

**Organisch-Chemisches Praktikum
für Technische Biologen**

Sommersemester 2013

Zeitplan (26.08.–06.09.2013)**1. Tag Montag, 26.08.2013**

08:00 Uhr: Sicherheitseinweisung, Seminar, Platzübernahme,
ab 13:00 Uhr: Grundoperationen wie Apparaturaufbau, Bedienung von Waagen usw.

2. Tag Dienstag, 27.08.2013

Versuch 1: Herstellung von *tert*-Butylchlorid (Substitution)

3. Tag Mittwoch, 28.08.2013

Versuch 2: Herstellung von Cyclohexen (Eliminierung)

4. Tag Donnerstag, 29.08.2013

Versuch 3: Darstellung von 1,2-Dibrom-1-phenylethan (Addition)

5. Tag Freitag, 30.08.2013

Versuch 4: Herstellung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (Carboxylierung)

6. Tag Montag, 02.09.2013

Versuch 5: Herstellung von Fluorescein (elektrophile Aromatensubstitution)

7. Tag Dienstag, 03.09.2013

Versuch 6: Herstellung von Benzoesäureethylester (Veresterung)

8. Tag Mittwoch, 04.09.2013

Versuch 7: Herstellung von Dibenzalaceton (Aldol-Addition und Kondensation)

9. Tag Donnerstag, 05.09.2013

Versuch 8a: Reduktion von Benzoin (2-Hydroxy-1,2-diphenylethan-1-on) mit Natriumborant (NaBH₄) und Versuch 8b: Dünnschichtchromatographische Analyse

10. Tag Freitag, 06.09.2013

Wiederholungsversuche, Platzabgabe

Richtlinien für Praktikanten

- 1) Das Organisch-Chemische Praktikum findet zwei Wochen täglich von 9:00 Uhr bis 18:00 Uhr statt.
- 2) Das Praktikum gliedert sich in einen Seminar- und einen Praktikumsteil. Pro Tag finden 45 Minuten Seminar statt (9:00–9:45 Uhr), bei dem **Anwesenheitspflicht** besteht. Die restliche Zeit ist für die Laborarbeit vorgesehen.
- 3) Das Seminar setzt die Kenntnisse der Vorlesung "Organische Chemie für Technische Biologen" voraus.
- 4) Vor Praktikumsbeginn ist die **Teilnahme an einer Sicherheitsunterweisung Pflicht**. Der Praktikant hat diese Teilnahme durch Unterschrift zu bestätigen.
- 5) Für den praktischen Teil benötigt der Praktikant folgende persönliche Schutzeinrichtungen, die selbst zu beschaffen sind:
 1. baumwollener Arbeitsmantel
 2. Gummihandschuhe
 3. geschlossene Schuhe
 4. Schutzbrille

Ohne diese Schutzeinrichtungen dürfen die Labors nicht betreten werden. Unbefugte haben keinen Zutritt zu den Labors.

Schutzbrille und Laborkittel müssen im Labor immer getragen werden!

Mit der Platzübernahme erhält der Praktikant einen kleinen Ordner mit folgenden Broschüren:

Sicheres Arbeiten in Chemischen Laboratorien
Richtlinien für Laboratorien

Diese Broschüren informieren über die Richtlinien zur Unfallverhütung. Der Praktikant hat diese Richtlinien zur Kenntnis zu nehmen und einzuhalten. Dazu verpflichtet er sich mit der Unterschrift bei der Sicherheitsunterweisung.

- 6) Bei der Platzübernahme überprüft der Praktikant anhand der aktuellen Platzliste die Vollständigkeit und Funktionsfähigkeit der Geräte und bestätigt dies durch Unterschrift. Können etwaige Mängel nicht sofort bei der Platzübernahme beseitigt werden, sind sie auf dem Kontrollzettel zu vermerken und vom Assistenten zu bestätigen.

7) Vor Beginn eines Versuchs hat der Praktikant:

- a) sich anhand der Versuchsvorschrift im Skript über Versuchsaufbau, Durchführung und Reaktionsbedingungen zu informieren,
- b) sich über die Eigenschaften der verwendeten Chemikalien anhand der R- und S-Sätze und der ausliegenden Sicherheitsdatenblätter zu informieren und in der beiliegenden Betriebsanweisung die entsprechenden Punkte (Umgang mit gefährlichen Stoffen, Schutzmaßnahmen, Erste Hilfe, Entsorgung) auszufüllen,
- c) den Chemikalienbestellzettel ordnungsgemäß auszufüllen,
- d) sich anhand von Praktikumsseminar und Vorlesungsstoff über den Reaktionsmechanismus zu informieren.

Über diese Kenntnisse werden vom Assistenten stichprobenartig Kolloquien durchgeführt.

8) Protokollführung

Versuchsdurchführung und Verlauf sind während des Versuchs präzise und reproduzierbar in einem selbst zu besorgenden Laborjournal (Schreibheft kariert, DIN A4 mit Rand) zu dokumentieren. Die Führung des Laborjournals wird vom Assistenten regelmäßig kontrolliert und testiert. Folgende Eintragungen sind wesentlich:

- a) Datum und Bezeichnung der geplanten Reaktion, z. B. „Synthese von Phenylacetylen“,
- b) Reaktionsgleichung (mit Angabe von Strukturformeln und Molmassen),
- c) tabellarische Angabe der benötigten Edukte (g, ml, mol bzw. mmol) und Lösungsmittel,
- d) Reaktionsapparatur (evtl. Handskizze),
- e) Angaben zur experimentellen Versuchsdurchführung und den dabei gemachten Beobachtungen. Dazu gehören insbesondere Farbe des Reaktionsgemisches, Wärmetönung, Angabe der Reaktionszeit und Methodik der Reaktionskontrolle,
- f) Isolierung und Reinigung der Produkte (Angabe von Rohausbeute, R_f -Werten),
- g) Ausbeute: z.B. 42.7 g, 118 mmol (86%), farblose Kristalle,
- h) physikalische Daten: Sdp. [$^{\circ}\text{C}$, Druck (z.B. in Torr)], Schmp. ($^{\circ}\text{C}$) mit Referenzwerten,
- i) weitere Auswertungen (Aufgaben unter Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen im Skript),
- j) Skizze des Reaktionsmechanismus.

9) Während der Arbeiten im Praktikum hat der Praktikant zu seiner eigenen Sicherheit stets für Sauberkeit an seinem Arbeitsplatz zu sorgen sowie die zur Verfügung gestellten Geräte schonend zu behandeln.

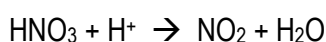
10) Die Platzabgabe kann nur erfolgen, wenn der Arbeitsplatz aufgeräumt und gereinigt ist und alle Geräte vollständig und voll funktionsfähig übergeben wurden.

Muster für Laborjournaleintrag:Synthese von *p*-Bromnitrobenzol

Datum:.....

Reaktionsgleichung:H- & P-Sätze (eintragen oder Betriebsanweisung beilegen):

Brombenzol: GHS02, 07, 09; Achtung; H226, H315, H411 P210, P273, P302+P352, P332+P313

HNO₃: GHS03, 05; Gefahr; H272, H290, H314 P260, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310H₂SO₄: GHS05; Gefahr; H290, H314 P280, P303+P361+P331, P305+P351+P338, P309, P310*p*-Bromnitrobenzol: GHS07; Achtung; H302Mechanismus: π -Komplex, σ -Komplex etc.Versuchsbeschreibung:

Zur Nitriersäure, hergestellt aus 8 ml konz. HNO₃ und 11.2 ml konz. H₂SO₄, wurden unter Eiskühlung und Rühren 8.4 ml (0.080 mol) Brombenzol so zugetropft, dass die Innentemp. bei 5–10°C gehalten wurde. Bei jeder Zugabe beobachtete man eine Braunfärbung, die nach einigen Sekunden verblasste. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde das Gemisch vorsichtig unter Rühren in 240 ml Eiswasser eingetragen, wobei sich ein Niederschlag bildete. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man *p*-Bromnitrobenzol in Form leicht gelblicher Nadeln.

Ausb.: 12.5 g (0.062 mol) (77%, Lit.: 80%)

Smp.: 125°C (Lit.: 126°C)

Kennzeichnung von Chemikalien

Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS, für die Kennzeichnung zu verwenden)

Das **Global harmonisierte System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS, Globally Harmonized System of Classification, Labelling and Packaging of Chemicals)** der Vereinten Nationen ist ein weltweit einheitliches System zur Einstufung von Chemikalien sowie deren Kennzeichnung auf Verpackungen und in Sicherheitsdatenblättern. Das Europäische Parlament und der Rat haben beschlossen, das GHS in Europa ab 01. Dezember 2010 für Stoffe und ab 01. Juni 2015 für Zubereitungen umzusetzen (*Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates, GHS-Verordnung*).

Durch eine global gültige Einstufungsmethode mit einheitlichen **Gefahrenpiktogrammen** und Texten sollen die Gefahren für die menschliche Gesundheit und die Umwelt bei Herstellung, Transport und Verwendung von Chemikalien bzw. Gefahrstoffen weltweit minimiert werden.

Die bisher in der EU geltenden Kennzeichnungsmethoden für Gefahrstoffe werden ersetzt; im GHS treten an die Stelle der

- **Gefahrensymbole** mit ihren Gefahrenbezeichnungen → die **Gefahrenpiktogramme**; gegebenenfalls mit einem gemeinsamen *Signalwort* („Achtung“ oder „Gefahr“),
- **R-Sätze** → die **H-Sätze** (*Hazard Statements*) sowie zusätzliche *EUH-Sätze* (*besondere Gefährdungen*),
- **S-Sätze** → die **P-Sätze** (*Precautionary Statements*).




















Änderungen gegenüber der bisherigen Gefahrstoffkennzeichnung

- Bei den Gefahrenpiktogrammen werden teilweise die im Anhang II der Richtlinie 67/548/EWG verwendeten Gefahrensymbole genutzt. Alle bisherigen Symbole wurden grafisch abgeändert und heben sich durch die rot umrandete Raute mit weißem Hintergrund von den bisherigen quadratischen Symbolen mit orangem Hintergrund ab.
- Neu hinzugekommen sind
 - der „**Gaszylinder**“ für komprimierte Substanzen,
 - das „**dicke Ausrufezeichensymbol**“ und
 - das **Symbol für die Gesundheitsgefahr** für Gefahren für die Gesundheit, außer Toxizität (*giftig*) und Augen- und Hautreizung (*Ätzwirkung*).
- Das „**Andreaskreuz**“ (Symbol mit dem Kennbuchstaben Xn oder Xi) wird zukünftig nicht mehr verwendet und durch die Gefahrenpiktogramme „Ätzwirkung“, „Gesundheitsgefahr“ oder „dickes Ausrufezeichensymbol“ ersetzt.

Da es sich beim GHS um ein zum bisherigen EU-Recht unterschiedliches Konzept handelt, ist eine Einbindung in bestehende Systeme oder direkte Übertragung nicht möglich. Die Stoffe werden zum Teil auch nach anderen Regeln gekennzeichnet.

Übersicht: EU-Gefahrensymbole (auslaufend!) und UN/GHS-Gefahrenpiktogramme

(http://de.wikipedia.org/wiki/Global_harmonisiertes_System_zur_Einstufung_und_Kennzeichnung_von_Chemikalien)

EU-Stoffrichtlinie		GHS-Verordnung		
Gefahrensymbol	Piktogramm	Kodierung	Signalwort	Gefahrenklasse
 Explosions- gefährlich		GHS01	Gefahr	instabile explosive Stoffe, Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff(en), selbstzersetzliche Stoffe und Gemische, organische Peroxide
 Hoch- entzündlich		GHS02	Gefahr	entzündbar, selbsthitzungsfähig, selbstzersetzlich, pyrophor, organische Peroxide
 Leicht- entzündlich				
 Brand- fördernd		GHS03	Gefahr	entzündend (oxidierend) wirkend
keine Entsprechung		GHS04	Achtung	Gase unter Druck, verdichtete, verflüssigte, tiefgekühlt verflüssigte, gelöste Gase
 Ätzend		GHS05	Gefahr Achtung	auf Metalle korrosiv wirkend, haut- ätzend, schwere Augenschädigung
 Sehr giftig		GHS06	Gefahr	akute Toxizität
 Giftig				
 Gesundheits- schädlich	 Reizend	keine direkte Entsprechung		
keine direkte Entsprechung		GHS08	Gefahr	diverse Gesundheitsgefahren
keine Entsprechung		GHS07		dient der alleinigen oder zusätzlichen Kennzeichnung diverser Kategorien, entfällt auch unter Umständen, Signalwort je nach Zusammenhang
 Umwelt- gefährlich		GHS09	Achtung Gefahr	Gewässergefährdend

Die **H- und P-Sätze** sind kurze Texte (engl. *statements*) mit wichtigen Sicherheitsinformationen für die Kennzeichnung von Gefahrstoffen:

- Die *H-Sätze* (*Hazard Statements*) beschreiben [Gefährdungen](#) (engl. *hazard*), die von den chemischen Stoffen oder Zubereitungen ausgehen;
- die *P-Sätze* (*Precautionary Statements*) geben [Sicherheitshinweise](#) (engl. *precaution*, Sicherheitsmaßnahme, Vorsicht) im Umgang damit.

H-Sätze

H200-Reihe: Physikalische Gefahren

- H200 [Instabil, explosiv](#).
- H201 Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
- H202 Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H203 Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H204 Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H205 Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
- H220 Extrem [entzündbares](#) Gas.
- H221 Entzündbares Gas.
- H222 Extrem entzündbares Aerosol.
- H223 Entzündbares Aerosol.
- H224 Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
- H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
- H228 Entzündbarer Feststoff.
- H240 Erwärmung kann Explosion verursachen.
- H241 Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
- H242 Erwärmung kann Brand verursachen.
- H250 Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
- H251 Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H252 In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H260 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
- H261 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
- H270 Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
- H271 Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
- H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
- H280 Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
- H281 Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder –Verletzungen verursachen.
- H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H300-Reihe: Gesundheitsgefahren

- H300 Lebensgefahr bei Verschlucken.
- H301 Giftig bei Verschlucken.
- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H310 Lebensgefahr bei Hautkontakt.
- H311 Giftig bei Hautkontakt.
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314 Verursacht schwere [Verätzungen](#) der Haut und schwere Augenschäden.
- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden.

- H319 Verursacht schwere Augenreizung.
- H330 Lebensgefahr bei Einatmen.
- H331 Giftig bei Einatmen.
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H335 Kann die Atemwege reizen.
- H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H340 Kann [genetische Defekte](#) verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H350 Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H350i Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
- H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H360F Kann die [Fruchtbarkeit](#) beeinträchtigen.
- H360D Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360FD Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360Fd Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360Df Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H361f Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H361d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H361fd Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H362 Kann Säuglinge über die [Muttermilch](#) schädigen.
- H370 Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H371 Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H372 Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H373 Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H300+H310 Lebensgefahr bei Verschlucken oder Hautkontakt.
- H300+H310+H330 Lebensgefahr bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
- H300+H330 Lebensgefahr bei Verschlucken oder Einatmen.
- H301+H311 Giftig bei Verschlucken oder Hautkontakt.
- H301+H311+H331 Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
- H301+H331 Giftig bei Verschlucken oder Einatmen.
- H302+H312 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt.
- H302+H312+H332 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
- H302+H332 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen.

- H310+H330 Lebensgefahr bei Hautkontakt oder Einatmen.
- H311+H331 Giftig bei Hautkontakt oder Einatmen.
- H312+H332 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen.

H400-Reihe: Umweltgefahren

- H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.
- H420 Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau in der äußeren Atmosphäre.

P-Sätze

P100-Reihe: Allgemeines

- P101 Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
- P102 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- P103 Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

P200-Reihe: Prävention

- P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- P202 Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
- P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
- P211 Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
- P220 Von Kleidung /.../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
- P221 Mischen mit brennbaren Stoffen /... unbedingt verhindern.
- P222 Kontakt mit Luft nicht zulassen.
- P223 Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.
- P230 Feucht halten mit
- P231 Unter inertem Gas handhaben.
- P232 Vor Feuchtigkeit schützen.
- P233 Behälter dicht verschlossen halten.
- P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- P235 Kühl halten.
- P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.
- P241 Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung /... verwenden.
- P242 Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
- P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- P244 Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
- P250 Nicht schleifen / stoßen /.../ reiben.
- P251 Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
- P260 Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
- P261 Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
- P262 Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
- P263 Kontakt während der Schwangerschaft / und der Stillzeit vermeiden.
- P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
- P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
- P271 Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
- P272 Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.

- P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
- P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
- P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
- P282 Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
- P283 Schwer entflammbare / flammhemmende Kleidung tragen.
- P284 Atemschutz tragen.
- P285 Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
- P231 + P232 Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
- P235 + P410 Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

P300-Reihe: Reaktion

- P301 Bei Verschlucken:
- P302 Bei Berührung mit der Haut:
- P303 Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar):
- P304 Bei Einatmen:
- P305 Bei Kontakt mit den Augen:
- P306 Bei kontaminierter Kleidung:
- P307 Bei Exposition:
- P308 Bei Exposition oder falls betroffen:
- P309 Bei Exposition oder Unwohlsein:
- P310 Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P311 Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P312 Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P313 Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315 Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320 Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321 Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P322 Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330 Mund ausspülen.
- P331 Kein Erbrechen herbeiführen.
- P332 Bei Hautreizung:
- P333 Bei Hautreizung oder -ausschlag:
- P334 In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P335 Lose Partikel von der Haut abbürsten.
- P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337 Bei anhaltender Augenreizung:
- P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
- P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P341 Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P342 Bei Symptomen der Atemwege:
- P350 Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
- P352 Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P353 Haut mit Wasser abwaschen / duschen.
- P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
- P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
- P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.

- P370 Bei Brand:
- P371 Bei Großbrand und großen Mengen:
- P372 Explosionsgefahr bei Brand.
- P373 Keine Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
- P374 Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
- P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
- P380 Umgebung räumen.
- P381 Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
- P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
- P391 Verschüttete Mengen aufnehmen.
- P301 + P310 Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P301 + P312 Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P301 + P330 + P331 Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.
- P302 + P334 Bei Kontakt mit der Haut: In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P302 + P350 Bei Kontakt mit der Haut: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P302 + P352 Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P303 + P361 + P353 Bei Kontakt mit der Haut (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
- P304 + P340 Bei Einatmen: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P304 + P341 Bei Einatmen: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P305 + P351 + P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P306 + P360 Bei Kontakt mit der Kleidung: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P307 + P311 Bei Exposition: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P308 + P313 Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat Einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P309 + P311 Bei Exposition oder Unwohlsein: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P332 + P313 Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P333 + P313 Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P335 + P334 Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen /nassen Verband anlegen.
- P337 + P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P342 + P311 Bei Symptomen der Atemwege: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P370 + P376 Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P370 + P378 Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
- P370 + P380 Bei Brand: Umgebung räumen.
- P370 + P380 + P375 Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P371 + P380 + P375 Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

P400-Reihe: Aufbewahrung

- P401 ... aufbewahren.
- P402 An einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P404 In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
- P405 Unter Verschluss aufbewahren.

- P406 In korrosionsbeständigem /... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
- P407 Luftspalt zwischen Stapeln / Paletten lassen.
- P410 Vor Sonnenbestrahlung schützen.
- P411 Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.
- P412 Nicht Temperaturen von mehr als 50°C aussetzen.
- P413 Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.
- P420 Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
- P422 Inhalt in / unter ... aufbewahren
- P402 + P404 In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 + P233 Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P403 + P235 Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P403 Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P412 Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50°C aussetzen.
- P411 + P235 Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

P500-Reihe: Entsorgung

- P501 Inhalt / Behälter ... zuführen.
- P502 Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.

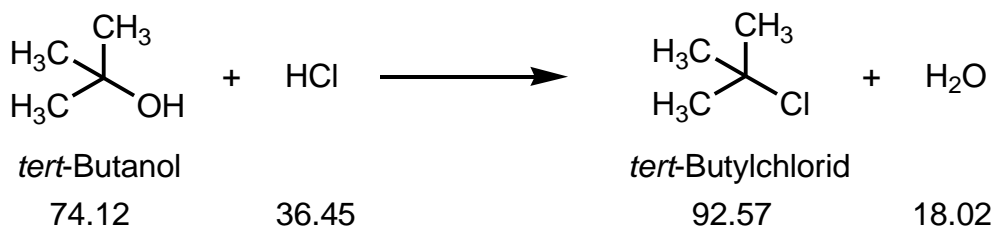
Quelle: http://de.wikipedia.org/wiki/H-_und_P-Sätze

Wichtiger Hinweis:

Wie in den Richtlinien für Praktikanten beschrieben müssen Sie sich **vor** Durchführung eines Versuchs über die Eigenschaften **aller** bei diesem Versuch eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel informieren, insbesondere über die im Skript angegebenen Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge (**H- und P-Sätze**), Schutzmaßnahmen und die sachgerechte Entsorgung der Abfälle.

Vor der Durchführung eines jeden Versuchs soll eine Betriebsanweisung nach §14 GefStoffV erstellt werden.

Versuch 1: Herstellung von *tert*-Butylchlorid (Substitution)



Die Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HI) ist die einfachste Methode zur Herstellung von Alkylhalogeniden. Der nucleophile Austausch der Hydroxy-Gruppe erfordert eine vorgelagerte Protonierung; deshalb müssen nucleophile Substitutionsreaktionen von Alkoholen säurekatalysiert durchgeführt werden. In der Technik werden vor allem Methyl- und Ethylchlorid aus den entsprechenden Alkoholen hergestellt.

Theoretische Grundlagen:

Mechanismus der nucleophilen Substitution (S_N1 und S_N2).

Chemikalien, Gefahren- und Sicherheitshinweise nach GefStoffV

- konz. HCl: GHS05, 07; Gefahr; H314-H335 P260-P301+P330+P331-P303+P361+P353-P305+P351+P338-P405-P501
- *tert*-Butanol: GHS02, 07; Gefahr; H225-H319-H332-H335 P210-P305+P351+P338-P403+P233
- *tert*-Butylchlorid: GHS02; Gefahr; H225 P210

Apparatur: 250 ml Dreihalskolben, Tropftrichter, Magnetrührer.

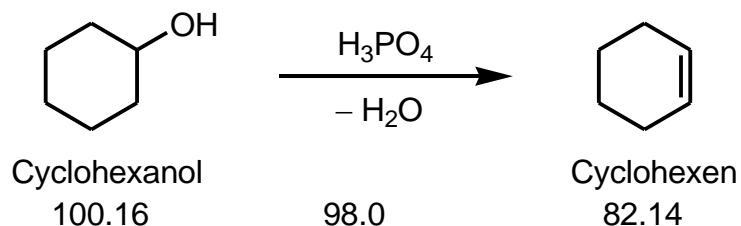
Operationen: Rühren, Waschen, Trocknen, Filtrieren, Fraktionieren.

Vorschrift: (Abzug)^{a)}

19 ml (14.8 g; 0.2 mol) *tert*-Butylalkohol (*tert*-Butanol, Sdp. 83°C; Schmp. 25°C) werden mit 49.4 ml (0.60 mol) konz. Salzsäure bei Raumtemp. versetzt und 20 min bei dieser Temp. gerührt. Die organische Phase wird 3mal mit 5 ml ges. NaHCO₃-Lösung^{b)} und 3mal mit 5 ml Wasser gewaschen und mit CaCl₂ getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und der Rückstand fraktioniert. Man erhält farbloses *tert*-Butylchlorid^{c)} (Sdp. 48-50°C).

Anmerkungen:

- a) Die Umsetzung sollte im Abzug durchgeführt werden, da eine konzentrierte Säure verwendet wird.
- b) Vorsicht! Beim Schütteln mit NaHCO₃-Lösung wird CO₂ freigesetzt und es entsteht ein Überdruck! Der Scheidetrichter muss daher stetig belüftet werden. Schutzhandschuhe sind unbedingt zu tragen!
- c) Mindestausbeute: 9.2 g (50%); Erfahrungswert: 10.9-13.7 g (70-88%) [Lit.^[1]: Ausb. 78-88%, Sdp. 49-52°C. - Lit.^[2] Sdp. 51-52°C, $n_D^{20} = 1.3848$. – ^[1] J. F. Morris, A. W. Olmsted, *Org. Synth. Coll. Vol. I* (1957) 144. – ^[2] Aldrich Katalog Handbuch 1986-1987, S. 355, Aldrich Chemie GmbH & Co. KG, Steinheim].

Versuch 2: Herstellung von Cyclohexen (Eliminierung)

Die Eliminierung von Wasser aus Alkoholen (Dehydratisierung) wird durch Säuren katalysiert. Das gebildete Alken wird direkt abdestilliert, um das Gleichgewicht auf der Produktseite zu begünstigen und Folgereaktionen (Isomerisierung und Polymerisation) zu vermeiden. In der Technik ist die Dehydratisierung von Hydroxy-Verbindungen zur Herstellung von Alkenen und Acrylsäurealkylestern von Bedeutung; diese Produkte sind wichtige Vorstufen für die Synthese von Kunststoffen und Kunstfasern.

Theoretische Grundlagen:

Mechanismus der Dehydratisierung von Alkoholen. - Mechanismus und Orientierung der Eliminierung (E1 und E2).

Chemikalien, Gefahren- und Sicherheitshinweise nach GefStoffV

- Cyclohexanol: GHS07; Achtung; H302-H315-H332-H335 P261
- Phosphorsäure: GHS05; Gefahr; H314 P280-P301+P330+P331-P305+P351+P338-P309+P310
- Cyclohexen: GHS02, 06; Gefahr; H225-H302-H311 P210-P280-P312

Apparatur: 100 ml Einhalskolben, Destillationsapparatur, Magnetrührer, Ölbad.

Operationen: Erhitzen, Phasentrennen, Trocknen, Filtrieren, Destillieren, Fraktionieren.

Vorschrift:

31.9 ml (30 g; 0.3 mol) Cyclohexanol (Sdp. 160-161°C; Schmp. 20-22°C) werden in 8.7 ml (14.7 g; 0.15 mol) konz. Phosphorsäure gelöst und 2–5 h unter Rühren erhitzt (Ölbad ca. 150°C)^{a)}. Der Dampf wird kondensiert und als zweiphasiges Destillat (Sdp. ca. 85-92°C) in der Vorlage gesammelt. Man trennt^{b)} die Phasen und trocknet^{c)} die organische Phase über MgSO₄. Das Trockenmittel wird abfiltriert^{d)}, das Filtrat eingengt^{e)} und das Rohprodukt fraktioniert. Man erhält farbloses Cyclohexen^{f)} (Sdp. 83°C).

Anmerkungen:

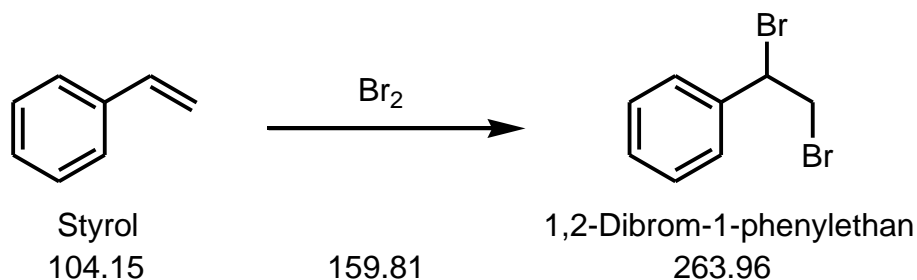
- a) Die Ölbadtemp. sollte möglichst konstant gehalten werden.
- b) Zur Phasentrennung überführt man das Destillat in einen Scheidetrichter.
- c) Das Trockenmittel sollte portionsweise unter Umschütteln zugefügt werden.
- d) Das Trockenmittel sollte mit weniger als 5 ml Ether nachgewaschen werden.
- e) Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer eingengt.

- f) Mindestausbeute: 9.1 g (37%); Erfahrungswert: 9.6-21.7 g (39-88%) [Lit.: Ausb. 80%, Sdp. 83°C, $n_D^{20} = 1.4464$. – Organikum, 15. Aufl., S. 290, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976].

Technische Herstellung und Verwendung:

Cyclohexanol wird technisch durch direkte, katalysierte Oxidation von Cyclohexan oder durch Hydrierung von Phenol hergestellt. Der Alkohol wird zur Synthese von Adipinsäure und ϵ -Caprolactam verwendet, die zu Kunststoffen verarbeitet werden.

Versuch 3: Darstellung von 1,2-Dibrom-1-phenylethan (Addition)



Die Addition von Brom und Chlor an Doppelbindungen ist eine charakteristische Reaktion, die leicht und oft quantitativ verläuft. Dabei entstehen Dibrom- bzw. Dichlorverbindungen der Alkane. Primär erfolgt die Addition eines Halogen-Kations an die Doppelbindung zu einem π -Komplex, der in ein Carbenium-Ion übergeht. Aus diesem bildet sich unter Aufnahme eines Halogenid-Anions das *trans*-Additionsprodukt.

Theoretische Grundlagen:

Mechanismus der elektrophilen Addition an Doppelbindungen (A_E).

Chemikalien, Gefahren- und Sicherheitshinweise nach GefStoffV

- Brom: GHS06, 05, 09; Gefahr; H314-H330-H400 P210-P273-P304+P340-P305+P351+P338-P309+P310-P403+P233
- Styrol: GHS02, 07; Achtung; H226-H315-H319-H332 P210-P241-P302+P352-303+P361+P353-305+P351+P338-501
- Dichlormethan: GHS08; Achtung; H351 P281-P308+P313
- 1,2-Dibrom-1-phenylethan: GHS05; Gefahr; H314 P280-P305+P351+P338-P310

Apparatur: 250 ml Einhalskolben, Tropftrichter, Magnetrührer, Eisbad, Rotationsverdampfer.

Operationen: Destillieren, Zutropfen, Rühren, Einengen.

Vorschrift: (Abzug)^{a)}

In einem tarierten 250 ml Kolben wird zu einer Lösung von 10–20 g frisch destilliertem Styrol^{b)} (Sdp. 145–146°C, 760 Torr) in 25 ml Dichlormethan unter magnetischem Rühren und Eiskühlung eine Lösung von Brom (1.0 Äquivalente bezogen auf Styrol, Dichte 3.11 g/ml) in Dichlormethan (12 ml pro 100 mmol Brom) so zugetropft, dass sich die Lösung nach jedem Tropfen fast ganz entfärbt. Sollte nach beendeter Zugabe die braune Farbe des Broms bestehen bleiben, gibt man noch einige Tropfen Styrol bis zum Verschwinden der Färbung zu. Anschließend wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert, wobei 1,2-Dibrom-1-phenylethan^{c)} als farbloser Feststoff zurückbleibt^{d)}, der aus Methanol umkristallisiert wird (Schmelzpunkt 74°C).

Anmerkungen:

- a) Bromdämpfe sind sehr giftig und führen zu Verätzungen der Atemwege. Arbeiten Sie mit Brom **ausschließlich** im Abzug bei möglichst weit geschlossener Scheibe und mit Schutzhandschuhen! Stellen Sie verdünnte Natriumthiosulfatlösung zur Neutralisation von evtl. verschüttetem Brom und zum Spülen der mit Brom kontaminierten Glasgeräte bereit. Vermeiden Sie beim Umgang mit Dichlormethan Hautkontakt und Einatmen der Dämpfe, auch beim Einengen im Rotationsverdampfer!
- b) Styrol polymerisiert bereits beim Stehen an Licht bei Raumtemperatur zu Polystyrol, es sollte deshalb unmittelbar vor der Umsetzung frisch destilliert werden. Dabei sollte Styrol im Vakuum destilliert werden, um zu hohe Temperaturen und damit weitere Polymerisation zu vermeiden (Sdp. 38-48°C/16 mbar). Frisch destilliertes Styrol kann einige Tage im Kühlschrank im Dunkeln aufbewahrt werden.
- c) Das Produkt ist hautreizend, deshalb sollten Handschuhe getragen werden!
- d) Mindestausbeute: 70%; Erfahrungswert: ca. 10 g (76-80%) [Lit.: Ausb. 95%, Sdp. 133°C/19 Torr, Schmp. 74°C. – Organikum, 15. Aufl., S. 322, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977].

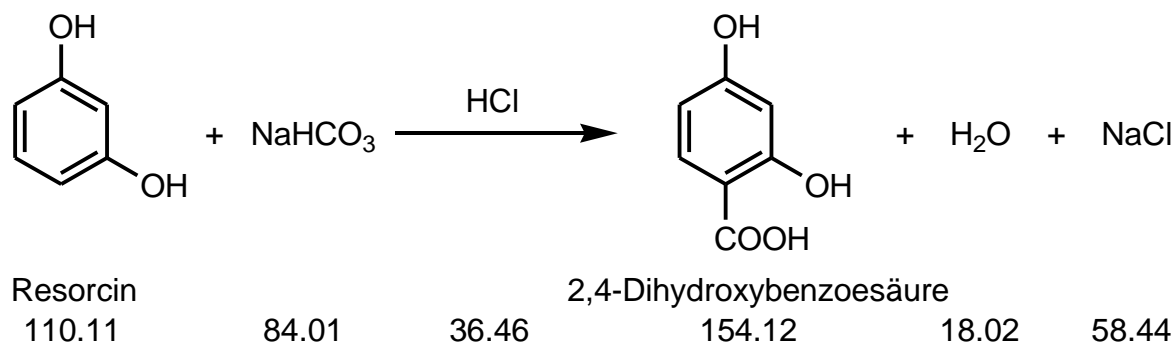
Technische Herstellung und Verwendung:

Styrol wird meist durch Dehydrierung von Ethylbenzol bei 600–650°C in Anwesenheit eines Katalysators (Eisenoxid, Kaliumhydroxid) hergestellt. Um die Effizienz zu steigern, wird hierbei der Druck vermindert oder bei der Reaktion Wasserdampf eingesetzt. Styrol wird hauptsächlich zur Herstellung des Kunststoffes Polystyrol und einiger anderer Kunststoffe verwendet. Außerdem dient es als Lösungsmittel und Reaktionspartner für Polyesterharze.

Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen:

Bestimmen Sie die molare Ausbeute und den Schmelzpunkt von 1,2-Dibrom-1-phenylethan. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei dieser Umsetzung? Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus!

Versuch 4: Herstellung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (Carboxylierung)



Die Carboxylierung von reaktiven Aromaten (Phenolen) und Heterocyclen (Pyrrolen, etc.) ist mechanistisch eine elektrophile aromatische Substitution. Reaktionsfähige Phenole (z. B. Resorcin) lassen sich bereits in wässrig-alkalischer Lösung carboxylieren, während für Reaktionen von Phenolen mit geringer und mittlerer Reaktivität die Phenolate verwendet und unter Druck umgesetzt werden müssen. In der Technik werden vor allem Hydroxy-Säuren für die Arzneimittel- (z. B. Salicylsäure) und Farbstoff-Herstellung auf diesem Wege synthetisiert.

Theoretische Grundlagen:

Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution; speziell: Carboxylierung von Phenolen. - Orientierungsregeln.

Chemikalien, Gefahren- und Sicherheitshinweise nach GefStoffV

- Resorcin: GHS07, 09; Achtung; H302-H315-H319-H400 P273-P302+P352-P305+P351+P338
- Salzsäure: GHS05, 07; Gefahr; H314-H335 P260-P301+P330+P331-P303+P361+P353-P305+P351+P338-P405-P501
- 2,4-Dihydroxybenzoesäure: GHS07; Achtung; H302-H315-H319-H335 P302-P315-P319-P335

Apparatur: 250 ml Dreihalskolben, Rückflusskühler, Magnetrührer, Ölbad.

Operationen: Suspendieren, Rühren, Kühlen, Absaugen, Waschen, Auskristallisieren, Trocknen im Membranpumpenvakuum.

Vorschrift:

5.5 g (50 mmol) Resorcin (Schmp. 109-110°C) und 21 g (0.25 mol) NaHCO₃ werden in 50 ml Wasser suspendiert und 2 h unter Rückfluss (Ölbadtemp. ca. 130°C) gerührt. Das Reaktionsgemisch lässt man auf Raumtemp. abkühlen, fügt innerhalb 30 min ca. 40 ml konz. Salzsäure zu^{a)} und kühlt dabei im Eisbad auf 0°C. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit 20 ml Wasser gewaschen^{b)}. Das Rohprodukt kristallisiert man aus ca. 35 ml Wasser um^{b)} und trocknet 1 h bei 50-60°C (Wasserbad) im Membranpumpenvakuum^{c)}. Man erhält farblose 2,4-Dihydroxybenzoesäure^{d)} (Schmp. 211-212°C).

Anmerkungen:

- a) Bei der Salzsäure-Zugabe wird CO_2 freigesetzt. Falls die Mischung aufschäumt, muss die Säure-Zufuhr unterbrochen werden und das Abklingen der Reaktion abgewartet werden.
- b) Der Niederschlag wird abgesaugt, auf der Nutsche abgepresst und durch Ansaugen von Luft (ca. 15 min) weitgehend entwässert.
- c) Der Feststoff wird über Nacht über P_2O_5 /Sicapent getrocknet.
- d) Mindestausbeute: 2 g (26%); Erfahrungswert: 2.0-4.1 g (27-53%), Erfahrungswert: Schmp. 209-216°C [Lit.: Ausb. 50%, Schmp. 213°C (Zers.) – Organikum, 15. Aufl., S. 419, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976].

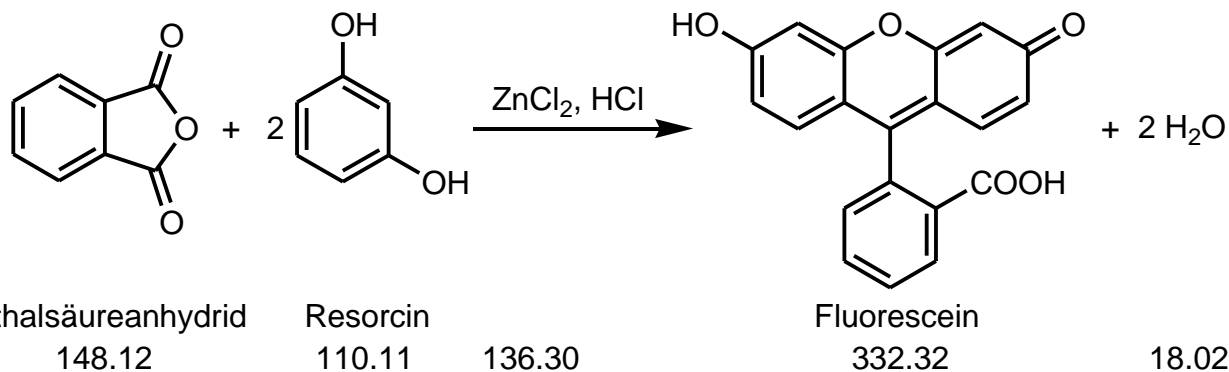
Technische Herstellung und Verwendung:

Resorcin wird vor allem ausgehend von Benzol in fünf Schritten (Monosulfonierung, Disulfonierung, Na-Salzbildung, NaOH-Schmelzreaktion und Freisetzung aus dem Salz) hergestellt. Zusammen mit Hydrochinon gehört Resorcin zu den technisch wichtigsten Dihydroxybenzolen und wird als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Farbstoffen und Pharmazeutika verwendet sowie als Haftvermittler bei Stahl- und Textilgürtelreifen und als Spezialkleber.

Anwendungsbeispiel: Herstellung eines Phenoplasten

In einem Reagenzglas werden 0.5 g (4.5 mmol) Resorcin in einer Mischung von 2 ml Wasser und 2 ml 35-45 proz. Formaldehyd-Lösung suspendiert und ca. 2 min bei 80°C (Ölbad) erwärmt. Die Lösung versetzt man mit 10 Tropfen 10proz. NaOH-Lösung, schüttelt und erhitzt im Ölbad bei 100°C. Nach 5-10 min bildet sich der Phenoplast als feste rotbraune Masse.

Versuch 5: Herstellung von Fluorescein (elektrophile Aromatensubstitution)



Fluorescein ist ein fluoreszierender Farbstoff aus der Gruppe der Xanthenfarbstoffe und wurde 1871 von Adolf von Baeyer entdeckt. In der Regel wird Fluorescein durch Friedel-Crafts-Reaktion aus Phthalsäureanhydrid und Resorcin in Gegenwart eines Katalysators (z.B. H_2SO_4 oder wasserfreies Zinkchlorid) hergestellt. Verwendet wird Fluorescein in der Analytik als Indikator oder zum Nachweis von Bromiden. Als wasserlösliches Natriumsalz (Uranin) wird es zum Einfärben von Schaumbädern, Badezusätzen und Kosmetika eingesetzt. Das verwandte Fluoresceinisothiocyanat kann mit verschiedenen Antikörpern gekoppelt und so in der Fluoreszenzmikroskopie verwendet werden.

Theoretische Grundlagen:

Elektrophile Aromatensubstitution (Friedel-Crafts-Reaktion).

Chemikalien, Gefahren- und Sicherheitshinweise nach GefStoffV

- Phthalsäureanhydrid: GHS05, 07, 08; Gefahr; H302-H315-H317-H318-H334-H335 P261-P280-P305+P351+P338-P342+P311
- Resorcin: GHS07, 09; Achtung; H302-H315-H319-H400 P273-P302+P352-P305+P351+ P338
- Zinkchlorid (wasserfrei): GHS05, 07, 09; Gefahr; H302-H314-H410 P273-P280-P301+P330+P331-P305+P351+P338-P309+P310
- Salzsäure konz.: GHS05, 07; Gefahr; H314-H335 P260-P301+P330+P331-P303+P361+P353-P305+P351+P338-P405-P501
- Fluorescein: GHS07; Achtung; H319 P305+P351+P338

Apparatur: 100 ml Becherglas, Ölbad.

Operationen: Erhitzen, Absaugen, Waschen, Trocknen im Exsikkator.

Vorschrift:

In ein 100 ml Becherglas gibt man 3.00 g (20.3 mmol) Phthalsäureanhydrid, 4.40 g (40.0 mmol) Resorcin und 2.00 g (14.7 mmol) wasserfreies Zinkchlorid und erhitzt das Becherglas in einem Ölbad auf 200°C. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 2 h, die Substanz sollte jetzt fest sein) lässt man auf etwa 90°C abkühlen. Man gibt vorsichtig eine Mischung aus 10 ml Wasser und 2 ml konzentrierter Salzsäure zu und erhitzt nochmals 30 min auf 100°C. Dabei gelegentlich mit dem Spatel rühren, um das Produkt von der Glaswand zu lösen.

Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, saugt den nach etwa 10–15 Minuten kristallisierenden (notfalls nochmals mit dem Spatel kratzen), dunkelroten Feststoff ab und wäscht ihn mit Eiswasser, bis dieses keine saure Reaktion mehr zeigt. Das Produkt wird im Exsikkator getrocknet.

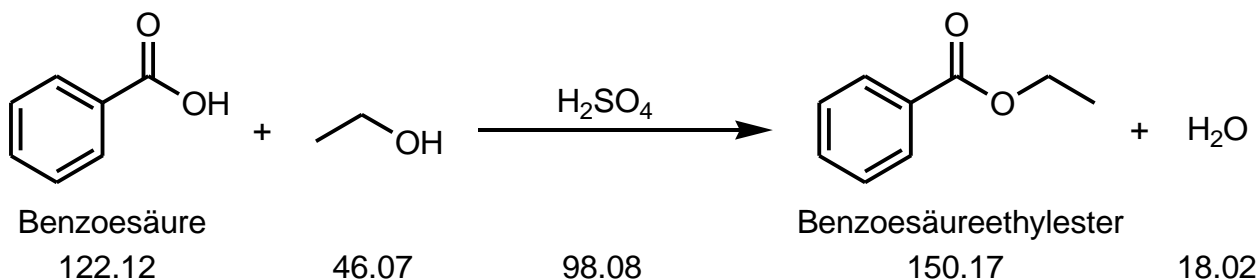
Versuchsergebnisse und Schlussfolgerungen:

Bestimmen Sie die Ausbeute an Fluorescein.

Flourescein schmilzt erst bei 314–316°C, wobei sich die Substanz jedoch zersetzt. Daher müssen Sie den Schmelzpunkt nicht messen.

Lösen Sie ein Körnchen Fluorescein in wenig Ammoniak und verdünnen Sie in einem großen Becherglas mit 1 l Wasser. Welche Beobachtung machen Sie?

Versuch 6: Herstellung von Benzoessäureethylester (Veresterung)



Die wichtigste Methode zur Herstellung von Carbonsäurealkylestern ist die direkte Veresterung der freien Säuren (Alkoholyse von Carbonsäuren). Im allgemeinen reagieren Carbonsäuren nur langsam mit Alkoholen; die Reaktion kann durch Zusatz anorganischer (H_2SO_4 , HCl , etc.) oder organischer Säuren ($p\text{-TsOH}$) erheblich beschleunigt werden. Der Alkohol wird im Überschuss eingesetzt und ist gleichzeitig Reagenz und Lösungsmittel. In der Technik findet die Veresterung von Carbonsäuren zur Herstellung von Lösungsmitteln und Polyestern Verwendung.

Theoretische Grundlagen:

Säure-katalysierte Veresterung von Carbonsäuren.

Chemikalien, Gefahren- und Sicherheitshinweise nach GefStoffV

- Benzoessäure: GHS07; Achtung; H302-H319 P305+P351+P338
- Ethanol: GHS02; Gefahr; H225 P210
- Schwefelsäure 96%: GHS05; Gefahr; H314 P280-P301+P330+P331-P309-P310-P305+P351+P338
- Benzoessäureethylester: GHS97; Achtung; H315-H319 P302+P352- P305+P351+P338

Apparatur: 100 ml Einhalskolben, Rückflusskühler, Ölbad.

Operationen: Lösen, Erhitzen, Ausschütteln, Destillieren im Vakuum.

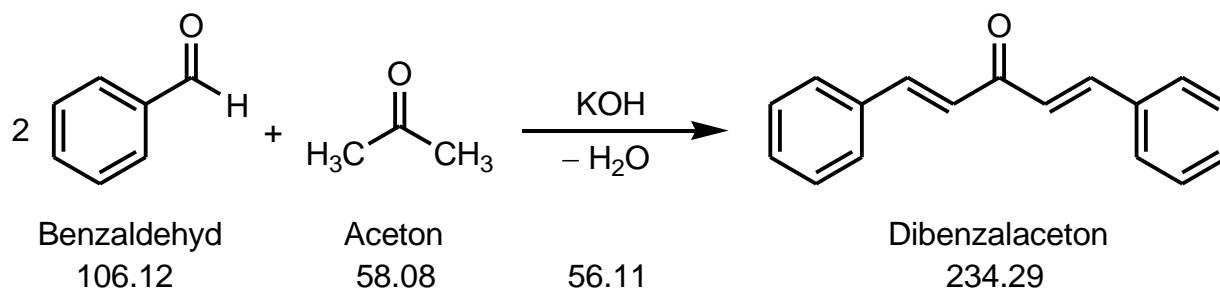
Vorschrift:

Eine Lösung von 12.2 g (100 mmol) Benzoessäure in absolutem Ethanol (60 ml) wird mit 1.1 ml konz. Schwefelsäure (H_2SO_4) versetzt und das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss erhitzt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen, setzt das 1.5fache Volumen Wasser zu und extrahiert zweimal mit 15 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3)-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat (MgSO_4) getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert, das Filtrat konzentriert^{a)} und der flüssige Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält farblosen Benzoessäureethylester^{b)} [Sdp. 95°C (17 Torr)].

Anmerkungen:

- a) Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt.
- b) Mindestausbeute: 7.5 g (50%); Erfahrungswert: 10.5 g (70%) [Lit.: Ausb. 86%, Sdp. $95^\circ\text{C}/17$ Torr, $n_D^{20} = 1.5057$. – Organikum, 15. Aufl., S. 501, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977; A text-book of practical organic chemistry, 3. Aufl., Longmans, London 1961].

Versuch 7: Herstellung von Dibenzalaceton (1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on) (Aldol-Addition und Kondensation)



Unter einer Aldolreaktion versteht man die Umsetzung von Alkanalen (Aldehyden) und Alkanonen (Ketonen); diese fungieren als Carbonyl- und CH-acide Komponenten. Die Reaktion kann Säure- oder Base-katalysiert durchgeführt werden; bevorzugt wird die Verwendung von anorganischen Basen (Metallhydroxide). Bei aromatischen Aldehyden kann sich an die Aldoladdition eine Eliminierung anschließen, da auf diese Weise ein konjugiertes System entsteht; die zweistufige Reaktionsfolge wird als Aldolkondensation bezeichnet. In der Technik wird die Aldoladdition von Acetaldehyd zur Herstellung von Butadien verwendet.

Theoretische Grundlagen:

Mechanismus der Basen-katalysierten Aldol-Addition und Kondensation.

Chemikalien, Gefahren- und Sicherheitshinweise nach GefStoffV

- Benzaldehyd: GHS07; Achtung; H302 P262
- Aceton: GHS02, 07; Gefahr; H225-H319-H336 EUH066 P210-P233-P305+P351+P338
- KOH: GHS05, 07; H302-H314 P280-P301+P330+P331-P305+P351+P338-P309-P310
- Methanol: GHS02, 06, 08; Gefahr; H225-H301-H311-H331-H370 P210-P233-P280-P302+P352
- Eisessig: GHS02, 05; Gefahr; H302-H314 P280-P301+P330+P331-P305+P351+P338-P309-P310

Apparatur: 250 ml Dreihalskolben, Tropftrichter, Magnetrührer.

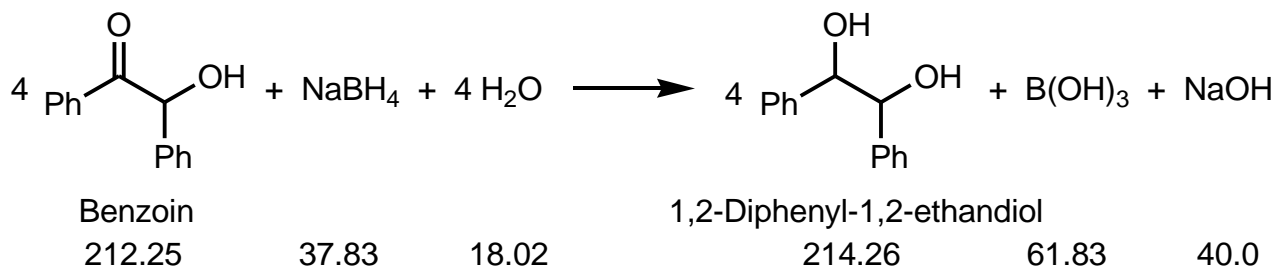
Operationen: Destillieren, Rühren, Neutralisieren, Absaugen, Waschen, Umkristallisieren, Trocknen.

Vorschrift^{a)}:

15.3 ml (15.9 g; 150 mmol) frisch dest. Benzaldehyd^{b)} (Sdp. 178-185°C) und 5.5 ml (4.35 g; 75 mmol) Aceton (Sdp. 56°C) werden in 30 ml Methanol (Sdp. 64°C) gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb 5 min mit einer Lösung von 0.42 g (7.5 mmol) KOH in 2.4 ml Wasser^{c)} versetzt. Das Reaktionsgemisch rührt man 2 h (Reaktionsmischung wird unterdessen fest) bei Raumtemp.^{d)} und neutralisiert durch Zugabe von ca. 1.5 ml Eisessig innerhalb 5 min^{e)}. Der Niederschlag wird abgesaugt und 2mal mit 50 ml Wasser gewaschen^{f)}. Das Rohprodukt kristallisiert man aus ca. 25 ml Aceton um und trocknet über Nacht über P₂O₅/Sicapent. Man erhält gelbes Dibenzalaceton^{g)} (Schmp. 109°C).

Anmerkungen:

- a) Vorsicht! Bei dem Reaktionsprodukt handelt es sich um ein α,β -ungesättigtes Keton; diese Verbindungen sind häufig stark haut- und schleimhautreizend. Hautkontakt ist zu vermeiden, und Handschuhe müssen getragen werden. Falls dennoch die Haut kontaminiert wird, müssen die betroffenen Stellen mit verd. Ethanol gewaschen werden.
- b) Benzaldehyd sollte einmal pro Box destilliert (Sdp. $65^{\circ}\text{C}/12$ Torr) werden; für den Versuch sind vor der Destillation ca. 20 ml Benzaldehyd einzuplanen.
- c) Die KOH-Lösung sollte einmal pro Box angesetzt werden.
- d) Dibenzalaceton fällt während der Reaktion aus.
- e) Eisessig wird zugetropft und der pH-Wert mit Indikatorpapier überprüft.
- f) Der Niederschlag wird abgesaugt, auf der Nutsche abgepresst und durch Ansaugen von Luft (ca. 15 min) weitgehend entwässert.
- g) Mindestausbeute: 6.5 g; Erfahrungswert: 6.5-12.4 g (37-71%), Erfahrungswert: Schmp. $107-111^{\circ}\text{C}$ [Lit.: Ausb. 70%, Schmp. 111°C . – Organikum, 15. Aufl., S. 567, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976].

Versuch 8a: Reduktion von Benzoin (2-Hydroxy-1,2-diphenylethan-1-on) mit Natriumborant (NaBH₄)

Komplexe Metallhydride sind bewährte Reduktionsmittel für organische Verbindungen mit polaren Mehrfachbindungen (u. a. Carbonyl-Gruppe). Reaktionen mit NaBH₄ können in protonischen Solventien (u. a. Methanol, bas. Medium) durchgeführt werden. Bei Umsetzungen mit LiAlH₄ müssen aprotische Lösungsmittel (u. a. absol. Diethylether, Tetrahydrofuran) verwendet werden.

Theoretische Grundlagen:

Mechanismus der Reduktion von Carbonyl-Verbindungen mit komplexen Metallhydriden.

Chemikalien, Gefahren- und Sicherheitshinweise nach GefStoffV

- NaBH₄: GHS02, 05, 06; Gefahr; H260-H301-H311-H314 P280-P301+P330+P331-P302+P352-P305+P351+P338-P402+P404
- Ethanol: GHS02; Gefahr; H225 P210
- Salzsäure: GHS05, 07; Gefahr; H314-H335 P260-P301+P330+P331-P303+P361+P353-P305+ P351+P338-P405-P501

Apparatur: 500 ml Dreihalskolben, Rückflusskühler, Magnetrührer, Tropftrichter, Eisbad.

Operationen: Suspendieren, Rühren, Kühlen, Zutropfen, Absaugen, Umkristallisieren.

Vorschrift:

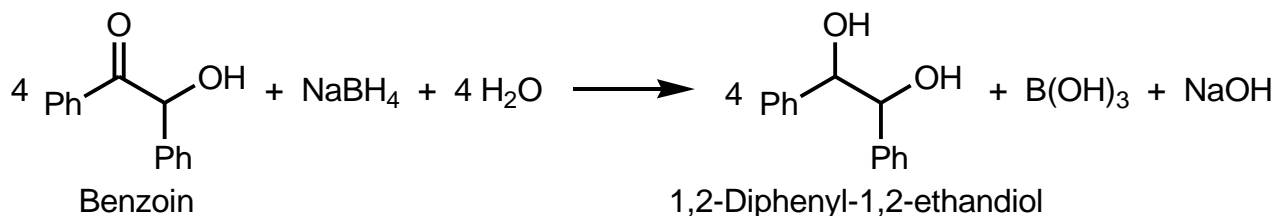
6.4 g (30 mmol) Benzoin (Schmp. 134-136°C) suspendiert man in 60 ml Ethanol (Sdp. 78°C) und fügt 1.3 g (35 mmol) NaBH₄ bei Raumtemp. zu^{a)}. Die Reaktionsmischung wird 15 min bei Raumtemp. gerührt und auf 0°C (Eisbad) gekühlt. Zur Hydrolyse^{b)} rührt man 100 ml Wasser in ca. 15 min ein und gibt bei ca. 0-5°C tropfenweise 3 ml 6 N HCl zu^{c)}; es wird mit 30 ml Wasser verdünnt und 5 min bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit ca. 100 ml Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet^{d)}. Der erhaltene farblose Feststoff (Schmp. 135°C) wird aus ca. 20 ml Ethanol umkristallisiert. Man erhält *meso*-(*R,S*)-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol^{e)} [Schmp. 135°C und R_f = 0.2 (Kieselgel, Petrolether/Essigsäureethylester 3:1)].

Anmerkungen:

- a) Der Feststoff wird über einen Pulvertrichter zugefügt; als Ersatz kann ein eingerolltes Filterpapier verwendet werden.
- b) Das Wasser wird über einen aufgesetzten Tropftrichter zudosiert.
- c) Die Zugabe der Säure muss vorsichtig erfolgen, da Gasentwicklung und Schaumbildung eintritt.

- d) Der abgesaugte Feststoff kann auf der Nutsche durch Abpressen und Ansaugen von Luft (ca. 15-30 min) weitgehend entwässert und unmittelbar aus Ethanol umkristallisiert werden.
- e) Mindestausbeute: 1.9 g (30%); Erfahrungswert: 1.9-5.3 g (30-82%), Erfahrungswert: Schmp. 135-137°C [Lit.: Ausb. 75%, Schmp. 137°C. – A. T. Rowland, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 1084].

Versuch 8b: Dünnschichtchromatographische Analyse



Die Dünnschichtchromatographie ist eine Mikromethode und wird zur Identifizierung von Substanzen, zur Reinheitsprüfung von Reaktionsprodukten (Einheitlichkeit) und zur qualitativen Verfolgung von Reaktionen genutzt. Man verwendet meist vorgefertigte DC-Platten, die mit Bindemittel vermischten Kieselgelen oder Aluminiumoxid beschichtet sind. Der besondere Vorteil liegt im geringen Substanz- und Zeitbedarf. Zur Auswertung der Chromatogramme werden R_f -Werte bestimmt.

$$R_f = \frac{\text{Entfernung Start-Substanzfleck (Mitte)}}{\text{Entfernung Start-Lösungsmittelfront}}$$

Die Sichtbarmachung der Substanzen erfolgt im ultravioletten Licht, durch Bedampfen mit z.B. Iod oder durch Besprühen mit geeigneten Reagenzien.

Chemikalien, Gefahren- und Sicherheitshinweise nach GefStoffV

- Petrolether (Sdp. 30-60°C): GHS02, 08; Gefahr; H224-H304 P210-P240-P331-P301+P310-P403+P235
- Diethylether: GHS02, 07; Gefahr; H224-H302-H336 EUH019-066 P210-P240-P403+P235
- Essigsäureethylester: GHS02, 07; Gefahr; H225-H319-H336 EUH066 P210-P240-P305+P351+P338

Apparatur: DC-Glaskammer, Filter, UV-Lampe.

Operationen: Auftüpfeln.

Vorschrift:

Während der Reaktion wird mit einer Pasteurpipette ein wenig der Reaktionslösung entnommen und die Probe in ein Reagenzglas überführt. Man verdünnt die Lösung mit 1 ml Wasser (Vorsicht: Gasentwicklung!) und überschichtet die wässrige Phase nach Abklingen der Gasentwicklung und Wärmetönung mit 1 ml Diethylether. Das Reagenzglas wird mit einem Gummistopfen verschlossen (Vorsicht: Reagenzgläser sind leicht zerbrechlich!) und das Gemenge kräftig geschüttelt. Nachdem sich organische und wässrige Phase wieder getrennt haben, wird mit Hilfe einer Pasteurpipette ein Tropfen der organischen Phase entnommen und dieser vorsichtig auf die Dünnschichtchromatographieplatte aufgetragen. Bitte tragen Sie auch verdünnte Lösungen des Ausgangsmaterials auf, um dieses so vom Produkt zu unterscheiden. Laufmittel: Petrolether/Essigsäureethylester (3:1).

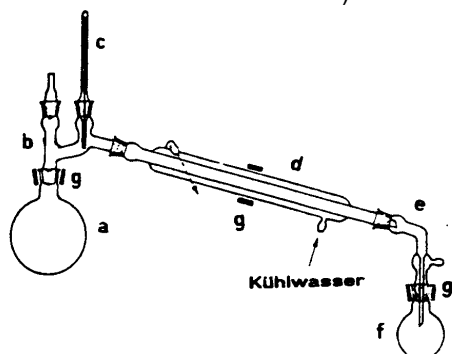
Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen:

Markieren Sie die Flecken und bestimmen Sie den R_f -Wert des Ausgangsmaterials und des Produktes.

Geräte und allgemeine Arbeitsmethoden im Labor

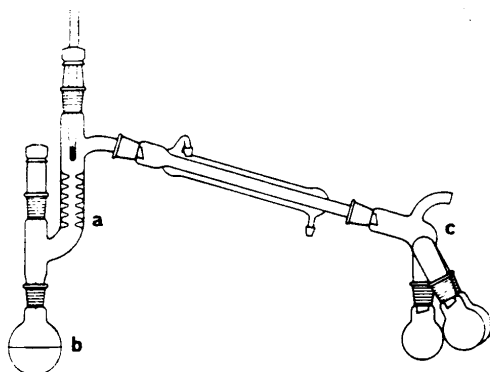
1. Auf- und Abbau einer Apparatur

Die meisten chemischen Reaktionen im Praktikum werden in Glasgeräten bzw. Glasapparaturen durchgeführt, die vom Praktikumssteilnehmer zu Beginn der Übung aus handelsüblichen Glasgeräten aufgebaut werden. Die verwendeten Schliffgeräte sind vorzugsweise mit Kegelschliffen der Größe NS 14.5 (TGL Normalschliff mit maximalem Durchmesser 14.5 mm) bzw. NS 29 versehen.



- a) Destillationskolben
- b) CLAISEN-Aufsatz
- c) Thermometer
- d) LIEBIG-Kühler
- e) Vorstoß
- f) Vorlage
- g) Klammerungsstellen

Abb. 1a: Destillationsapparatur (mit einfacher Vorlage)



- a) CLAISEN-Aufsatz
- b) Destillationskolben
- c) Spinne

Abb. 1b: Destillationsapparatur (mit Spinne)

Die Schliffkerne bzw. Hülsen (Abb. 2) der einzelnen Geräte (a) bis (g) sind vor dem Aufbau der Apparatur zu fetten.



Abb. 2: Schliffkern bzw. -hülse

Das Schmiermittel ist auf Kern bzw. Hülse dünn aufzutragen, so dass beim Zusammenfügen der (u. U. leicht erwärmten) Glasbauteile unter leichtem Druck und Drehen eine klare durchsichtige Schliffverbindung entsteht; das Schmiermittel darf nicht aus den Schliffen herausgedrückt werden.

Die spannungsfreie Halterung an zwei Punkten - am Schliff der Kolben (a) und (g) - ist wichtig; zur Sicherung ist auf eine lockere Klammerung des Kühlers (e) zu achten.

Falls sich beim Abbau einer Apparatur Schliffverbindungen nicht lösen, werden die Glasteile schwach erwärmt (Brandschutzbestimmungen beachten!).

Schläuche, die sich beim Abbau einer Apparatur nicht leicht entfernen lassen, sind abzuschneiden, um Glasschäden und eventuelle Verletzungen zu vermeiden.

2. Heizen

Das Erwärmen einer organischen Substanz in dem offenen Glaskolben oder einem offenen Glasgefäß mit der direkten Gasflamme ist grundsätzlich verboten. Zur schonenden und regulierbaren Erwärmung wird ein Wasserbad verwendet - entweder ein mit Wasser gefülltes Becherglas bzw. Metallgefäß (Abb. 3a) oder ein elektrisch beheiztes Wasserbad mit Wasserstandsregler.

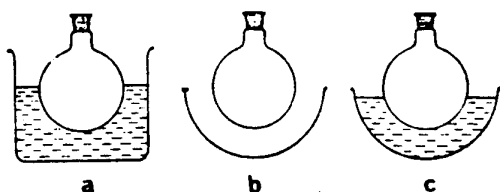


Abb. 3: Heizquellen

Im Luftbad wird der Kolben von der direkten Heizquelle durch ein Glasfasernetz oder besser durch eine Metallschale abgeschirmt (Abb. 3b). Mit sauberem Öl gefüllte Metallschalen (Ölbäder, Abb. 3c) ermöglichen ein Erhitzen auf ca. 200°C; das Öl darf keinesfalls Wasser enthalten, da sonst gefährliche Siedeverzüge auftreten können.

Öl- und Wasserbäder sind mit Thermometer auszurüsten, um unnötige Überhitzungen zu vermeiden.

3. Kühlen

Wasser und Eis sind gebräuchliche Kühlmittel. Kühler (Abb. 4) werden mit Leitungswasser durchströmt und bewirken bei Rückflussoperationen bzw. Destillationen die Kondensation des Lösungsmittels bzw. des Destillats.

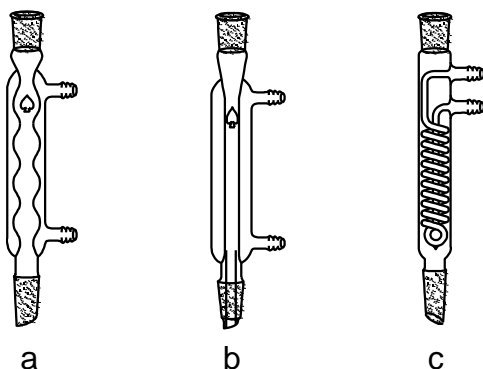


Abb. 4: Kühler

- a) Kugelkühler
- b) LIEBIG-Kühler
- c) DIMROTH-Kühler

Reaktionsgefäße oder Vorlagen werden bei manchen Operationen mit Eis oder einer Kältemischung (zerkleinertes Eis/Industriesalz = 3:1; Temperaturen bis -20°C) gekühlt.

4. Rühren

Rühren ist bei Reaktionen mit mehreren Phasen, bei Zudosierung der Komponente oder bei vorhandenem Bodenkörper erforderlich, um eine gute Durchmischung zu erreichen bzw. Siedeverzüge zu verhindern.

Bei Rühren über einen längeren Zeitraum oder in einem geschlossenen Gefäß verwendet man einen mit Paraffin- oder Ricinusöl geschmierten KPG-Rührer (kernegezogenes Präzisions-Glasgerät, Abb. 5a), der von einem Rührmotor angetrieben wird. Um einen Bruch zu vermeiden, sind sowohl die Kolben- als auch die Rührerhülse mit einer Stativklammer zu sichern (Abb. 5a). Die Rührerwelle wird mit einem in das Spannfutter des Rührmotors eingesetzten kurzen Glasstab durch einen etwa 5 cm langen Gummischlauch verbunden, so dass die Anordnung an Starrheit verliert (Abb. 5 b).

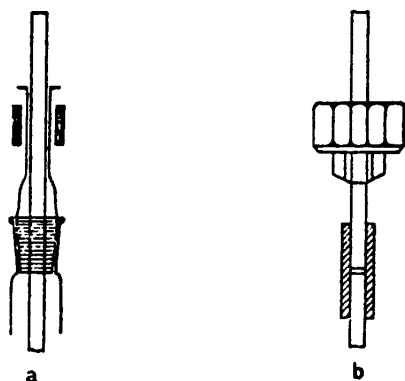


Abb. 5: Montage des KPG-Rührers

Bei Ansätzen in kleinerem Maßstab verwendet man einen Magnetrührer (Abb. 6) mit konischem Rührstab (Teflon-Beschichtung); dieser wird in den Rundkolben eingeführt. Die Rührgeschwindigkeit kann ebenso wie die Heiztemperatur eingestellt werden. Der konische Rührstab sollte sich gleichmäßig bewegen; die Durchmischung bei größeren Reaktionsvolumina ist häufig nicht ausreichend !

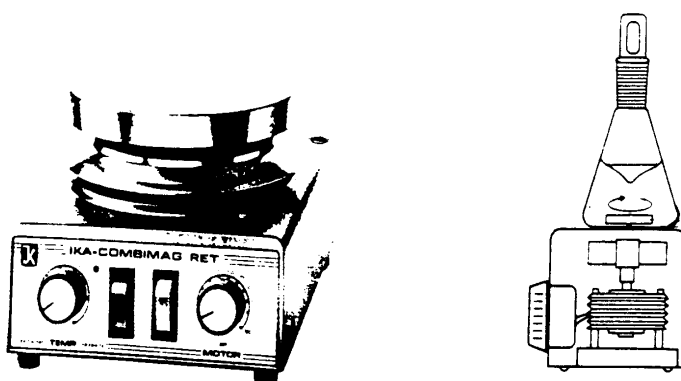


Abb. 6: Magnetrührer

5. Trocknen

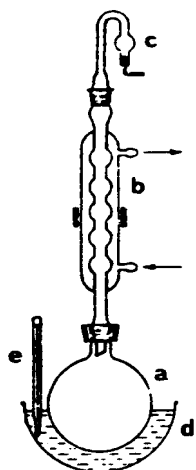
Nach Extraktion einer wässrigen Phase wird die separierte organische Phase in der Regel mit einem vorgeschriebenen Trockenmittel (z. B. Na_2SO_4 , CaCl_2 , K_2CO_3) behandelt; in einem Rundkolben oder einem Erlenmeyerkolben versetzt man den organischen Extrakt unter Rühren bzw. Schütteln in Abständen portionsweise mit dem pulverisierten Trockenmittel.

Das Trockenmittel wird in kleinen Portionen zugegeben, bis es als Pulver, d. h. nicht mehr verklumpt, vorliegt. Die getrocknete Lösung wird abfiltriert und das Trockenmittel mit wenig Lösungsmittel gewaschen.

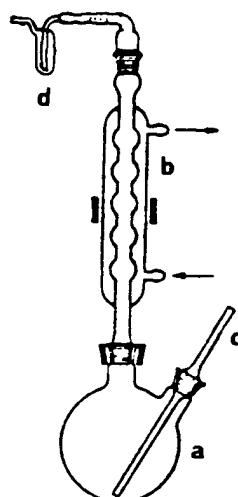
6. Standardapparaturen

Standardapparatur 1 (Abb. 7): wird zur Umkristallisation verwendet und für Reaktionen eingesetzt, die durch Erhitzen unter Rückfluss durchgeführt werden. Das Trockenrohr (c) darf nicht durch das Trockenmittel (z.B. CaCl_2) verstopft sein, da sich sonst in der Apparatur ein Überdruck ausbilden kann. Der Kolben (a) wird am Schliff eingespannt und der Kühler (b) zur Stabilisierung nur schwach befestigt.

Standardapparatur 2 (Abb. 8): wird zur Einleitung eines Gases in eine Lösung benötigt. Die Apparatur wird analog Abb. 7 eingespannt und kann sowohl unter Kühlung (Eisbad) als auch mit einer Heizquelle betrieben werden.



- a) Rundkolben
- b) Rückflusskühler
- c) Trockenrohr
- d) Ölbad
- e) Thermometer

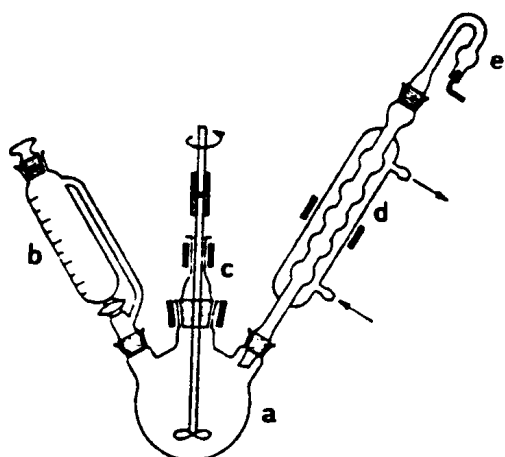


- a) Zweihalsrundkolben
- b) Rückflusskühler
- c) Gaseinleitungsrohr
(keine Siedekapillare)
- d) Blasenähler

Abb. 7: Standardapparatur 1

Abb. 8: Standardapparatur 2

Standardapparatur 3 (Abb. 9): wird für Umsetzungen benötigt, bei denen eine Flüssigkeit zu einer gerührten Lösung unter Rückfluss zudosiert wird.



- a) Dreihalskolben
- b) Tropftrichter (u. U. mit Druckausgleich)
- c) KPG-Rührer
- d) Rückflusskühler
- e) Trockenrohr

Abb. 9: Standardapparatur 3

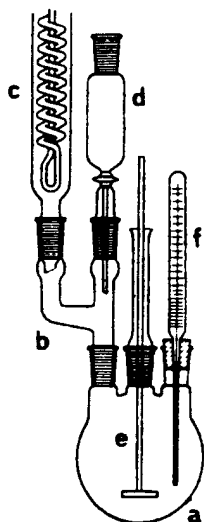
Das Hahnküken des Tropftrichters (b) ist vor dem Versuch frisch zu fetten, zu sichern und auf Dichtheit zu prüfen. An dieser Apparatur sind spannungsfrei zu klammern: der mittlere Schliff des Kolbens (a), die Hülse des Rührers (c) und des Kühlers (d) - und zwar jeweils am oberen Ende.

Zum Rühren kann ein Magnetrührer eingesetzt werden; als Reaktionsgefäß wird ein Zweihalsrundkolben mit Tropftrichter (b), Rückflusskühler (d) und Trockenrohr (e) verwendet. Falls eine feste Komponente zudosiert werden muss, wird an Stelle des Tropftrichters (b) ein Stopfen gesetzt.

Standardapparatur 4 (Abb. 10): wird verwendet, wenn eine flüssige oder gelöste Komponente zu einem Reaktionspartner unter Rühren und Temperaturkontrolle (Kühlung) zugefügt wird.

Die Hülsen des Kolbens (a) und des Rührers (c) werden eingespannt; der Tropftrichter (b) wird spannungsfrei befestigt.

Zum Rühren kann ein Magnetrührer eingesetzt werden; als Reaktionsgefäß wird ein Zweihalskolben mit Y-Stück (b), Rückflusskühler (c), Tropftrichter (d) und Sumpfthermometer (d) verwendet.



- a) Dreihalskolben
- b) Y-Stück
- c) Rückflusskühler
- d) Tropftrichter (u. U. mit Druckausgleich)
- e) KPG-Rührer
- f) Sumpfthermometer

Abb. 10: Standardapparatur 4

7. Reinigung der Glasgeräte

Der ordnungsgemäße Abbau der Apparatur und die Reinigung der Geräte gehören - ebenso wie die Entsorgung der Chemikalienabfälle - zur praktischen Übung.

Die Glasgeräte werden mechanisch mit Wasser, Bürste und Reinigungsmittel gereinigt. Bei hartnäckigen Verschmutzungen verwendet man entweder konzentrierte Salpetersäure oder ein organisches Lösungsmittel (Arbeitsschutzbestimmungen beachten !). Es wird mit wenig Aceton nachgespült und mit der Öffnung nach unten zum Trocknen gestellt.

Beim Aufbau von Apparaturen werden generell nur **trockene Glasgeräte** benutzt !

8. Schmelzpunktbestimmung

Zur Charakterisierung fester organischer Substanzen wird der Schmelzpunkt als Reinheitskriterium herangezogen. Eine organische Substanz gilt als rein, wenn der Schmelzpunkt in einem Temperaturbereich von höchstens 1°C liegt. Verunreinigte Substanzen schmelzen in der Regel unscharf über einen relativ breiten Temperaturbereich.

Der Schmelzpunkt einer organischen Substanz entspricht der Temperatur, bei der Feststoff und die Schmelze sich im Gleichgewicht befinden. Der Schmelzpunkt kann auch als Temperatur angesehen werden, bei welcher der Dampfdruck des Feststoffes und der Flüssigkeit gleich sind.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes eignet sich nur eine gereinigte und getrocknete Substanz. Die Kristalle sollen mit einem Pistill im Mörser oder - bei kleinen Mengen - mit einem Glasstab in einer Porzellanschale pulverisiert werden.

Der Schmelzpunkt wird mit einem Schmelzpunktapparat (Abb. 11) bestimmt; das Luftbad wird elektrisch erwärmt.

Eine dünnwandige Glaskapillare (etwa 10 cm lang, 1 bis 2 mm Durchmesser), die im unteren zugeschmolzenen Teil die Substanz enthält, wird durch eine durchbohrte Führung in das Gerät eingebracht.

Um die Glaskapillare zu füllen, wird das offene Ende vorsichtig mehrmals in die pulverisierte Substanz gedrückt. Die Kapillare wird mit der zugeschmolzenen Seite nach unten einige Male auf dem Labortisch aufgestoßen. Um eine dichte Packung zu erreichen, kann man die Kapillare mehrmals durch ein Glasrohr (0.5 bis 0.8 cm Durchmesser, 20 bis 40 cm lang) auf den Labortisch fallen lassen. Die Substanzprobe soll die Kapillare etwa 2 bis 3 mm füllen.

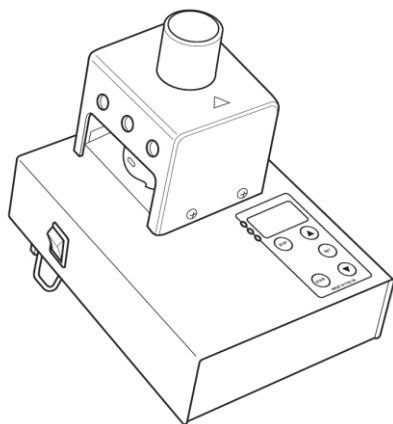


Abb. 11: Schmelzpunktbestimmungsapparatur SMP 10

Bedienung der digitalen Schmelzpunktbestimmungsapparatur SMP 10:

1. Eine geeignete Plateautemperatur wählen. Diese sollte etwa 10°C unter dem zu erwartenden Schmelzpunkt der jeweiligen Probe liegen.
2. Die Taste "Set" drücken und halten (die Plateau-Leuchte blinkt auf). Auf der Anzeige erscheint nun die gegenwärtige Plateautemperatur.
3. Die gewünschte Plateautemperatur kann nun mit Hilfe der Pfeiltasten eingestellt werden.
4. Die Taste "Start" drücken. Das Gerät heizt sich schnell auf die Plateautemperatur auf.
5. Nach Erreichen der Plateautemperatur sind sowohl die Plateau-Leuchte als auch die Heizleuchte aktiviert.
6. Das Röhrchen in eines der Löcher des Heizblocks einsetzen. Dies ist von beiden Seiten aus möglich. Das Röhrchen so positionieren, dass die Probe durch das Vergrößerungsglas deutlich zu sehen ist.
7. Erneut die Taste "Start" drücken. Der Heizblock heizt sich nun mit einer Rate von 2°C pro Minute auf.
8. Die Probe beobachten, bis sie zu schmelzen beginnt und die Temperatur von der Digitalanzeige ablesen. Nach dem Schmelzen die Taste "Stop" drücken. Alle Funktionsleuchten gehen aus und das Gerät kühlt sich auf die Umgebungstemperatur ab.
9. Durch erneutes Drücken der Taste Start kehrt das Gerät auf die Plateautemperatur zurück. Die Heizlampe leuchtet auf, selbst wenn die Temperatur über dem Plateau liegt und sich das Gerät in Wirklichkeit abkühlt.

Bei unbekanntem Schmelzpunkt ist es zweckmäßig, zwei Kapillaren zu füllen und den Schmelzpunkt zunächst mit einer Probe näherungsweise zu bestimmen; dann lässt man den Heizblock geringfügig abkühlen, um anschließend eine präzise Schmelzpunktbestimmung mit der zweiten Probe durchzuführen.

9. Kristallisation

Die Kristallisation bzw. Umkristallisation ist ein wichtiges Verfahren zur Reinigung organischer Verbindungen. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes kann der Reinheitsgrad der Substanz überprüft werden.

Das Umkristallisieren aus der Lösung hat die größte Bedeutung. Die verunreinigte Substanz wird in einem geeigneten Lösungsmittel unter Erwärmen gelöst; unter Umständen wird heiß filtriert und das Filtrat abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Lösungsmittel gewaschen.

Die wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Umkristallisation ist die Wahl des geeigneten Lösungsmittels: Es darf zum einen mit der Substanz keine chemischen Reaktionen eingehen, und die **Löslichkeitskurve** des umzukristallisierenden Stoffes muss zum anderen einen steilen Anstieg haben. Da im allgemeinen das Lösevermögen des Lösungsmittels unterhalb des Siedepunktes steiler ansteigt, wird die Lösung des Feststoffs im allgemeinen durch Erwärmen unter Rückfluss hergestellt (Ausnahme: Tieftemperaturkristallisation). Die Anforderungen an das geeignete Lösungsmittel sind komplex; im Labor werden allgemeine Regeln beachtet und experimentelle Erfahrungen berücksichtigt.

Im Idealfall soll die Löslichkeit der umzukristallisierenden Substanz im Lösungsmittel am Siedepunkt sehr gut, bei Raumtemperatur bzw. bei 0°C dagegen möglichst gering sein. Die Verunreinigung soll entweder in der Hitze nicht löslich sein (und wird durch Filtrieren der heißen Lösung abgetrennt) oder nach dem Abkühlen und Auskristallisieren der reinen Substanz in Lösung bleiben.

Der Siedepunkt des Lösungsmittels soll ca. 10 bis 15°C unter dem Schmelzpunkt der umzukristallisierenden Substanz liegen, um zu verhindern, dass sich beim Abkühlen ein Öl abscheidet.

Verunreinigungen erhöhen häufig die Löslichkeit einer Substanz; es ist deshalb nicht überraschend, dass sich die Löslichkeit der umkristallisierten Substanz und des Rohproduktes oft deutlich unterscheiden. Eine nützliche empirische Regel für die Umkristallisation lautet: *Simila similibus solvuntur*, d. h. *Ähnliches löst sich in Ähnlichem*. In Tabelle 1 sind gebräuchliche Lösungsmittel zur Umkristallisation aufgeführt.

Tabelle 1. Lösungsmittel zur Umkristallisation *)

Name	Formel	Sdp. (°C)	Schmp. (°C)
Aceton	(CH ₃) ₂ CO	56.1	-95
Benzol	C ₆ H ₆	80.2	5.5
Chloroform	CHCl ₃	61.3	-63.5
Diethylether	(C ₂ H ₅) ₂ O	34.6	-116
Dimethylformamid	HCON(CH ₃) ₂	153	-61
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	78.3	-114.3
Essigester	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77.2	-84
Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	210.9	5.7 ^{**})
Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	110.8	-95 ^{**})
Wasser	H ₂ O	100	0

*) vgl. Kenndaten und Gefahrensymbole

**) Erstarrungspunkt

Einfluss auf die Reinheit der kristallisierten Substanz hat auch die Kristallgröße bzw. -form. Durch spontane Abkühlung der filtrierten Lösung fallen meist sehr kleine Kristalle aus; aufgrund der großen Gesamtoberfläche werden größere Mengen an Verunreinigungen absorbiert. Bei extrem langsamer Abkühlung bilden sich große Kristalle aus, die oft durch Lösungsmiteinschlüsse verunreinigt sind.

Um ein optimales Kristallinat mittlerer Größe zu gewinnen, werden die aus dem Filtrat ausgefallenen Kristalle durch Erwärmen nochmals gelöst; die klare Lösung lässt man mit regelbarer Geschwindigkeit - d. h. beispielsweise in einem sich langsam abkühlenden Wasserbad - kristallisieren.

Auswahl des Lösungsmittels

In einer Vorprobe wird eine Spatelspitze der Substanz in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen Lösungsmittel versetzt. Falls bereits in der Kälte vollständige Lösung eintritt, ist das Lösungsmittel zur Umkristallisation ungeeignet.

Bei Substanzen, die wenig löslich oder unlöslich sind, erhitzt man vorsichtig zum Sieden. Um eine vollständige Auflösung zu erreichen, werden eventuell noch einige Tropfen Lösungsmittel zugesetzt.

Die heiße Lösung wird filtriert und nach dem Abkühlen der Niederschlag isoliert. Das Lösungsmittel ist zur Reinigung geeignet, wenn der Schmelzpunkt der beim Abkühlen auskristallisierten Substanz mit dem Schmelzpunkt der reinen Substanz übereinstimmt (oft nach mehrmaliger Umkristallisation !), bzw. wenn bei einer unbekanntem Verbindung nach mehrfacher Umkristallisation keine Schmelzpunktänderung eintritt. Das Lösungsmittel ist ungeeignet, wenn die Substanz aus der heiß gesättigten Lösung beim Abkühlen nicht auskristallisiert oder in der Hitze unlöslich bzw. sehr wenig löslich ist.

Durchführung der Umkristallisation

Die Substanz wird in einem Rundkolben mit einem definierten Lösungsmittelvolumen versetzt und mit aufgesetztem Rückflusskühler bis zum Sieden (Siedesteine oder Rühren!) erhitzt; das Lösungsmittelvolumen darf nicht zur vollständigen Lösung ausreichen.

Aufgrund der beträchtlichen Druckabhängigkeit und der unterschiedlichen Beeinflussung durch Verunreinigungen ist der Siedepunkt als Reinheitskriterium für Flüssigkeiten weniger geeignet als der Schmelzpunkt bei Feststoffen.

Für die Reinigung einer flüssigen Substanz, die Verunreinigungen mit einem geringen Dampfdruck beim Siedepunkt enthält (z. B. polymere Stoffe in technischen oder labormäßig hergestellten Rohprodukten), ist die *einfache Destillation* die adäquate Trennmethode.

Für Destillationen von Flüssigkeiten mit einem Sdp. zwischen 40 und 150°C wird die Apparatur (Abb. 13) verwendet.

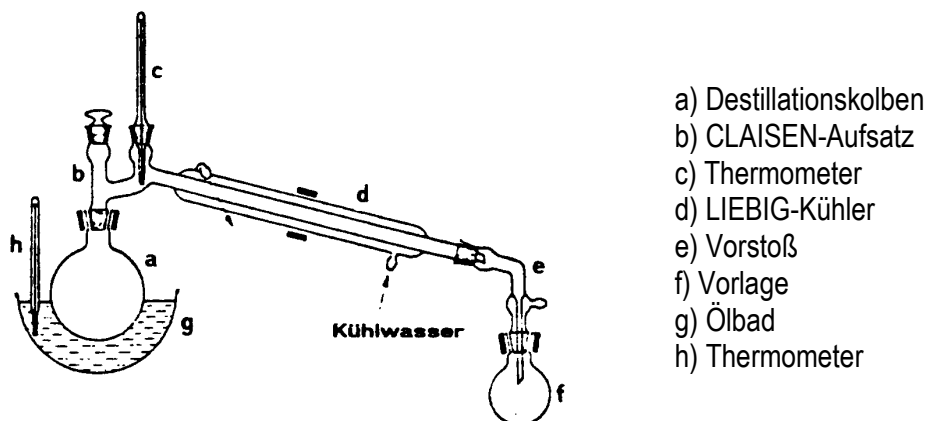


Abb. 13: Apparatur für die einfache Destillation bei Normaldruck

Mit einer Wärmequelle (g) (z. B. beheiztes Ölbad) wird die Flüssigkeit im Rundkolben (a) verdampft. Der Dampf steigt in den Destillationsaufsatz (b) und umspült dort die Thermometerkugel (c), so dass die Dampftemperatur am Thermometer abgelesen werden kann. Der Dampf strömt in den Kühler (d) und wird kondensiert. Das Kondensat fließt über den Vorstoß (e) in die Vorlage (f); sowohl Dampf als auch Kondensat haben die *gleiche* Strömungsrichtung.

Die trockene und saubere Destillationsapparatur wird aufgebaut und befestigt; Hinweise für das Fetten und den Zusammenbau von Schlifften sind zu beachten! Der Kolben (a) wird über einen Trichter maximal bis zu 60 % mit der zu destillierenden Flüssigkeit gefüllt.

Das Kühlwasser wird angestellt, und die Destillationsapparatur sorgfältig auf Dichtigkeit geprüft. Das Heizbad (g) wird reguliert, und die Temperaturänderung mit einem Thermometer (h) kontrolliert. Der Kolbeninhalt soll gleichmäßig und langsam sieden; innerhalb 1 Sekunde sollen nicht mehr als ein bis zwei Tropfen des klaren Destillats übergehen.

Die meisten Flüssigkeiten neigen zu Überhitzungen und beginnen erst über dem eigentlichen Siedepunkt - häufig stoßweise - zu sieden. Diese metastabilen Zustände, die zu *Siedeverzügen* führen, lassen sich durch *Siedesteine* (unglasierte, poröse Tonscherben) oder durch Rühren vermeiden. Die erhitzte Flüssigkeit muss - auf mindestens 10°C unter den Siedepunkt der flüchtigen Komponente - abgekühlt werden, bevor u. U. Siedesteine in den Kolben nachgefüllt werden. Der Siedeverzug wird sonst plötzlich aufgehoben und die Flüssigkeit spritzt aus der Apparatur.

Unter dieser Voraussetzung ist am Thermometer (c) eine konstante Temperatur ablesbar, die dem Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht entspricht; bei zu schnellem Destillieren wird der Dampf überhitzt. Die Destillation wird beendet, wenn der Siedepunkt durch Dampfüberhitzung um 2 bis 3°C über den zunächst konstanten Wert ansteigt und nur ein Restvolumen im Kolben ist.

Substanzen zersetzen sich u. U. unterhalb des Siedepunktes bei Normaldruck oder haben einen zu hohen Siedepunkt. Bei solchen Flüssigkeiten wird die Destillation unter *reduziertem Druck durchgeführt* (Abb. 14); die Siedetemperatur wird erniedrigt, da der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem reduzierten Druck wird. Mit der Membranpumpe wird ein Druck von 10 bis 15 mbar erreicht.

Die Siedepunktserniedrigung kann nach folgender Regel qualitativ ermittelt werden: Eine Druckminderung um die Hälfte erniedrigt den Siedepunkt um etwa 15°C .

Mit einem Magnetrührer wird die Flüssigkeit während der Destillation gleichmäßig gerührt, um Siedeverzüge zu vermeiden. Die Apparatur und der Vakuum-Kontroller (c) werden stets über ein Sicherheitsgefäß - z. B. WOULFE-Flasche (d) - an die Vakuum-Line (e) angeschlossen, um bei Siedeverzügen eine Verschmutzung der Line zu vermeiden.

Vakuum-Kontroller und Apparatur sind im Nebenschluß miteinander verbunden !

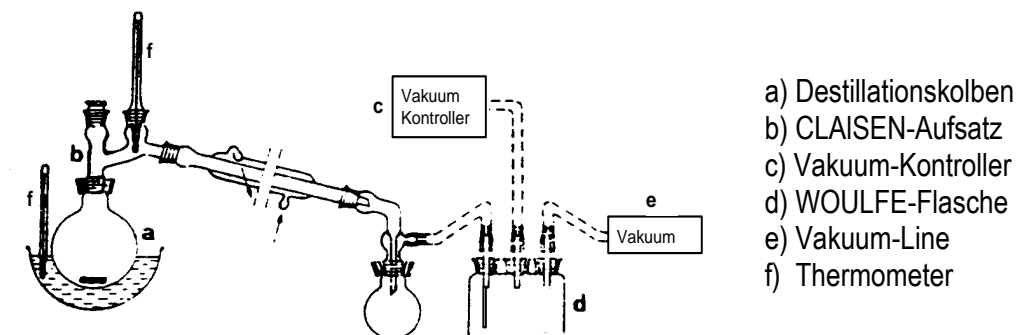


Abb. 14: Anordnung zur einfachen Vakuumdestillation

Während der Vakuumdestillation ist eine Schutzbrille zu tragen!

Der Destillationskolben (a) wird mit der zu destillierenden Flüssigkeit höchstens bis zur Hälfte des Gefäßvolumens gefüllt. Destillationsapparatur, WOULFE-Flasche und Vakuum-Kontroller werden mit dickwandigem Vakuumschlauch verbunden und an das Kontroller-Ventil der Vakuum-Line angeschlossen. Die Apparatur wird zunächst evakuiert und das erreichte Vakuum am Kontroller abgelesen.

Falls aufgrund undichter Schliffteile kein ausreichendes Vakuum erreicht wird, müssen diese sorgfältig gereinigt und erneut gefettet werden; der spannungsfreie Aufbau der Apparatur ist unbedingt zu überprüfen.

Nach Einstellung des Vakuums darf der Kolben mit dem Heizbad erwärmt werden; während der Destillation sind Temperatur und Vakuum ständig zu kontrollieren.

Nach Beendigung der Destillation muss zuerst die Heizquelle entfernt und der Kolben abgekühlt werden; erst danach darf durch Belüftung am Kontroller das Vakuum aufgehoben werden.

11. Extraktion

Bei der Extraktion wird eine gelöste Substanz aus einer flüssigen Phase in eine zweite flüssige Phase übergeführt; beide Phasen dürfen nicht mischbar sein. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise spricht man auch vom Ausschütteln.

Als Extraktionsmittel werden bevorzugt Diethylether, Dichlormethan oder Essigester verwendet; generell lassen sich alle Lösungsmittel einsetzen, die nicht mit der zu extrahierenden Phase mischbar sind.

Die Substanz verteilt sich auf beide Phasen entsprechend dem Verhältnis der Löslichkeiten (Verteilungsgesetz von Nernst). Falls die Substanz im organischen Extraktionsmittel wesentlich besser löslich ist als in der wässrigen Phase, so ist die Extraktion leicht möglich und erfolgreich.

Zum Ausschütteln benutzt man einen Scheidetrichter (Abb. 15) oder bei kleinen Flüssigkeitsvolumina einen Tropftrichter mit einem kurzen, schräg angeschliffenen Ansatzrohr.

Die zu extrahierende - meist wässrige - Lösung wird im Scheidetrichter mit $1/5$ bis $1/3$ des Volumens mit Extraktionsmittel versetzt; das Gefäß soll maximal zu $2/3$ gefüllt sein.

Der Scheidetrichter wird verschlossen - der Stopfen und das Hahnküken festgehalten - und vorsichtig geschüttelt. Es entsteht meist ein Überdruck; zum Ausgleich wird der umgekehrte Scheidetrichter durch kurzzeitiges Öffnen des Hahnküken (Ansatzrohr nach oben !) belüftet (Abb. 16). Diese Maßnahme wird wiederholt, bis kein Überdruck mehr vorhanden ist; danach wird ca. eine bis zwei Minuten kräftig geschüttelt.

Der Scheidetrichter wird in einen Stativring eingebracht (Abb. 15b); nach der Phasentrennung wird die untere Schicht durch den Auslauf abgelassen; die obere Schicht wird durch die obere Öffnung umgefüllt. Die unterschiedlichen Dichten sind zu beachten; Dichlormethan ist z. B. schwerer als Wasser (u. U. sind beide Phasen aufzubewahren).

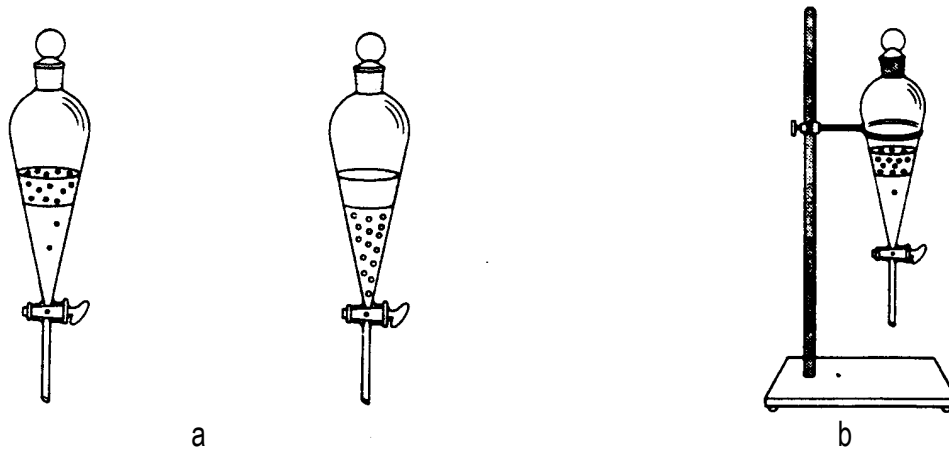


Abb. 15: Scheidetrichter (a) und Scheidetrichter im Stativring (b)

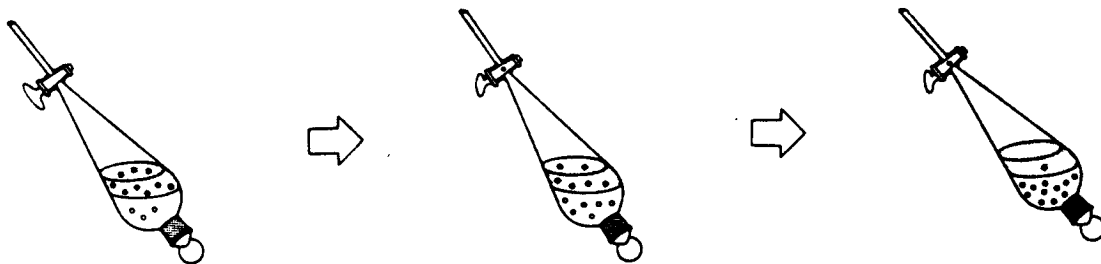


Abb. 16: Extraktionsvorgang

Bei einer einmaligen Trennoperation geht maximal Substanzmenge über, welche durch den Verteilungskoeffizienten und das Volumen des Extraktionsmittels festgelegt ist; mehrfache Extraktion mit kleineren Lösungsmittelvolumina ist wesentlich effektiver.

Anwendungsbeispiel

Eine in Wasser (W) wenig lösliche Substanz soll in einem Extraktionsmittel (E) 500mal besser löslich sein. Das Verhältnis der Konzentrationen der Substanz in den beiden Phasen - Extraktionsmittel Wasser - wird stets 500:1 betragen: der Verteilungskoeffizient k ist 500:

$$\frac{c_E}{c_W} = \frac{500}{1} = k$$

Die Konzentration der Substanz in einem bestimmten Wasservolumen wird gleich eins gesetzt; nach einmaligem Ausschütteln mit der gleichen Menge Extraktionsmittel beträgt die Konzentration der Substanz in Wasser nur noch $1/500$. Nach der Trennung der beiden Phasen wird diese Operation zweimal mit dem gleichen Lösungsmittelvolumen wiederholt; die Endkonzentration der Substanz im Wasser beträgt $(1/500)^3$.

Falls die wässrige Ausgangslösung nur einmal mit der dreifachen Menge an Extraktionsmittel extrahiert wird, hat die Endkonzentration der Substanz im Wasser den Wert:

$$\frac{1}{500} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{1500}$$

Ein gelöster Stoff wird demnach vollständiger extrahiert, wenn man mehrfach mit kleinen Lösungsmittelvolumina ausschüttelt.