



Praktikum Organische Chemie für das Lehramt und Chemieingenieurwesen ab WS 2012/13
Versuchsvorschriften

Ziel des Praktikums

Während dieses Praktikums sollen sich die Studierenden mit dem Aufbau von chemischen Apparaturen sowie der Vorbereitung und Durchführung von chemischen Synthesen vertraut machen. Dazu werden sowohl einfache chemische Trennverfahren (Destillation, Extraktion) als auch ein- und zweistufige Synthesen durchgeführt.

Ziel dieses Praktikums ist die Vermittlung und Festigung von grundlegenden Arbeitstechniken (Erhitzen unter Rückfluss, Filtration, Destillation, Extraktion, Umkristallisation, Bedienung von Rotationsverdampfern) sowie das Kennenlernen von grundlegenden Charakterisierungsmethoden (Brechungsindex- und Schmelzpunktbestimmung).

Zeitplan

- 1. Tag** Laborplatzübernahme, Antestat Fraktionierte Destillation, Aufbau der Destillationsapparatur
- 2. Tag** Fraktionierte Destillation
- 3. Tag** Isolierung von Trimyristin aus Muskatnuss
- 4. Tag** Verseifung von Trimyristin zur Myristinsäure
- 5. Tag** Aspirinsynthese
- 6. Tag** Synthese von D,L-Dibrombernsteinsäure
- 7. Tag** Synthese von Triphenylmethanol
- 8. Tag** Reserve / Reinigung Laborplatzausstattung
- 9. Tag** Reinigung Laborplatzausstattung / Laborplatzabgabe
- 10. Tag** Saalreinigung

Praktikum Organische Chemie für das Lehramt und Chemieingenieurwesen ab WS 2012/13
Versuchsvorschriften

Präparat 1: Trennung von Stoffgemischen durch fraktionierte Destillation

Literatur: Organikum, 23. Auflage, Wiley-VCH, Abschnitt 2.3

Anlagentyp: *fraktionierte Destillation mit Vigreux-Kolonnen unter Normaldruck*

Die verschiedenen Stoffgemische werden von den OC-Assistenten ausgegeben, in Mengen die einem 100-ml-Rundkolben als Destillationsvorlage entsprechen. Nach der destillativen Trennung sollen die Lösungsmittel anhand ihrer Siedepunkte und Brechungsindices identifiziert werden.

Allgemeines zur Destillation:

Zwei Substanzen mit einem Unterschied von > 20 °C in ihren Siedepunkten können durch Destillation einfach voneinander getrennt werden. Liegen die Siedepunkte näher beieinander, so gelingt die Destillation nicht so gut. Man findet im Kondensat der einen Substanz immer auch einen gewissen Anteil der zweiten Substanz.

Um solche Verbindungen destillativ voneinander zu trennen, bedient man sich einer sogenannten Kolonne (z.B.: Füllkörperkolonne, Vigreux-Kolonnen). Das sind Glasrohre mit Schikanen oder gefüllt mit Glasringen oder anderem Material, durch welche die in die Gasphase übergetretene Substanz streicht. Da die Kolonne nicht erhitzt wird, kondensiert die Substanz zum Teil wieder und läuft zurück. Ein geringer Teil der Substanz erreicht aber das Kolonnenende noch in der Gasphase und ist damit von dem Rest getrennt. Mit dieser Methode können Substanzen mit nahe beieinander liegenden Siedepunkten getrennt werden. Je länger eine Kolonne ist, desto besser gelingt die Trennung.

Anleitung zur Destillation:

Zuerst baut man die Destillationsapparatur wie in Abbildung 2 auf. Stellen Sie unter das Heizbad eine Hebebühne. Die Kühltöschle werden am Kähler montiert und einer dieser Schläuche mit der Wasserleitung verbunden (welcher?). Die Apparatur wird mit Hilfe von Klammern am Stativ befestigt. Am besten bringt man eine Klammer am Schliff des Sumpfkolbens an, die man relativ fest zieht (nicht zu fest) und eine zweite Klammer unter dem

Praktikum Organische Chemie für das Lehramt und Chemieingenieurwesen ab WS 2012/13
Versuchsvorschriften

Kühler, die aber nur leicht angezogen ist. Man füllt nun die zu destillierende Flüssigkeit in den Sumpfkolben (maximal halbvoll!) und fügt einige Siedesteinchen hinzu (ca. 3–5), die einen Siedeverzug verhindern. Jetzt wird das Kühlwasser langsam aufgedreht und so stark eingestellt, dass ein mäßiger Wasserstrom durch den Kühler läuft. Man taucht nun den Kolben in das Heizbad (Ölbad) (mit Hilfe der Hebebühne) und heizt langsam das Heizbad auf. Die Badtemperatur wird langsam gesteigert, bis die erste Komponente zu sieden beginnt und sich im Kühler Kondensat bildet. Bei konstant gehaltener Heizbadtemperatur destilliert man nun die erste Substanz ab. Bei der fraktionierten Destillation wird die Temperatur des Heizbades dann wieder gesteigert, wenn die erste Komponente abdestilliert ist. Die Destillation bitte nie bis zur Trockene durchführen! Am Ende der Destillation wird das Heizbad entfernt und die Heizquelle ausgeschaltet.

Allgemeine Vorsichtsmaßnahmen:

Destillationen werden grundsätzlich nicht bis zur Trockene durchgeführt, wegen der Gefahr von Überhitzung und Verätzung des Kolbens, Ansammlung explosiver Rückstände (z.B. Peroxide bei Ethern) u.a. Heizbäder müssen immer mit einem Kontrollthermometer überwacht werden. Ölbadern können wegen Qualmens nur bis ca. 180 °C benutzt werden. Über 200 °C sind Ölbadern zündfähig. **Heiße Ölbadern dürfen nie mit Wasser in Berührung kommen (explosionsartiges Verdampfen des Wassers!!)**

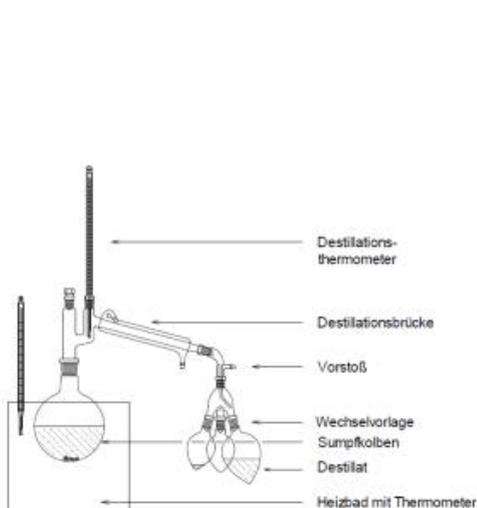


Abbildung 1: einfache Destillation

einfache Destillation

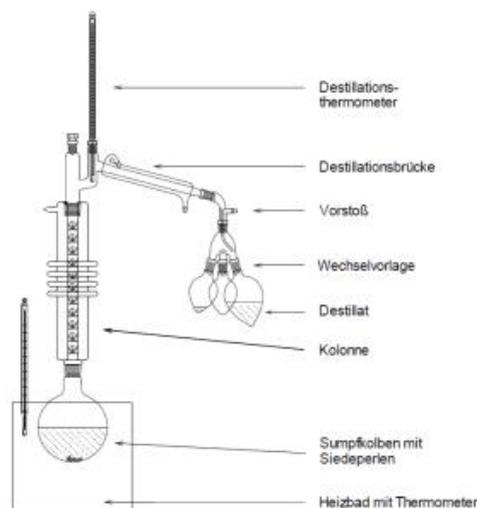


Abbildung 2: fraktionierte Destillation

fraktionierte Destillation

Praktikum Organische Chemie für das Lehramt und Chemieingenieurwesen ab WS 2012/13
Versuchsvorschriften

Präparat 2: A. Isolierung von Trimyristin aus Muskatnuss

Reaktionstyp: A. *Naturstoff-Isolierung*,

Arbeitsmethoden: Kochen unter Rückfluss, Heizen mit Ölbad, Abfiltrieren, Umkristallisation

Chemikalien: Muskatnuss gem., Dichlormethan, CaCl₂, Ethanol, Diethylether, HCl

Isolierung von Trimyristin:

Zur Extraktion von Trimyristin werden gemahlene Muskatnüsse (ca. 8 g) in einem, mit Rückflusskühler versehenen, 100-ml-Rundkolben mit Dichlormethan (70 ml) als Lösungsmittel etwa 90 min unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird rasch filtriert (Faltenfilter), wobei mit Dichlormethan (zweimal mit je ca. 20 ml) nachgespült wird. Das Eluat wird über CaCl₂ getrocknet (60 min), erneut filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt.

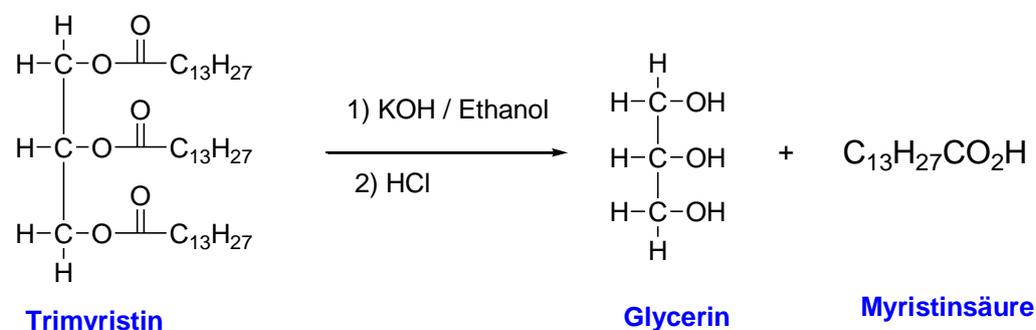
Der halb feste Rückstand (gelbe, hochviskose Flüssigkeit) wird in Ethanol (70 ml) aufgenommen. Sollte sich das Rohprodukt bei Raumtemperatur nicht lösen, dann sollte vorsichtig auf ca. 50 °C erhitzt werden. Anschließend lässt man die Lösung wieder auf Raumtemperatur abkühlen und kühlt im Anschluss mit einem Eis/Kochsalzbad. Das ausfallende, kristalline Trimyristin wird scharf abgesaugt (Nutsche) und mit **wenig** kaltem Ethanol gewaschen. Für den Fall, dass das Trimyristin immer noch nach Muskat riecht bzw. noch gelblich gefärbt ist, kann es aus Ethanol umkristallisiert werden (150 ml für 10 g Trimyristin). Das getrocknete Produkt sollte zum Schluss farb- und geruchslos sein.

Schmelzpunkt: 54–55 °C

Ausbeute:

Präparat 2: B. Hydrolyse von Trimyristin zur Myristinsäure

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Trimyristin (1,2 g, 1,6 mmol), KOH (0,6 g, 10mmol) und Ethanol (35 ml, 70 Vol%) werden in einem 100-ml-Einhalsskolben 2 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlung wird das Reaktionsgemisch mit Wasser (50ml) versetzt, mit Diethylether (30 ml) extrahiert. Die etherische Phase wird zunächst beiseite gestellt. Die wässrige Phase wird mit halbkonz. HCl (ca. 3 ml) angesäuert und wiederum mit Diethylether (2 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet (über Nacht oder mind. 2 h) und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird gut getrocknet und aus *iso*-Hexan bei tiefer Temperatur (Eisfach KS) oder mit Hilfe eines enthaltenden Eis/Kochsalzbads kristallisiert. Das kristalline Produkt wird kalt abgesaugt und getrocknet. Anschließend wird der Schmelzpunkt bestimmt.

Ausbeute: 1,13 g (100 %)

Schmelzpunkt: 53,8 °C

Lit.: (a) R. Ikan, *Natural Products*, p 26, Israel Universität Press, Jerus. (b) F. W. Semmler, *Berichte* **1890**, 23, 1803.

Praktikum Organische Chemie für das Lehramt und Chemieingenieurwesen ab WS 2012/13
Versuchsvorschriften

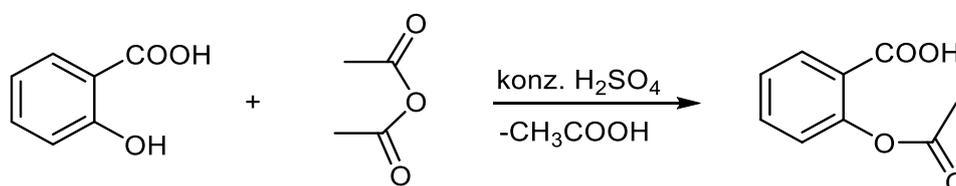
Präparat 3: Synthese von Aspirin (Acetylsalicylsäure)

Reaktionstyp: Veresterung

Arbeitsmethoden: Kochen unter Rückfluss, Heizen mit Ölbad, Abfiltrieren, Umkristallisation

Chemikalien: Salicylsäure, Essigsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

In einen 100-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Magnetrührer werden 5,75 g (41,6 mmol) Salicylsäure mit 4,8 ml (50,8 mmol) Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Unter Rühren wird für 15 min auf 60 °C erhitzt. Im Anschluss wird für etwa 5 min auf 90 °C erhitzt. Der Kolben mit dem Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gekühlt. Das ausfallende Rohprodukt wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen.

Allgemeines zur Umkristallisation:

Beim Umkristallisieren nutzt man die Tatsache aus, dass Verunreinigungen bedingt durch ihren mengenmäßig kleinen Anteil (<5–10 %) besser in bestimmten Lösungsmitteln löslich sind als die eigentliche Substanz (> 90 %). Für das vollständige Auflösen der Substanz ist daher eine relativ große Lösungsmittelmenge notwendig. Durch Wärmezufuhr wird die Löslichkeit der Substanz beträchtlich erhöht, wodurch die notwendige Lösungsmittelmenge erheblich reduziert wird. Man gibt zur Substanz, die man umkristallisieren möchte, eine bestimmte Menge eines Lösungsmittels und erwärmt bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels (das ist die höchste, erreichbare Temperatur unter Normalbedingungen). Die Menge des Lösungsmittels soll so gewählt werden, dass sich die Substanz in der Siedehitze noch nicht vollständig lösen

Praktikum Organische Chemie für das Lehramt und Chemieingenieurwesen ab WS 2012/13
Versuchsvorschriften

kann. Anschließend gibt man in kleinen Portionen solange von dem Lösungsmittel zu, bis sich die Substanz gerade gelöst hat. Auf diese Weise hat man eine gesättigte Lösung der Substanz hergestellt. Sollten noch ungelöste Verunreinigungen im Gemisch vorhanden sein, dann wird das Gemisch heiß filtriert, um diese unlöslichen Bestandteile zu entfernen. Anschließend lässt man die gesättigte Lösung langsam abkühlen. (Die geeignete Wahl des Lösungsmittels und dessen Menge kann zwar aus Löslichkeitstabellen ermittelt werden, es gehört allerdings eine gewisse Portion an Erfahrung dazu, um diesen Vorgang optimal zu gestalten.) Beim Abkühlen sinkt die Löslichkeit der Substanz und sie kristallisiert langsam aus. Die Kristalle sinken zu Boden und das über den Kristallen stehende Lösungsmittel enthält jetzt die löslichen Verunreinigungen, sowie geringe Menge der eigentlichen Substanz. Die Kristalle können dann abfiltriert und getrocknet werden, und die Substanz besitzt jetzt eine höhere Reinheit als vorher.

Umkristallisation:

In einem 50-ml-Einhalskolben mit Rückflusskühler, wird die Acetylsalicylsäure unter Rühren in ca. 5 ml eines Ethanol/Wasser-Gemisch (v/v 1:4) zum Rückfluss erhitzt. Sollte sich die Acetylsalicylsäure nach ca. 15 Minuten noch nicht vollständig gelöst haben, so gibt man in kleine Portionen des Ethanol/Wasser-Gemisch hinzu, bis sich in der Siedehitze alles gelöst hat.

Die Lösung lässt man langsam auf Raumtemperatur abkühlen, wobei Acetylsalicylsäure farblos auskristallisiert. Danach kühlt man den Kolben mit der Mutterlauge im Eiswasser ab, um weiteres Produkt auskristallisieren zu lassen und die Ausbeute zu erhöhen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und anschließend unter Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 85 %

Schmelzpunkt: 136 °C

Praktikum Organische Chemie für das Lehramt und Chemieingenieurwesen ab WS 2012/13
Versuchsvorschriften

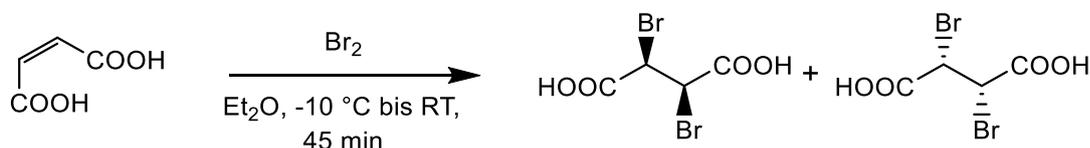
Präparat 4: Synthese von D,L-Dibrombernsteinsäure

Reaktionstyp: *elektrophile Addition*

Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Lichtausschluss, Kühlen mit Eis/Kochsalzbad, Desaktivieren von Brom, Umkristallisation

Chemikalien: Maleinsäure, Brom, Diethylether, Kochsalz, Ethanol

Reaktionsgleichung:



Hinweise:

Vor dem Arbeiten mit Brom muss eine 0,2 M Natriumsulfitlösung in ausreichender Menge vorbereitet werden, sodass alle Glasgeräte, die mit Brom in Kontakt gekommen sind, direkt gespült werden können.

Das Abmessen und die Zugabe des Broms erfolgt über eine Spritze in Gegenwart der Praktikumsaufsicht.

Durchführung:

In einem mit Aluminium-Folie umwickelten 100-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Innenthermometer und Calciumchlorid-Trockenrohr werden 35 ml wasserfreier Diethylether auf etwa -10 °C abgekühlt (Eis/Kochsalzbad). Man gibt dann unter kräftigem Rühren unmittelbar nacheinander jeweils auf einmal 4,39 g (28 mmol) Brom und danach sofort 2,90 g (25 mmol) feingepulverte Maleinsäure zu. Hierauf entfernt man das Kältebad und lässt die Innentemperatur auf Raumtemperatur ansteigen. Das Anspringen der Reaktion ist deutlich am raschen Temperaturanstieg zu erkennen. Man lässt das Reaktionsgemisch für 45 min bei Raumtemperatur rühren. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch im Scheidetrichter nacheinander mit 15 ml Wasser, 30 ml 0,2 M Natriumsulfitlösung und noch zweimal mit je 15 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der

Praktikum Organische Chemie für das Lehramt und Chemieingenieurwesen ab WS 2012/13
Versuchsvorschriften

Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend in wenig Isohexan suspendiert, abgesaugt und anschließend unter Feinvakuum getrocknet. Man erhält die D,L-Dibrombernsteinsäure als farblose Kristalle (4,83 g, 70 %) mit einem Schmelzpunkt von 166-167 °C.

Hinweise zur Versuchsvorbereitung:

- Studieren Sie den Mechanismus der elektrophilen Addition von Halogenen an C-C-Doppelbindungen
- Bei dieser Reaktion entsteht ein racemisches Gemisch aus D- und L-Dibrombernsteinsäure. Machen Sie sich mit der Fischer-Projektion von Molekülen vertraut. Stellen Sie die Produkte dieser Reaktion in der Fischer-Projektion dar und bestimmen Sie die Konfiguration der Stereozentren.
- Wie wirkt sich die Konfiguration der C-C-Doppelbindung in der Maleinsäure auf die relative Stellung der Carboxylgruppen in der Bromoniumion-Zwischenstufe aus? Welche Möglichkeiten gibt es für das Bromidion die Bromoniumionzwischenstufe nukleophil zu öffnen und welches Produkt entsteht dabei?

Quellen:

- Eicher-Tietze, Org.-chem. Grundprakt., 1. Aufl., S. 68
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, Organische Chemie, 3. Auflage



Praktikum Organische Chemie für das Lehramt und Chemieingenieurwesen ab WS 2012/13
Versuchsvorschriften

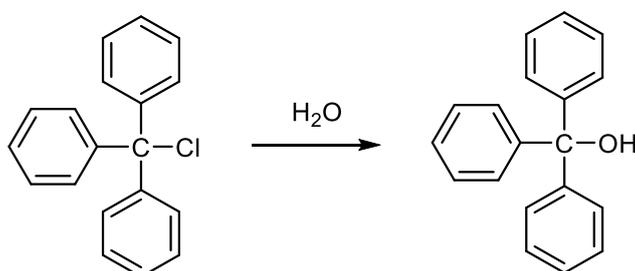
Präparat 5: Darstellung von Triphenylmethanol (Tritylalkohol)

Reaktionstyp: Nucleophile Substitution (S_N^1 -Reaktion) am tertiären C-Atom

Arbeitsmethoden: Heizen mit Ölbad, Abfiltrieren, Umkristallisation

Chemikalien: Tritylchlorid, H_2O

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

In einem 100-ml-Dreihalskolben wird eine Suspension aus Triphenylmethyl-chlorid (3,0 g, 10 mmol) in Wasser (50 ml) 10 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung wird das Produkt abgenutscht und aus Ethanol umkristallisiert.

Schmelzpunkt:

Ausbeute:

Quelle:

1) Organikum, S. 206 (19. Ausgabe)

2) K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, Organische Chemie, 3. Auflage, S. 208 ff