

Praktikum in Organischer Chemie für Lehramtskandidaten Teil I



Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg

WS 2005 / 2006

Allgemeines zur Durchführung

Im Rahmen dieses Praktikums soll durch einfache Versuche das Reaktionsverhalten der wichtigsten organisch-chemischen Substanzklassen aufgezeigt und so das Verständnis für die Organische Chemie erleichtert werden.

Über alle Versuche wird ein Protokoll angefertigt, das in Stichworten die gemachten Beobachtungen und die jeweiligen Reaktionsgleichungen wiedergibt.

Der Wissenskontrolle dient eine Klausur nach Abschluß des Praktikums, die Fragen aus allen Bereichen (Vorlesung, Seminar, Praktikum) beinhaltet. Für den erfolgreichen Abschluß des Praktikums ist mindestens die Hälfte der erreichbaren Punkte erforderlich.

Tag 1

1 Reaktionen der Alkane

1.1 Ein ml *n*-Octan wird mit einem Tropfen Brom (Abzug!) versetzt. Reaktion? Unter kurzem Schütteln hält man das Reagenzglas vor die aufgestellte Lampe. Anschließend prüft man die Gasphase über dem Octan mit einem kleinen Streifen feuchten Indikatorpapiers. Welche Reaktion ist abgelaufen und welche Reaktionsprodukte können hierbei entstehen? (Beachten Sie hierbei, daß ein großer Überschuß an *n*-Octan gegenüber Brom vorgelegen hat!)

1.2 In je einem Reagenzglas werden ein ml *n*-Octan und ein ml *iso*-Octan (2,2,4-Trimethylpentan) mit einem Tropfen (Pipette!) Brom versetzt, umgeschüttelt und in einiger Entfernung von der Lampe aufgestellt. Man vergleiche die Zeitpunkte der Entfärbung des Broms. Wie lässt sich der Unterschied erklären? Welches Reaktionsprodukt entsteht überwiegend aus dem *iso*-Octan?

Vorsicht bei allen Versuchen mit Brom! Bromdämpfe nicht einatmen, Hautkontakt vermeiden, im Abzug arbeiten, Brom nicht abwiegen sondern im Meßzylinder abmessen (d=3.12) !

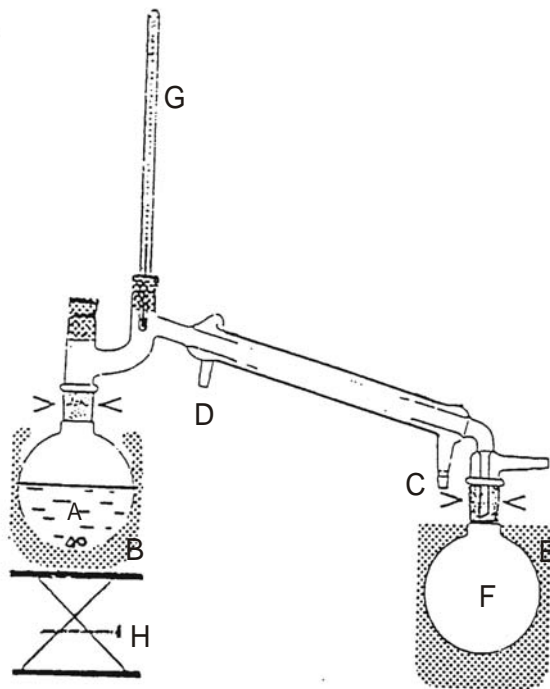
Erste Hilfe: Haut sofort mit Ethanol, verdünnter Sodalösung und viel Wasser waschen, an die frische Luft gehen!

2 Synthese und Reaktionen von Verbindungen mit C-C-Mehrfachbindungen (Eliminierung und Addition)

2.1 Darstellung von Cyclohexen

50 g Cyclohexanol und 20 ml Phosphorsäure (85 %) werden in eine Destillationsapparatur gebracht und zum Sieden erhitzt (Heizpilz – Stufe II). Bei 95 °C beginnt die Destillation von Wasser und Cyclohexen. Fällt die Temperatur am Thermometer auf etwa 70 °C ab und trennt sich das Gemisch im Kolben F in zwei Schichten, so bricht man die Destillation ab. Die untere aus Wasser und Spuren von Cyclohexanol bestehende Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt, die obere Schicht in einem

Erlenmeyerkolben über Natriumsulfat getrocknet. Das trockene Rohprodukt wird bei Normaldruck destilliert. Dabei wird langsam auf 110 – 120 °C aufgeheizt (Heizpilz-Stufe II).



- A Reaktionsgemisch mit Siedesteinen
- B Heizpilz
- C Kühlwassereinlaß
- D Kühlwasserauslaß
- E Becherglas mit Eiswasser
- F Auffanggefäß
- G Thermometer
- H Hebebühne

Siedepunkt und Ausbeute des Reaktionsproduktes sind zu bestimmen.

Wieviel Prozent der theoretisch, bei vollständiger Umsetzung von Cyclohexanol zu Cyclohexen, zu erwartenden Menge an Olefin sind bei der Reaktion gebildet worden?

Zur Identifizierung des Reaktionsproduktes werden die folgenden, für ungesättigte Kohlenwasserstoffe charakteristischen Reaktionen ausgeführt:

Fünf Tropfen Cyclohexen werden tropfenweise mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Dann versetzt man die Lösung mit einem Tropfen Phenolphthalein-Lösung und mit verdünnter Natronlauge bis zur Rotfärbung. Es scheidet sich öliges 1,2-Dibromcyclohexan ab.

Man gebe einen Tropfen Cyclohexen zu zwei ml Wasser und füge drei Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung zu. Beim Durchschütteln verschwindet die violette Farbe und es scheidet sich Braunstein ab (Baeyersche Probe).

2.2 Man löse in einem Reagenzglas einige Tropfen Maleinsäuredimethylester, in einem zweitem einige Tropfen Cyclohexen in Chloroform. Zu beiden Lösungen fügt man tropfenweise Brom-Chloroform-Lösung. Erklären Sie ihre Beobachtung!

Zur Reaktionsmischung aus Cyclohexen/Brom fügt man zwei ml Wasser und testet die Lösung mit Indikatorpapier (vgl. mit Befund bei 1.1).

2.3 Zu je einem ml 1-Hexen und 1-Hexin gibt man unter Schütteln einen ml Kaliumpermanganat-Lösung. Formulieren Sie die eingetretenen Reaktionen!

Vergleichen Sie damit das Verhalten von einem ml *n*-Octan gegenüber einem ml Kaliumpermanganat-Lösung.

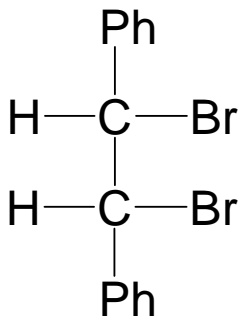
Tag 2

2.4 Bromierung von E-1,2-Diphenylethylen (E-Stilben) (Abzug !)

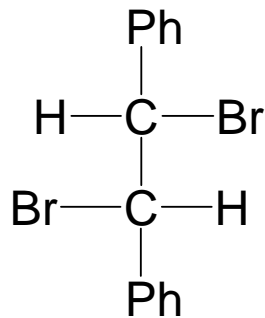
20 g *E*-Stilben werden in einem 500 ml Kolben in 160 ml Dichlormethan gelöst. Wenn alles Stilben gelöst ist, mißt man 60 ml einer 10 %igen Brom-Dichlormethan-Lösung (hergestellt durch vorsichtiges Eingießen von 10 ml Brom in einen Meßzylinder und Auffüllen auf 100 ml mit Dichlormethan) ab. Die Bromlösung fügt man unter kräftigem Umschwenken in drei Portionen á 20 ml zu dem gelösten Stilben, wobei man jeweils vor jeder erneuten Zugabe das Verschwinden der Bromfarbe abwartet. Ein weißer Niederschlag scheidet sich ab. Sind die gesamten 60 ml Bromlösung zugegeben, schwenkt man noch einige Minuten kräftig um. Die Bromfarbe sollte nun bestehen bleiben. Ist dies nicht der Fall, füge man ml-weise weiter Bromlösung hinzu bis keine Entfärbung mehr erfolgt. Einige Tropfen Cyclohexen werden hinzugefügt, so daß die

Farbe des Broms gerade verschwindet. Nach der Entfärbung kühlt man den Kolben einige Minuten im Eisbad und filtriert mit Hilfe eines Büchner-Trichters. Die Kristalle werden mit 50 ml eiskaltem Dichlormethan gewaschen und trocken gesaugt.

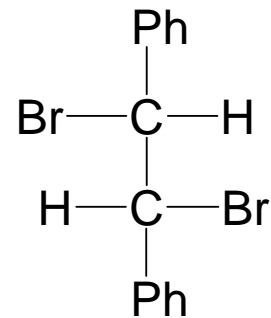
Ausbeute und Schmelzpunkt des Produktes sind zu bestimmen und das Produkt für nachfolgende Versuche aufzubewahren. Anhand des Schmelzpunktes ist zu entscheiden, welches 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan entstanden ist:



erythro-Stilbendibromid
(*meso*-Verbindung)
Fp. 235-237°C



threo-Stilbendibromid
(Racemat)
Fp. 114°C



Man formuliere mit Hilfe von Sägebock- bzw. Newmann-Projektionsformeln die Bromaddition und beschreibe die Chiralitätszentren in der *R,S*-Nomenklatur! Formulieren Sie in der gleichen Weise die Bromaddition an *Z*-Stilben!

2.5 10 g Maleinsäure und 30 ml 24 %ige Salzsäure (dargestellt durch Addition von zwei Teilen conc. Salzsäure zu einem Teil Wasser) werden in einem 125 ml Erlenmeyerkolben im Wasserbad *leicht* erwärmt, bis der Feststoff gelöst ist. Nach dem Aufklaren der Lösung wird 30 min. im siedenden Wasserbad erwärmt. Dabei beginnt nach 5 – 10 min. ein weißer Niederschlag auszufallen. Nach 30 min. wird das Reaktionsgemisch abgekühlt. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und viermal mit je 100 ml kaltem Wasser gewaschen. Man saugt 10 min. lang Luft durch das filtrierte Produkt und bestimmt Schmelzpunkt und Ausbeute. Welches Produkt ist entstanden? Man vergleiche hierzu dessen Schmelzpunkt mit dem des Ausgangs-

stoffmaterials, dem von *R,S*-Chlorbernsteinsäure (168 - 171 °C) und dem von Fumarsäure (278 °C).

Außerdem führe man eine Halogenbestimmung nach Beilstein durch: Man bringt eine Substanzprobe mittels eines *ausgeglühten* Kupferdrahtes in den Saum einer entleuchteten Bunsenflamme; in Gegenwart von Halogenverbindungen bilden sich Kupferhalogenide, die den Flammensaum grün bis grünblau färben. (Man überzeuge sich mit einer authentischen Halogenverbindung von der Empfindlichkeit des Nachweises.)

2.6 Unter Eis-Kochsalz-Kühlung gibt man zu 3,0 g (4,5 ml) 2-Methyl-2-buten in einem großen Reagenzglas 5,0 g (5,7 ml) Salpetrigsäurepentylester und tropft langsam 5,0 ml conc. Salzsäure dazu (Abzug). Die Mischung wird blau und erstarrt allmählich zu einem weißen Kristallbrei. Der Niederschlag wird auf einer Nutsche abgesaugt (Membranpumpe), mit *wenig(!)* eiskalten Ethanol gewaschen und durch Durchsaugen von Luft und Einstellen in den Exsikkator bzw. Trockenschrank getrocknet. Ausbeute? Rückschlüsse auf die Orientierung der C=C-Doppelbindung lassen sich aus dem Verhalten des Additionsproduktes beim Erhitzen in protonenhaltigen Lösungsmitteln ziehen:

Sekundäre Nitroverbindungen (in Lösung blau gefärbt, im festen Zustand farblos als Dimere vorliegend) werden hierbei in Oxime umgelagert, wobei die blaue Farbe in gelb übergeht; tertiäre Nitrosoverbindungen bleiben unverändert.

Man löse die erhaltene Substanz in 20 ml Ethanol, erhitze am siedenden Wasserbad und füge einen Tropfen ethanolischer HCl hinzu! Befund?

Tag 3

2.7 Diphenylacetylen (*Tolan*)

10,0 g Kaliumhydroxid werden in 100 ml Ethylenglycol in einem 250 ml Kolben unter Erwärmen in Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 16,0 g Stilbendibromid (aus Versuch 2.4) und einige Siedesteine, versieht den Kolben mit einem Kühler (ohne Wasserkühlung) und erhitzt mittels eines Heizpilzes langsam zum Rückfluß. Nach 20 min. bei leichtem Sieden gießt man die heiße Lösung (man halte den Kolben mit

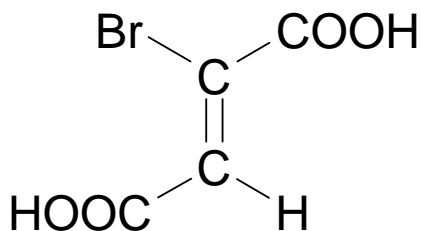
einer Klammer!) in ein 500 ml Becherglas und lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Nun fügt man unter ständigem Umschwenken *langsam* 150 ml eiskaltes Wasser hinzu. Das Produkt scheidet sich als gelb-orange semikristalline Masse ab. Man kühlt 10 – 15 min. im Eisbad und saugt schließlich den Niederschlag mit Hilfe eines Büchner-Trichters ab, wäscht mit 150 ml kaltem Wasser nach und trocknet, wie bei Versuch 2.6 beschrieben. Ausbeute?

Das Rohprodukt wird aus möglichst wenig 95 % Ethanol (ca. 10 ml Alkohol für 1,5 g Rohprodukt) umkristallisiert. Die Ausbeute und der Schmelzpunkt sind zu bestimmen.

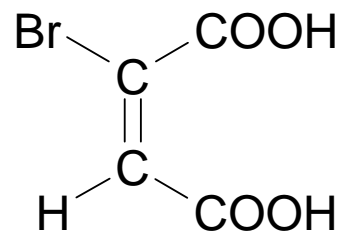
2.8 Zu einem ml conc. Bromwasserstoffsäure fügt man soviel (etwa eine gehäufte Spatelspitze) Acetylendicarbonsäure (Hautkontakt vermeiden!), wie zur Erzeugung einer konzentrierten Lösung erforderlich ist. Der Feststoff löst sich beim Schütteln auf; dabei erwärmt sich die Mischung. Den nach dem Abkühlen erhaltenen Kristallbrei gießt man auf einen Tonteller und trocknet durch Verreiben.

Man kann leicht feststellen, ob bei der durchgeführten Addition von HBr an die Dreifachbindung zwei Mol oder nur ein Mol HBr pro Mol Alkin umgesetzt wurden. Dazu löst man eine kleine Probe des erhaltenen Additionsprodukts in einem ml Wasser und versetzt mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung. Welche Aussage kann man aus dem Versuchsergebnis machen?

Die beiden möglichen Monoadditionsprodukte stellen ein *Z/E*-Isomerenpaar dar. Sie besitzen unterschiedliche Schmelzpunkte.



Fp. 185 – 186 °C



Fp. 136 – 138 °C

Bestimmen Sie den Schmelzpunkt der erhaltenen Substanz nach dem Trocknen. Welches Isomer ist entstanden?

2.9 Zu einem ml verdünnte NH_3 -Lösung und einigen Tropfen Silbernitratlösung gibt man einen Tropfen 1-Hexin und schüttelt um.

Wie kann man das Ergebnis deuten?

Tag 4

3 Elektrophile Substitution an Aromaten

3.1 Man gebe zu zwei ml Benzol einen ml einer Brom-Chloroform-Lösung und erwärme vorsichtig. (Abzug!) Die entweichenden Dämpfe prüfe man (Abzug!) mit feuchtem Indikatorpapier. Gibt man vorsichtig eine kleine Spatelspitze AlCl_3 hinzu, so tritt sofort eine Reaktion ein. Die entstehenden Nebel werden durch feuchtes Indikatorpapier geprüft. Erklärung und Formulierung der Reaktion!

3.2 Fünf ml einer 0,1 M Phenol-Lösung in Eisessig werden aus einer Pipette in einen mit 50 ml Wasser gefüllten Erlenmeyer-Kolben gegeben. Man titriert mit einer 0,1 M Brom-Lösung in Eisessig bis zur bleibenden Färbung.

Wieviel Mol Brom werden vom Phenol aufgenommen? Welche Struktur hat das Reaktionsprodukt?

Der gleiche Versuch wird mit fünf ml einer 0,1 M Methoxybenzol-Lösung in Eisessig durchgeführt. Wieviel Mol Brom werden jetzt aufgenommen?

Diskutieren Sie die unterschiedlichen Versuchsergebnisse von 3.1 und 3.2 bezüglich der Leichtigkeit der Reaktion mit dem Brom!

3.3 In ein großes Reagenzglas gibt man fünf ml 35 %ige Salpetersäure und kühlt von außen mit Eis. Innerhalb von 10 min. gibt man tropfenweise aus einem kleinen Reagenzglas die ebenfalls gekühlte Lösung von einem g Phenol in 10 ml Chloroform zu. Die Lösung färbt sich gelb bis braun. Nachdem alles Chloroform/Phenol zugetropft ist, versetzt man nacheinander mit 15 ml Chloroform und 20 ml Wasser. Danach wird mit einem Glasstab zur Vermischung der beiden Phasen einige Zeit umgerührt, die wässrige Phase (oben!) mit einer Pipette entfernt und die Chloroform-Lösung mit einigen Körnchen Calciumchlorid getrocknet.

Qualitative Analyse der Nitrierungsprodukte: Von der oben erhaltenen Chloroform-Lösung wird ein Dünnschichtchromatogramm angefertigt. Auf einer Dünnschichtfolie (Kieselgel neutral mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄) trägt man nebeneinander auf einer Startlinie (ca. 2 cm über dem Folienende mit Bleistift anzeichnen) mit einer Kapillare folgende Lösungen auf:

1. Phenol
2. Reaktionsgemisch
3. *o*-Nitrophenol
4. *m*-Nitrophenol
5. Reaktionsgemisch
6. *p*-Nitrophenol (jeweils in Chloroform gelöst)

Als Laufmittel verwendet man Toluol-Essigsäureethylester 5:1. Nach einer Laufstrecke von ca. 10 cm nimmt man die Folien aus der Dünnschichtkammer, trocknet mit einem Fön und zeichnet die Substanzflecken unter einer UV-Lampe an. Die Nitrophenole können auch durch Ammoniakdämpfe sichtbar gemacht werden. Hierbei bilden sich intensiv gelbe Flecken.

Welche Reaktionsprodukte sind bei der Nitrierung des Phenols entstanden? Erklärung!

Tag 5

3.4 Azokupplung reaktionsfähiger aromatischer Verbindungen:

Helianthin (*p*-Dimethylaminoazobenzol-sulfonsäure Nosalz) (Abzug!)

Vier g (0,025 mol) Sulfanilsäure werden in 10 ml 2 N Natronlauge gelöst; dazu fügt man die Lösung von 1,6 g Natriumnitrit in 20 ml Wasser. Unter Eiskühlung wird hierauf diese Lösung in 10 ml 2 N Salzsäure eingegossen.

Vorher hat man 2,4 g *N,N*-Dimethylanilin in einem 250 ml Kolben in 20 ml 1 N Salzsäure gelöst und fügt nun die oben bereitete Lösung von Na-diazobenzolsulfonat zu der des Dimethylanilinsalzes. Wenn man hierauf bis zur deutlich alkalischen Reaktion Natronlauge zufügt, so scheidet sich sehr bald das Natriumsalz des Farbstoffes ab. Nach fünf min. verdünnt man das Reaktionsgemisch auf das Dreifache mit Wasser und erwärmt am Heizpilz bis alles gelöst ist. Beim Abkühlen scheidet sich das Helianthin erneut kristallin ab und kann abgesaugt werden.

Man prüfe das Verhalten einer verdünnten wässrigen Lösung des Farbsalzes gegenüber Säure!

3.5 Drei Spatelspitzen Naphthalin werden in zwei ml conc. Schwefelsäure gegeben. Die Mischung wird im siedenden Wasserbad vorsichtig geschüttelt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann gibt man **nach erfolgter Kühlung mit Leitungswasser tropfenweise(!!!)** etwa einen ml Wasser hinzu. Die gebildeten Naphthalinsulfonsäuren scheiden sich teilweise als Öl ab. Nach dem Anreiben mit einem Glasstab beginnt im Verlauf von etwa 10 min. die Kristallisation. Der erhaltene Kristallbrei wird auf einem Tonteller gegeben und mit einem Glasstab verrieben. Untersuchen Sie das Lösungsverhalten des Eduktes und des erhaltenen Produktes gegenüber Wasser.

Formulieren Sie das Versuchergebnis!

3.6 Indol wird als π -Überschuß-Heterocyclus sehr leicht elektrophil substituiert. Dies läßt sich mit folgendem Versuch zeigen: 0.2 g Indol werden in 10 ml Ethanol gelöst und mit vier ml 10% iger KOH versetzt. Bis zur beginnenden Trübung wird tropfenweise Wasser zugesetzt (ca. 17 ml). Unter Schütteln gibt man in kleinen Portionen eine Lösung von 0.43 g Iod in 10 ml gesättigter KI-Lösung. Der sofort auftretende Niederschlag von 3-Iodindol wird abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet.

Fp.?

Tag 6

4 Nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom

4.1 In je ein Reagenzglas gibt man zu fünf ml 0,4 %iger alkoholischer Silbernitratlösung einige Tropfen *n*-Butylchlorid, *n*-Butylbromid und *n*-Butyliodid (jeweils die gleiche Menge!). Man beachte die Zeit bis zum Auftreten eines Niederschlages der Silberhalogenide. Durch welche Reaktion werden die Halogenidionen gebildet, die als Silberhalogenide gefällt werden? Leiten Sie aus dem Versuchsergebnis die relativen Bindungsfestigkeiten der Kohlenstoff-Halogen-Bindung ab.

4.2 In je einem Reagenzglas gibt man zu fünf ml 0,4 %iger alkoholischer Silbernitratlösung einige Tropfen *n*-Butylbromid, *t*-Butylbromid und Brombenzol.

Erklären Sie die unterschiedliche Zeitdauer bis zum Auftreten des Silberhalogenid-Niederschlags!

4.3 In einem Reagenzglas gibt man zu fünf ml 8 %iger Kaliumiodid-Lösung in Aceton einige Tropfen *n*-Butylbromid. Wie ist das Auftreten des Niederschlages zu erklären?

4.4 In ein großes Reagenzglas gibt man zwei mmol Natriumsulfid (enthält 9 H₂O), 15 ml Wasser und vier mmol Benzylchlorid und erwärmt eine Stunde unter öfterem Umschütteln im Wasserbad auf 80 – 90 °C (Abzug!). Dann kühlt man ab. Dabei wird die organische Phase fest. Die Kristalle werden scharf abgesaugt und getrocknet.

Fp. ?

Fp. von Dibenzylsulfid 49°C!

Natriumsulfid reagiert in wässriger Lösung alkalisch; welches Produkt hätte bei dieser Nebenreaktion entstehen können? Formulieren Sie die abgelaufene Reaktion!

4.5 In ein normales Reagenzglas gibt man drei mmol Triethylamin (Abzug!) und 0,35 ml Benzylchlorid (Vorsicht !!!) und erwärmt auf dem Wasserbad auf 70 °C. Beobachtung? Formulieren Sie die Reaktion.

4.6 Ein ml 2-Phenylethylbromid wird mit drei ml methanolischer Kalilauge versetzt und fünf min. am siedenden Wasserbad erwärmt. Zum Rückstand gibt man drei ml Wasser und teilt die wässrige Emulsion in zwei Hälften. Die eine Hälfte wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Beobachtung? Den anderen Teil säuert man mit Salzsäure an und prüft tropfenweise mit Bromwasser. Erklären und formulieren Sie die erhaltenen Ergebnisse.

4.7 In ein großes Reagenzglas gibt man unter Kühlung zu fünf ml *t*-Butanol 10 ml conc. Salzsäure und schüttelt um. Den gleichen Versuch führt man mit *n*-Propanol anstelle des *t*-Butanols durch. (Die eingesetzten Alkohole sind in Wasser löslich; *t*-Butylchlorid und *n*-Propylchlorid sind mit Wasser nicht mischbar!)

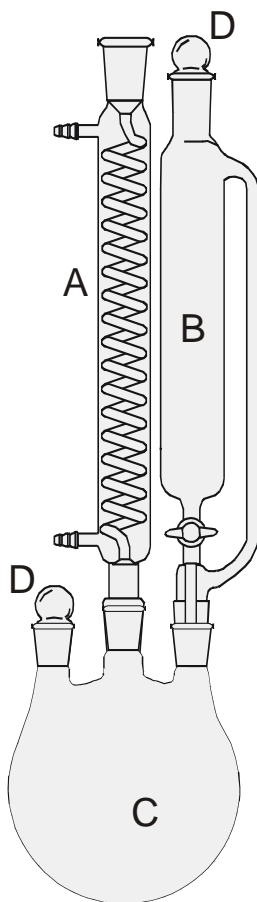
Leiten Sie aus dem Versuchsergebnis Zusammenhänge zwischen Kohlenwasserstoffskelett und Leichtigkeit der Substitution der OH-Gruppe in einem Alkohol ab.

Tag 7

4.8 Eine Spatelspitze Triphenylmethanol wird in 0,5 ml conc. Schwefelsäure gelöst. Anschließend wird die Lösung tropfenweise (Vorsicht!) mit eiskaltem Wasser verdünnt! – Befund?

4.9 Darstellung von *t*-Butylchlorid aus *t*-Butanol

Unter dem Abzug läßt man zu 30 g *t*-Butanol in einem 1 l - Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter mit Druckausgleich 33 ml Thionylchlorid langsam zutropfen (Reaktionszeit ca 0,5 Stdn.). Man beobachtet Erwärmung und Gasentwicklung. Anschließend erhitzt man auf dem Wasserbad (Stufe 3, 60 °C) eine Stunde unter schwachem Rückfluß. Danach läßt man abkühlen, setzt 100 ml Wasser zu und trennt im Scheidetrichter die untere Schicht ab. Die obere Schicht (*t*-Butylchlorid) wird zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen und 15 min. über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wird auf dem Heizpilz (Stufe 1) destilliert. Der Siedepunkt des Produktes und die Ausbeute sind zu bestimmen.



- A Rückflußkühler
- B Tropftrichter mit Druckausgleich
- C Dreihalskolben
- D Glasstopfen

Tag 8

5 Reaktionen der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen

5.1 Zu zwei ml Benzaldehyd gibt man sechs ml Ether und zwei ml gesättigte Natriumhydrogensulfit-Lösung und schüttelt kräftig durch. Formulieren Sie die hierbei beobachtete Reaktion!

5.2a Eine Lösung von 0,5 ml Aceton in zwei ml Wasser wird mit zwei ml einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Das ausgeschiedene Phenylhydrazon saugt man ab, wäscht mit wenig kaltem Alkohol und anschließend mit wenig Ether. Nach dem Trocknen bestimmt man den Schmelzpunkt.

5.2b Man gebe zu einem ml Isopropanol einen ml Kaliumchromat-Lösung und dann unter Schütteln 20 Tropfen conc. Schwefelsäure; die Lösung wird grün. Nach dem Verdünnen mit 10 ml Wasser gibt man etwa fünf ml einer schwefelsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu. Es scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab. Man filtriere ab und vergleiche den Schmelzpunkt mit dem des Produktes aus 5.2a.

5.3 Zu einem ml einer wässrigen Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung, die mit einigen Tropfen Thymolblau versetzt ist, gibt man einen Tropfen Propionaldehyd. Was passiert und wie kann man das Versuchsergebnis deuten. Propionaldehyd reagiert, wie man sich leicht überzeugen kann, neutral; ebenso reagiert die Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung neutral.

5.4 Dibenzalaceton durch Aldolkondensation

Fünf g Natriumhydroxid werden in 25 ml Wasser in einem 250 ml Erlenmeyer-Kolben gelöst. Man füge 25 ml Ethanol hinzu, schüttelt um und lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Nun fügt man nacheinander 2,9 g (3,6 ml) Aceton und 10,6 g (10,5 ml) Benzaldehyd hinzu. Die Lösung färbt sich gelb bis orange und erwärmt sich etwas; ein gelber Niederschlag fällt aus. Das Reaktionsgemisch wird gelegentlich umgeschüttelt, das Reaktionsprodukt nach ca. 15 min. abgesaugt. Man wäscht mit wenig eiskaltem Alkohol nach und saugt trocken (ca. fünf Minuten). Ausbeute und Schmelz-

punkt des Rohproduktes sind zu bestimmen. Anschließend wird das Rohprodukt aus möglichst wenig Essigsäureethylester umkristallisiert und erneut Ausbeute und Schmelzpunkt bestimmt.

5.5 Man verdünne fünf Tropfen Silbernitrat-Lösung mit zwei ml Wasser, gebe einen Tropfen verd. Natronlauge hinzu und versetze mit verd. Ammoniak bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird auf zwei Reagenzgläser verteilt; in ein Reagenzglas gibt man einen Tropfen Propanal, in das andere einen Tropfen Aceton (Propanon). Beide Reagenzgläser werden in ein heißes Wasserbad gestellt. Befund?

5.6 a) 0,5 ml Acetaldehyddiethylacetal werden zu fünf ml einer Mischung aus Fehlingscher-Lösung I und II (1:1) gegeben. Man erwärme am heißen Wasserbad!

b) 0,5 ml Acetaldehyddiethylacetal werden zu zwei ml Wasser gefügt (Beobachtung!). Nach Zugabe eines Tropfens 2 N-Salzsäure schüttelt man ein bis zwei Minuten kräftig durch (Beobachtung?). Schließlich werden dem Reaktionsgemisch wie in a) fünf ml einer 1:1-Mischung aus Fehlingscher Lösung I und II zugefügt. Man erwärme im heißen Wasser.

Vergleichen Sie die Befunde von a) und b).

5.7 a) Man vergleiche das Verhalten einer Glucose- bzw. einer Rohrzucker-Lösung gegenüber einer 1:1 Mischung aus Fehling I und Fehling II auf dem heißen Wasserbad!

b) Eine Rohrzucker-Lösung wird nach Zugabe einiger Tropfen verd. Schwefelsäure ca. fünf Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man eine 1:1 Mischung aus Fehling I und Fehling II hinzu und erhitzt erneut im Wasserbad. Befund?

Tag 9

5.8 Cannizzaro Reaktion von 4-Chlorbenzaldehyd (Abzug!)

In einem 250 ml Erlenmeyer-Kolben löst man 28 g Kaliumhydroxid in 40 ml destilliertem Wasser (Vorsicht, die Lösung wird warm!). Während die KOH-Lösung auf Raumtemperatur abkühlt, löst man in einem 125 ml Erlenmeyer-Kolben 15 g 4-Chlor-

benzaldehyd in 40 ml Methanol. Dann fügt man die Aldehyd-Methanol-Lösung in einer Portion zu der wässrigen KOH-Lösung. Der 250 ml Erlenmeyer-Kolben wird kräftig umgeschwenkt, um beide Lösungen zu mischen. Die Mischung erwärmt sich. Nach einigen Minuten sollte sich ein Niederschlag des Kaliumsalzes der 4-Chlorbenzoesäure bilden. Man hält das Gemisch eine Stunde bei 55 – 65 °C (Innentemperatur ab und zu mit Thermometer prüfen!) durch gelegentliches Erhitzen auf dem Wasserbad. Durch regelmäßiges Umschwenken wird ein Überhitzen verhindert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen 500 ml Scheidetrichter gegossen, der 200 ml kaltes destilliertes Wasser enthält. Eventuell im Erlenmeyer-Kolben zurückbleibendes Material wird mit 25 ml Methylenchlorid in den Scheidetrichter gespült. Die Mischung wird durchgeschüttelt und die beiden Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 25 ml Methylenchlorid extrahiert. Die wässrige Phase wird zur späteren Aufarbeitung beiseite gestellt.

Die vereinigten, organischen Auszüge werden zweimal mit 25 ml gesättigter Bicarbonat-Lösung gewaschen und ca. 10 min. über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert vom Trockenmittel ab und destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Zu dem zurückbleibenden Öl fügt man 24 ml Hexan und einen ml Aceton und erhitzt die Lösung am Rückfluß. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, saugt die Kristalle ab und wäscht sie mit 10 – 15 ml eiskaltem Hexan. Nach einigen Minuten Trocknen an der Luft sind die Ausbeute und der Schmelzpunkt des 4-Chlorbenzylalkohols zu bestimmen.

Die wässrig alkalische Phase wird in einem 500 ml Erlenmeyer-Kolben gebracht und mit 40 ml conc. Salzsäure versetzt. Die resultierende Lösung sollte nun stark sauer reagieren (mit *pH*-Papier prüfen!). Man kühlt im Eisbad und saugt den weißen kristallinen Niederschlag von 4-Chlorbenzoesäure ab. Das Reaktionsprodukt wird auf einem Uhrglas ausgebreitet und Ausbeute bzw. Schmelzpunkt am nächsten Praktikumstag bestimmt.

6 *Keto-Enol-Tautomerie*

6.1 Zu je einem ml Ethanol, Aceton und einer wässrigen Phenol-Lösung gibt man einige Tropfen Eisen(III)-chloridlösung. Was beobachten Sie dabei? Erklärung!

6.2 Ein ml Acetessigsäureethylester wird jeweils mit

6.2.1 drei ml 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung überschichtet und eine Stunde stehen gelassen,

6.2.2 einigen Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung versetzt,

6.2.3 zwei ml Bromwasser versetzt.

6.2.4 Zu 6.2.2 werden einige ml Bromwasser gegeben.

Formulieren Sie Ihre Beobachtungen!

Tag 10

7 Reaktionen der Carbonylgruppe in Carbonsäuren und in ihren Derivaten

(Alle Arbeiten mit Benzoylchlorid unbedingt im Abzug durchführen!)

7.1 Ein ml Benzoylchlorid (Vorsicht! Abzug!) wird mit fünf ml Wasser zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein Niederschlag. Prüfen Sie die wässrige Phase mit einem Indikatorpapier.

Formulieren Sie die abgelaufene Reaktion!

Der Niederschlag wird abgesaugt und in einem Reagenzglas mit zwei ml Wasser versetzt. Löslichkeit? Anschließend versetzt man mit einem ml verd. Natronlauge und schüttelt um. Erklären Sie die Beobachtung!

7.2 In ein großes Reagenzglas gibt man 40 ml conc. Ammoniak, kühlt von außen mit Eis und gibt langsam vier ml Benzoylchlorid hinzu. Der entstehende farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol und anschließend mit Ether gewaschen. Fp.?

7.3 1,8 g Phenol und 1,1 g KOH löst man in 20 ml Eiswasser (großes Reagenzglas) und versetzt langsam mit 2,3 ml Benzoylchlorid. Nach der Zugabe des Benzoylchlorids erhitzt man fünf min. am siedenden Wasserbad, gibt nach dem Abkühlen ein g NaHCO_3 hinzu und bringt die entstandene ölige Phase durch Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation. Die farblosen Kristalle werden abgesaugt, auf einen Tonteller gebracht und getrocknet. Fp.?

7.4 Ein ml Benzoesäuremethylester und vier ml methanolische Kalilauge werden am Wasserbad einige Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man zwei ml Wasser hinzu, filtriert und säuert das Filtrat mit 2 N-Salzsäure an. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Fp.?

7.5 Zwei Spatelspitzen Benzamid (aus 7.2) kocht man mit Natronlauge und prüft das entstehende Gas mit feuchtem Indikatorpapier. Welche Reaktionsprodukte sind entstanden? Formulieren Sie die Reaktion!

7.6 Man gebe in je ein Reagenzglas zu einem ml 0,1 N NaOH-Lösung, die mit Phenolphthalein versetzt ist, zwei ml Benzoylchlorid, Benzoesäureanhydrid und Benzoesäuremethylester (0,1 M Lösungen in Dioxan). Die Lösungen werden mehrfach umgeschüttelt und dabei wird auf die Zeitdauer bis zum Umschlagspunkt des Indikators nach farblos geachtet.

In je ein Reagenzglas gibt man zu einem ml 0,1 N NaOH-Lösung, die mit Phenolphthalein versetzt ist, zwei ml Benzoesäuremethylester und Benzamid-Lösung (0,1 M Lösungen in Dioxan). Man stellt beide Reagenzgläser zusammen in ein Wasserbad von 70 – 80 °C und bestimmt die Zeitdauer bis zur Entfärbung des Indikators.

7.7 Zwei ml handelsübliches Speiseöl werden mit acht ml methanolischer Kalilauge versetzt. Die zunächst nicht mischbaren Flüssigkeiten werden im Wasserbad für fünf min. zum schwachen Sieden erhitzt, Das dabei verdampfende Methanol wird nachgefüllt. Der sich beim Abkühlen abscheidende Kristallbrei wird getrocknet. Einen Teil der Kristalle löst man in Wasser und säuert an. Erklären Sie die Beobachtungen dieses Versuches!

Einen anderen Teil des erhaltenen kristallinen Niederschlags löst man in wenig Wasser und gibt die wässrige Lösung zu einem Gemisch aus fünf ml Wasser und einem Tropfen Olivenöl und schüttelt kräftig um. Erklären Sie den hierbei erzielten Effekt! Schütteln Sie zum Vergleich die Mischung von fünf ml Wasser und einem Tropfen Olivenöl ohne Zusatz.

7.8 Zwei Spatelspitzen Benzoesäure werden mit einem ml Ethanol und drei Tropfen conc. Schwefelsäure etwa eine min. im Wasserbad zum Sieden erhitzt. Man nimmt

den süßlichen Geruch des Benzoessäureethylesters wahr. Verdünnt man mit fünf ml Wasser, so scheidet sich der Ester als Öl ab. Wiederholt man den Versuch ohne Schwefelsäure, so tritt kein Estergeruch auf!

7.9 Synthese von Isoamylacetat (Abzug!)

In einen 250 ml Kolben gibt man nacheinander 50 ml Eisessig (Abzug!) und 40 ml 3-Methyl-1-butanol. Zu der durchmischten Lösung fügt man unter Umschwenken vorsichtig (die Lösung erwärmt sich) 10 ml conc. Schwefelsäure. Man gibt einige Siedesteine zu, setzt einen Rückflusskühler auf und erhitzt eine Std. zum Sieden. Hierauf wird die Lösung abgekühlt, in einen Scheidetrichter gebracht und mit 100 ml destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Schließlich wird die organische Phase dreimal mit je 50 ml 5 %iger wässriger Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen (Vorsicht, Kohlendioxid wird entwickelt!). Man überzeuge sich, daß die wässrige Phase der letzten Extraktion nicht mehr sauer reagiert! Anschließend wird die organische Phase zweimal mit 10 ml gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen. Hierauf trocknet man die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Trocknen (ca. 15 min., die Lösung muß klar sein!) filtriert man in einen 100 ml Kolben, fügt einige Siedesteine zu und destilliert das Filtrat mit einem Heizpilz (keine offene Flamme!). Siedepunkt und Ausbeute sind zu bestimmen!

8 Säuren und Basen in der Organischen Chemie

8.1 Zu je zwei ml Wasser gibt man einen Tropfen Phenolphthalein-Lösung und zwei Tropfen verd. Natronlauge. Diese Lösung wird auf zwei Reagenzgläser verteilt. Zu einem Teil gibt man einen ml einer 1 M Ethanol-Lösung, der andere Teil wird mit einem ml einer 1 M Phenol-Lösung (wässrige Lösungen) versetzt. Wie läßt sich das unterschiedliche Ergebnis erklären?

8.2 Prüfen Sie die ausstehenden Lösungen von Essigsäure, Chloressigsäure, Trichloressigsäure und Trifluoressigsäure (alles 1 N wässrige Lösungen) mit einem Spezialindikatorpapier. Geben Sie eine qualitative Deutung der beobachteten Unterschiede.

8.3 Zu je zwei ml der 0,1 N Lösung von Diethylamin, Anilin und Acetamid in einem Ethanol-Wasser-Gemisch gibt man einen Tropfen Mischindikator. Nachdem man die Farbreaktion festgestellt hat, versetzt man jede dieser Lösungen mit einem Tropfen verd. Salzsäure.

8.4 Prüfen Sie den pH -Wert einer wässrigen Aminoessigsäure-Lösung. Begründen Sie das Versuchsergebnis!