Organisch Chemisches

Grundpraktikum

WS 2004/2005

Praktikumsanleitung

Inhalt

- **Termine, notwendige Kleingeräte**
- **Laborordnung**
- **Bedienungsanweisung der Vakuumpumpenstände**
- **Ablauf der Versuche**
- **Protokollführung**
- **Zusammensetzung eines Hg-Manometers**
- **Nomogramm**
- **Lösungsmittel im Praktikum**
- **Abfallentsorgung**
- **Präparate**
- **Prüfungsstoff der Abtestate**

Organisch Chemisches Grundpraktikum WS 2004/05

Termine:

Montag, 11.10.04	9.00 h die Kaution (€ 15,-) ist bei Frau Vongerichten in Raum 119 zu hinterlegen Danach: Sicherheitsbelehrung in den Laboren 207 und 211 **Anwesenheitspflicht für alle!** Danach Platzübernahme
Dienstag 12.10.04	9.15 h Beginn des Praktikums
Freitag 16.10.04	9.15 h Seminar zum Organischen Grundpraktikum. Der Besuch des Seminars ist obligatorisch.
Freitag, 3.12.04	Ende des 1. Teils/Beginn des 2. Teils 11.00 h Platzübergabe/-abgabe **Anwesenheitspflicht!**
Winterferien	23.12.2004 – 2.01.2005
Freitag, 4.02.2005	Ende des 2. Teils 11.00 h Platzabgabe **Anwesenheitspflicht!**

Das Abschließende Abtestat beim Hochschullehrer erfolgt zwei bis drei Wochen nach Ende des Saalteils.

Kleingeräte: Für die reibungslose Durchführung der Versuche im Grundpraktikum sollten einige Verbrauchsmaterialien und Kleingeräte angeschafft werden ([1]).

Faltenfilter [1 2]
passende Rundfilter [1 2]
4 Korkringe (zwei kleine, ein mittlerer und ein großer)
kleine Plastikspritze [2]
10 Pasteurpipetten
3 Pipettenhütchen
PE-Spritzflasche 500 ml
4 HWS-Klemmen NS14.5 [2]
pH-Papier [2]
Gummistopfen 36.44.40
2 Vakuumschläuche à 100 cm Länge [1 2]
2 Wasserschläuche aus Gummi à 120 cm Länge [1]

[1] notwendig, [2] mit weiteren Kollegen teilen, [3] an der Chemikalienausgabe erhältlich.

Laborordnung

I Allgemeine Regeln

1. Arbeitsplätze

1.1. Jeder Praktikant erhält einen Schlüssel zu seinem Arbeitsplatz, der bei Praktikumsende wieder abzugeben ist.

1.2. Schubladen und Schränke sind mit Papier, das bei Bedarf zu erneuern ist, auszulegen (keine Reißbrettstifte verwenden!).

1.3. Die Ausrüstung der Arbeitsplätze ist mit der ausgehändigten Geräteliste zu vergleichen, eventuelle Schäden sind auf der **Defektliste** zu vermerken. Spätere Reklamationen sind nicht möglich.

1.4. Bei der Rückgabe des Arbeitsplatzes am Ende des Semesters sind vor Abnahme durch den Assistenten Schränke, Schubladen und Regale zu säubern. Geräte und Flaschen sind in einwandfreiem Zustand, **sauber** und **trocken** zu übergeben. Fehlende Ausrüstungsgegenstände müssen ersetzt werden (erst bei vollständiger Schrankübergabe kann eine Praktikumsbescheinigung ausgestellt werden).

2. Arbeitszeit

montags und dienstags **9.15 h - 18.00 h**, mittwochs **13.00 h – 18.00 h** freitags **11.00 h - 17.00 h**.

Eine Verlängerung der Arbeitszeit ist nicht möglich.

3. Sprechzeit

Es gibt keine festgelegten Sprechzeiten beim Praktikumsleiter. Bei Bedarf Termin vereinbaren (Nadine Vogl, Labor 411, Tel. 470-3284).

4. Abzug-, Geräte- und Chemikaliendienst

Die Sauberkeit des Labors ist Sache **aller** Praktikanten. Für die Sauberkeit der Abzüge und Geräte sowie für den Einkauf der Grundchemikalien des Anfängerpraktikums sind - nach aushängenden Plänen - jeweils bestimmte Praktikanten verantwortlich. Abends sind **alle** elektrischen Geräte auszustellen, **alle** Stecker (mit Ausnahme des Trocken- und des Kühlschranks) zu ziehen und **alle** Kühlungen auszustellen.

II Allgemeine Geräte

Der Allgemeinheit zur Verfügung stehende Geräte sind schonend zu behandeln. Hierbei handelt es sich um folgende Geräte:

1. Schmelzpunktsbestimmungsapparatur: Nach Gebrauch Heizung und Licht ausschalten, gebrauchte Kapillaren **entfernen**.

2. Refraktometer (Lab. 211): Grundsätzlich werden alle Brechungsindizes bei 20 °C ermittelt (Hierzu muß der Thermostat vorher angestellt werden). Zu prüfende Substanzen dürfen nur mit einer **Plastikspritze** aufgetragen werden, nach Gebrauch müssen die Glasflächen mit einem weichen Papiertaschentuch sofort wieder gereinigt werden.

3. **Waagen sind Präzisionsinstrumente und daher sauber zuhalten!** Aus diesem Grunde werden alle abzuwiegenden Chemikalien aus den Vorratsflaschen mit einem Spatel bzw. einer Pipette entnommen. Übelriechende bzw. gefährliche Gase entwickelnde Substanzen sind in den Abzügen einzuwiegen. Die Waagen werden nach dem Gebrauch direkt wieder ausgeschaltet (Anzeigelampen brennen schnell durch).

4. Trockenschrank: Mit Aceton gespülte Geräte vorher gut abtropfen lassen. **Die Temperatureinstellung nicht verändern!**

5. Kühlschränke: Die verwendeten Behälter müssen korrekt beschriftet sein (Name, Inhalt) und gegen Umfallen gesichert werden (Kolben im Becherglas, **nicht** auf Korkring).

6. Elektrische Membranpumpen (siehe auch *Bedienungsanleitung der Vakuumpumpenstände*): Der Auffangkolben ist regelmäßig nach Gebrauch zu entleeren. Befindet sich in der Sicherheitsflasche der Pumpe Flüssigkeit, so muß der Tagesassistent verständigt werden.

III Spezielle Regeln, die im Praktikum unbedingt beachtet werden müssen (bei Nichtbeachten kann Laborverbot erteilt werden).

1. Arbeitssicherheit

1.1. Essen, Trinken, Rauchen bzw. das Durchführen praktikumsfremder Arbeiten ist **streng** verboten!

1.2. Bei allen Arbeiten ist eine **Schutzbrille** zu tragen! Dies gilt auch für Brillenträger!! Die Benutzung von Kontaktlinsen im Labor ist verboten, da im Unglücksfall keine wirksame Augenspülung möglich ist.

1.3. Bei allen Arbeiten ist ein Kittel zu tragen! Dieser sollte aus schwer entflammbaren Material bestehen. Der Kittel sollte zur eigenen Sicherheit stets geschlossen und die Ärmel sollten runter gekrempelt sein. Zerlöcherte oder stark übelriechende Kittel sind nicht erlaubt!

1.4. Beim Hantieren mit ätzenden bzw. die Haut gefährdenden Substanzen sind geeignete Schutzhandschuhe zu tragen!

1.5. Die Benutzung eines Bunsenbrenners ist **strengstens** untersagt!

2. Versuchsdurchführung

2.1. Grundsätzlich sind **alle** Arbeiten mit Chemikalien im Abzug durchzuführen. Dies gilt insbesondere für Arbeiten mit übelriechenden, giftigen oder explosiven Substanzen. Ausgeschüttelt wird ebenfalls im Abzug, da hierbei i. a. viel Lösungsmitteldampf entsteht. Beim Ausschütteln sind zudem Handschuhe zu tragen!

2.2. Alle Apparaturen müssen so aufgebaut werden, daß die Abzugsscheiben geschlossen werden können.

2.3. Alle Apparaturen sind so aufzubauen, daß sie durch mindestens zwei Klammern gehalten werden. Die Rührhülse eines KPG-Rührwerks wird immer geklammert! Heizquellen sind so anzubringen, daß sie sich leicht entfernen lassen.

2.4. Jede Apparatur ist vor Inbetriebnahme zu überprüfen, ob sie 1. nicht geschlossen ist (auf verbackene Trockenrohre achten) 2. genügend gesichert ist. Im Zweifelsfall Assistenten fragen. Nicht ordnungsgemäße oder unbeaufsichtigte Apparaturen werden vom Assistenten abgestellt.

2.5. Als Kühlwasserschläuche sind nur dünne Gummischläuche zugelassen, **keine** Vakuumschläuche oder PVC-Schläuche (auf festen Sitz der Schläuche achten, mit Schlauchschellen gegen Abspringen sichern).

2.6. **Apparaturen dürfen nicht unbeaufsichtigt laufen**, außer im Nachtraum. Dort müssen sie mit Namen, Labornummer und Inhalt bzw. Reaktionsgleichung gekennzeichnet werden. Zu heftiges Rühren und kräftiger Wassserdurchfluß sollte man vermeiden. Kühlschläuche von Apparaturen im Nachtraum müssen besonders sorgfältig gegen Abspringen gesichert werden.

2.7. Die Heizplatten sind so stark, daß zum Erreichen höherer Temperaturen die Einstellung 1.5 - 2 ausreicht; Rückfluß läßt sich auch bei höher siedenden Lösungsmitteln schon mit Schalterstufe 1 - 1.5 erreichen. Ölbäder entzünden sich bei zu hohen Temperaturen selbst! Beginnt ein Ölbad Rauch zu entwickeln, muß die Heizplatte heruntergeregelt werden. **Ein Thermometer zur Temperaturkontrolle ist Pflicht!**

2.8. In Heizpilzen dürfen nur Kolben passender Größe erhitzt werden. Das Erhitzen von Kolben falscher Größe oder gar anderen Geräten ist **streng** untersagt. Es dürfen sich keine Feststoffe (z.B. Trocknungsmittel) in den Kolben befinden.

2.9. Die Verwendung von Mehrfachsteckern und Zeitschaltuhren ist untersagt. Ausnahmegenehmigungen erteilt nur der Praktikumsleiter.

2.10. Papiertaschentücher, Toilettenpapier o. ä. gehören weder in Trockenrohre (hier Filterwatte verwenden) noch dienen sie zum Auspolstern von Klammern.

2.11. Glasgeräte dürfen nicht mit Preßluft getrocknet werden (Berstgefahr).

2.12. Das Überziehen von durchbohrten Gummistopfen oder Schläuchen auf Glasrohre hat **immer** unter Verwendung eines Gleitmittels (z.B. Glycerin) und eines geeigneten Handschutzes (dickes Handtuch oder Leder, keine Gummihandschuhe) zu erfolgen!

IV Entsorgung

1. Lösungsmittelabfälle werden in den dafür vorgesehenen Kanister entsorgt. **Vorher wird die wäßrige Phase abgetrennt!** Nicht dort hinein gehören wäßrige Gemische sowie Feststoffe und Substanzen, die mit Wasser oder Lösungsmitteln reagieren können z.B. Metalle, Metallhydride, Polyphosphorsäuren (z.B. Rückstände der Lösungsmitteltrocknung mit P_4O_{10}) sowie Säurechloride (Propionylchlorid, Phosphorylchlorid etc.). Wäßrige Phasen, die mit organischen Lösemitteln in Kontakt gekommen sind, werden getrennt gesammelt. **Bei Unklarheiten den Tagesassistenten fragen!**

2. Bromhaltige Lösungsmittel müssen zuvor mit Natriumhydrogensulfitlösung, saure organische Phasen mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt werden.

3. Wäßrige Phasen werden nach Absprache mit dem Assistenten über die Ausgüsse in den Abzügen entsorgt.

4. Filterrückstände werden in die dafür bereitstehende Abfalltonne entsorgt.

5. Metallhydride, Alkalimetalle, sowie Metalle mit aktiver Oberfläche (aktiviertes Zink, Hydrierungskatalysatoren) werden im Beisein eines Assistenten vernichtet.

6. Säureanhydride und Säurechloride werden in wäßriges Alkali eingetragen. Wenn sie vollständig gelöst sind, werden sie als wäßrige Phase entsorgt.

Bedienungsanleitung der Vakuumpumpenstände

1. Gerätebeschreibung

Bei den im Praktikum verwendeten Pumpen handelt es sich um zweistufige Teflon-Membranpumpen mit saugseitiger Sicherheitsflasche und auspuffseitig angeordnetem Intensivkühler mit Auffangkolben. Die Ansaugstutzen sind zusätzlich mit weißen Kunststoffhähnen versehen. Der Ein/Aus-Schalter befindet sich auf der Frontseite des Pumpengehäuses hinter der Sicherheitsflasche.

2. Betrieb

2.1. Bei allen Operationen muß eine zusätzliche Sicherheitsflasche zwischen Pumpenstand und Apparatur verwendet werden!

2.2. Einschalten: Vor dem Anstellen der Pumpe wird die Kühlung eingeschaltet und gegebenenfalls ein Abgasschlauch in den Abzug gelegt. **Die Pumpe wird bei geschlossenem Ansaughahn angestellt**.

2.3. Saugfiltration: Das Filterpapier ist so zu wählen, daß alle Poren des Büchnertrichters bedeckt sind, es aber am Rand nicht hochsteht (Filterpapiere in geeigneter Größe sind an der Chemikalienausgabe erhältlich). Die Saugflasche wird über eine zwischengeschaltete Sicherheitsflasche mit geöffnetem Hahn mit dem Pumpenstand verbunden. Der Hahn zur Pumpe wird leicht geöffnet. Nun wird der Hahn an der Sicherheitsflasche soweit geschlossen, daß leichter Unterdruck entsteht (Anliegen des Filterpapiers auf dem Büchnertrichter). Bei Verwendung der Sicherheitsflasche mit kombiniertem Manometer kann dieses durch einen Gummistopfen ersetzt werden.

2.4. Abdestillieren von Lösungsmitteln: Grundsätzlich werden nur Lösungsmittel im Vakuum entfernt, die bei Normaldruck oberhalb von 80°C sieden. Hierzu wird der Destillationskolben auf 50 - 60°C erwärmt (oder nach Vorschrift), der pumpenseitige Hahn halb geöffnet und nun der Hahn der Sicherheitsflasche soweit geschlossen, daß eine mäßige Destillation einsetzt. Die Verwendung einer Destillationsbrücke ist der Zincke-Apparatur vorzuziehen. Bei Lösemitteln mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von unter 120°C kann das Abdestillieren auch am Rotationsverdampfer erfolgen.

2.5. Destillation: Nach Entfernen des Lösungsmittels wird an der **kalten** Apparatur volles Vakuum angelegt und der Destillationskolben langsam erwärmt. Zur Destillation muß je nach Länge der verwendeten Vigreux-Kolonne eine Badtemperatur von 30 - 70°C oberhalb der Siedetemperatur des Destillats gewählt werden. Nach Beendigung der Destillation darf die heiße Apperatur **nicht direkt belüftet** werden, da sonst die Gefahr einer Verpuffung besteht. Bei einer Destillation dürfen nur zwei Apparaturen pro Pumpe angeschlossen sein! **Destilliert wird grundsätzlich nur mit Manometer!** Sind an einer Pumpe zwei Destillationsapparaturen angeschlossen, so ist beim Belüften der einen Apparatur darauf zu achten, daß die andere nicht mitbelüftet wird!

Ablauf der Versuche

1. Versuchsvorbereitung

1.1. Vor dem Versuch muß sich der Praktikant über die **Gefahren** durch die verwendete Chemikalien, über **Sicherheitsratschläge** hinsichtlich deren Verwendung sowie deren **Entsorgung** informieren. Dies geschieht am besten mit Hilfe des Chemikalienkatalogs. Gleiches gilt für die bei der Reaktion anfallenden Nebenprodukte.

1.2. Der Praktikant sollte sich den genauen Versuchsaufbau überlegen und über die verwendeten Arbeitsmethoden (*Organikum*) sowie die mit ihnen verbundenen Gefahrenpunkte informieren.

1.3. Der Praktikant sollte sich Sinn und Zweck der in der Vorschrift angegebenen Reaktionsführung und der Aufarbeitung überlegen. Zu diesem Zweck ist es sinnvoll, zuvor ein Organogramm zu erstellen (siehe Eicher, Tietze, *Organisch chemisches Grundpraktikum*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**.)

1.4. Ins Protokollheft werden der Name des Präparats, die Reaktionsgleichung, die verwendeten Chemikalien mit Mengenangaben und die dazugehörigen ausführlichen R- und S-Sätze geschrieben.

1.5. Weiterhin muß sich der Praktikant anhand der einschlägigen Lehrbücher über den möglichen Mechanismus der Reaktion informieren.

2. Antestat

Der Praktikant muß vor Versuchsbeginn ein Antestat ablegen (ca. 10 Minuten; in Zweiergruppen), dessen Inhalt die unter 1.1 - 1.5. genannten Punkte sind (das Protokollheft vorlegen). Ohne Antestat darf kein Versuch durchgeführt werden. Das Antestat kann vom Assistenten bei Unkenntnis verweigert werden!

3. Einkauf von Chemikalien

Die für den Versuch bestimmten Chemikalien werden vom Chemischen Institut gestellt; Lösungsmittel erhält der Praktikant auf eigene Rechnung an der Chemikalienausgabe. Der Einkauf der Chemikalien erfolgt laborweise. Für jedes Präparat sind zwei Praktikanten verantwortlich, die nach Ausfüllen eines Formblattes die Berechtigung erhalten, die für den Versuch benötigten Chemikalien an der Chemikalienausgabe zu erwerben. Die hierfür bestimmten Gefäße müssen mit Sicherheitsetiketten versehen werden, die den Namen der Verbindung, die zugehörigen R- und S-Sätze sowie die Gefahrensymbole tragen. Dies gilt auch für die vom Praktikanten selbst zu beziehenden Chemikalien. Nicht ordnungsgemäß gekennzeichnete Gefäße werden nicht befüllt.

4. Durchführung

4.1. Präparate sollen in möglichst hoher Ausbeute und Qualität hergestellt werden.

4.2. Die Vorbereitung der verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien erfolgt gruppen- bzw. laborweise durch die mit dem Einkauf beauftragten Praktikanten.

4.3. Der Praktikant muß die Versuche **alleine** und **selbständig** durchführen, dies gilt auch für die Aufarbeitung (Kristallisation, Destillation). Hierbei sind die Regeln der **Laborordnung** zu befolgen. Eventuelle Abweichungen von der Vorschrift werden mit dem Tagesassistenten besprochen.

4.4. Haben mehrere Praktikanten nachweislich ein Präparat gemeinsam erstellt, droht der Auschluß vom Praktikum!

4.5. Falls ein Präparat in nur unzureichender Menge oder Qualität abgegeben wird, kann der Assistent die Wiederholung des Versuches verlangen.

4.6. Nachzügler sollen vermieden werden. Studenten, die bis zwei Wochen vor Praktikumsende nicht mindestens 10 Präparate vollendet haben, werden der Praktikumsleitung gemeldet.

5. Nachbereitung

5.1. Von allen Praktikanten ist ein Protokollheft zu führen, das neben einer selbständig formulierten Arbeitsvorschrift auch ein Reaktionsdiagramm mit Mechanismus enthält (siehe auch *Protokollführung*).

5.2. Die Präparate sind direkt nach Fertigstellung beim Assistenten zusammen mit dem Versuchsprotokoll und mit einem entsprechenden Formblatt abzugeben. Ein Präparat ist dann abgeschlossen, wenn das entsprechende Protokoll vom Assistenten abgezeichnet ist. Es dürfen maximal zwei Präparate ausstehen, ansonsten wird kein weiteres Antestat erteilt.

6. Abtestate

6.1. Die ordnungsgemäße Teilnahme im OC-Grundpraktikum setzt neben der erfolgreichen Anfertigung der Präparate auch das essentielle chemische Hintergrundwissen zu den Versuchen voraus. Dieses Hintergrundwissen wird im Verlauf des Praktikums in vier mündlichen Prüfungen kontrolliert (sog. Abtestate).

6.2. Professoren-Abschluß-Kolloquium (5. Abtestat)
Nachdem das Praktikum und die Assistenten-Testate erfolgreich absolviert wurden, wird das abschließende fünfte Testat bei einem Professor der Organischen Chemie durchgeführt. Inhalt: Assistenten - Abtestate (1-4), Angefertigte Präparate, Grundlagen der IR- und NMR- Spektroskopie sowie Chromatographie organischer Verbindungen.

6.3. Die vier Abtestate bei den Assistenten (30 min. Einzelprüfungen) sowie das den gesamten Stoff umfassende fünfte Professoren-Abtestat werden benotet und sind bestanden wenn mindestens die Note 4.0 erreicht wurde. Die Noten der Abtestate gehen gemäß der Studienordnung nicht in die offizielle Leistungsbewertung der Studenten ein, es wird kein Leistungsnachweis aber eine erfolgreiche Teilnahme im OC-Grundpraktikum verlangt. Die Benotung dient in erster Linie den Studenten als Orientierung über deren Wissenstand.

6.4. Wird ein Abtestat beim Assistenten zweimal nicht bestanden, so wird es zum drittenmal beim Oberassistenten abgehalten. Wird es hier nicht bestanden, dann wird der Praktikant von dem das Praktikum leitenden Professor geprüft.

6.5. Wenn nach mehrfacher Wiederholung Präparate oder Abtestate nicht erfolgreich absolviert wurden, kann die Praktikumsleitung die Bescheinigung einer erfolgreichen Teilnahme am OC-Grundpraktikum verweigern.

Protokollführung

1. Ein Protokoll soll den Versuchsverlauf und die Durchführung präzise und reproduzierbar wiedergeben. Es sollte daher während der praktischen Arbeit geschrieben werden. Von Gedächtnisprotokollen wird abgeraten. Man verwendet stets ein fest gebundenes Protokollheft (Laborjournal). Eine Abschrift der Versuchsvorschrift wird nicht akzeptiert, wobei weniger die exakte Wortwahl als die verwendeten Reaktionsparameter gemeint sind. Ebenso werden unleserliche und ungenaue Protokolle nicht abgezeichnet. Bei Fragen sollte man sich an den Assistenten wenden.

2. Form des Protokolls

2.1 Name des Präparats Datum

2.2. Reaktionsgleichung

2.3. Verwendete Chemikalien mit Mengenangaben

2.4. R/S-Sätze: Die R/S-Sätze der verwendeten Chemikalien sowie der Produkte, sofern bekannt, müssen angegeben werden.

2.5. Mechanismus: Aufführung aller Zwischenstufen, isolierte Zwischenprodukte unterstreichen.

2.6. Arbeitsvorschrift (gegebenenfalls Reaktionsapparatur)verwendete Chemikalien (in g und mol, **keine Abkürzung** der Chemikaliennamen) sowie Lösungsmittel (ml bzw. l), gegebenenfalls sind Reinigungsmethoden kurz zu vermerken. Angaben zur experimentellen Durchführung (Beschreibung der Operationen, der Reaktionszeit, der Methodik der Reaktionskontrolle, der beobachteten Phänomene) Das Versuchsprotokoll kann knapp, darf aber **nicht stichwortartig** erfolgen. Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Produkte, Angaben zur Erscheinungsform des Produktes gegebenenfalls von Rohausbeuten zur Abschätzung von Reinigungsverlusten.

2.7. Ausbeute in g und Prozent. Die Ausbeuten werden berechnet über die Molmenge des Produktes im Verhältnis zur Molmenge der eingesetzten Unterschußkomponente.

2.8. Physikalische Daten Sdp. (°C/Torr), Schmp. (°C), Brechungsindex (n_D^{20}).

2.9. Spektren, sofern vorhanden. Die spektroskopischen Daten werden in einer Tabelle aufgeführt.

2.10. Literaturangabe

2.10.1. Werden Arbeiten aus Zeitschriften zitiert, so sind anzugeben: Namen der Autoren, gekürzter Zeitschriftentitel (siehe Vorschrift), Jahr, Band, Seite. Das Jahr ist doppelt unterstrichen (oder fett geschrieben), der Band einfach unterstrichen (oder kursiv geschrieben).

2.10.2. Werden Bücher zitiert, so sind anzugeben: Name der Autoren, Herausgeber, Titel des Buches (ungekürzt und unterstrichen bzw. kursiv), Auflage, Verlag, Ort, Jahr (doppelt unterstrichen bzw. fett), Seite.

2.10.3. Alle Literaturangaben enden mit einem Punkt.

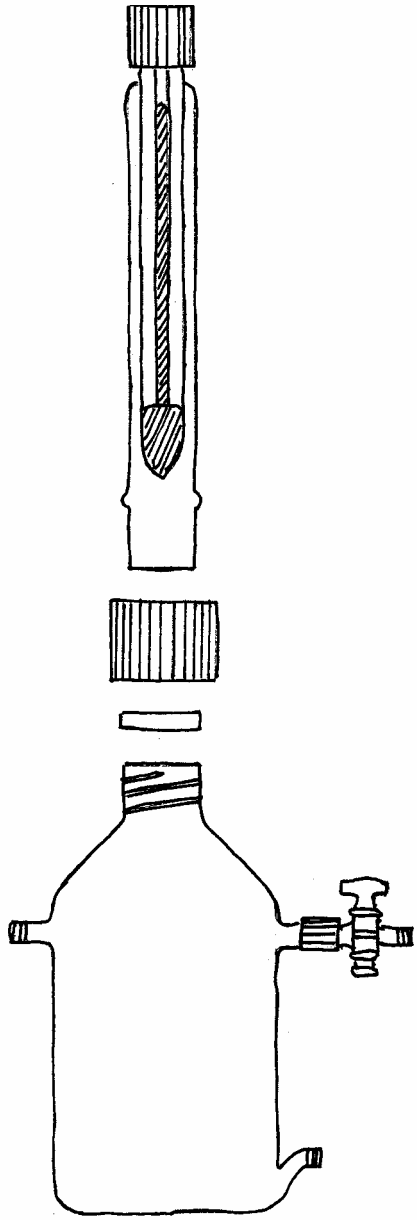
2.10.4. Beispiele:

A. Nickon, L. P. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5566.

L. F. Fieser, M. Fieser, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1960**, S. 357.

J. W. Buchler in D. Dolphin (Hrsg.) *The Porphyrins*, Vol. II, Academic Press, New York, **1978**, S. 389.

Zusammensetzen des Hg-Manometers:



Dichtungsring auf den Hals der Flasche legen und Überwurfmutter lose aufschrauben. Dann Manometerteil von oben einsetzen und Überwurfmutter festziehen.

Bei Gebrauch ist das Manometer unbedingt anzuklammern.

ACHTUNG:

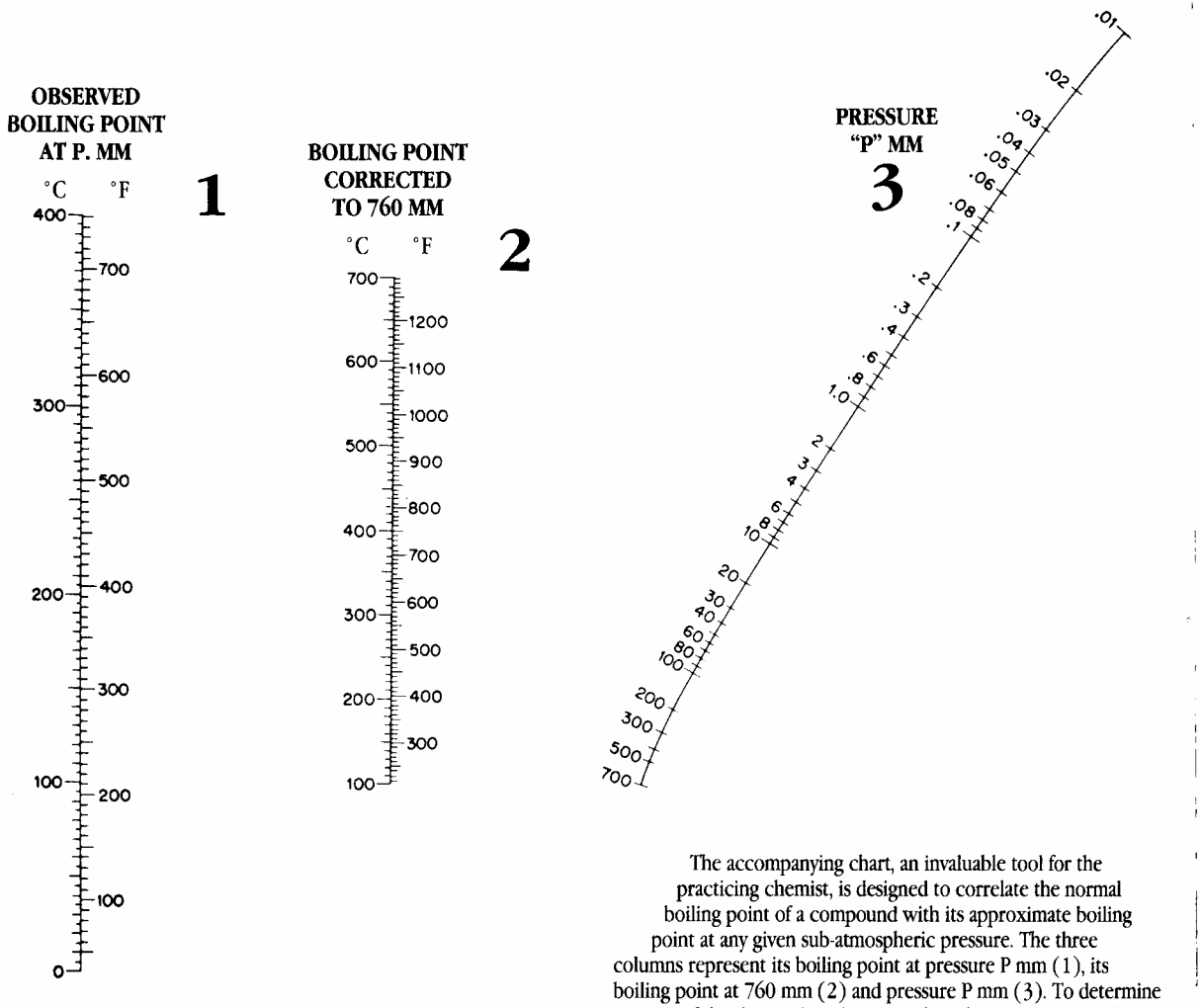
Das Manometer darf nicht gekippt oder gelegt werden!

Pumpe

Belüftungshahn

Apparatur

Boiling Point - Pressure Nomograph



The accompanying chart, an invaluable tool for the practicing chemist, is designed to correlate the normal boiling point of a compound with its approximate boiling point at any given sub-atmospheric pressure. The three columns represent its boiling point at pressure P mm (1), its boiling point at 760 mm (2) and pressure P mm (3). To determine any one of the three values, knowing the other two, connect the two known points with a straight edge and read the third value by extrapolation to the third column.

For example, if a compound has a reported boiling point of 100° at 1 mm and is to be redistilled at 18 mm, the boiling point at 18 mm can be determined using this chart. First connect 100°C (column 1) with 1 mm (column 3) and note where it intersects column 2 (280°). Next connect 280°C (column 2) with 18 mm (column 3) and read where it intersects column 1. Thus, 151° is the boiling point at 18 mm.

Lösungsmittel im Praktikum

Lösungsmittel	Gef.-Symbol	WGK	R-Sätze	S-Sätze	besondere Gefahren
Dichlormethan (Methylenchlorid)	Xn	3	40	23.2-24/25-36/37	
n-Hexan	F,Xn	1	11-20-48	9-16-24/25-29-51	
Petrolether 40 - 60	F	1	11	9-16-29-33	
Toluol	F,Xn	2	11-20-47	16-25-29-33-53	kann Mißbildungen hervorrufen
Diethylether	F+	1	12-19	9-16-29-33	expl. Peroxide Flp.: -40°C
Methanol	F,T	1	11-23/25	2-7-16-24	
Ethanol	F	0	11	7-16	
Aceton	F	0	11	9-16-23-33	
Essigsäureanhydrid	C	0	10-34	26	
Essigsäureethylester	F	1	11	16-23-29-33	

WGK = Wassergefährdungsklasse 0 i.A. nicht gefährdend 1 schwach wassergefährdend 2 wassergefährdend 3 stark wassergefährdend

Abfall-Entsorgung

Als Grundregel gelten:

Die organischen Abfälle werden als Lösung in den schwarzen Abfallkanister für Lösungsmittelgemische entsorgt.

Wäßrige Phasen, die mit chlorierten Kohlenwasserstoffen kontaminiert sind, werden in den dafür vorgesehenen blauen Abfallkanistern entsorgt. Es ist unbedingt darauf zu achten, daß die wäßrigen Phasen ***neutral*** sind (pH=7)!

In der Versuchsvorschrift sind jeweils die speziellen Entsorgungsvorschriften angegeben.

Es ist darauf zu achten, daß in die jeweiligen Tonnen nur die beschriebenen Abfälle entsorgt werden! Sollte eine der Abfalltonnen fast voll sein, so ist der Assistent oder die Assistentin rechtzeitig zu benachrichtigen. Sollte einmal Unsicherheit bestehen, wie Abfälle zu entsorgen sind, ist der Assistent bzw. die Assistentin zu fragen.

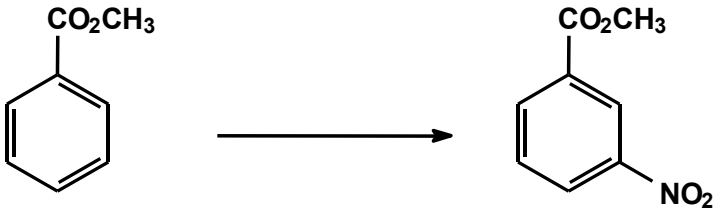
Konzentrierte Säuren

Im Labor 211 befinden sich im Gemeinschaftsabzug ein Vorrat an konzentrierten Säuren. Diese sind für alle Praktikanten zugänglich. Diese Flaschen müssen zum Abfüllen in den Säureraum gebracht werden. In diesem Falle also rechtzeitig die Assistenten informieren, wenn die Vorratsflaschen aufgefüllt werden müssen. Also müssen die Praktikanten, die für Versuche zuständig sind, bei denen konzentrierte Säuren benötigt werden, auch darauf achten, daß mindestens **zwei** Tage vor Versuchsdurchführung eine ausreichende Menge an Säuren vorhanden ist.

Präparate

1. 3-Nitrobenzoesäuremethylester
2. 3-Iodbenzoesäure
3. Benzylchlorid
4. Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA)
5. Brommaleinsäure
6. (1α,4α,4aα,5β,8β,8aβ,9aα,10aβ)-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahydro-1,4:5,8-dimethanoanthracen-9,10-dion
7. 1-Phenylcyclohexen
8. 3-Nitrozimtsäuremethylester
9. 6-Ketocaprylsäure
10. Dimedon
11. (1α,4α,4aα,5β,8β,8aβ,9α,9aα,10β,10aβ,)-Tetradecahydro-1,4:5,8-dimethanoanthracen-9,10-diol und (1α,4α,4aα,5β, 8β,8aβ,9α,9aα,10α,10aβ,)-Tetradecahydro-1,4:5,8-dimethano-anthracen-9,10-diol
12. Pinonsäure
13. Isochromanon-3

1. 3-Nitrobenzoesäuremethylester



Die Nitriersäure wird durch Eintragen von 5 ml konz. Schwefelsäure in 5 ml konz. Salpetersäure unter Kühlung mit einem Eisbad zubereitet. In einem Becherglas werden 15 ml konz. Schwefelsäure mit einem Eisbad auf 5 – 10 °C gekühlt. Unter Rühren und Kühlen werden vorsichtig 50 mmol Benzoesäuremethylester zugefügt (T < 20 °C). Anschließend tropft man mit einer Pasteurpipette unter Rühren und Kühlen die Nitriersäure zu, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung 20 °C nicht übersteigen darf. Nach beendeter Zugabe läßt man den Reaktionsansatz 30 min bei Raumtemperatur stehen (gelegentliches Umschwenken) und gießt dann unter Rühren auf 80 g Eis. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und zweimal mit je 15 ml eiskaltem Methanol gewaschen. Anschließend wird das Produkt aus siedendem Methanol umkristallisiert[1)] und i. Vak. getrocknet.

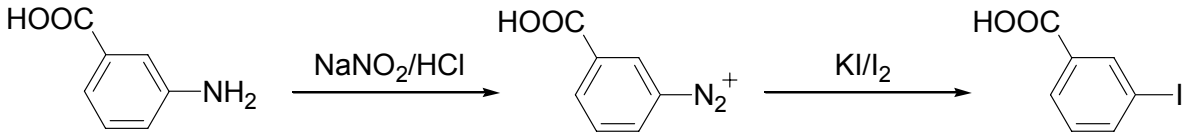
Ausb.: 6.8 g (75%) Schmp.: 78 °C

1) Da das verwendete Eis Calciumionen enthält, die mit der Schwefelsäure unlösliches Calciumsulfat bilden, bleibt beim Lösen des Nitrobenzoesäureesters in Methanol ein unlöslicher Rückstand, von dem abdekantiert werden muß.

Theorie: Elektrophile aromatische Substitution (Mechanismus, Energieprofil), Reaktivität und Orientierungsselektivität bei Zweitsubstitution, Klasssifizierung der Substitutenten, I- und M-Effekte, präparativ wichtige Reaktionen: Bromierung, Nitrierung, Sulfonierung, Friedel-Crafts Alkylierung und Acylierung, Vilsmeier Formylierung, Oxidation und Reduktion in benzylischer Position.

Literatur: B.S. Furniss (Hrsg.) in *Vogel's Practical Organic Chemistry,* 5th Ed., Longmans Scientific & Technical, London, **1989**, S. 1071.
T. Eicher, L.F. Tietze, *Organisch chemisches Grundpraktikum*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, S. 266.

2. 3-Iodbenzoesäure



In einem 1 l Dreihalskolben (keinen kleineren Kolben verwenden!) mit KPG-Rührer, Tropftricher und Innenthermometer[1)], werden 50 mmol 3-Aminobenzoesäure in 150 ml Wasser und 45 ml konz. Salzsäure bis zur vollständigen Auflösung erwärmt. Danach kühlt man auf etwa 5 – 10 °C (Eisbad)[2)] und tropft unter Rühren 52 mmol Natriumnitrit in 20 ml Wasser zu. Nach weiteren 5 Minuten wird eine Lösung von 52 mmol Kaliumiodid in 20 ml Wasser zugegeben (Trübung). Man rührt 30 min bei Raumtemperatur, erwärmt auf 40 – 50 °C und beläßt die Reaktionsmischung 15 min bei dieser Temperatur (Gasentwicklung, Abscheidung eines braunen Niederschlags). Anschließend wird für weitere 15 min auf 80 °C erwärmt. Man kühlt den Reaktionsansatz im Eisbad ab und gibt zur Zerstörung überschüssigen Iods 20proz. Natriumhydrogensulfit-Lösung bis zur weitgehenden Entfärbung zu, saugt ab und wäscht mehrmals mit Eiswasser. Der Filterrückstand wird in 40 ml Ethanol mit Aktivkohle aufgekocht und die Lösung filtriert. Zu dem hellroten Filtrat gibt man 15 ml Wasser, kocht erneut auf, setzt dann 50 ml eiskaltes Wasser zu und läßt auf dem Eisbad auskristallisieren. Man erhält die Iodbenzoesäure in Form gelb-oranger Nadeln.

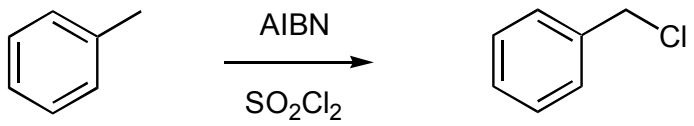
Ausb.: 8.4 g (68%) Schmp.: 186-188 °C

1) Laborthermometer lose einhängen.
2) wenn die Aminobenzoesäure ausfällt, mit Wasser und Salzsäure erneut in Lösung bringen.

Theorie: Diazotierung, Herstellung und Reaktionen von aromatischen Diazoniumsalzen (insbesondere Sandmeyer-Reaktion), nucleophile aromatische Substitutionen nach dem Additions/Eliminerungs- und Eliminierungs/Additions-Mechanismus, Sangers Reagenz.

Literatur: Cattelain, *Bull.Soc.Chim.Fr.* **1927**, *41*, 1547.

3. Benzylchlorid



Achtung ! Bei der Reaktion entstehen Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff. Unter dem Abzug arbeiten!

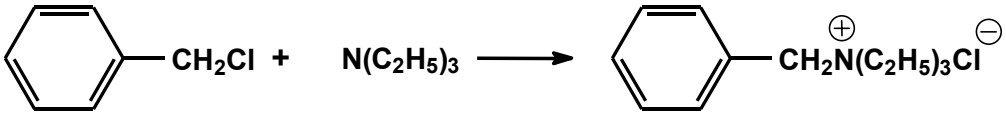
0.12 mol Toluol, 0.1 mol Sulfurylchlorid und 0.2 mmol Azobisisobutyronitril werden in einem Rundkolben mit gut wirkenedem Rückflußkühler (starker Kühlwasserlauf, Schläuche sichern) und Trockenrohr zum Sieden erhitzt. Nach jeweils 1 h setzt man nochmals die gleiche Menge Starter (jeweils nochmal 0.2 mmol AIBN) zu. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist (8 bis 10 h). Man läßt abkühlen, wäscht mit Wasser, trocknet mit Magnesiumsulfat und fraktioniert i. Vak. durch eine Vigreux-Kolonne.

Ausb.: 10.1 g (80%) $Sdp._{10}$: 61 °C

Theorie: Radikalkettenmechanismus, Radikalstarter, Einfluß von Substituenten auf die Stabilität (kinetisch und thermodynamisch), Bromierung, Chlorierung, Fluorierung im Vergleich (Reaktionsenthalpien), NBS-Bromierung, Pinacol-Kupplung, Acyloin Kondensation, McMurry Reaktion.

Literatur: *Organikum*, 20. Aufl, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S.193.

4. Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA)



Ansatzgröße auf die Menge Benzylchlorid aus dem vorangegangenen Versuch abstimmen

In einem 50 ml Kolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 40 mmol getrocknetes Triethylamin[1)] und 40 mmol destilliertes Benzylchlorid[2)] in 10 ml trockenem Ethanol[3)] 3 h unter Rückfluß gekocht[4)]. Anschließend wird die abgekühlte Lösung unter Rühren in 100 ml Diethylether gegossen, der Niederschlag abgesaugt und mit Ether gewaschen. Das Rohprodukt wird in 10 ml Ethanol gelöst und langsam unter ständigem Rühren in 200 ml Ether eingetragen[5)]. Das Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

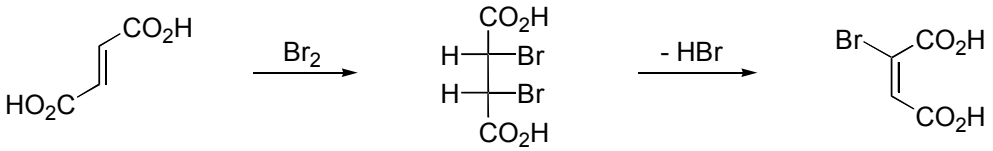
Ausb.: 7.8 g (86%) Schmelzbereich: 188 – 191 °C (Zers.)

1) über KOH getrocknet und frisch destilliert.
2) frisch im Vakuum über Na_2CO_3 destilliert; $Kp._{11}$: 66 °C (Das Vakuum muß besser als 20 mm sein; es dürfen maximal 100 ml auf einmal destilliert werden).
3) 2 h über CaH_2 im Rückfluß gekocht und anschließend destilliert.
4) Ölbad etwa 120 °C.
5) Verwendung einer Pasteurpipette empfehlenswert.

Theorie: Mechanismen von Substitutionsreaktionen (Energieprofile, Geschwindigkeitsgesetze, Stereochemie), S_N1 vs S_N2: Anforderungen an Substrate und Nucleophile, Lösungsmitteleinflüsse, S_N' und S_Ni-Reaktion, Nachbargruppeneffekte, Wagner-Meerwein Umlagerungen, Phasentransferkatalysatoren.

Literatur: S. D. Ross, M. Finkelstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6547.

5. Brommaleinsäure



meso-Dibrombernsteinsäure

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wird die Suspension von 50.0 mmol Fumarsäure in 40 ml Wasser auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt. Dann werden 55.0 mmol Brom in der Siedehitze in dem Maße zugegeben, wie es verbraucht wird (über ca. 1 h). Zum Schluß soll ein geringer Bromüberschuß vorhanden sein. Noch während der Bromzugabe beginnt die Abscheidung eines kristallinen Niederschlages. Durch Abkühlen unter Rühren im Eisbad auf ca. 10 °C wird die Kristallisation vervollständigt. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit mehreren 5 ml Portionen Eiswasser farblos und trocknet gründlich.

Ausb.: 9 g (65%) Schmp.: 256 – 275 °C

Brommaleinsäure

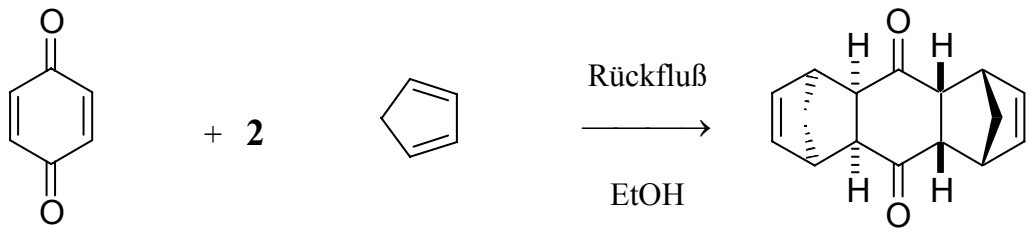
In einem 100 ml Rundkolben mit Rückflußkühler werden 20.0 mmol *meso*-Dibrombernsteinsäure in 50 ml Wasser suspendiert und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen extrahiert man die klare Lösung zeimal mit 50 ml Ether, sättigt die wäßrige Phase mit Natriumchlorid und extrahiert erneut mit 50 ml Ether. Die vereinigten Etherextrakte werden 30 min über Magnesiumsulfat getrocknet und das Solvens nach Abfiltrieren abdestilliert. Der Rückstand erstarrt kristallin; man bestimme die Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohproduktes. Eine kleine Menge des Produktes soll anschließend umkristallisiert werden. Hierzu löst man heiß in Ethylacetat (max. 0.5 ml pro g Rohprodukt), fügt anschließend 1 Tropfen Toluol und 0.5 ml Cyclohexan (jeweils pro g Rohprodukt) zu und läßt über Nacht im Tiefkühlfach auskristallisieren. Man saugt ab, wäscht mit wenig Petrolether 40/80 nach und erhält farblose Kristalle.

Ausb.: 3.0 g (77%) Schmp.: 133 °C

Theorie: Elektrophile Addition an Doppelbindungen, Markownikow-Regel, Hydroborierung, Oxymercurierung, Bromierung von Doppelbindungen, Eliminierungsmechanismen (E1, E2, E1cb), thermische *syn*-Eliminierungen (Acetatpyrolyse, Tschugaew, Cope, Sulfoxide).

Literatur: Th. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Thieme, **1993**.

6. (1α,4α,4aα,5β,8β,8aβ,9aα,10aβ)-1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-octahydro-1,4:5,8-dimethanoanthracen-9,10-dion



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Trockenrohr werden 100 mmol *p*-Benzochinon in 100 ml trockenen Ethanol[1)] gelöst. Unter Rühren werden 220 mmol monomeres Cyclopentadien[2)] innerhalb von 10 min zugetropft. Die Lösung wird 6 h zum Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf ca. 50 ml eingeengt, der Festoff abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird in möglichst wenig Ethylacetat/Dichlormethan-Gemisch (4:1) gelöst und in der Hitze so weit eingeengt, dass gerade kein Produkt ausfällt (ansonsten durch Zugabe von wenig Dichlormethan wieder in Lösung bringen). Es wird langsam abkühlen gelassen, das ausgefallene Produkt wird dann abgesaugt und im Exsikkator getrocknet (aus der Mutterlauge kann weiteres Produkt gewonnen werden).

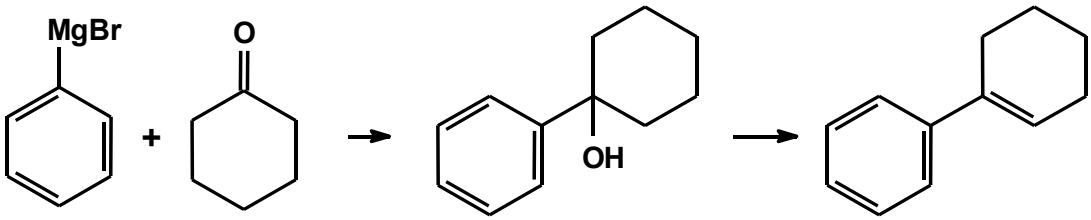
Ausb.: 20.4 g (85%) Schmp.: 157-158 °C

1) Pro Liter Ethanol werden 7 g Natrium gelöst und anschließend 23.5 g Phthalsäure-diethylester zugegeben. Es wird 1 h zum Rückfluß erhitzt und dann über eine kurze Kolonne abdestilliert.
2) Technisches Dicyclopentadien wird durch fraktionierte Destillation monomerisiert. Hierzu legt man 30 ml über Calciumchlorid getrocknetes, dimeres CPD und einige Eisenspäne in einem 250 ml Kolben vor und baut die Destillationsapparatur so auf, daß der Kolben nur wenig ins Ölbad eintaucht. Bei einer Badtemperatur von 190 – 200 °C destilliert man über eine lange Vigreux-Kolonne monomeres CPD bei einer Kopftemperatur von 40 - 42 °C in eine eisgekühlte Vorlage (ca. 50 min. Destillationszeit). Monomeres CPD ist im Tiefkühlschrank 1 - 2 Tage haltbar (f. 3 - 4 Pers.). Im Abzug abfüllen!

Theorie: Diels-Alder Reaktion, Grenzorbital-Modell (HOMO-LUMO WW), Stereospezifität, Regioselektivität, Lewis-Säure Katalyse, Hetero-Diels-Alder Reaktion, Generierung und Reaktionen von Dichlorcarben und Ketenen.

Literatur: R. Rathore, J.K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4399-4411

7. 1-Phenylcyclohexen



In einem **trockenen** 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 0.125 mol Magnesium mit etwas Iod (einige Körnchen) angeätzt[1)] und anschliessend mit 10 ml trockenem Diethylether[2)] überschichtet. Hierzu gibt man auf einmal etwa 5 ml einer Lösung von 0.125 mol destilliertem Brombenzol[3)] in 50 ml trockenem Diethylether. Hierbei beginnt sich der Ether zu trüben und Rückfluß setzt ein[4)]. Nun wird unter Rühren die restliche Lösung so zugetropft, daß leichter Rückfluß besteht (ca. 20 min). Anschließend erwärmt man die Reaktionsmischung mit einem Wasserbad weitere 30 min zum Rückfluß. Nun tropft man eine Lösung von 0.125 mol destilliertem Cyclohexanon in 10 ml trockenem Diethylether so zu, daß das Reaktionsgemisch bei gelindem Sieden gehalten wird. Nach beendeter Zugabe erhitzt man weitere 30 min zum Rückfluß. Anschliessend kühlt man mit einem Eisbad und tropft unter Kühlung - anfangs sehr langsam - 100 ml einer gesättigten, 0 °C kalten Ammoniumchlorid-Lösung unter intensivem Rühren zu. Danach wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 40 ml Ether extrahiert. Die vereinigte Etherphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der schwach gelbliche, ölige Rückstand wird 30 Minuten mit einer Mischung von 5 ml konz. Schwefelsäure und 20 ml Eisessig bei 50 °C gerührt und nach Abkühlen vorsichtig in eine Mischung aus 80 ml Ether und 100 ml Wasser eingetragen. Die etherische Phase wird abgetrennt, mit mehreren Portionen gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen (insgesamt etwa 100 ml) und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert.

Ausb.: 15.8 g (80%) $Sdp._{12}$: 115 °C n_D^{20}= 1.5665

1) Mit Fön erwärmen (Assistent).
2) 4 h über Lithiumaluminiumhydrid kochen und abdestillieren.

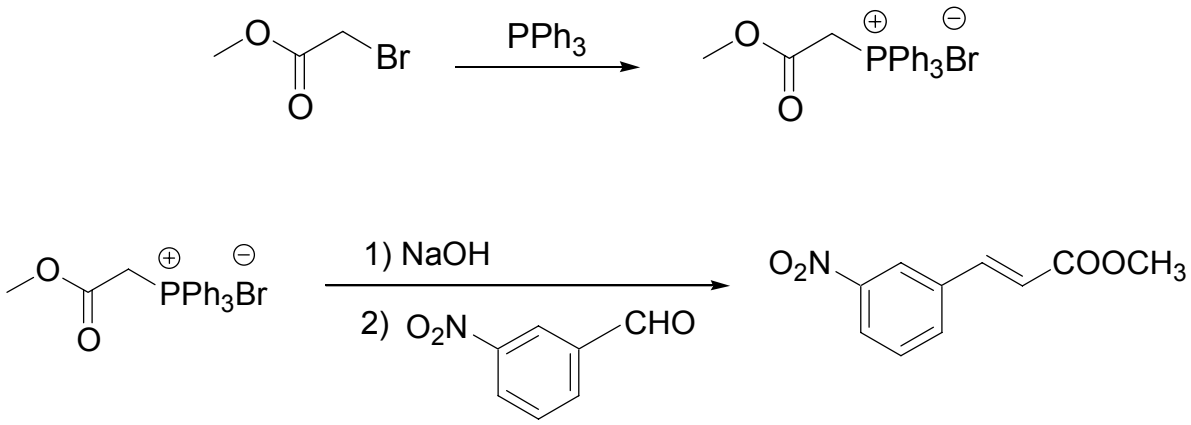
Achtung ! Lithiumaluminiumhydrid reagiert mit Feuchtigkeitsspuren unter Selbstentzündung! Vor Benutzung Rücksprache mit dem Assistenten!

3) 2 h über Calciumhydrid trocknen und im Vakuum destillieren: $Sdp._{15}$ = 48 – 49 °C
4) Eventuell mit Wasserbad erwärmen.

Theorie: Herstellung von Lithium-Organylen und Grignard-Verbindungen, Schlenk Gleichgewicht, Reaktionen als Base: Deuterierung, Deprotonierung, Reaktion als Nucleophil: mit Kohlensäure Derivaten, Estern, Aldehyden und Ketonen, *ortho*-Lithiierung am Aromaten.

Literatur: Th. Eicher; L.F. Tietze, *Organisch chemisches Grundpraktikum*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, S. 226.

8. 3-Nitrozimtsäuremethylester



Achtung ! Bromessigsäuremethylester ist stark tränenreizend. Erste Hilfe bei Unfällen: Augen mit viel Wasser spülen.

Methoxycarbonylmethyltriphenylphosphoniumbromid

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr werden 50 mmol Triphenylphosphin in 60 ml trockenem Toluol gelöst. Innerhalb von 30 min werden 59 mmol Bromessigsäuremethylester in 5 ml trockenem Toluol[1)] zugetropft und anschließend über Nacht gerührt.
Das Phosphoniumsalz kristallisiert in dieser Zeit aus. Der Feststoff wird abgesaugt, mit etwas Toluol und Petrolether gewaschen und über Paraffinschnitzeln i. Vak. getrocknet.

Ausb.: 17.2 g (83%)[2)] Schmp.: 165-170 °C (Zers.)

1) 2 h über Phosphor(V)oxid gekocht und abdestilliert. Dabei etwas Vorlauf verwerfen.
2) Im folgenden werden 10.4 g des Wittig-Reagens benötigt. Der Rest muß beim Assistenten abgegeben werden.

3-Nitrozimtsäuremethylester

25 mmol Methoxycarbonylmethyltriphenylphosphoniumbromid werden in 250 ml dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Rühren mit 1N Natronlauge versetzt, bis Phenolphthalein gerade umschlägt. Der Feststoff wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Die Rohausbeute des Ylides wird bestimmt.
23 mmol des Ylides und 20 mmol 3-Nitrobenzaldehyd werden im Abzug in 75 ml trockenem Toluol[1)] zum Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert. Das Triphenylphosphoniumoxid bleibt in Lösung.

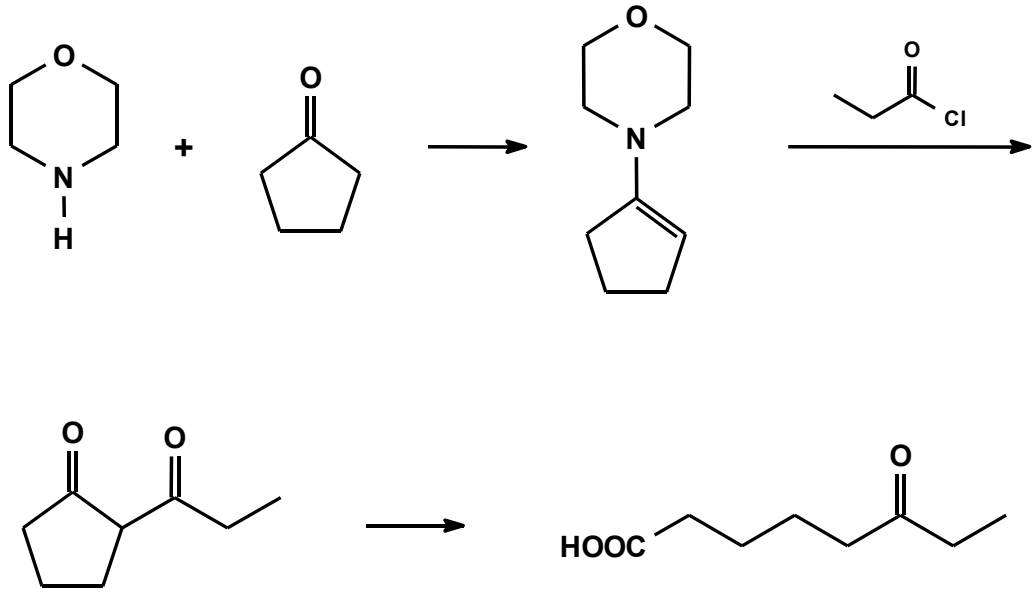
Ausb.: 2.3 g (55%) Schmp.: 121-125 °C

1) 2 h über Phosphor(V)oxid gekocht und abdestilliert. Dabei etwas Vorlauf verwerfen.

Theorie: Mechanismus der Wittig Reaktion (Ylid, Ylen-Grenzstrukturen), Variante nach Horner und Emmons, Darstellung von Wittig-Reagenzien, E bzw. Z-Selektivität in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, Reaktionen von Sulfonium und Sulfoxonium-Yliden im Vergleich zu Phosphor-Yliden.

Literatur: Hashizume, Hirokazu; Ito, Hajime; Morikawa, Tadanori; Kanaya, Naoaki; Nagashima, Hajime; et al.; *Chem. Pharm. Bull*. **1994**, *42*; *10*; 2097-2107.

9. 6-Ketocaprylsäure



1-Morpholinocyclopent-1-en

0.15 mol Cyclopentanon[2)] und 0.18 mol Morpholin[3)] werden in 50 ml absolutem Toluol[4)] unter Zugabe von 100 mg p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat am Wasserabscheider gekocht[5)]. Nach Beendigung der Wasserbildung (ca. 4 h) werden 0.2 g feingepulvertes Calciumhydrid zugesetzt, das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert (Wasserbad) und das Enamin anschließend i. Vak. destilliert.

Ausb.: 17.2 g (75%) $Sdp._{12}$:107 °C n_D^{20}= 1.5121

1) Alternativ kann auch Piperidin verwendet werden.
2) Frisch destilliert: Siedebereich 129 – 131 °C; Destillation bei vermindertem Druck (50 - 100 Torr) empfehlenswert!
3) Über KOH getrocknet und frisch destilliert: Sdp.: 127 °C
4) 2 h über Phosphor(V)oxid kochen und destillieren. Dabei etwas Vorlauf verwerfen.
5) Hier Zincke-Apparatur mit Toluol gefülltem 25 ml Kolben; vor Benutzung dem Assistenten zeigen!

2-Propionylcyclopentanon

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 0.1 mol 1-Morpholinocyclopenten-1 und 0.12 mol Triethylamin[1)] in 150 ml trockenem Toluol auf 35 °C erwärmt. Zu dem Reaktionsgemisch werden langsam 0.12 mol destilliertes Propionylchlorid[2)] in 20 ml trockenem Toluol zugetropft und bei dieser Temperatur 1 h gerührt. Nach Stehen über Nacht fügt man 50 ml 5N Salzsäure zu und erhitzt die Mischung 30 min unter Rühren zum Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit Natronlauge auf pH 5 - 6 gebracht und zweimal mit je 30 ml Toluol extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration i. Vak. (Wasserbad) eingeengt. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert.

Ausb.: 8.4 g (60%) $Sdp._{12}$ = 110 – 120 °C, n_D^{20}= 1.4813

1) Über KOH getrocknet und frisch destilliert: Sdp.: 88 – 89 °C.

2) Siedebereich: 78 – 84 °C.

6-Ketocaprylsäure

In einem 250 ml Rundkolben werden 50 mmol 2-Propionylcyclopentanon mit 50 ml 5proz. Natronlauge 30 min zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 100 ml Wasser, versetzt tropfenweise mit halbkonzentrierter Salzsäure, so daß die Lösung noch gerade alkalisch reagiert, und extrahiert mit 50 ml Ether. Die organische Phase wird verworfen. Die wäßrige Phase wird nun mit konzentrierter Salzsäure angesäuert[1)] und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die über Calciumchlorid getrockneten Extrakte werden vom Lösungsmittel befreit und der feste Rückstand[2)] aus Hexan umkristallisiert.

Ausb.: 4.3 g (55%) Schmp.: 52 °C

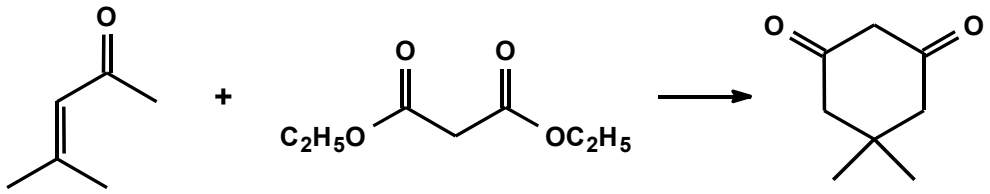
1) Ausreichendes Ansäuern erkennt man an der Abscheidung des Produkts.
2) Ein öliger Rückstand wird mit wenig Hexan versetzt und aufgekocht. Die organische Phase wird abpipettiert und stehengelassen. Nach Abkühlung kristalliert das Produkt aus.

Theorie: Reaktionen von Stickstoffbasen mit Carbonylfunktionen, Enaminsynthese nach Stork, Ester- und Säure-Spaltung von Claisen-Kondensationsprodukten, (gekreuzte) Aldolreaktion, spezifische Enoläquivalente (Azaenolate, Silylenolether), kinetische und thermodynamische Enolate, Mannich Reaktion.

Literatur: *Organikum*, 8. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1968**, S. 372, 463, 465.
S. Hünig, H. Hoch, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *68*, 71.

10. Dimedon

5,5-Dimethylcyclohexa-1,3-dion



Achtung ! Natrium reagiert mit Wasser unter Entzündung. Reste werden mit Isopropanol vernichtet.

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr werden portionsweise 0.1 mol Natrium in 40 ml absolutem Ethanol[1)] gelöst, so daß fortlaufend Siedetemperatur besteht. Nach vollständigem Lösen des Natriums werden unter Rühren zuerst 0.106 mol Malonsäurediethylester und nach 10 min zu der siedenden Lösung 0.102 mol frisch destilliertes Mesityloxid[2)] zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 2 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend fügt man 0.223 mol Kaliumhydroxid in 60 ml Wasser zu, rührt weitere 4 - 5 h[3)] unter Rückfluß. Die noch heiße Lösung wird mit 4N Salzsäure (ca. 60 ml) auf pH 3 - 4 gebracht und Ethanol (ca. 60 ml) abdestilliert. Anschließend bringt man die Lösung mit 4N Salzsäure auf pH 1, kocht kurz auf und kühlt auf Raumtemperatur ab. Hierbei kristallisiert das Dimedon in langen Nadeln, welche abgesaugt, mit Eiswasser und anschließend mit kleinen Portionen Ether gewaschen werden, bis das Produkt nur noch blaßgelb ist. Das Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert (in etwa 8 - 10 ml pro g Rohprodukt heiß lösen, evt. heiß filtrieren, etwas einengen und abkühlen lassen).

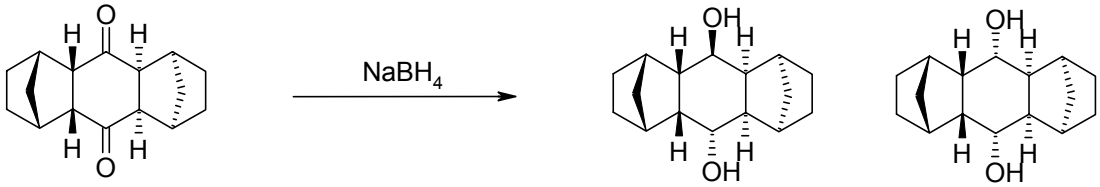
Ausb.: 9.1 g (64%) Schmp.: 147 °C

1) Wasserfreies Ethanol an der Chemikalienausgabe verlangen und 6 h über feingepulvertem Calciumhydrid kochen.
2) Siedebereich 126 –131 °C.
3) kann unterbrochen werden.

Theorie: Michael Addition, 1,2 vs 1,4-Addition an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen, Vinylogie-Prinzip, 1,4-Addition von Cupraten, Synthesen mit Malon- und Acetessigester, Robinson-Anellierung, (gekreuzte) Claisen Kondensation, Dieckmann Kondensation Decarboxylierung.

Literatur: R. L. Shriner, H. R. Todd, *Org. Syn. Coll. Vol. II* **1948**, 200.

11. (1α,4α,4aα,5β,8β,8aβ,9α,9aα,10β,10aβ,)-Tetradecahydro-1,4:5,8-dimethanoanthracen-9,10-diol und (1α,4α,4aα,5β,8β,8aβ,9α,9aα,10α,10aβ,)-Tetradecahydro-1,4:5,8-dimethanoanthracen-9,10-diol



In einem 250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer werden 5 g (1.0 eq) des Diketons in 150 ml Methanol[1)] suspendiert. Bei −15 °C werden in **kleinen Portionen** 2.5 Äquivalente $NaBH_4$ zugegeben. Es wird 2 h bei dieser Temperatur, danach bei RT nachgerührt. Mittels Dünnschichtchromatographie (DC)[2)] wird auf vollständigen Umsatz geprüft. Bei unvollständigem Umsatz wird nochmals $NaBH_4$ zugegeben und bei Raumtemperatur weitergerührt. Dies wird solange wiederholt, bis das DC vollständigen Umsatz zeigt. Anschließend werden 25 ml 9 %ige Salzsäure zugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird eingeengt und auf 4 °C abgekühlt, wobei weiteres Produkt ausfällt. Die vereinigten Feststoffe werden dreimal mit je 10 ml Wasser und einmal mit 10 ml Methanol gewaschen.

Ausb.: 91 % **Schmp: 268 - 270 °C**

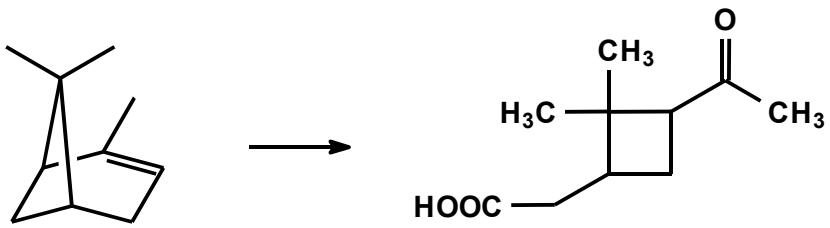
1) Methanol über Nacht mit Magnesiumspänen (5 g Magnesiumspäne pro Liter Methanol) rühren, dann 30 Minuten unter Rückfluss erhitzen und anschließend abdestillieren.

2) Trägermaterial: Kieselgel, Laufmittel: Ethylacetat, Detektion mit Molybdophosphorsäure

Theorie: Reduktion von Funktionellen Gruppen mit $LiAlH_4$, $NaBH_4$, „BH_3“, DIBALH, katalytische Hydrierung, Wilkinson Katalysator, Wolff-Kishner Reduktion, Reduktion mit solvatisierten Elektronen (Alkine, α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen, Aromaten), reduktive Aminierung.

Literatur: R. L. Halterman, S.-T. Jan, H. L. Nimmons, D. J. Standlee, M. A. Khan, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11257-11276.

12. Pinonsäure



In einem 500 ml Dreihalskolben mit Thermometer werden 4 mmol Benzyltriethylammoniumchlorid (vom Assistenten), 80 mmol Kaliumpermanganat und 40 mmol Ammoniumsulfat nacheinander in 120 ml Wasser gelöst. Unter kräftigem Rühren tropft man mit einer Pipette 40 mmol α-Pinen so zu, daß die Temperatur 35 °C nicht übersteigt. Anschließend wird 3 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Zur Zerstörung von überschüssigem Kaliumpermanganat wird 20proz. Natriumhydrogensulfit-Lösung zugesetzt. Der Niederschlag wird über Celite filtriert[1)] und zweimal mit je 25 ml 5proz. Natronlauge gewaschen. Man extrahiert die vereinigten wäßrigen Lösungen dreimal mit je 30 ml Essigester und verwirft die organischen Extrakte. Die wäßrige Phase wird vorsichtig mit 5N Salzsäure angesäuert (pH 1), mit Natriumchlorid gesättigt und anschließend dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mit 100 ml Petrolether (Sdp. 40 – 60 °C)[2)] unter leichtem Erwärmen mit dem Wasserbad (ca. 40 °C) 1 h gerührt. Man dekantiert vom Ungelösten ab und läßt den Überstand über Nacht im Tiefkühlschrank stehen. Hierbei kristallisiert das Produkt in Form weißer Nadeln. Man filtriert rasch ab und trocknet das Produkt im Vakuum.

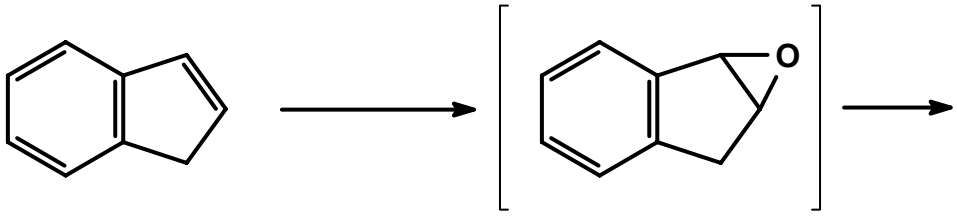
Ausb.: 3.4 g (46%) Schmp.: 66 °C[3)]

1) In einen Büchnertrichter mit passendem Filterpapier wird eine Supension von Celite in einem Lösungsmittel (hier verdünnte Natronlauge) gegossen, so daß nach dem Absaugen eine etwa 0.5 cm dicke Schicht zurückbleibt. Über dieses Schicht wird die Reaktionsmischung saugfiltriert (verhindert das Verstopfen des Filters, Celite absorbiert auch sehr kleine, kolloidal gelöste Braunstein-Partikel).
2) Petrolether gibt es in verschiedenen Siedebereichen. Hier wird Petrolether mit einem Siedeberiech von 40 - 60 °C benötigt.
3) Je nach Art des eingesetzten Pinens (racemisch, enantiomerenrein bzw. angereichert) kann der Schmelzpunkt zwischen 66 °C und 120 °C varieren.

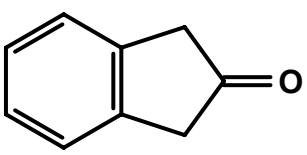
Theorie: *vic*-Dihydroxylierung (*trans*- und *cis*-selektiv), Glycol-Spaltung, Oxidation mit Permanganat und Chromsäurereagenzien, Swern Oxidation, Ozonolyse, allylische Oxidation mit Braunstein, Oppenauer Oxidation.

Literatur: C. M. Starksd, *J. Am. Chem. Soc*. **1971**, *93*, 195.
A. Bayer, *Chem. Ber*. **1896**, *29*, 22.
G. W. Hedrick, R. V. Lawrence, *Chem. Ind*. **1960**, *52*, 853.
S. Hünig, J. Märkl. G. Saur, *Integriertes Organisches Praktikum*, Verlag Chemie, Weinehim, **1979**, S. 525.

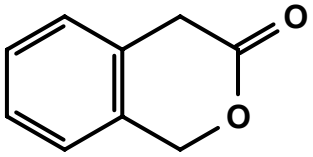
13. Isochromanon-3



MW = 116 g/mol



MW = 132 g/mol



MW = 148 g/mol

2-Indanon

In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührwerk und Tropftrichter werden 80 ml Ameisensäure, 10 ml Wasser und 0.14 mol Wasserstoffperoxid (30proz.) gegeben. Durch die freie Öffnung des Kolbens wird ein Thermometer in die Lösung eingeführt. Unter Rühren werden innerhalb von 30 min 0.10 mol Inden so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 30 und 40 °C beträgt (gelegentliches Kühlen mit dem Eisbad). Nach Entfernen von Rührer, Tropftrichter und Thermometer läßt man die Reaktionsmischung über Nacht stehen (Nachtraum). Anschließend rüstet man die Apparatur mit einer Destillationsbrücke (NS 29) aus und destilliert die Ameisensäure bei einer Badtemperatur von 50 – 60 °C i. Vak. ab ($Sdp._{20}$: 35 °C). Der Rückstand wird mit 200 ml heißer 7proz. Schwefelsäure versetzt und im Wasserdampf destilliert[1)]. Das in der eisgekühlten Vorlage erstarrte Keton wird abgesaugt, aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet[2)].

Ausb.: 9.1 g (69%) Schmp.: 57 °C

1) Kühlung nur zeitweise anstellen, ansonsten kristallisiert Indanon bereits im Kühler.

2) Indanon dunkelt im Licht bei Raumtemperatur stark.

Isochromanon-3

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Innenthermometer (s.o.) werden unter Rühren und Kühlen mit einem Eis/Kochsalz-Bad 80 mmol feingepulvertes Kaliumperoxodisulfat portionsweise in eine Mischung aus 12 ml Wasser und 30 ml konz. Schwefelsäure eingetragen, so daß die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Anschließend werden über einen Tropftrichter 45 ml Ethanol vorsichtig zugegeben (T < 15 °C). Die Mischung wird auf 0 °C gekühlt und innerhalb 40 mmol 2-Indanon in 40 ml Ethanol zugetropft, wobei die Temperatur 0 °C nicht übersteigen sollte. Anschließend wird 30 min bei dieser Temperatur gerührt, die Kühlung entfernt und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter Rühren werden nun vorsichtig 250 ml Wasser zugefügt und die Reaktionsmischung dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und durch Destillation bei Normaldruck auf etwa 5 ml eingeengt. Tropfenweise Zugabe von Petrolether (Siedebereich 40 – 60 °C) führt zur Kristallisation des Produktes, das abgesaugt und mit Petrolether gewaschen wird (leicht gelb gefärbte Blättchen).

Ausb.: 5.3 g (90%) Schmp.: 82 °C

Theorie: Herstellung von Epoxiden, Selektivität bei Epoxidöffnung, Baeyer-Villiger Oxidation, Umlagerungsreaktionen (Beckmann-, Pinacolon-, Wolff-, Favorskii-, Benzilsäure-Umlagerung, Hofmann-Abbau).

Literatur: J. E. Horan, R. W. Schiessler, *Org. Synth*. **1961**, *41*, 53.
G. A. Swan, *J. Chem. Soc*. **1949**, 1722.

Prüfungsstoff der Abtestate

1. Abtestat

- Elektrophile aromatische Substitution (Mechanismus, Energieprofil), Reaktivität und Orientierungsselektivität bei Zweitsubstitution, Klasssifizierung der Substitutenten, I- und M-Effekte, präparativ wichtige Reaktionen: Bromierung, Nitrierung, Sulfonierung, Friedel-Crafts Alkylierung und Acylierung, Vilsmeier Formylierung, Oxidation und Reduktion in bezylischer Position.
- Diazotierung, Herstellung und Reaktionen von aromatischen Diazoniumsalzen (insbesondere Sandmeyer-Reaktion), nucleophile aromatische Substitutionen nach dem Additions-Eliminerungs- und Eliminierungs-Additions-Mechanismus (Arin-Mechanismus), Tschitschibabin-Reaktion, Sangers Reagenz.
- Radikalkettenmechanismus, Radikalstarter, Einfluß von Substituenten auf die Stabilität (kinetisch und thermodynamisch), Bromierung, Chlorierung, Fluorierung im Vergleich (Reaktionsenthalpien), NBS-Bromierung, Pinacol-Kupplung, Acyloin Kondensation, McMurry Reaktion.

2. Abtestat

- Mechanismen von Substitutionsreaktionen (Energieprofile, Geschwindigkeitsgesetze, Stereochemie), S_N1 vs S_N2: Anforderungen an Substrate und Nucleophile, Lösungsmitteleinflüsse, S_N' und S_Ni-Reaktion, Nachbargruppeneffekte, Wagner-Meerwein Umlagerungen, Phasentransferkatalysatoren.
- Elektrophile Addition an Doppelbindungen, Markownikow-Regel, Hydroborierung, Oxymercurierung, Bromierung von Doppelbindungen, Eliminierungsmechanismen (E1, E2, E1cb), thermische *syn*-Eliminierungen (Acetatpyrolyse, Tschugaew, Cope, Sulfoxide).
- Diels-Alder Reaktion, Grenzorbital-Modell (HOMO-LUMO WW), Stereospezifität, Regioselektivität, Lewis-Säure Katalyse, Hetero-Diels-Alder Reaktion, Generierung und Reaktionen von Dichlorcarben und Ketenen.

3. Abtestat

- Herstellung von Lithium-Organylen und Grignard-Verbindungen, Schlenk Gleichgewicht, Reaktionen als Base: Deuterierung, Deprotonierung, Reaktion als Nucleophil: mit Kohlensäure Derivaten, Estern, Aldehyden und Ketonen, *ortho*-Lithitiierung an Aromaten.
- Mechanismus der Wittig Reaktion (Ylid, Ylen-Grenzstrukturen), Variante nach Horner und Emmons, Darstellung von Wittig-Reagenzien, E bzw. Z-Selektivität in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, Reaktionen von Sulfonium und Sulfoxonium-Yliden im Vergleich zu Phosphor-Yliden.
- Reaktionen von Stickstoffbasen mit Carbonylfunktionen, Enaminsynthese nach Stork, Ester- und Säure-Spaltung von Claisen-Kondensationsprodukten, (gekreuzte)

Aldolreaktion, spezifische Enoläquivalente (Azaenolate, Silylenolether), kinetische und thermodynamische Enolate, Mannich Reaktion.

4. Abtestat

- Michael Addition, 1,2 vs 1,4-Addition an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen, Vinylogie-Prinzip, 1,4-Addition von Cupraten, Synthesen mit Malon- und Acetessigester, Robinson-Anellierung, (gekreuzte) Claisen Kondensation, Dieckmann Kondensation Decarboxylierung.
- Reduktion von Funktionellen Gruppen mit $LiAlH_4$, $NaBH_4$, „BH_3“, DIBALH, katalytische Hydrierung, Wilkinson Katalysator, Wolff-Kishner Reduktion, Reduktion mit solvatisierten Elektronen (Alkine, α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen, Aromaten), reduktive Aminierung.
- *vic*-Dihydroxylierung (*trans*- und *cis*-selektiv), Glycol-Spaltung, Oxidation mit Permanganat und Chromsäurereagenzien, Swern Oxidation, Ozonolyse, allylische Oxidation mit Braunstein, Oppenauer Oxidation.
- Herstellung von Epoxiden, Selektivität bei Epoxidöffnung, Baeyer-Villiger Oxidation, Umlagerungsreaktionen (Beckmann-, Pinacolon-, Wolff-, Favorskii-, Benzilsäure-Umlagerung, Hofmann-Abbau).