

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

**Skriptum
zum Organisch-chemischen Praktikum
für Studierende des Lehramts**



(2. Auflage: Oktober 2005)

Herausgeber:

Jörg Butenuth, Philipp Reiß und Michael Schween

(auf der Grundlage des Skriptums zum Organisch-chemischen Grundpraktikums von
C. Reichardt, T. Carell, C. Auel und M. Schween)

Liebe Studierende,

das vorliegende Praktikumsskriptum soll Sie beim Vorpraktikum zum Organisch-Chemischen Praktikum für Studierende des Lehramts an Gymnasien begleiten. Ziel dieses ersten Teils des Praktikums ist es, Sie in typische Methoden und Techniken eines organisch arbeitenden Chemikers einzuführen. Zusammen mit den sich darauf folgenden Präparaten sollen Sie in der Lage sein, nicht nur die Schulversuche mit Geschick und Erfahrung anzugehen, sondern auch im Rahmen einer Staatsexamensarbeit oder Promotion präparativ zu arbeiten.

Philipp Reiß

Marburg, im Oktober 2005

Inhaltsverzeichnis

Inhalt:	Seite
Allgemeine Informationen zum Praktikum	7
Versuchsvorschriften zu Teil I des Praktikums: Einführung in die Organisch-chemische Laboratoriumstechnik („Vorpraktikum“)	
Hinweise zu Einstufung und Kennzeichnung von Gefahrstoffen	8
1. Reinigen und Trocknen von Lösungsmitteln	
- Reinigen und Trocknen von Diethylether mit Calciumchlorid und Natrium	9
- Reinigen und Trocknen von Methanol mit Magnesium	11
- Reinigen und Trocknen von Methanol und Ethanol mit Phthalsäuredialkylestern	14
- Reinigen und Trocknen von Aceton mit Bortrioxid	16
2. Extraktion und Umkristallisation	
- Isolierung von Trimyristin	19
3. Schmelzpunktbestimmung	
- Überführung von Aldehyden und Ketonen in kristalline Derivate	22
4. Siedepunktbestimmung nach Siwoloboff	25

Inhalt:	Seite
5. Ausschütteln	
- Trennung eines Gemisches aus Benzoesäure, 3-Nitroanilin und Naphthalin	27
6. Ausschütteln und Umkristallisieren; Polarimetrie	
- Racemform-Trennung von (±)-(1-Phenylethyl)amin mit (2R, 3R)-(+)-Weinsäure	30
7. Destillation	
- Vakuumdestillation – Isolierung von (R)-(+)-Limonen aus Apfelsinenschalen	43
- Wasserdampfdestillation – Isolierung von Eugenol	45
8. Extraktion von Feststoffen; Sublimation	
- Isolierung von Coffein aus Tee	48
9. Dünnschichtchromatografie	
- Trennung von Farbstoffen sowie von <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Azobenzen	52
- Adsorptionschromatografie von (L)- α -Aminosäuren	55
10. Säulenchromatografie (Flashchromatografie)	
- Trennung eines Farbstoffgemisches	58
11. Übungen zu modernen spektroskopischen Verfahren	
- Aufnahme und Interpretation von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren	61
- Aufnahme und Interpretation von FT-Infrarot(IR)-Spektren	66
- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren	72
- FT-IR-Spektren	92
12. Literatur	102

Inhalt:	Seite
----------------	--------------

Erläuterungen zu Teil II (Präparate):

1. Allgemeine Hinweise	104
2. Musterprotokoll	105

Erläuterungen zu Teil III (Schulversuche):

1. Allgemeines	109
2. Programm	110

Teil IV: Vorschriften und Anweisungen zur Durchführung der Analysen

1. Alkohole	111
- Prüfung auf Hydroxygruppe	111
- Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer wasserlöslicher Alkohole	112
- Unterscheidung der primären und sekundären Alkohole von tertiären Alkoholen	114
2. Carbonsäuren	115
- Nachweis von Carbonsäuren und deren Derivate mit Hydroxylamin	115
- Nachweis von 1,2-Dicarbonsäuren mit Resorcin	118
3. Amine	120
- Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen nach Hinsberg	120
- Nachweis primärer Amine als Isonitrile	122
- Nachweis primärer aromatischer Amine mit 4-Pyridyl-pyridinium-dichlorid	123
- Nachweis primärer aliphatischer und aromatischer Amine mit 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure	125
- Nachweis sekundärer Amine mit Phenothiazin	126
4. NMR-Analysen	129

Inhalt:	Seite
Anhang I: Betriebsanweisung des Fachbereichs Chemie	130
1. Gefährlichkeitsmerkmale von Stoffen	130
2. Aufnahmewege in den Körper	131
3. Allgemeine Regeln zu Schutzmaßnahmen und Hygiene	132
4. Mitgeltende Regelungen (als Bestandteil dieser Betriebsanweisung)	135
5. Vorinformationspflichten, Kennzeichnungspflichten, Kataster	136
6. Besondere Regelungen für besonders gefährliche Stoffe/Verfahren	137
7. Lagerung brennbarer Flüssigkeiten	138
8. Chemikalienabfälle, Entsorgung	139
9. Gefährliche Situationen und Erste Hilfe	141
10. Feueralarm	144
Anhang II: Liste der R- und S-Sätze	146
- Bezeichnung der besonderen Gefahren bei gefährlichen Stoffen und Zubereitungen	146
- Sicherheitsratschläge für gefährliche Stoffe und Zubereitungen	151
Anhang III: Liste im Praktikum verbotener und mit Einschränkungen erlaubter Stoffe	155

Allgemeine Informationen zum Praktikum

Teilnahmevoraussetzungen:

Um am Praktikum teilnehmen zu können, müssen Sie die vierstündige Vorlesung „Organische Experimentalchemie“ (im vierten Semester) gehört und die Zwischenprüfung abgelegt haben. Auch wenn es die Studienordnung nicht vorsieht, sollten Sie unbedingt an den Klausuren zur Vorlesung teilgenommen und diese bestanden haben. Auch die Teilnahme am Vorbereitungsseminar (s. gesonderten Aushang) im vierten Semester vorher wird dringend empfohlen. Wenn Sie die Klausuren zur Experimentalvorlesung nicht bestanden haben, ist die Wiederholung der Vorlesung sehr anzuraten, weil sie für das nun anstehende Praktikum keine ausreichenden Kenntnisse besitzen. Weitere Voraussetzungen für die Aufnahme ins Praktikum sind im übrigen die dokumentierte Teilnahme an der Sicherheitsunterweisung am ersten Tag des Semesters sowie die Zahlung der Chemikalienpauschale und der Haftpflichtversicherungsprämie (s.u.).

Arbeitsplatzausrüstung:

Die Arbeitsplatzausrüstung für das Praktikum wird Ihnen vom Fachbereich Chemie leihweise zur Verfügung gestellt. Zu ihrer Information hängen im Praktikumssaal Poster mit Abbildungen und Namen von Glasgeräten aus. Zu Beginn des Semesters werden die fachbereichseigenen Schlösser an Ihrem Arbeitsplatz gegen zwei Vorhängeschlösser ausgetauscht, die Sie selbst mitbringen. Nach Beendigung der praktischen Arbeiten ist die Ausrüstung in der letzten Semesterwoche vollständig und in sauberem Zustand (d.h. absolut chemikalienfrei) zurückzugeben. Geräte, die Ihnen verloren gegangen sind, müssen Sie ersetzen. Sie können diese günstig an der Glasausgabe des Fachbereichs Chemie einkaufen.

Saalausleihe:

Benötigen Sie Geräte, die in Ihrer Platzausrüstung nicht enthalten sind, können Sie diese in der „Saalausleihe“ (unweit des Praktikumssaales auf B4) ausleihen. Die Saalausleihe ist täglich nach den Vorlesungen oder Seminaren geöffnet (vgl. Aushang).

Versuchsvorschriften zu Teil I des Organisch-chemischen Grundpraktikums: Einführung in die Organisch-chemische Laboratoriumstechnik („Vorpraktikum“)

Hinweise zu Einstufung und Kennzeichnung von Gefahrstoffen:

In den nachfolgend beschriebenen Versuchen werden für alle eingesetzten und entstehenden Stoffe die gefahrstoffrechtlichen Einstufungen nach den einschlägigen Rechtsvorschriften angegeben. Sofern eine „Legaleinstufung“ nach EU-Recht besteht, wird diese angenommen, falls nicht, erfolgt eine Einstufung nach der Gefahrstoffverordnung (sog. „Definitionsprinzip“). Ist keine von beiden Einstufungen möglich, wird die Einstufung des Chemikalienhandels zugrunde gelegt, der auch Sicherheitsdatenblätter für die Chemikalien bereit stellt. Eine Nicht-Kennzeichnung im Text bedeutet keinesfalls automatisch, dass der betreffende Stoff gänzlich unbedenklich ist. Insofern ist mit allen Chemikalien entsprechend sauber und den Regeln der Labortechnik entsprechend umzugehen. Die Kennzeichnung erfolgt mit den Hinweisen auf besondere Gefahren (**R-Sätze**) und den Sicherheitsratschlägen (**S-Sätze**) sowie mit den Gefahrenbezeichnungen **T+** (sehr giftig); **T** (giftig); **Xn** (gesundheitsschädlich), **O** (brandfördernd); **F+** (hochentzündlich); **F** (leichtentzündlich); **C** (ätzend); **Xi** (reizend), **E** (explosionsgefährlich); **N** (umweltgefährlich). Sofern Sie selbst Chemikaliengebinde befüllen, müssen Sie diese ordnungsgemäß kennzeichnen. Eine Liste der R- und S-Sätze ist im Anhang V enthalten und auch in Ihrem Arbeitssaal ausgehängt. Bitte informieren Sie sich jeweils **vor Beginn** eines jeden Versuches über die Bedeutung der angegebenen R- und S-Sätze und verhalten Sie sich entsprechend bei Ihrer Laborarbeit!

Hinweise zum Laborjournal

Zur Protokollführung sollten Sie ein festes DIN A4-Heft mit nummerierten Seiten verwenden. Lassen Sie bitte die ersten drei Seiten frei, um im Verlauf des Praktikums ein Inhaltsverzeichnis erstellen zu können, damit Sie sich in Ihrem Journal schnell zurecht finden können.

1. Reinigen und Trocknen von Lösungsmitteln

Reinigen und Trocknen von Diethylether mit Calciumchlorid und Natrium

Geräte:	Reagenzgläser 1 L-Scheidetrichter 300 mL-Erlenmeyerkolben 2x 1 L-Vorratsflasche mit Schliff (braun) 2x Trockenrohr mit Schliff NS 29 2x Gummistopfen für Reagenzgläser Glastrichter (Durchmesser ca. 10 cm) Faltenfilter (Durchmesser ca. 12 cm)		
Chemikalien:	Diethylether (C ₄ H ₁₀ O; <i>M</i> = 74.12 g/mol; Sdp. 35 °C) R: 12, 19, 22, 66, 67 S: 9, 16, 29, 33 F+, Xn		
	Kaliumiodid-Lösung, w = 0.05 (KI; <i>M</i> = 166.00 g/mol) R: - S: -		
	Schwefelsäure, c = 1 mol/L (H ₂ SO ₄ ; <i>M</i> = 98.07 g/mol) R: 36/38 S: - Xi		
	Stärke (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n , wässrige Lösung (2 g lösliche Stärke mit 5 mL Wasser im Mörser anreiben, den Brei in 45 mL siedendes Wasser eintragen und 2 min. kochen. Nach Erkalten gebrauchsfertig)		
	Titanoxidsulfat-Lösung, c = 0.1 mol/L (TiOSO ₄ ; <i>M</i> = 159.90 g/mol) (TiOSO ₄ -Lösung, c = 0.1 mol/L, mit dem gleichen Volumen an Schwefelsäure, c = 2 mol/L versetzen) R: 36/38 S: - Xi		
	Eisen(II)-sulfat Heptahydrat (FeSO ₄ · 7 H ₂ O; <i>M</i> = 278.01 g/mol) R: 22 S: 24/25 Xn		
	Calciumchlorid, wasserfrei (CaCl ₂ ; <i>M</i> = 110.98 g/mol) R: 36 S: 22, 24 Xi		

Natrium (Na; $M = 22.98 \text{ g/mol}$)

R: 14/15, 34

S: 5, 8, 43, 45

C, F

Natrium-N,N-Diethyldithiocarbamat Trihydrat

($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $M = 225.31 \text{ g/mol}$; Schmp. $97 \text{ }^\circ\text{C}$)

R: -

S: -

Beschreibung der Versuche:

(1) Prüfung auf Peroxidgehalt:

- a) Man schüttelt 1–2 mL Diethylether mit 1 mL farbloser wässriger Kaliumiodidlösung, die mit 1 mL 1 M Schwefelsäure angesäuert wurde. Eine Gelb- oder Braunfärbung zeigt die Anwesenheit von Etherperoxiden an. Im Zweifelsfall wiederholt man den Versuch unter Zusatz von 1 mL wässriger Stärkelösung, wodurch die Empfindlichkeit des Peroxid-Nachweises deutlich erhöht wird (Blaufärbung infolge Bildung einer Iod/Amylose-Einschlussverbindung).
- b) Man schüttelt 1–2 mL Diethylether mit 1 mL schwefelsauerer Titanoxidsulfatlösung. Eine Gelbfärbung zeigt die Anwesenheit von Etherperoxiden an.
- c) Verschiedene Chemikalienfirmen bieten zur qualitativen und halbquantitativen Peroxid-Bestimmung analytische Fertigtests an (z. B. Merckoquant[®] Peroxid-Teststäbchen). Soweit diese Fertigtests zur Verfügung stehen, sollte der Diethylether auch auf diese Weise untersucht werden.

(2) Entfernung von Peroxiden aus Diethylether:

In einem 300 mL-Erlenmeyer-Kolben stellt man aus 75 g Eisen(II)-sulfat und 150 mL Wasser eine gesättigte Eisen(II)-sulfat-Lösung her. In einem 1 L-Scheidetrichter werden etwa 500 mL Diethylether so oft mit je 50 mL dieser Lösung gründlich durchgeschüttelt, bis der Diethylether nach den vorstehenden Tests peroxidfrei ist.

(3) Trocknung von Diethylether:

Der peroxidfreie Diethylether wird in einer dunklen (warum?) Flasche mit Trockenrohr (gefüllt mit Calciumchlorid) 24 h über wenig wasserfreiem Calciumchlorid vorgetrocknet. Dann wird der Diethylether über einen Faltenfilter in eine dunkle

Flasche filtriert und anschließend Natriumdraht aus einer Natriumpresse in den Diethylether vorsichtig hineingepresst (Vorsicht: **Schutzbrille**; niemals Diethylether, der nicht vorgetrocknet wurde, mit Natrium zusammenbringen!). Nach Aufsetzen eines Trockenrohres (mit Calciumchlorid) lässt man über Nacht stehen und presst am darauffolgenden Tag eventuell noch eine kleine Menge an Natrium nach. Es wird so oft Natrium nachgepresst, bis der Natriumdraht blank bleibt. Zur Stabilisierung können dem Diethylether 0.5 mg/g (= 0.05 Gew.-%) an Natrium-N,N-Diethyldithiocarbamat (Formel?) zugesetzt werden.

Hinweis: Die Natriumpresse darf erst nach Einweisung durch den Assistenten erstmals benutzt werden! Bitte das Reinigen der Natriumpresse nach Benutzung nicht vergessen!

Fragestellungen:

Diskutieren Sie Ihre Beobachtungen zu den Versuchen (1a), (1b) und (2) und formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen!

Literatur:

Organikum S. 27 und 692. - Laboratoriumspraxis S. 233–238. - Gattermann S. 113. - Tietze, Eicher S. 609. - Vogel S. 404–406. - W.L.F. Armarego, D.D. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**, S. 215–216.

Reinigen und Trocknen von Methanol mit Magnesium

(Methode nach Lund und Bjerrum)

Geräte:

- 1 L-Dreihals-Rundkolben mit Schliffen 3x NS 29
- Dimroth-Kühler mit Schliffen 2x NS 29
- Trockenrohr mit Schliff NS 29
- 2x Schliffstopfen NS 29
- Claisen-Destillationsbrücke mit Schliffen 2x NS 14.5 und 2x NS 29
- 100 mL-Rundkolben mit Schliff NS 29 (für den Vorlauf)
- 1 L-Rundkolben mit Schliff NS 29 (für den Hauptlauf)
- Schliffstopfen NS 14.5
- Schliff-Thermometer NS 14.5

Trockenrohr

1 L-Vorratsflasche mit Schliff

Korkring

Magnetrührer mit Ölbad und Rührfisch

Chemikalien: Methanol (CH_3OH ; $M = 32.04 \text{ g/mol}$; Sdp. $65 \text{ }^\circ\text{C}$)

R: 11, 23/24/25, 39/23/24/25 **S:** 7, 16, 36/37, 45 **T, F**

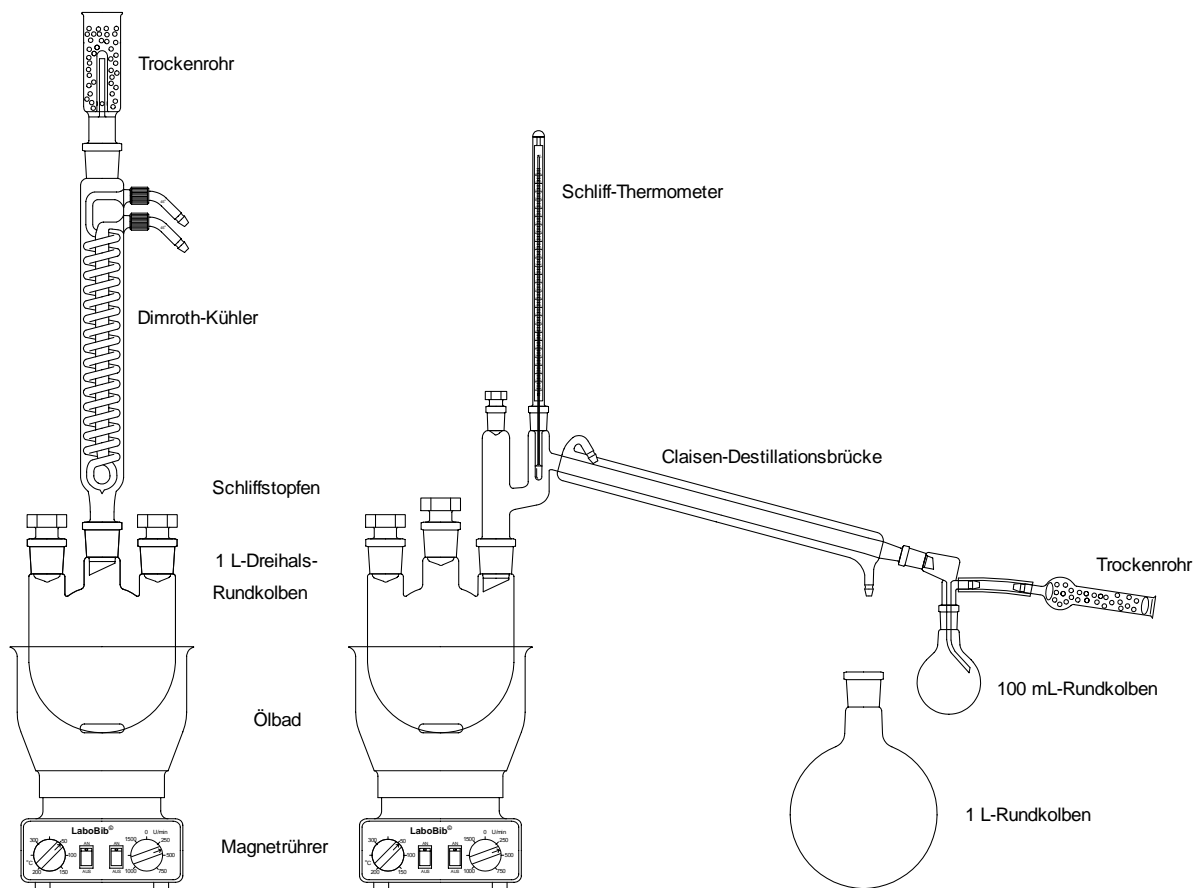
Magnesium-Späne (Mg ; $M = 24.30 \text{ g/mol}$)

R: 11, 15 **S:** 7/8, 43 **F**

Calciumchlorid, wasserfrei (CaCl_2 ; $M = 110.98 \text{ g/mol}$)

R: 36 **S:** 22, 24 **Xi**

Versuchsaufbau:



Beschreibung des Versuchs:

In einem 1 L-Dreihals-Rundkolben mit Dimroth-Kühler und darauf aufgesetztem Trockenrohr werden etwa 4 g Magnesium-Späne mit 50–100 mL Methanol erhitzt, bis alles Magnesium in Magnesiummethylat umgewandelt ist. Dann gibt man durch den Kühler vorsichtig weitere 600 mL Methanol zu und kocht 2 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird der Rückflusskühler rasch durch einen trockenen Destillationsaufsatz nach Claisen (noch warm aus dem Trockenschrank) ersetzt, der am Vakuumstutzen mit einem Trockenrohr sowie mit Thermometer und Schliffstopfen versehen ist. Bei der anschließenden Destillation werden zunächst ca. 30 mL Vorlauf getrennt aufgefangen und verworfen. Danach wird das überdestillierende wasserfreie Methanol in einem trockenen 1 L-Rundkolben aufgefangen. Dieser Kolben wurde vorher im Trockenschrank getrocknet und unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Trockenschrank mit einem gefetteten Trockenrohr mit Calciumchlorid-Füllung verschlossen.

Hinweis: Liegt der Wassergehalt des Methanols höher als 10 mL/L (= 1 Vol.-%), so reagiert das Magnesium nicht mit dem Methanol. In diesem Fall behandelt man 8 g Magnesium mit 100 mL bereits getrocknetem Methanol oder gibt eine Spatelspitze Iod zu und verfährt nach Beendigung der Magnesiummethylatbildung wie vorstehend beschrieben.

Fragestellungen:

- (a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen des Trocknungsvorganges!
- (b) Welche anderen Methoden zur Trocknung von Alkoholen kennen Sie?
- (c) Kann man auch Ethanol nach diesem Magnesium-Verfahren trocknen?

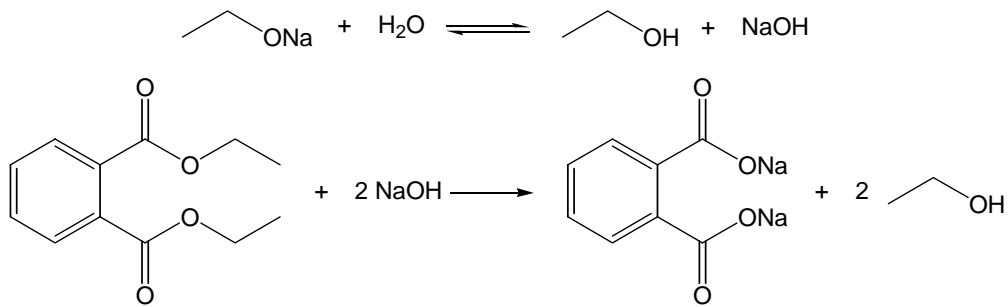
Literatur:

Organikum S. 27 und 698. - Gattermann S. 115. - Vogel S. 400–402. - Tietze, Eicher S. 611. - W.L.F. Armarego, D.D. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**, S. 260. - H. Lund, J. Bjerrum, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 210–213.

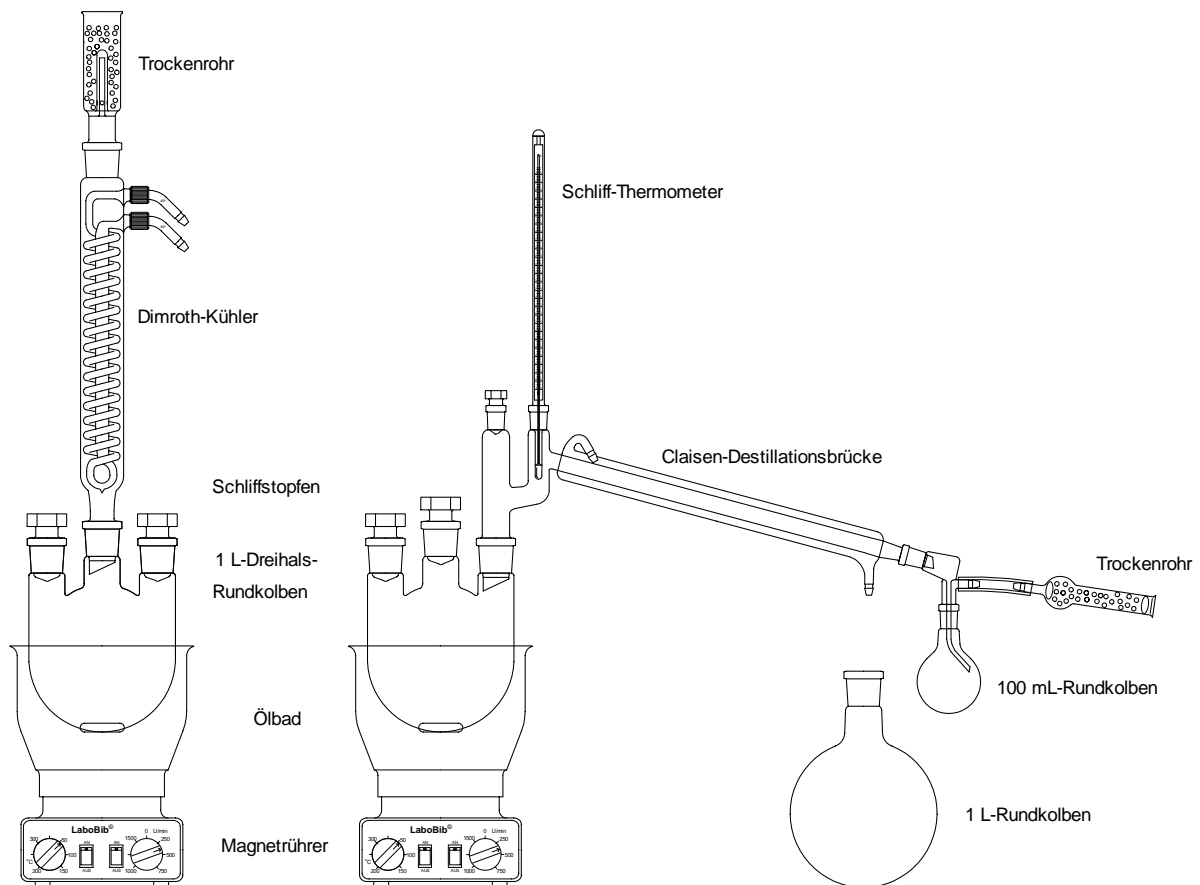
Reinigen und Trocknen von Methanol und Ethanol mit Phthalsäuredialkylestern

Geräte:	1 L-Dreihals-Rundkolben mit Schliffen 3x NS 29		
	Dimroth-Kühler mit Schliffen 2x NS 29		
	Trockenrohr mit Schliff NS 29		
	2x Schliffstopfen NS 29		
	Claisen-Destillationsbrücke mit Schliffen 2x NS 14.5 und 2x NS 29		
	100 mL-Rundkolben mit Schliff NS 29 (für den Vorlauf)		
	1 L-Rundkolben mit Schliff NS 29 (für den Hauptlauf)		
	Schliffstopfen NS 14.5		
	Schliff-Thermometer NS 14.5		
	Trockenrohr		
	1 L-Vorratsflasche mit Schliff		
	Korkring		
	Magnetrührer mit Ölbad und Rührfisch		
	Pinzette, Messer und Porzellanschale		
Chemikalien:	Methanol (CH_3OH ; $M = 32.04 \text{ g/mol}$; Sdp. $65 \text{ }^\circ\text{C}$), oder		
	R: 11, 23/24/25, 39/23/24/25 S: 7, 16, 36/37, 45	T, F	
	Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $M = 46.07 \text{ g/mol}$; Sdp. $78 \text{ }^\circ\text{C}$)		
	R: 11 S: 7, 16	F	
	Natrium (Na ; $M = 22.98$)		
	R: 14/15, 34 S: 5, 8, 43, 45	C, F	
	Phthalsäuredimethylester ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$; $M = 194.19 \text{ g/mol}$; Sdp. $282 \text{ }^\circ\text{C}$), oder		
	R: - S: -		
	Phthalsäurediethylester ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$; $M = 222.24 \text{ g/mol}$; Sdp. $298 \text{ }^\circ\text{C}$)		
	R: - S: -		

Reaktionsgleichung:



Versuchsaufbau:



Beschreibung des Versuchs:

In einem 1 L-Dreihals-Rundkolben mit Dimroth-Kühler (versehen mit einem mit Calciumchlorid gefüllten Trockenrohr) und zwei Glas-Schliffstopfen werden etwa 4 g Natrium in 500 mL Methanol oder Ethanol wie folgt gelöst: ein etwa 4 g schweres Natriumstück wird in einer Porzellanschale unter Petroleum mit Pinzette und Messer von seiner Oxidschicht befreit und in dünne Scheiben geschnitten. Die Natriumscheiben werden mit Filterpapier vom Petroleum befreit und nach und nach stückweise zum Alkohol gegeben.

Danach gibt man 15 g Phthalsäuredimethylester (bei Methanol) oder 15 g Phthalsäurediethylester (bei Ethanol) zu und kocht 1 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen wird der Rückflusskühler rasch durch eine trockene Claisen-Destillationsbrücke (noch warm aus dem Trockenschrank) ersetzt, die am Vakuumstutzen mit einem Trockenrohr sowie mit Schliff-Thermometer und Schliffstopfen versehen ist. Bei der anschließenden Destillation werden zunächst etwa 50 mL Vorlauf verworfen. Danach wird das wasserfreie Methanol oder Ethanol in einem trockenen 1 L-Rundkolben aufgefangen, der zuvor im Trockenschrank getrocknet und unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Trockenschrank mit einem gefetteten Trockenrohr mit Calciumchlorid-Füllung verschlossen worden war. Um bei der Destillation ein Stoßen der heterogenen Mischung zu vermeiden, muss während der Destillation zweckmäßigerweise gerührt werden (Magnetrührer mit Rührfisch).

Literatur:

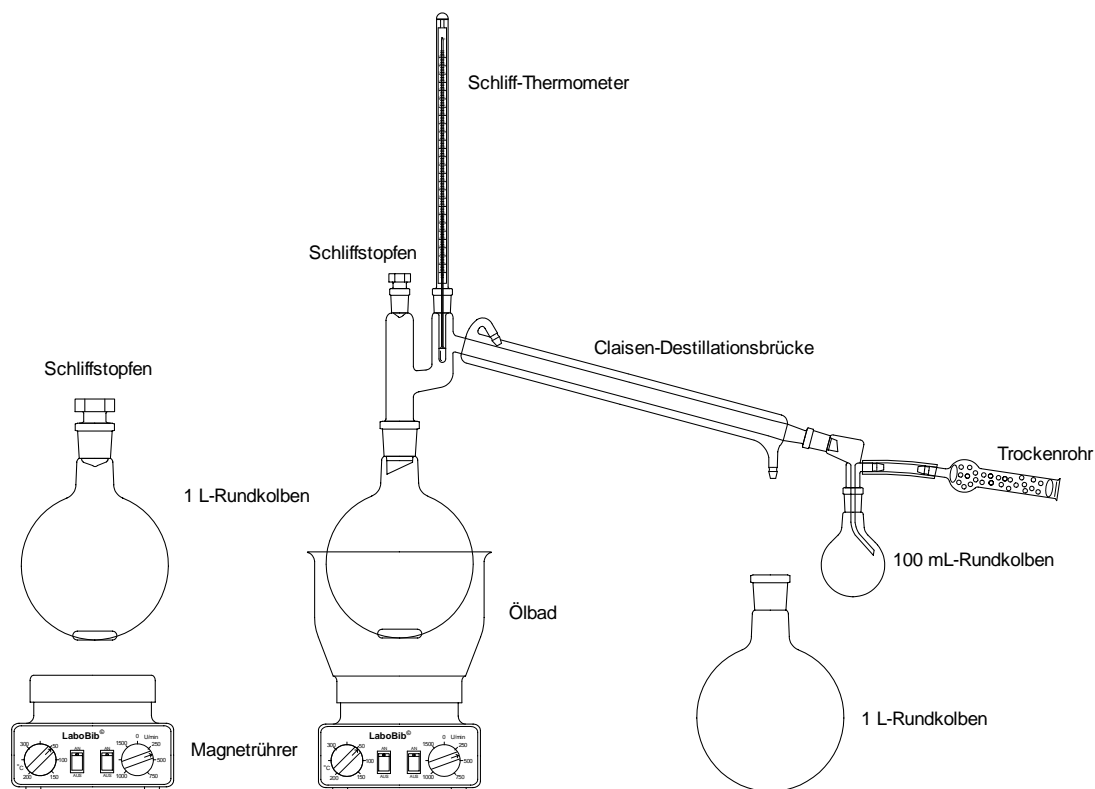
Organikum S. 27 und 694. - Gattermann S. 111–112. - Tietze, Eicher S. 611. - W.L.F. Armarego, D.D. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**, S. 209–210 und 260. - E.L. Smith, *J. Chem. Soc* **1927**, 1288–1290.

Reinigen und Trocknen von Aceton mit Bortrioxid

Geräte: 2x 1 L-Rundkolben mit Schliff NS 29
Schliffstopfen NS 29
Magnetrührer mit Ölbad und Rührfisch
Claisen-Destillationsbrücke mit Schliffen 2x NS 14.5 und 2x NS 29
Schliff-Thermometer NS 14.5
Schliffstopfen NS 14.5
100 mL-Rundkolben mit Schliff NS 29 (für den Vorlauf)
1 L-Vorratsflasche mit Schliff

Chemikalien: 2-Propanon („Aceton“) (C_3H_6O ; $M = 58.08$ g/mol; Sdp. 56 °C)
R: 11, 36, 66, 67 **S:** 9, 16, 26 **F, Xi**
Bor(III)-oxid (B_2O_3 ; $M = 69.92$ g/mol)
R: - **S:** -

Versuchsaufbau:



Beschreibung des Versuchs:

500 mL Aceton werden in einem 1 L-Rundkolben mit etwa 5–10 g Bor(III)-oxid versetzt und bei Raumtemperatur etwa 15 h (über Nacht) mit dem Magnetprüher gerührt. Danach wird eine Claisen-Destillationsbrücke mit Glasstopfen, Thermometer und Vorlagekolben aufgesetzt und das Aceton unter Normaldruck und Feuchtigkeitsausschluss (Trockenrohr mit Calciumchlorid am Vorstoßstutzen) überdestilliert. Die ersten 20 mL Destillat werden verworfen und es wird nicht bis zur Trockne destilliert (Rückstand etwa 50 mL). Um sehr reines Aceton zu erhalten, kann dieser Vorgang (Rühren mit Bor(III)-oxid und Destillation) wiederholt werden.

Hinweis: Die Trocknung von Aceton ist nicht ganz einfach, da Aceton sowohl mit basischen (z. B. Kaliumhydroxid, Calciumhydrid) als auch mit sauren Trockenmitteln (z. B. Calciumchlorid, Phosphor(V)-oxid) mit sich selbst unter Aldol-Addition zu Diacetonalkohol (4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on) reagiert, der unter Eliminierung von Wasser weiter zu dem Aldol-Kondensationsprodukt Mesityloxid (4-Methyl-3-penten-2-on) reagieren kann. – Aceton gehört wie N,N-Dimethylformamid (DMF) zu den dipolar aprotischen Lösungsmitteln, da es ein relativ großes permanentes Dipolmoment besitzt ($\mu = 9.0 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} = 2.7 \text{ D}$) und selbst kein H-Brücken-Donor ist (nicht-HBD-Lösungsmittel).

Fragestellungen:

- (a) Formulieren Sie die säure- und die basenkatalysierte Aldol-Addition des Acetons zu Diacetonalkohol und dessen Weiterreaktion zum Mesityloxid!
- (b) Welche dipolar aprotischen Lösungsmittel, außer DMF und Aceton, kennen Sie noch?
- (c) Erläutern Sie Begriffe Lewis-Base/Lewis-Säure und Brønsted-Base/Brønsted-Säure!
- (d) Erläutern Sie den Begriff „Wasserstoffbrückenbindung“! – Wie stark (in kJ/Mol) sind Wasserstoffbrückenbindungen?

Literatur:

Organikum S. 685. - Gattermann S. 111. - Vogel S. 407–408. – W.L.F. Armarego, D.D. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**, S. 66–67 - D.R. Burfield, R.H. Smithers, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3966–3968.

Allgemeiner Hinweis zum Trocknen von Lösungsmitteln:

Das Trocknen von Lösungsmitteln gehört zu den wichtigsten Grundoperationen im organisch-chemischen Labor. Die sorgfältige Trocknung des Lösungsmittels ist für das Gelingen vieler Reaktionen (z. B. Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen) unabdingbar. Hinweise zum Trocknen weiterer Lösungsmittel als den hier angegebenen findet man in folgenden Standardwerken:

- (a) J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Organic Solvents – Physical Properties and Methods of Purification*, 4. Auflage, in A. Weissberger (Hrsg.): *Techniques of Chemistry*, Band II, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- (b) J.F. Coetzee (Hrsg.): *Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities*, Pergamon Press, Oxford, **1982**; J.F. Coetzee, T.-H. Chang, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 633–638.
- (c) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**, Tabelle A-3 auf S. 414.
- (d) W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.

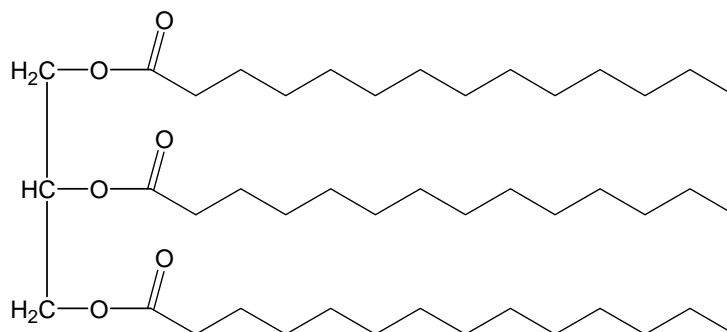
2. Extraktion und Umkristallisation

Isolierung von Trimyristin

Geräte: 1 L-Rundkolben mit Schliff NS 29
500 mL-Rundkolben mit Schliff NS 29
Dimroth-Kühler mit Schliffen 2x NS 29
Glastrichter mit Faltenfilter
1 L-Saugflasche mit Büchnertrichter
Magnetrührer mit Ölbad und Rührfisch
Membranpumpe
Rotationsverdampfer
Exsikkator mit Trockenmittel (Silikagel)

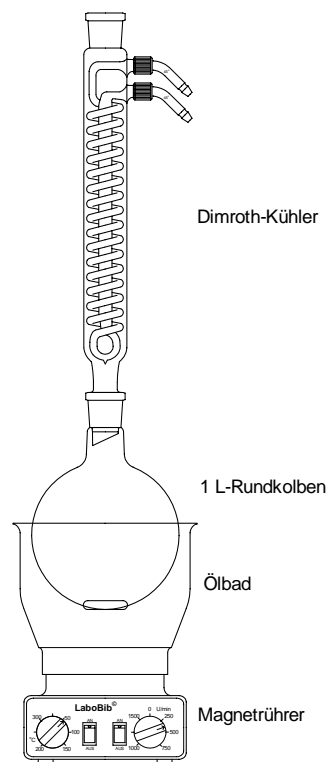
Chemikalien: Dichlormethan (CH_2Cl_2 ; $M = 84.93 \text{ g/mol}$; Sdp. $40 \text{ }^\circ\text{C}$)
R: 40 **S:** 23, 24/25, 36/37 **Xn**
Calciumchlorid, wasserfrei (CaCl_2 ; $M = 110.98 \text{ g/mol}$)
R: 36 **S:** 22, 24 **Xi**
Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $M = 46.07 \text{ g/mol}$; Sdp. $78 \text{ }^\circ\text{C}$)
R: 11 **S:** 7, 16 **F**
Trimyristin ($\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_6$; $M = 722.59 \text{ g/mol}$; Schmp. $57 \text{ }^\circ\text{C}$)
R: - **S:** -

Strukturformel:



Trimyristin
Glycerol-tris(myristinsäureester)

Versuchsaufbau:



Beschreibung des Versuchs:

In einem 1 L-Rundkolben mit Dimroth-Kühler werden 30 g Muskatnussmehl in 200 mL Dichlormethan 2 h unter Rückfluss gekocht. Danach wird heiß durch einen Faltenfilter filtriert und die klare Lösung mit Calciumchlorid getrocknet. Nach erneuter Filtration wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit soviel siedendem Ethanol versetzt bis gerade alles gelöst ist (etwa 100 mL). Beim Abkühlen, zuletzt im Kühlschrank, kristallisiert Trimyristin aus. Die farblosen Kristalle werden abgesaugt und mit wenig heißem Ethanol gewaschen. Das Trimyristin wird im Exsikkator getrocknet, ausgewogen und anhand seines Schmelzpunktes identifiziert. Bitte Ausbeute in g, in mol und in Gew.-% (g/100 g) bezogen auf die eingewogene Menge Muskatnussmehl angeben. Nehmen Sie ein IR-Spektrum auf (KBr-Pressling oder Nujol-Verreibung) und ordnen Sie die Signale zu.

Fragestellungen:

- (a) Zu welcher Naturstoffklasse gehört die Myristinsäure? Wo kommt sie vor, und wie ist die Biosynthese (nur kurz)?
- (b) Worauf beruht die Reinigung einer Substanz durch Umkristallisation aus einem Lösungsmittel?
- (c) Bei der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels benutzt man häufig die alte Erfahrung "similia similibus solvuntur". Was bedeutet das?
- (d) Ein anderes Kriterium bei der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels ist dessen "Polarität". Was versteht man unter der "Lösungsmittelpolarität" und durch welche physikalischen Konstanten könnte man diese charakterisieren?
- (e) Hydrophile Substanzen werden vorzugsweise aus Wasser und Alkoholen umkristallisiert, hydrophobe Substanzen aus Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen oder Ether. Was versteht man unter "hydrophilen" und "hydrophoben" Verbindungen?

Literatur:

Organikum S. 36 und 58. - Gattermann S. 74–76. - Laboratoriumspraxis S. 249–251. - Vogel S. 135–149. - Tietze, Eicher S. 28–29. - J.B. Baumann, *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 64.

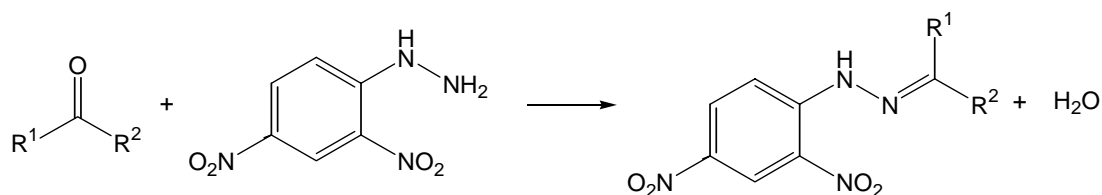
3. Schmelzpunktbestimmung

Überführung von Aldehyden und Ketonen in kristalline Derivate

Geräte: Saugröhrchen
Hirsch-Trichter mit Gummiring
Filterpapier, rund, passend für Hirsch-Trichter
Membranpumpe
50 mL-Erlenmeyerkolben
Reagenzgläser
Kapillarröhrchen zur Schmelzpunktbestimmung
Laborhandschuhe (Einmalhandschuhe)
Apparatur zur Bestimmung des Schmelzpunkts
(Schmp.-Bestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli,
gefüllt mit Silikonöl; oder Kofler-Mikroheiztisch)

Chemikalien: Ethanol, wasserfrei (C_2H_5OH ; $M = 46.07$ g/mol; Sdp. 78 °C)
R: 11 **S:** 7, 16 **F**
2,4-Dinitrophenylhydrazin ($C_6H_6N_4O_4$; $M = 198.14$ g/mol)
R: 2, 22, 36/38 **S:** 35 **Xn, E**
Schwefelsäure, $w = 0.98$ (H_2SO_4 ; $M = 98.07$ g/mol)
R: 35 **S:** 26, 30, 45 **C**
Essigsäureethylester ($C_4H_8O_2$; $M = 88.11$ g/mol; Sdp. 77 °C)
R: 11, 36, 66, 67 **S:** 16, 26, 33 **F, Xi**
Carbonylverbindungen (vgl. Tabelle)

Reaktionsgleichung:



Beschreibung des Versuchs:

Eine unbekannte flüssige Carbonylverbindung (Aldehyd oder Keton) wird durch Überführung in ein kristallines 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert und durch Bestimmung des Schmelzpunktes sowie dessen Vergleich mit Literatur-Schmelzpunkten identifiziert.

Herstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons:

In einem 50 mL-Erlenmeyerkolben gibt man zu 0.4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin 2 mL konzentrierte Schwefelsäure, danach vorsichtig unter Schütteln tropfenweise 3 mL Wasser und setzt der warmen Lösung anschließend 10 mL Ethanol zu. Zur Herstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons wird zu dieser frisch hergestellten Lösung unter Umschütteln ca. 1 mL einer 10–20proz. Lösung der Carbonylverbindung in Ethanol gegeben. Das gelbe oder orangefarbene Hydrazon fällt in der Regel nach 5 bis 10 min aus; in wenigen Fällen muss man die Lösung über Nacht stehen lassen. Das ausgefallene 2,4-Dinitrophenylhydrazon wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet (auf einem Filterpapier an der Luft oder besser im Exsikkator über Silikagel). Danach bestimmt man den Schmelzpunkt; falls noch kein scharfer Schmelzpunkt beobachtet wird, wird aus Essigsäureethylester bis zur Schmp.-Konstanz umkristallisiert. Durch Vergleich des gefundenen Schmelzpunkts mit den Schmelzpunkten in der nachfolgenden Tabelle identifiziert man die unbekannte Carbonylverbindung.

Hinweis: Um Hautkontakt mit dem stark färbenden 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu vermeiden, wird empfohlen, beim Arbeiten mit diesem Reagenz Laborhandschuhe (Einmalhandschuhe) zu tragen!

Fragestellungen:

- (a) Warum wird das 2,4-Dinitrophenylhydrazon in saurer Lösung hergestellt?
- (b) Wie lässt sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrazon-Bildung vom pH-Wert der Reaktionslösung erklären?
- (c) Hydrazone können verschiedene Stereoisomere bilden, worauf beim Vergleich mit Literatur-Schmelzpunkten zu achten ist. Welche Art von Stereoisomeren sind das?
- (d) Wie hängen allgemein Reinheit einer Substanz und Schärfe ihres Schmelzpunktes miteinander zusammen? Was ist ein Mischschmelzpunkt?
- (e) Formulieren Sie je ein Beispiel (mit Name und Formel) für jede der nachfolgenden Stoffklassen (Carbonylverbindungen): Carbonsäure, Carbonsäure-Salz, Carbonsäureanhydrid, Carbonsäurehalogenid, Carbonsäureamid und Carbonsäureester!

Literatur:

Organikum S. 77–80, 433 und 646 (vgl. auch die Tabellen auf S. 647 und 650). - Gattermann S. 117–120 und 347–348. - Laboratoriumspraxis S. 281–284. - Hünig S. 710–711. - Vogel S. 236–241 und 1257–1258. - J. Zhang, R.L. Hertzler, E.J. Eisenbraun, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 1037–1039 (Preparing and Purifying 2,4-Dinitrophenylhydrazones).

Tabelle: Siedepunkte von Aldehyden und Ketonen sowie Schmelzpunkte von deren Derivaten

Carbonylverbindung	Siedepunkt der Carbonylverbindung [°C]	Schmelzpunkt des 2,4-Dinitrophenylhydrazons [°C]
2-Propanon (Aceton) R: 11, 36, 66, 67 / S: 9, 16, 26 / F, Xi	56	126
2-Butanon (Ethylmethylketon) R: 11, 36, 66, 67 / S: 9, 16 / F, Xi	80	117
3-Pentanon (Diethylketon) R: 11, 36, 66, 67 / S: 9, 16, 25, 33 / F, Xi	102	156
4-Methyl-2-pentanon (Isobutylmethylketon) R: 11, 36, 66, 67 / S: 9, 16, 29 / F, Xi	116	95
2,6-Dimethyl-4-heptanon (Diisobutylketon) R: 10, 37 / S: 24 / Xi	168	66
Methylphenylketon (Acetophenon) R: 22, 36 / S: - / Xn	202	244
Benzaldehyd R: 22 / S: 24 / Xn	179	238
2-Hydroxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) R: 21/22, 36/38 / S: 36/37 / Xn	196	258

4. Siedepunktbestimmung nach Siwoloboff

Geräte: Thermometer
Reagenzglas (Durchmesser ca. 6 mm)
Kapillarröhrchen
Gummiringe
Siedepunktbestimmungsapparat nach Thiele oder Becherglas mit
Glasrührer, gefüllt mit Paraffinöl (vgl. Organikum, Abb. A. 110 auf
S. 79 sowie Abb. A. 112 und A. 113 auf S. 81).

Chemikalien: Carbonylverbindungen von Versuch 3

Beschreibung des Versuchs:

Von kleinen Substanzmengen kann man den Siedepunkt bei Normaldruck nach der Methode von Siwoloboff auf folgende einfache Weise bestimmen: Die flüssige Substanzprobe gibt man in ein kleines Reagenzglas (Durchmesser ca. 6 mm). In dieses Glasröhrchen stellt man ein Kapillarröhrchen ein, das etwa 1 cm vom unteren Ende entfernt abgeschmolzen ist (die Abschmelzung muss sich unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche befinden). Das Ganze wird mit einem Gummiring am Thermometer befestigt und in das Heizbad eingetaucht (vgl. Abb. A.112 auf S. 81 des Organikums). Das Heizbad wird nun langsam erwärmt. Bei Annäherung an den Siedepunkt beginnen einzelne Luftbläschen aus dem unteren Ende des Kapillarröhrchens auszutreten. Als Siedetemperatur gilt der Thermometerstand, bei dem eine regelmäßige Kette von Dampfperlen aus dem Kapillarröhrchen austritt, oder bei dem die Dampfperlenkette beim Abkühlen abreißt und plötzlich Flüssigkeit in der Kapillare hochsteigt (was oft besser zu beobachten ist).

Identifizieren Sie durch Bestimmung des Siedepunktes die Ihnen vom Assistenten ausgegebene Carbonylverbindung anhand der vorstehenden Siedepunktstabelle (vgl. Tabelle zu Versuch 3).

Hinweis: Die Genauigkeit dieser Siedepunkt-Bestimmungsmethode beträgt ca. ± 1 bis 2°C .

Fragestellungen:

- (a) In welcher Weise ist der Siedepunkt einer Flüssigkeit vom äußeren Druck und von Verunreinigungen abhängig?
- (b) In welchen Einheiten wird üblicherweise der äußere Druck angegeben und wie sind diese definiert?
- (c) Eine weitere Mikromethode zur Bestimmung des Siedepunkts ist die Methode nach Emich. Wie verläuft diese Siedepunkt-Bestimmung?

Literatur:

Organikum S. 39 und 80–81. - Gattermann S. 120–122. - Laboratoriumspraxis S. 284–286. - Vogel S. 241–243. - A. Siwoloboff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, 795–796. - F. Emich, *Monatsh. Chem.* **1917**, 38, 219–223.

5. Ausschütteln

Trennung eines Gemisches aus Benzoesäure, 3-Nitroanilin und Naphthalin

Geräte: 250 mL-Scheidetrichter
Erlenmeyerkolben
Universalindikatorpapier
Exsikkator mit Trockenmittel (Silikagel)
Rotationsverdampfer

Chemikalien: Benzoesäure ($C_7H_6O_2$; $M = 122.12$ g/mol; Schmp. 122 °C)
R: 22, 36 **S:** 24 **Xn**

3-Nitroanilin ($C_6H_6N_2O_2$; $M = 138.13$ g/mol; Schmp. 114 °C)
R: 23/24/25, 33, 52/53 **S:** 28, 36/37, 45, 61 **T**

Naphthalin ($C_{10}H_8$; $M = 128.17$ g/mol; Schmp. 81 °C)
R: 22, 50/53 **S:** 24, 61 **Xn, N**

Diethylether ($C_4H_{10}O$; $M = 74.12$ g/mol; Sdp. 35 °C)
R: 12, 19, 22, 66, 67 **S:** 9, 16, 29, 33 **F+, Xn**

Ethanol (C_2H_5OH ; $M = 46.07$ g/mol; Sdp. 78 °C)
R: 11 **S:** 7, 16 **F**

Natronlauge, $c = 3$ mol/L (NaOH; $M = 40.00$ g/mol)
R: 35 **S:** 26, 37/39, 45 **C**

Natronlauge, $w = 0.05$ (NaOH; $M = 40.00$ g/mol)
R: 34 **S:** 26, 37/39, 45 **C**

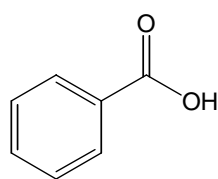
Salzsäure, $c = 6$ mol/L (HCl; $M = 36.45$ g/mol)
R: 36/37/38 **S:** 26 **Xi**

Salzsäure, $w = 0.05$ (HCl; $M = 36.45$ g/mol)
R: 36/37/38 **S:** 26 **Xi**

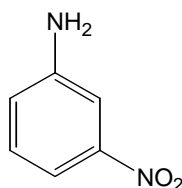
ges. Natriumchlorid-Lösung (NaCl; $M = 58.43$ g/mol)
R: - **S:** -

Natriumsulfat, wasserfrei (Na_2SO_4 ; $M = 142.04$ g/mol)
R: - **S:** -

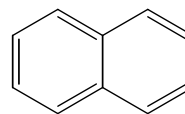
Strukturformeln:



Benzoessäure



3-Nitroanilin



Naphthalin

Beschreibung des Versuchs:

3 g eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen an Benzoessäure, 3-Nitroanilin und Naphthalin werden in 50 mL peroxidfreiem Diethylether gelöst und in einem Scheidetrichter mit 50 mL 5proz. wässriger Salzsäure kräftig geschüttelt, wobei der Scheidetrichter öfters im Abzug belüftet werden muss. Die wässrige Phase wird von der Etherphase abgetrennt und unter Kühlung mit einem Eisbad mit soviel 3 M Natronlauge versetzt (etwa 30 mL), bis die Lösung alkalisch reagiert (Kontrolle mit pH-Papier). Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, ausgewogen, und anhand des Schmelzpunktes identifiziert. Bitte Ausbeute in g, in mmol und in Gew.-% (g/100 g) der theoretisch zu erwartenden Ausbeute angeben.

Die verbliebene Etherphase wird nun im Scheidetrichter mit 50 mL 5proz. wässriger Natronlauge ausgeschüttelt, wobei der Scheidetrichter wiederum öfters belüftet werden muss. Die wässrige Phase wird von der Etherphase abgetrennt und mit soviel 6 M Salzsäure versetzt (etwa 30 mL), bis die Lösung sauer reagiert (Kontrolle mit pH-Papier). Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, ausgewogen und anhand des Schmelzpunktes identifiziert. Bitte Ausbeute in g, in mmol und in Gew.-% (g/100 g) der theoretisch zu erwartenden Ausbeute angeben.

Schließlich wird die Etherphase mit etwa 50 mL gesättigter wässriger Natriumchloridlösung im Scheidetrichter geschüttelt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und verworfen. Die Etherphase wird mit wenig wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird der Diethylether im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der gelbliche feste Rückstand wird aus Ethanol/Wasser 1:1 (etwa 30 mL) umkristallisiert. Das nunmehr farblose kristalline Produkt wird getrocknet, ausgewogen und anhand des Schmelzpunktes identifiziert. Bitte Ausbeute in g, mmol und in Gew.-% (g/100 g) der theoretisch zu erwartenden Ausbeute angeben.

Fragestellungen:

- (a) Zu welchen Stoffklassen gehören die drei Verbindungen Benzoesäure, 3-Nitroanilin und Naphthalin? Ist 3-Nitroanilin eine stärkere oder eine schwächere Base als Anilin? (Begründung!)
- (b) Organische Extrakte werden häufig mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung geschüttelt, bevor sie mit einem Trockenmittel (z. B. Natriumsulfat) getrocknet werden. Warum?
- (c) Aufgrund welcher Eigenschaften der zu trennenden Verbindungen wurde die voranstehend beschriebene Trennung durchgeführt? Wie würden Sie die folgenden Substanzgemische trennen:
- N,N-Dimethylanilin und Anthracen;
 - Benzaldehyd und Stearinsäure ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$);
 - Alanin (2-Aminopropionsäure) und Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd)?

Literatur:

Organikum S. 58–63. - Gattermann S. 61–64. - Laboratoriumspraxis S. 246–247. - Vogel S. 156–165. - J.S. Nimitz, *Experiments in Organic Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs/USA, 1991, S. 59.

6. Ausschütteln und Umkristallisieren; Polarimetrie

Racemform-Trennung von (\pm)-(1-Phenylethyl)amin mit (2*R*,3*R*)-(+)-Weinsäure

Geräte: 500 mL-Erlenmeyerkolben mit Korkstopfen
Magnetrührer mit Rührfisch
1 L-Saugflasche mit Büchner-Trichter
Membranpumpe
250 mL-Scheidetrichter
Glastrichter mit Faltenfilter
Rotationsverdampfer
Claisen-Destillationsbrücke mit Schlifffen 4x NS 14.5
50 mL-Rundkolben mit Schliff NS 14.5
Schliffthermometer NS 14.5
Schliffstopfen NS 14.5
Spinne mit Schlifffen 4x NS 14.5
4x 50 mL-Vorlagekolben
Polarimeter

Chemikalien: (\pm)- und (*S*)-(-)-(1-Phenylethyl)amin
($C_8H_{11}N$; $M = 121.18$ g/mol; Sdp. 187 °C)
R: 22, 34, 37 **S:** 26, 36/37/39, 45 **C**

(2*R*,3*R*)-(+)-Weinsäure ($C_4H_6O_6$; $M = 150.09$ g/mol; Schmp. 170 °C)
R: 36 **S:** 24/25 **Xi**

Methanol, wasserfrei (CH_3OH ; $M = 32.04$ g/mol; Sdp. 65 °C)
R: 11, 23/24/25, 39/23/24/25 **S:** 7, 16, 36/37, 45 **T, F**

Natronlauge, $w = 0.1$ (NaOH; $M = 40.00$ g/mol)
R: 35 **S:** 26, 37/39, 45 **C**

Diethylether ($C_4H_{10}O$; $M = 74.12$ g/mol; Sdp. 35 °C)
R: 12, 19, 22, 66, 67 **S:** 9, 16, 29, 33 **F+, Xn**

ges. Natriumchlorid-Lösung (NaCl; $M = 58.43 \text{ g/mol}$)

R: -

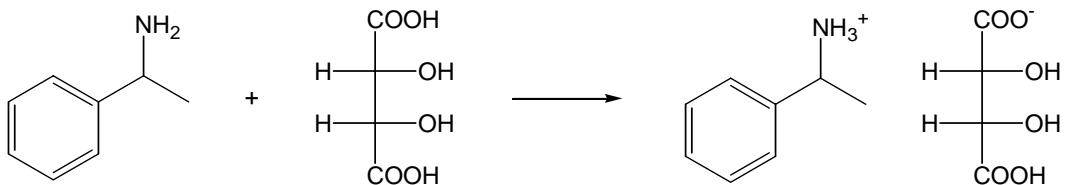
S: -

Natriumsulfat, wasserfrei (Na_2SO_4 ; $M = 142.04 \text{ g/mol}$)

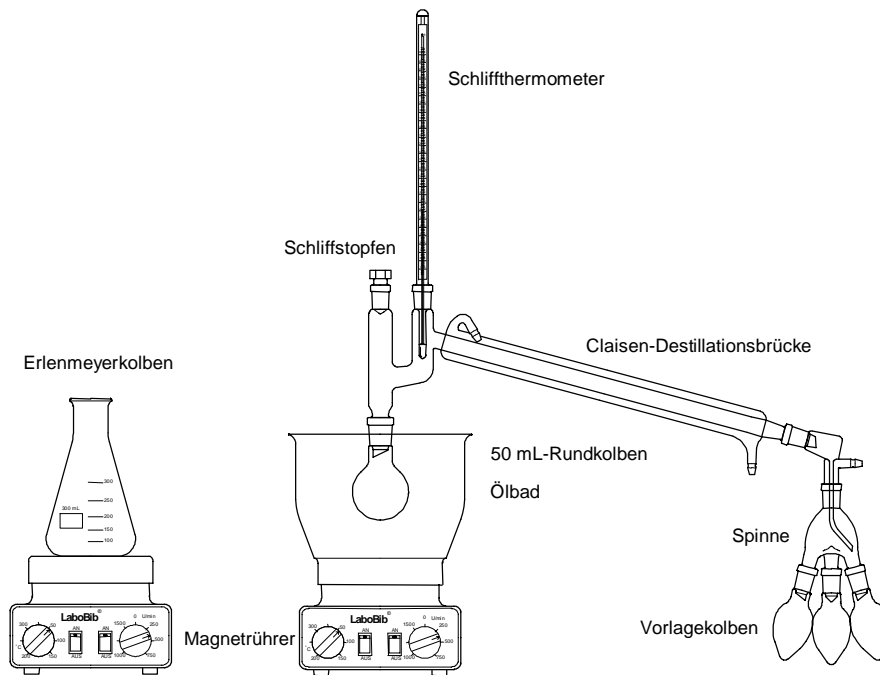
R: -

S: -

Reaktionsgleichung:



Versuchsaufbau:



Beschreibung des Versuchs:

19.0 g (126 mmol) (2*R*,3*R*)-(+)-Weinsäure und 175 mL Methanol werden in einen 500 mL-Erlenmeyerkolben gegeben und bis knapp unter den Siedepunkt erhitzt, bis sich die Weinsäure gelöst hat (Magnetrührer mit Rührfisch). Der Erlenmeyerkolben wird von der Heizquelle entfernt. Zur Weinsäurelösung gibt man langsam und vorsichtig unter Umschütteln 16,2 mL (126 mmol) racemisches (1-Phenylethyl)amin. Bei zu schneller Addition kann es wegen der exothermen Säure/Base-Reaktion zum Überkochen kommen! Man schüttelt solange, bis eine klare Lösung entstanden ist, verschließt den Erlenmeyerkolben mit einem Korkstopfen und lässt bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Falls Impfkristalle des (-)-Amin-(+)-Tartrats zur Verfügung stehen, können diese zugefügt werden. Danach werden die farblosen Kristalle des ausgefallenen (-)-Amin-(+)-Tartrats abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen, getrocknet und ausgewogen; man erhält ca. 13-15 g. Sind die Kristalle prismatisch, besitzen sie eine etwas größere optische Reinheit als wenn sie als Nadeln anfallen. Das Filtrat enthält das etwas besser lösliche (+)-Amin-(+)-Tartrat, aus dem man nach Abdestillieren des Methanols das (*R*)-(+)-(1-Phenylethyl)amin auf die gleiche Weise gewinnen könnte, wie nachfolgend für das (*S*)-(-)-(1-Phenylethyl)amin beschrieben.

Die Kristalle des (-)-Amin-(+)-Tartrats werden in einen 250 mL-Scheidetrichter gegeben, mit 50 mL 10proz. wässriger Natronlauge und mit 50 mL Diethylether versetzt. Der Inhalt des Scheidetrichters wird unter häufigem Belüften im Abzug kräftig geschüttelt, bis sich alle Kristalle aufgelöst haben. Die untere wässrige Phase wird abgetrennt und verworfen. Die organische Phase wird mit 20 mL gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung geschüttelt, abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wird vom Trockenmittel abfiltriert und der Diethylether wird im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das verbliebene (*S*)-(-)-(1-Phenylethyl)amin wird in einen 50 mL-Rundkolben überführt, im Membranpumpenvakuum überdestilliert (Sdp. 187 °C/1013 mbar = 77 °C/20 mbar) und ausgewogen. Man erhält etwa 4 g (33 mmol; 52 % der Theorie) an farblosem (*S*)-(-)-(1-Phenylethyl)amin.

Falls man genügend (*S*)-(-)-(1-Phenylethyl)amin erhalten hat, wird mit einem Polarimeter der Drehwert des erhaltenen unverdünnten Produkts bestimmt und mit dem Literaturwert $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -40$ verglichen. Im anderen Fall wird mit dem erhaltenen (*S*)-(-)-(1-Phenylethyl)amin eine Lösung bekannter Konzentration in Ethanol hergestellt und der Drehwert dieser Lösung bestimmt; Literaturwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -31$ ($c = 3.2$ g/100 mL Lösung).

Fragestellungen:

- (a) Zu welcher Art von Stereoisomeren gehören (*R*)-(+)- und (*S*)-(-)-(1-Phenylethyl)amin? Schreiben Sie beide Stereoisomere in Keilstrich-Formelschreibweise auf! Sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften von beiden Stereoisomeren gleich oder ungleich?
- (b) Die Dimension der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^T$, gemessen bei der Natrium-D-Linie ($\lambda = 589 \text{ nm}$) und der Temperatur T , ist $[10^{-1} \cdot \text{grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$. Wie ist die spezifische Drehung definiert und wie kommt diese Dimension zustande?
- (c) Zur quantitativen Angabe der Reinheit eines der beiden Stereoisomeren oder der Zusammensetzung eines Stereoisomeren-Gemisches verwendet man die Begriffe "Optische Reinheit" (bei polarimetrischer Bestimmung) oder "Enantiomerenüberschuss" (englisch: enantiomeric excess = ee). Wie sind diese Angaben definiert?
- (e) Wieviel stereoisomere Weinsäuren gibt es? Schreiben Sie alle stereoisomeren Weinsäuren auf und geben Sie deren Konfiguration unter Verwendung der (*R*, *S*)-Nomenklatur an!
- (f) Gibt es noch andere Methoden, um die Enantiomerenreinheit eines Produktes zu bestimmen?

Literatur:

Organikum S. 83–84 und 474. - Gattermann S. 358–359. - Laboratoriumspraxis S. 197–199. - Vogel S. 244–249 und 812–813. - W. Theilacker, H.G. Winkler, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 690–691. - J.S. Nimitz, *Experiments in Organic Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs/USA, **1991**, S. 453.

7. Destillation

Vakuumdestillation – Isolierung von (R)-(+)-Limonen aus Apfelsinenschalen

Geräte:

- 2 L-Rundkolben mit Schliff NS 29
- Claisen-Destillationsbrücke mit Schliffen 2x NS 14.5 und 2x NS 29
- 2x Schliffstopfen NS 14.5
- 1 L-Rundkolben mit Schliff NS 29
- 1 L-Scheidetrichter
- Rotationsverdampfer
- 2x 50 mL-Rundkolben mit Schliff NS 14.5
- Claisen-Destillationsbrücke mit Schliffen 4x NS 14.5
- Schliff-Thermometer NS 14.5
- Membranpumpe
- Magnetrührer mit Ölbad und Rührfisch

Chemikalien:

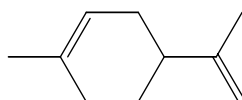
Diethylether (C₄H₁₀O; *M* = 74.12 g/mol; Sdp. 35 °C)
R: 12, 19, 22, 66, 67 **S:** 9, 16, 29, 33 **F+, Xn**

Natriumsulfat, wasserfrei (Na₂SO₄; *M* = 142.04 g/mol)
R: - **S:** -

(R)-(+)-Limonen (C₁₀H₁₆; *M* = 136.24 g/mol; Sdp. 55 °C/13 mbar)
R: 10, 38, 43, 50/53 **S:** 24, 37, 60, 61 **Xi, N**

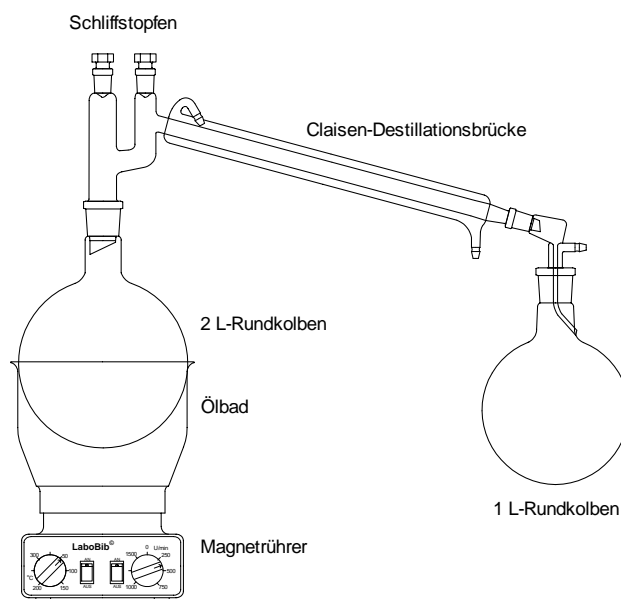
Apfelsinenschalen

Strukturformel:



Limonen
(1-Methyl-4-(propen-2-yl)cyclohexen)

Versuchsaufbau:



Beschreibung des Versuchs:

300 g Apfelsinenschalen werden in einem Mixer mit insgesamt 1 L Wasser zu einem Brei zerkleinert (oder mit einem Messer klein geschnitten und Wasser hinzugefügt), in einen 2 L-Rundkolben gefüllt und einer Destillation zugeführt. Geht kein Öl mehr über, extrahiert man das Destillat dreimal mit je 100 mL Diethylether. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer auf etwa 20 mL eingeeengt. Danach überführt man den Rückstand in einen 50 mL-Rundkolben und engt weiter bis zur Trockne ein. Der verbleibende ölige Rückstand wird im Membranpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Schon 2–3% Verunreinigungen (z.B. mittels GC zu ermitteln) beeinträchtigen den Geruch des Produktes und machen eine zweite Destillation erforderlich. Der Brechungsindex von Limonen ist $n_d^{20} = 1,4746$.

Fragestellungen:

Limonen ist ein Monoterpen. Informieren Sie sich über diese Naturstoffklasse und deren Biosynthese. Hat die Verbindung ein Stereozentrum?

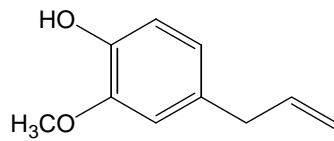
Literatur:

L.M. Harwood, C.J. Moody, J.M. Percy: *Experimental Organic Chemistry*, 2. Auflage, Blackwell Science, 1999, S. 616–619.

Wasserdampfdestillation – Isolierung von Eugenol

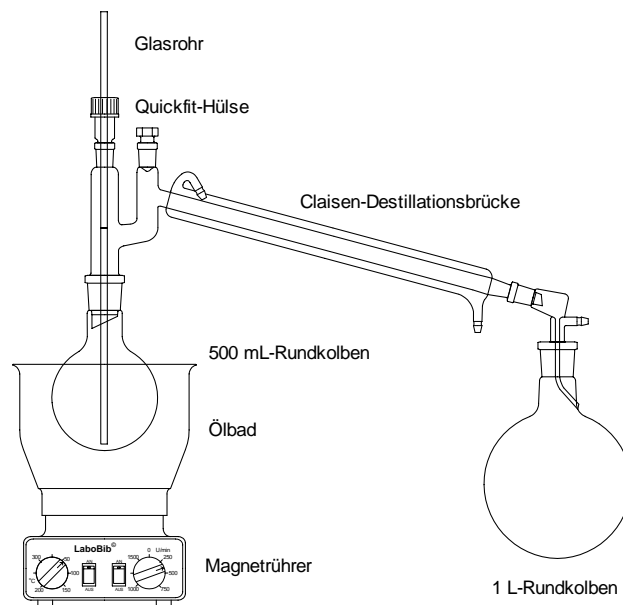
Geräte:	Mörser mit Pistill		
	500 mL-Rundkolben mit Schliff NS 29		
	Claisen-Destillationsbrücke mit Schliffen 2x NS 14.5 und 2x NS 29		
	Quickfit-Hülse NS 14.5		
	Schliffstopfen NS 14.5		
	1 L-Rundkolben (für die Vorlage)		
	Wasserdampfgenerator		
	Glasrohr zum Einleiten des Wasserdampfes		
	1 L-Scheidetrichter		
	Rotationsverdampfer		
	Saugröhrchen		
	Hirschtrichter mit passendem Rundfilter		
Chemikalien:	Diethylether (C ₄ H ₁₀ O; <i>M</i> = 74.12 g/mol; Sdp. 35 °C)		
	R: 12, 19, 22, 66, 67	S: 9, 16, 29, 33	F+, Xn
	Natronlauge, <i>c</i> = 1 mol/L (NaOH; <i>M</i> = 40.00 g/mol)		
	R: 34	S: 26, 27, 37/39, 45	C
	Salzsäure, <i>c</i> = 2 mol/L (HCl; <i>M</i> = 36.45)		
	R: 36/37/38	S: 26	Xi
	Natriumsulfat, wasserfrei (Na ₂ SO ₄ ; <i>M</i> = 142.04 g/mol)		
	R: -	S: -	
	Pyridin (C ₅ H ₅ N; <i>M</i> = 79.10 g/mol; Sdp. 115 °C)		
	R: 11, 20/21/22	S: 26, 28	F, Xn
	3,5-Dinitrobenzoylchlorid (C ₇ H ₃ ClN ₂ O ₅ ; <i>M</i> = 230.56 g/mol; Schmp. 69 °C)		
	R: 34	S: 26, 36/37/39, 45	C
	Ethanol (C ₂ H ₅ OH; <i>M</i> = 46.07 g/mol; Sdp. 78 °C)		
	R: 11	S: 7, 16	F
	Eugenol (C ₁₀ H ₁₂ O ₂ ; <i>M</i> = 164.20 g/mol; Sdp. 254 °C)		
	R: 22	S: 24/25	Xn

Strukturformel:



Eugenol
(2-Methoxy-4-(3-propenyl)phenol)

Versuchsaufbau:



Beschreibung des Versuchs:

Man verreibt 30 g Gewürznelken in einem Mörser und gibt sie mit 100 mL Wasser in einen 500 mL-Rundkolben. Auf den Kolben wird eine Claisen-Destillationsbrücke aufgesetzt und mit Wasserdampf wird das Nelkenöl übergetrieben (etwa 1.5 h). Das Destillat wird dreimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Aus den vereinigten etherischen Phasen extrahiert man das Eugenol dreimal mit 25 mL 1 M Natronlauge. Die alkalischen Lösungen werden mit 2 M Salzsäure bis pH = 2 angesäuert und das freigesetzte Produkt in Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt.

Zur Identifizierung werden 0.5 g (3.0 mmol) rohes Eugenol in 3 mL Pyridin gelöst und unter Eiskühlung vorsichtig mit 0.83 g (3.6 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid versetzt. Dann wird unter Feuchtigkeitsausschluss bei 100 °C 15–20 min erwärmt, bis alles gelöst ist. Anschließend gießt man in 20 mL Eiswasser und neutralisiert vorsichtig mit etwa 7 mL 2 M Salzsäure. Der Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und aus etwa 25 mL Ethanol umkristallisiert.

Nehmen Sie ein IR-Spektrum vom Rohprodukt auf und interpretieren Sie das IR-Spektrum.

Fragestellungen:

- (a) Welche Destillationsarten kennen Sie? Wann ist eine Vakuumdestillation einer Destillation unter normalem Druck vorzuziehen?
- (b) Warum muss vor Beginn einer Vakuumdestillation stets darauf geachtet werden, dass die zu destillierende Flüssigkeit zunächst Raumtemperatur hat?
- (c) Was ist der prinzipielle Unterschied zwischen einer normalen Destillation und einer Wasserdampfdestillation (= Trägerdampfdestillation)? Auf welcher physikalischen Gesetzmäßigkeit beruht das Überdestillieren einer Substanz mit dem begleitenden Wasserdampf?
- (d) Aus Eugenol, dem Hauptbestandteil des Nelkenöls, kann man leicht Vanillin, den Geschmacksstoff der Vanilleschote herstellen. Wie?

Literatur:

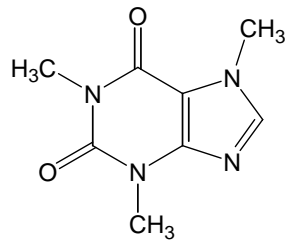
Organikum S. 39–56. - Gattermann S. 35–57. - Laboratoriumspraxis S. 251–263. - Hünig S. 11–14. - Tietze, Eicher, S. 22–23 und 28. - Vogel S. 169–186.

8. Extraktion von Feststoffen; Sublimation

Isolierung von Coffein aus Tee

Geräte:	Porzellanmörser mit Pistill
	1 L-Rundkolben mit Schliff NS 29
	Soxhlet-Extraktionsaufsatz mit Extraktionshülse
	Dimroth-Kühler mit Schliff NS 45 Kern, NS 29 Hülse
	DC-Mikroarten, Kieselgel auf Aluminiumfolie, Größe 5x10 cm
	DC-Mikro-Entwicklungskammer für Dünnschicht-Chromatografie
	50 mL-Erlenmeyerkolben
	Saugröhrchen mit Hirschtrichter und Rundfilter
	Sublimationsapparatur
	Rotationsverdampfer
Chemikalien:	Schwarzer Tee (Theae folium pulv. gross., hergestellt aus den Blättern des Teestrauchs, Camellia sinensis L.)
	Trichlormethan ("Chloroform") (CHCl_3 ; $M = 119.38 \text{ g/mol}$; Sdp. $61 \text{ }^\circ\text{C}$)
	R: 22, 38, 40, 48/20/22 S: 36/37 Xn
	Toluol ("Toluol") (C_7H_8 ; $M = 92.14 \text{ g/mol}$; Sdp. $111 \text{ }^\circ\text{C}$)
	R: 11, 20 S: 16, 25, 29, 33 Xn, F
	Methanol (CH_3OH ; $M = 32.04 \text{ g/mol}$; Sdp. $65 \text{ }^\circ\text{C}$)
	R: 11, 23/24/25, 39/23/24/25 S: 7, 16, 36/37, 45 T, F
	Petroleumbenzin ("Petroleumäther") (Sdp. $60\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$)
	R: 11, 38, 48/20, 62, 65 S: 16, 23, 24, 33, 36/37, 62 T, F
	Coffein ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$; $M = 194.19 \text{ g/mol}$; Schmp. $236 \text{ }^\circ\text{C}$)
	R: 22 S: - Xn
	2-Hydroxybenzoesäure ("Salicylsäure") ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$; $M = 138.12 \text{ g/mol}$; Schmp. $159 \text{ }^\circ\text{C}$)
	R: 22, 37/38, 41 S: 26, 39 Xn

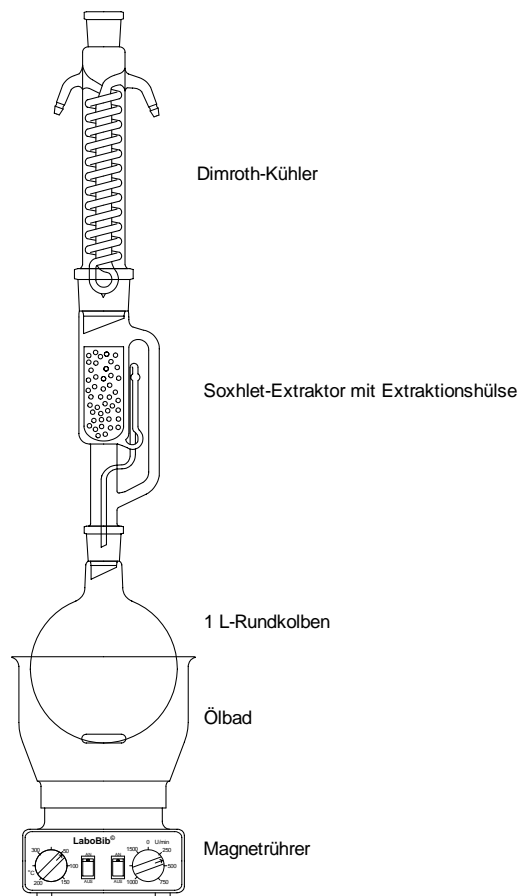
Strukturformel:



Coffein

(3,7-Dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion)

Versuchsaufbau:



Beschreibung des Versuchs:

25 g schwarzer Tee oder grüner Tee werden in einem Porzellanmörser fein zerrieben, in eine Extraktionshülse überführt und dann mit 500 mL Chloroform etwa 1 h lang in einer Apparatur, bestehend aus 1 L-Rundkolben, Soxhlet-Extraktionsaufsatz mit Hülse und Rückflusskühler, heiß extrahiert.

Die Heißextraktion des Coffeins wird verfolgt, indem man auf eine DC-Mikrokarte etwas Chloroform-Extrakt zusammen mit etwas Chloroform-Lösung einer vom Assistenten ausgegebenen authentischen Probe an Coffein aufträgt und das Chromatogramm mit Toluol/Methanol 2:1 entwickelt.

Nach Beendigung der Heißextraktion wird das Chloroform der Extraktionslösung im Rotationsverdampfer zunächst bei Normaldruck, dann im Vakuum vollständig abdestilliert. Der feste Rückstand wird mit 10 mL Chloroform wieder aufgenommen und das Chloroform wird erneut im Vakuum abdestilliert (Warum?).

Das erhaltene Rohcoffein wird durch Sublimation (bei etwa 80 °C im Ölpumpenvakuum) gereinigt. Man bestimmt die Ausbeute (mg Coffein), den Gehalt (mg Coffein / 1 g Tee) und den Schmelzpunkt (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen). Man vergleiche den gefundenen Coffein-Gehalt mit den Ergebnissen der anderen Praktikanten! Falls der Schmelzpunkt nicht dem Literaturschmelzpunkt entspricht, wird erneut bis zur Schmp.-Konstanz sublimiert.

Die Reinheit des so erhaltenen Coffeins wird dünnschicht-chromatographisch überprüft. Man trägt eine kleine Probe, gelöst in Chloroform, auf eine DC-Mikrokarte auf und entwickelt das Chromatogramm mit Toluol/Methanol 2:1. Dabei wird man in der Regel feststellen, dass das Coffein immer noch nicht ganz rein ist.

Eine weitere Reinigung ist möglich durch Überführen des Coffeins in ein Salicylat mit Salicylsäure. Hierzu löst man 20 mg (0.10 mmol) Coffein und 15 mg (0.11 mmol) Salicylsäure in 5 mL Toluol in der Hitze auf. Zu der heißen Lösung gibt man 2 mL Petroleumbenzin, lässt auf Raumtemperatur abkühlen, kühlt weiter mit einem Eisbad, filtriert den Niederschlag mit einem Hirschtrichter ab und trocknet an der Luft. Man bestimmt den Schmelzpunkt des so gewonnenen Coffein-Salicylats und vergleicht diesen mit dem Literaturwert (137 °C).

Hinweis: Der Coffeingehalt des schwarzen Tees beträgt etwa 3 Gew.-% Das bedeutet, dass eine Tasse Tee (2 g Tee/150 mL Wasser) etwa 60 mg Coffein enthält. Im Röstkaffee sind bis zu 2.5 Gew.-% Coffein enthalten und eine Tasse Kaffee (6 g Kaffeepulver / 150 mL Wasser) enthält ca. 70 mg Coffein. Eine Dose Coffein-haltiger Limonade (0.33 L) enthält etwa 20–75 mg Coffein. Coffein regt das Zentralnervensystem an, insbesondere die Großhirnrinde, was zu einer allgemeinen Leistungssteigerung führt. Es wird ein schnellerer und klarerer Gedankenfluss erreicht und Müdigkeitsgefühle werden unterdrückt. Außerdem wirkt es auf das Atmungs- und Gefäßzentrum, erweitert die Herzkranzgefäße, verstärkt die Kontraktionskraft des Herzmuskels sowie die Herzfrequenz und ist harntreibend. Die tödliche Dosis an reinem Coffein beträgt bei einem erwachsenen Menschen ca. 11 g, was etwa 150 Tassen Kaffee entspricht, die auf einmal getrunken werden müssten.

Fragestellungen:

- (a) Bestimmen Sie den R_f -Wert von Coffein in Toluol/Methanol 2:1, in Petroleumbenzin und in Methanol!
- (b) Zu welcher Naturstoffgruppe gehört Coffein?
- (c) Was sind die Unterschiede zwischen grünem und schwarzem Tee?
- (d) Vergleichen Sie den Coffeingehalt aus schwarzem und grünem Tee. Bitte machen Sie eine Statistik.

Literatur:

Organikum S. 57–60. - Gattermann S. 59–61 und 689. - Tietze, Eicher S. 19. - Laboratoriumspraxis S. 243–249. - Vogel S. 156–165. - E. Stahl, W. Schild: *Isolierung und Charakterisierung von Naturstoffen*, G. Fischer Verlag, Stuttgart **1986**, S. 76–78. - Zur Dünnschicht-Chromatographie vgl. Literatur zum Versuch 9. - G. Vollmer, G. Josst, D. Schenker, W. Sturm, N. Vreden: *Lebensmittelführer Obst, Gemüse, Getreide, Brot, Wasser, Getränke*, Deutscher Taschenbuch Verlag, München, und Thieme Verlag, Stuttgart **1990**, S. 167–176. – S.D. Murray, P.J. Hansen, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, S. 851-852. – A. Hampp, *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 1172.

Elutrope Lösungsmittelreihe:

Zunahme der eluierenden Wirkung ↓	Cyclohexan (C_6H_{12} ; $M = 84.15$ g/mol; Sdp. 81 °C)	R: 11, 38, 50/53, 65, 67	S: 9, 16, 33, 60, 61	Xn, F, N
	Toluen ("Toluol") (C_7H_8 ; $M = 92.14$ g/mol; Sdp. 111 °C)	R: 11, 20	S: 16, 25, 29, 33	Xn, F
	Trichlormethan ("Chloroform") ($CHCl_3$; $M = 119.38$ g/mol; Sdp. 61 °C)	R: 22, 38, 40, 48/20/22	S: 36/37	Xn
	Essigsäureethylester ($C_4H_8O_2$; $M = 88.11$ g/mol; Sdp. 77 °C)	R: 11, 36, 66, 67	S: 16, 26, 33	F, Xi
	2-Propanon ("Aceton") (C_3H_6O ; $M = 58.08$ g/mol; Sdp. 56 °C)	R: 11, 33, 66, 67	S: 9, 16, 26	F, Xi
	1-Butanol (C_4H_9OH ; $M = 74.12$ g/mol; Sdp. 118 °C)	R: 10, 22, 37/38, 41, 67	S: 7/9, 13, 26, 37/39, 46	Xn
	1-Propanol (C_3H_7OH ; $M = 60.10$ g/mol; Sdp. 97 °C)	R: 11, 41, 67	S: 7, 16, 24, 26, 39	F, Xi
	Ethanol (C_2H_5OH ; $M = 46.07$ g/mol; Sdp. 78 °C)	R: 11	S: 7, 16	F
	Methanol (CH_3OH ; $M = 32.04$ g/mol; Sdp. 65 °C)	R: 11, 23/24/25, 39/23/24/25	S: 7, 16, 36/37, 45	T, F
	Wasser (H_2O ; $M = 18.02$ g/mol; Sdp. 100 °C)	R: -	S: -	
	Essigsäure, Eisessig (CH_3COOH ; $M = 60.04$ g/mol; Sdp. 118 °C)	R: 10, 35	S: 23, 26, 45	C

Beschreibung der Versuche:

- (a) Dünnschichtchromatografische Trennung eines Gemisches aus sechs Farbstoffen –
Bestimmung von R_f -Werten

In die DC-Entwicklungskammer gibt man 10 mL eines Gemisches aus 7.5 mL Dichlormethan und 2.5 mL Toluol, stellt ein abgeknicktes Rundfilter in die Kammer hinein, verschließt diese mit dem Glasdeckel und lässt ca. 10 min stehen (warum?).

Auf eine DC-Kieselgel-Mikrokarte (Größe 5 x 10 cm) zieht man 10 mm vom unteren Rand entfernt vorsichtig einen Bleistiftstrich, ohne die Kieselgelschicht zu verletzen. Auf diese Startlinie trägt man mit einer Glaskapillare nebeneinander zwei Startflecken eines aus sechs

Komponenten bestehenden Farbstoffgemisches vorsichtig auf (Durchmesser der Flecken maximal 3 mm).

Nun stellt man die DC-Mikrokarte in die Entwicklungskammer und verschließt diese mit dem Deckel. Wenn die Laufmittelfront fast den oberen Rand der DC-Mikrokarte erreicht hat, nimmt man diese aus der Entwicklungskammer, markiert sofort mit einem Bleistift die Laufmittelfront und lässt an der Luft trocknen. Die Laufstrecken der sechs Farbstoffe werden mit einem Lineal ausgemessen und die R_f -Werte nach folgender Gleichung berechnet:

$$R_f \text{ (ratio of fronts)} = \frac{\text{Laufstrecke Start bis Substanzfleck (Mitte)}}{\text{Laufstrecke Start bis Lösungsmittelfront}}$$

Der R_f -Wert ist eine für jede Verbindung charakteristische Größe. Im fertigen Dünnschicht-Chromatogramm erscheinen die Flecken der sechs Farbstoffe in der Reihenfolge (von unten): Patentblau V; Bromkresolgrün; Methylrot; 4-(Dimethylamino)azobenzen; Sudan-Blau II; Sudan-Rot 7B.

(b) Dünnschichtchromatografische Trennung von *cis* bzw. (Z)- und *trans* bzw. (E)-Azobenzen – Photoisomerisierung von (E)-Azobenzen zu (Z)-Azobenzen

50 bis 100 mg *trans*-Azobenzen werden in 1 mL Toluol aufgelöst. Auf eine DC-Kieselgel-Karte (5 x 10 cm) bringt man zwei möglichst mengengleiche Flecke von *trans*-Azobenzen. Nach dem Eintrocknen bedeckt man die eine Hälfte der DC-Karte gut mit Alufolie und setzt die andere Hälfte 1–2 h dem Sonnenlicht aus oder bestrahlt besser mit dem UV-reichen Licht einer UV-Photolampe. Dann bringt man die DC-Karte in eine Entwicklungskammer mit Cyclohexan/Toluol 3:1 als Fließmittel und lässt ca. 9 cm hoch aufsteigen. Bei richtiger Versuchsdurchführung sollten jetzt zwei Flecke zu erkennen sein, einer in der Nähe des Startpunkts und einer mit einem R_f -Wert von ca. 0.7. Welcher Fleck gehört zum *cis*- und welcher zum *trans*-Azobenzen?

Fragestellungen:

- (a) Von welchen Faktoren hängt der R_f -Wert einer Verbindung ab?
(Konstitution, Polarität des Lösungsmittels, Sorptionsschicht, Temperatur, ...?)
- (b) Wieviele Stereoisomere (Konfigurationsisomere) kann Azobenzen bilden?
Sind dies Enantiomere oder Diastereomere?

- (c) Wenden Sie die *E/Z*-Nomenklatur auf die stereoisomeren Azobenzene an!
- (d) Versuchen Sie, anhand der einleitend zusätzlich angegebenen systematischen Namen der sechs Farbstoffe Bromkresolgrün, 4-(Dimethylamino)azobenzene, Methylrot, Patentblau V, Sudan-Blau II und Sudan-Rot 7B, deren Konstitutionsformeln aufzustellen!

Literatur:

Organikum S. 67–70. - Gattermann S. 91–96. - Tietze, Eicher S. 30–31. - Laboratoriumspraxis S. 271–274. - Vogel S. 199–209 und 223. – K. Bauer, L. Gros, W. Sauer: *Dünnschicht-Chromatografie – Eine Einführung*, Hüthig-Verlag, Heidelberg, **1989**. - Firmenschrift: *Dünnschicht-Chromatographie mit ICN Adsorbentien*, ICN Biomedicals GmbH, Eschwege. - E. Stahl, W. Schild: *Isolierung und Charakterisierung von Naturstoffen*, G. Fischer Verlag, Stuttgart, **1986**, insbesondere S. 17–27. - L. Kraus: *Kleines Praktikum der Dünnschicht-Chromatografie*, Desaga GmbH, Heidelberg, **1985**. – V. Wiskamp, *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie*, **1994**, 43, S. 26-28.

Adsorptionschromatografie von (L)- α -Aminosäuren

Geräte: 10 DC-Mikrokarten, Kieselgel auf Aluminiumfolie, 5 x 10 cm
 2 Twist-off Gläser
 2 5 μ L-Mikropipetten
 Heißluft-Fön
 Filterpapiere für Twist-off Gläser

Chemikalien: Glycin ($C_2H_5NO_2$; $M = 75.07$ g/mol)
 (+)-L-Alanin ($C_3H_7NO_2$; $M = 89.09$ g/mol)
 (+)-L-Valin ($C_5H_{11}NO_2$; $M = 117.15$ g/mol)
 (-)-L-Leucin ($C_6H_{13}NO_2$; $M = 131.18$ g/mol)
 (+)-L-Lysin ($C_6H_{14}N_2O_2$; $M = 146.21$ g/mol)
 (-)-L-Prolin ($C_5H_9NO_2$; $M = 115.13$ g/mol)
 (+)-L-Arginin ($C_6H_{14}N_4O_2$; $M = 174.20$ g/mol)
 (+)-L-Asparaginsäure ($C_4H_7NO_4$; $M = 133.10$ g/mol)

Tabelle: R_f-Werte der acht Aminosäuren in A und B

Nr.	Aminosäure	R _f -Wert in A	R _f -Wert in B
1	Glycin	0.55	0.18
2	Alanin	0.65	0.22
3	Valin	0.82	0.32
4	Leucin	0.85	0.44
5	Lysin	0.10	0.03
6	Prolin	0.50	0.14
7	Arginin	0.15	0.06
8	Asparaginsäure	0.40	0.17

Jeder Student erhält nun zwei unbekannte Aminosäuren und ein Gemisch aus drei verschiedenen Aminosäuren. Identifizieren Sie die erhaltenen zwei unbekanntes Proben durch Vergleich mit den Standards in den beiden Laufmitteln A und B und die drei Aminosäuren in dem erhaltenen Gemisch ebenfalls in den beiden Laufmitteln A und B. Gehen Sie dabei genau so vor, wie bei den Vergleichsproben. Tragen Sie die erhaltenen R_f-Werte und die zugehörige Aminosäure in der Tabelle ein.

Ergebnisse:

Nr.	R _f -Wert in A	R _f -Wert in B	Aminosäure
1			
2			
Gemisch			

Fragestellungen:

- (a) Welche Struktur hat Ninhydrin und wie lautet die Reaktionsgleichung der Färbungsreaktion?
- (b) Formulieren Sie das Protolysegleichgewicht einer Aminosäure in Abhängigkeit vom pH-Wert! Was versteht man unter dem isoelektrischen Punkt einer Aminosäure?

Literatur:

Organikum S. 65–67 und 662–664. - Müller-Keese S. 26–31.

10. Säulenchromatografie (Flashchromatografie)

Trennung eines Farbstoffgemisches

Geräte: Chromatografierohr mit Schliffhahn (Länge 50 cm, Durchmesser 2 cm)
(oder Flash-Chromatografierohr)
Glastrichter
Glasflasche mit Schliffstopfen
5x 100 mL-Erlenmeyerkolben
Rotationsverdampfer
10 mL-Messpipette

Chemikalien: Aluminiumoxid, neutral, Aktivitätsstufe I
Farbstoffgemisch, bestehend aus einer Petrolether/Toluen-Lösung (4:1) von:

(1) 4-Methoxyazobenzol ($C_{13}H_{12}N_2O$; $M = 212.25$ g/mol; Schmp. 55 °C);
R: - **S:** 22, 24/25

(2) Sudan-Gelb = Sudan I = 1-(Benzenazo)-2-naphthol
($C_{16}H_{12}N_2O$; $M = 248.28$ g/mol; Schmp. 132 °C)
R: 20/22 **S:** 24/25 **Xn**

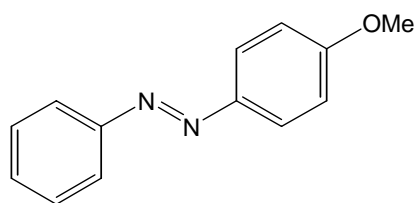
(3) *trans*-Azobenzol ("Azobenzol")
($C_{12}H_{10}N_2$; $M = 182.22$ g/mol; Schmp. 68 °C)
R: 20/22, 45, 48/22, 50/53 **S:** 45, 53, 60, 61 **T, N**

Petroleumbenzin ("Petrolether") (Sdp. $60-90$ °C)
R: 11, 38, 48/20, 62, 65 **S:** 16, 23, 24, 33, 36/37, 62 **T, F**

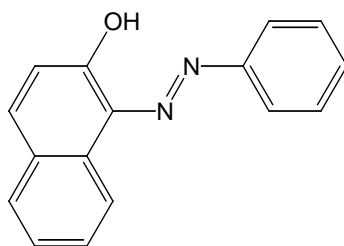
Toluen ("Toluol") (C_7H_8 ; $M = 92.14$ g/mol; Sdp. 111 °C)
R: 11, 20 **S:** 16, 25, 29, 33 **Xn, F**

Essigsäureethylester ($C_4H_8O_2$; $M = 88.11$ g/mol; Sdp. 77 °C)
R: 11, 36, 66, 67 **S:** 16, 26, 33 **F, Xi**

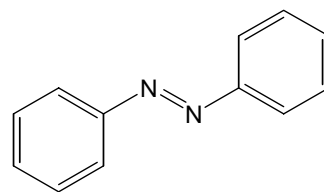
Strukturformeln:



4-Methoxyazobenzen



Sudan-Gelb



trans-Azobenzen

Beschreibung des Versuchs:

75 g Aluminiumoxid (neutral; Aktivitätsstufe I) werden mit 3 mL Wasser klumpenfrei vermischt und dann in einer geschlossenen Flasche 2 h stehengelassen. Wird eine Flashsäule zur Chromatographie verwendet, werden 200 g Aluminiumoxid in 8 mL Wasser aufgeschlämmt und stehengelassen. Auf diese Weise erhält man das Aluminiumoxid in der Aktivitätsstufe II. Danach wird das Aluminiumoxid mit etwa 75 mL (Flashsäule: 200 mL) eines Petroleumbenzin/Toluen-Gemisches (4:1) aufgeschlämmt und in ein senkrecht eingespanntes Chromatografierohr eingefüllt, das am unteren Ende mit etwas Glaswolle versehen wurde. Die Glaswolle wurde zuvor in das Rohr gegeben und durch kurzes Verbinden des unteren Rohrendes mit Vakuumschlauch und Membranpumpe festgesaugt. Beim Einfüllen des Aluminiumoxids ist darauf zu achten, dass keine Hohlräume entstehen. Das gleichmäßige Setzen des Aluminiumoxids kann durch vorsichtiges seitliches Schlagen des Chromatografierohrs mit einem Stück Gummi-Vakuumschlauch gefördert werden. Das Lösungsmittelgemisch lässt man durch den Hahn teilweise abfließen, bis der Flüssigkeitspegel etwas oberhalb der Aluminiumoxid-Oberfläche steht. Das Aluminiumoxid darf nicht trocken laufen!

Nunmehr gibt man etwa 3 mL der vom Assistenten ausgegebenen Farbstofflösung, mit einer Messpipette an der Rohrwand kreisend vorsichtig auf, ohne die oberste Aluminiumoxid-Schicht zu stark aufzuwirbeln. Man lässt die Farbstofflösung langsam in die Säule eindringen. Dazu öffnet man den Hahn so weit, dass etwa drei Tropfen Lösungsmittel pro Sekunde aus der Säule austreten. Das Eluat wird in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen. Man lässt den Flüssigkeitspegel bis knapp über die Aluminiumoxidschicht fallen, spült dann vorsichtig mit wenig Petroleumbenzin/Toluen-Lösungsmittelgemisch nach und wiederholt dies, bis die überstehende Lösung völlig farblos ist. Dabei beachtet man wieder, dass das Aluminiumoxid nicht trocken läuft.

Danach gibt man weiteres Petroleumbenzin/Toluen-Lösungsmittelgemisch in Portionen von ca. 50–100 mL solange zu, bis die erste Farbstoffzone das Chromatografierohr vollständig durchlaufen hat und in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen wird. Kurz vor Durchtritt des ersten Farbstoffs wird der Erlenmeyerkolben gewechselt, so dass der Farbstoff in einer möglichst kleinen Lösungsmittelmenge gelöst vorliegt.

Anschließend gibt man in 50–100 mL-Portionen Toluol als eluierendes Lösungsmittel zu, bis der zweite Farbstoff vollständig eluiert ist. Danach wird dann der dritte Farbstoff mit Essigsäureethylester eluiert.

Die drei Farbstofflösungen werden im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und die so erhaltenen reinen Farbstoffe durch ihre Schmelzpunkte identifiziert.

Fragestellungen:

- (a) Formulieren Sie die Konstitutionsformeln der drei Azofarbstoffe! Welche Reihenfolge der Eluierung erwarten Sie für diese drei Farbstoffe? Bedenken Sie dabei, dass das am Aluminiumoxid adsorbierte Wasser die stationäre Phase und das organische Lösungsmittel die bewegliche Phase des Systems darstellen. Überprüfen Sie die Richtigkeit Ihrer Überlegungen am Ergebnis des Experiments!
- (b) Was versteht man unter Adsorption, einem Adsorbens, dem Adsorptionsmittel und dem Adsorbat? Welche Adsorbentien außer Aluminiumoxid kennen Sie noch?
- (c) Als automatisiertes analytisches Trennverfahren wird die Adsorptionschromatografie auch als HPLC-Verfahren (= **H**igh-**P**erformance-**L**iquid-**C**hromatography = Hochdruck-Flüssigchromatografie) durchgeführt. Informieren Sie sich über dieses moderne Trennverfahren!

Literatur:

Organikum S. 70–74. - Gattermann S. 86–91. - Laboratoriumspraxis S. 268–271. - Tietze, Eicher S. 26 und 30–31. - Vogel S. 209–221. - Firmenbroschüre: *Säulenchromatografie mit ICN Adsorbentien*, ICN Biomedicals GmbH, Eschwege. - K.K. Unger (Hrsg.): *Handbuch der HPLC. Teil 1: Leitfaden für Anfänger und Praktiker*, GIT Verlag, Darmstadt, **1989**. - E. Stahl, W. Schild: *Isolierung und Charakterisierung von Naturstoffen*, G. Fischer Verlag, Stuttgart, **1986**, S. 11–15.

11. Übungen zu modernen spektroskopischen Verfahren

Aufnahme und Interpretation von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Geräte: Kernresonanz-Spektrometer
(Fa. Bruker ARX200, Betriebsfrequenz 200 MHz)
NMR-Glasröhrchen (Fa. Wilmad; Durchmesser 5 mm) mit Verschlusskappe

Chemikalien: Chloroform- d_1 (CDCl_3 ; $M = 120.39$ g/mol; Sdp. 61 °C)
 $\delta(\underline{\text{C}}\text{HCl}_3) = 7.25$ (s) bzw. $\delta(\text{C}\underline{\text{H}}\text{Cl}_3) = 77.0$ (t)
R: 22, 38, 40, 48/20/22 **S:** 36/37 **Xn**

Dimethylsulfoxid- d_6 (D_3CSOCD_3 ; $M = 84.18$ g/mol; Sdp. 190 °C)
 $\delta(\underline{\text{H}}_3\text{CSO}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3) = 2.49$ (quintett) und $\delta(\text{H}_3\text{C}\underline{\text{S}}\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3) = 39.5$ (septett)
R: 36/38 **S:** 26 **Xi**

2-Propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$; $M = 60.10$ g/mol; Sdp. 82 °C)
R: 11, 36, 67 **S:** 7, 16, 24/25, 26 **F, Xi**

Orthoameisensäuretriethylester ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$; $M = 148.20$; Sdp. 143 °C)
R: 10, 36/37/38 **S:** 26 **Xi**

4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on (“Diacetonalkohol”)
($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$; $M = 116.16$ g/mol; Sdp. 166 °C)
R: 36 **S:** 24/25 **Xi**

und weitere, vom Assistenten ausgewählte organische Verbindungen

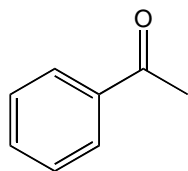
Beschreibung des Versuchs:

(a) Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren:

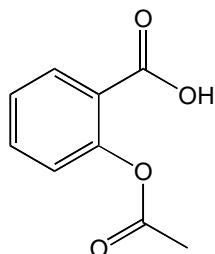
Jeweils einer Gruppe von etwa fünf Praktikumsmitgliedern führt der Assistent am Kernresonanz-Spektrometer die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums vor und erläutert die Interpretation von Kernresonanzspektren (Chemische Verschiebung; Integralspektren; $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplung) am Beispiel einfacher ^1H -NMR-Spektren 1. Ordnung. Wenn die zur Verfügung stehende Messzeit es erlaubt, sollte jeder Praktikumsmitglied selbst ein ^1H -NMR-Spektrum aufnehmen.

(b) Interpretation von einfachen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren:

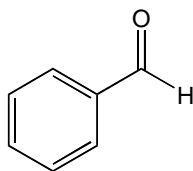
Nachstehend sind zehn nummerierte ^1H -NMR-Spektren der folgenden Verbindungen abgebildet (in alphabetischer Reihenfolge):



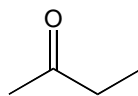
Acetophenon



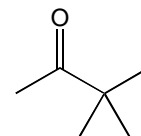
Acetylsalicylsäure
"Aspirin"



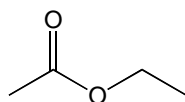
Benzaldehyd



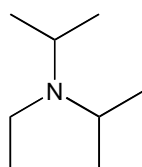
2-Butanon



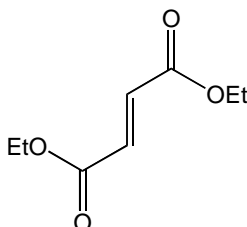
3,3-Dimethyl-
2-butanon



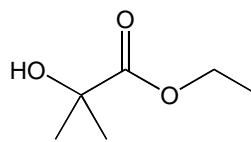
Essigsäure-
ethylester



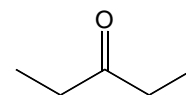
N-Ethyl-N,N-
diisopropylamin



Fumarsäure-
diethylester



2-Hydroxyisobutter-
säureethylester



3-Pentanon

Versuchen Sie anhand der charakteristischen chemischen Verschiebungen, der Integralspektren und der auftretenden Signal-Multiplizitäten festzustellen, welche NMR-Spektren zu welcher der zehn Verbindungen gehören! Benutzen Sie dabei Tabellen über chemische Verschiebungen und $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Kopplungen aus der am Ende angegebenen Literatur.

NMR-Spektrum Nr.	Verbindung (Name)	Charakteristische funktionelle Gruppen im Molekül und ihre chemischen Verschiebungen in ppm
1		
2		
3		
4		
5		

6		
7		
8		
9		
10		

Fragestellungen:

- (a) Von welchen intrinsischen Moleküleigenschaften hängt die chemische Verschiebung der H-Atomkerne im ^1H -NMR-Spektrum einer organischen Verbindung ab?
- (b) Was versteht man unter einem Integral-NMR-Spektrum?
- (c) Chemische Bindungen sind magnetisch anisotrop. Erläutern Sie das Ringstrom-Modell zur Beschreibung der Anisotropie von cyclisch konjugierten π -Elektronensystemen am Beispiel von Benzen (entspricht einem [6]Annulen) sowie von [16]- und [18]Annulen!
- (d) Was versteht man unter einer geminalen ($^2J_{\text{HH}}$) und einer vicinalen ($^3J_{\text{HH}}$) $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Kopplung? Formulieren Sie Molekülbeispiele! In welcher physikalischen Einheit werden die Kopplungskonstanten angegeben.
- (e) Was ist der messtechnisch entscheidende Unterschied zwischen der ^1H - und der ^{13}C -NMR-Spektroskopie?

Literatur:

Organikum S. 99–111. - Vogel S. 316–361. - J. Rudolph, *Chemie in unserer Zeit* **1967**, *1*, 76–83, 117–121. - H. Günther, *Chemie in unserer Zeit* **1974**, *8*, 44–53, 84–94. - H. Günther, *NMR-Spectroscopy*, 2. Auflage, Wiley, Chichester, **1998**. - D.H. Williams, I. Fleming, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie - Eine Einführung in die spektroskopischen Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, S. 69–200. - E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter: *Structure Determination of Organic Compounds – Tables of Spectral Data*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **2000**. – M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.

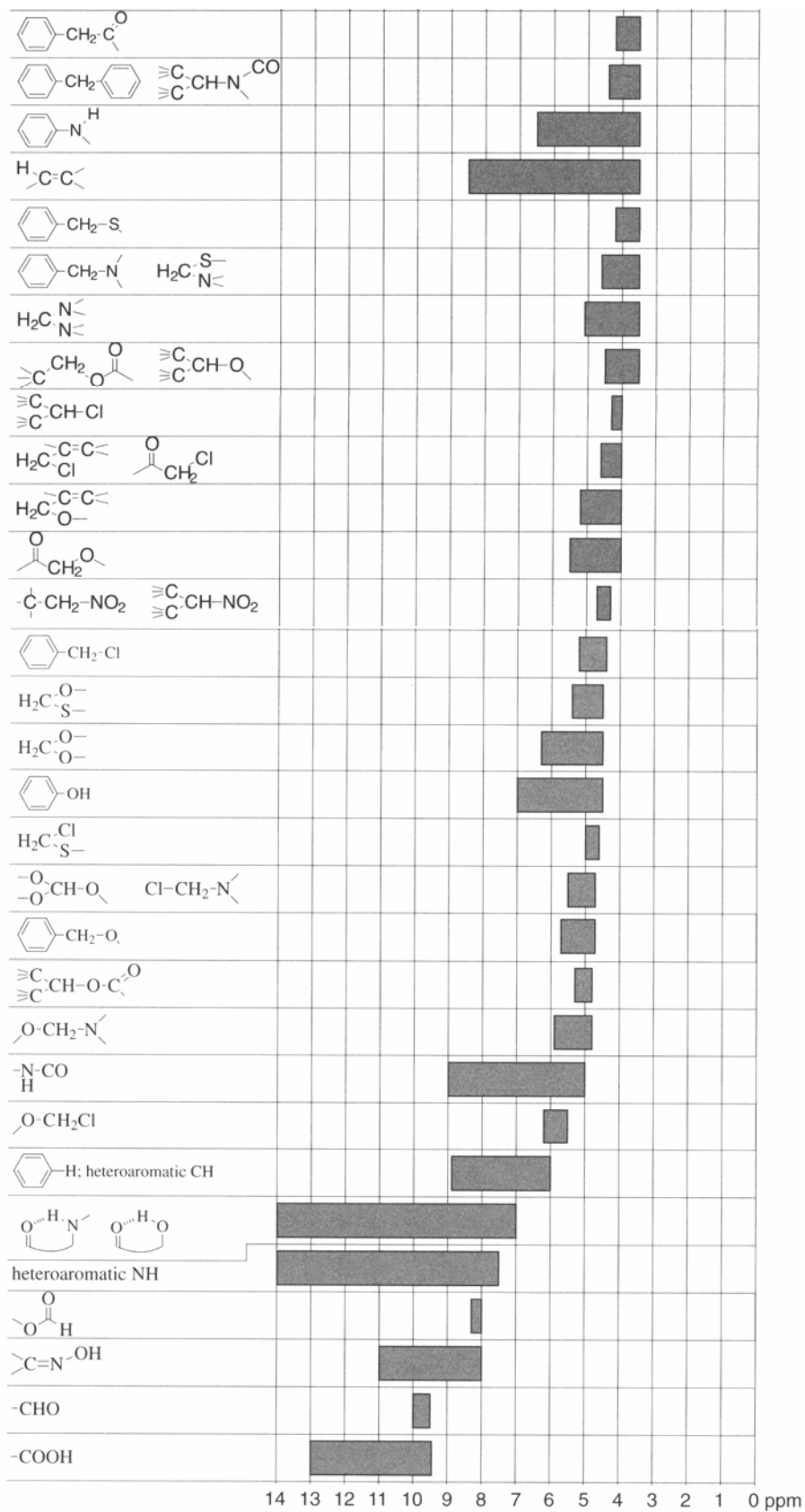


Tabelle: Durch Spin-Spin-Wechselwirkung auftretende Kopplungsmuster in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren 1. Ordnung:

Anzahl der koppelnden Nachbaratome mit dem Kernspin $I = 1/2^{\text{a}}$	Anzahl der Linien (Signalmultiplizität; Abkürzungen)	Relative Linien-Intensitäten ^b
0	1 (Singulett, s)	1
1	2 (Dublett, d)	1:1
2	3 (Triplett, t)	1:2:1
3	4 (Quartett, q)	1:3:3:1
4	5 (Quintett, quint)	1:4:6:4:1
5	6 (Sextett, sext)	1:5:10:10:5:1
6	7 (Septett, sept)	1:6:15:20:15:6:1
n	$n + 1$ (Multipllett, m)	

^aAllgemein ergibt sich die Multiplizität M (oder der Aufspaltungsgrad) eines NMR-Signals aus der Formel $M = 2 \cdot n \cdot I + 1$, wobei n die Anzahl der koppelnden Nachbar-Atomkerne und I deren Kernspin ist. Für ^1H -Atome mit einem Kernspin von $I = 1/2$ vereinfacht sich diese Formel zu $M = n + 1$. Magnetisch äquivalente Kerne (z. B. die drei H-Atome der CH_3 -Gruppe) koppeln nicht miteinander.

^bDie relativen Intensitäten bei Kernen mit $I = 1/2$ entsprechen den Binomialkoeffizienten der Funktion $(a + b)^n$, die man auch mit Hilfe des sog. Pascalschen Dreiecks leicht berechnen kann.

Aufnahme und Interpretation von FT-Infrarot(IR)-Spektren

Geräte: Fourier-Transform-(FT)-Infrarotspektrometer (Fa. Bruker IFS25)
zwei Natriumchlorid-Platten,
poliert, für IR-Spektroskopie (Vorsicht! Vor Feuchtigkeit schützen!)
Im Exsikkator über Kieselgel aufbewahren und nur mit
Laborhandschuhen anfassen)
Plattenhalter zum Einspannen der NaCl-Platten
(Vorsicht!) Beim Einspannen der NaCl-Platten in die Halter mit Gefühl
vorgehen, da NaCl-Platten leicht auseinanderbrechen!

Chemikalien: Carbonylverbindungen der Versuche 3 und 4 und weitere, vom Assistenten ausgegebene Verbindungen.

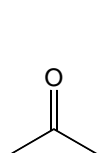
Beschreibung des Versuchs:

(a) Aufnahme des IR-Spektrums einer flüssigen Verbindung:

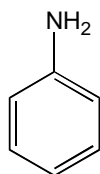
Mit einem runden sauberen Glasstab bringt man einen Tropfen der flüssigen Verbindung auf eine Natriumchlorid-Platte und verteilt den Tropfen durch Auflegen der zweiten Natriumchlorid-Platte zu einem dünnen Film, der die gesamte Fläche der Platte bedeckt. Dann werden die beiden Natriumchlorid-Platten vorsichtig in den Plattenhalter eingesetzt und dieser in den Strahlengang des IR-Spektrometers gebracht. Nach Unterweisung in die Bedienung des Gerätes durch den Assistenten wird das IR-Spektrum der unbekanntes flüssigen Verbindung aufgenommen. Anschließend versuchen Sie, die Absorptionsbanden bestimmten Schwingungen zuzuordnen. Hierzu verwenden Sie IR-Zuordnungstabellen, wie Sie sie in der nachfolgend angegebenen Literatur finden.

(b) Identifizierung organischer Verbindungen anhand ihres Infrarot-Spektrums:

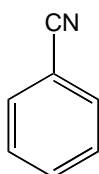
Nachstehend finden Sie zehn FT-IR-Spektren der folgenden Verbindungen (in alphabetischer Reihenfolge):



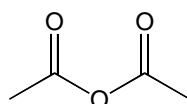
Aceton



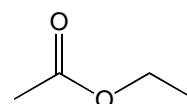
Anilin



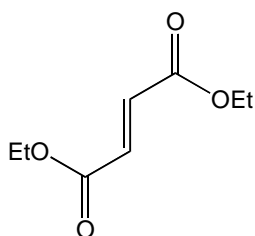
Benzonitril



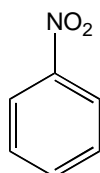
Essigsäure-
anhydrid



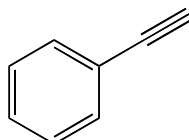
Essigsäure-
ethylester



Fumarsäure-
diethylester



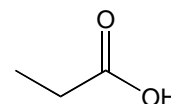
Nitrobenzol



Phenylacetylen



2-Propanol



Propionsäure

Versuchen Sie, anhand der charakteristischen Gruppenfrequenzen im IR-Spektrum dieser zehn Verbindungen festzustellen, welches IR-Spektrum zu welcher Verbindung gehört!

IR-Spektrum Nr.	Verbindung (Name)	Charakteristische funktionelle Gruppen im Molekül und ihre IR-Absorptions-Wellenzahlen in cm^{-1}
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

Hinweis: Je nachdem, ob es sich bei der zu spektroskopierenden Substanz um eine Flüssigkeit oder einen Feststoff handelt, wendet man verschiedene Präparationstechniken für die Messprobe an.

- (a) **Flüssige Proben** werden entweder
als dünner **Film** zwischen zwei polierten Scheiben aus Natriumchlorid oder Kaliumbromid, oder
als verdünnte **Lösung** in einem geeigneten Lösungsmittel in einer IR-Flüssigkeitsküvette aufgenommen.

(b) **Feste Proben** können auf dreierlei Weise vorbereitet werden:

als **Kaliumbromid-Pressling**. Man verreibt den Feststoff mit reinem, wasserfreiem Kaliumbromid in einem Achat-Mörser zu einem feinen Pulver, das in einer Spezialpresse unter hohem Druck zu einer lichtdurchlässigen Tablette gepresst wird.

als **Paraffinöl-Suspension**. Die im Achat-Mörser feingepulverte Festsubstanz wird mit Paraffinöl zur IR-Spektroskopie ("Nujol" = Gemisch langkettiger Kohlenwasserstoffe) zu einem Brei angerührt, der zwischen zwei Natriumchlorid-Scheiben gebracht wird. Paraffinöl weist IR-Eigenabsorptionen bei 2950, 1450, 1380 und 720 cm^{-1} auf, die von den CH_3 - und CH_2 -Gruppen der Alkane herrühren.

als **Lösung** in einem geeigneten IR-durchlässigen Lösungsmittel. Da sich die Zahl der IR-Absorptionsbanden einer kovalenten Verbindung mit abnehmender Zahl der Atome und mit zunehmender Molekülsymmetrie verringert, sind die aus kleinen Molekülen hoher Symmetrie bestehenden Lösungsmittel Tetrachlormethan, Trichlormethan und Schwefelkohlenstoff hierfür besonders geeignet.

Fragestellungen:

- (a) Was ist die genaue Ursache für die Energieabsorption von Molekülen im Infrarot-Bereich von 4000–600 cm^{-1} (= 2500–16667 nm)?
- (b) Was ist der Unterschied zwischen einer Valenz- und einer Deformationsschwingung? Was versteht man unter einer Oberschwingung?
- (c) Welcher quantitative Zusammenhang besteht zwischen der Valenzschwingung eines zweiatomigen Moleküls und der Masse der gegeneinander schwingenden Atome sowie der Kraftkonstante, der Bindung zwischen beiden Atomen?
- (d) Welchen Bereich eines IR-Spektrums bezeichnet man als den "finger print"-Bereich?
- (e) Worauf beruht der Unterschied in den IR-Absorptions-Wellenzahlen von "freien" und "gebundenen" OH- und NH-Gruppen?

Literatur:

Organikum S. 91–98. - Vogel S. 256–316. - F.-M. Schnepel, *Chemie in unserer Zeit* **1979**, 13, 33–42. - H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**. - D.H. Williams, I. Fleming, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie - Eine Einführung in die spektroskopischen Methoden*, 6. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, S. 37–79. - M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische*

Methoden in der organischen Chemie, 5. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, S. 29–68. -
 E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter: *Structure Determination of Organic Compounds –
 Tables of Spectral Data*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **2000**. – M. Hesse, H. Meier, B.
 Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Thieme Verlag,
 Stuttgart, **1995**.

Tabelle: Übersicht über die Bereiche der wichtigsten starken IR-Absorptionen organischer Verbindungen

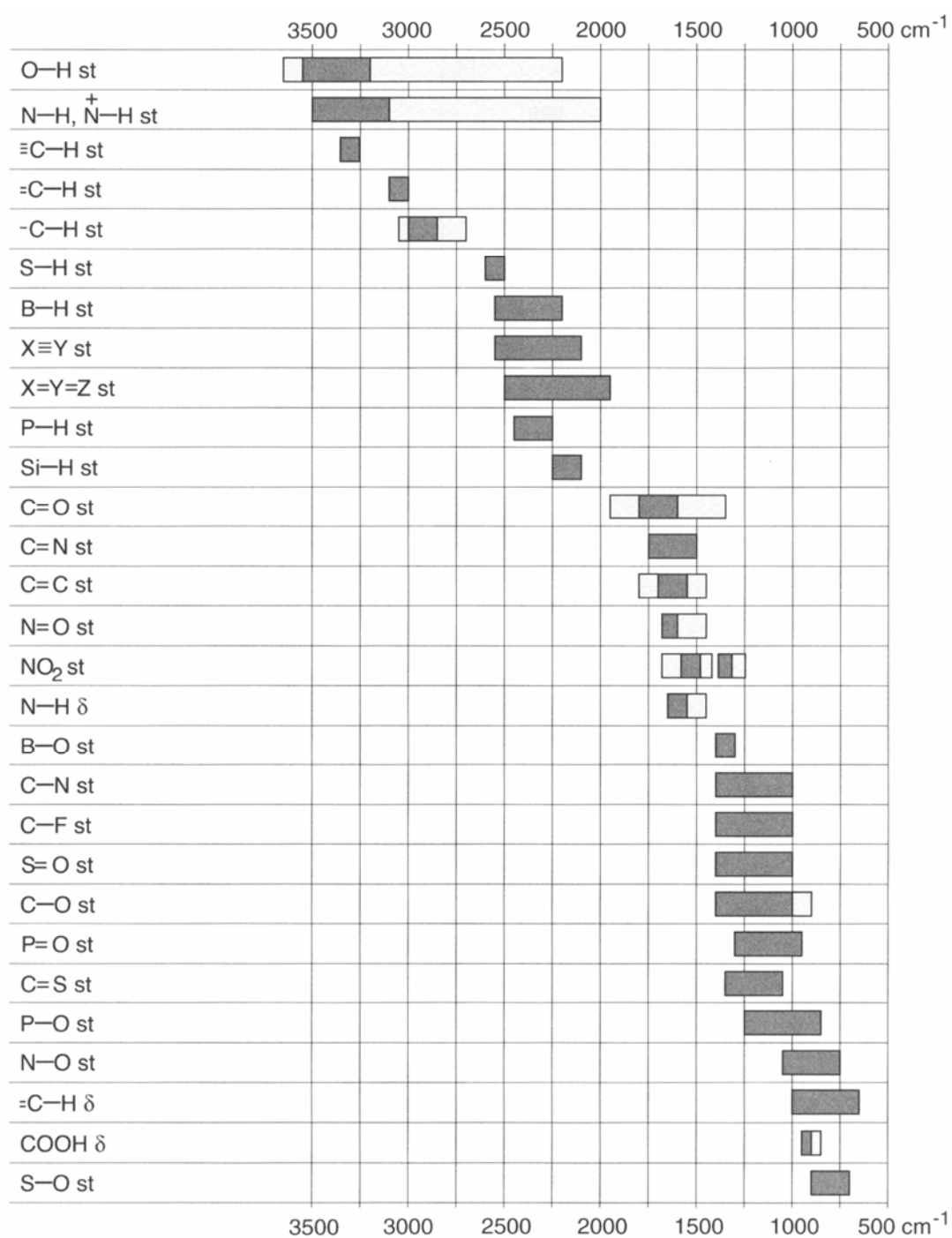
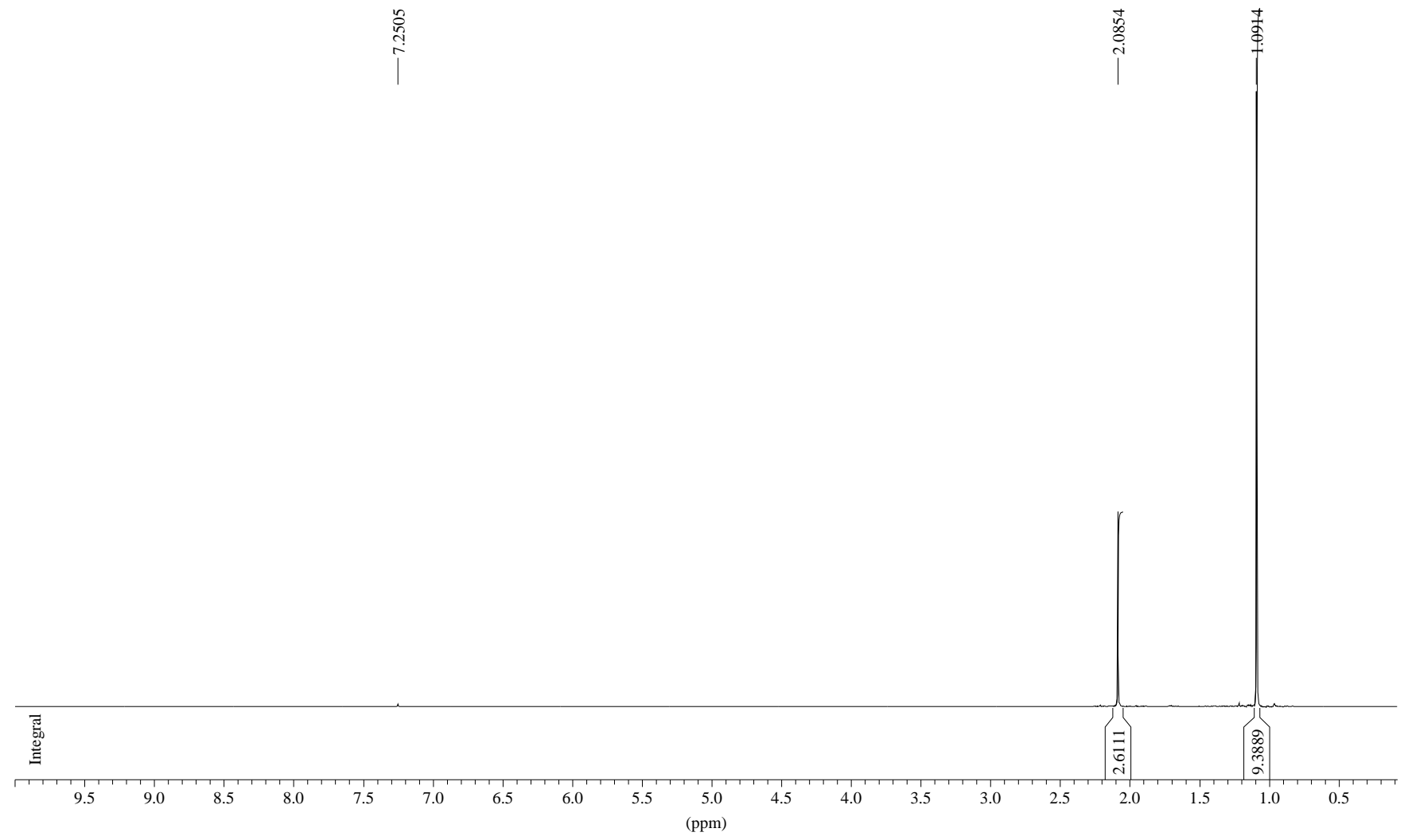


Tabelle: Charakteristische IR-Absorptionsbereiche einiger funktioneller Gruppen in organischen Verbindungen

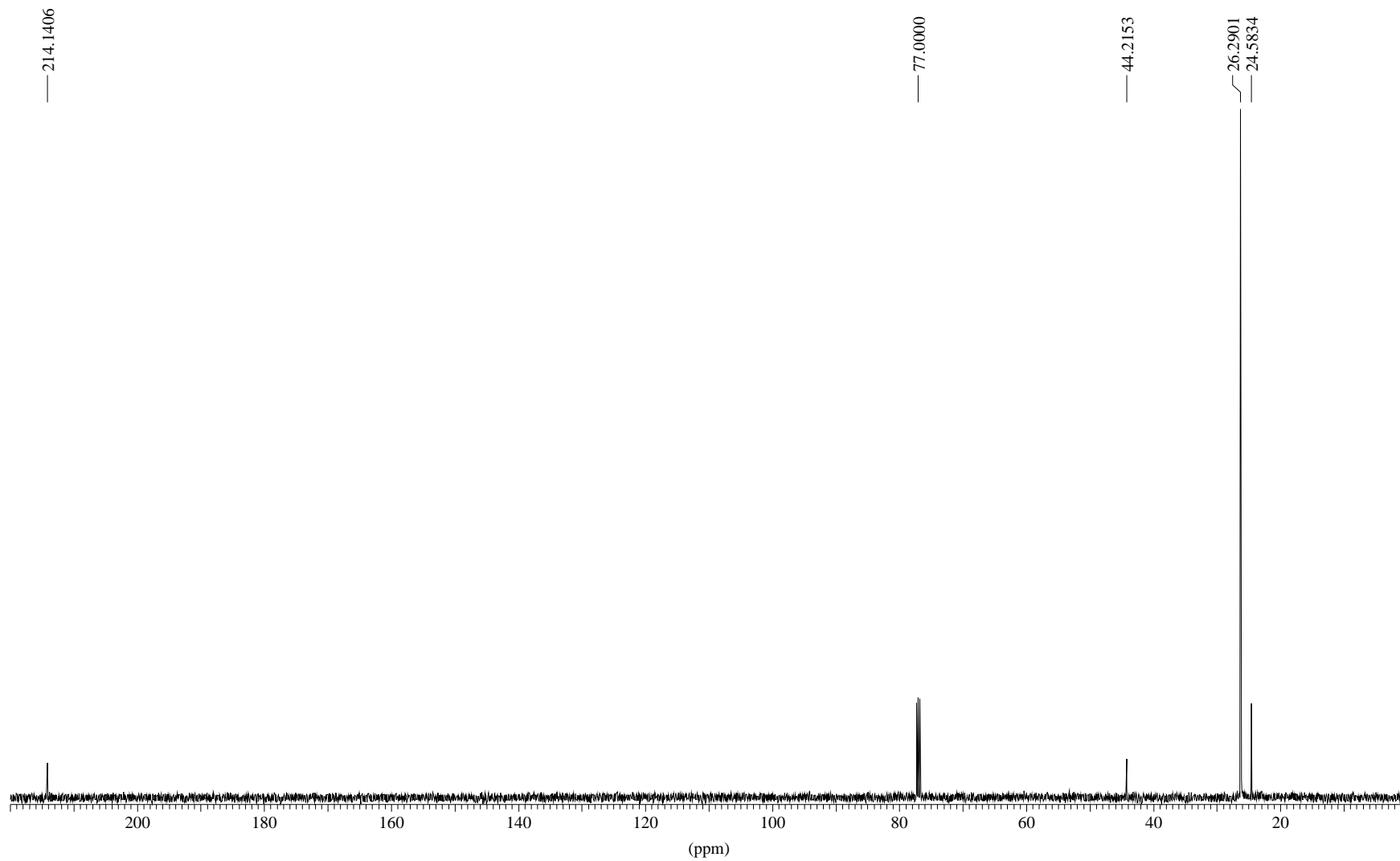
Funktionelle Gruppe, Stoffklasse	Valenzschwingung	Wellenzahl-Normalbereich $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	Bemerkungen (Absorptionsintensität)
C=C Alken	C=C	1690 - 1635	Variable Intensität, oft wenig intensiv
-C≡C-H Alkin	≡C-H C≡C	3340 - 3250 2260 - 2100	stark, scharf, schwach, scharf
-C≡N Nitrile	C≡N	2260 - 2240 2240 - 2215	mittel (Alkylnitrile) bis stark (Arylnitrile)
-CH=O Aldehyde	C=O	1740 - 1720 1710 - 1685	stark (aliphatische) stark (aromatische)
-CO- Ketone	C=O	1775 - 1650 ca. 1715 ca. 1690	stark stark (Dialkylketone) stark (Arylalkylketone)
-CO ₂ H Carbonsäuren	O-H C=O	3550 - 2500 1800 - 1740 1740 - 1650	variabel; breit stark (frei; monomer) stark (assoz.; dimer)
-CO ₂ CR ₃ Ester	C=O	1750 - 1735 1730 - 1715	stark (aliphatische) stark (aromatische)
-CO-O-CO- Anhydride	C=O	1830 - 1810 1770 - 1750	stark (asymm. Schwing.) stark (symm. Schwing.)
-NH ₂ Amine	N-H	3500 - 3300	variabel, meist zwei Banden ($\Delta\tilde{\nu}$ ca. 70 cm^{-1})
-NO ₂ Nitroaromaten	N-O	1560 - 1490 1360 - 1310	stark (asymm. Schwing.) stark (symm. Schwing.)

¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **1**:

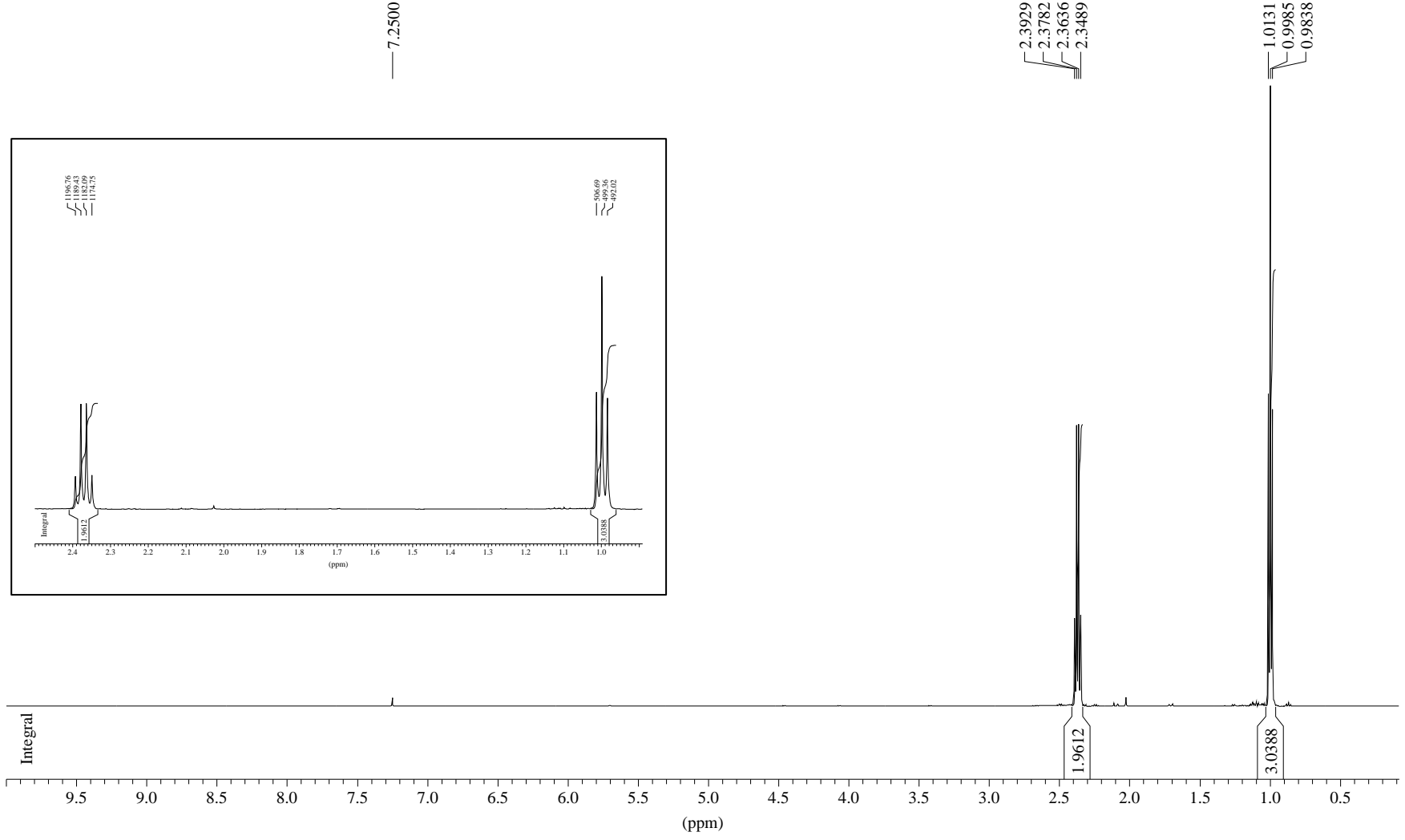


¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **1**:

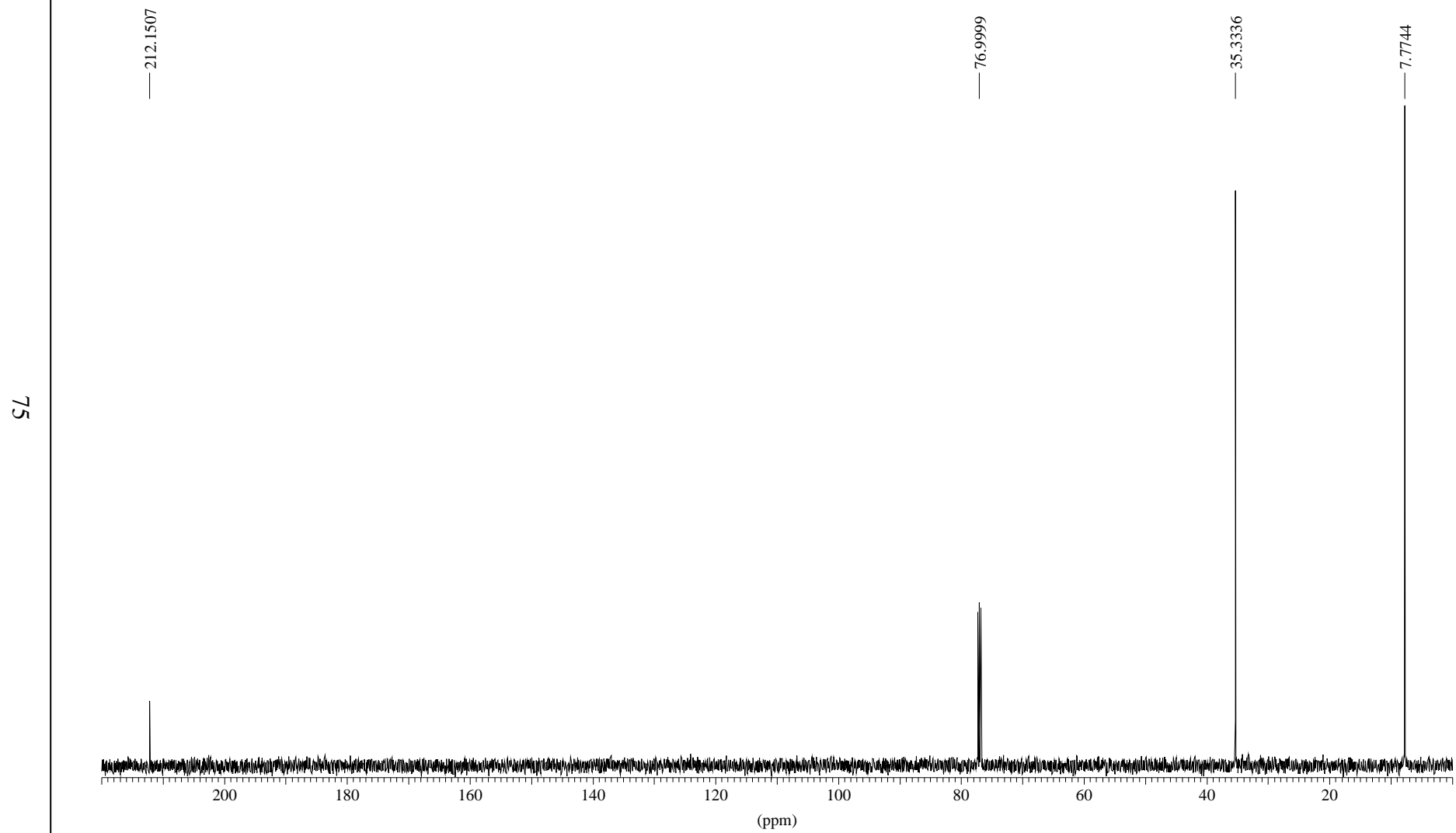
73

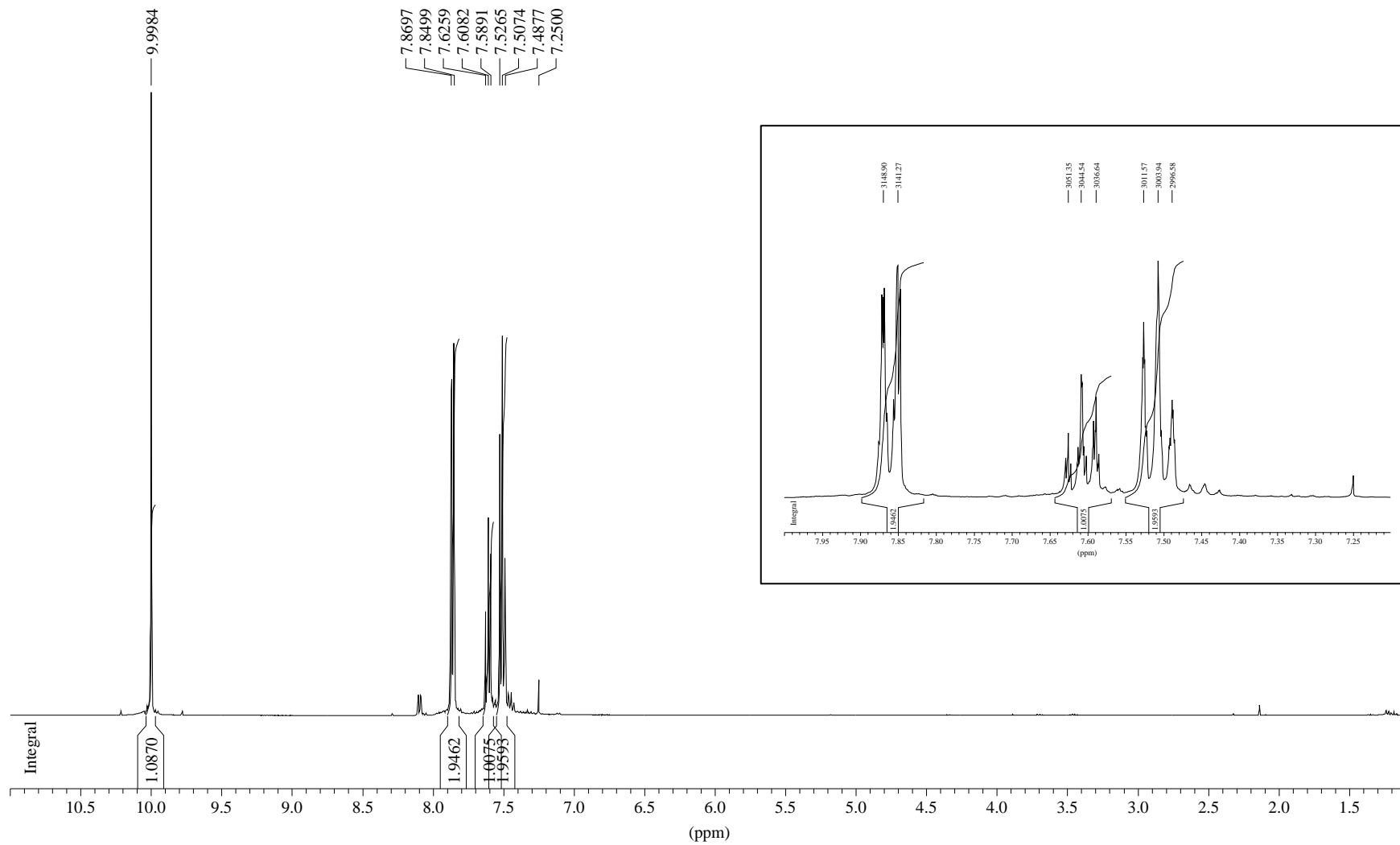


¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 2:



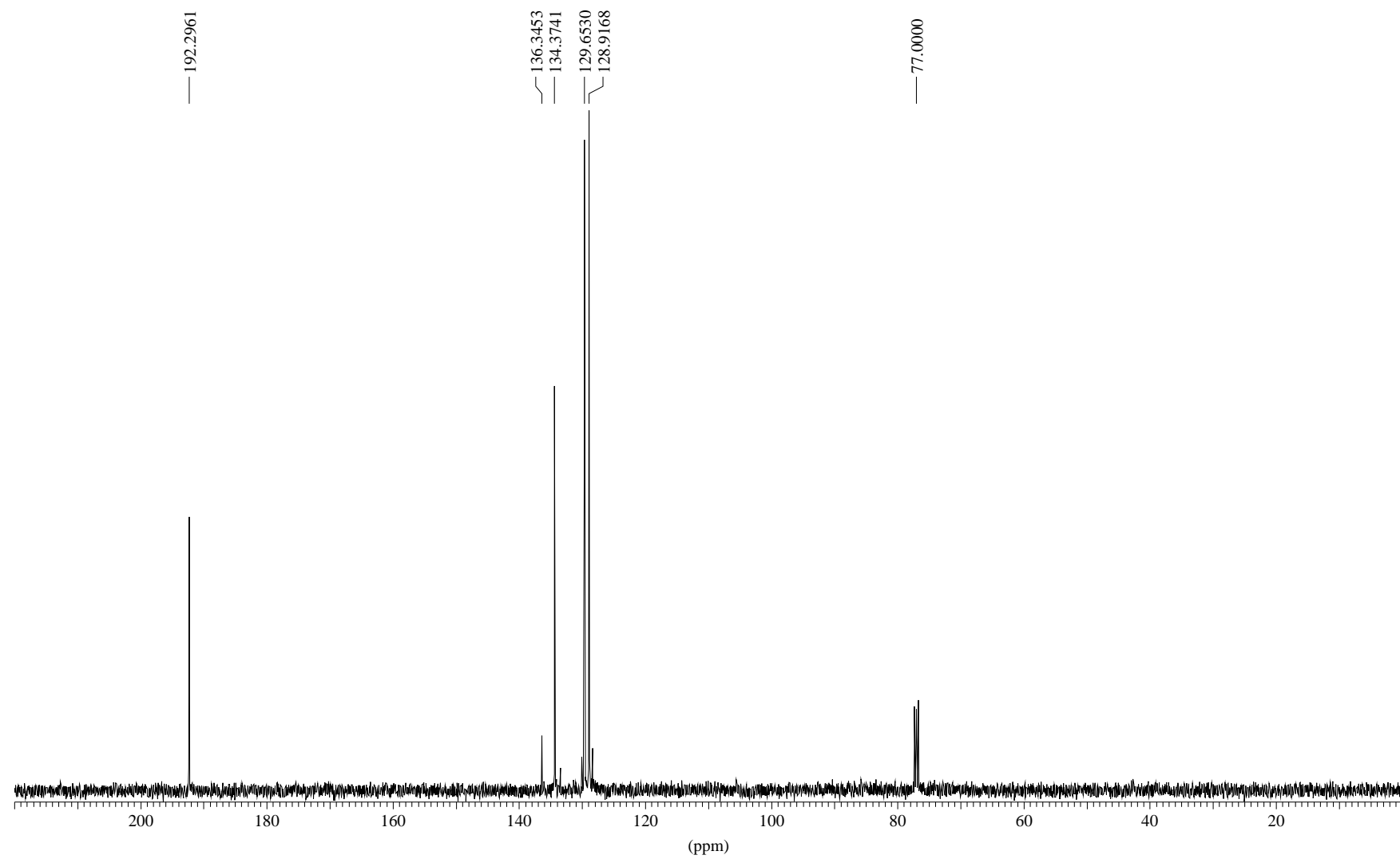
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 2:

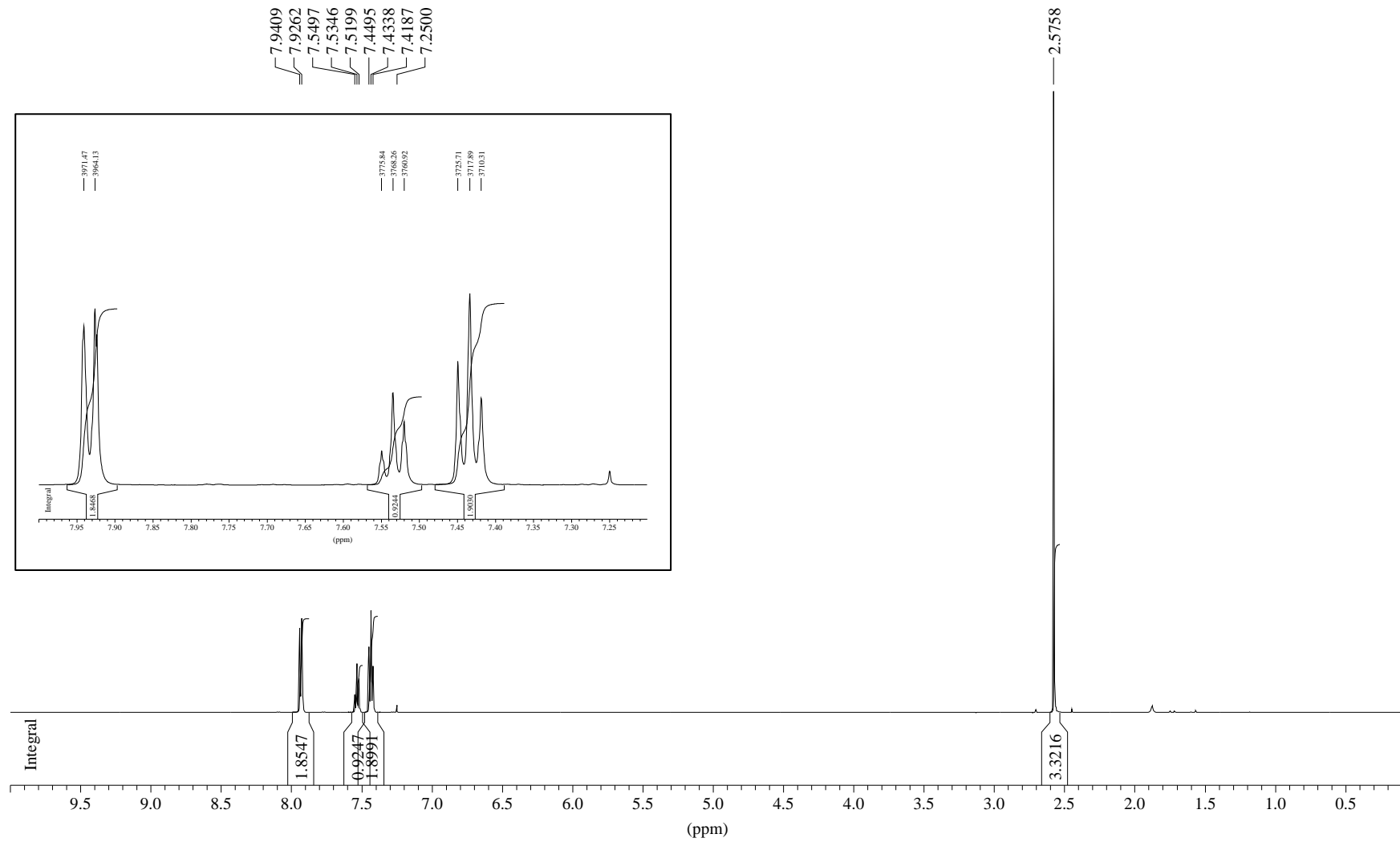


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **3**:

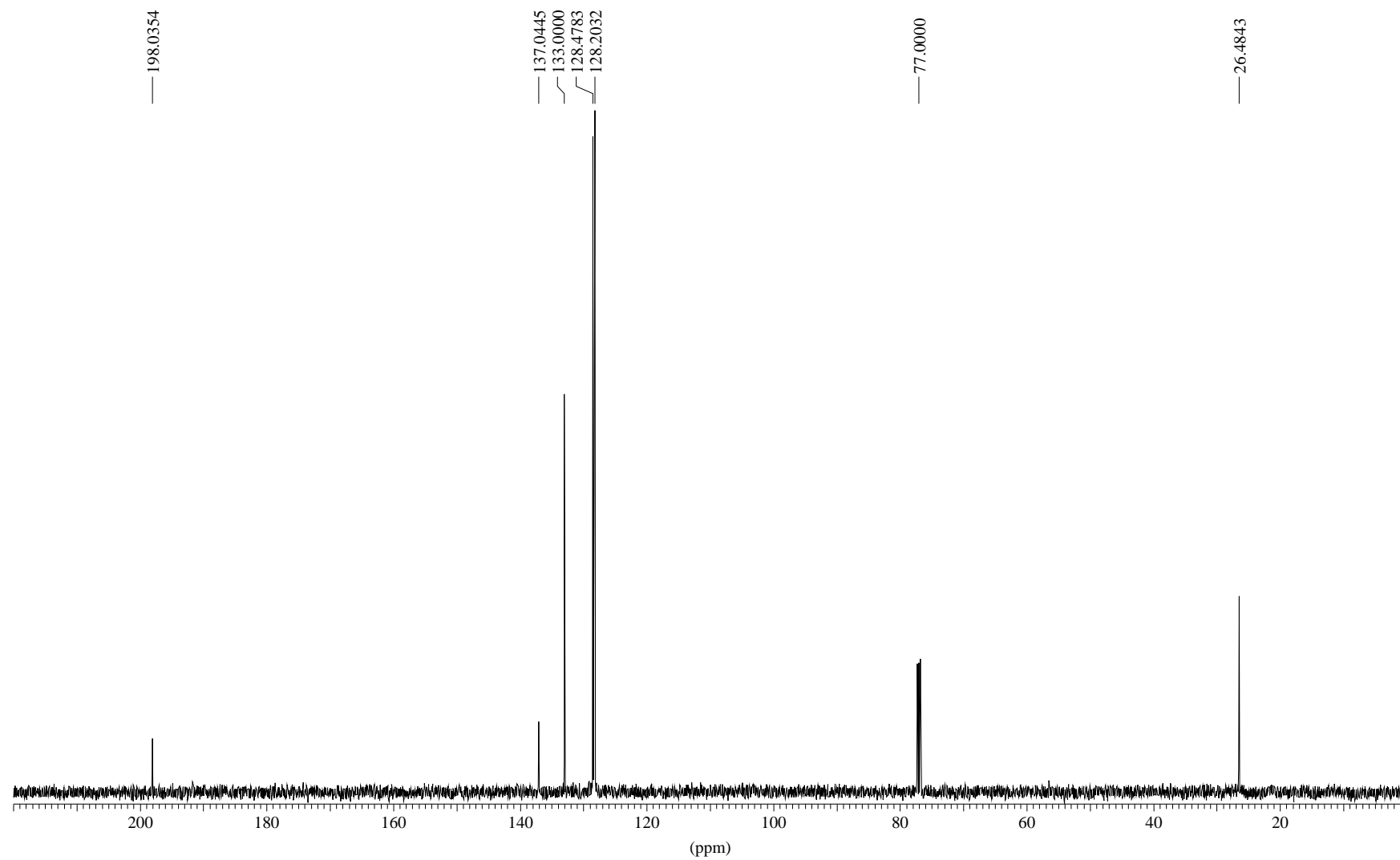
¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **3**:

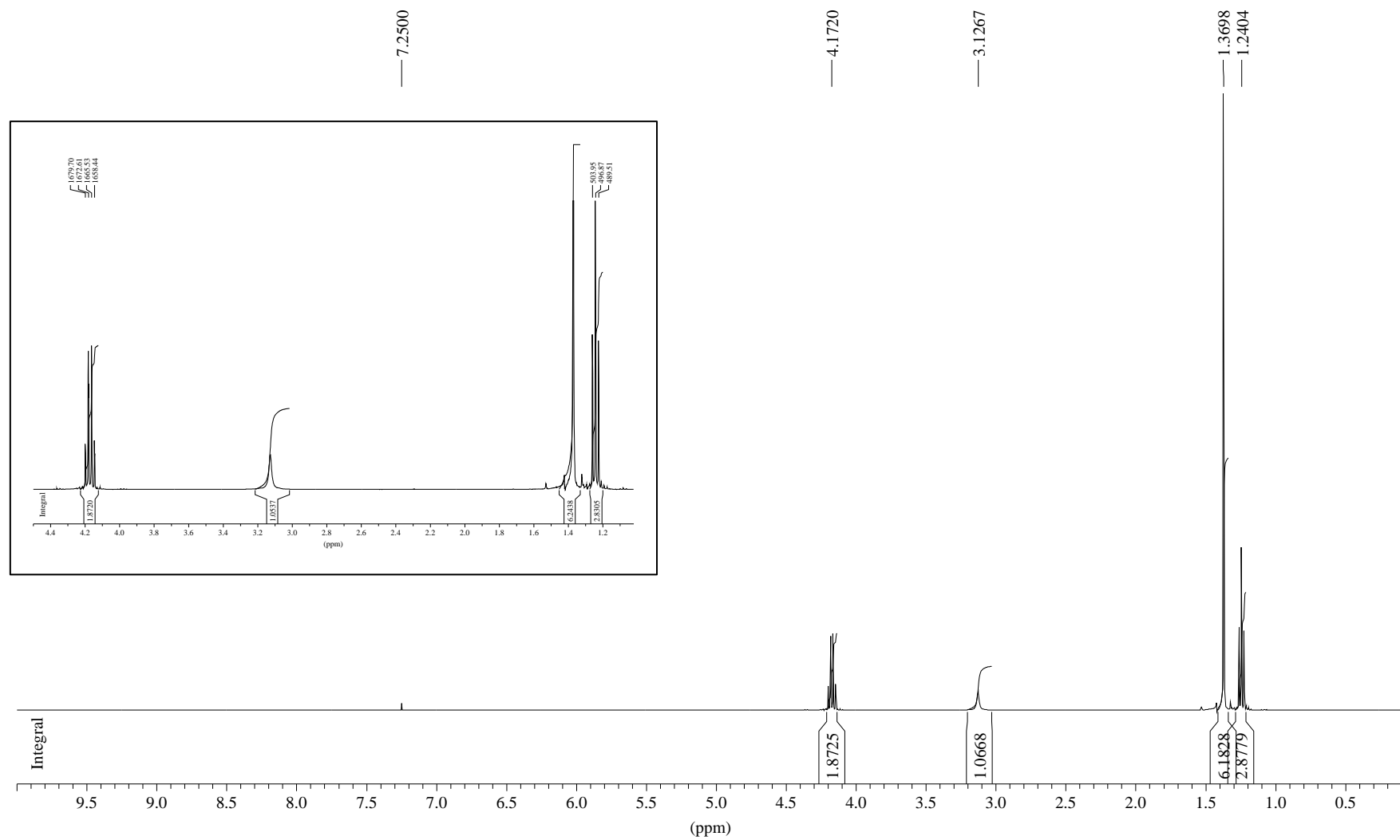
LL



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung 4:

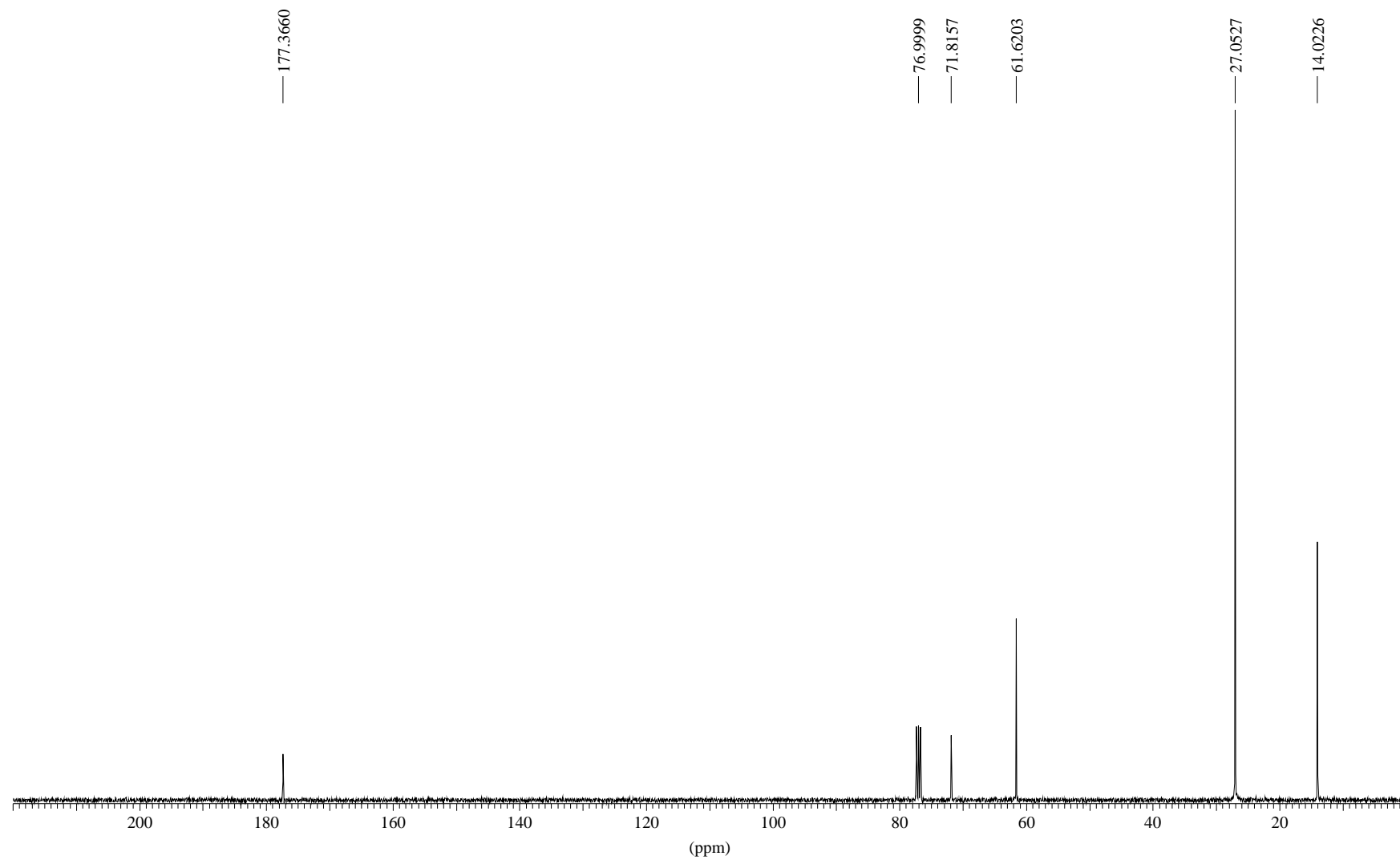
^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 4:



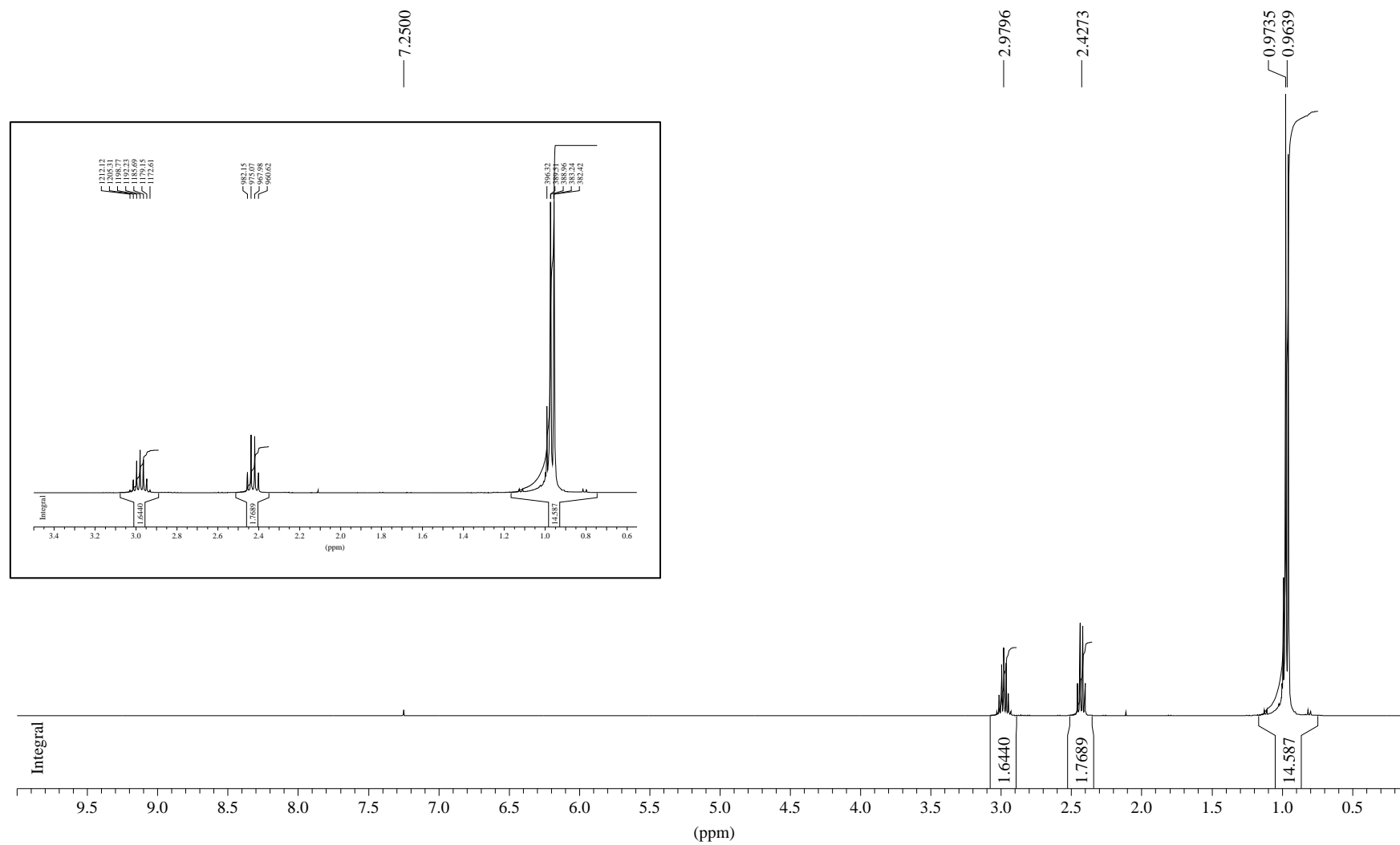
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **5**:

^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **5**:

18

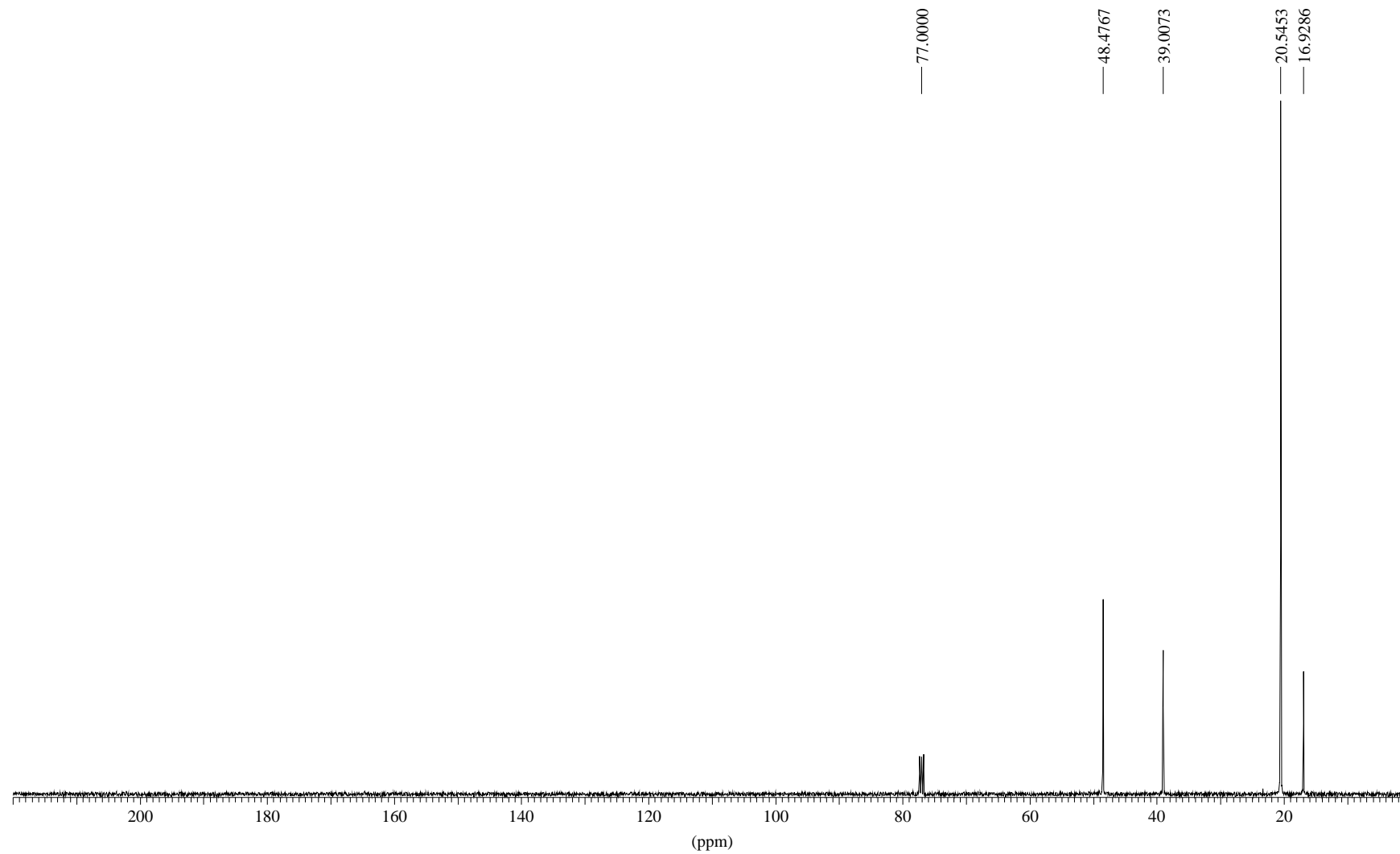


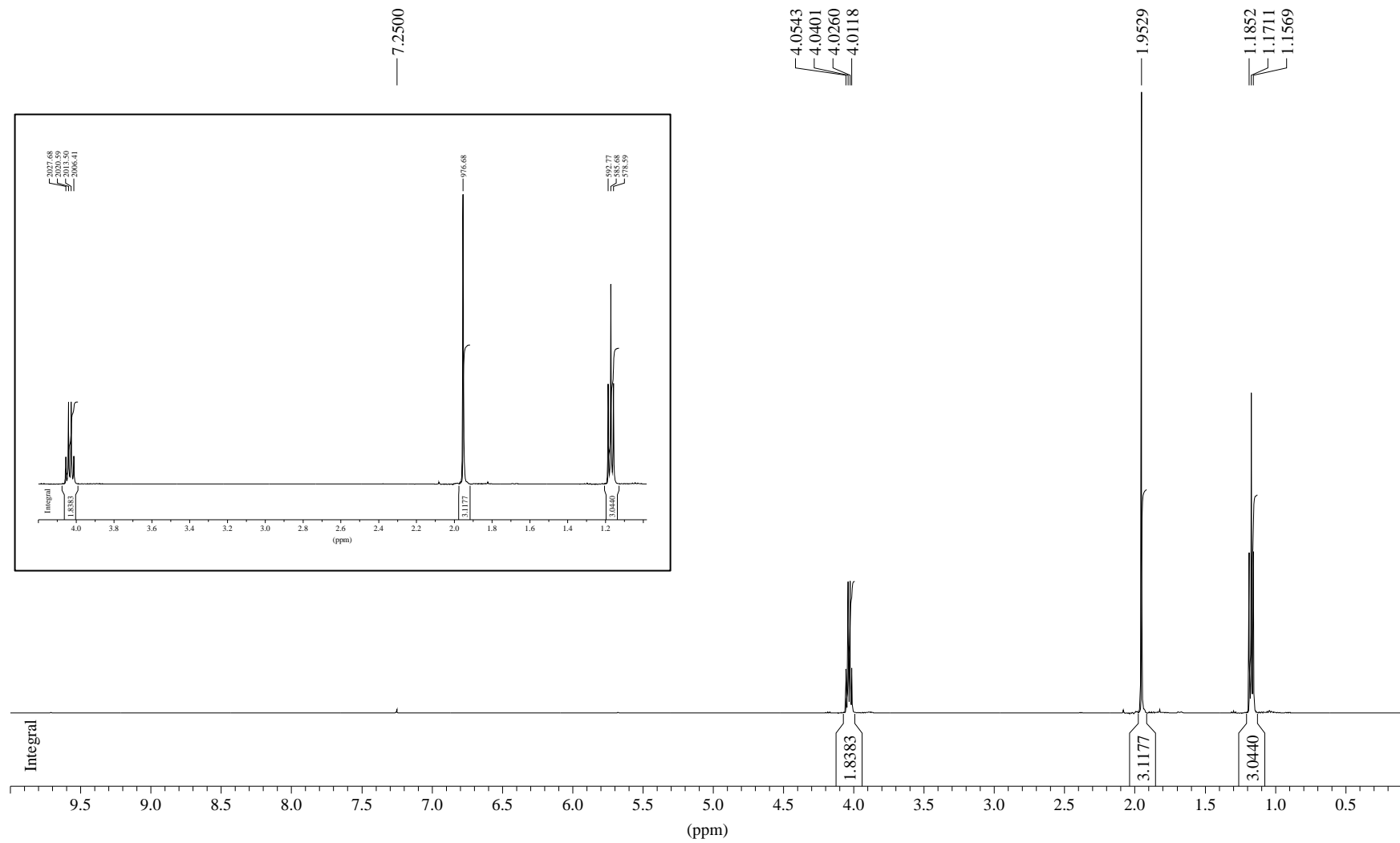
^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 6:



^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **6**:

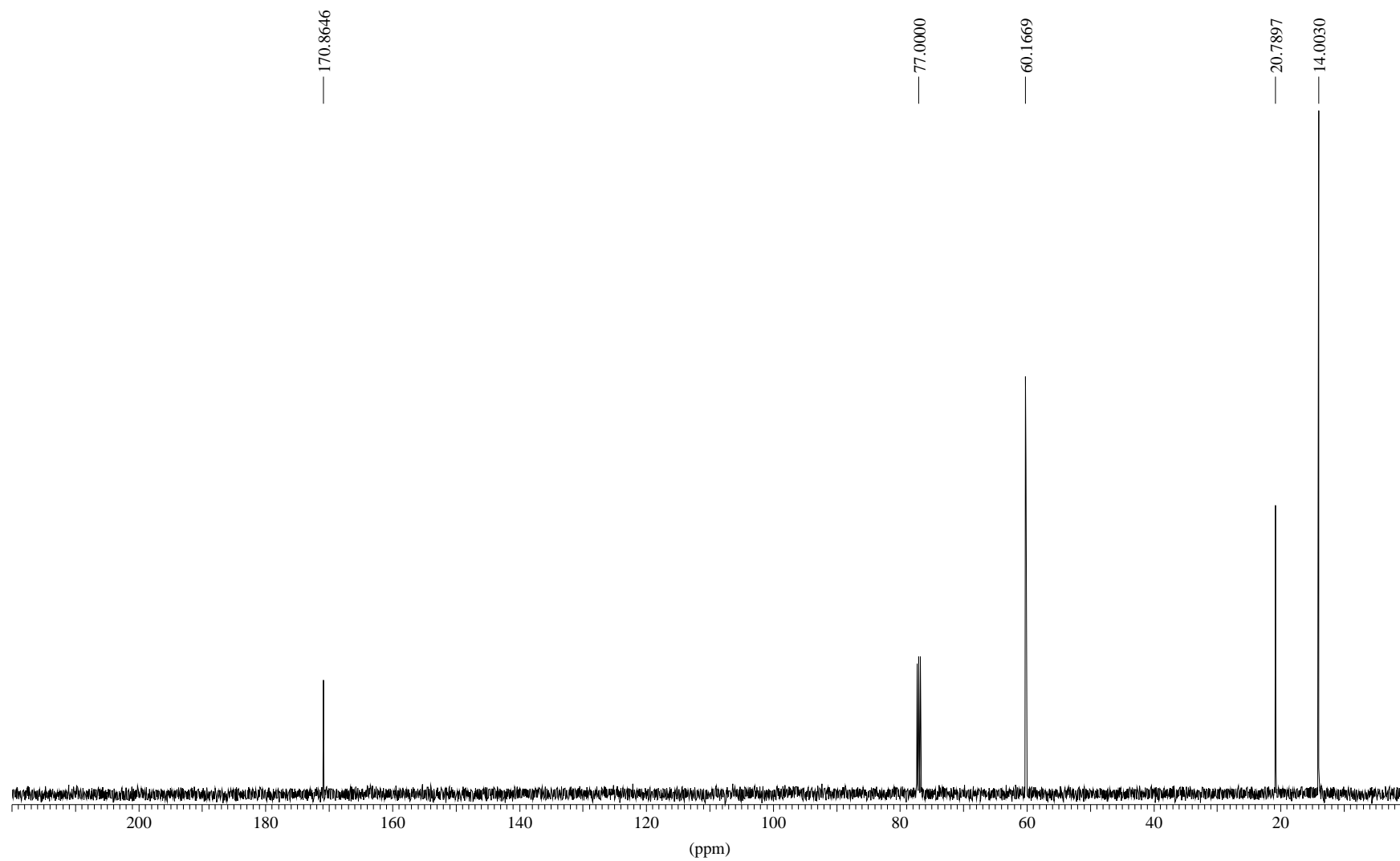
83

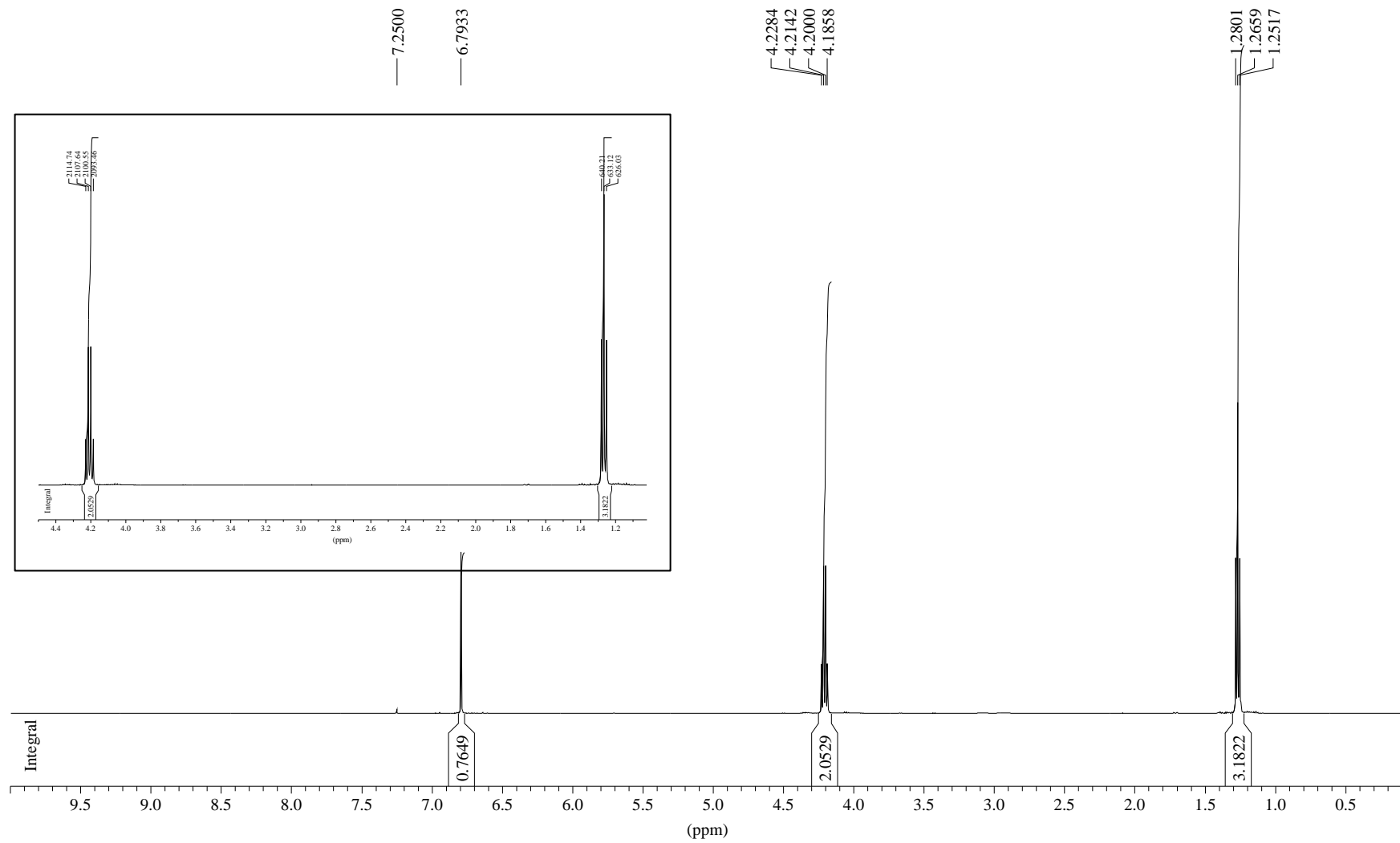


^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 7:

^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 7:

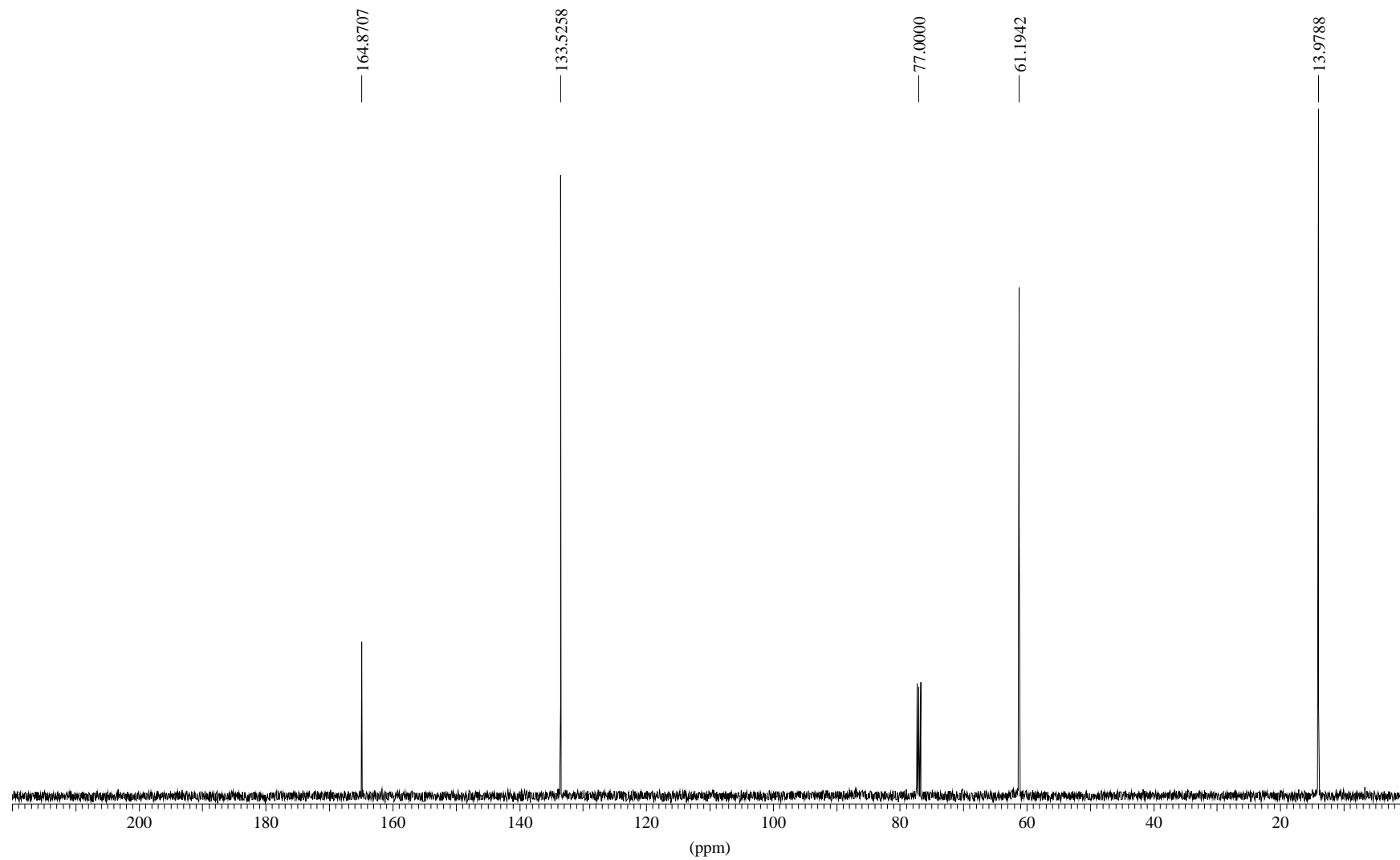
58

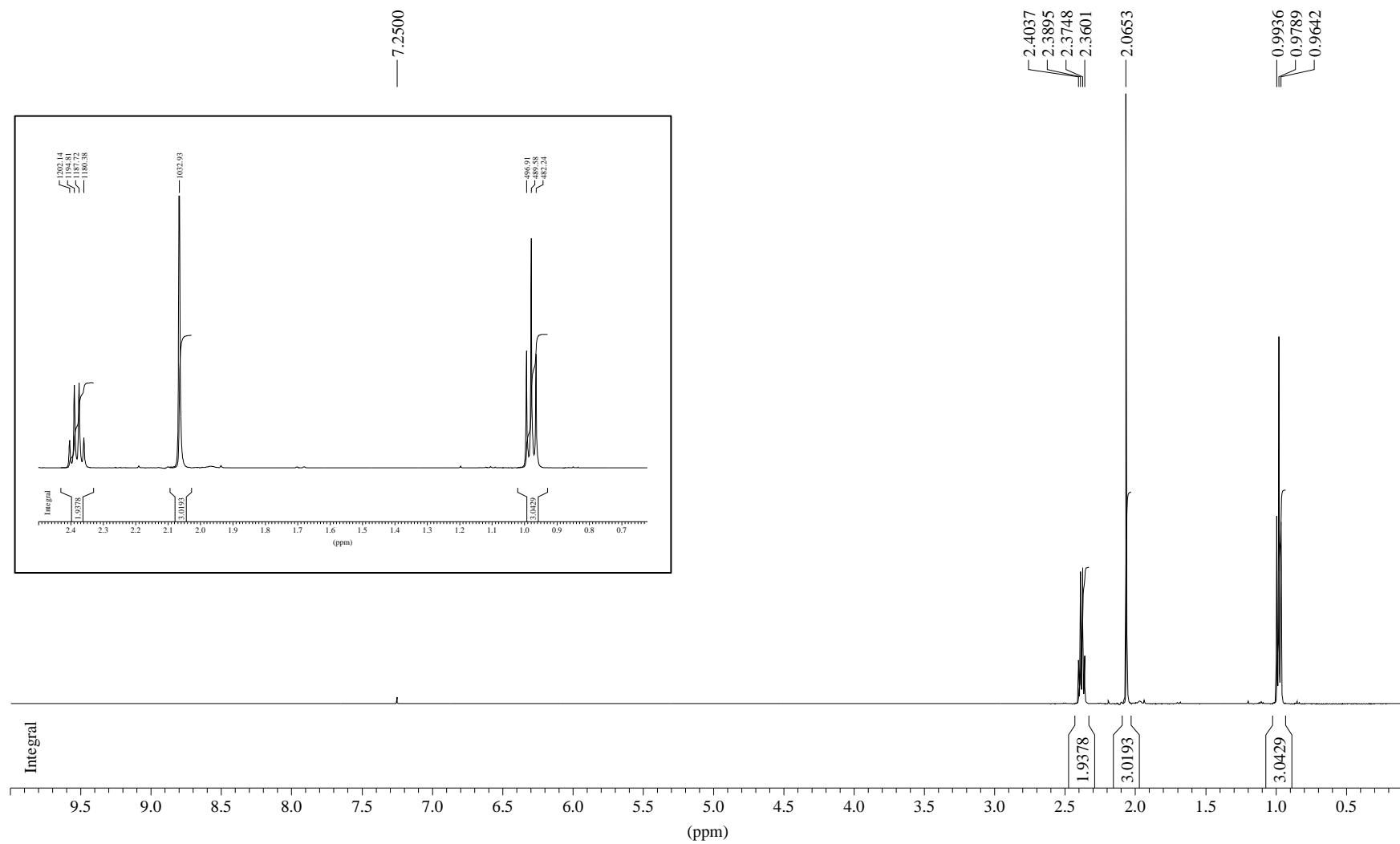


¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 8:

¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8**:

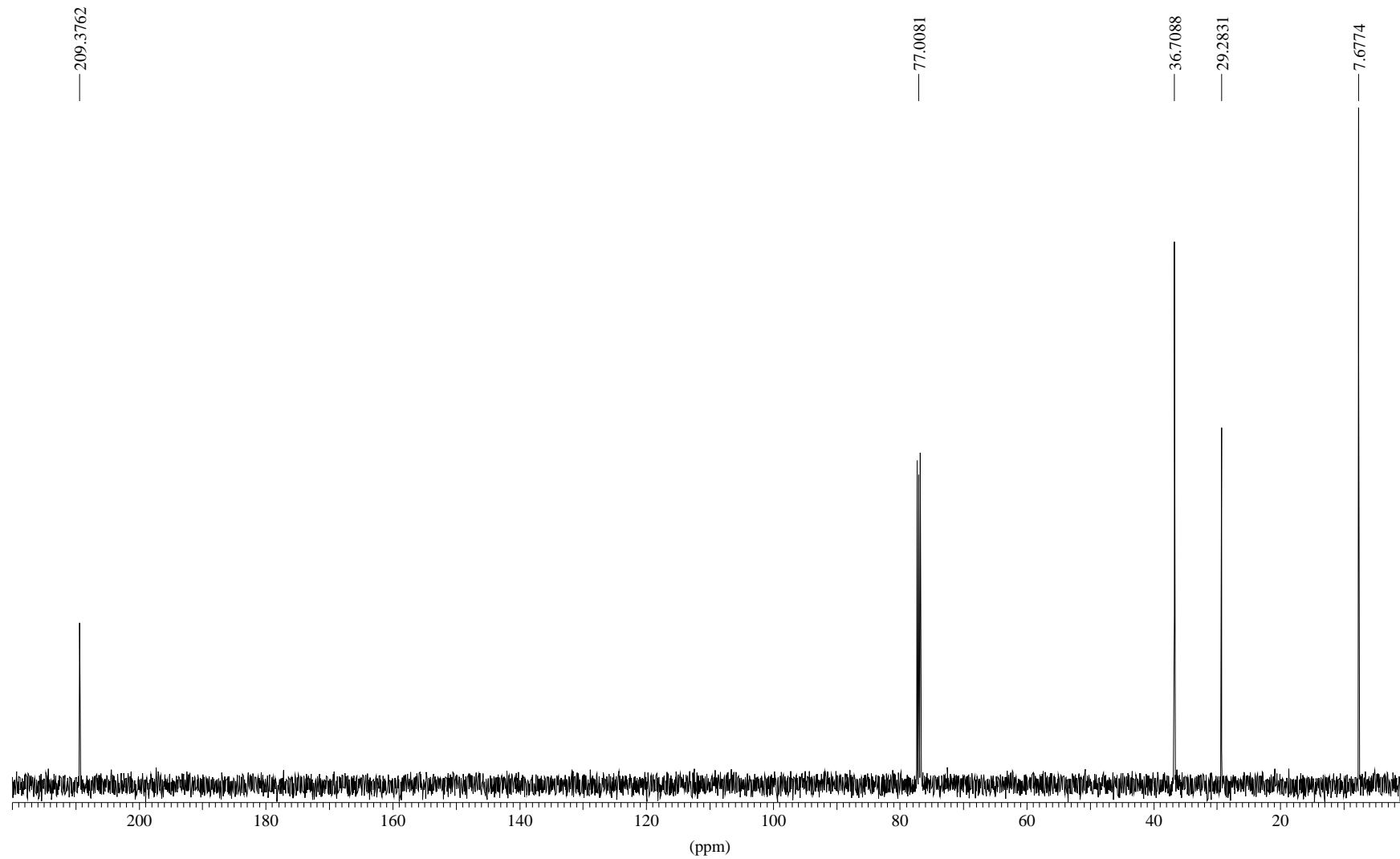
87

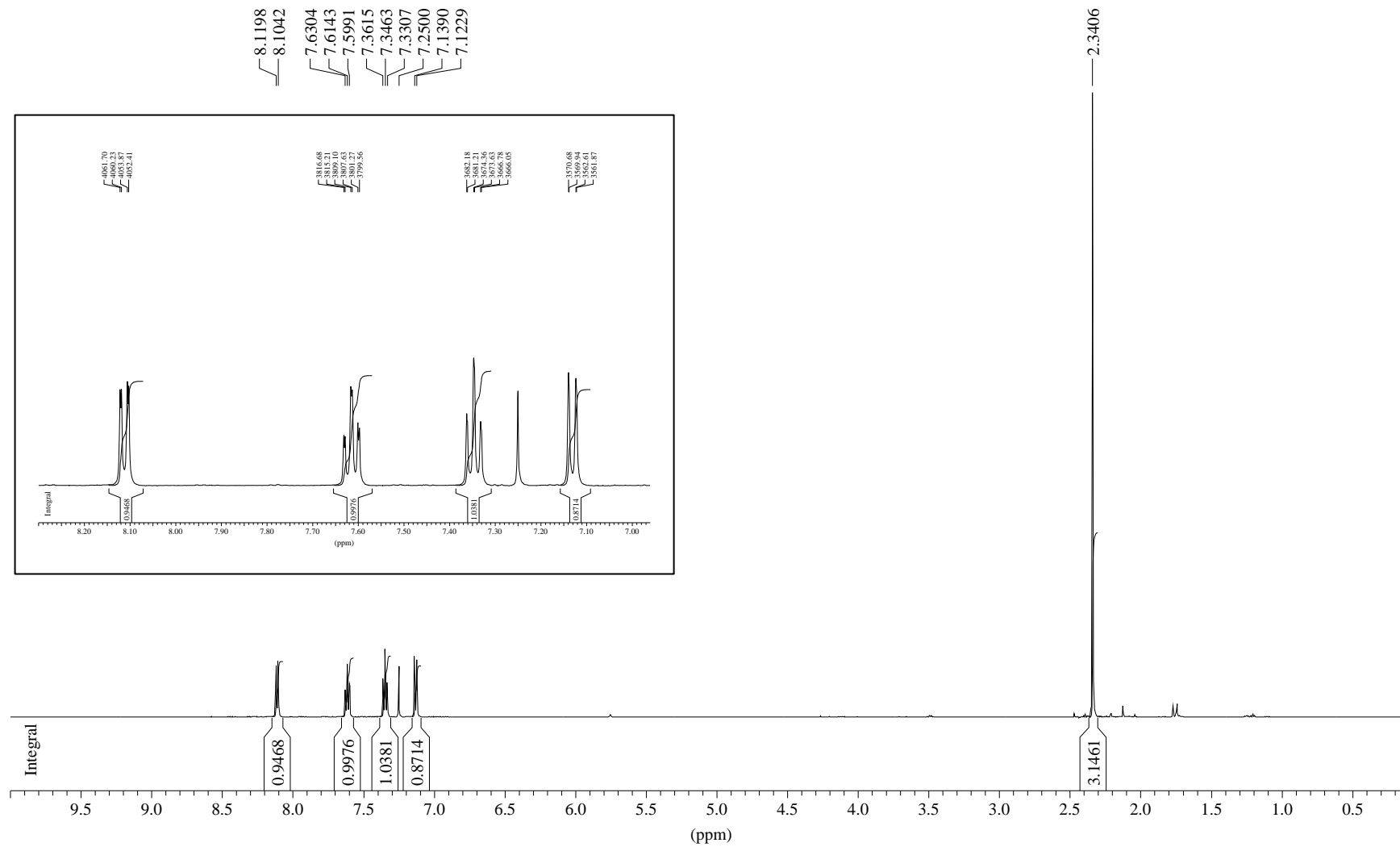


¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 9:

¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **9**:

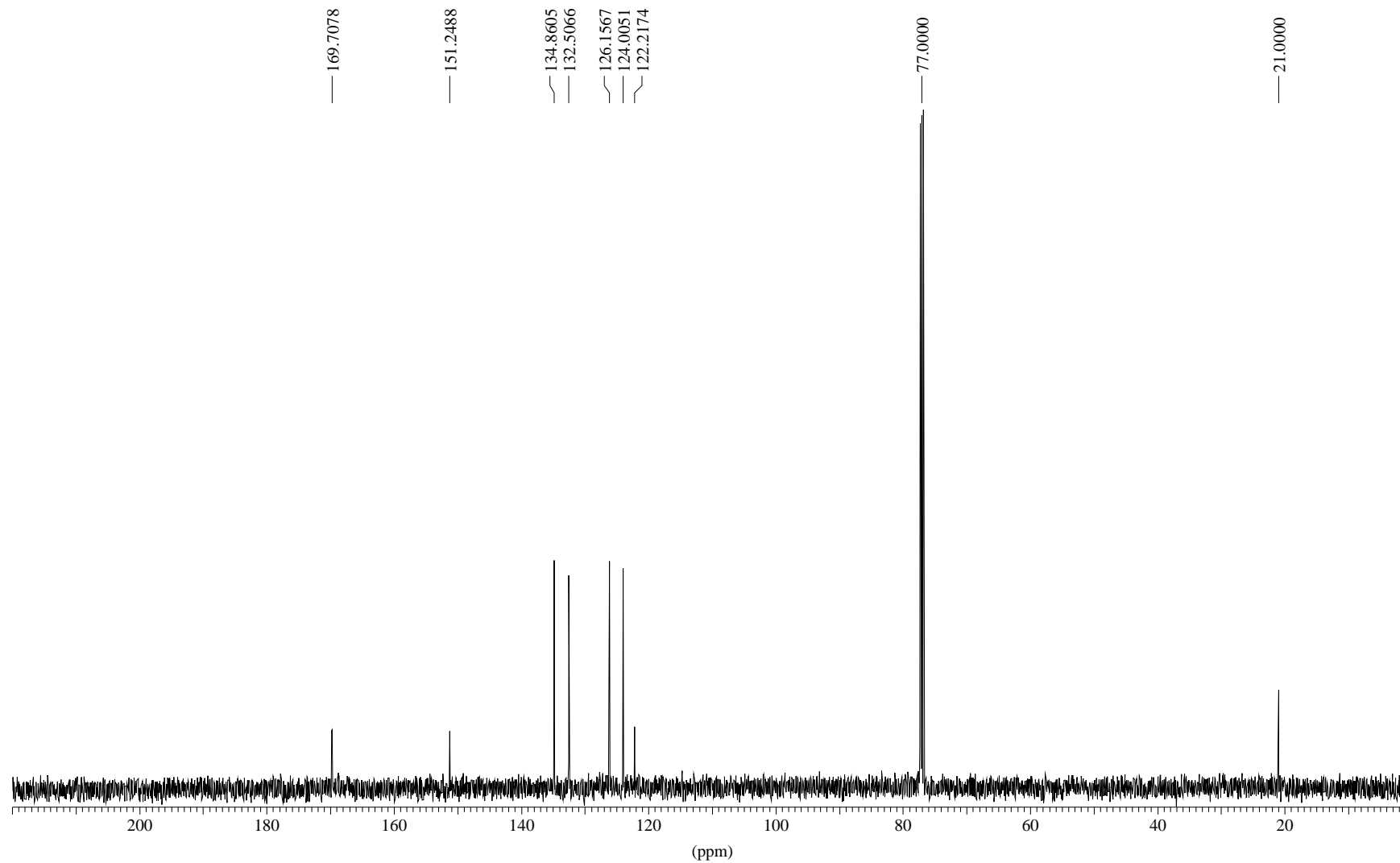
68



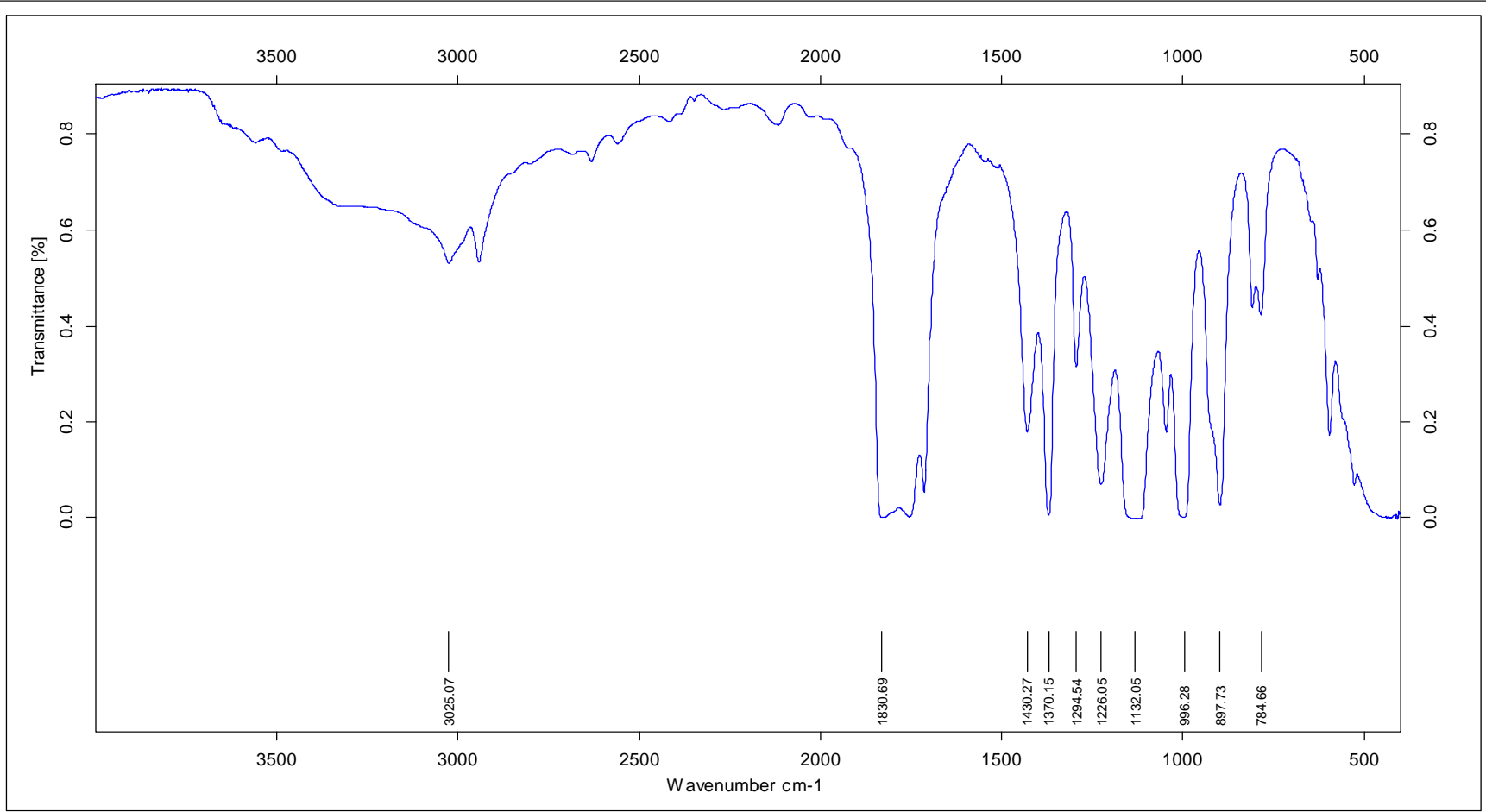
¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 10:

¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **10**:

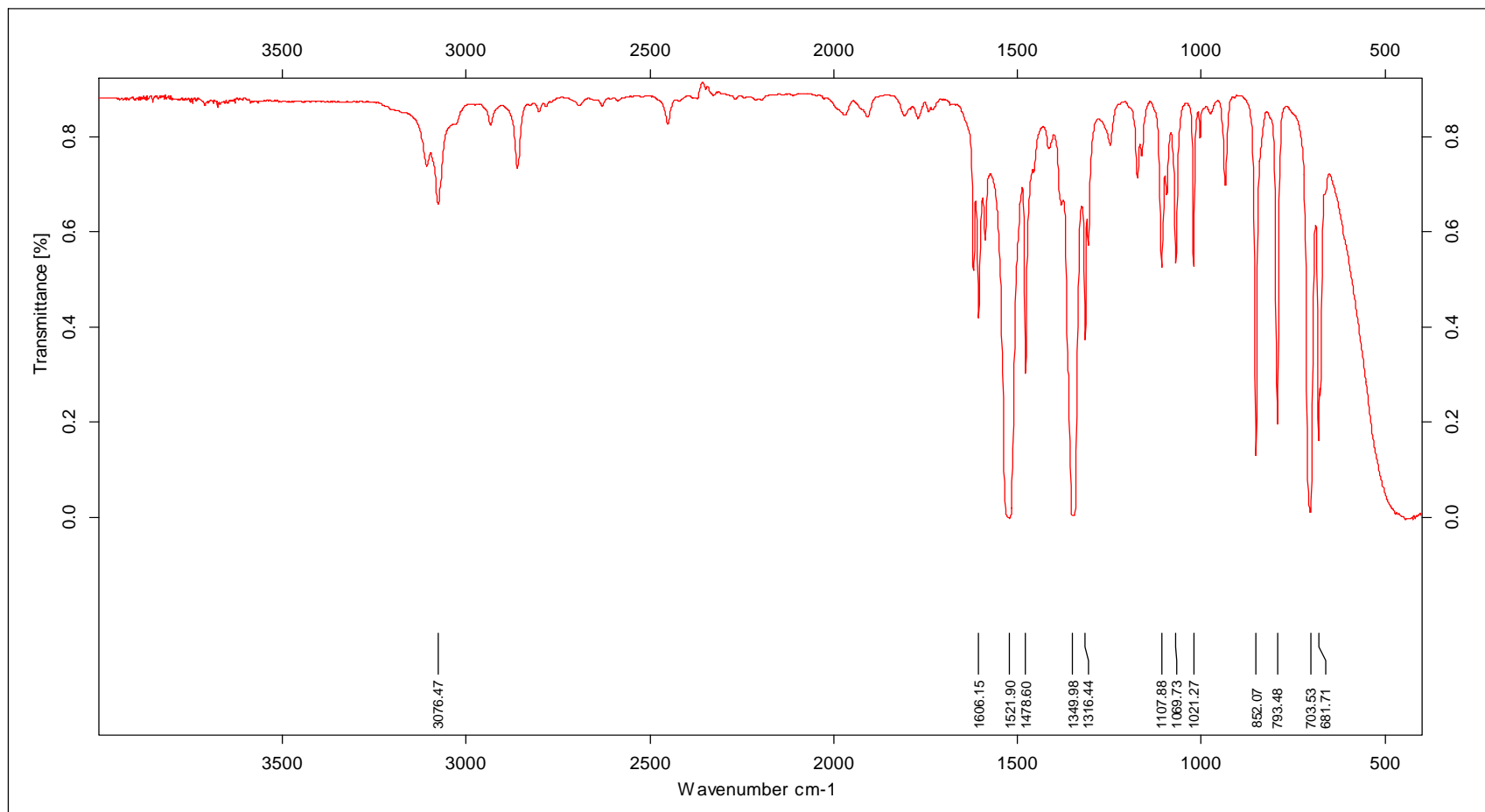
16



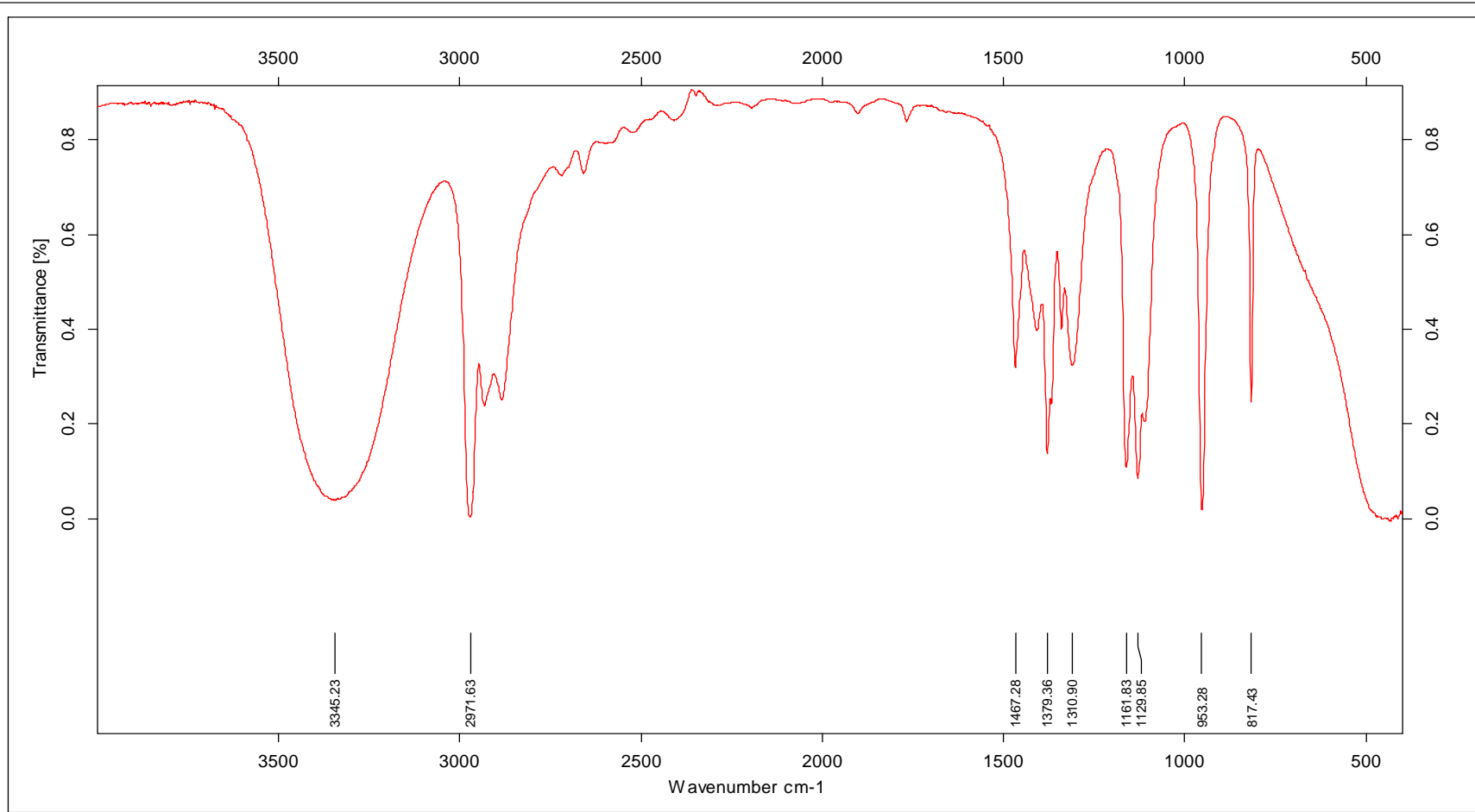
FT-IR-Spektren



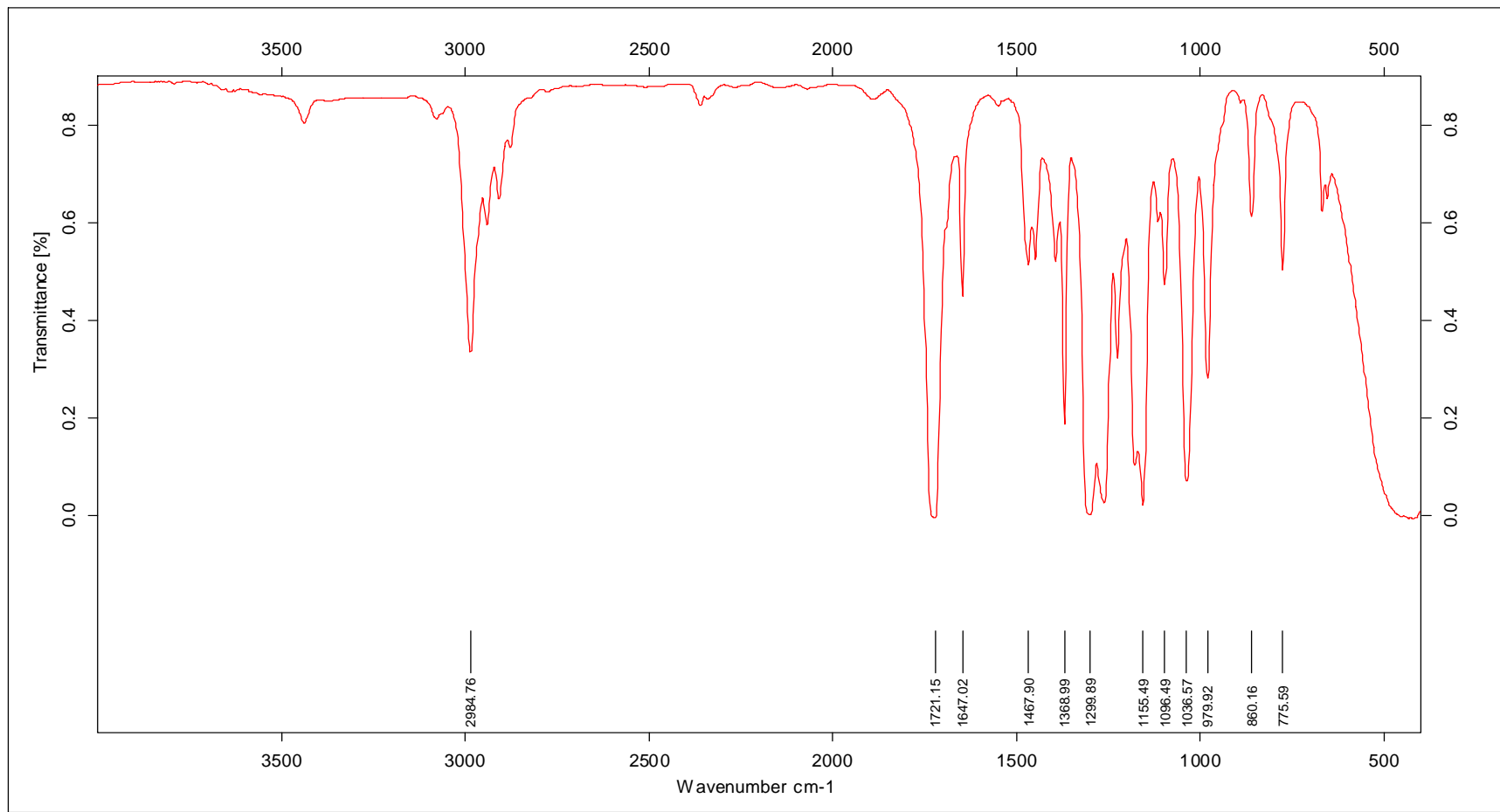
Sample : Verbindung 1		Frequency Range : 3999.94 - 400.187		Measured on : 04/09/2000	
Technique : Film	Resolution : 2	Instrument : IFS25		Sample Scans : 16	
Customer : OGP	Zerofilling : 2	Acquisition : Single Sided			



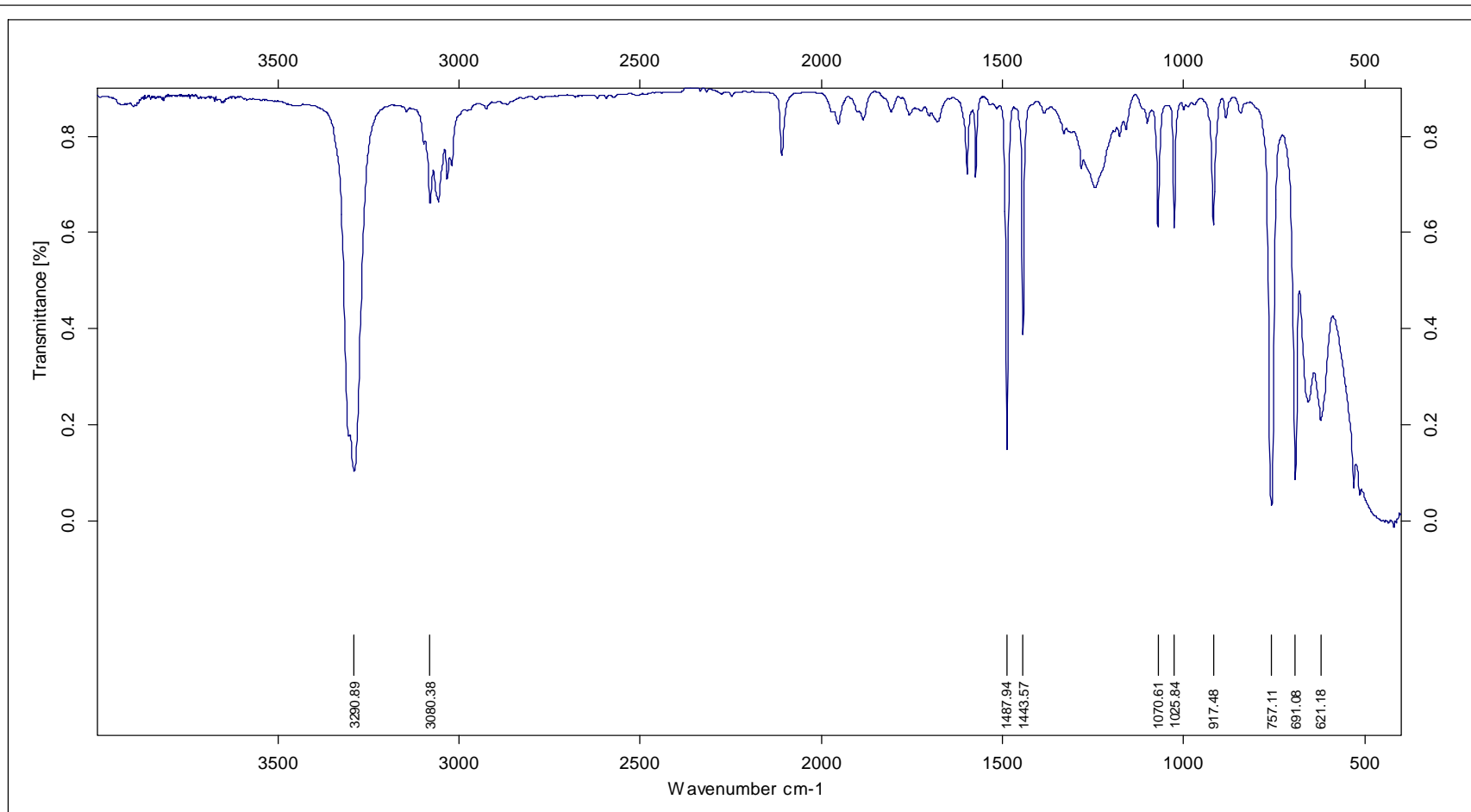
Sample : Verbindung 2		Frequency Range : 3999.94 - 400.187		Measured on : 04/09/2000	
Technique : Film	Resolution : 2	Instrument : IFS25		Sample Scans : 16	
Customer : OGP	Zerofilling : 2	Acquisition : Single Sided			



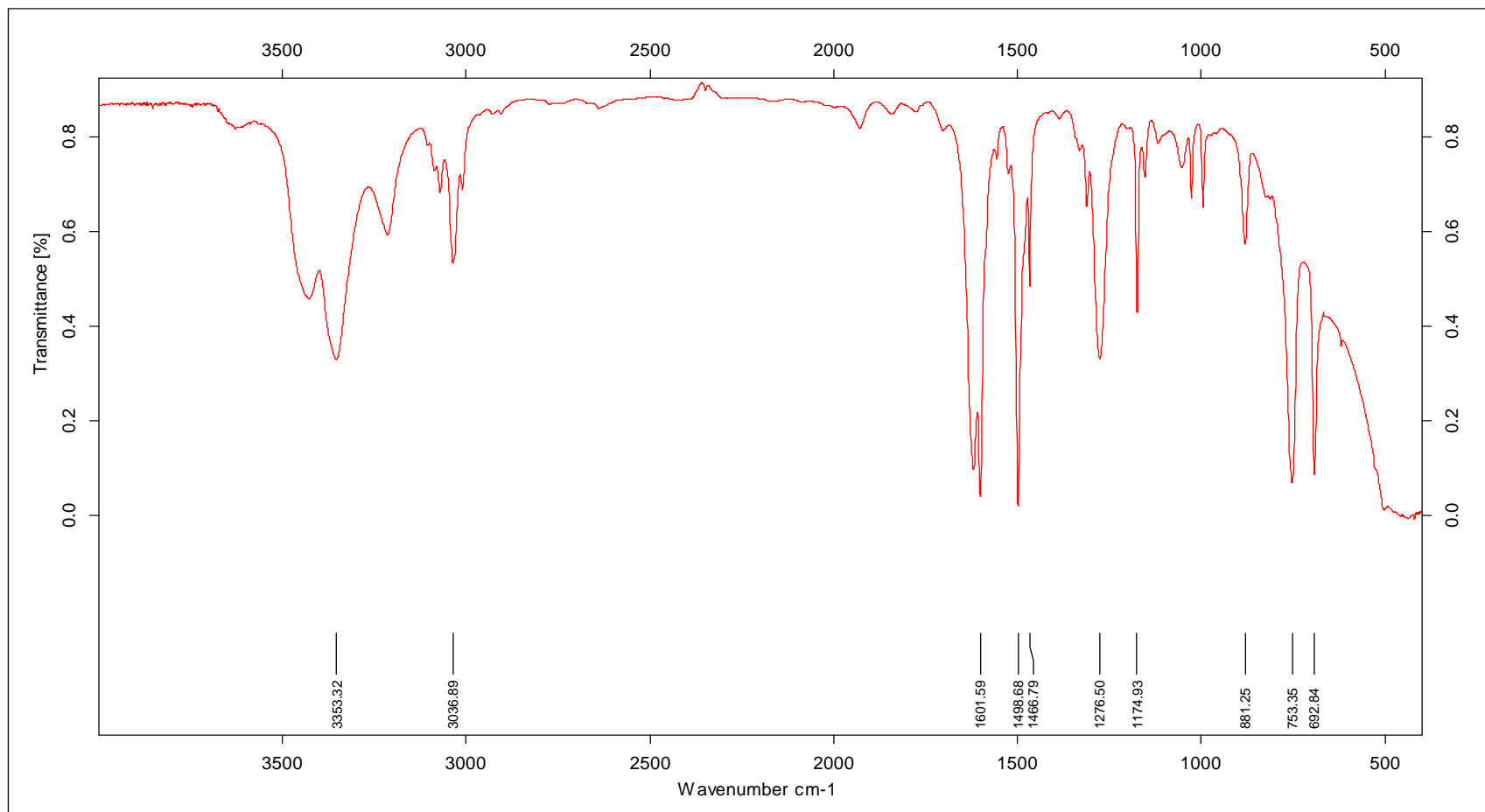
Sample : Verbindung 3		Frequency Range : 3999.94 - 400.187		Measured on : 04/09/2000	
Technique : Film	Resolution : 2	Instrument : IFS25		Sample Scans : 16	
Customer : OGP	Zerofilling : 2	Acquisition : Single Sided			



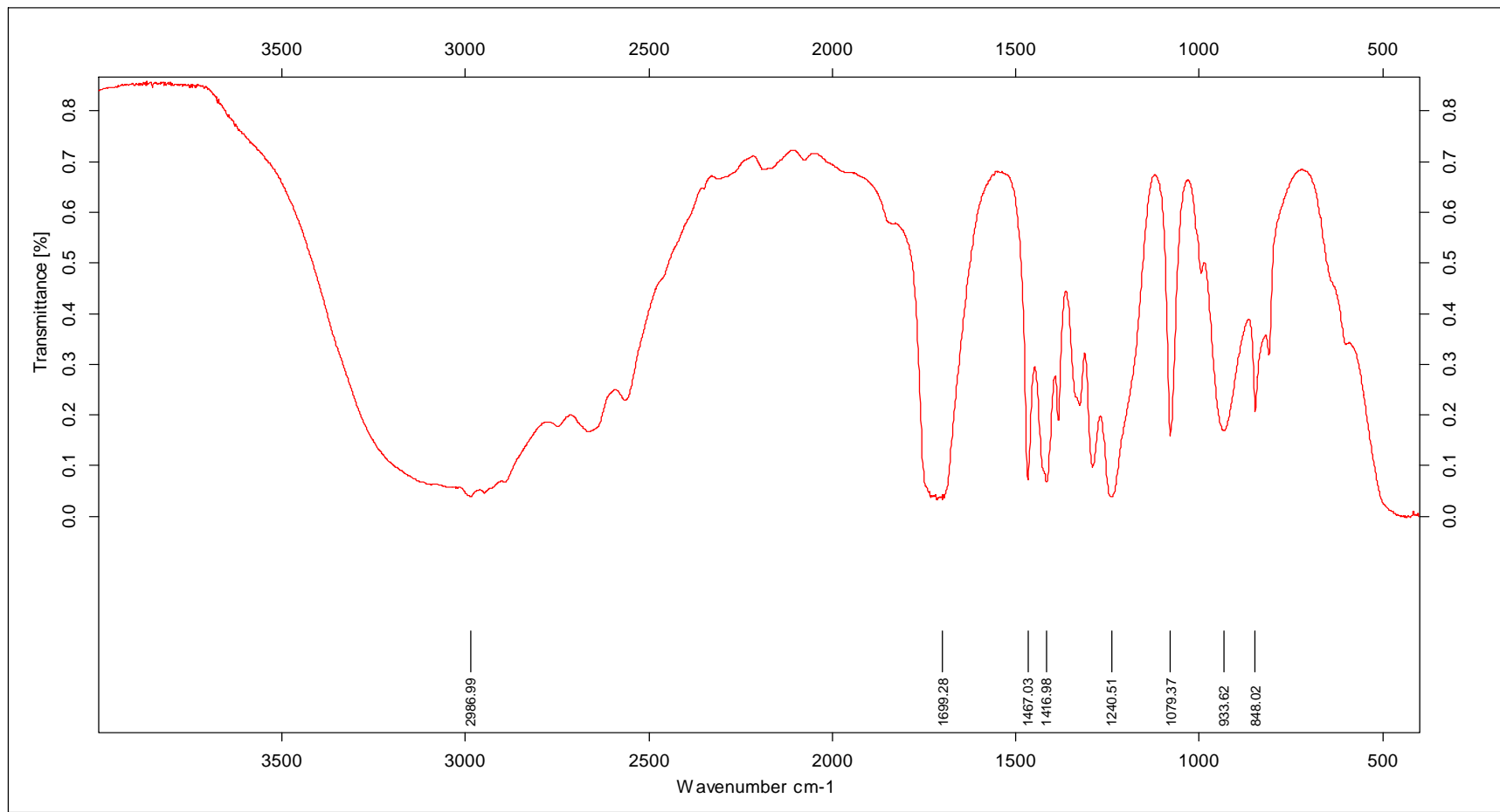
Sample : Verbindung 4		Frequency Range : 3999.94 - 399.223		Measured on : 04/09/2000	
Technique : Film	Resolution : 4	Instrument : IFS25		Sample Scans : 32	
Customer : OGP	Zerofilling : 2	Acquisition : Single Sided			



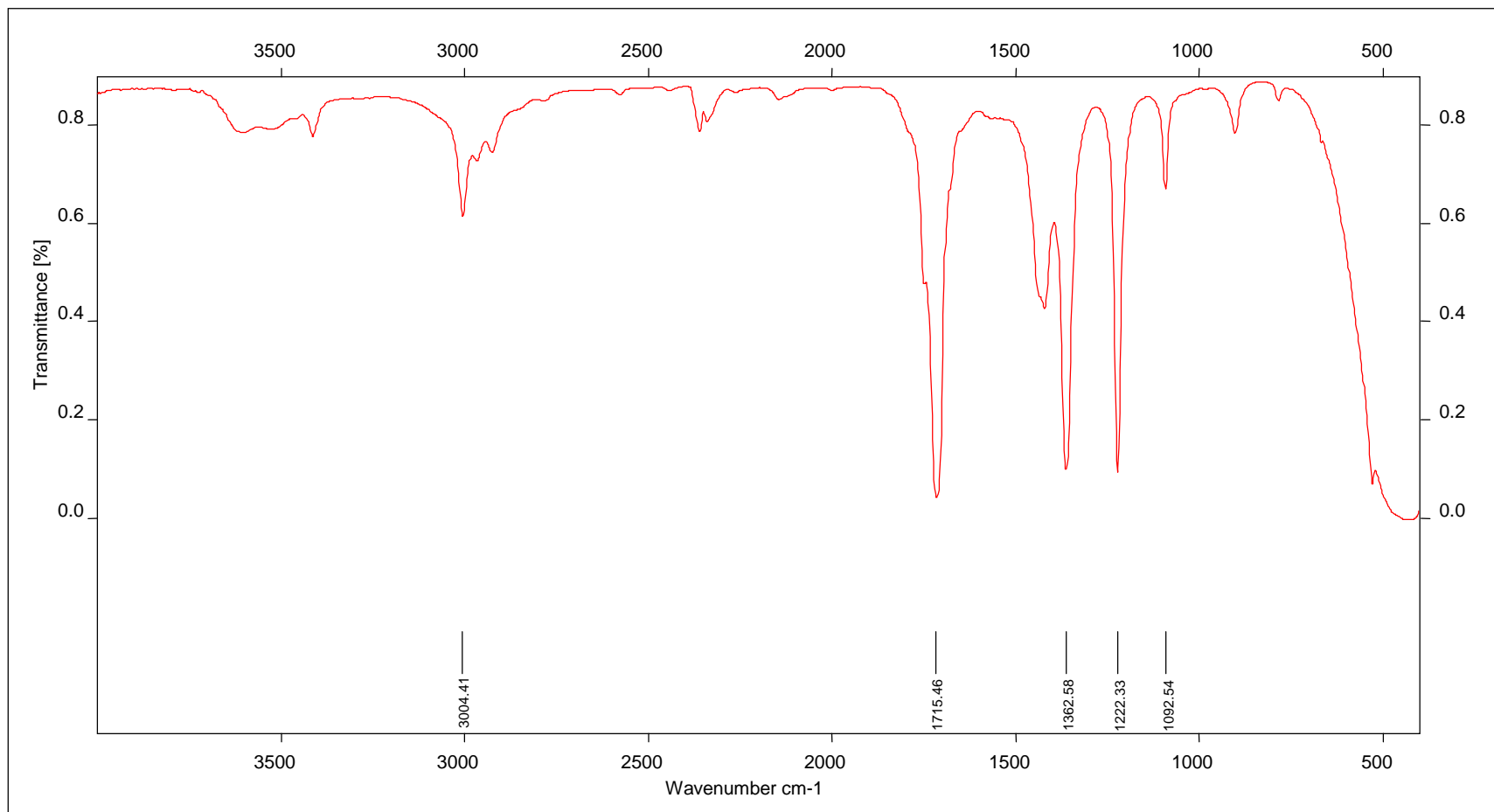
Sample : Verbindung 5		Frequency Range : 3999.94 - 400.187		Measured on : 04/09/2000			
Technique : Film		Resolution : 2		Instrument : IFS25		Sample Scans : 16	
Customer : OGP		Zerofilling : 2		Acquisition : Single Sided			



Sample : Verbindung 6		Frequency Range : 3999.94 - 400.187		Measured on : 04/09/2000	
Technique : Film	Resolution : 2	Instrument : IFS25		Sample Scans : 16	
Customer : OGP	Zerofilling : 2	Acquisition : Single Sided			

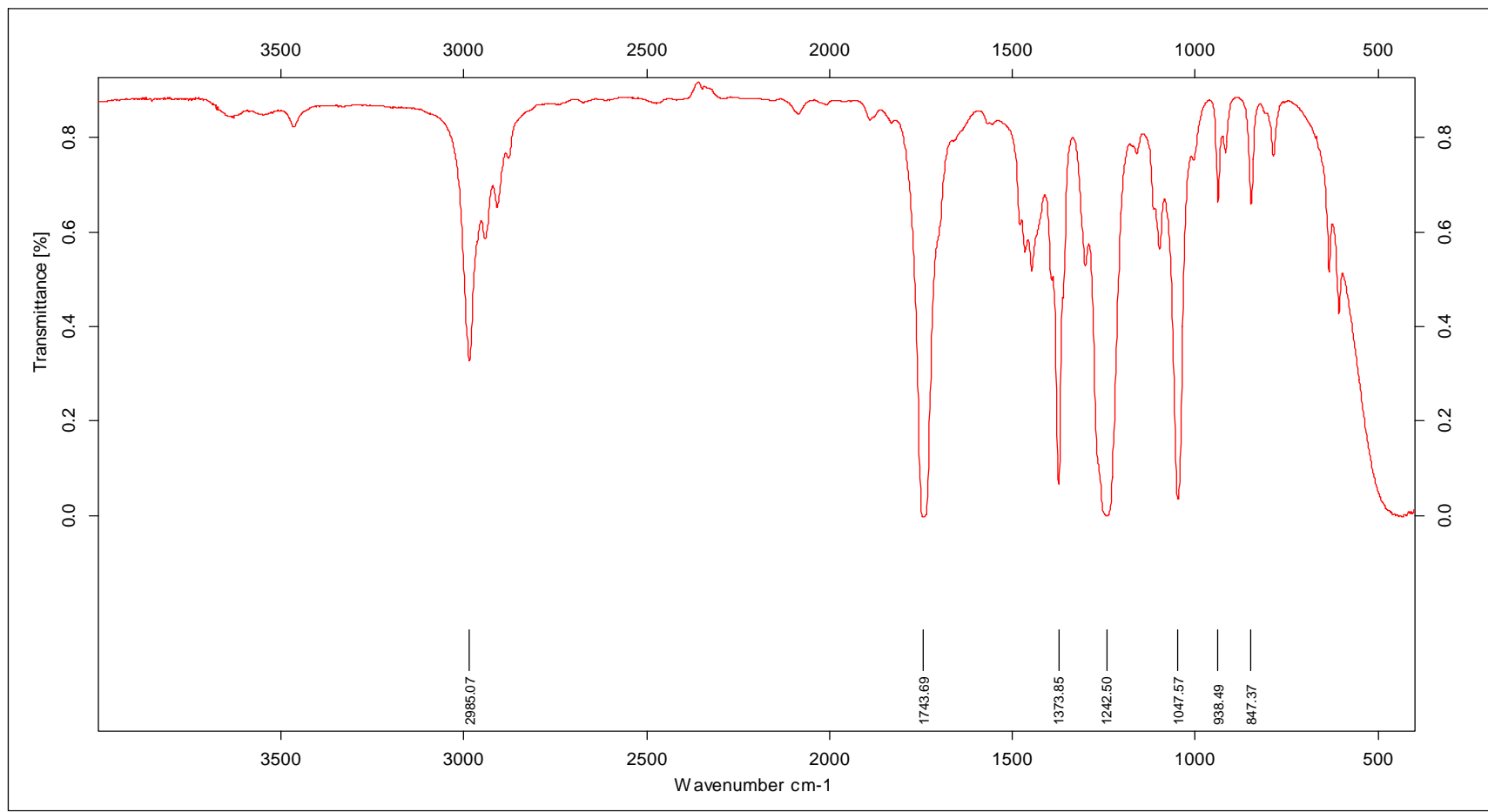


Sample : Verbindung 7		Frequency Range : 3999.94 - 400.187		Measured on : 04/09/2000	
Technique : Film	Resolution : 2	Instrument : IFS25		Sample Scans : 16	
Customer : OGP	Zerofilling : 2	Acquisition : Single Sided			

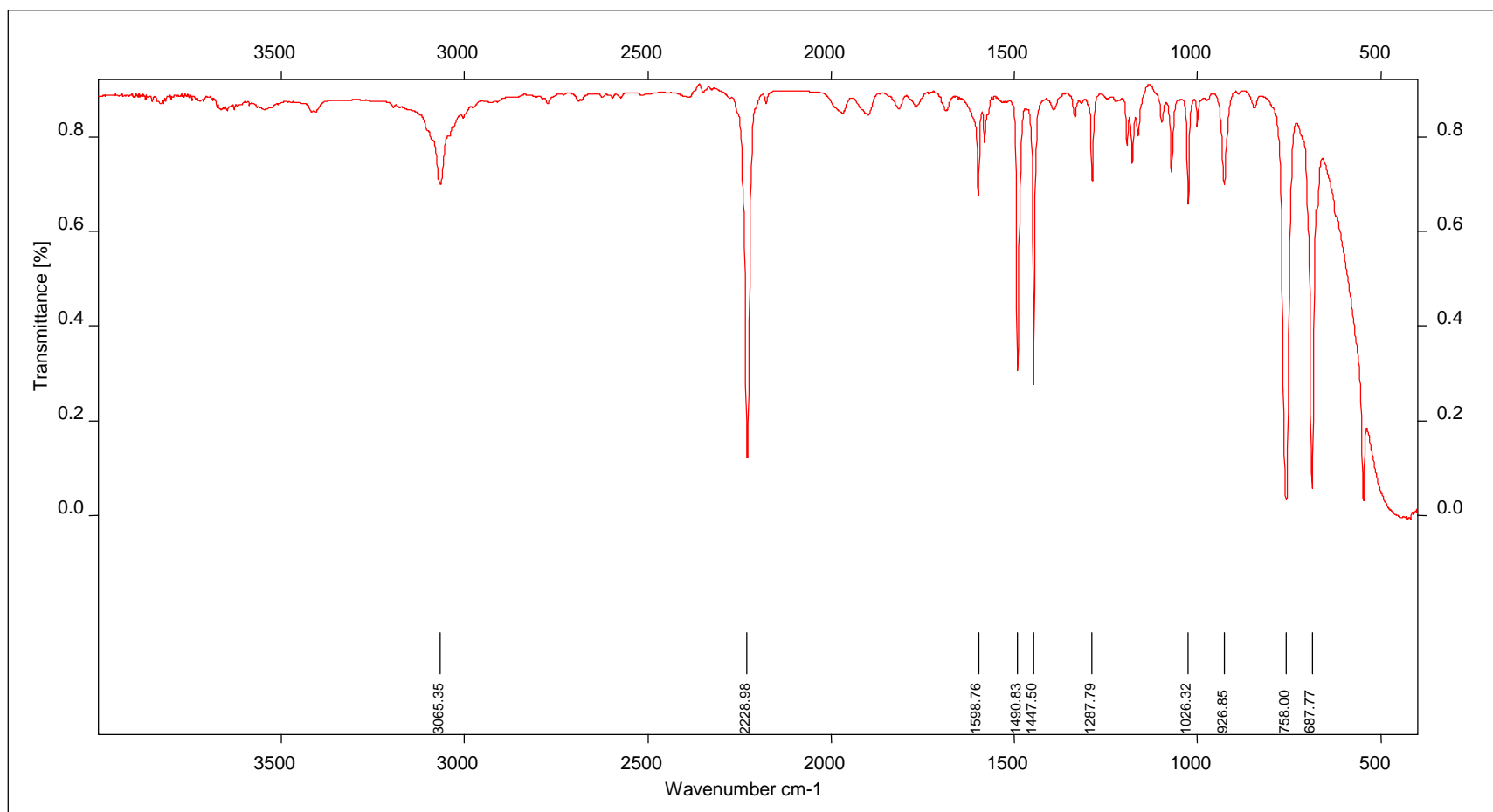


Sample: Verbindung 8		Frequency Range : 3999.94 - 399.223		Measured on : 04/09/2000	
Technique : Film	Resolution : 4	Instrument : IFS25		Sample Scans : 32	
Customer : OGP	Zerofilling : 2	Acquisition : Single Sided			

100



Sample : Verbindung 9		Frequency Range : 3999.94 - 400.187		Measured on : 04/09/2000	
Technique : Film	Resolution : 2	Instrument : IFS25		Sample Scans : 16	
Customer : OGP	Zerofilling : 2	Acquisition : Single Sided			



Sample : Verbindung 10		Frequency Range : 3999.94 - 400.187		Measured on : 04/09/2000	
Technique : Film	Resolution : 2		Instrument : IFS25		Sample Scans : 16
Customer : OGP	Zerofilling : 2		Acquisition : Single Sided		

Literatur:

Praktikumsbücher:

Als dem organisch-chemischen Grundpraktikum nach Stoffeinteilung und Methodik zugrunde liegendes Praktikumsbuch wird von den folgenden, in alphabetischer Reihenfolge der Autorennamen aufgeführten Büchern, vor allem das "Organikum" empfohlen. Alle Bücher stehen entweder als Handbibliothek in den Praktikums-Schreibräumen oder in der Bibliothek des Fachbereichs Chemie zur Verfügung.

- (a) Autorenkollektiv (K. Schwetlick *et al.*): **Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum**. 21. Auflage, Wiley – VCH, Weinheim, **2000**.
- (b) Autorenkollektiv (E. Fanghänel *et al.*): **Einführung in die chemische Laboratoriumspraxis**. 1. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1992**.
- (c) W.L.F. Armarego, D.D. Perrin: **Purification of Laboratory Chemicals**. 4. Auflage, Butterworth – Heinemann, Oxford, **1996**.
- (d) Th. Eicher, L.-F. Tietze: **Organisch-chemisches Grundpraktikum**. 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- (e) B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell: **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry (including Qualitative Organic Analysis)**. 5. Auflage, Longman, London, New York, **1989**.
- (f) L. Gattermann, T. Wieland: **Die Praxis des organischen Chemikers**. 43. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1982**.
- (g) S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer: **Integriertes organisches Praktikum**. 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**.
- (h) H.J.E. Loewenthal, E. Zass: **Der clevere Organiker**. 1. Auflage, Wiley – VCH, Weinheim, **1993**.
- (i) D.W. Mayo, R.M. Pike, S.S. Butcher: **Microscale Organic Laboratory**. Wiley, New York, **1988**.
- (j) R.K. Müller, R. Keese: **Grundoperationen der präparativen organischen Chemie**. Juris-Verlag, Zürich, **1975**.
- (k) E. Schmittel, G. Bouché, W.-R. Lees: **Labortechnische Grundoperationen**. Verlag Chemie, Weinheim, **1984**.

- (l) L.-F. Tietze, Th. Eicher: **Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum**. 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1991**.

Weiterführende Literatur:

Ausführliche und gut ausgearbeitete Vorschriften für die Herstellung organischer Verbindungen findet man auch in den folgenden Werken:

- (a) Autorenkollektiv: **Organic Syntheses – An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals**.
- (1) Single Volumes: Vol. 1 (1921) – Vol. 77 (2000).
Wiley, New York, **1921 – 2000**.
- (2) Collective Volumes: Coll. Vol. I (1943) – Coll. Vol. IX (1998).
Wiley, New York, **1943 – 1998**.
- (3) Organic Syntheses – Reaction Guide.
Wiley, New York, **1991**.
- (b) H. Houben, T. Weyl: **Methoden der Organischen Chemie**. 4. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1952 – 1986**. Besteht aus 67 Bänden + Generalregister sowie zahlreichen Erweiterungs- und Folgebänden.
- (c) C. Weygand, G. Hilgetag: **Organisch-chemische Experimentierkunst**. 4. Auflage, J.A. Barth Verlag, Leipzig, **1970**.
- (d) D.A. Shirley: **Preparation of Organic Intermediates**. Wiley, New York, Chapman and Hall, London, **1951**.

Erläuterungen zu Teil II des Praktikums (Präparate)

1. Allgemeine Hinweise

Zahl der Präparate; Analytische Untersuchungen

In den vier Wochen des präparativen Praktikums sind mindestens vier einfachere organisch-chemische Präparate anzufertigen. Sollten Sie vor Ablauf der Zeit mit dem Soll fertig werden, können Sie gern noch weitere Präparate nach eigenem Wunsch anfertigen. Die Vorschriften zu den Präparaten werden Ihnen von Ihrem Assistenten gegeben. Entweder sind sie den gängigen Praktikumsbüchern, insbesondere dem Organikum, entnommen oder sie stammen aus Diplom- oder Doktorarbeiten im Hause. In jedem Fall wird neben der Ausbeute und Reinheit des Präparates großen Wert auf eine umfangreiche analytische Untersuchung der Präparate gelegt. Neben den physikalischen Konstanten (Schmelzpunkte von Feststoffen, Siedepunkte von Flüssigkeiten, Brechungsindices, ggf. optische Drehwerte von Flüssigkeiten) sind die spektralen Eigenschaften (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) zu ermitteln und zu interpretieren. Vielfach ist eine Reinheitskontrolle durch Mikro-Dünnschichtchromatogramm (Mikro-DC) zweckmäßig.

Vorprotokolle:

Bevor Sie mit einem Präparat beginnen, müssen Sie ein sogenanntes „Vorprotokoll“ anfertigen. Das Vorprotokoll soll sicherstellen, dass alle wichtigen Informationen zur Arbeitssicherheit und zum Umweltschutz eingeholt wurden, dass die geplante Versuchsanordnung zweckmäßig ist und der Ansatz richtig berechnet wurde. Mit der eigentlichen Synthese dürfen Sie erst beginnen, wenn der Versuchsaufbau vom aufsichtführenden Assistenten abgenommen und das Vorprotokoll von diesem unterzeichnet wurde.

Protokolle; Abgabe des Präparates an den Assistenten

Bei der Abgabe eines jeden Präparates bei Ihrem Assistenten ist ein Versuchsprotokoll mit vorzulegen. Dieses enthält die Versuchsvorschrift in Stichworten, die genaue Literaturangabe der Vorschrift, nach der gearbeitet wurde, die genaue Beschreibung des tatsächlichen Verlaufs des durchgeführten Experiments, die Bruttoreaktionsgleichung und den detaillierten Reaktionsmechanismus. Die für das Präparat ermittelten physikalischen und spektralen Eigenschaften werden den Literaturwerten gegenübergestellt. Die erhaltene Ausbeute wird als Mol-Prozent der theoretischen Maximalausbeute sowie in Mol-Prozent der in der Literatur erhaltenen Ausbeute angegeben. Alle Originalspektren sind als Anhang beizufügen. Nach Fertigstellen von Präparat und Protokoll übergeben Sie beides Ihrem Assistenten, wobei sich das Präparat in einem gut verschlossenen, ordnungsgemäß gekennzeichneten Gefäß befindet, das außerdem mit Ihrem Namen und dem Datum der Abgabe zu versehen ist.

2. Musterprotokoll

Organisch-chemisches Praktikum Syntheseprotokoll

Name: Hans Mustermann

Datum: 24.08.2000

Präparat Nr. 14

Darstellung von Ethylmalonsäurediethylester

Literatur: Organikum S. 564; Gattermann-Wieland S. 414

Reaktionsgleichung:



Ansatzgröße: 65.6 g (0.40 mol) = zweifacher Gattermann-Ansatz

Eingesetzte Substanzen:

- Ethanol, wasserfrei: 150 mL; Sdp. 78 °C; genügend wasserfrei, da festes KMnO_4 nur eine schwach violette Lösung ergibt.
R11: Leichtentzündlich.
S7: Behälter dicht geschlossen halten.
S16: Von Zündquellen fernhalten.
- Malonsäurediethylester: 64.1 g (0.40 mol); Sdp. 193 °C
S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- Natrium: 9.2 g (0.40 mol)
R14/15: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase.
R34: Verursacht Verätzungen.
S5: Unter Petroleum aufbewahren
S8: Behälter trocken halten.
S43: Zum Löschen Pulverlöschmittel verwenden - kein Wasser.
S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen.
- Bromethan: 49.8 g (0.45 mol); Sdp. 37 °C; frisch destilliertes Praktikanten-Präparat; Abzug!
R11: Leichtentzündlich.
R20/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
R40: Irreversibler Schaden möglich.
S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- Diethylether, wasserfrei: 350 mL; Sdp. 35 °C; seit drei Tagen über Natrium getrocknet.
R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R66: Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen.
R67: Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S16: Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.

Versuchsprotokoll:

9.2 g (0.40 mol) Natrium werden unter Petroleumbenzin („Petrolether“) abgewogen, zerschnitten, und nach und nach in 150 mL wasserfreies Ethanol eingetragen, das sich in einem 500 mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr befindet. Die anfangs exotherme Reaktion wurde durch Kühlen des Kolbens mit Wasser gemildert. Die letzten Reste an Natrium lösten sich nur langsam. In die kalte Lösung werden durch den Kühler 64.4 g (0.40 mol) Malonester unter Umschwenken zugetropft. Es entstand ein farbloser Niederschlag (Na-Malonester). Dann wurden in gleicher Weise 49.8 g (0.45 mol) Bromethan (Abzug!) zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt, bis eine Probe pH-neutral reagierte (Universalindikator-Papier).

Nachdem der Ansatz über Mittag abgekühlt war, wurde das Ethanol im Wasserbad (Badtemp. 50 °C) im schwachen Vakuum abdestilliert; in der eisgekühlten Vorlage wurden ca. 110 mL Ethanol zurückgewonnen. Als Rückstand erhielt man eine mit Kristallen durchsetzte gelbliche Flüssigkeit. Der Rückstand wurde dreimal mit je 100 mL Diethylether ausgeschüttelt; die vereinigten, fast farblosen Extrakte wurden filtriert und der Diethylether im 500 mL-Rundkolben im Rotationsverdampfer abdestilliert. Zum Schluss wurde noch Vakuum angelegt.

Das Rohprodukt wurde in einem 100 mL-Rundkolben überführt (wenig Diethylether zum Nachspülen), anschließend wurde mit Claisen-Aufsatz und Spinne als Vorlage im Membranpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Dabei erhielt man folgende Fraktionen:

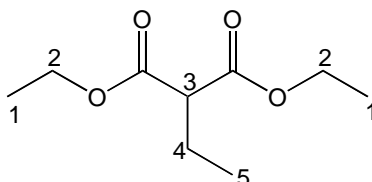
Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Fraktionen	Bemerkungen
20–90	100–13	4.3 g	Diethylether
90	13	3.0 g	Vorlauf, farblos
90–93	12	48.1 g	Hauptlauf, farblos
93–95–88	11	1.3 g	Nachlauf, gelblich, am Schluss Kolben stark überhitzt
		4.1 g	Rückstand, braunes Harz
	Summe	60.8 g	

Ausbeute: 48.1 g (0.256 mol) Ethylmalonsäurediethylester
= 64 % der Theorie
= 80 % der Literatur

Charakterisierung: Sdp. 90–93 °C/12 mbar (Lit. 95 °C/10 mbar)

$n_{20}^D = 1.4160$ (Literatur: 1.4163)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: (CDCl_3 , 200 MHz)



$\delta = 3.4$	(q, 4 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, H an C2)
$\delta = 2.5$	(t, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, H an C3)
$\delta = 1.4$	(dq, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, H an C4)
$\delta = 1.3$	(t, 6 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, H an C1)
$\delta = 1.0$	(s, 3 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, H an C5)

Entsorgung:

Diethylether und Destillationsrückstand wurden in den Behälter für Lösungsmittelabfälle gegeben. Der Rückstand aus der Etherextraktion (= NaBr) wurde mit viel Wasser kanalisiert. Das Ethanol (enthält Bromethan) wurde ebenfalls in die Lösemittelabfälle gegeben.

Weitere Hinweise zur Protokollführung findet man im "Organikum" im Kapitel B.7.

Teil IV: Vorschriften und Anweisungen zur Durchführung der Analysen

1. Alkohole

Prüfung auf Hydroxygruppe

Chemikalien:	Cer(IV)-ammoniumnitrat [(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ ; <i>M</i> = 548.21 g/mol] (200 g Cer(IV)-ammoniumnitrat werden in 500 mL Salpetersäure, <i>c</i> = 2 mol/L, gelöst)		
	R: 8, 41	S: 17, 26, 39	O, Xi
	Salpetersäure, <i>c</i> = 2 mol/L (HNO ₃ ; <i>M</i> = 61.02 g/mol)		
	R: 34	S: 23, 26, 36/37/39, 45	C
	1,4-Dioxan (C ₄ H ₈ O ₂ ; <i>M</i> = 88.11 g/mol; Sdp. 101 °C)		
	R: 11, 19, 36/37, 40	S: 16, 36/37	F, Xn

Nachweis:

a) wasserlösliche Substanzen

0.5 mL Cer-Reagenz werden in einem Reagenzglas mit 3 mL destilliertem Wasser verdünnt. 4–5 Tropfen der Substanz oder ihrer konzentrierten wässrigen Lösung werden unter Schütteln zugegeben.

b) wasserunlösliche Substanzen

0.5 mL Cer-Reagenz werden in einem Reagenzglas mit 3 mL 1,4-Dioxan gemischt. Falls sich ein Niederschlag bildet, gibt man tropfenweise Wasser unter Schütteln zu, bis eine klare Lösung vorliegt. Dazu fügt man 4–5 Tropfen der Analysesubstanz oder, falls sie fest ist, 4–5 Tropfen ihrer gesättigten Dioxanlösung.

Falls ein Alkohol vorliegt, färbt sich die Lösung rot. Phenole geben in wässriger Lösung einen braunen bis grünlich-braunen Niederschlag, in 1,4-Dioxan eine sehr dunkel-rote bis braune Färbung.

Nachweis:

- a) 1 mL der zu prüfenden Substanz wird in einem Reagenzglas bei Raumtemperatur mit 10 mL Zinkchlorid-Salzsäurereagenz versetzt. Man schüttelt das verschlossene Röhrchen, lässt dann stehen und beobachtet den Inhalt.

Sekundäre und tertiäre Alkohole geben sich dadurch zu erkennen, dass sich die Flüssigkeit trübt und sich eine zweite Phase ausbildet. Tertiäre Alkohole geben eine sofortige Trübung, während die Reaktion bei sekundären 5–15 min in Anspruch nimmt. Isopropylalkohol gibt nur eine Trübung ohne Ausbildung der hydrophoben Phase. (Warum?)

Primäre gesättigte Alkohole reagieren nicht, d. h. die Lösung bleibt klar. (Eine leichte Trübung deutet auf eine Verunreinigung oder tertiären Alkohol hin.)

- b) Zu 1 mL der Analysesubstanz gibt man bei Zimmertemperatur 6 mL konzentrierte Salzsäure, schüttelt, lässt stehen und beobachtet die Mischung während der ersten 2 min. Trübt sich das Reaktionsgemisch in dieser Zeit, um dann eine zweite Phase abzusondern, so liegt ein tertiärer Alkohol vor. Primäre und sekundäre Alkohole reagieren bei Raumtemperatur nicht merklich.

Erläuterungen:

Der Nachweis nutzt die unterschiedliche Substitutionsgeschwindigkeit der Hydroxylgruppe durch Halogenionen aus. Er ist nur auf niedermolekulare Alkohole anwendbar. Die Reaktionsfreudigkeit nimmt von den tertiären zu den primären Alkoholen ab.

Allylalkohol verhält sich in diesem Nachweis wie ein sekundärer Alkohol.

Fragestellungen:

- a) Welche Zwischenstufen sind bei dieser Veresterung anzunehmen?
- b) Wie wirkt das Zinkchlorid?
- c) Weshalb nimmt Allylalkohol eine Sonderstellung ein?
- d) Ist diese auf Allylalkohol beschränkt?

Literatur:

H.J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 802–804.

Unterscheidung der primären und sekundären Alkohole von tertiären Alkoholen

Chemikalien: Chrom(VI)-oxid (CrO_3 ; $M = 99.99 \text{ g/mol}$)

(25 g Chrom(VI)-oxid werden in 25 mL konz. Schwefelsäure gelöst und vorsichtig mit 75 mL Wasser verdünnt)

R: 8, 25, 35, 43, 49, 50/53 **S:** 45, 53, 60, 61 **O, T, N, C**

Schwefelsäure, $w = 0.98$ (H_2SO_4 ; $M = 98.08 \text{ g/mol}$)

R: 35 **S:** 26, 30, 45 **C**

Aceton (Reinigung/Trocknung s. S. 25)

R: 11, 36, 66, 67 **S:** 9, 16, 26 **F, Xi**

Nachweis:

1 Tropfen (10 mg bei festen Substanzen) der Probe wird in 1 mL Aceton gelöst. Gibt man zu dieser Lösung 1 Tropfen Chrom-Reagenz, so entsteht bei Anwesenheit von primären und sekundären Alkoholen rasch eine Trübung der Lösung und innerhalb von 20–30 s bildet sich eine grünliche Fällung (über KMnO_4 destilliertes Aceton erzeugt nur eine grüne Lösung).

Bei Anwesenheit von tertiären Alkoholen trübt sich nach 60 s oder später die Lösung, ohne dass es zu einer Änderung der Farbe der Lösung kommt.

Treten bei der Zugabe des Chrom-Reagenzes schwarze Färbungen und Verharzungen ein, so ist die Reaktion als negativ zu betrachten.

Literatur:

F.G. Bordwell, K.M. Wellman, *J. Chem. Educ.* **1962**, 39, 308–310.

2. Carbonsäuren

Nachweis von Carbonsäuren und deren Derivate mit Hydroxylamin

Chemikalien: Thionylchlorid (SOCl_2 ; $M = 118.97 \text{ g/mol}$)
R: 14, 20/22, 29, 35 **S:** 26, 36/37/39, 45 **C**

Hydroxylaminhydrochlorid
($\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$; $M = 69.49 \text{ g/mol}$)
(gesättigte ethanolische Lösung)
R: 22, 36, 43, 48/22, 50 **S:** 22, 24, 37, 61 **Xn, N**

Natronlauge, $c = 1 \text{ mol/L}$, methanolisch (NaOH ; $M = 40.00 \text{ g/mol}$)
R: 34 **S:** 26, 37/39, 45 **C**

Eisen(III)-chlorid-Lösung, $w = 0.01$ (FeCl_3 ; $M = 162.21 \text{ g/mol}$)
R: 22, 38, 41 **S:** 26, 39, 45 **Xn**

Salzsäure, $c = 0.5 \text{ mol/L}$ (HCl ; $M = 36.45 \text{ g/mol}$)
R: - **S:** -

Kalilauge, gesättigt, ethanolisch (KOH ; $M = 56.11 \text{ g/mol}$)
R: 22, 35 **S:** 26, 36/37/39, 45 **C**

Eine ethanolische Eisen(III)-chlorid-Lösung, $w = 0.005$, wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert und warm mit Hydroxylammoniumchlorid gesättigt.

Nachweis:

a) Freie Carbonsäuren:

Ein Körnchen oder Tropfen der zu prüfenden Substanz wird in einem Mikroreagenzglas mit fünf Tropfen Thionylchlorid versetzt und fast bis zur Trockene eingedampft. Dann werden zwei Tropfen der Hydroxylaminlösung zugesetzt und durch tropfenweise Zugabe von methanolischer Natronlauge alkalisch gemacht. Die Mischung wird kurz erwärmt, dann wird mit 0.5 M Salzsäure angesäuert und mit einem Tropfen Eisen(III)-chloridlösung versetzt. Je nach der vorhandenen Carbonsäure treten durch Bildung komplexer Eisensalze der Hydroxamsäure braunrote bis dunkelviolette Färbungen auf.

b) Carbonsäureester:

Ein Tropfen der etherischen Lösung der zu prüfenden Substanz wird in einem Mikroreagenzglas mit je einem Tropfen Hydroxylaminlösung und alkoholischer Kalilauge versetzt. Die Mischung wird im Wasserbad erwärmt bis Reaktion eintritt (3 min sieden lassen!). Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure angesäuert und mit einem Tropfen Eisen(III)-chloridlösung versetzt. Rote bis violette Färbung bedeutet positive Reaktion.

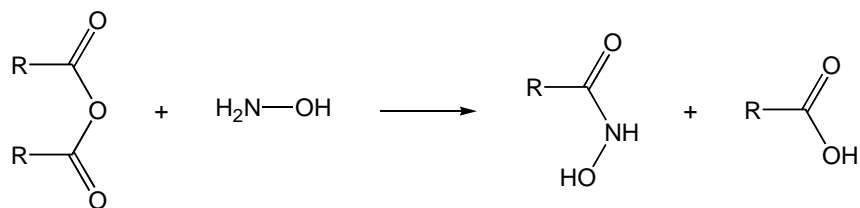
c) Säureanhydride und Säurechloride:

Ein Tropfen der zu prüfenden etherischen Lösung wird im Mikrotiegel mit 1–2 Tropfen des ethanolischen Eisen(III)-chlorid-Reagenzes versetzt und zur Trockne eingedampft. Einige Tropfen Wasser werden zugesetzt. Rosa- bis Violettfärbung zeigt ein Säureanhydrid bzw. ein Säurechlorid an. Nach mehr als 10 min sich einstellende Färbungen sind nicht mehr als positive Reaktion anzusehen.

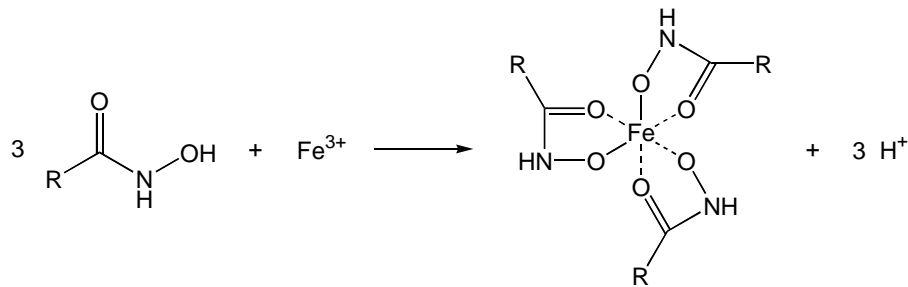
Erläuterungen:

Die Nachweise machen von der leichten Überführbarkeit von Carbonsäuren und ihren Derivaten in Hydroxamsäuren Gebrauch. Da Säuren, Ester und Anhydride unter verschiedensten Bedingungen mit Hydroxylamin reagieren, lassen sich diese Stoffgruppen unterscheiden.

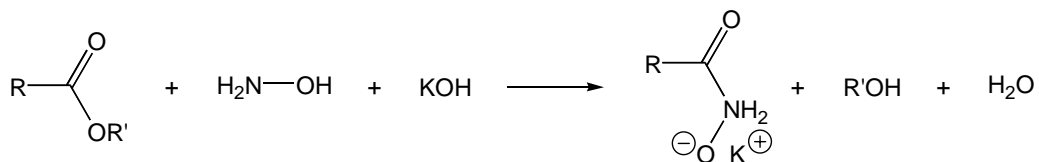
Säureanhydride und Säurechloride sind am reaktionsfähigsten und setzen sich unmittelbar zu Hydroxamsäuren um.



Mit Eisen(III)-Ionen bilden diese stark gefärbte, lösliche, innerkomplexe Salze:



Carbonsäureester reagieren unter Bedingungen, unter denen sie hydrolysiert werden; man setzt sie daher mit dem Hydroxylamin in alkalischem Medium um, wobei Alkalisalze der Hydroxamsäuren entstehen:



Aus diesen werden mit Salzsäure die Hydroxamsäuren selbst in Freiheit gesetzt.

Die freien Carbonsäuren und ihre Salze reagieren mit Hydroxylamin nicht. Man muss sie daher zuvor mit Thionylchlorid in Säurechloride umwandeln, welche dann glatt die Hydroxamsäuren bilden.

Wenn es unbekannt ist, ob Säureanhydrid, -ester oder die freie Säure vorliegt, führt man die Hydroxamsäurebildung in der angegebenen Reihenfolge aus. 1,2-Dicarbonsäuren, die leicht zu Ringschlüssen neigen, geben diese Reaktion nicht. (Warum?)

Fragestellungen:

- Wie lautet die Reaktionsgleichung für die Reaktion zwischen Natriumacetat und Thionylchlorid?
- Ist eine Störung durch Sulfonsäuren zu befürchten?
- Wenn ja, wie ließe sich diese ausschalten?

Literatur:

F. Feigl, V. Anger, O. Frehden, *Mikrochemie* **1934**, 15, 12. - F. Feigl, V. Anger, O. Frehden, *Mikrochemie* **1934**, 15, 18

Nachweis von 1,2-Dicarbonsäuren mit Resorcin

Chemikalien:	Resorcin, reinst ($C_6H_6O_2$; $M = 110.11$ g/mol; Schmp. 110 °C)		
	R: 22, 36/38, 50	S: 26, 61	Xn, N
	Schwefelsäure, $w = 0.98$ (H_2SO_4 ; $M = 98.07$ g/mol)		
	R: 35	S: 26, 30, 45	C
	Natronlauge, $c = 2$ mol/L ($NaOH$; $M = 40.00$ g/mol)		
	R: 35	S: 26, 37/39, 45	C

Nachweis:

Einige mg der zu prüfenden Substanz werden in einem Mikroreagenzglas mit etwas Resorcin und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Das Reagenzglas wird in einem Ölbad 5 min lang auf 130 °C erhitzt und anschließend in einem 50 mL-Becherglas mit Wasser übergossen, um den Inhalt zu lösen. Die Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht. 1,2-Dicarbonsäuren werden durch Fluoreszenz der Lösung angezeigt, die besonders deutlich im UV-Licht erscheint.

Zweckmäßig führt man gleichzeitig einen Blindversuch durch, da beim Überschreiten der Temperatur von 130 °C auch Resorcin alleine eine Fluoreszenz ergibt. Wahrscheinlich zersetzt es sich bei höheren Temperaturen zu Dicarbonsäuren.

Erläuterungen:

Dicarbonsäuren mit den Carboxylgruppen in 1,2-oder auch peri-Stellung geben, ebenso wie ihre Derivate (Anhydride, Ester, Amide) beim Schmelzen mit Resorcin unter Wasserabspaltung Farbstoffe vom Fluoresceintyp, die in alkalischer Lösung intensiv gelbgrün fluoreszieren:

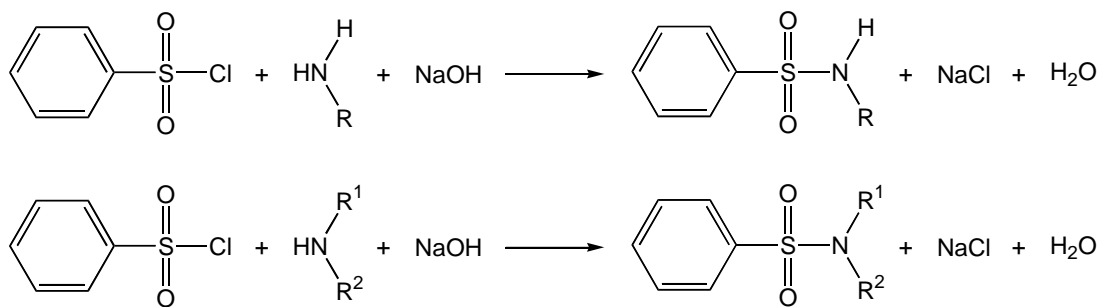
Störungen:

Amphotere Substanzen, wie z. B. Aminosäuren, lassen sich nach dieser Methode nicht klassifizieren, da ihre Löslichkeit und die ihrer Reaktionsprodukte vom Normalfall abweicht.

Manche primäre Amine können auch alkaliunlösliche Disulfonylderivate bilden. Diese lassen sich durch 30 min langes Kochen mit 5proz. ethanolischer Natriumethylatlösung verseifen.

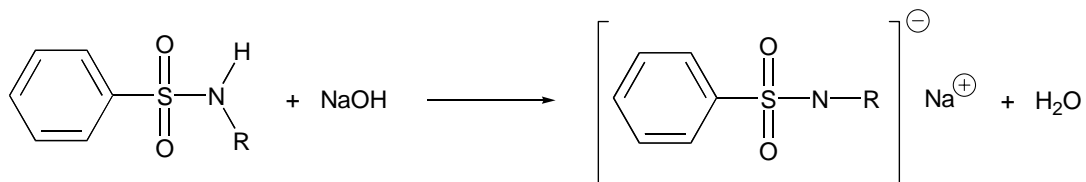
Erläuterungen:

Sulfonsäurechloride reagieren mit primären und sekundären Aminen unter Bildung der entsprechenden Sulfonamide, wobei die Natronlauge die entstehende Salzsäure bindet:



Tertiäre Amine reagieren mit Sulfonsäurechloriden nicht.

Die Sulfonamide primärer Amine tragen am Stickstoff noch ein Wasserstoffatom, das durch die benachbarte SO_2 -Gruppe acidifiziert ist. Sie lösen sich daher im alkalischen Milieu:



Beim Ansäuern der Lösung fallen sie wieder aus.

Tertiäre Amine und die Sulfonamide sekundärer Amine sind in Alkalien nicht löslich, die ersteren lösen sich jedoch in Säuren.

Sekundäre Amine geben diese Reaktion nicht. Der Nachweis ist recht allgemein anwendbar.

Fragstellungen:

- a) Welche Reaktionen sprechen für die angegebene Formel der Isonitrile?
- b) Gibt es präparativ brauchbare Synthesen für Isonitrile?

Literatur:

A.W. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1868**, 146, 107–119; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1870**, 3, 767–769. - H.C. Biddle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1900**, 310, 1–24. - H. Lindemann, L. Wiegrebe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 1650–1657.

Nachweis primärer aromatischer Amine mit 4-Pyridyl-pyridiniumdichlorid

Chemikalien: 4-Pyridyl-pyridiniumdichlorid-Lösung, $w = 0.01$

($C_{10}H_{10}Cl_2N_2$; $M = 229.11$ g/mol)

R: 36/37/38 **S:** 26, 36 **Xi**

Natronlauge, $c = 2$ mol/L (NaOH; $M = 40.00$ g/mol)

R: 34 **S:** 26, 37/39, 45 **C**

Salzsäure, $c = 2$ mol/L (HCl; $M = 36.45$ g/mol)

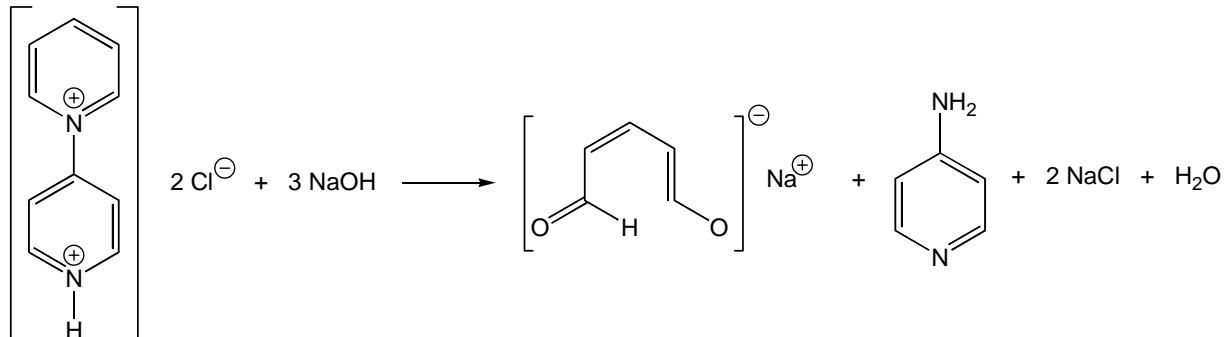
R: 36/37/38 **S:** 26 **Xi**

Nachweis:

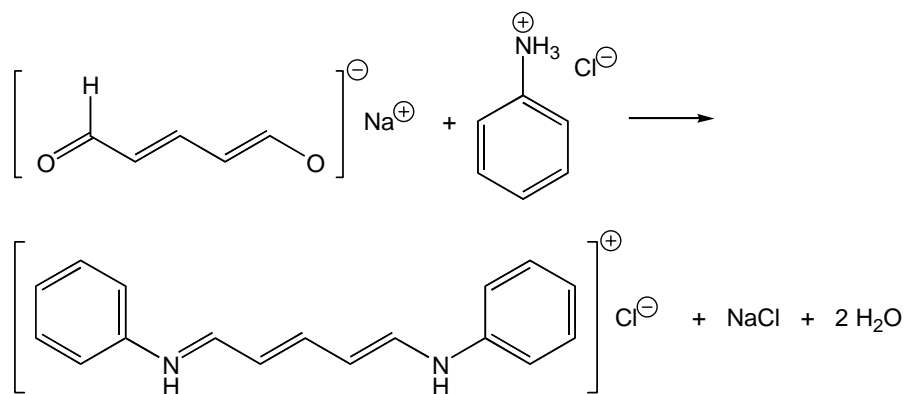
Man bringt in ein Mikroreagenzglas je einen Tropfen der Probelösung und der Reagenzlösung, macht mit zwei Tropfen der Natronlauge alkalisch und fügt sofort drei Tropfen Salzsäure hinzu. Bei Anwesenheit eines primären aromatischen Amins treten intensiv rote bis violette Färbungen oder Niederschläge auf.

Erläuterungen:

4-Pyridyl-pyridiniumdichlorid wird durch Natriumhydroxid in 4-Aminopyridin und das unbeständige Natriumglutaconaldehydenolat gespalten:



Das Enolat des Glutaconaldehyds stellt das eigentliche Reagenz dar; es bildet mit primären aromatischen Aminen intensiv farbige Schiff'sche Basen folgender Formel:



Fragestellungen:

- Weshalb strebt Glutaconaldehyd die Enolform an und weshalb ist diese so sauer wie eine Carbonsäure?
- Wie ist die gelbe Farbe des Glutaconaldehyd-enolations zu erklären?
- Unter schärferen Bedingungen bilden auch die sekundären Amine Farbstoffe. Formel?
- Welche Pyridinderivate neigen noch zur Aufspaltung?

Literatur:

F. Feigl, V. Anger, R. Zappert, *Mikrochemie* **1934**, 16, 74. - E. Koenigs, H. Greiner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 1049–1056.

Fragestellungen:

Welcher Reaktionstyp liegt hier vor?

Störungen:

Anhäufungen elektronenziehender Gruppen in aromatischen Aminen verhindert die Reaktion (z. B. Nitroaniline). Andererseits reagieren nicht nur primäre Amine mit dem Reagenz, sondern auch Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen, wie z. B. Malon- oder Acetessigester.

Literatur:

P. Ehrlich, C.A. Herter, *Z. Physiol. Chem.* **1904**, *41*, 329. - F. Feigl, O. Frehden, *Mikrochemie* **1934**, *16*, 78

Nachweis sekundärer Amine mit Phenothiazin

<i>Chemikalien:</i>	Brom in Trichlormethan, $w = 0.05$ (Br_2 ; $M = 159.82$ g/mol)		
	R: 22, 38, 40, 48/20/22	S: 36/37	Xn
	Phenothiazin-Lösung, $w = 0.001$, methanolisch		
	($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$; $M = 199.28$ g/mol)		
	(die Lösung ist nur begrenzt haltbar und muss in braunen Flaschen aufbewahrt werden)		
	R: 11, 23/24/25, 39/23/24/25	S: 7, 16, 36/37, 45	T, F
	Trichlormethan ("Chloroform") (CHCl_3 ; $M = 119.38$ g/mol; Sdp. 61 °C)		
	R: 22, 38, 40, 48/20/22	S: 36/37	Xn
	Methanol (CH_3OH ; $M = 32.04$ g/mol; Sdp. 65 °C)		
	R: 11, 23/24/25, 39/23/24/25	S: 7, 16, 36/37, 45	T, F
	Essigsäure, Eisessig (CH_3COOH ; $M = 60.04$ g/mol; Sdp. 118 °C)		
	R: 10, 35	S: 23, 26, 45	C
	Natriumacetat (CH_3COONa ; $M = 82.03$ g/mol)		
	R: -	S: -	

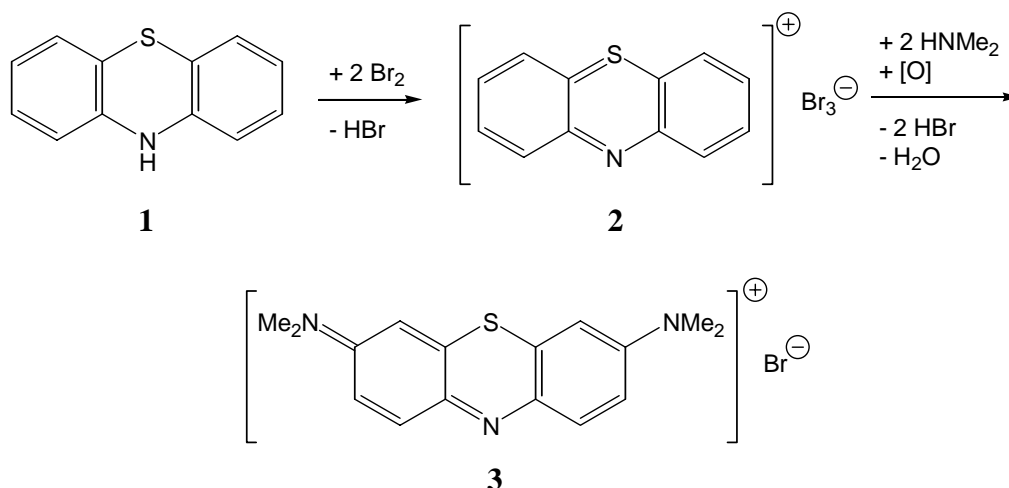
Nachweis:

3 Tropfen Phenothiazin-Lösung und 1 Tropfen Brom-Lösung werden in einem Mikroreagenzglas gemischt, wobei sofort das tiefdunkelrote Phenazthioniumperbromid entsteht. Zu dieser Lösung gibt man 1 Tropfen desamins oder bei festen Substanzen 1 Tropfen der konzentrierten alkoholischen Lösung. (Besitzt die Probelösung einen pH-Wert, der kleiner als 8 ist, so muss diese auf diesen pH-Wert durch eine Mikrospatelspitze Natriumacetat gebracht werden). Dann verdünnt man die Mischung mit 1–3 mL Methanol. Jetzt wird die Reaktionsmischung in zwei gleiche Teile geteilt. Die eine Probe wird mit 4–5 Tropfen Eisessig und die andere mit einer Mikrospatelspitze Natriumacetat versetzt.

Tritt bei der mit Natriumacetat versetzten Probe gegenüber der mit Eisessig versetzten Probe ein deutlicher Farbumschlag ein, so liegt ein primäres Amin vor. Sekundäre Amine zeigen sich durch einen blaugrünen bis grünen Farbton an, der sich weder auf Zusatz von Eisessig noch von Natriumacetat ändert. Tertiäre Amine reagieren nicht. Da die Reaktion sehr empfindlich ist, sind nur sehr intensive Färbungen als positive Reaktion zu betrachten.

Erläuterungen:

Dieser sehr empfindlichen Farbreaktion auf sekundäre Amine liegt die Methylenblausynthese nach Kehrman zu Grunde, bei der aus Phenothiazin **1**, Brom und überschüssigem Diethylamin Methylenblau **3** entsteht. Es ist nicht notwendig, vom Phenazthioniumperbromid **2** auszugehen, sondern für die Reaktion genügt seine intermediäre Bildung.



Fragestellungen:

Welche Möglichkeiten gibt es, tertiäre Amine in sekundäre zu überführen, um sie so dieser empfindlichen Reaktion zugänglich zu machen?

Literatur:

F. Kehrmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, 49, 53–54; 1013–1023; 2831–2838. - H. Bröll, G. Fischer, *Mikrochimica Acta* **1962**, 249.

Anhang I:

Betriebsanweisung des Fachbereichs Chemie

1. Gefährlichkeitsmerkmale von Stoffen



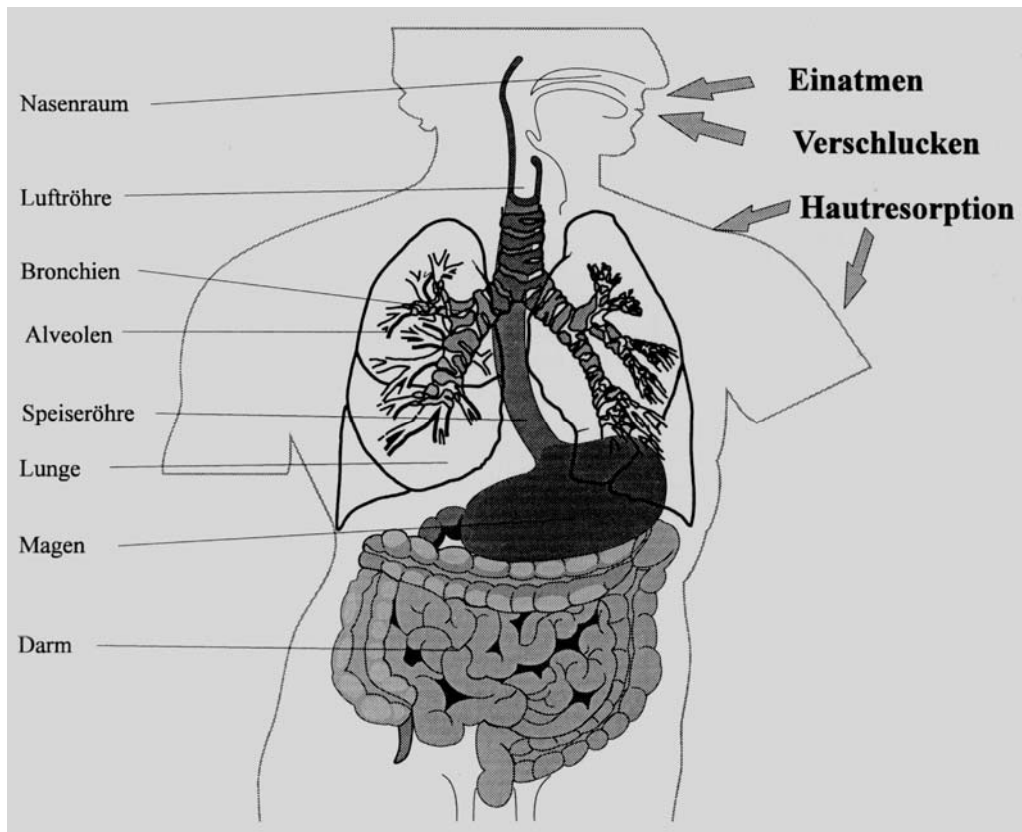
Weitere Gefährlichkeitsmerkmale:

- entzündlich,
- sensibilisierend,
- krebserzeugend,
- fortpflanzungsgefährdend,
- erbgutverändernd und
- ggf. Gefährdung auch durch Biostoffe (→ BioStoffV)

Gefährlichkeit unbekannt → Stoff ist als gefährlich anzusehen!

2. Aufnahmewege in den Körper

- über die Lunge
- über die Haut und
- über die Mundschleimhaut sowie den Verdauungstrakt



Aufnahmewege für Gefahrstoffe in den Körper

3. Allgemeine Regeln zu Schutzmaßnahmen und Hygiene

- Jeden Kontakt von Gefahrstoffen mit Haut, Augen oder Kleidung vermeiden!
- Um das Einatmen von Dämpfen und Stäuben zu verhindern grundsätzlich im Abzug arbeiten; Frontschieber sind soweit wie möglich zu schließen; Betriebszeiten der Abzüge beachten.



- Bei Gefahr von Zersetzungen oder Explosionen zusätzlich:
Schutzschild, Kleinstmengen



- Bei Umgang mit Gefahrstoffen ist immer geeignete persönliche Schutzausrüstung zu tragen, insbesondere eine Schutzbrille und Schutzhandschuhe, eventuell sogar eine Korbbrille.



- Atemschutz nur im Fluchtfall erlaubt; beim Tragen von Vollmasken während der regulären Arbeit ist eine vorherige arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchung notwendig.



**Essen, Trinken und Rauchen im Labor ist strengstens untersagt,
ebenso die Zubereitung und Aufbewahrung von Lebensmitteln!**

4. Mitgeltende Regelungen (als Bestandteil dieser Betriebsanweisung)

Vor Aufnahme der Arbeit beachten:

(enthalten im Ordner „Arbeitssicherheit und Umweltschutz“)

- GUV 19.17: Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz beim Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich
- Richtlinien für Laboratorien
- Hausordnung des Fachbereichs Chemie
- Druckgasflaschenordnung des Fachbereichs Chemie
- Brandschutzordnung der Philipps-Universität
(<http://www.uni-marburg.de/zv/textarchiv/brand/brandschutz.htm>)
- Stoffspezifische Betriebsanweisungen
- Gruppenbetriebsanweisungen
- im Bedarfsfall auch:
Betriebsanweisungen für die Chemikalienzwischenlager
Betriebsanweisungen für Sicherheitsschränke
- Regelwerke im Arbeits- und Umweltschutz finden Sie unter:
<http://www.umwelt-online.de> über den „Campuszugang“

5. Vorinformationspflichten, Kennzeichnungspflichten, Kataster

Vorinformation anhand:

- „Liste der gefährlichen Stoffe“
- Ordner „Arbeitssicherheit und Umweltschutz“
- Hersteller- und Händlerkataloge
- Gefahrstoffdatenbank „ChemCat1“ von Merck
(Server NWS_Chemie (v:\merck\chemcat1\chemcat1.exe))
- Daten sind nicht zu ermitteln: Dr. Schween, Tel. 25555

Kennzeichnung:

- Sämtliche Standgefäße ordnungsgemäß kennzeichnen!
(Name, Gefahrensymbol, R- und S-Sätze)
- Tafel der R- und S-Sätze aushängen!

Gefahrstoffkataster:

- Ein Verzeichnis aller Gefahrstoffe (gem. §16, Abs. 3a GefStoffV) ist raumweise zu erstellen; Datenbank des Fachbereichs verwenden; Kontakt: Torsten Schneider (Tel. 25687)

6. Besondere Regelungen für besonders gefährliche Stoffe/Verfahren

Besonders gefährliche Stoffe unter Verschuß halten:

- R26: "Sehr giftig beim Einatmen"
- R27: "Sehr giftig bei Berührung mit der Haut"
- R28: "Sehr giftig beim Verschlucken"
- R45: "Kann Krebs erzeugen"
- R46: "Kann vererbare Schäden verursachen"
- R49: "Kann Krebs erzeugen beim Einatmen"
- R60: "Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen"
- R61: "Kann das Kind im Mutterleib schädigen"
- S53: "Exposition vermeiden – vor Gebrauch besondere Anweisung einholen"

- Beachten: Stoffspezifische Betriebsanweisungen
- Beachten: Betriebsanweisungen für besonders gefährliche Arbeitsverfahren

7. Lagerung brennbarer Flüssigkeiten

- Lagerung brennbarer Flüssigkeiten ist in Laboratorien verboten!
- Gestattet ist das Bereithalten einer für den Handgebrauch üblichen Menge (bis zu 1 Liter Nennvolumen) zum baldigen Verbrauch.
- Lagerung brennbarer Flüssigkeiten (auch Lösemittelabfälle) nur in den vorgesehenen Zwischenlagern oder in besonderen entlüfteten Sicherheitsschränken auch im Labor:



- Gesonderte Betriebsanweisungen beachten!
- Brennbare Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkt wie Diethylether sind nachts in Laborkühlschränken aufzubewahren.

8. Chemikalienabfälle, Entsorgung

Rangfolge:

- Abfälle vermeiden durch Verkleinerung der Ansätze
- Gefährlichkeit der Abfälle reduzieren durch Verwendung weniger gefährlicher Edukte
- Abfälle in Wertstoffe umwandeln (z.B. Redestillation von Lösemitteln, Umkristallisation von verunreinigten Feststoffen)
- Entsorgung mittwochs um 14.00 Uhr an der Rampe mit den üblichen Begleitpapieren

Abfallarten:

- Reaktive oder besonders gefährliche Abfälle (I_2 , P_4 , Na, K, Ca, R-Li, R-MgX, R_2Zn , R_3Al , R-OOH, R-OO-R, R-COCl, etc.) entsprechend der Betriebsanweisung nach Beratung mit dem Sicherheitsreferenten selbst zu vernichten!
- Lösemittel/Wasser/gelöste Organika (neutral)
→ 10-L-Lösungsmittel-Fässer



- Feststoffe (verunreinigtes Glas, Papier, Chromatografiematerial, etc.)
→ 60-L-Feststoff-Tonnen mit Spannring



- Schwermetalllösungen (wässrig, mit möglichst wenig Lösemittel)
→ 450-L-Container in B3 (Nachtlabor), D4 (AGP) und E3 (Lehramt)



9. Gefährliche Situationen und Erste Hilfe

Grundsätzliche Verpflichtung:

Vor Aufnahme Ihrer Tätigkeit mit den vorhandenen **Notfall-Einrichtungen** vertraut machen:

- Wo ist die nächste **Körper-/Augendusche/Löschdecke/Sandschütte/der nächste Feuerlöscher (CO₂/Pulver)?**
- Pflicht: Monatliche Funktionsprüfung von Körper- und Augenduschen; Dokumentation!
- Wo ist der nächste **Notfallschrank/Verbandkasten/Telefon?**



In gefährlichen Situationen:

- Gefährdete Personen warnen!
- Vorgesetzten und Sicherheitsreferenten umgehend verständigen (Notrufplan des Fachbereichs Chemie, der neben jedem Telefon des Fachbereichs ausgehängt sein muss, enthält alle wichtigen Telefonnummern)

Bei Kontakt mit giftigen Stoffen/bei Unfällen/Unwohlsein/Hautreaktionen:

- Notarzt rufen, verfügbare Informationen über Intoxikation mitteilen!
- Vorgesetzten/Praktikumsleiter/Sicherheitsreferenten benachrichtigen!
- **Ersthelfer benachrichtigen!** (Verzeichnis muss in jedem Labor ausgehängt sein!)

Ggf.: Gefahr beseitigen:

- Person aus dem Gefahrenbereich bergen
- Entstehungsbrände Brände löschen
- Notdusche/Augendusche benutzen
- durch Gefahrstoffe verschmutzte Kleidung entfernen
- betroffene Körperstellen mit viel Wasser waschen (ggf. Tensidlösungen PEG 400)
- **Keine Lösungsmittel oder andere Chemikalien beim Reinigen verwenden!**

Lebensfunktionen:

- Atmung
- Kreislauf beobachten
- stabile Seitenlage
- Blutung stillen
- Notverband anlegen

Krankentransport, Information:

- Krankentransport, Notarztwagen: Tel. 62487
- Zur Information des Arztes sicherstellen, dass eine über den Unfall und die vorgenommenen Maßnahmen zur Ersten Hilfe informierte Person den Transport begleitet.
- Bei unbekannter Vergiftungsursache Erbrochenes, herumstehende Chemikalien für Analysen sicherstellen

Fürsorge:

- Verletzten nicht allein lassen
- An frischer Luft ruhig stellen, ggf. Schocklage, warm halten

Eigene Sicherheit:

- Auf die eigene Sicherheit achten!
- Kontakte mit giftigen Substanzen meiden, Schutzausrüstung benutzen
(→ Notfallschränke)
- **Nicht unüberlegt handeln!**

Notrufnummern:

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| - Notruf/Feuer | 112 |
| - Krankentransport | 62487 |
| - Klinikum/Information | 63691 |
| - Unfallchirurgie | 62536 |
| - Notfalleitstelle | 62710 |
| - Augenklinik | 62600 |
| - Hautklinik | 62900 |
| - Sicherheitsreferent | 140-25555 oder 140-25533 |

Es ist immer anzugeben:

- wer anruft,
- von welchem Ort angerufen wird,
- was passiert ist und welche Hilfe verlangt wird.

Bei Krankentransporten:

- Name des Anrufenden angeben, Ort: Fachbereich Chemie,
Hans-Meerwein-Strasse, Gebäudeteil ?,
- Krankenwagen oder Notarztwagen verlangen,
- Rettungsteam am Eingang in Empfang nehmen und zum/zur Verletzten geleiten.

10. Feuersalarm

Bereichsalarml: (durch Thermomelder in den Abzügen ausgelöst)

- Alarmort ermitteln (Kontroll-Leuchte vor der Tür des Labors leuchtet!);
- Entstehungsbrand mit Eigenmitteln (Feuerlöscher, Löschsand) löschen, dabei auf die eigene Sicherheit achten;
- Sicherheitsreferenten oder -beauftragten benachrichtigen. (Tel. 140-25555 oder 140-25533)

Hausweiter Feuersalarm: (durch Lautsprecherwarnanlage)

- Panik vermeiden
- Entstehungsbrände mit Eigenmitteln (Feuerlöscher, Löschsand) löschen, dabei auf eigene Sicherheit achten
- Arbeitsplatz sichern, Gas und Strom abstellen
- Fachbereich auf dem kürzesten Fluchtweg in Richtung ungefährdeter Sammelplätze verlassen, keine Aufzüge benutzen!
- Kontrolle, ob sich alle Personen aus dem eigenen Arbeitsbereich versammelt haben bzw. wer vermisst wird; eventuell Mitteilung an die Feuerwehrleute
- Personen, die sich an Löscharbeiten beteiligen, sammeln sich vor der Brandmeldezentrale im Foyer des Fachbereichsgebäudes.
- Die Feuerwehr kann von jedem Telefonapparat über die Nummer 112 alarmiert werden. Automatische Alarmierung erfolgt über die Brandmeldeanlagen.
- Grundsatz: **Personenschutz geht vor Sachschutz!**

Zusätzliche wichtige praktische Hinweise:

1. Ordnung und Sauberkeit am Arbeitsplatz sind Grundvoraussetzungen für sicheres Arbeiten!
2. Beim Arbeiten mit giftigen oder ätzenden Gasen (z.B. H₂S, HCl):
 - Gasmaske mit geeignetem Filter (Glasausgabe) ständig mit sich führen (auch beim Transport!) und funktionsbereit halten!
 - Druckgasflasche im Abzug aufbauen, gegen Umfallen sichern (Bombenhalter!); erst dann Schutzkappe ab- und Ventil/Druckminderer anschrauben!
 - Abends in den Raum neben dem Bombenlager im Kern A3 zurückstellen, mit einem Zettel versehen, der Name, Praktikum und den Namen des zuständigen Assistenten enthält. - Näheres s. Druckgasflaschenordnung.
3. Transport von N_{2(l)}, CO_{2(s)} sowie von giftigen/sehr giftigen Stoffen und von Druckgasflaschen in Aufzügen nicht in Gegenwart von Personen!
4. Zum Pipettieren Peleusball verwenden!
5. Nachtlabors:
 - Apparaturen rechtzeitig aufbauen, Kühlschläuche immer mit Schlauchschellen sichern!
 - Ablauf des Kühlwassers fixieren!
 - Apparatur mittels der ausliegenden Zettel ordnungsgemäß beschriften
 - Wasserwächter anschließen, der die Heizung beim Ausfall des Kühlwassers ausschaltet
6. Hygiene
 - Nicht mit Laborhandschuhen Türgriffe etc. anfassen!

Anhang II:

Liste der R- und S-Sätze

Bezeichnung der besonderen Gefahren bei gefährlichen Stoffen und Zubereitungen

- R-Sätze; Kombinationen der R-Sätze -

Anhang III

zur RL 67/548/EWG

93/21/EG (ABl. Nr. L 110 vom 4.5. 1993 S. 2)

96/54/EG - (ABl. Nr. L 248 vom 30.9. 1996 S. 1)

98/98/EG - (ABl. Nr. L 355 vom 30.12. 1998 S. 1)

R-Sätze:

- R1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
- R2 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
- R3 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
- R4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
- R5 Beim Erwärmen explosionsfähig.
- R6 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- R7 Kann Brand verursachen.
- R8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- R9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
- R10 Entzündlich.
- R11 Leichtentzündlich.
- R12 Hochentzündlich.
- R14 Reagiert heftig mit Wasser.
- R15 Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
- R17 Selbstentzündlich an der Luft.

- R18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampf-Luft-Gemische möglich.
- R19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- R20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R23 Giftig beim Einatmen.
- R24 Giftig bei Berührung mit der Haut.
- R25 Giftig beim Verschlucken.
- R26 Sehr giftig beim Einatmen.
- R27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R28 Sehr giftig beim Verschlucken.
- R29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- R30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
- R31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- R32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- R33 Gefahr kumulativer Wirkungen.
- R34 Verursacht Verätzungen.
- R35 Verursacht schwere Verätzungen.
- R36 Reizt die Augen.
- R37 Reizt die Atmungsorgane.
- R38 Reizt die Haut.
- R39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
- R40 Irreversibler Schaden möglich.
- R41 Gefahr ernster Augenschäden.
- R42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- R44 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- R45 Kann Krebs erzeugen.
- R46 Kann vererbare Schäden verursachen.
- R48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
- R49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
- R50 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- R51 Giftig für Wasserorganismen.

- R52 Schädlich für Wasserorganismen.
- R53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R54 Giftig für Pflanzen.
- R55 Giftig für Tiere.
- R56 Giftig für Bodenorganismen.
- R57 Giftig für Bienen.
- R58 Kann längerfristig schädliche Wirkung auf die Umwelt haben.
- R59 Gefährlich für die Ozonschicht.
- R60 Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- R62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
- R64 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- R65 Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- R67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Kombinationen der R-Sätze:

- R14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R15/29 Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
- R20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
- R21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R23/24 Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- R23/25 Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R24/25 Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R26/27 Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung der Haut.
- R26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R26/28 Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R27/28 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane.

R36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R36/38	Reizt die Augen und die Haut.
R37/38	Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
R39/23	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/23/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/23/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R39/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R39/26	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/26/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/26/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/26/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R39/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R40/20	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R40/20/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R40/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R40/20/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.

R40/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R40/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R40/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R42/43	Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
R48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R48/20/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
R48/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R48/20/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
R48/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
R48/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R48/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
R48/23	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R48/23/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
R48/23/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R48/23/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
R48/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
R48/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R48/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
R50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R52/53	Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

Sicherheitsratschläge für gefährliche Stoffe und Zubereitungen

- S-Sätze; Kombinationen der S-Sätze -

Anhang IV

zur RL 67/548/EWG

Stand: 98/98/EG - (ABl. Nr. L - 355 vom 30.12. 1998 S. 1)

2000/32/EG - (ABl. Nr. L 136 vom 8.6. 2000 S. 1)

S-Sätze:

- S1 Unter Verschluss aufbewahren.
- S2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S3 Kühl aufbewahren.
- S4 Von Wohnplätzen fernhalten.
- S5 Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).
- S6 Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).
- S7 Behälter dicht geschlossen halten.
- S8 Behälter trocken halten.
- S9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S12 Behälter nicht gasdicht verschließen.
- S13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
- S14 Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen vom Hersteller anzugeben).
- S15 Vor Hitze schützen.
- S16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.

- S17 Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- S20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- S21 Bei der Arbeit nicht rauchen.
- S22 Staub nicht einatmen.
- S23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnung[en] vom Hersteller anzugeben).
- S24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- S25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- S26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).
- S29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S30 Niemals Wasser hinzugießen.
- S33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- S35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- S39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben).
- S41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S42 Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (geeignete Bezeichnung[en] vom Hersteller anzugeben).
- S43 Zum Löschen ... (vom Hersteller anzugeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: "Kein Wasser verwenden").
- S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
- S46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S47 Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S48 Feucht halten mit ... (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben).

- S49 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S51 Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.
- S52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- S56 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S59 Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
- S60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
- S63 Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen.
- S64 Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist).

Kombinationen der S-Sätze:

- S1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S3/7 Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S3/9 Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S3/9/14 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben).
- S3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben).
- S3/9/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S3/14 An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben).
- S7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S7/47 Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren.
- S20/21 Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen.

- S24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S27/28 Bei Berührung mit der Haut beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen und sofort mit viel ... abwaschen (vom Hersteller anzugeben).
- S29/35 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S29/56 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S36/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S47/49 Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C (vom Hersteller anzugeben) aufbewahren.

Anhang III:

Liste im Praktikum verbotener und mit Einschränkungen erlaubter Stoffe

Stoffe* , mit denen im Praktikum unter keinen Umständen gearbeitet werden darf:

- Acrylamid,
- 6-Amino-2-ethoxynaphthalin,
- 4-Aminobiphenyl und seine Salze,
- Antimon(III)-oxid,
- Auramin, Auraminhydrochlorid,
- Arsen und seine Verbindungen,
- Asbest,
- Benzidin und seine Salze,
- Beryllium und seine Verbindungen,
- Bis(chlormethyl)ether,
- Cadmium und alle seine Salze, besonders Cadmiumchlorid (in atembarer Form),
- 1-Chlor-2,3-epoxypropan (Epichlorhydrin),
- Chlorfluormethan,
- Chlormethylmethylether,
- Diazomethan,
- β,β' -Dichlordiethylsulfid („LOST“),
- Dimethylcarbamoylchlorid,
- Dimethylsulfamoylchlorid,
- Ethylenoxid,
- Ethylenimin,
- Hexamethylphosphorsäuretriamid,
- 2-Naphthylamin und seine Salze,
- 4-Nitrobiphenyl,
- N-Methyl-bis(2-chlorethyl)amin („N-LOST“)
- N-Nitrosaminverbindungen,

- Nickeltetracarbonyl,
- Organocadmiumverbindungen,
- Organoquecksilberverbindungen,
- Organobleiverbindungen,
- 1,3-Propansulton,
- Tetranitromethan,
- Trichlorethen,
- 1,2,3-Trichlorpropan,
- Vinylchlorid,
- Zinkchromat

* Unter den aufgeführten krebserzeugenden Verbindungen befinden sich nicht nur solche, die aufgrund ihrer enormen Karzinogenität nicht verwendet werden dürfen, sondern auch Verbindungen mit geringerem krebserzeugendem Potenzial, für deren Verwendung es keine didaktische Begründung gibt.

Stoffe, mit denen im Praktikum nur nach Substitutionsprüfung gearbeitet werden darf, wenn ihre Verwendung unumgänglich ist. Die Apparatur muss im Stinkraum, allein in einem neuen Abzug in einer Wanne aufgebaut werden, so dass Sie bei Zwischenfällen nicht mit dem Gefahrstoff in Berührung kommen. Die einschlägigen Arbeitsschutzregelungen, insbesondere die Betriebsanweisungen sind besonders zu beachten.

- Benzen („Benzol“) [71-43-2]
- 1,3-Butadien [106-99-0]
- 4-Chlor-o-toluidin [95-69-2]
- α -Chlortoluole: Gemisch aus α -Chlortoluol [100-44-7], α , α -Dichlortoluol [98-87-3], α , α , α -Trichlortoluol [98-07-7] und Benzoylchlorid [98-88-4]
- Nickel [7440-02-0]
(in Form atembarener Stäube/Aerosole von Nickelmetall, Nickelsulfid und sulfidischen Erzen, Nickeloxid und Nickelcarbonat, wie sie bei der Herstellung und Weiterverarbeitung auftreten können)
- Acrylnitril [107-13-1]

- 1-Allyloxy-2,3-epoxypropan [106-92-3]
- o-Aminoazotoluol [97-56-3]
- Bromethan (“Ethylbromid”) [74-96-4]
- Butanonoxim [96-29-7]
- 2,4-Butansulton [1121-03-5]
- p-Chloranilin [106-47-8]
- p-Chlorbenzotrithlorid [5216-25-1]
- 2-Chlor-1,3-butadien [126-99-8]
- 1-Chlor-2,3-epoxypropan (Epichlorhydrin) [106-89-8]
- N-Chlorformyl-morpholin [15159-40-7]
- Chlorierteres Camphen [8001-35-2]
- α -Chlortoluol [100-44-7] s. auch α -Chlortoluole
- Chrom(VI)-Verbindungen
- Cobalt [7440-48-4] und seine bioverfügbaren Verbindungen
- 2,4-Diaminoanisol [615-05-4]
- 4,4'-Diaminobiphenylmethan [101-77-9]
- 1,2-Dibrom-3-chlorpropan [96-12-8]
- 1,2-Dibromethan [106-93-4]
- Dichloracetylen [7572-29-4]
- 3,3'-Dichlorbenzidin [91-94-1]
- 1,4-Dichlor-2-buten [764-41-0]
- 1,2-Dichlorethan [706-06-2]
- 1,3-Dichlor-2-propanol [96-23-1]
- 1,3-Dichlorpropen (cis- und trans-) [542-75-6]
- α,α -Dichlortoluol [98-87-3] s. auch α -Chlortoluole
- Diethylsulfat [64-67-5]
- Diglycidylresorcinether [101-90-6]
- 1,4-Dihydroxybenzol [123-31-9]
- 3,3'-Dimethoxybenzidin (o-Dianisidin) [119-90-4]
- 3,3'-Dimethylbenzidin (o-Tolidin) [119-93-7]
- 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan [838-88-0]
- 1,1-Dimethylhydrazin [57-14-7]
- 1,2-Dimethylhydrazin [540-73-8]
- Dimethylsulfat [77-78-1]

- Dinitrotoluole (Isomerengemische) [25321-14-6]
- 1,2-Epoxybutan [106-88-7]
- 1,2-Epoxypropan [75-56-9]
- Ethylcarbammat [51-79-6]
- Faserstäube s. S. 128
- Glycidol (Glycid) [556-52-5]
- Glycidyltrimethylammoniumchlorid [3033-77-0]
- Hydrazin [302-01-2]
- Hydrazobenzol [122-66-7]
- Iodmethan (Methyliodid) [74-88-4]
- p-Kresidin [120-71-8]
- 2-Methoxyanilin (o-Anisidin) [90-04-0]
- 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) [101-14-4]
- 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) [101-61-1]
- Michlers Keton [90-94-8]
- 5-Nitroacenaphthen [602-87-9]
- 2-Nitroanisol [91-23-6]
- 2-Nitronaphthalin [581-89-5]
- 2-Nitropropan [79-46-9]
- 2-Nitrotoluol [88-72-2]
- 4,4'-Oxydianilin [101-80-4]
- Pentachlorphenol [87-86-5]
- Phenylglycidylether [122-60-1]
- 1,3-Propansulton [1120-71-4]
- β -Propiolacton [57-57-8]
- Propylenimin [75-55-8]
- 4,4'-Thiodianilin [139-65-1]
- o-Toluidin [95-53-4]
- 2,4-Toluyldiamin [95-80-7]
- 2,3,4-Trichlor-1-buten [2431-50-7]
- 1,2,3-Trichlorpropan [96-18-4]
- α,α,α -Trichlortoluol [98-07-7] s. auch α -Chlortoluole
- 2,4,5-Trimethylanilin [137-17-7]
- Vinylcyclohexen [100-40-3]

- 4-Vinyl-1,2-cyclohexendiepoxid [106-87-6]
- N-Vinyl-2-pyrrolidon [88-12-0]
- 2,4-Xylidin [95-68-1] und 2,6-Xylidin [87-62-7]