

Organisch-chemisches Grundpraktikum ab WS 2011/2012  
Anhang zu den Grundoperationen und zur Synthese der Präparate 4, 6, 7 und 9a

**Grundoperation: fraktionierte Destillation**

Literatur: Organikum, 23. Auflage, Wiley-VCH, Abschnitt 2.3

Anlagentyp: Destillationsanlage mit Vigreux-Kolonne und Spinne (Normaldruck)

Die verschiedenen Stoffgemische werden von den SHK ausgegeben, in Mengen die einem 100-ml-Rundkolben als Destillationsvorlage entsprechen.

Nach erfolgreicher destillativer Trennung sollen die beiden Flüssigkeiten anhand ihrer Siedetemperaturen und Brechungsindices identifiziert werden.

**Grundoperation: Filtration/Umkristallisation**

Gemisch: Seesand/Benzoesäure/Lebensmittelfarbe

Das 5 g des Gemisches werden in wenig Wasser suspendiert und bis zum Rückfluss erhitzt. Danach wird solange portionsweise Wasser zugegeben, bis sich die Benzoesäure und der Farbstoff gerade vollständig gelöst haben. Die heiße Lösung wird über einen heißen Büchnertrichter mit Filterpapier filtriert, um den Seesand zu entfernen. Anschließend wird die heiße Lösung langsam abgekühlt, wobei die Benzoesäure auskristallisiert. Das Kristallisat wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Eventuell muss ein weiteres Mal umkristallisiert werden.

Der Schmelzpunkt der getrockneten Benzoesäure wird bestimmt und dokumentiert. Die gereinigte Benzoesäure wird dem Assistenten zur Überprüfung abgegeben.

**1. 1,4,4a,5,8,8a,9a,10a-Octahydro-1,4;5,8-dimethanoanthrachinon (Diels-Alder-Reaktion)**

Das Cyclopentadien ist frisch zu destillieren und im Kühlschrank aufzubewahren. Nach Gebrauch bitte sofort in den Kühlschrank zurückstellen!

2,80 g (26,0 mmol) *p*-Benzochinon, in 8 ml Toluol suspendiert, gehen auf Zusatz von 3,80 g (58,0 mmol) Cyclopentadien unter Selbsterwärmung (bis ca. 60 °C) in Lösung (äußere Wasserkühlung). Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur ist das farblose Produkt auskristallisiert. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad versetzt man mit 8 ml Pentan und lässt erkalten. Nach Absaugen und Waschen mit wenig Pentan erhält man 5,7 g des Produkts (91 %) mit einem Schmelzpunkt von 155-157 °C. Wenn erforderlich, wird es aus Ethanol umkristallisiert.

**2. (-)-Menthon**

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Magnetührer werden 7,8 g (50,0 mmol) Menthol in 50 ml Eisessig und 7 ml Wasser gelöst. Unter Eiskühlung werden 6,0 g (27,5 mmol) Calciumhypochlorit (Gehalt 65 %) langsam innerhalb von 1 h über den freien Schliff portionsweise zugegeben (Schliffstopfen nach Zugabe immer wieder aufsetzen). Die Temperatur der

Organisch-chemisches Grundpraktikum ab WS 2011/2012  
Anhang zu den Grundoperationen und zur Synthese der Präparate 4, 6, 7 und 9a

Reaktionsmischung soll 20 bis 25 °C nicht übersteigen. Nach Ende der Zugabe wird noch 1 h bei Raumtemperatur, anschließend 30 min bei 60 °C weitergerührt, bis die Reaktionsmischung beim Tüpfeln auf Iod-Stärke-Papier keine Blaufärbung mehr verursacht. Anschließend werden zu der Reaktionsmischung portionsweise unter Rühren 70 ml einer etwa 20 %igen Natronlauge zugegeben und noch 5 min nachgerührt.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in einem 500-ml-Scheidetrichter mit 70 ml gesättigter Kochsalzlösung vermischt und dreimal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml 2 N Natronlauge, anschließend zweimal mit je 30 ml Wasser ausgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernen des Trockenmittels werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss unter Grobvakuum fraktioniert destilliert. Man erhält das (-)-Menthon als farblose, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 5,4 – 6,1 g (70 – 80 %); Sdp.: 94 – 96 °C (20 hPa);  $n_D^{20} = 1,4505$

### 3. 2-(3-Nitrophenyl)-1,3-dioxolan

In einem 100-ml-Rundkolben werden 3,02 g (20,0 mmol) 3-Nitrobenzaldehyd und 50 ml Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe von 1,36 g (22,0 mmol) Ethandiol und 38 mg (0,20 mmol) 4-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wird die Reaktionsmischung am Wasserabscheider (befüllt mit Toluol) unter Rühren für 1,5 h unter Rückfluss erhitzt.

Zur Aufarbeitung wird das Toluol aus der abgekühlten Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleibt ein gelblich öliger Rückstand als Rohprodukt.

Zur Entfernung von nicht umgesetztem Aldehyd als Natriumhydrogensulfit-Addukt wird das Rohprodukt in 40 ml *tert*-Butylmethylether gelöst und einmal mit 10 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogensulfit-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat und Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Beim Trocknen unter Feinvakuum kristallisiert das Produkt in langen gelblichen Nadeln aus.

Ausbeute 3,76 g (19,26 mmol, 96 %); Schmelzpunkt: 57-58 °C

Wenn eine weitere Reinigung nötig ist, kann die Substanz aus einem Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether im Volumenverhältnis 1:1 (etwa 9 ml) umkristallisiert werden. Man sollte die Lösung zugedeckt bei Raumtemperatur stehen lassen (bei Bedarf 1-2 Tage) bis Kristalle ausfallen, weil sich bei raschem Abkühlen im Eisbad meist ein Öl abscheidet. Nach kurzem Kühlen im Eisbad wird die Substanz über einen kleinen Hirschtrichter abgesaugt und im Exsikkator bei vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### Anmerkung:

Sowohl die abfiltrierte Reaktionslösung, als auch die ausgeschüttelte *tert*-Butylmethyletherlösung sollte bis zum Abrotieren des Lösungsmittels nicht zu lange aufbewahrt werden, weil durch eventuell vorhandene Spuren von Säure und Wasser die Gefahr der Rückspaltung des Acetals besteht. Auch beim Umkristallisieren sollte die Lösung nicht länger als nötig erhitzt werden.



Organisch-chemisches Grundpraktikum ab WS 2011/2012  
Anhang zu den Grundoperationen und zur Synthese der Präparate 4, 6, 7 und 9a

**4. Triphenylbenzylphosphoniumchlorid**

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührfisch, Rückflusskühler und Innenthermometer werden 6,56 g (0,025 mol) Triphenylphosphin vorgelegt und unter kräftigem Rühren mit 3,55 g (0,028 mol) Benzylchlorid versetzt und für 15 Minuten im Ölbad auf 100 °C erwärmt. Das Produkt fällt beim Abkühlen als feine weiße Kristalle aus. Das Produkt wird abgenutscht, zweimal mit jeweils 25 ml iso-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.