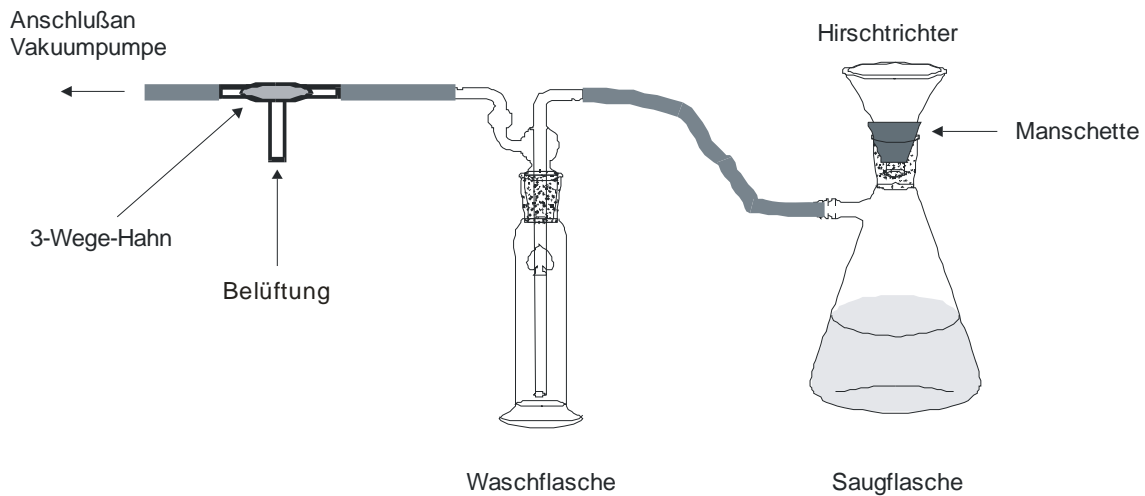
**Sollte nichts ausgefallen sein, kann man folgende „Tricks“ versuchen:**

1. Man stellt das Gefäß (Kolben oder Reagenzglas) mit der Lösung in ein mit Eis gefülltes Becherglas und reibt zusätzlich mit einem Glasstab an der Innenwand des Gefäßes. Dabei werden kleinste Glaspartikel abgeschabt, die als Kristallisationskeime in der Lösung dienen können.
2. Fällt trotzdem nichts aus, löst sich der umzukristallisierende Stoff im verwendeten Lösemittel (z.B. Ethanol) zu gut. Dann wird die gesamte Lösung nochmals zum Sieden erhitzt und tropfenweise ein „schlechteres“ Lösemittel (z.B. Wasser) zugegeben, bis sich unter weiterem Sieden eine Trübung der Lösung einstellt. Danach wird abgekühlt.
3. Führt auch dieses Verfahren nicht zum Erfolg (oder ist die ausgefallene Kristallmenge deutlich zu gering), muss ein Teil des Lösemittels am Rotationsverdampfer (s. Abschnitt E.6.2) wieder entfernt werden.



### E.3. Absaugen und Trocknen von Niederschlägen

Soll ein Feststoff aus einer Lösung isoliert werden, saugt man ihn über einem HIRSCH-Trichter mittels Vakuum ab.



#### Absaugen

1. Zunächst wird ein kreisrundes Stück Filterpapier so zurechtgeschnitten, dass es **genau** auf die Bodenplatte des HIRSCH-Trichters passt. Dann wird der Trichter mit einer Gummimanschette auf eine Saugflasche gesetzt.
2. Die Saugflasche ist über eine Waschflasche (Sicherheitsflasche) mit der Vakuumpumpe verbunden. Der zwischengeschaltete 3-Wegehahn wird so eingestellt, dass der Belüftungseingang geschlossen ist und Luft nur durch die Schläuche strömen kann.
3. Die Pumpe wird eingeschaltet, und der entstehende Unterdruck saugt das Stück Filterpapier fest an den Trichterboden.
4. Nun wird das Feststoff-Lösemittel-Gemisch vorsichtig in den Trichter gegossen. Dabei sammelt sich das Lösemittel in der Saugflasche und die Kristalle bleiben auf dem Filter zurück.
5. Soll der Feststoff noch gewaschen werden, übergießt man ihn im Trichter vorsichtig mit wenig Waschflüssigkeit, die dann ebenfalls in die Saugflasche gesaugt wird.
6. Die Vakuumpumpe ist nach Benutzung wieder auszuschalten und die Waschflasche auszuspülen

#### Trocknen

1. Der im HIRSCH-Trichter gesammelte Feststoff wird mit einem Spatel auf ein Stück sauberer Tonkachel gestrichen und verrieben. Dabei nimmt die saugfähige Tonkachel letzte Spuren an Lösemittel auf.
2. Kristalle müssen zu Pulver verrieben werden, um vollständig trocknen zu können
3. Geringste Spuren Lösemittel im Feststoff wirken wie eine Verunreinigung und führen zur Erniedrigung des Schmelzpunktes!!

## E.4. Bestimmen der Schmelztemperatur eines Feststoffes

Die *Schmelztemperatur* eines Stoffes, meist auch als Schmelzpunkt bezeichnet, ist die Temperatur, bei der die feste Substanz mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht steht. Reine Substanzen haben eine scharfe Schmelztemperatur. Bei verunreinigten Substanzen beobachtet man je nach dem Anteil von Verunreinigungen einen mehr oder weniger großen *Schmelzbereich*, der stets unterhalb des Schmelzpunktes der reinen Substanz liegt.

Man kann diese Tatsache ausnutzen, um die Identität zweier Stoffe gleicher Schmelztemperatur zu prüfen. Dazu werden gleiche Mengen der beiden Stoffe gut miteinander verrieben. Ist die Schmelztemperatur dieser Mischung („Mischschmelzpunkt“) unverändert, so handelt es sich um denselben Stoff, wird sie erniedrigt, um zwei verschiedene Substanzen.

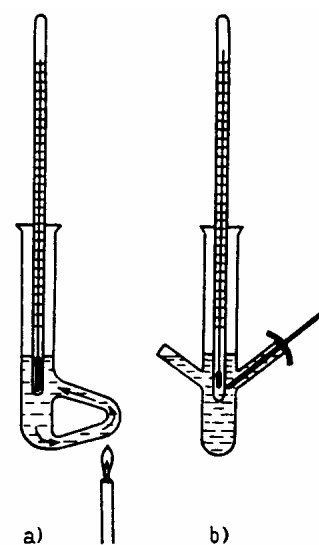
Viele organische Substanzen schmelzen unter Zersetzung, die sich äußerlich meist durch Verfärbung und Gasentwicklung zeigt. Diese Zersetzungstemperatur ist im Allgemeinen unscharf und von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig (schnelles Erhitzen = höhere Zersetzungstemperatur) und daher nicht genau reproduzierbar. Manche Stoffe haben überhaupt keine charakteristische Umwandlungstemperatur und verkohlen beim starken Erhitzen.

Eine einfache Bestimmung der Schmelztemperatur erfolgt mit der THIELE-Apparatur, die mit einer hoch siedenden Flüssigkeit (Siliconöl) gefüllt ist. In einen der seitlichen Ansätze wird eine einseitig zugeschmolzene Kapillare, die ca. 2-3 mm hoch mit Analysesubstanz gefüllt ist, so eingeführt, dass das zugeschmolzene Ende die Quecksilberkugel des Thermometers berührt. Zugleich muss verhindert werden, dass die Kapillare tiefer in den Apparat rutscht (z.B. durch ein kleines Gummistück; vgl. Abb. 3b).

### Mögliche Fehlerquellen:

- Schmelzpunkt zu niedrig:
  - Die Substanz ist nicht rein genug
  - Die Substanz war nicht vollständig trocken (Wasser ist auch eine Verunreinigung!)
- Schmelzpunkt zu hoch:
  - Das Siliconöl wurde zu schnell erhitzt
  - Die Substanz in der Kapillare befindet sich nicht nahe genug an der Quecksilberkugel des Thermometers

Modernere Geräte (s. Abb. 3c) benutzen als Heizmedium einen Metall-Block und erlauben dadurch auch die Bestimmung von Schmelzpunkten bis 400 °C. Die Analyse selbst erfolgt, je nach Gerät, automatisch oder visuell.



**Abb. 3**  
Schmelzpunkt-  
Bestimmungsgeräte

c)

## E.5. Extraktion von Flüssigkeiten

Unter Extraktion versteht man die Überführung eines Stoffes aus einer Phase, in der er gelöst oder suspendiert ist, in eine andere (flüssige) Phase. Diese Überführung ist möglich, weil sich der Stoff in einem bestimmten Verhältnis auf die beiden Phasen verteilt.

Die Extraktion von Substanzen aus Lösungen ist eine wichtige Grundoperation in der organischen Laborpraxis. Die diskontinuierliche Extraktion wird auch als „Ausschütteln“ bezeichnet.

Die auszuschüttelnde (meist wässrige) Lösung wird in einen Scheidetrichter (s. Abb. S. 14) überführt und mit etwa einem Fünftel bis einem Drittel ihres Volumens an Extraktionsmittel versetzt. Dabei soll der Scheidetrichter zu höchstens zwei Dritteln gefüllt sein. Man verschließt ihn mit einem Stopfen und schüttelt zunächst vorsichtig, wobei man sowohl das Hahnküken als auch den Stopfen festhält. Dann wird der Scheidetrichter mit dem Auslauf nach oben gerichtet und der Überdruck aufgehoben, indem man den Hahn vorsichtig öffnet. Schütteln und Lüften müssen so lange wiederholt werden, bis der Gasraum im Scheidetrichter mit dem Lösungsmitteldampf gesättigt ist und der Druck unverändert bleibt. Erst jetzt wird etwa 1 bis 2 Minuten kräftig umgeschüttelt.

Beim Stehenlassen trennen sich die Phasen. Man lässt die Unterphase durch den Hahn des Scheidetrichters ab, während die Oberphase stets durch die obere Öffnung ausgegossen wird.

In Zweifelsfällen prüft man, welches die wässrige Phase ist, indem man einer Phase einen Tropfen entnimmt und diesen in etwas Wasser gibt.

Es ist stets zweckmäßiger, mit wenig Lösungsmittel mehrere Male auszuschütteln, als die ganze Menge Extraktionsmittel auf einmal einzusetzen.

Die Extraktionslösung muss normalerweise noch von gelösten Fremdstoffen, häufig Säuren oder Basen befreit werden. Hierzu „wäscht“, d.h. schüttelt man sie mit wässrigen verdünnten Lösungen von Laugen (meist Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat) oder Säuren und schließlich mehrfach mit Wasser.

Anschließend wird die Extraktionslösung mit geeigneten Mitteln getrocknet. Hierzu werden kleine Stücke Calciumchlorid oder einige Spatelspitzen Natriumsulfat der Lösung zugesetzt und umgerührt. Anschließend wird das Trockenmittel abfiltriert.

Nun muss das Lösungsmittel noch im Vakuum abdestilliert (Rotationsverdampfer, s. Abschnitt E.6.2) werden und man erhält den reinen extrahierten Stoff.

## E.6. Destillieren

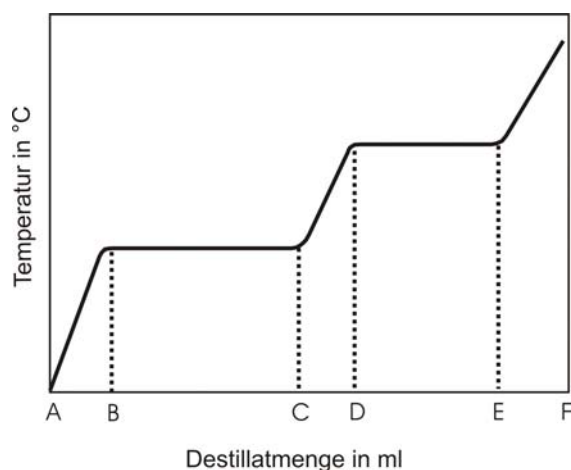
Die Destillation ist die wichtigste Trenn- und Reinigungsmethode für flüssige Substanzen. Im einfachsten Fall wird eine Flüssigkeit durch Wärmezufuhr zum Sieden gebracht und der entstehende Dampf in einem Kühler als Destillat kondensiert.

Die Kenntnis des Siedepunktes (Sdp. oder  $K_p$  – Kochpunkt) einer Flüssigkeit ist Voraussetzung für die Destillation. So können beispielsweise Gemische zweier Flüssigkeiten, deren Siedepunkte stark voneinander abweichen, noch durch einfache Destillation getrennt werden. Im anderen Fall muss man auf die Gegenstromdestillation (Rektifikation) zurückgreifen. Für Substanzen, die bei Normaldruck über 150 °C sieden, ist die einfache Destillation im allgemeinen nicht geeignet, da sich diese Stoffe häufig bei solchen Temperaturen zersetzen. Hier destilliert man im Vakuum, denn bei sinkendem Druck nimmt auch der Siedepunkt ab.

### E.6.1. Einfache Destillation

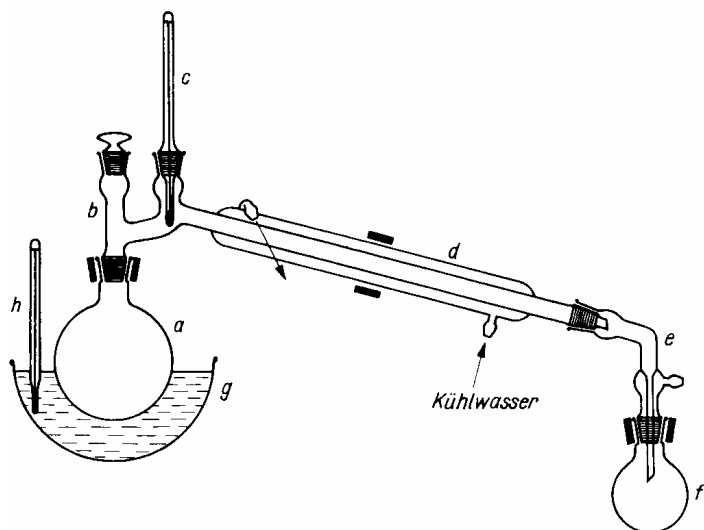
Eine Siedekurve macht das Prinzip der fraktionierten Destillation deutlich: Vorlauf, erster Hauptlauf (1. Fraktion), Zwischenfraktion, zweiter Hauptlauf (2. Fraktion).

Zur praktischen Durchführung einer einfachen Destillation ist folgendes zu beachten:



**Abb. 4**  
Siedekurve eines Zwei-Komponenten-Gemisches mit Vorlauf (A-B), erstem Hauptlauf (B-C), Zwischenfraktion (C-D) und zweitem Hauptlauf (D-E)

1. Die saubere und trockene Destillationsapparatur ist spannungsfrei am Stativ einzuspannen.
2. Die Quecksilberkugel des Thermometers muss vollständig durch die in den Kühler fließenden Dämpfe umgeben sein.



**Abb. 5**  
Destillationsapparatur  
a) Destillationskolben, b) Dest.-aufsatz nach CLAISEN, c),h) Thermometer, d) Kühler, e) Vorstoß, f) Vorlage, g) Heizbad oder Heizpilz

3. Der Destillationskolben wird maximal zu zwei Dritteln gefüllt.
4. Man erwärmt mit einem Ölbad auf einer Heizplatte oder mit einem Heizpilz.

5. Zum Vermeiden von Siedeverzügen (stoßweises heftiges Sieden) wird in den Destillationskolben **vor** dem Erhitzen ein Siedesteinchen gegeben.
6. **Nie bis zur Trockne destillieren!**

### E.6.2. Abdestillieren von Lösungsmitteln

Bei vielen Synthesen fällt eine Lösung des gewünschten Stoffes in einem leichter siedenden Lösungsmittel an, aus der das Präparat durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnen werden soll. Zum Einengen von Lösungen werden häufig Rotationsverdampfer (Abb. 6) verwendet. Sie gestatten eine schnelle und schonende Entfernung des Lösungsmittels. Es verdampft unter Vakuum aus einem dünnen Flüssigkeitsfilm auf der Kolben-Innenwand, der durch Rotation des Kolbens ständig erneuert wird. Zum Ausgleich der Verdampfungswärme wird der Kolben in einem Wasserbad erwärmt. Um ein Übersäumen des Destillationsgutes zu vermeiden, wird das Vakuum erst bei rotierendem Kolben angelegt. Während des Einengens auskristallisierende Substanzen stören den weiteren Verlauf des Abdestillierens nicht.



**Abb. 6**  
Rotationsverdampfer mit  
Wasserbad

## E.7. Chromatographie

### E.7.1. Einführung

Die Chromatographie ist eine sehr effiziente moderne Methode insbesondere zur Trennung von Mehrstoffgemischen. Als analytisches Verfahren sei die Dünnschichtchromatographie (DC) und als präparatives die Säulenchromatographie genannt.

Die Trennung von Substanzgemischen erfolgt hier aufgrund unterschiedlicher Verteilung der Substanzen zwischen zwei Phasen, von denen eine ruhend (stationär) und die andere diese durchströmend fluid (mobil) ist. Infolge verschieden starker Adsorption an der stationären Phase (z.B. Kieselgel) werden die zu trennenden Substanzen beim Wandern der mobilen Phase (Laufmittel, bestehend aus Lösungsmittelgemischen) mehr oder weniger stark zurückgehalten. An der stationären Phase stellen sich Gleichgewichte zwischen der Lösung und dem Festkörper ein: Unterschiedliche Verteilungskoeffizienten und mehrfache Wiederholung der Gleichgewichtseinstellung führen am Ende zur Trennung. Je unpolarer eine Substanz ist, desto schneller wandert sie mit der Laufmittelfront mit. In polaren Laufmitteln ist generell ein schnelleres Wandern zu verzeichnen.

### E.7.2. Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die *Dünnschichtchromatographie* wird als stationäre Phase häufig Kieselgel auf Plastik- oder Aluminiumfolie verwendet. Vorteilhaft nutzt man handelsübliche vorgefertigte Schichten.

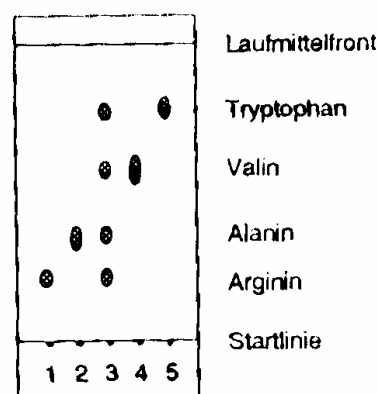
Für die aufsteigende Chromatographie schneidet man sich mit einer Schere aus einer beschichteten Folie Streifen geeigneter Breite (ca. 1 cm je Probe) und maximal 10 cm Höhe. Die Startlinie wird etwa 1 cm oberhalb des unteren Randes vorsichtig mit einem weichen Bleistift markiert und auf diese Linie die verdünnten Substanzlösungen (ca. 1 %ig bzw. 1 bis 10 mg/ml) mittels einer dünnen Kapillare im Abstand von ca. 10 mm auftragen. Die entstehenden Substanzflecken sollen einen Durchmesser von 3 mm nicht überschreiten, um eine optimale Wanderung zu erreichen. Keinesfalls darf die Kieselgelschicht zerkratzt oder beschmutzt werden! Nach dem Trocknen der Flecken an der Luft stellt man die DC-Folie senkrecht in ein geeignetes Gefäß (Chromatographie-Gefäß oder ein Becherglas mit Uhrglas als Deckel), dessen Boden etwa 5 mm hoch mit dem jeweiligen Laufmittel bedeckt ist, und lässt das Chromatogramm sich entwickeln.

Kurz bevor die Laufmittelfront den oberen Rand der Folie erreicht hat, entnimmt man die Folie mittels Pinzette und markiert die Front mit dem Bleistift. Die DC-Folie kann an der Luft (Abzug), oder auf einer lauwarmen (nicht heißen!) Heizplatte getrocknet werden. Falls die Substanzflecken keine Eigenfärbung aufweisen, werden sie durch Anfärben mit geeigneten Reagenzien (manchmal reicht Erwärmen der DC-Folie) oder mittels UV-Lampe (Löschung der Fluoreszenz des dem Kieselgel beigemengten Fluoreszenzindikators) detektiert.

Die Lage der Substanzflecken nach der Entwicklung (Abb. 7) wird durch den  $R_F$ -Wert (engl. *ratio of fronts*) charakterisiert.

$$R_F = \frac{\text{Strecke Startpunkt} - \text{Substanzfleck (Mitte)}}{\text{Strecke Startpunkt} - \text{Lösungsmittelfront}}$$

Der  $R_F$ -Wert ist somit stets kleiner als 1 und ist umso kleiner, je langsamer die Substanz wandert. Er ist eine für jede Verbindung charakteristische Größe. Die Reproduzierbarkeit von  $R_F$ -Werten hängt stark von verschiedenen Faktoren ab wie Umgebungstemperatur, Zusammensetzung der mobilen Phase, Schichtdicke der stationären Phase. Deshalb werden in der Regel authentische Substanzen als Referenzverbindungen benötigt und zusammen mit der Probe nebeneinander chromatographiert.



**Abb. 7**  
Dünnschichtchromatogramm verschiedener Aminosäuren

Soll das entwickelte Chromatogramm zu Dokumentationszwecken ins Protokoll eingeklebt werden, so bedeckt man die Kieselgelschicht zum Schutz vollständig mit Tesafilm.

# 1. Allgemeine Laborpraxis

**Lernziele:** Kennen lernen verschiedener polarer protischer und aprotischer Lösemittel; Kennen lernen wichtiger Trennverfahren: Umkristallisation, Destillation, Extraktion, Dünnschichtchromatographie und Schmelzpunkt als Reinheitskriterien

## 1.1. Löslichkeitsversuche

Aus der Löslichkeit eines Moleküls erhält man Hinweise auf dessen Polarität sowie auf bestimmte funktionelle Gruppen. Darüber hinaus ergibt sich aus den Löslichkeitsversuchen, wie beispielsweise ein kristalliner Stoff zu reinigen ist (welches Lösemittel zur Umkristallisation geeignet ist, vgl. E. 2).

Niedermolekulare Biomoleküle, die Ionen- oder Dipolcharakter haben (Aminosäuren, Zucker, Nucleotide) lösen sich unter *physiologischen Bedingungen*. Aber auch die polaren Makromoleküle der Proteine und Nucleinsäuren sind – im Gegensatz zu den Kunststoffen – trotz ihrer hohen Molmassen in wässrigen Systemen löslich, weil die *native* Struktur durch ionische und dipolare Kräfte, Wasserstoffbrücken sowie durch große Entropiebeiträge stabilisiert wird. Diese Moleküle werden im Allgemeinen als Ganzes von einer Hydrathülle umgeben. Allerdings ist diese Situation störanfällig. Bei Änderungen der Zusammensetzung der Lösung oder Temperatur fallen die Stoffe aus und *denaturieren*. Außerdem ist zu beachten, dass die Geschwindigkeit der Auflösung viel geringer ist als bei niedermolekularen Substanzen.

Zur Trennung (Isolierung) saurer und basischer organischer Verbindungen kann man sich ihre charakteristischen Löslichkeitsunterschiede im undissoziierten und im ionisierten (Salz-) Zustand zunutze machen. Abgesehen von den einfachsten wasserlöslichen Vertretern (z.B. Essigsäure, Methylamin) sind die Neutralmoleküle in Wasser schwer oder unlöslich, jedoch in Ether löslich. Unter Salzbildung gehen dagegen Säuren in alkalischer Lösung (Natronlauge oder  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung) bzw. Amine in verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure) in die wässrige Phase und können so von anderen etherlöslichen Substanzen abgetrennt werden. Beispielsweise können die von Natur aus basischen Alkaloide (daher der Name) mit Säuren über ihre wasserlöslichen Salze aus entsprechendem Pflanzenmaterial extrahiert werden.

### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahren- Bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Benzoessäure	Xn	22, 36/37/38, 42/43	22, 24, 26, 37/39, 45
Cyclohexan	F, Xn, N	11, 38, 50/53, 65, 67	9, 16, 25, 33, 60, 61, 62
Dichlormethan (Methylenchlorid)	Xn	40	2, 23, 24/25, 36/37
Diethylether (Ether)	F+, Xn	12, 19, 22, 66, 67	9, 16, 29, 33
Ethanol (Ethylalkohol)	F	11	2, 7, 16
Glucose	-	-	24/25
Hexan	F, Xn, N	11, 38, 48/20, 51/53, 62, 65, 67,	9, 16, 29, 33, 36/37, 61, 62
Natriumhydrogencarbonat-Lösung 5 %ig	-	-	-
Natronlauge, 5 %ig	C	35	26, 36/37/39, 45
Phenol	T, C	23/24/25, 34, 48/20/21/22, 68	24/25, 26, 28A, 36/37/39, 45
Salzsäure, 5 %ig	C	34, 37	26, 36/37/39, 45
Triethylamin	F, C	11, 20/21/22, 35	½, 3, 16, 26, 29, 36/37/39, 45

**Entsorgung:** Halogenhaltige Lösungen werden in den dafür vorgesehenen und gekennzeichneten Abfallbehältern gesammelt. Die restlichen Lösungen werden in Abfallbehältern für halogenfreie Lösemittel gesammelt.

**Geräte:** Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Tropfpipette, Spatel, Wasserbad (Heizplatte, Becherglas, Thermometer), Messzylinder, Scheidetrichter, Uhrglas

### 1.1.1. Löslichkeit von polaren und unpolaren Substanzen in polaren und unpolaren Lösemitteln

**Arbeitsvorschrift:**

In Reagenzgläsern mit je 2 ml Wasser, Ethanol, Dichlormethan und Hexan werden folgende Substanzen auf ihre Löslichkeit bzw. Mischbarkeit überprüft und in der folgenden Tabelle notiert, ob sie löslich, schwerlöslich oder unlöslich sind.

	Wasser	Ethanol	Dichlormethan	Hexan
2 ml Ethanol				
0,5 ml Cyclohexan				
0,5 g Glucose				
0,1 g Benzoesäure				
0,5 g Palmin				

Notieren Sie hier die Strukturformeln der verwendeten Substanzen!



### 1.1.2. Löslichkeit organischer Säuren und Basen

**Arbeitsvorschrift:**

In einem kleinen Becherglas wird eine Spatelspitze (0.2g) Benzoesäure in 10 ml 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gelöst, einige Tropfen 5 %iger Salzsäure zugefügt und kräftig umgerührt. Anschließend wird der gesamte Becherglasinhalt in einen kleinen Scheidetrichter überführt, mit ca. 5 ml Diethylether überschichtet und geschüttelt (Vorsicht: CO<sub>2</sub>-Entwicklung, Belüftung über Hahnküken!). Man verwirft die wässrige Phase und läßt die Etherlösung auf einem Uhrglas unter dem Abzug bei Raumtemperatur verdampfen.

Notieren Sie hier Ihre Beobachtungen und erklären Sie diese!

**Arbeitsvorschrift:**

Lösen Sie je eine Spatelspitze (0.2g) Phenol sowohl in 2 ml Ether als auch in 2 ml Wasser und in 2 ml 5 %iger NaOH.

Notieren Sie hier Ihre Beobachtungen und erklären Sie diese!

**Arbeitsvorschrift:**

Versetzen sie je 0,5 ml Triethylamin mit 2 ml Wasser bzw. mit 2 ml 5 %iger Salzsäure. Wie ändert sich der Geruch?

Notieren Sie hier Ihre Beobachtungen und erklären Sie diese!

## 1.2. Reinigung von Benzoessäure durch Umkristallisieren

Die Löslichkeit und ihre Temperaturabhängigkeit - in der Regel steigt die Löslichkeit mit der Temperatur - sind für jede Substanz charakteristisch. Dies wird genutzt, um Substanzgemische zu trennen und Rohprodukte zu reinigen. Ist eine Lösung bei einer bestimmten Temperatur an Stoff A gesättigt, an Stoff B noch nicht, wird beim Abkühlen A zuerst auskristallisieren (*Bodenkörper*), während B bevorzugt in der Lösung (*Mutterlauge*) verbleibt. Sind die Löslichkeitsunterschiede gering, muss die *Umkristallisation* wiederholt werden.

Benzoessäure kommt im Pflanzenreich (z.B. in Heidelbeeren) vor und ist als Konservierungsstoff für Lebensmittel zugelassen. Sie ist eine schwache Säure ( $pK_a = 4,21$ ) und kristallisiert in farblosen Blättchen.

### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahren- Bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Benzoessäure	Xn	22, 36/37/38, 42/43	22, 24, 26, 37/39, 45
Essigsäure	C	10, 35	23, 26, 45
Essigsäureethylester	F, Xi	11, 36, 66, 67	16, 26, 33
Ethanol	F	11	2, 7, 16
Salicylsäure	Xn	22, 36/37/38, 41	26, 37/39
Toluol	F, Xn	11, 38, 48/20, 63, 65, 67	36/37, 46, 62

**Entsorgung:** Feste Substanzen und Filterpapier werden in den dafür vorgesehene Behälter gegeben.

**Geräte:** Heizpilz, 50-ml-Rundkolben, DIMROTH-Kühler, Tropfpipette, Spatel, Trichter, Filterpapier, Becherglas, HIRSCH-Trichter, Vakuumpumpe, Tonkachel, DC-Kammer, DC-Folien, DC-Kapillaren, UV-Lampe

### Arbeitsvorschrift:

(s.a. E.2) In einem 50-ml-Rundkolben mit aufgesetztem DIMROTH-Kühler werden 2 g verunreinigte Benzoessäure (enthält 10% Salicylsäure) und 3 ml Ethanol vorgelegt (Menge unbedingt einhalten). Man fügt zum Vermeiden etwaiger Siedeverzüge einen Siedestein (Stück einer zerstoßenen Tonkachel) hinzu. Man bringt nun das Ethanol mittels eines Heizpilzes zum Sieden und kocht am Rückflusskühler, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hat. Danach wird die Lösung langsam abgekühlt. Die ausgefallene Benzoessäure wird mittels HIRSCH-Trichter und Saugflasche abgesaugt. Nach dem Trocknen auf einer Tonkachel wird die Reinheit mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt.

### DC:

Laufmittel: Essigsäureethylester/Toluol/Essigsäure = 9 : 1 : 0,1

$R_F$  (Benzoessäure) = 0,83

$R_F$  (Salicylsäure) = 0,63 (fluoresziert)

### Aufgaben:

1. Kristallisieren Sie die verunreinigte Benzoessäure nach Vorschrift um.
2. Fertigen Sie ein Dünnschichtchromatogramm von der von Ihnen umkristallisierten Benzoessäure an. Verwenden Sie reine Benzoessäure und Salicylsäure als Referenzsubstanz. Diskutieren Sie das Ergebnis der Umkristallisation!
3. Notieren Sie die Strukturformeln beider Verbindungen.
4. Begründen Sie, warum Salicylsäure einen kleineren  $R_F$ -Wert als Benzoessäure hat.
5. Fertigen Sie ein Protokoll an (Vorlage B).

### 1.3. Bestimmen des Schmelzpunktes von Benzoesäure

Reine Benzoesäure hat einen Schmelzpunkt von 122 °C. In der Regel kommt es je nach dem Anteil von Verunreinigungen zu einem mehr oder weniger großen *Schmelzbereich* unterhalb des Schmelzpunktes (insofern wird der Begriff *Schmelzpunkt* häufig nicht korrekt verwendet).

Dieses Phänomen des **Mischschmelzpunktes** wird zum Identifizieren unbekannter Substanzen herangezogen. Vermischt man beispielsweise eine unbekannte Substanz mit einer bekannten Substanz und schmilzt das Gemisch beider Substanzen unscharf und bei niedrigerer Temperatur als eine der beiden Substanzen, dann ist eindeutig bewiesen, dass beide nicht identisch sind. Wird der Schmelzpunkt nicht herabgesetzt, sind beide Substanzen mit großer Wahrscheinlichkeit identisch.

#### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahrenbezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Benzoesäure	Xn	22, 36/37/38, 42/43	22, 24, 26, 37/39, 45

**Entsorgung:** Die benutzten Glaskapillaren werden in einem gesonderten Behälter für Glasbruch gesammelt.

**Geräte:** Glaskapillare, Schmelzpunktapparat (s. Abb.3, S. 18)

#### Arbeitsvorschrift:

Bestimmen Sie den Schmelzpunkt der in Versuch 1.2. umkristallisierten Benzoesäure. Die Angabe des Schmelzpunktes soll stets so erfolgen, dass ein Schmelzintervall von Beginn bis zum Ende des Schmelzens angegeben wird.

Sollte der bestimmte Schmelzpunkt deutlich vom Literaturwert abweichen, ist zu überprüfen, welche der möglichen Fehler die Ursache dafür sein könnten:

- Schmelzpunkt zu niedrig:
  - Die Substanz ist nicht rein genug
  - Die Substanz war nicht vollständig trocken (Ethanol ist in diesem Fall eine Verunreinigung!)

Schmelzpunkt:

## 1.4. Ermitteln der Siedekurve eines Aceton-Wasser-Gemischs

### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahren- Bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	F, Xi	11, 36, 66, 67	9, 16, 26
Siliconöl	-	-	24/25

**Entsorgung:** Aceton wird in den Behälter für halogenfreie Lösungsmittel entsorgt.

**Geräte:** Destillationsapparatur, 10-ml-Messzylinder, Thermometer mit Schliff, Ölbad

### Arbeitsvorschrift:

Je zwei Studenten bauen eine Apparatur auf.

Der Destillationskolben einer Destillationsapparatur gemäß Abschnitt E.6. wird mit 20 ml eines Aceton-Wasser-Gemischs (1:1) gefüllt und erhitzt (Siedestein nicht vergessen!). Dabei soll die Heiztemperatur so gewählt werden, dass die Mischung nicht zu heftig kocht (informieren Sie sich vorher über die Siedepunkte der beiden verwendeten Komponenten!). Es wird die Abhängigkeit der Siedetemperatur von der Menge des erhaltenen Destillats in ca. 0,5-ml-Schritten gemessen. Man verwendet als Vorlage statt des Rundkolbens f in Abb. 5 (S. 20) einen kleinen graduierten Messzylinder.

### Aufgaben:

1. Bauen Sie eine Destillationsapparatur auf.
2. Destillieren Sie nach Vorschrift das Aceton-Wasser-Gemisch und notieren Sie sich dabei Destillatmenge-Temperatur-Wertepaare in 0,5-ml-Schritten.
3. Fertigen Sie ein Protokoll an (Vorlage B).
4. Zeichnen Sie anhand der erhaltenen Werte eine Siedekurve.
5. Diskutieren Sie eventuelle Abweichung von der erwarteten Kurvenform.

## 2. Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe – radikalische Substitution, Eliminierung und Addition



### 2.1. Bromierung von Alkanen

Alkane sind nicht sehr reaktiv, gehen jedoch unter geeigneten Bedingungen eine Reihe von Umsetzungen ein. Die nahezu unpolaren Bindungen sind homolytisch mittels Thermolyse oder durch energiereiche Strahlung spaltbar. Bei radikalischen Substitutionen an Alkanen nimmt die relative Reaktivität der C-H-Bindungen in der Reihenfolge primäre < sekundäre < tertiäre C-Atome zu. Dieser Befund korreliert mit der entsprechenden Abnahme der Bindungsdissoziationsenergien. Die Ursache hierfür liegt in der zunehmenden Stabilisierung der Radikale.

Dissoziationsenergien in kJ/Mol:	prim. RCH <sub>2</sub> -H	410 kJ/mol
	sek. R <sub>2</sub> CH-H	393 kJ/mol
	tert. R <sub>3</sub> C-H	377 kJ/mol
	prim. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	314 kJ/mol

#### Chemikalien:

**Brom ist ein stark ätzender Gefahrstoff. Auch beim Arbeiten mit Lösungen von Brom in organischen Solventien oder Wasser sind Schutzhandschuhe zu tragen und das Einatmen der Dämpfe zu vermeiden, Abzug!**

Chemikalie	Gefahren- Bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Brom, 10 %ig (w/w) in	T+,C, N	26, 35, 50	7/9, 26, 45, 61
Dichlormethan	Xn	40	23, 24/25, 36/37
Cumol (2-Phenylpropan)	Xn, N	10, 37, 51/53, 65	24, 37, 61, 62
Hexan	F, Xn, N	11, 38, 48/20, 51/53, 62, 65, 67,	9, 16, 29, 33, 36/37, 61, 62
3-Methylpentan	F	11	9,16, 29, 33
Natriumthiosulfat, 3%ig in Wasser			24/25

**Entsorgung:** Sämtliche Lösungen werden im Behälter für halogenhaltige Lösemittel gesammelt. Rückstände, die elementares Brom enthalten, werden vorher mit Natriumthiosulfat-Lösung versetzt, um das Brom zu zerstören.

**Geräte:** Reagenzgläser und Gummistopfen, Becherglas, Tropfpipetten, Heizplatte, Thermometer, pH-Papier

#### Arbeitsvorschrift:

Jeweils 1,5 ml reines Hexan, 3-Methylpentan und Cumol werden in saubere, trockene Reagenzgläsern mit je 3 Tropfen einer 10 %igen Lösung von Brom in Dichlormethan (Methylenchlorid, Siedepunkt 40°C) versetzt. Dann stellt man die Reagenzgläser gleichzeitig in ein Becherglas mit heißem Wasser (ca. 50°C) und beobachtet, in welcher Reihenfolge Entfärbung eintritt. Anschließend schüttelt man die Proben mit 2 ml Wasser (Kunststoff-Stopfen!) und prüft den pH-Wert der wässrigen Schicht mit pH-Papier (Unitest-Streifen).

#### Aufgaben:

1. Führen Sie die Versuche nach Vorschrift durch.
2. Fertigen Sie ein Protokoll an (Vorlage B) und notieren Sie darin Ihre Beobachtungen und erklären Sie diese mit Hilfe von Reaktionsgleichungen und Reaktionsmechanismen.

## E

## 2.2. Cyclohexen durch Eliminierung

Die Abspaltung von Wasser wird als *Dehydratisierung* bezeichnet. Diese Reaktion läuft besonders leicht ab, wenn zuvor die OH-Gruppe aktiviert wird. Im vorliegenden Versuch wird sie hierzu mit Phosphorsäure protoniert.

### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahren- Bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Calciumchlorid wasserfrei	Xi	36	22, 24
Cyclohexanol	Xn	20/22, 37/38	24/25
Cyclohexen	F, Xn	11, 21/22, 65	16-36/37
Phosphorsäure	C	34	26, 45

**Entsorgung:** organischen Substanzen: Behälter für halogenfreie Lösungsmittel  
Calciumchlorid und Filterpapier. Feststofftonne  
Phosphorsäure: kleine Mengen in ein Becherglas mit Wasser gießen, danach in den Ausguss

**Geräte:** Destillationsapparatur entsprechend Abschnitt E.6. Heizpilz, Becherglas mit Eis, Scheidetrichter, Glasrichter, Filterpapier, Glasstab

### Arbeitsvorschrift:

Zunächst wird eine Destillationsapparatur aufgebaut (s. Abschnitt E.6.), deren Vorlage sich in einem Becherglas voll Eis befindet. Nun werden 20 ml Cyclohexanol und 8 ml Phosphorsäure in den Destillationskolben gefüllt, der Kolben am Kühler der Destillationsapparatur befestigt und das Eduktgemisch mittels Heizpilz langsam destilliert (Siedesteinchen nicht vergessen, Innen-Dampf Temperatur nicht über 100 C steigen lassen; Cyclohexanol siedet bei 160-161 °C). Die Destillation wird beendet, wenn sich ca. 10 ml Flüssigkeit in der eisgekühlten Vorlage befinden. Das erhaltene Cyclohexen/Wasser-Gemisch wird mittels Scheidetrichter getrennt und die organische Phase über 2g Calciumchlorid getrocknet. Hierzu werden in ein kleines Becherglas mit dem trüben Cyclohexen sukzessive etwa erbsengroße Calciumchlorid-Stückchen gegeben und mittels Glasstab gerührt, bis die Flüssigkeit klar ist. Diese wird anschließend über einen Glasrichter mit Filterpapier vom Calciumchlorid abfiltriert

Das Produkt dient als Ausgangsverbindung für Versuch 2.3.

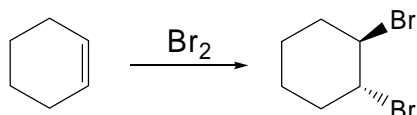
### Aufgaben:

1. Stellen Sie Cyclohexen nach der Vorschrift her.
2. Verwenden Sie das hergestellte Produkt als Edukt für den Versuch 2.3.



## 2.3. *trans*-1,2-Dibromcyclohexan durch elektrophile Addition

Normale Alkene entfärben in einer Additionsreaktion eine zugesetzte Bromlösung. Bei ungesättigten Verbindungen mit  $-I/-M$ -Effekte auslösenden Substituenten (COOH, NO<sub>2</sub> u.a.) erfolgt nur eine langsame Entfärbung (warum?).



Cyclohexen

*trans*-1,2-Dibromcyclohexan

### Chemikalien:

**Brom ist ein stark ätzender Gefahrstoff. Auch beim Arbeiten mit Lösungen von Brom in organischen Solventien oder Wasser sind Schutzhandschuhe zu tragen und das Einatmen der Dämpfe zu vermeiden, Abzug!**

Chemikalie	Gefahren- bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Brom, 10 %ig (w/w) in Dichlormethan	T+, C, N Xn	26, 35, 50 40	7/9, 26, 45, 61 23, 24/25, 36/37
Cyclohexen aus Versuch 2.2.	F, Xn	11, 21/22, 65	16-36/37
Dichlormethan (Methylenchlorid)	Xn	40	23.2-24/25-36/37

**Entsorgung:** Sammeln im Behälter für halogenhaltige Lösemittel. Bromhaltige Rückstände werden vorher mit Natriumthiosulfat-Lösung versetzt, um das Brom zu zerstören.

**Geräte:** 100 ml-Rundkolben, Tropftrichter mit Druckausgleich 50 ml, Rührmagnet, Magnetheizplatte, Tropfpipette, Trichter, Kristallisierschale mit Eis, Refraktometer

### Arbeitsvorschrift:

2 g = 2.47 ml (24.4 mmol) Cyclohexen (aus Versuch 2.2.) werden in einen 100 ml-Rundkolben pipettiert und 20 ml Dichlormethan hinzu gegeben. Die Lösung wird unter Rühren (Rührmagnet!) auf 0 °C (Eisbad) abgekühlt. Ein Tropftrichter wird (ggf. mittels Reduzierstück) aufgesetzt und anschließend werden 15 ml 10%iger Bromlösung mittels Trichter in den Tropftrichter (bei geschlossenem Hahn!) gefüllt. Man tropft die Bromlösung innerhalb 30 min langsam zu, wobei darauf geachtet wird, dass sich die Lösung im Rundkolben immer wieder entfärbt. Bleibt eine blassgelbe Färbung bestehen, wird die Brom-Zugabe beendet, auch wenn noch nicht alles an Bromlösung verbraucht ist.

Nach Beendigung der Reaktion entnimmt man dem Kolben den Rührmagneten mittels Rührfisch-Angel und entfernt anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Man erhält eine hellgelbe klare Flüssigkeit, deren kampferähnlicher Geruch sich deutlich von dem des Cyclohexens unterscheidet.

Ausbeute: 5.86 g (24.2 mmol = 99 %)

Das Produkt wird durch den Brechungsindex charakterisiert. Zum Vergleich wird der Brechungsindex von Cyclohexen bestimmt:

Cyclohexen  $n_D^{20} = 1.4465$  (Lit. 1.4460)

*trans*-1,2-Dibromcyclohexan  $n_D^{20} = 1.5495$  (Lit. 1.5515)

(Hinweis: Der abweichende Brechungsindex des Produktes rührt von Lösungsmittelresten her. Um ein reineres Produkt zu erhalten, müsste man eine Destillation durchführen).

**Aufgaben:**

1. Stellen Sie 1,2-Dibrom-cyclohexan nach der Vorschrift her. Verwenden Sie dabei das bei Versuch 2.2. hergestellte Produkt als Edukt.
2. Notieren Sie das Volumen an Bromlösung, das Sie für die Reaktion verbraucht haben und errechnen Sie daraus die Stoffmenge für Brom (im Protokoll angeben!)
3. Füllen Sie das Produkt in ein beschriftetes Probengläschen ab und bestimmen Sie die Ausbeute.
4. Bestimmen Sie den Brechungsindex des Produkts.
5. Fertigen Sie ein Protokoll an (Vorlage A).

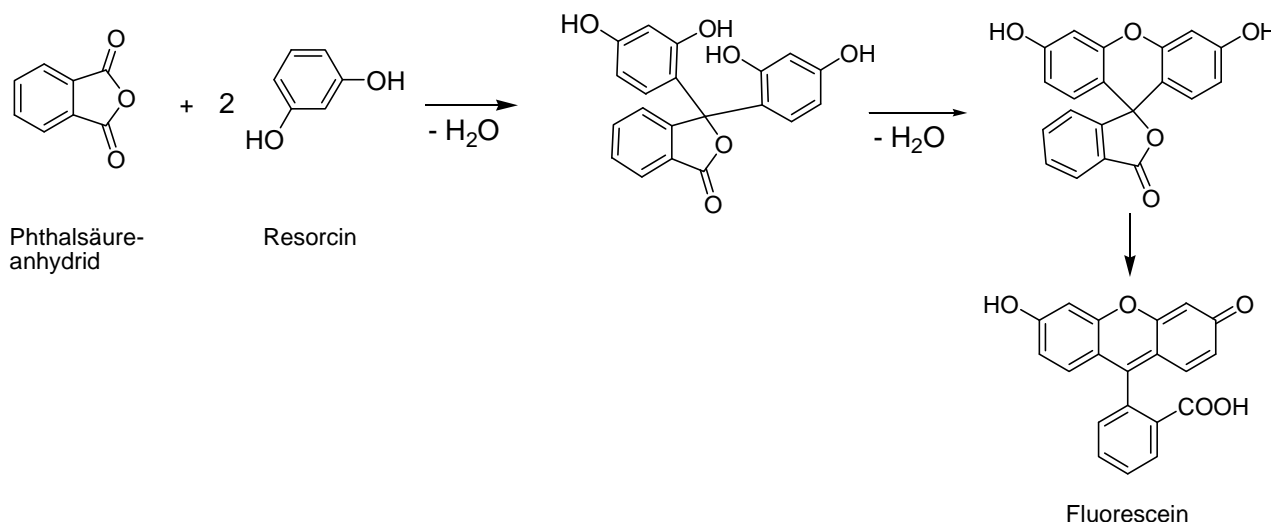


### 3. Aromaten und Heteroaromaten - Elektrophile Substitution

**S<sub>E</sub>**

#### 3.1. Bildung von Fluorescein

Fluorescein ist als ein in verdünnter Lösung intensiv gelb-grün fluoreszierender Farbstoff allgemein bekannt. Die Synthese verläuft über eine elektrophile Substitution. Die einfache Acylierung mit Phthalsäureanhydrid kann zur Derivatisierung und damit zur Identifizierung von Aromaten herangezogen werden.



**Chemikalien:**

**Vorsicht! Konzentrierte Schwefelsäure ist stark ätzend! Handschuhe tragen!**

Chemikalie	Gefahrenbezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Natriumhydroxid-Lösung, 2 M (Natronlauge)	C	34	26, 36/37/39, 45
Phthalsäureanhydrid	Xn	22, 37/38, 41, 42/43	22, 24/25, 26, 37/39, 46
Resorcin	Xn, N	22, 36/38, 50	26, 61
Schwefelsäure konzentriert	C	35	26, 30, 45

**Entsorgung:** Rückstände werden als halogenfreie Abfälle gesammelt.

**Geräte:** Reagenzglas, Holzklammer, Ölbad, Becherglas, pH-Papier, UV-Lampe

**Arbeitsvorschrift:**

Je 0.1g Phthalsäureanhydrid und Resorcin sowie 10-20 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure werden in ein trockenes Reagenzglas überführt und mit einem Glasstab gut verrührt. Nun hängt man das Reagenzglas mittels Stativstab und -klammer in ein heißes Ölbad (optimale Temperatur 170 °C. Siedestein nicht vergessen!), bis eine Schmelze entstanden ist. Nach dem Abkühlen versetzt man vorsichtig mit 4 ml 2 M Natronlauge und kocht zur Extraktion einige Minuten (Siedestein!). Einige Tropfen des Extraktes werden in ein mit Wasser gefülltes Becherglas (50 – 100 ml) gegeben. Achten Sie darauf, dass die Lösung leicht basisch (pH 8-10) ist. Unter einer UV-Lampe kann die Fluoreszenz beobachtet werden.

**Aufgabe:**

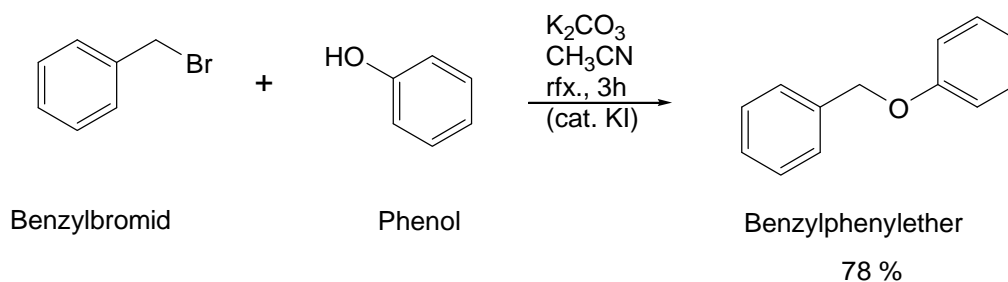
Stellen Sie Fluorescein her und betrachten Sie die Lösung unter der UV-Lampe.

## 4. Alkohole, Ether, Phenole – Nucleophile Substitution

**S<sub>N</sub>**

### 4.1. Benzylphenylether durch nucleophile Substitution

Phenole sind wesentlich acider als Alkohole (warum?) und können in Anwesenheit einer Base wie z. B. Kaliumcarbonat leicht deprotoniert werden. Durch nucleophile Substitution mit dem Alkylierungsmittel Benzylbromid entsteht leicht Benzylphenylether (Williamson-Ethersynthese). Welche Funktion hat der Zusatz einer katalytischer Mengen Kaliumiodid?



**Chemikalien:**

**Vorsicht! Benzylbromid ist stark tränenreizend! Jeden Hautkontakt vermeiden!**

Chemikalie	Gefahren- Bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Acetonitril	F, Xn	11-20/21/22-36	1/2-16-36/37
Benzylbromid	T	23, 36/37/38	23, 28, 36/37/38
Benzylphenylether	Xi	36/37/38	26, 36
Cyclohexan	F, Xn, N	11, 38, 50/53, 65, 67	9, 16, 25, 33, 60, 61, 62
Dichlormethan	Xn	40	23, 24/25, 36/37
Kaliumcarbonat	Xi	36/37/38	22,26
Kaliumiodid	Xn	42/43	22, 36/37
Magnesiumsulfat	-	-	22, 24/25
Natriumhydroxid	C	35	26, 37/39, 45
Phenol	T	23/24/25, 34, 48/20/21/22, 68	1/2-24/25-26-28-36/37/39-45

**Entsorgung:** Organische Rückstände werden im Behälter für halogenfreie Lösemittel gesammelt. Feststoffe, Filterpapier, DC-Platten werden in den Feststoffbehälter entsorgt.

**Geräte:** 100 ml-Rundkolben, Rührmagnet, Rührheizplatte, Ölbad, Rückflusskühler, 250 ml-Scheidetrichter, Trichter, Spatel, Filterpapier, Rotationsverdampfer, DC-Platte, DC-Kammer

**Arbeitsvorschrift:**

2.2 g Phenol (23.43 mmol), 2.53 ml Benzylbromid (21.3 mmol), 4.4 g wasserfreies Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze (0.1g) Kaliumiodid werden in einem 100 ml-Rundkolben mit 30 ml Acetonitril übergossen. Die Mischung wird mit einem Rührmagnet versehen und für 3 h am Rückfluss (Badtemperatur 100 °C) gekocht. Nach ca. 1h und nach 3 h überprüft man den Fortgang der Reaktion mittels DC-Chromatographie. Dazu wird ein Tropfen Reaktionsgemisch in ca. 0,5 ml Ethanol eingerührt und diese Lösung auf die DC-Platte getüpfelt.

DC:

Laufmittel: Cyclohexan : Essigsäureethylester = 10:1

R<sub>F</sub> (Benzylphenylether): = 0,7

1,7 g Natriumhydroxid werden in 100 ml Wasser gelöst. Die Natronlauge wird zusammen mit 60 ml Cyclohexan in einen Scheidetrichter (250 ml) gegeben. Die abgekühlte (!) Reaktionsmischung wird in den Scheidetrichter gegeben und der verschlossene Scheidetrichter wird kräftig geschüttelt (Vorsicht! Belüftung nicht vergessen, s. Abschnitt E.5!). Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch einmal mit 30 ml Cyclohexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden durch Zugabe von ca. 2g wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt.

Mit erhält 3.05 g (78 %) eines farblosen Öls, das beim Anreiben mit einem Glasstab (häufig auch schon von allein) zu einem weißen Feststoff erstarrt. Schmelzpunkt 39-41°C.

**Aufgaben:**

1. Stellen Sie Benzylphenylether nach der Vorschrift her und führen Sie dabei auch die Reaktionskontrolle durch.
2. Füllen Sie das Produkt in ein beschriftetes Probengläschen ab und bestimmen Sie die Ausbeute.
3. Bestimmen den Schmelzpunkt des Produkts.
4. Welche Bedeutung hat Kaliumiodid für die Reaktion?
5. Fertigen Sie ein Protokoll an (Vorlage A).

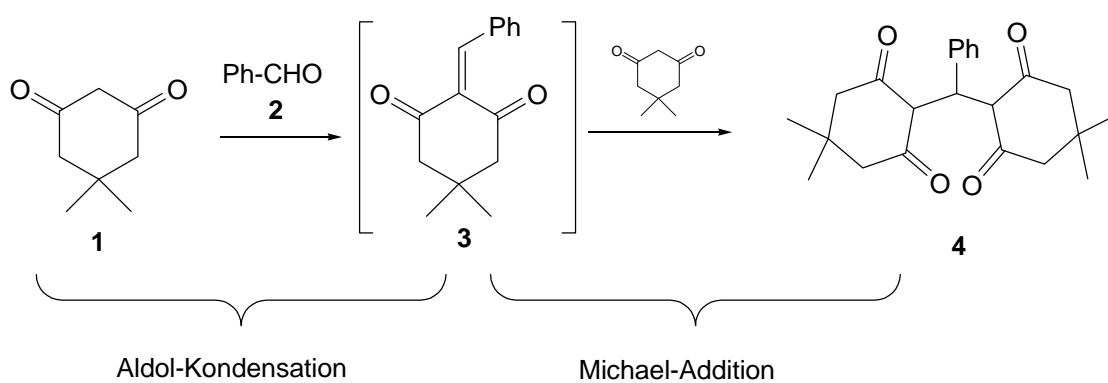
## 5. Aldehyde und Ketone

Aldol

### 5.1. Umsetzung von Dimedon mit Benzaldehyd

Michael

Bei einer **Aldol**-Kondensation entsteht zunächst aus zwei Molekülen Aldehyd (oder aus Aldehyd und Keton, siehe Reaktionsgleichung) unter C-C-Knüpfung ein  $\beta$ -Hydroxy-aldehyd (oder -keton, *Aldehyd-alkohol* = Aldol). Zur Deprotonierung der C-H-aciden Verbindung (hier: Dimedon **1**) wird eine Base benötigt. (1,3-Dicarbonylverbindungen wie Dimedon lassen sich besonders leicht deprotonieren. Warum?). Nachfolgend wird Wasser eliminiert (daher stammt der Begriff „Kondensation“) und es bildet sich eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung (Verbindung **3** in der Reaktionsgleichung). In bestimmten Fällen kann an diese  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung ein weiteres Äquivalent der C-H-aciden Verbindung im Sinne einer **Michael**-Addition addiert werden.



#### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahren- Bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Benzaldehyd	Xn	22	24
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Dimedon	-	-	22, 24/25
Ethanol	F	11	7-16
Piperidin	F, T	11, 23/24, 34	1/2-16-26-27-45

**Entsorgung:** Organische Rückstände werden im Kanister für halogenfreie Lösemittel gesammelt. Feststoffe, Filterpapier, DC-Platten werden in den Feststoffbehälter entsorgt.

**Geräte:** 100 ml-Rundkolben, Rückflusskühler, Rührmagnet, Magnetheizplatte, Ölbad, HIRSCH-Trichter, Tonkachel, DC-Platte, DC-Kammer

#### Arbeitsvorschrift:

2 g (14.3 mmol) Dimedon **1** und 0.72 ml (7.15 mmol) Benzaldehyd **2** werden in einem 100-ml-Rundkolben mit 10 ml Ethanol und 10 ml Wasser übergossen. Man gibt einen Rührmagneten dazu, versetzt die Mischung mit 3 Tropfen Piperidin und erhitzt das Ganze für 10 min am Rückflusskühler auf 100 °C. Das Produkt fällt bereits in der Hitze als weißer Feststoff aus. Man kühlt ab und filtriert das Produkt über einen HIRSCH-Trichter und trocknet es auf einer Tonkachel. Zur Kontrolle der Reinheit wird ein Dünnschicht-Chromatogramm angefertigt.

Ausbeute: 2.63 g (100%) 2-[(4,4-Dimethyl-2,6-dioxocyclohexyl)(phenyl)methyl]-4,4-dimethyl-1,3-cyclohexandion **4**

DC :

Laufmittel: Dichlormethan

$R_F$  (**4**) = 0,6 – 0,7

**Aufgaben:**

1. Stellen Sie das Cyclohexandion **4** nach Vorschrift her.
2. Füllen Sie das Produkt in ein beschriftetes Probengläschen ab und bestimmen Sie die Ausbeute.
3. Prüfen Sie die Reinheit des Produkts mittels DC.
4. Fertigen Sie ein Protokoll an (Vorlage A).

## 6. Carbonsäuren und deren Derivate

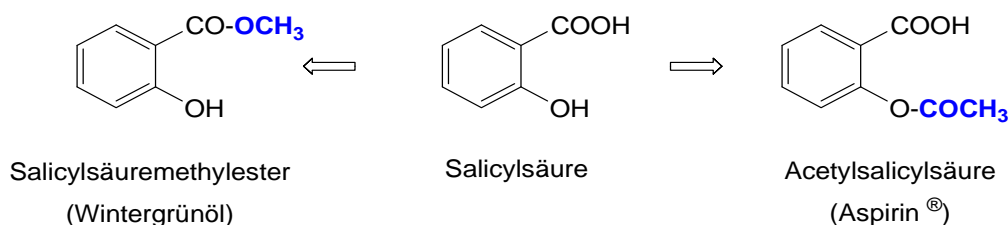
Ester

### 6.1. Darstellung von Carbonsäureestern

Ester entstehen u.a. durch säurekatalysierte Kondensation von Carbonsäuren mit Alkoholen. Sie werden durch Hydroxidionen wieder gespalten. Diese alkalische Hydrolyse nennt man Verseifung, weil so aus Fetten Seife gewonnen wird.

Wintergrünöl ist nach seinem Vorkommen – als Glykosid – im Pflanzenreich, insbesondere in Heidegewächsen (*pyrola* sp. = Wintergrün, *gaultheria* sp. = wintergreen), benannt und wird als preiswerter Duftstoff auch technisch hergestellt.

Salicylsäure kommt in der Rinde der Weide (*salix* = Weide) vor. Acetylsalicylsäure (Aspirin<sup>®</sup>) hat sich seit über 100 Jahren als Analgetikum, Antipyretikum, Antirheumatikum und Thrombocyten-Aggregationshemmer bewährt.



#### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahren- bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Essigsäureanhydrid	C	10, 20/22, 34	26, 36/37/39, 45
Essigsäure	C	10, 35	23, 26, 45
Essigsäureethylester	F, Xi	11, 36, 66, 67	16, 26, 33
Salicylsäure	Xn	22, 36/37/38, 41	26, 37/39
Schwefelsäure konz.	C	35	26, 30, 45
Toluol	F, Xn	11, 38, 48/20, 63, 65, 67	36/37, 46, 62

**Entsorgung:** Die organischen Lösemittel werden im Gefäß für halogenfreie Lösemittel gesammelt. Feststoffe, Filterpapier, DC-Platten werden in den Feststoffbehälter entsorgt.

**Geräte:** 25-ml-Rundkolben, DIMROTH-Kühler, Ölbad, Thermometer, Magnetheiztisch, Rührmagnet, Messzylinder, Becherglas, Glasstab, HIRSCH-Trichter, DC-Platte, DC-Kammer

#### Arbeitsvorschrift

In einem kleinen Rundkolben gibt man 5 ml Essigsäureanhydrid, 3,5 g wasserfreie Salicylsäure und anschließend 5 Tropfen konz. Schwefelsäure. Man fügt einen Rührmagnet dazu, setzt einen Rückflusskühler auf und erwärmt 30 min unter Rühren auf 80 °C, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung gießt man in ca. 75 ml Wasser mit etwas Eis versetzt, rührt zur Hydrolyse des überschüssigen Säureanhydrids kräftig durch und isoliert das ausgefallene Produkt, indem man es mittels HIRSCH-Trichter absaugt und anschließend auf einem Stück Tonkachel getrocknet. Die Reinheit des Produkts wird mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt.

DC :

Laufmittel: Essigsäureethylester/Toluol/Essigsäure = 9 : 1 : 0,1

R<sub>F</sub>-Wert (Acetylsalicylsäure): 0,75

### Aufgaben

1. Führen Sie die Reaktion durch!
2. Füllen Sie das Produkt in ein beschriftetes Probengläschen ab und bestimmen Sie die Ausbeute.
3. Überprüfen Sie die Reinheit mittels Dünnschichtchromatographie! (Bedingungen siehe auch Experiment 1.2.)
4. Fertigen Sie ein Protokoll an (Vorlage A).

## 7. Redoxreaktionen

Oxidation

Decarbox

### 7.1. Decarboxylierung

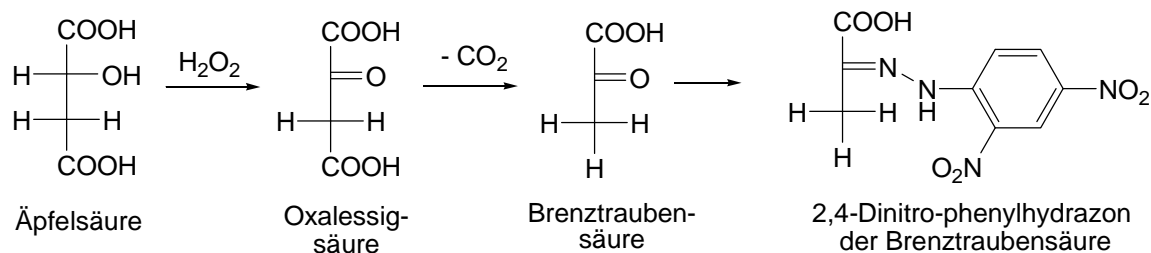
Der Verlust der Carboxylgruppe durch Abspalten von  $\text{CO}_2$  wird als Decarboxylierung bezeichnet. Häufig sind dafür höhere Temperaturen nötig.

Besonders leicht verläuft die Decarboxylierung, wenn ein energetisch günstiger cyclischer Übergangszustand durchlaufen wird. Daher sind freie  $\beta$ -Ketocarbonsäuren normalerweise nicht in reiner Form isolierbar.

Im Organismus verlaufen diese Reaktionen unter sehr milden Bedingungen in Gegenwart von Enzymen (*Decarboxylasen*). Aus Aminosäuren werden so Amine mit vielfältigen biologischen Wirkungen als so genannte *biogene Amine* freigesetzt.

Eine biochemisch sehr wichtige Reaktion ist die oxidative Decarboxylierung. So wird durch diese Reaktion aus Pyruvat das für die Initialreaktion des Citratcyclus erforderliche Acetyl-CoA gebildet.

Hier soll im Reagenzglas die Synthese von Pyruvat (Brenztraubensäure) aus Äpfelsäure durch Oxidation und anschließende Decarboxylierung durchgeführt werden.



Äpfelsäure (Malat) ist ebenfalls ein Intermediat im Citratcyclus. Ihre Oxidation (mittels  $\text{NAD}^+$ ) führt dort zur Bildung von Oxalessigsäure (Oxalacetat). (S)-(-)-Äpfelsäure kommt u.a. in sauren Äpfeln, in Stachelbeeren und in der Berberitze vor.

#### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahren- bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Äpfelsäure	Xi	36/37/38	26, 37/39
2,4-Dinitro-phenylhydrazin, 10%ig in	Xn; C, F	1, 10, 11, 22, 40,	16, 23, 26, 36/37, 45,
Essigsäure (HOAc)		35, 36/38	48A,
Essigsäureethylester (EtOAc)			
Eisen(II)-sulfat	Xn	22	-
Methanol (MeOH)			
Wasserstoffperoxid, 5 %ige Lösung	Xn	22, 41	26, 28A, 36/37/39, 45

**Entsorgung:** Organische Rückstände werden in den Behälter für halogenfreie Lösemittel entsorgt. Feststoffe, Filterpapier, DC-Platten werden in den Feststoffbehälter entsorgt.

**Geräte:** Reagenzglas, Spatel, Öl- oder Wasserbad, Waage, Tropfpipette, Messzylinder, Unitest-Papier, HIRSCH-Trichter, Tonkachel



**Arbeitsvorschrift zur Oxidation und Decarboxylierung von Äpfelsäure:**

Man löst 0,2 g Äpfelsäure und 0,1 g  $\text{FeSO}_4$  in 5 ml Wasser, entnimmt 1 ml als Vergleichsprobe und stellt diese beiseite. Zum Rest der Mischung fügt man 1 ml 5 %ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zu. In der durch Eisenkomplexe rot gefärbten Lösung setzt Gasentwicklung ein; falls sie sich verzögert, ist weiteres  $\text{H}_2\text{O}_2$  zuzugeben. Hält man einen mit Wasser befeuchteten Streifen pH-Papier (Unitest) über die Reagenzglasöffnung, so färbt er sich rot durch das entweichende Kohlendioxid. Nach Abklingen der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zersetzt man überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Erwärmen auf 60 °C und weist die entstandene Brenztraubensäure mit 1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in Essigsäure als orangefarbenen Niederschlag nach. Der Niederschlag bildet sich oft erst nach ca. 30 min Stehen im Eisbad.

In die nicht mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelte Vergleichsprobe werden 5 Tropfen 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in Essigsäure pipettiert. Was geschieht?

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon wird durch Dünnschichtchromatographie zusammen mit dem Produkt von Versuch 7.2. charakterisiert .

DC:

Laufmittel: Essigsäureethylester/Methanol/Essigsäure = 50:2:0,5

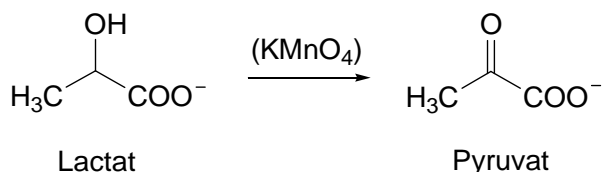
$R_f$ -Wert: 0,5

**Aufgaben:**

1. Führen Sie den Versuch nach Vorschrift durch.
2. Isolieren Sie das Dinitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure durch Absaugen aus der Reaktionslösung und bewahren Sie es für die Analytik von Versuch 7.2. auf.

## 7.2. Oxidation von Lactat zu Pyruvat

Lactate und Pyruvate sind die Salze der Milch- bzw. Brenztraubensäure. Erstere ist chiral und letztere prochiral. (RS)-Milchsäure (Gärungsmilchsäure) wurde 1780 in saurer Milch entdeckt. (S)-(+)-Milchsäure (Fleischmilchsäure) kommt im Muskelgewebe vor.



Brenztraubensäure ist ein entscheidendes Intermediat im Metabolismus von Kohlenhydraten und Proteinen. Sie ist erstmals 1835 durch Dehydratisierung beim Erhitzen von Weinsäure (daher der Name) erhalten worden.

### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahrenbezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Calciumcarbonat	Xi	36/38	26, 37/39
2,4-Dinitro-phenylhydrazin 10%ig in Essigsäure	Xn; C	1, 11, 10, 22, 35, 40,	16, 23, 26, 36/37, 45, 48A
Kaliumpermanganat, 4 %ige wässr.Lösung	Xn, N	8, 22, 50/53	60, 61
Milchsäure	C	34	26, 36/37/39, 45

**Entsorgung:** Kaliumpermanganat gehört zu den schwermetallhaltigen Abfällen. Feststoffe, Filterpapier, DC-Platten werden in den Feststoffbehälter entsorgt.

**Geräte:** Becherglas, pH-Papier, Messzylinder, Faltenfilter, Tropfpipette, Trichter, DC-Platte, DC-Kammer, Kapillaren

### Arbeitsvorschrift:

Man neutralisiert eine Lösung von 1 ml Milchsäure in 25 ml Wasser mit Calciumcarbonat bis sie nicht mehr schäumt und oxidiert sie durch Zusatz von 25 ml einer 4%igen Kaliumpermanganat-Lösung (Schutzhandschuhe tragen!). Das Reaktionsgemisch wird 30 min. stehengelassen. Nach Abfiltrieren von Braunstein (Faltenfilter) wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert (pH 3-4) und mit 1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (10%ig in Essigsäure) versetzt. Anschließend wird das Gemisch für 30-60 min auf Eis gestellt. Man filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab und vergleicht das 2,4-Dinitrophenylhydrazon mittels Dünnschichtchromatographie mit dem im Versuch 7.1. erhaltenen Derivat (Bedingungen siehe Versuch 7.1). Falls trotz Eisbad kein Produkt ausfällt, chromatographiert man die Reaktionslösung.

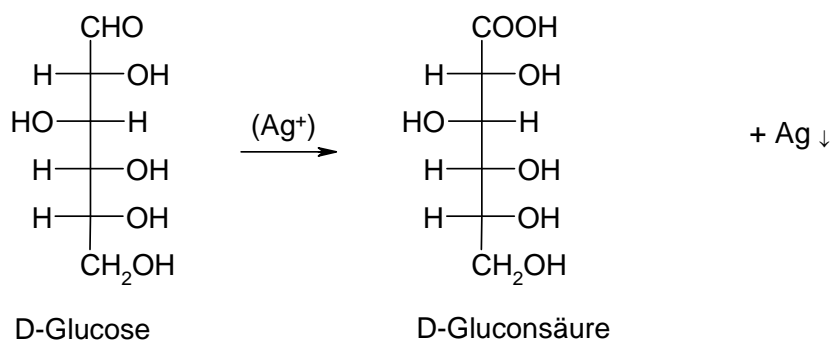
### Aufgaben:

1. Führen Sie den Versuch nach Vorschrift durch.
2. Fertigen Sie ein Dünnschicht-Chromatogramm der beiden Hydrazone aus den Versuchen 7.1. und 7.2. an.
3. Fertigen Sie ein Protokoll für die Versuche 7.1. und 7.2. an, in dem Sie auch das Ergebnis der Chromatographie mit Hilfe von Reaktionsgleichungen interpretieren (Vorlage B).

## 8. Kohlenhydrate

### 8.1. Reaktion von Glucose mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung

Die leichte Oxidierbarkeit der Monosaccharide ist die Grundlage mehrerer Nachweisreaktionen. Bei Aldosen, wie z.B. Glucose, kann sowohl die Aldehydgruppe als auch die endständige primäre Hydroxygruppe durch Oxidation in eine Carboxylgruppe umgewandelt werden. Durch schwache Oxidationsmittel wird lediglich die Aldehydgruppe unter Bildung der entsprechenden On-Säure angegriffen. Beispielsweise reduziert Glucose eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat (TOLLENS-Reagens) zu Silber.



#### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahren- bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Ammoniak, konzentriert	C, N	34, 50	26, 36/37/39, 45, 61
Glucose, 10 %ige wässr. Lösung	-	-	-
Natronlauge, 2M	C	34	26, 36/37/39, 45
Silbernitrat, 0,5 M wässr. Lösung	C	34	26, 45

**Entsorgung:** Silberhaltige Rückstände in einem gesonderten Behälter sammeln.

**Geräte:** Reagenzglas, Wasserbad, Reagenzglasklammer, Tropfpipette, Messzylinder

#### Arbeitsvorschrift:

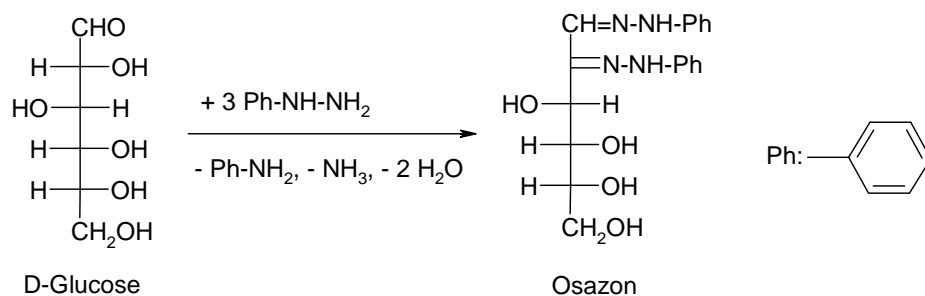
Zu 1,5 ml einer 0,5 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung in einem sauberen fettfreien Reagenzglas gibt man 1.5 ml einer 2M Natronlauge und tropft vorsichtig unter Umschütteln so viel konzentrierten Ammoniak hinzu bis das zunächst ausfallende Silber(I)oxid wieder klar gelöst ist. Zu dieser Probe wird ca. 1 ml einer 10%igen Glucose-Lösung hinzugefügt. Danach wird das Reagenzglas für einige Minuten in ein 60-70°C warmes Wasserbad gestellt, bis sich ein deutlicher Silberspiegel erkennen lässt.

#### Aufgabe:

1. Führen Sie die Reaktion nach Vorschrift durch.
2. Die verspiegelten Reagenzgläser werden mit Namen versehen und beim Assistenten abgegeben.

## 8.2. Analyse: Identifizierung von Sacchariden durch Osazonbildung

Osazone sind „doppelte“ Hydrazone von 1,2-Dicarbonylverbindungen und sind aus Monosacchariden und 3 Äquivalenten Phenylhydrazin zugänglich. Ihre Bildung wurde bereits 1884 durch EMIL FISCHER untersucht. Der Mechanismus konnte jedoch erst über 50 Jahre später aufgeklärt werden. Im ersten Schritt entsteht ein Phenylhydrazon, das sich über das tautomere En-hydrazin im Rahmen einer intramolekularen Redoxreaktion in das Mono-imin seiner 1,2-Dicarbonylverbindung umwandelt. Daraus entsteht schließlich das entsprechende Osazon.



**Vorsicht! Phenylhydrazin ist krebserregend! Handschuhe tragen!**

Chemikalie	Gefahren- bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Dichlormethan	Xn	40	23, 24/25, 36/37
Essigsäure wasserfrei (Eisessig)	C	10, 35	23, 26, 45
Methanol	F, N	11, 23/24/25, 39/23/24/25	7, 16, 36/37, 45
Phenylhydrazin	T, N	45, 23/24/25, 36/38, 43, 48/23/24/25, 50, 68	53, 45, 61

**Entsorgung:** Organische Rückstände werden in den Behälter für halogenfreie Lösemittel gegeben. Feststoffe, Filterpapier, DC-Platten werden in den Feststoffbehälter entsorgt.

**Geräte:** 25-ml-Rundkolben, DIMROTH-Kühler, Ölbad, Saugflasche, HIRSCH-Trichter, DC-Platte, DC-Kammer

### Arbeitsvorschrift:

In einem Rundkolben werden 0,5 ml Phenylhydrazin zunächst mit 0,5 ml Essigsäure und dann mit 2 ml Wasser bis zur klaren Lösung geschüttelt (Stopfen verwenden! Evtl. Anteil Essigsäure erhöhen), wobei das essigsäure Salz des Phenylhydrazins entsteht. Zu dieser Lösung gibt man 0,2 g des zu analysierenden Zuckers, der vorher in 1 ml Wasser gelöst wurde und erhitzt alles zusammen (Siedestein!) für 30 min unter Rückfluss im Ölbad (100°C), bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt. Schließlich lässt man sehr langsam abkühlen und saugt den Niederschlag ab.

### Dünnschichtchromatographie der Osazone

Laufmittel: Dichlormethan / Methanol = 10:1

R<sub>F</sub>-Werte der Osazone von:

Glucose, Mannose, Fructose	0,18	Arabinose	0,32
Galactose	0,18	Xylose	0,32

### Aufgaben:

1. Stellen Sie nach Vorschrift das Osazon eines unbekanntes Zuckers her.
2. Entscheiden Sie mittels Dünnschichtchromatographie, ob es sich um eine Pentose oder eine Hexose handelt (je eine Referenzsubstanz auftragen!).
3. Fertigen Sie ein Protokoll an (Vorlage B).

## 9. Aminosäuren

### 9.1. Oxidation von Cystein zu Cystin

Im Gegensatz zu Alkoholen werden die entsprechenden Thioalkohole am Heteroatom (hier Schwefel) oxidiert. Es werden beispielsweise Disulfide gebildet. Durch Reduktionsmittel erfolgt Rückspaltung.

Keratin, das am Aufbau der Haare vorwiegend beteiligt ist, enthält infolge seines hohen Cysteingehalts viele Thiolgruppen, die über die Ausbildung von Disulfidbrücken eine Vernetzung einzelner Eiweißketten bewirken und dadurch die Überstruktur (z.B. Locken) stabilisieren. Bei der Kaltwelle werden die Disulfidbrücken durch das Reduktionsmittel Thioglycolsäure gespalten. Nach anschließender Formgebung werden die Disulfidbrücken durch ein mildes Oxidationsmittel rückgebildet und somit die Haare in der neuen Lage fixiert.

#### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahren- bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Cystein	Xn	22, 36/37/38	26, 37/39
Eisen(III)-chlorid, 1 %ige wässr. Lösung	Xn	22, 38, 41	26, 39

**Entsorgung:** Eisenhaltige Lösungen werden im Behälter für schwermetallhaltige Lösungen gesammelt.

**Geräte:** Reagenzglas, Spatel, Tropfpipette, Messzylinder

#### Arbeitsvorschrift:

In einem Reagenzglas löst man eine Spatelspitze Cystein in 5 ml Wasser und fügt ca. 10 Tropfen 1 %ige FeCl<sub>3</sub>-Lösung hinzu. Die blauviolette Färbung zeigt die Bildung eines Komplexes zwischen Fe<sup>3+</sup>-Ionen und Cystein an. Nach kurzer Zeit ist die Färbung verschwunden. Die Fe<sup>3+</sup>-Ionen oxidieren das Cystein zu Cystin und werden dabei selbst zu Fe<sup>2+</sup>-Ionen reduziert, was zur Zerstörung des farbigen Komplexes führt.

#### Aufgabe:

1. Führen Sie den Versuch nach Vorschrift durch.
2. Protokollieren Sie Ihre Beobachtungen und formulieren Sie eine entsprechende Reaktionsgleichung.
3. Fertigen Sie ein Protokoll an (Vorlage B).

## 9.2. Analyse: Identifizierung von Aminosäuren mittels Dünnschichtchromatographie

### Chemikalien:

Chemikalie	Gefahren- bezeichnung	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	F, Xi	11, 36, 66, 67	9, 16, 26
n-Butanol	Xn	10, 22, 37/38, 41, 67	7/9, 13, 26, 37/39, 46
Essigsäure konzentriert (Eisessig)	C	10, 35	23, 26, 45
Ethanol	F	11	7, 16
Ninhydrin 0,5%ig in Aceton	F, Xi	11, 36, 66, 67	9, 16, 26

**Entsorgung:** Sämtliche Lösemittel werden im Gefäß für halogenfreie Lösemittel gesammelt. DC-Folien gehören zum Feststoff-Abfall.

**Geräte:** DC-Folie, DC-Gefäß, kleiner Messzylinder, Glaskapillaren, Pinzette, Lineal, weicher Bleistift

**Arbeitsvorschrift:** Die Analysenprobe besteht aus einem Gemisch verschiedener Aminosäuren, gelöst in Ethanol. Davon sowie von den Lösungen der einzelnen Komponenten (die Lösungen stehen fertig zur Verfügung) wird je eine Probe auf den unteren Rand der DC-Folie getüpfelt (Beschreibung s. Abschnitt E.7.2.). Als Laufmittel dient ein Gemisch aus n-Butanol-Eisessig-Wasser 3:1:1, das frisch hergestellt wird. Nach dem Auftragen der Proben sowie nach Beenden des Entwickelns (dauert ca. 45 min) wird an der Luft bzw. auf einer warmen (nicht heißen!) Heizplatte oder im Trockenschrank getrocknet, bis kein Essiggeruch mehr wahrnehmbar ist. Zum Sichtbarmachen der Substanzflecke taucht man die gesamte Folie in eine Lösung von Ninhydrin in Aceton (Vorsicht, stark färbend! Pinzette und Handschuhe benutzen!) und trocknet auf der Heizplatte oder im Trockenschrank.

Durch Vergleich der  $R_F$ -Wert der Analysesubstanzen mit denen der Referenzsubstanzen sind die in der Analysenprobe enthaltenen Aminosäuren zu identifizieren.

Tabelle 1  $R_F$ -Wert von Aminosäuren

Aminosäure	$R_F$ -Wert in n-Butanol/Eisessig/Wasser (3:1:1)		Farbe des DC-Flecks mit Ninhydrin
	Soll	Ist	
Arginin	0,12		Violett
Alanin	0,28		Violett
Valin	0,42		Braun
Tryptophan	0,55		Violett-Braun

### Aufgabe:

1. Identifizieren Sie die in der Analysenprobe enthaltenen Aminosäuren mittels Dünnschichtchromatographie.
2. Fertigen Sie ein Protokoll an, in dem Sie auch die Farben der Flecke im DC, die  $R_F$ -Wert und Strukturformeln der einzelnen Komponenten notieren (Vorlage B).