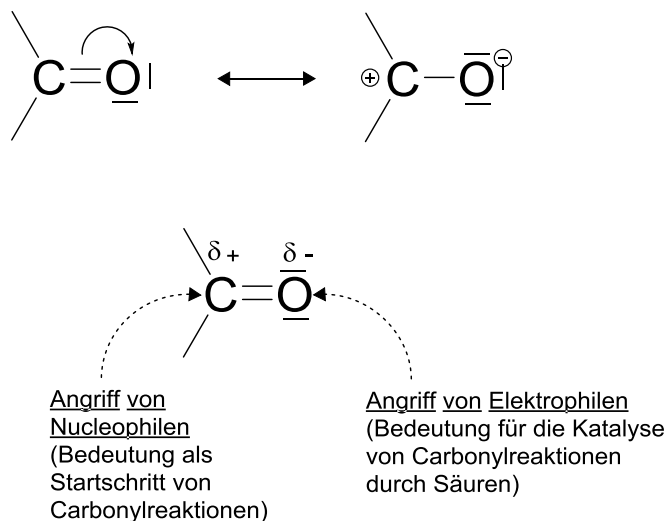




1. Grundlagen

1.1. Die Carbonylgruppe und ihre Reaktionen

Aldehyde (system. Alkanale mit der Endung -al) und Ketone (system. Alkanone mit der Endung -on) enthalten die Gruppierung C=O in ihren Molekülen, die bei beiden Stoffklassen Bestandteil der funktionellen Gruppe ist und als Carbonylgruppe bezeichnet wird. Der sogenannte „Carbonylkohlenstoff“ dieser funktionellen Gruppen ist sp^2 -hybridisiert, hat somit eine trigonal-planare Bindungsanordnung und die C=O-Doppelbindung ist wegen der unterschiedlichen EN-Werte für C und O und der leichten Polarisierbarkeit der π -Bindung stark polar (viel stärker polar als die C–O-Bindung in Alkoholen). Die extreme Polarisierung der π -Bindung einer Carbonylgruppe wird gut durch die rechte mesomere Grenzstruktur erkennbar. Somit ist der Carbonylkohlenstoff wegen seiner starken positiven Partialladung δ^+ ein ausgeprägtes elektrophiles Zentrum in den Aldehyden und Ketonen und wird leicht von Nucleophilen angegriffen!



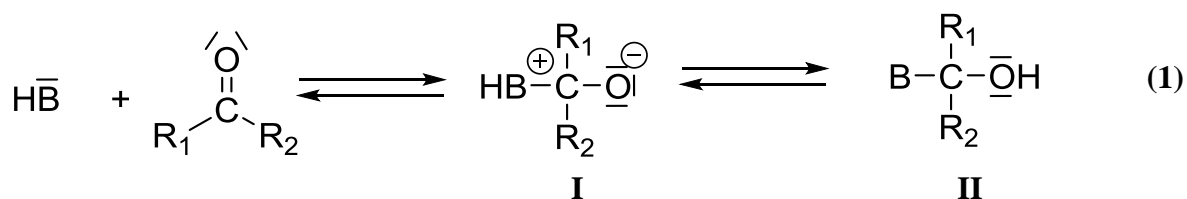
Die Bindungsverhältnisse der Carbonylgruppe sind Ursache der besonderen Reaktivität der Carbonylverbindungen, wobei vor allem die Reaktion mit Nucleophilen große Bedeutung für die organische Chemie und Biochemie besitzt. Die Bindungsverhältnisse machen sie auch zu einem starken $-I$ - und $-M$ -Substituenten, der mit seinen elektronenziehenden Eigenschaften auf Nachbargruppen wirkt und so die α -C–H-Acidität von Aldehyden und Ketonen [siehe Gleichung (5)] hervorruft.



Aufgaben: Definieren Sie die Begriffe Elektrophil und Nukleophil sowie Elektrophilie und Nukleophilie! Nennen Sie Beispiele für starke und schwache Nukleophile!

Formulieren Sie die Konstitutionsformeln der ersten beiden Glieder der homologen Reihe der aliphatischen Aldehyde und benennen Sie diese mit dem systematischen Namen und dem üblichen Trivialnamen! Formulieren Sie die Konstitutionsformeln des einfachsten Ketons und des einfachsten aromatischen Aldehyds und benennen Sie die Verbindungen! Erläutern Sie, wovon die Reaktivität eines Aldehyds oder Ketons gegenüber Nukleophilen wesentlich abhängt und warum verschiedene Aldehyde und Ketone unterschiedliche Reaktivitäten haben! Entscheiden Sie, ob aliphatische Aldehyde oder Ketone reaktiver gegenüber Nukleophilen sind und begründen Sie Ihre Entscheidung! Nennen Sie den reaktivsten Aldehyd aus der homologen Reihe der aliphatischen Aldehyde (Name und Konstitutionsformel) und erläutern Sie die Ursachen seiner Reaktivität! Erläutern Sie kurz die elektronischen Substituenteneffekte! Was bedeutet, die Carbonylgruppe ist ein starker –I- und –M-Substituent?

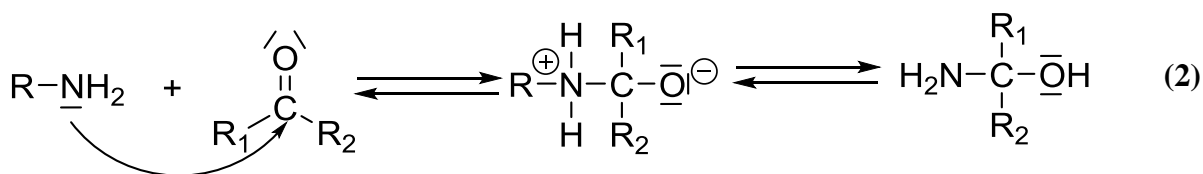
Aldehyde und Ketone (Versuch 3) sind Carbonylverbindungen, im weiteren Sinn auch Carbonsäuren und Derivate von Carbonsäuren (Versuche 4 und 5), denn alle haben C=O-Gruppen und sind in vielen typischen Carbonylreaktionen reaktiv gegenüber Nukleophilen. Diese Reaktionen folgen alle einem ähnlichen Mechanismus. Dabei sind Carbonsäurechloride sowie -anhydride (als Carbonsäurederivate) und Aldehyde am reaktivsten gegenüber Nukleophilen. Der Startschritt einer Carbonylreaktion ist der Angriff eines Nukleophils am positivierten Carbonylkohlenstoffatom, der über ein zwitterionisches Zwischenprodukt **I** bei Nukleophilen mit aktivem Wasserstoff (HB) oft zur Addition des Nukleophils an die Carbonylgruppe, d. h. an die C=O-Doppelbindung führt. Diese nukleophile Addition Ad_N ist der erste Teilschritt (**1**) im Reaktionsmechanismus vieler Carbonylreaktionen und führt zu einem Produkt **II**, in dem der Kohlenstoff tetraedrisch, d. h. sp^3 -hybridisiert, vorliegt und der aktive Wasserstoff auf das Sauerstoffatom übertragen wurde.



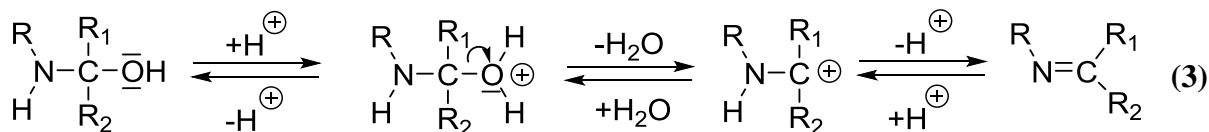


Produkt **II** ist nur in einigen Fällen stabil genug, um es zu gewinnen. Meist ist es ebenfalls nur ein typisches Zwischenprodukt, das sich im zweiten Teilschritt zum eigentlichen Produkt der Carbonylreaktion stabilisiert. Je nach Art von B und Art der Substituenten an der Carbonylgruppe erfolgt diese Stabilisierung entweder durch Eliminierung oder Kondensation. Als zweiter Teilschritt der Carbonylreaktion von Carbonsäurederivaten (siehe Versuche 4 und 5) dominiert z. B. die Eliminierung unter Rückbildung der C=O-Gruppe, während bei Aldehyden und Ketonen Kondensationen und Eliminierungen vorkommen und in einigen Fällen (z. B. bei der Bildung stabiler Halbacetale) sogar der zweite Teilschritt der Carbonylreaktion entfällt, also nur die nukleophile Addition nach Gleichung (1) abläuft.

Aufgaben: Formulieren Sie die der Gleichung (1) analogen nukleophilen Additionen von Ethanol an Acetaldehyd und von Wasser an Formaldehyd! Wie nennt man diese Reaktionen? Als Nukleophil nach Gleichung (1) kann z. B. jeder neutrale oder negativ geladene Reaktionspartner reagieren, der über ein freies Elektronenpaar verfügt, das im Zwitterion **I** die Elektronen für die Bindung zwischen B und dem C-Atom bereitstellt. Besonders geeignet sind dafür organische Verbindungen mit Aminogruppen. Die Reaktion von Aldehyden oder Ketonen mit verschiedenen Nukleophilen {Fälle a), b), c)}, die die primäre Aminogruppe -NH₂ enthalten, hat sowohl präparative als auch analytische Bedeutung. Das instabile Zwischenprodukt (ein Halbaminal) der nukleophilen Addition im ersten Teilschritt (2) stabilisiert sich im zweiten Teilschritt (3) durch Eliminierung von Wasser zum Azomethin, Oxim oder Hydrazon. Hier ist das Resultat der Eliminierung die Ausbildung der Doppelbindung des Carbonylkohlenstoffs zum im ersten Teilschritt (2) eingetretenen nukleophilen Stickstoff:



- a) prim. Amin: R = Alkyl, Aryl;
- b) Hydroxylamin: R = HO;
- c) Arylhydrazin: R = Ar-NH.



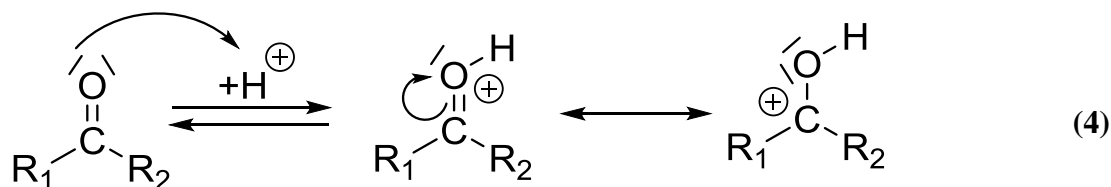
a) Azomethin (SCHIFFSche Base)

b) Oxim;

c) Arylhydrazon.

Diese Produkte lassen sich zur Isolierung (siehe Versuch 3-1), Reinigung und Identifizierung (siehe Versuch 3-2) von Carbonylverbindungen benutzen und sind durch eine C=N-Doppelbindung als Strukturelement gekennzeichnet.

Dabei wird die Umsetzung von Nucleophilen mit geringer Reaktivität (= geringe Nucleophilie) mit weniger reaktiven Carbonylverbindungen (z. B. Ketone) meist durch Bronsted-Säuren katalysiert. Für die Bildung der Arylhydrazone ist generell Säure als Katalysator notwendig. Um das mäßig reaktive Phenylhydrazin mit einem Aldehyd umzusetzen, reicht Essigsäure als Katalysator aus (siehe Versuch 3-1). Um jedoch das sehr schwach nucleophile 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Ketonen zur Reaktion zu bringen (siehe Versuch 3-2) muss Schwefelsäure in relativ hoher Konzentration verwendet werden. Die Protonen aktivieren dabei in beiden Fällen die Carbonylverbindung nach Gleichung (4) derart, dass sie selbst mit sehr schwachen Nucleophilen reagiert. Die Aktivierung besteht darin, dass der Carbonylkohlenstoff, der zuvor nur eine positive Partialladung δ^+ besitzt, im Produkt um Größenordnungen elektrophiler durch die positive Elementarladung τ wird, die er durch die Protonierung erhält:



Das Katalyseprinzip nach Gleichung (4) wird auch bei der säurekatalysierten Veresterung (vgl. Versuch 4) genutzt, weil Alkohole und besonders Phenole sehr schwache Nucleophile sind.

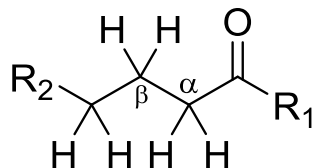
Aufgaben: Formulieren Sie die der Gleichung (2) analoge nucleophile Addition von Anilin an Benzaldehyd und die Weiterreaktion des Halbaminals analog Gleichung (3) zur SCHIFFSchen



Base Benzalanilin! Betrachten Sie die Bindungsverhältnisse im Produkt Benzalanilin! Nennen Sie 3 durch Carbonylreaktion zugängliche Produktgruppen mit C=N-Doppelbindungen und die dafür umzusetzenden Nukleophilgruppen (nur Namen)!

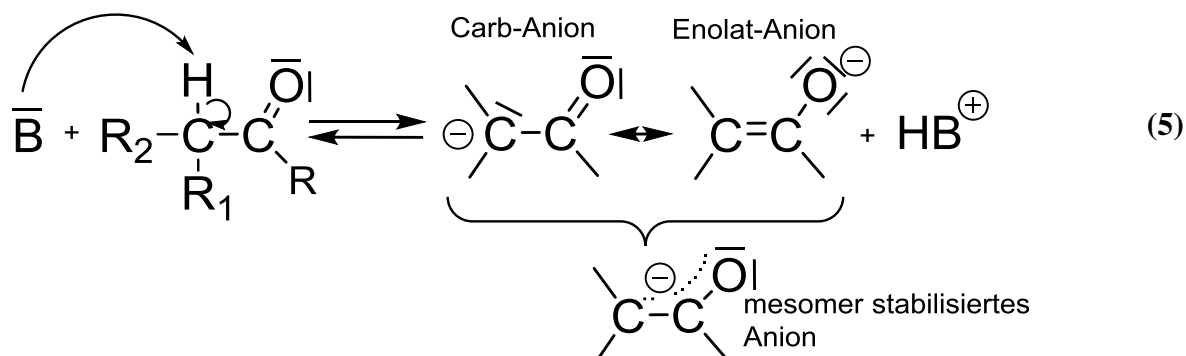
Welche Produktgruppen sind zu erwarten, wenn sekundäre Amine mit Aldehyden oder Ketonen reagieren (Namen nennen und allgemeine Konstitutionsformeln formulieren)! Wann muss man Carbonylreaktionen katalysieren und womit geschieht das? Erläutern Sie das Katalyseprinzip für Carbonylreaktionen an einer einfachen Gleichung!

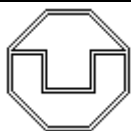
Eine sehr wichtige Carbonylreaktion ist die zur C-C-Verknüpfung führende Aldolreaktion von zwei Carbonylverbindungen miteinander, wobei mindestens eine der beiden über eine α -C-H-Bindung verfügen muss. Solche α -C-H-Bindungen in Carbonylverbindungen sind durch die polaren Substituenteneffekte der Carbonylfunktion ($-I$ - und $-M$ -Effekt), d. h. durch die Elektronenakzeptoreigenschaften der C=O-Gruppe, wesentlich acider als andere C-H-Bindungen in organischen Verbindungen:



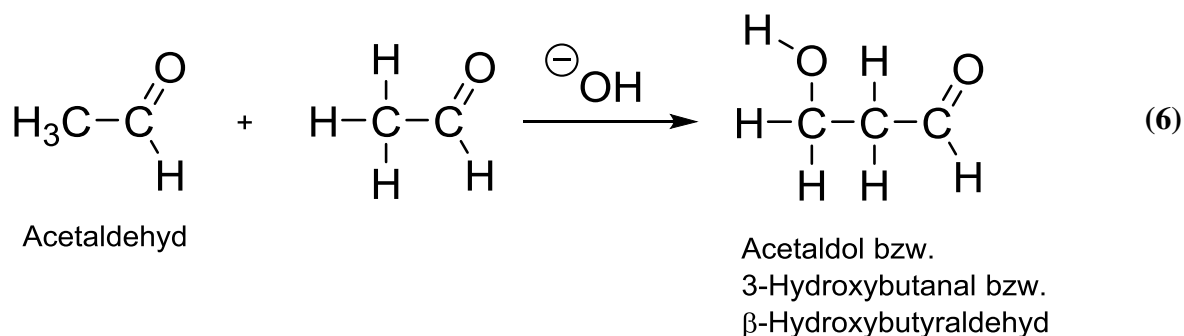
$$pK_s (\alpha\text{-C-H}) \approx 19 - 21$$

Der Einfluss der Carbonylfunktion positiviert das nachbarständige C-Atom vom Carbonylkohlenstoff (das α -C-Atom) so stark, dass daran gebundene Wasserstoffatome durch starke Basen als Protonen abgespalten werden. Das entsprechende Brønsted-Säure-Base-Gleichgewicht (5) ist somit der typische Startschritt von Aldolreaktionen:

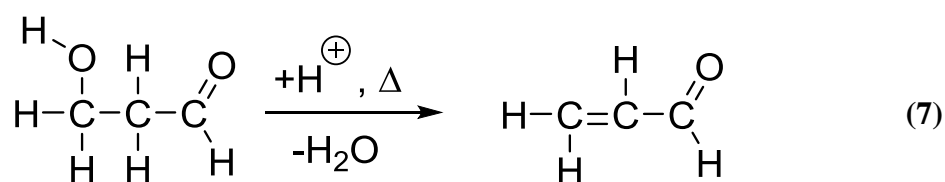




Das in diesem Gleichgewicht vorliegende Carb-Anion ist ein hochreaktives Nukleophil, das sich leicht analog Gleichung (1) an die Carbonylfunktion addiert. Diese in Gegenwart von Basen ablaufende Aldol-Addition führt zu β -Hydroxycarbonylverbindungen, den sogenannten Aldolen "Aldehyd-Alkoholen" {siehe z. B. Gleichung (6)}.



Aldole sind zwar isolierbar aber oft nicht sehr stabil. Sie dimerisieren leicht. Wichtiger ist aber ihre Fähigkeit, unter dem Einfluss von Säuren oder bei Temperaturerhöhung Wasser zu eliminieren und dabei in α - β -ungesättigte Carbonylverbindungen überzugehen. Dieser Teil der Aldolreaktion wird auch oft als Aldol-Kondensation bezeichnet (7), ist nach dem Reaktionstyp aber eine Eliminierung.

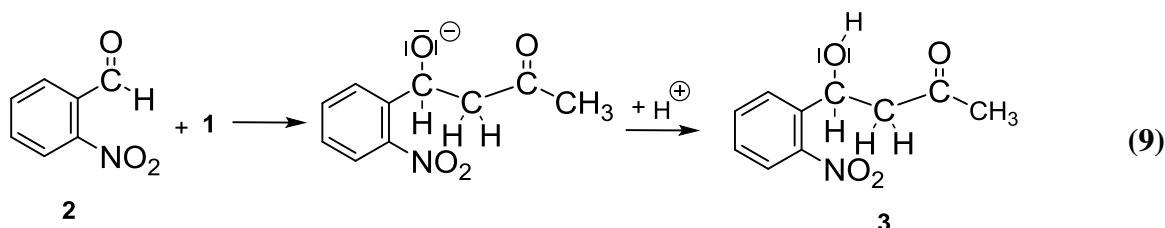
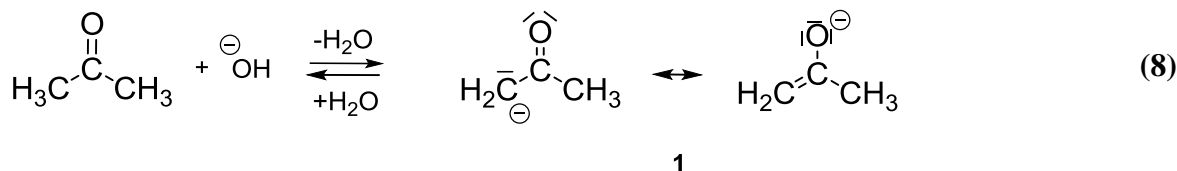


ein konjugierter, α,β -ungesättigter
Aldehyd

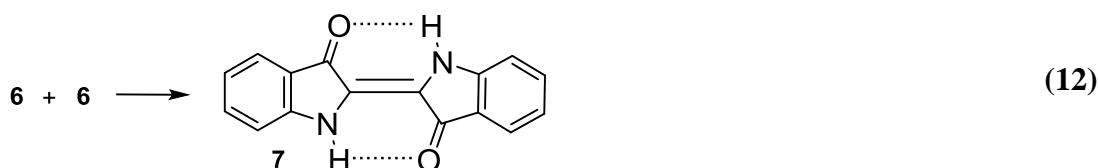
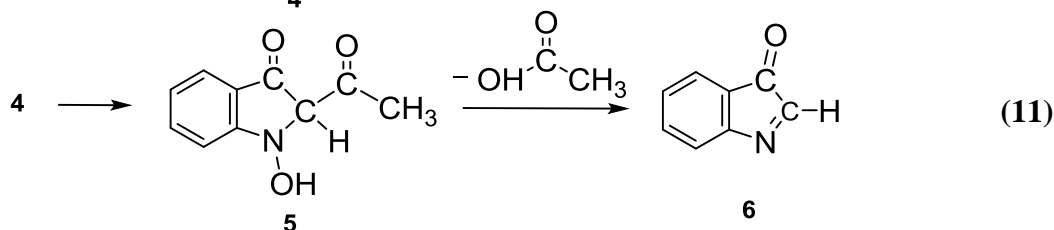
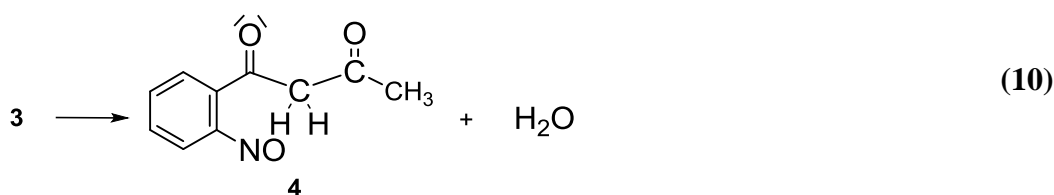
Die Indigosynthese nach A. von Baeyer (siehe Versuch 3-3) ist ein Beispiel für Aldol-Additionen, da im Reaktionsmechanismus zwei Aldol-Additionsschritte vorkommen. Der Indigo ist einer der ältesten und bedeutendsten organischen Farbstoffe. Die Stängel der Indigopflanze (*Indigofera sp.*) waren bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts die ergiebigste Quelle für das farblose Ausgangsmaterial, aus dem Indigo gewonnen wird. Seitdem wird der tiefblaue Farbstoff, der heute vor allem durch die Jeanskleidung bekannt ist, nur noch synthetisch gewonnen. Der Syntheseweg nach A. von Baeyer geht von o-Nitrobenzaldehyd **2** als Carbonylkomponente und Aceton als α -C-H-acider Verbindung {Gleichungen (8) u. (9)}



aus und nutzt dabei die Aldol-Addition des Aceton-Anions **1** an den reaktiven Aldehyd **2** als Startschritt **(9)** der Farbstoffsynthese.



Das Aldol **3** ergibt in einer intramolekularen Redoxreaktion **(10)**, in der die sekundäre Alkoholfunktion durch die Nitrogruppe oxidiert wird, 2-Nitroso-benzoylacetone **4**. Das cyclisiert in einer speziellen Aldol-Addition, an der die Nitrosogruppe (-N=O) als "hetero-analogue Carbonylfunktion" (Stickstoff übernimmt die Rolle des Carbonylkohlenstoffs) beteiligt ist, zum "Hetero-Aldol" **5**. Aus **5** entsteht durch Abspaltung von Essigsäure das Indolon **6** {Gleichung **(11)**}, das zum Indigo **7** dimerisiert. Im Indigo ist die *E*-Konfiguration durch intramolekulare H-Brücken stabilisiert. Die Farbe der Verbindung wird durch das gekreuzte π -System, in dem die C=C-Bindung beidseitig *capto-dativ*-(d. h. durch π -Akzeptor und π -Donator)-substituiert ist, hervorgerufen.





Aufgaben: Formulieren Sie aus den Teilschritten (8) bis (12) die Gesamtgleichung der Indigobildung aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton im alkalischen Milieu! Formulieren Sie den Teilschritt der Acetonaktivierung und den Startschritt des Mechanismus der Indigosynthese und benennen Sie alle darin auftretenden organischen Substanzen sowie die Reaktionstypen dieser Teilschritte! Erläutern Sie die Konfiguration des Indigos! Wie würde das andere π -Diastereomer aussehen? Warum kommt es nicht vor? Erläutern Sie, welche Gruppe im Indigo als π -Akzeptor ($-M$ -Effekt) und welche als π -Donator ($+M$ -Effekt) wirkt! Formulieren Sie die Konstitutionsformeln der ersten beiden Glieder der homologen Reihe der aliphatischen Aldehyde, des einfachsten Ketons und des einfachsten aromatischen Aldehyds und benennen Sie diese mit dem systematischen Namen und dem üblichen Trivialnamen. Nennen Sie die Voraussetzungen, die eine organische Verbindung haben muss, um mit sich selbst eine Aldolreaktion einzugehen!

1.2. Die Kohlenhydrate als Naturstoffklasse von Carbonylverbindungen

Der Begriff **Kohlenhydrat** hat sich entwickelt, weil die meisten Verbindungen dieser Substanzklasse die allgemeine Summenformel $C_n(H_2O)_m$ (Hydrate von Kohlenstoff) haben, Glucose zum Beispiel $C_6(H_2O)_6$. Obwohl die Regel auch für viele Nichtkohlenhydrate zutrifft (z.B. Milchsäure), für viele Kohlenhydrate jedoch nicht, hat sich die historische Bezeichnung eingebürgert und bis heute gehalten.

Kohlenhydrate haben in allen Organismen lebenswichtige Aufgaben zu erfüllen. Sie entstehen aus Kohlendioxid und Wasser durch Photosynthese in grünen Pflanzen. Die bekanntesten Kohlenhydrate sind Stärke, Glykogen und Cellulose sowie die unter dem Sammelbegriff Zucker zusammenfassbaren Monosaccharide Glucose, Galaktose und Fructose sowie die Disaccharide Saccharose, Maltose und Lactose. Moderner definiert man Kohlenhydrate als *Polyhydroxyaldehyde* oder *Polyhydroxyketone* oder als Verbindungen, die nach Hydrolyse solche Produkte liefern. Die chemischen Reaktionen der Kohlenhydrate umfassen die zweier wichtiger funktioneller Gruppen, der Carbonylgruppe und der Hydroxygruppe. Deshalb werden in diesem Versuch einige weitere Grundlagen der „Zuckerchemie“ behandelt.

Aufgaben: Erläutern Sie den molekularen Aufbau einfacher Zuckermoleküle! Was sind Monosaccharide und was sind Disaccharide als Substanzklassen der organischen Chemie? Formulieren Sie Ketten- und Ringform der D-Glucose (erstere in der FISCHER-Projektion)!



Kennzeichnen Sie in beiden Formen die chiralen C-Atome! Welches davon bestimmt die Zugehörigkeit zur D-Reihe? Welche Substanz ist das Bezugssystem aller D-konfigurierten Verbindungen? Erklären Sie, wodurch sich α -D-Glucose und β -D-Glucose unterscheiden. Was versteht man bei Monosacchariden unter einem anomeren C-Atom?

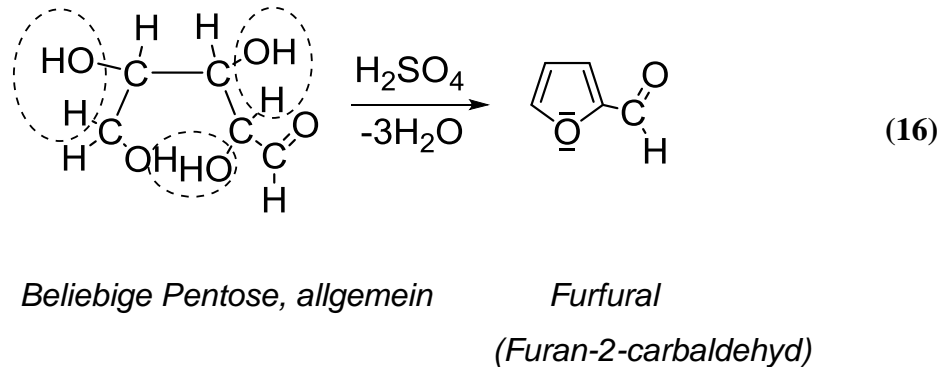
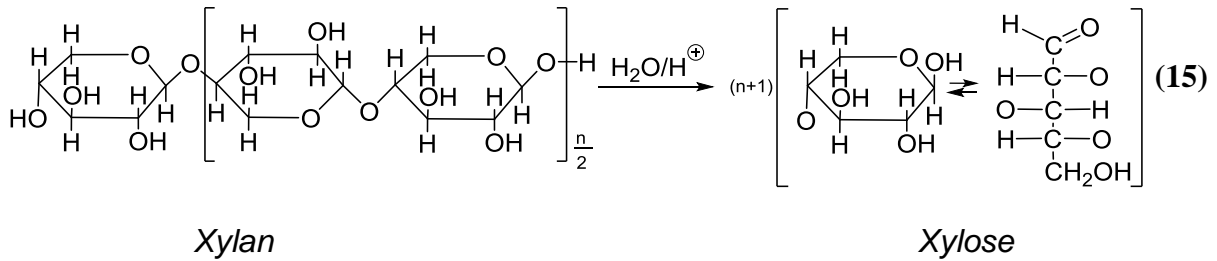
Die grobe Einteilung von Kohlenhydraten erfolgt im Allgemeinen nach Molekülgröße in **Monosaccharide**, **Oligosaccharide** und **Polysaccharide**. Der Ausdruck Saccharid kommt vom lateinischen *saccharum* (Zucker) und deutet darauf hin, dass die meisten niedermolekularen Kohlenhydrate süß schmecken.

Die drei soeben genannten Kohlenhydratklassen stehen über säure- oder enzymkatalysierte Hydrolysereaktionen miteinander in Beziehung:

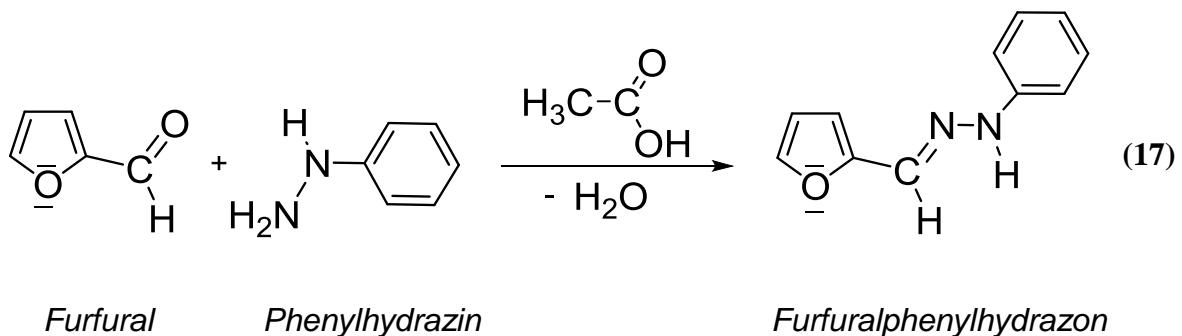


Monosaccharide (oder einfache Zucker, wie sie manchmal genannt werden) sind Kohlenhydrate, die sich durch Hydrolyse nicht mehr in kleinere Moleküle umwandeln lassen. Glucose und andere Monosaccharide liegen als stabile, cyclische Halbacetale in der Natur vor, die als Furanosen (5-Ring-Struktur) oder Pyranosen (6-Ring-Struktur) klassifiziert werden. Sie werden weiter in Aldosen und Ketosen eingeteilt, je nachdem, ob sie in der offenen Kettenform eine Aldehyd- oder Ketogruppe haben. Nach der Zahl der C-Atome teilt man sie in Triosen, Tetrosen, Pentosen und Hexosen ein. Indem man letztere Einteilungskriterien zusammenzieht, spricht man von Aldopentosen, Aldoheptosen, Ketoheptosen.

In der Praktikumsaufgabe des Versuchs 3-1 werden Aldehydderivate, konkret die im Xylan vorliegenden Vollacetalstrukturen (= Glykosidbindungen (als Terminus der Zuckerchemie)), bis zur Aldehydstufe hydrolysiert und die so gebildete Aldopentose wird in den heterocyclischen Aldehyd Furfural überführt. Dazu wird einfach Kleie in Schwefelsäure erhitzt. Zuerst werden die Pentosane aus der Kleie, wie in Gleichung (15) für das Xylan formuliert, hydrolytisch zu Aldopentosen (z. B. zu Xylose) gespalten. Die Pentosen erleiden als Polyole anschließend eine säurekatalysierte Dehydratisierung (zuerst den Ringschluss und dann die Eliminierung von Wasser), wobei sich Furfural (Furfur = Kleie) bildet (16).



Furfural ist, wie schon die Endung des Namens angibt, ein Aldehyd. Er ist ein heteroaromatischer Aldehyd und relativ gut wasserlöslich und muss deshalb als Phenylhydrazon isoliert werden, das sich Essigsäure-katalysiert nach dem in den allgemeinen Gleichungen (2) und (3) beschriebenen Additions-Eliminierungs-Mechanismus in der Reaktion (17) bildet.



Ein Anliegen des Versuches 3-1 besteht auch darin, Ihnen zu zeigen, dass aus ständig neu von der Natur zur Verfügung gestellten Pentosan-haltigen Ausgangsstoffen (nachwachsende Rohstoffe) wie Kleie, ein wertvolles Chemieprodukt (Furfural) durch ein einfaches Verfahren hergestellt werden kann.



Aufgaben: Nach welchen Kriterien werden die Kohlenhydrate klassifiziert? Nach welchen Kriterien werden die Monosaccharide klassifiziert? Zur Furfuralsynthese ist als Vorstufe die Hydrolyse der Glykosidbindungen im Xylan notwendig. Wie läuft diese ab?

Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Furfuralbildung und den Mechanismus der Furfuralreaktion mit Phenylhydrazin unter Verwendung von Konstitutionsformeln!

2. Versuchsaufgaben

2.1. Arbeitsorganisation

Das als Wasserbad im Versuch 3-2 für alle Gruppen dienende Becherglas wird mit Wasser gefüllt und auf einer geregelten Heizplatte (Einstellung nicht verändern!) auf ca. 70 °C gehalten. *Achtung:* Beim Erhitzen der Reagenzgläser im Wasserbad sind diese so einzustellen, dass ihre Öffnung vom Experimentator weg gerichtet ist!

Dann wird zuerst Versuch 3-1 angesetzt, die Destillation aufgebaut und destilliert. Während der Destillation führen Sie die Versuche 3-2 und 3-3 am besten synchron durch (einer kümmert sich vorwiegend um 3-2, der andere um 3-3)! Führen Sie die Versuche 3-1 und 3-2 und das Absaugen aller Feststoffe unter dem Abzug aus!

2.2. Versuch 3-1: Synthese von Furfural aus Kleie

Kleie besteht aus den Hüllen der Getreidekörner (nicht aus den Spelzen der Ähren), die beim Mahlen in der Mühle zerquetscht und von den Stärkekörnern durch Sieben abgetrennt werden. Kleie wird wegen ihrer kalorienreichen Inhaltsstoffe (Pentosen, Eiweiße, Fette) bevorzugt in der Landwirtschaft als Kraftfutter eingesetzt und dient in dieser Form als Ausgangsstoff.

Arbeitsvorschrift:

Wägen Sie 50 g Kleie direkt in den 0,5 l Kolben ein: Dazu wird der Kolben mit aufgesetztem Pulvertrichter in einem Korkring auf die elektronische Waage gestellt und austariert. Dann werden 50 g Kleie unter Benutzung des großen PVC-Löffels eingefüllt. Vorsicht, der Kolben im Korkring mit aufgesetztem Kunststoff-Pulvertrichter steht auf der Waage etwas instabil (Schwerpunkt liegt relativ weit oben), nicht umstoßen! Nehmen Sie den Kolben samt Korkring von der Waage und gießen Sie 180 ml verdünnte (25%ige) Schwefelsäure unter



Benutzung des Pulvertrichters in den Kolben zur Kleie. Dabei darf auf keinen Fall Säure den Kolben von außen benetzen!

Hinweise zum Aufbau und Betrieb der Apparatur (siehe auch Abb. 1):

- 0,5 l Kolben mit der Kleie-Schwefelsäuremischung mit einer Klemme so am Stativ festklammern, dass er problemlos in den von unten mit der Hebebühne hochbewegten Heizpilz passt.

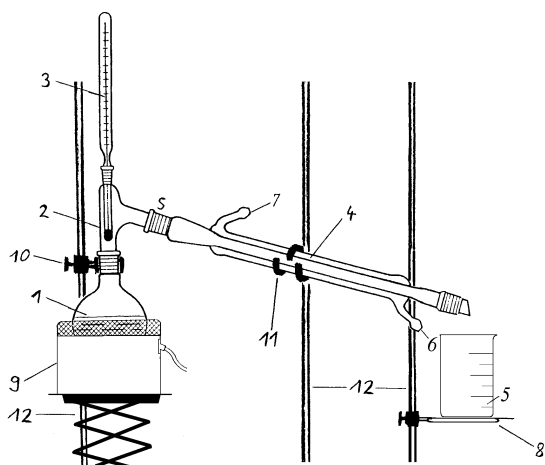


Abbildung 1 Destillationsapparatur zur Synthese von Furfural

1 - Reaktionskolben mit Kleie und H_2SO_4 ; 2 - Destillationsaufsatz; 3 - Thermometer; 4 - Liebig-Kühler; 5 - 150-ml Becherglas mit Graduierung; 6 - Kühlwasserzulauf; 7 - Kühlwasserablauf; 8 - Stativring mit Drahtnetz oder Hebebühne; 9 - Heizpilz auf Hebebühne; 10 - Klemme; 11 - Dreifingerklemme; 12 - Stativstangen.

- Vorheriges Umrühren oder Schütteln des Kolbens sowie Zugabe von Siedesteinen entfällt!
- Heizpilz mit der Hebebühne soweit nach oben bewegen bis der Kolben im Heizpilz passend, aber ohne mechanische Spannung sitzt. Der Kolben muss vor Einsetzen in den Heizpilz außen völlig trocken sein!
- Destillationsaufsatz aufsetzen.
- Schliffe mit Schliffklammern sichern.
- Kühler in die vorher mit dem Stativ zurechtgestellte Dreifingerklemme (2 Finger unten!) einsetzen, am Schliff zusammenfügen und festklemmen.
- Thermometer aufsetzen.



- Ein graduiertes 150 ml Becherglas, das als Vorlage dient, unter den Kühler stellen. Ein Destillationsvorstoß am Kühler entfällt.
- Kühlwasser mit dem Wasserhahn unter Beobachtung des Kühlwasserwächters so regulieren, dass es nicht zu stark läuft. Durch ständige Beobachtung des Kühlwasserwächters ist das Kühlwasser während der Reaktion zu kontrollieren.
- Stecker vom Heizpilz einstecken, Heizung einschalten und mit maximaler Leistung heizen.
- Siedetemperatur registrieren.
- Wenn ca. 30 ml Destillat übergegangen sind, führen Sie eine Farbreaktion mit Anilin zum Nachweis des im Wasser enthaltenen Furfurals durch: Dazu versetzen Sie 3 ml konzentrierte Essigsäure in einem sauberen Reagenzglas mit 15 Tropfen Anilin. Zum so bereiteten Nachweisreagenz lassen Sie etwas übergehendes Destillat tropfen, indem Sie das Reagenzglas mit dem Nachweisreagenz kurz unter den Auslauf des Kühlers halten. Der entstehende blutrote Farbstoff zeigt das Furfural an. Wenn der Assistent den positiven Nachweis des Furfurals kontrolliert hat, entsorgen Sie diese Lösung sofort in den Behälter für halogenfreie Lösungsmittel.
- Erhitzen Sie das Gemisch solange, bis ca. 80 ml Flüssigkeit abdestilliert sind. Dann wird die Heizung abgeschaltet, der Netzstecker gezogen und sofort die Hebebühne mit dem Heizpilz nach unten abgesenkt.
- Während der Destillation bereiten Sie auch das Fällungsreagenz zur Isolierung des Furfuralphenylhydrazons, indem 1,5 g Phenylhydrazin in ein 250 ml Becherglas eingewogen und mit 10 ml konzentrierter Essigsäure verrührt werden.
- Die erhaltenen 80 ml Destillat werden unter kräftigem Rühren mit einem Glasstab langsam zum Fällungsreagenz in das 250 ml Becherglas gegossen. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Phenylhydrazon ab. Man lässt 10 min stehen. (In dieser Zeit ist die Apparatur zu reinigen!)
- Danach wird abgesaugt (siehe Abb. 2), mit ca. 20 ml Wasser gewaschen und erneut scharf abgesaugt.

Zum Absaugen sind stets eine passende Gummimanschette und ein Filterpapier in richtiger Größe zu verwenden. Das Filterpapier ist vor dem Anlegen des Vakuums anzufeuchten. Das zu filtrierende Gemisch wird erst nach Anlegen des Vakuums in den Trichter der immer eingespannten Saugapparatur gegossen!



- Zur Reinigung des erkalteten Siedekolbens stellt man diesen auf einen Korkring in den Ausguss und lässt wenige Minuten aus einem Schlauch Wasser durch den Kolben fließen. Damit wird die noch im Kolben befindliche Schwefelsäure gefahrlos entfernt. Dann wird der Kolben mit einer Bürste gründlich gereinigt.
- Die Rohausbeute und das Schmelzintervall des auf der Tonplatte getrockneten Furfuralphenylhydrazons sind zu bestimmen!

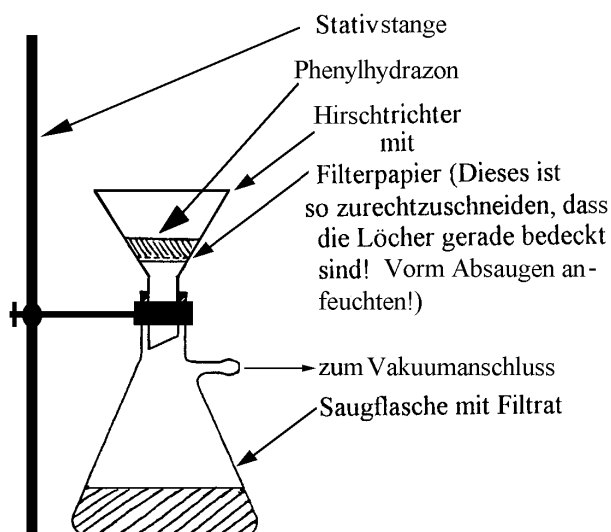
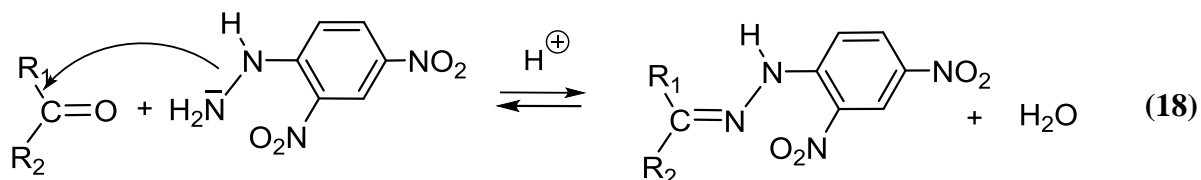


Abbildung 2

Filtrationsapparatur zum Absaugen des Furfuralphenylhydrazons

Entsorgung: Reagenzlösung vom Furfuralnachweis, wie beschrieben, in den Behälter für halogenfreie Lösungsmittel; Destillationsrückstand, wie beschrieben, in das Abwasser; Filtrat vom Rohprodukt in den Behälter für chemisch kontaminiertes Abwasser!

2.3. Versuch 3-2: Identifizierung eines unbekanntes Ketons als 2,4-Dinitrophenylhydrazon



Aldehyde und Ketone bilden nach der allgemeinen Gleichung (18) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin relativ schwerlösliche 2,4-Dinitrophenylhydrazone, die in reiner Form definierte Schmelzpunkte aufweisen und so zum qualitativen Nachweis dieser Carbonylverbindungen



und zu ihrer Identifizierung genutzt werden. Diese Schmelzpunkte sind dazu in analytischen Nachschlagewerken tabelliert, wie es auszugsweise in Tab. 1 dargestellt ist. Sie werden ein Keton aus dieser Tabelle erhalten und es durch den Schmelzpunkt des 2,4-Dinitrophenylhydrazons identifizieren!

Aufgaben: Erklären Sie, wie man eine unbekannte Substanz, die beim qualitativen Nachweis durch Bildung eines schwerlöslichen 2,4-Dinitrophenylhydrazons als Aldehyd oder Keton erkannt wird, eindeutig als Aldehyd oder Keton nachweist? Welche Reagenzien nutzt man dafür?

Arbeitsvorschrift

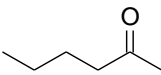

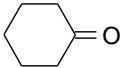
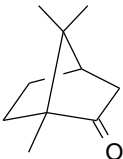
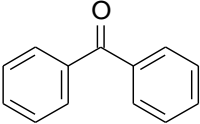
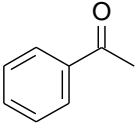
Bereiten Sie aus dem ausgegebenen, unbekanntem Keton und 3 ml Ethanol eine Lösung im Reagenzglas, die Sie mit 5 ml der ausstehenden 0,2 M 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in 50%iger Schwefelsäure versetzen.

Das Gemisch wird mittels Glasstab oder durch Schütteln gut durchmischt und das Reagenzglas 5 min in das 70 °C heiße Wasserbad gestellt. Danach stellen Sie das Reagenzglas zum Abkühlen in ein Becherglas mit Eiswasser. Wenn dabei das 2,4-Dinitrophenylhydrazon nach einigen Minuten nicht ausfällt, werden in Portionen von 1 ml noch 2 oder 3 ml Wasser zugesetzt, wobei nach jeder Zugabe gut durchmischt und mit dem Glasstab an der Reagenzglaswand gerieben wird. Der erhaltene Niederschlag wird mit einer Absaugapparatur aus Saugröhrchen, Gummimanschette und Hirschtrichter mit passendem Filterpapier abgesaugt (analog Abb. 2 nur mit Saugröhrchen anstelle der Saugflasche) und erst mit 5 ml kaltem Wasser und dann mit 3 ml Ethanol gewaschen und weitgehend trocken gesaugt. Das Absaugen erfolgt wie im Versuch 3-1 beschrieben! Bei jedem Waschen wird kurz belüftet, indem der Drehgriff am Dreiwegehahn senkrecht gestellt wird, so dass der rote Punkt auf dem Drehgriff am Dreiwegehahn in Richtung des Anschlusses an die Vakuumversorgungsleitung zeigt.

Vom Filterkuchen wird nur eine Spatelspitze 2,4-Dinitrophenylhydrazon auf der Tonplatte abgepresst und so ca. 15 min an der Luft getrocknet. (Der Rest des Hydrazons kann bereits entsorgt werden.) Von der auf der Tonplatte getrockneten Probe ist das Schmelzintervall zu bestimmen und mit dem Literaturwert zu vergleichen. Das Ergebnis und die beobachtete Farbe und Kristallform sind zu protokollieren.



Tabelle 1 Schmelzpunkte der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Ketonen

Keton	Formel	Schmp. / °C
Butylmethylketon ¹⁾ (2-Hexanon)		108
Aceton ¹⁾		126
Cyclohexanon ¹⁾		162
Campher ²⁾		164
Benzophenon ²⁾		232
Acetophenon ¹⁾		248

¹⁾ Flüssigkeit, ²⁾ Feststoff

Entsorgung: Die Filtrate in den Sammelbehälter für chemisch kontaminiertes Abwasser gießen. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazone in die Sammelflasche für Arylhydrazone geben.

2.4. Versuch 3-3: Synthese von Indigo

Arbeitsvorschrift

In einem 50 ml Rundkolben mit Magnetrührer werden 0,5 g o-Nitrobenzaldehyd in 5 ml Aceton gelöst. Unter Rühren fügt man 5 ml Wasser zu und danach tropfenweise 2,5 ml 1 N Natronlauge. Dabei tritt bald die blaue Indigofarbe auf, eventuell kommt die Reaktionsmischung zum Sieden. Nach Abklingen der Exothermie lässt man noch 5 min stehen. Der ausgefallene Indigo wird, wie unter 3-2 beschrieben, abgesaugt. (Achtung: Das spezielle



feinporige Filterpapier ist zu verwenden!) Es wird mit 10 ml Wasser gewaschen. Ermitteln Sie vom an der Luft auf der „Indigo“-Tonplatte getrockneten Produkt die Ausbeute.

Entsorgung: Filtrate in den Sammelbehälter für chemisch kontaminiertes Abwasser; Indigo in die Indigo-Sammelflasche.

Aufgabe: Berechnen Sie die theoretischen Ausbeuten in den Experimenten 3-1 und 3-3 und erläutern Sie Ihr Vorgehen zur Berechnung!



3. Protokoll

Versuch 3: Aldehyde und Ketone – Carbonylreaktionen

Datum:

Name:

Praktikumsgruppe:

Versuchsaufgaben:

Versuch 3-1: Synthese von Furfural aus Kleie

3 Reaktionsgleichungen (Xylanhydrolyse, Furfuralbildung, Hydrazonebildung) unter Verwendung von Konstitutionsformeln! Kurze Erläuterung Ihrer Beobachtungen, Angaben zum Schmelzintervall, Form und Farbe der Kristalle und zur Ausbeute (Angabe wie üblich in g und % der theoretisch möglichen Menge)!

Versuch 3-2: Identifizierung eines unbekanntes Ketons als 2,4-Dinitrophenylhydrazon

Reaktionsgleichung unter Verwendung von konkreten Konstitutionsformeln (d. h. für Ihr identifiziertes Keton)! Kurze Erläuterung Ihrer Beobachtungen (unbedingt Eigenschaften des unbekanntes Ketons angeben), Angaben zum Schmelzintervall, Form und Farbe der Kristalle des Hydrazons!

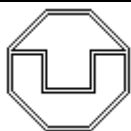
Versuch 3-3: Synthese von Indigo

Bruttoreaktionsgleichung unter Verwendung von Konstitutionsformeln! Kurze Erläuterung Ihrer Beobachtungen, Angaben zu den Eigenschaften des Indigos und zu seiner Ausbeute (Angabe wie üblich in g und % der theoretisch möglichen Menge)!



4. Einstufung der verwendeten Chemikalien

Chemikalienname	Signal-wort	Pictogramme	Einstufung	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	Gefahr		Entzündbare Flüssigkeit (Kat. 2), Augenreizung (Kat. 2), Spezifische Zielorgan-Toxizität - einmalige Exposition (Zentralnervensystem) (Kat. 3)	225, 319, 336, EUH066.	210, 261, 305 + 351 + 338
Acetophenon	Achtung		Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Verursacht schwere Augenreizung	H302 H319	P305 + P351 + P338
Anilin	Gefahr		Akute Toxizität, Einatm., Haut und Oral (Kat.3), Schwere Augenschädigung (Kat. 1), Sensibilisierung durch Hautkontakt (Kat. 1), Keimzell-Mutagenität (Kat. 2), Karzinogenität (Kat. 2), Spezifische Zielorgan-Toxizität - wiederh. Exp. (Kat. 1), Blut, Spezifische Zielorgan-Toxizität - wiederh. Exp. (Kat. 1), Akute aq. Toxizität (Kat. 1), Chronische aq. Toxizität (Kat.1)	301+ 311+ 331, 317, 318, 341, 351, 372, 400, 410.	311, 261, 273, 280, 301+310, 305+351+338
Benzophenon	Achtung		Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung	H410	--
Campher	Achtung		Entzündbarer Feststoff. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen Kann die Organe (Lungen) bei Einatmen schädigen.	H228 H302 + H332 H371	P210 P260 P301 + P312 + P330 P370 + P378
Cyclohexanon	Gefahr		Flüssigkeit und Dampf entzündbar. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen Verursacht Hautreizungen. Verursacht schwere Augenschäden.	H226 H302 + H312 + H332 H315 H318	P280 P305 + P351 + P338
Dinitrophenylhydrazin, 2,4-	Gefahr		Entzündbarer Feststoff (Kat. 1), Akute Toxizität, Oral (Kat. 4), In trockenem Zustand explosionsgefährlich.	228, 302, EUH001.	210
Essigsäure H ₃ C-COOH	Gefahr		Entzündbare Flüss. (Kat. 3) Metall. korr. Kat. 1; Hautätz. Kat. 1A	226, 290, 314.	280, 305+351+338, 310



Ethanol	Gefahr		Entzündbare Flüssigkeit Kat. 2	225	210
Hexanon, 2-	Gefahr	 	Flüssigkeit und Dampf entzündbar. Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.	H226 H336 H361f H372	P261 P281 P314
Indigo	Achtung		Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition	H373	--
Natriumhydroxid 1N NaOH	Gefahr		Korrosiv gegenüber Metallen (Kat. 1), Ätzwirkung auf die Haut (Kat. 1A)	290, 302, 314	280, 305 + 351 + 338 310
Nitrobenzaldehyd, o-	Achtung		Akute Toxizität, Oral (Kat. 4), Reizwirkung auf die Haut (Kat. 2), Augenreizung (Kat. 2), Spezifische Zielorgan-Toxizität - einmalige Exposition (Kat. 3).	315, 302, 319, 335.	261, 305+351+338
Phenylhydrazin	Gefahr	 	Karzinogenität (Kat. 1B), Keimzell-Mutagenität (Kat. 2), Akute Toxizität, Einatm., Haut und Oral (Kat. 3), Spezifische Zielorgan-Toxizität - wiederh. Exp. (Kat. 1), Augenreizung (Kat. 2), Reizwirkung auf die Haut (Kat. 2), Sensibilisierung durch Hautkontakt (Kat. 1), Akute aquatische Toxizität (Kat. 1).	301, 311, 315, 317, 319, 331, 341, 350, 372, 400.	201, 261, 273, 280, 301+310, 305+351+338.
Schwefelsäure 25% H ₂ SO ₄ 50% H ₂ SO ₄	Gefahr		Korrosiv gegenüber Metallen, Kat. 1; Hautätz., Kat. 1A	290, 314.	280, 305+351+338, 310