

Skriptum für die Handversuche

des OC-Lehramt- Grundpraktikums



Stand: 17.10.2022

ab 01. Oktober im Wintersemester 2022/23

1: Nachweis von Doppelbindungen

Literatur: *Organikum*, 22. Aufl. S. 689 und S. 298, 300, 420.

Die Probe auf Doppelbindungen ist durch Umsetzung mit Permanganat und Brom an folgenden ausstehenden Substanzen zu üben: Cyclopenten, Cyclooctadien, Cyclohexan, Zimtsäure, Ethanol, Malonester. (Setzen Sie die Reagenzien nur verdünnt ein). Bei Cyclopenten und Cyclooctadien vorsichtig Brom zutropfen.

2: Radikalische Polymerisation des Styrols und deren Inhibierung

In sauberen Reagenzgläsern werden folgende Proben durch Schütteln in Lösung gebracht.

- 2 mL Styrol
- 2 mL Styrol + 20 mg Dibenzoylperoxid
- 2 mL Styrol + 10 mg Hydrochinon

Die mit Alufolie locker verschlossenen Reagenzgläser werden 24 h (Nachtabszug) in ein auf 80 °C einreguliertes Ölbad gestellt. Nach dem Erkalten, bei dem das Reagenzglas manchmal zerspringt (Vorsicht!), lässt sich das unterschiedliche Ausmaß der Polymerisation an der Konsistenz erkennen.

Definieren Sie die beobachteten Viskositäten der einzelnen Proben.

[Die – über den Handversuch hinausgehende – Isolierung des Polystyrols geschieht durch Lösen jeder Probe in 10 mL Toluol und tropfenweises Eintragen in 50 mL Methanol. Das in Methanol unlösliche Polymer kann abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet werden. Zum Reinigen des Reagenzglases kann Polystyrol auch in Aceton gelöst werden]

3: Triethylbenzylammoniumchlorid

Hinweis:

Informieren Sie sich vor dem Versuch über die Gefahren die von Benzylchlorid ausgehen! Im Abzug arbeiten!

Ansatz:

- 1.4 mL Triethylamin (F, C) (ca. 1.0 g; ca. 0.010 mol)
- 1.5 mL Benzylchlorid (T) (ca. 1.6 g; ca. 0.013 mol)
- 4.0 mL Acetonitril (F, Xn)
- 50 mL Aceton

Arbeitsvorschrift:

Amin und Halogenid werden getrennt in je 2 mL Acetonitril gelöst und dann in einem kleinen Kolben vereinigt. Der mit einem Trockenrohr verschlossene Kolben wird 2-3 h lang im Ölbad auf 70 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und mit etwa der gleichen Menge an Aceton versetzt. Sollten nicht sofort Kristalle ausfallen, so wird angeimpft. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird ca. 15 min im Eisbad unter gelegentlichem Umschwenken gekühlt. Dann wird abgesaugt und dreimal mit kaltem Aceton gewaschen. Umkristallisieren ist nicht nötig.

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt. (Lit: 70-90%; 185 °C).

Das Präparat wird später als Phasentransferkatalysator gebrauch. Deshalb vollständig zurückbehalten.

Skriptum für die Handversuche

des OC-Lehramt- Grundpraktikums



Stand: 17.10.2022

4: Triphenylmethylikation

Literatur: Gattermann-Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Aufl., Berlin 1982, S. 589.

Einige Körnchen Triphenylchlormethan werden in 0.5 mL konz. Schwefelsäure gelöst. Die tief orange-gelbe Lösung entfärbt sich auf Zusatz von Wasser (Vorsicht!) vollständig, gleichzeitig scheidet sich ein festes Produkt ab. Formulieren und erklären Sie, was Sie beobachtet haben.

5: Verseifung von Ethylmalonsäurediethylester

Teil A: Verseifung

Literatur: *Organikum*, 21. Aufl. S. 489.

In einem Reagenzglas wird 1 g Ethylmalonsäurediethylester mit dem gleichen Volumen 55%iger wässriger KOH versetzt und geschüttelt. Die anfangs entstehende Emulsion erstarrt bald zu einer festen Masse von Kaliumethylmalonsäureester. Beim Erhitzen im Bad auf ca. 100 °C setzt die Verseifung unter starker Selbsterwärmung ein. Sie ist kurze Zeit nach dem Verschwinden der organischen Phase beendet.

Die Mischung wird abgekühlt und stellt sie durch tropfenweise Zugabe von halbkonz. Salzsäure sauer. Die relativ gut wasserlösliche Malonsäure wird mit 2-3 mL Ether extrahiert. (Einmalige Extraktion durch Schütteln und Dekantieren im Reagenzglas ist natürlich nicht quantitativ, was aber bei diesem Handversuch keine Rolle spielt). Beim vorsichtigen Abdampfen des Ethers im Abzug bleibt die rohe Ethylmalonsäure zurück.

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

Teil B: Decarboxylierung zur Buttersäure

Literatur: *Organikum*, 21. Aufl. S. 491.

Nach dem Abdampfen des Ethers wird die zurückgebliebene Ethylmalonsäure in einem Reagenzglas auf 180 °C erhitzt (Heißluftpistole). Die Reaktion wird unterbrochen, nachdem der Experimentator (aber bevor der Nachbar) den Geruch der Buttersäure wahrgenommen hat. Sdp. Der Buttersäure 162 °C. Reagenzglas dann sofort mit NaOH-Lösung füllen!

6: Kationische Polymerisation von Styrol mit H₂SO₄

Literatur: Recherchieren Sie selbst.

Arbeitsvorschrift:

In einem Reagenzglas wird langsam zu ca. 3 mL Styrol 3-4 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzuge tropft (Vorsicht! exotherme Reaktion). Um die Reaktion nicht zu heftig werden zu lassen, wird im Eisbad gekühlt. Durch leichtes Schütteln wird eine homogene Mischung erzeugt. Beobachtung? Nach einiger Zeit (protokollieren) weist die Lösung eine stark erhöhte Viskosität auf. Reaktionsgleichungen (Kettenstart, -wachstum) formulieren!

Das Polymer wird unter Schütteln in Chloroform (mehrere mL) gelöst. Anschließend werden einige Tropfen dieser Lösung in ein anderes Reagenzglas getropft, welches 2-3 mL Methanol enthält. Was passiert?

Skriptum für die Handversuche

des OC-Lehramt- Grundpraktikums



Stand: 17.10.2022

7: Bromierung von Anilin zu 2,4,6-Tribromanilin

Literatur: Abgeänderte Vorschrift nach H. Silberstein, *J. prakt. Chem.* 2, 27 (1883) 98.

Hinweis: Informieren Sie sich vor dem Versuch über die Gefahren die von Anilin ausgehen!
Im Abzug arbeiten!

Anmerkung: Am Beginn der Reaktion scheidet sich u. A. Monobromanilin aus. Deshalb wird solange Bromlösung hinzugegeben, bis durch die Bromfarbe das Ende der Reaktion sicher angezeigt wird.

1 g (10.8 mmol) Anilin wird in einem 100 mL Erlenmeyerkolben in 20 mL Wasser unter Zusatz von 1 mL konz. HCl gelöst. Unter Schütteln wird dann eine Lösung von 5.8 g Brom (36 mmol) und 4.5 g KBr in 20 mL Wasser langsam zugegeben. Unter raschem Verschwinden der Bromfarbe scheidet sich das Bromierungsprodukt aus. Der Endpunkt der Reaktion wird dadurch erkannt, dass die Lösung gelbrot gefärbt bleibt (gegen Schluss der Reaktion langsamer zutropfen). Der Bromüberschuss wird vernichtet (wie) und dann das Produkt ab- und trockengesaugt. Umkristallisation aus Methanol ergibt farblose nadelförmige Kristalle.

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

8: 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon

Literatur: Gattermann-Wieland: *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Aufl. S. 230.

Hinweis: Informieren Sie sich vor dem Versuch über die Gefahren die von Phenol ausgehen!
Im Abzug arbeiten!

25 mL Brom-Kaliumbromid-Lösung (1 mL Brom, 2 g KBr in 25 mL Wasser) werden mit der Lösung von 2.5 g Natriumacetat in 17 mL Wasser versetzt. In 3-5 min wird dazu die Lösung von 0.25 g Phenol in 17 mL Wasser hinzugegeben, wobei sich ein gelbes Pulver abscheidet. Unter häufigem Umschütteln wird noch 4 h bei Raumtemperatur stehen gelassen, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf dem Tonteller.

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt (Lit: 1 g, 120 °C, hellgelb).

Die Verbindung ist nicht lagerbeständig und selbst ein Bromierungsmittel. Aus einer wässrigen Kaliumjodid-Lösung wird unter Reduktion zum 2,4,6-Tribromphenol Iod freigesetzt.

9: Phenol-Formaldehyd-Harz

Hinweis: Informieren Sie sich vor dem Versuch über die Gefahren die von Phenol ausgehen!
Im Abzug arbeiten! Vorsicht mit dem Heißluftfön!

In einem Reagenzglas werden 1.4 g (15 mmol) Phenol (Schmp. 41 °C, Sdp. 182 °C) mit 0.6 g Paraformaldehyd (entsprechend 20 mmol Formaldehyd) mit dem Heißluftfön erwärmt, bis sich der Paraformaldehyd gelöst hat. Dann werden 2 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Schütteln direkt in die Lösung hinzugegeben und rührt mit einem Glasstab. Beim weiteren Erhitzen mit dem Heißluftfön setzt sofort eine Reaktion unter Wasserabspaltung ein, in deren Verlauf die Mischung zuerst viskos, dann gummiartig und schließlich hart wird. Während dieser Reaktion, die etwa zwei Minuten dauert, färbt sich der Ansatz braun. (Auch die technischen Produkte sind gefärbt, obwohl die Polykondensation technisch sehr viel langsamer und vorsichtiger unter Abdestillieren des Wassers im Vakuum ausgeführt wird).

Durch Zerschlagen des Reagenzglases kann das Produkt isoliert werden. Seine Bruchfestigkeit ist verständlicherweise mit den technischen Produkten (Bakelit) nicht zu vergleichen.

Skriptum für die Handversuche

des OC-Lehramt- Grundpraktikums



Stand: 17.10.2022

10: Darstellung von Fluorescein

0.5 g Phthalsäureanhydrid wird mit 0.75 g Resorcin und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure erhitzt. Die Schmelze wird in ein 500-mL-Becherglas mit Wasser gegossen. Bei Zusatz von Ammoniak-Lösung tritt starke Fluoreszenz auf (mit UV-Lampe bestrahlen). Durch Zugabe von konz. HCl geht die Fluoreszenz zurück, durch erneute Zugabe von Ammoniak lässt sie sich wieder steigern.

11: Chinhydron

Je 0.5 g *p*-Benzochinon und Hydrochinon werden getrennt in je 5 mL Essigester warm gelöst. Die beiden Lösungen werden zusammen gegossen. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert das Chinhydron in schwarzen bronzeglänzenden Blättchen aus. Es wird abgesaugt, zweimal mit wenig Toluol und einmal mit Petrolether gewaschen und trockengesaugt.

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt (Lit: 0.7-0.8 g).

12: „Silberspiegelreaktion“ der Glucose (Tollens-Reagens)

In einem großen Reagenzglas (ca. 50 mL) wird 20 ml 2%ige Silbernitratlösung mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis der zuerst ausgefallene Niederschlag von Silberoxid sich gerade wieder löst (ca. 3 mL 2 N Ammoniak). Die so hergestellte Lösung kann von mehreren Praktikanten am selben Tag verwendet werden. Ein Reagenzglas wird zu ca. 1/3 damit gefüllt und gibt dieselbe Menge 1%ige Glucose-Lösung zu, schüttelt um und erwärmt das Reagenzglas unter ständigem Drehen im Wasserbad. [Für diesen Versuch ist die Vorbehandlung des Glases wichtig: Das vorher schon saubere Reagenzglas wird zunächst mit konz. Salpetersäure gereinigt, dann wird es noch mit 10%iger Natronlauge gefüllt ca. 1 stehen gelassen].