

Untersuchungsmethoden der organischen Chemie

Identifizierung organischer Verbindungen

Eine unbekannt organische Verbindung wird zunächst einer *Vorprobe* unterzogen. Als Vorproben in der organischen analytischen Chemie sind solche einfachen Beobachtungen, (Aggregatzustand, Farbe, Geruch) Reaktionen (Erhitzen) oder Verfahren (pH-Messung, Löslichkeitsprobe) geeignet, die ohne einen aufwändigen Versuchsgang durchzuführen sind, und Aussagen über eine unbekannt Substanz ermöglichen. Die Vorproben selbst reichen aber für die Identifizierung der Probe keineswegs aus, auch weitere Schritte der Analyse müssen unbedingt durchgeführt werden.

Das Ziel der *qualitativen organischen Analyse* besteht darin, die Elemente, die am Aufbau der Verbindung beteiligt sind zu identifizieren. Der nächste Schritt besteht darin, mit Hilfe der *quantitativen Elementar-Analyse* die Summenformel der Verbindung zu bestimmen. Dann sind die Methoden der *Strukturaufklärung* notwendig, um die Strukturformel zu bestimmen.

Heizproben

Während die meisten anorganischen Verbindungen thermisch stabil sind, haben die organischen Verbindungen im Allgemeinen eine niedrige thermische Stabilität. Sie sind wärmeempfindlich und durch Erhitzen leicht zersetzbar. Die meisten organischen Verbindungen sind brennbar, sie werden zuerst verkohlt, dann vollständig verbrannt. Als Produkte der sog. „Pyrolyse“ können kleine Moleküle von flüchtigen und relativ einfach nachweisbaren Stoffe (NH_3 , H_2S , Acetaldehyd) entstehen.

Bei der Heizprobe wird zweckmäßigerweise eine Spatelspitze (etwa 0,1 g) Substanz in einer Porzellanschale mit einer Bunsenflamme erhitzt. (Vorsicht! Die Temperatur soll vorsichtig erhöht werden. Es ist verboten, während des Vorgangs sich über die Schale beugen.) Die ev. Auftretende Änderung der Aggregatzustände, die Farbänderungen; die Zersetzung, die Gas- oder Dampfentwicklung oder die Sublimation sind sehr informativ.

Versuch 1

Erhitzen verschiedener Proben

Durchführung

Es werden in einem Porzellantiegel folgende Substanzen erhitzt:

- Eine Spatelspitze $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird mehreren Minuten lang stark erhitzt. Am Anfang soll die Entweichung des Kristallwassers beobachtet werden!
Nach Abkühlen wird das Produkt in $2\text{-}3 \text{ cm}^3$ Wasser gelöst und aus der Lösung werden die Ca^{2+} und Cl^- Ionen nachgewiesen.
- Weinsteinsäure wird vorsichtig erhitzt. Bleibt nach dem Erhitzen ein Rückstand zurück?
- Ca-Salz von Acetylsalicylsäure wird längere Zeit erhitzt. Nach abkühlen des Produktes werden anorganische Nachweisreaktionen mit dem Rückstand durchgeführt. (Der Rückstand löst sich in verdünnter Salzsäure.)

Vergleichen Sie die drei Versuche!

Welche Produkte werden entstehen?

Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen der Nachweisreaktionen auf!

Versuch 2

Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff

Die meisten organischen Verbindungen können vollständig verbrannt werden. Häufig leuchtet die Flamme durch die glühenden Kohlenstoffpartikel oder sie rußt. Verbrennt man vollständig eine organische Verbindung, so bildet sich Kohlenstoffdioxid, das mit Kalkwasser nachgewiesen werden kann.

Durchführung

Erhitzen Sie eine kleine Menge Oxalsäure gemischt mit Kupfer(II)oxid (CuO) (~ 1:4) in einem reinen, trockenen Reagenzglas. Leiten Sie die Verbrennungsgase durch ein - mit einem durchbohrten Stopfen mit dem Reagenzglas verbundenes - U-Rohr ins Kalkwasser! Beobachten Sie die Innenwand des Reagenzglases!

(Das U-Rohr muss 2-3 cm tief ins Kalkwasser getaucht werden! Die Entstehung eines Unterdruckes muss durch ständiges Erhitzen des Reagenzglases vermieden werden! Vor beenden des Erhitzens muss das Rohr aus dem Kalkwasser herausgezogen werden!)

Versuch 3

Nachweis des Stickstoffs, des Schwefels und des Phosphors in Proteinen

Werden Proteine mit konzentrierter Natronlauge (Natriumhydroxid) gekocht entwickelt sich vom Stickstoffgehalt beim Erhitzen Ammoniak. Das Ammoniak kann mit Universalindikatorpapier nachgewiesen werden (Blaufärbung). Das Schwefelgehalt der Proteine wird bei der Behandlung mit konzentrierter Natronlauge als Sulfidion vorliegen. Die Sulfidionen bilden mit Bleiionen einen schwarzen Niederschlag: Blei(II)-Sulfid, (PbS). Das Phosphatestergehalt der Proteine wird nach der Behandlung in der Form von Phosphaten vorliegen. Die Phosphate können mit Ammoniummolybdatlösung als Ammonium-molybdophosphat (gelber Niederschlag) nachgewiesen werden (siehe auch: Reaktionen der Anionen 5.3.).

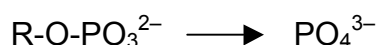
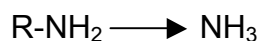
Durchführung

In einem Reagenzglas wird eine kleine Menge Milchpulver, oder Quark, oder Eiweiß mit etw. 3 ml 40% Natronlauge sorgfältig vermischt und in einem Wasserbad mit siedendem Wasser einige Minuten lang erhitzt.

Mit einer Pinzette wird ein angefeuchtetes Universalindikatorpapier Streifen über das Reagenzglas gehalten. Die Verfärbung des Indikators beweist die Entwicklung des Ammoniaks.

Die Lösung wird abgekühlt, und in Zwei geteilt! Die erste Portion wird mit einigen Tropfen Blei(II)acetat Lösung ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) versetzt. Erst wird die Farbe der Lösung dunkler, dann entsteht schwarzer Blei(II)-Sulfid Niederschlag. Die zweite Portion der Lösung wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit 1-2 cm^3 Ammoniummolybdatlösung ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag. In der Gegenwart von Reduziermittel (z.B. Laktose) verfärbt sich die Lösung blau. Es bildet sich das sog. „Molybdänblau“: $(\text{MoO})_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Bei der Zersetzung des Proteins entstehen:



Versuch 4

Nachweis der Halogenatome durch Flammenfärbung

Bei der thermischen Zersetzung der organischen Halogenverbindungen entstehen Wasserstoffhalogenide, die in der Anwesenheit vom Kupfer flüchtige Kupferhalogenide bilden, die die Flamme grün verfärben (Beilsteinprobe).

Durchführung: Glühen Sie einen dickeren Kupferdraht in einer Bunsenflamme aus. Tauchen Sie den Draht in Trichloressigsäure und bringen Sie den anschließend in eine nicht leuchtende Bunsenflamme! Beobachten Sie die Flammenfärbung!

Reaktionen der funktionellen Gruppen

Die funktionellen Gruppen sind mit dem Molekülgerüst verknüpften Atomgruppen (oder einzelnen Heteroatome z.B. Ethergruppe) der organischen Verbindungen, die die Eigenschaften der organischen Verbindungsklassen bestimmen.

Reaktionen der ungesättigten organischen Verbindungen

Charakteristische Reaktionen der ungesättigten organischen Verbindungen (Alkene, Alkine) sind Oxidation, Reduktion und Addition. Die Addition von Alkenen/Alkinen erfolgt an der Doppel-/Dreifachbindung. Die Additionsreaktionen müssen oft katalysiert werden.

Versuch 5

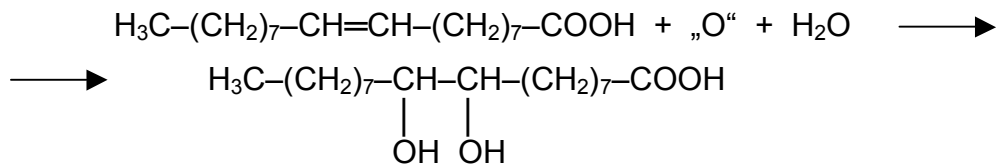
Nachweis der -C=C- Doppelbindung mit Kaliumpermanganatlösung

Alkene entfärben eine angesäuerte, violette Kaliumpermanganat-Lösung (Reaktionsmechanismus: Elektrophile Addition). Elektrophile Addition ist eine Reaktion, bei der ein Elektrophil an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung addiert wird. Auf dieser Reaktion beruhen auch die typische Nachweismethoden der Alkene. Im Allgemeinen werden die Alkene von chemischen Oxidationsmitteln ziemlich leicht oxidiert. Das Reagenz greift die π -Elektronen der Doppelbindung an. Die Alkene reagieren mit Kaliumpermanganat unter Bildung von Glykolen. Im Verlauf der Reaktion entfärbt sich das Permanganat (praktisch farblose Mn^{2+} Ionen werden gebildet).

Durchführung:

Einige Tropfen saure Kaliumpermanganatlösung wird unter ständigem Schütteln zu einigen Tropfen Speiseöl gegeben. Die nächsten Tropfen Reagenz wird erst dann zugeben, wenn die Lösung wieder entfärbt ist! Die Entfärbung ist ein Nachweis für --C=C-- Doppelbindungen.

Die Reaktion der Ölsäure:



Benennen Sie das Produktmolekül!

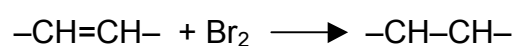
Versuch 6

Bromierung von Alkenen

Die Bromierung bezeichnet eine chemische Reaktion zur Einführung eines oder mehrerer Bromatome in ein organisches Molekül. Die Bromierung von Alkenen/Alkinen erfolgt an der Doppel-/Dreifachbindung und ist der für Alkene typische Reaktion: die elektrophile Addition. Gibt man Alkene oder andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Brom zusammen, wird Brom an das Alken addiert und es tritt eine rasche Entfärbung des Gemisches ein. (Eine Bromlösung in Chloroform ist dunkelrot bis braun gefärbt, während die ungesättigte Verbindung und das zugehörige Bromaddukt üblicherweise farblos sind. Wenn die Bromlösung zur ungesättigten Verbindung zugetropft wird, verschwindet die Bromfarbe.)

Durchführung:

5%-ige Brom-Lösung (Brom in CHCl_3 gelöst) wird zu einigen Tropfen Speiseöl getropft. (Speiseöl beinhaltet mehrere ungesättigte Komponenten, hauptsächlich Ölsäure-Ester.) Die Entfärbung ist ein Nachweis für --C=C-- Doppelbindungen. (Vorsicht! Das Brom ist stark ätzend, beim Hautkontakt muss sofort zuerst mit fließendem Wasser, dann mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung abgespült werden! Den Laborleiter verständigen!)





Reaktionen der Aromaten

Benzol und die Benzolderivate haben wegen ihrer stabilen, delokalisierten π – Elektronenwolke eine hohe chemische Stabilität. Charakteristische Reaktionen dieser Verbindungsklasse sind die elektrophile Substitutionsreaktionen, z.B. die Halogenierung, die Nitrierung und die Sulfonierung, Friedel-Crafts Reaktion.

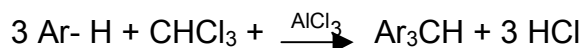
Die Alkylierung und Acylierung der aromatischen Verbindungen wird im Allgemeinen als Friedel-Crafts Reaktion bezeichnet. Das Elektrophil ist ein Carbokation, das entweder aus einem Alkylhalogenid durch Abspaltung des Halogenidions mit Hilfe einer Lewis-Säure (z.B. AlCl_3) als Katalysator oder durch Protonierung eines Alkens erzeugt werden kann (siehe auch Hart: Organische Chemie S.153.) In der Friedel-Crafts Reaktion entstehen oft farbige Produkte, deshalb können diese Reaktionen als eine Nachweisreaktion von Aromaten dienen.

Versuch 7

Friedel-Crafts-Reaktion

Durchführung:

Auf ein trockenes Uhrglas (das auf einer weißen Unterlage liegt) werden 3-4 Tropfen CHCl_3 und 1-2 Tropfen Benzol (oder Toluol, oder einige Naphtalinkristalle) gegeben. Es werden 1-2 kleine wasserfreie AlCl_3 Kristalle zugegeben. (Vorsicht! AlCl_3 ist stark ätzend und hygroskopisch. Es kann HCl -Gas entstehen!)



Es entstehen farbige Produkte.

Die Produkte müssen separat entsorgt werden. Behälter befindet sich unter dem Abzug!

Warum hat das $[\text{Ar}_3\text{C}]^+$ -Ion eine charakteristische Farbe?

Welche weiteren Triphenylmethan-Farbstoffe kennen Sie?

Reaktionen der organischen Halogenverbindungen

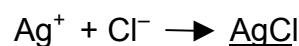
Organische Halogenverbindungen enthalten verschieden starke Kohlenstoff-Halogen Bindungen. Der Nachweis des negativ polarisierten Halogenatoms erfolgt durch Versetzung der Probe mit ethanolischer Silbernitrat Lösung. (Das AgNO_3 soll in Ethanol gelöst werden, da die meisten organischen Halogenverbindungen nicht wasserlöslich sind!)

Versuch 8

Silbernitrat-Probe

Durchführung:

Je 1-2 Tropfen Chlorbenzol, Chloroform, *tert*-Butylchlorid und Benzoylchlorid werden mit jeweils 0,5 ml alkoholischen Silbernitratlösung in (trockenen) Reagenzgläsern vermischt. Die Zeit, die zum Auftreten einer Trübung notwendig ist, wird beobachtet.



In welchem Zusammenhang stehen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Polarität der Kohlenstoff-Halogen Verbindung?

Reaktionen der Alkohole

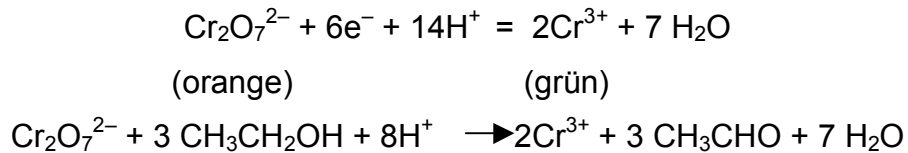
Die alkoholische Hydroxylgruppe kann oxidiert, reduziert, alkyliert und acyliert werden.

Versuch 9

Oxidation der Alkohole mit Kaliumdichromat

Die Oxidation von primären Alkoholen ergeben Aldehyde die weiter zu Carbonsäuren oxidiert werden können.

In schwefelsäurer Lösung oxidiert Kaliumdichromat primäre Alkohole zu Aldehyden bzw. Carbonsäuren, wobei das Kaliumdichromat zu grünes, dreiwertiges Chromsulfat reduziert wird. Primäre und sekundäre Alkohole bewirken eine Umfärbung der Lösung von orange nach grün. Tertiäre Alkohole reagieren nicht.



(Diese Farbänderung dient zum Nachweis von Ethanol in Atemluft, mit Hilfe von Teströhrchen im Straßenverkehr.)

Durchführung:

Je 1-2 Tropfen eines Alkohols (Ethanol, Isopropanol, *tert*-Butanol) werden im Reagenzglas jeweils mit ein paar Tropfen schwefelsaurer Kaliumdichromat-Lösung versetzt.

Reaktionen der Phenole

Phenole sind Verbindungen, mit einer Hydroxylgruppe an einem aromatischen Benzolring. Da die Alkohole und Phenole dieselbe funktionelle Gruppe enthalten, weisen sie viele ähnliche Eigenschaften auf. Die –OH Gruppe kann in Estherbildungs- oder Etherbildungsreaktion gebracht werden. Die Phenole besitzen auch die charakteristischen Reaktionen der Aromaten. Der Benzolring zeigt elektrophile Substituosreaktionen. Die delokalisierte Elektronenwolke und die –OH Gruppe stehen miteinander in Wechselwirkung. Der Benzolring zieht die Elektronen der –OH Gruppe an, deswegen ist sie in den Phenolen sauer. Die –OH Gruppe stößt die Elektronen des Ringes ab, deshalb können die H-Atome in *ortho*- oder *para*-Position substituiert werden.

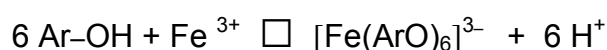
Versuch 10

Nachweisreaktion mit Eisen(III)-chlorid

Die –OH Gruppe der Phenole und Enole bilden mit Schwermetallkationen farbige Komplexe.

Durchführung:

Einige Tropfen verdünnte Eisen(III)-chlorid-Lösung werden zu je 1 ml verdünnte Phenol-, β -Naphthol- und Salicylsäure-Lösungen gegeben.

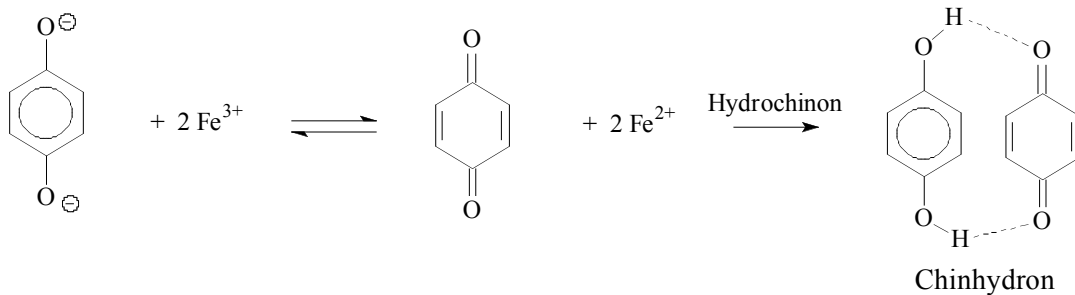


(Phenol ergibt eine rot-violette Färbung, die Naphtole ergeben grün-violette Färbungen.)

Versuch 11

Oxidierende Wirkung des Ferrichlorids

Das Fe(III)-Ion ist ein Oxidationsmittel. Wenn zu einer Hydrochinonlösung eine größere Menge FeCl₃-Lösung zugetropft wird, entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag. Das Produkt ist das sog. „Chinhydron“.



Durchführung:

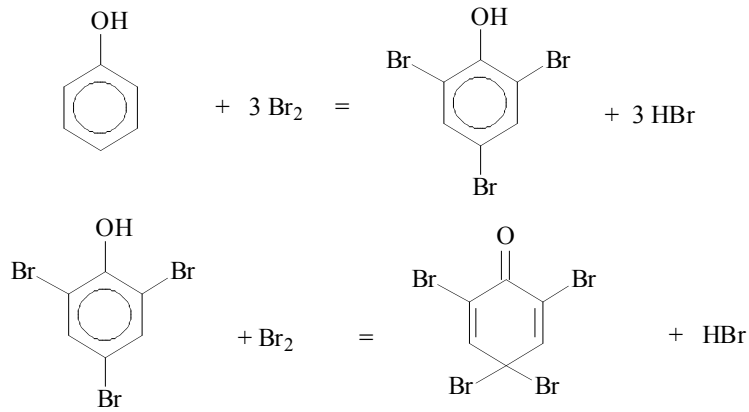
Hydrochinon Lösung wird mit einigen Tropfen *konzentrierter* Eisen(III)-chlorid Lösung versetzt. Das Kristallisieren kann durch Reiben an der Wand des Reagenzröhrchens (mit einem Glasstab) angeregt werden.

↑↑↑↑↑ **Letzter Versuch der Woche 4.** ↑↑↑↑↑

Versuch 12

Bromierung

Der aromatische Ring des Phenols kann auch ohne Katalysator in *ortho*- oder *para*-Position substituiert werden. Die bromierte Phenolderivate lösen sich nicht in Wasser.



Durchführung:

Bromwasser (Vorsicht, Bromwasser ist stark ätzend!) wird tropfenweise zur ca. 0,5 cm³ Phenol-Lösung gegeben. Es entsteht – abhängig von der zugegebenen Menge Bromwasser – erst ein weißer, nach Zugabe weiteren Tropfen Bromwasser ein gelber Niederschlag.

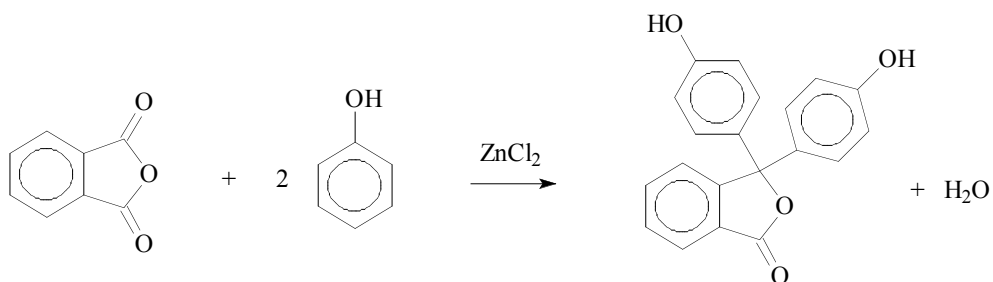
Charakterisieren Sie das Elektronensystem der beiden Produkte!

Versuch 13

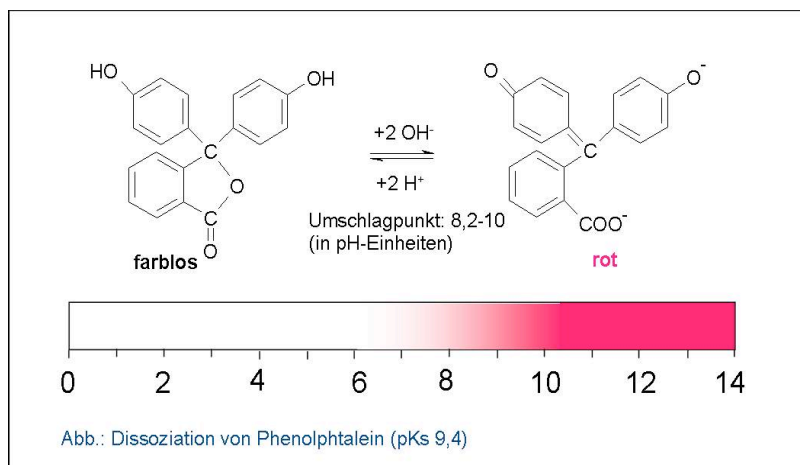
Friedel-Crafts-Reaktion

Die Phenole zeigen auch die charakteristischen Reaktionen der Aromaten. Der Benzolring kann durch Elektrophilen leicht angegriffen werden.

Phenolphthalein wird durch Friedel-Crafts-Reaktion aus den Ausgangsmaterialien Phthalsäureanhydrid und Phenol synthetisiert. Dabei setzt man Zinkchlorid (ZnCl₂) als Katalysator ein.



Phenolphthalein lässt sich auf Grund der unterschiedlichen Farbigkeit der protonierter und deprotonierter Form als Indikator einsetzen.



Durchführung:

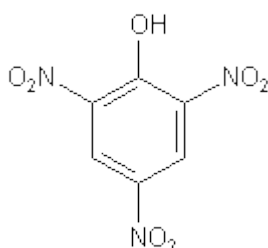
In ein trockenes Reagenzglas wird je eine Spatelspitze Phenol (fest!), Phthalsäureanhydrid und wasserfreies (ohne Kristallwasser) ZnCl_2 gegeben. Das Gemisch wird über eine Bunsenflamme vorsichtig zusammengesmolzen. Nach Abkühlen erstarrt das Gemisch, und soll in Methanol aufgelöst werden. Ein Tropfen der so entstandenen Phenolphthalein-Lösung zeigt mit NaOH-Lösung eine rote Farbe; angesäuert wird die Lösung wieder farblos.

Wenn man statt Phenol Resorcin verwendet, entsteht Fluoreszein. Was bedeutet der Name „Fluoreszein“? Schreiben Sie dessen Strukturformel auf!

Versuch 14

Säurenstärke der Phenole

Der Benzolring zieht die Elektronen der phenolischen $-\text{OH}$ Gruppe an sich. Deswegen ist die $-\text{OH}$ -Gruppe der Phenolen sauer. Wenn das Benzolgerüst weitere elektronenanziehende Substituenten besitzt, wird die $-\text{OH}$ Bindung noch polarisierter. Die Säurenstärke der Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) z.B. erreicht die Stärke der starken Mineralsäuren!



Durchführung:

Tropfen Sie 1-1 Tropfen Phenol- und Pikrinsäure-Lösung auf ein Stückchen Universal-Indikatorpapier! Bestimmen Sie mit Hilfe der Eichskala die pH-Werte der Phenol- und Pikrinsäure-Lösungen!

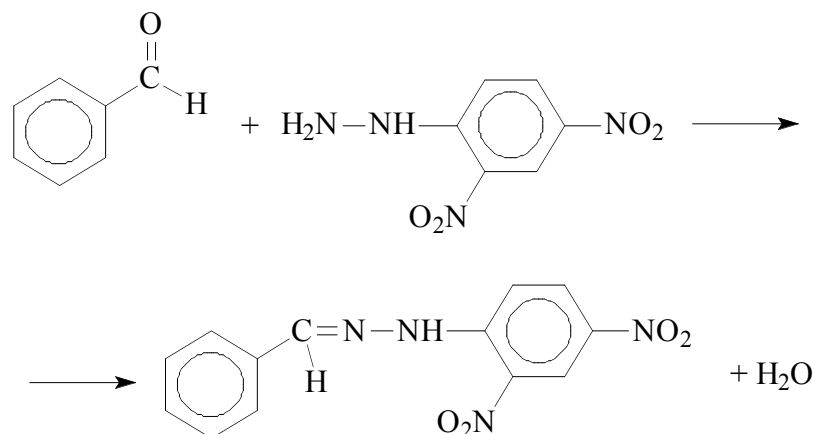
Reaktionen der Carbonylgruppe

Die Carbonylgruppe (-C=O Gruppe, engl. *carbonylic group*), ist Bestandteil vieler organisch-chemischer Verbindungen. Sie ist gekennzeichnet durch ein Kohlenstoffatom, das ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom trägt. Enthält ein Molekül eine Carbonylgruppe, bezeichnet man es auch als Carbonylverbindung. Die hohe Reaktivität der Carbonylgruppe beruht auf der polarisierten Doppelbindung zwischen dem elektronegativeren Sauerstoff und dem elektropositiveren Kohlenstoff. Durch die Elektronegativitätsdifferenz steht die Carbonylgruppe für Reaktionen mit *Nucleophilen* zur Verfügung. Ein wichtiger Aspekt der Carbonylchemie ist die so genannte Keto-Enol-Tautomerie. Carbonyle liegen im chemischen Gleichgewicht überwiegend mit ihrer "Enolform" vor.

Versuch 15

Kondensation (Herstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon)

Eine Kondensationsreaktion ist eine chemische Reaktion, bei der zwei Moleküle sich miteinander verbinden und dabei ein einfaches Molekül (Wasser, Ammoniak, Chlorwasserstoff oder andere) abgespalten wird.



Die Hydrazynderivate reagieren gern mit Oxoverbindungen. Häufig wird das 2,4-Dinitro-Derivat verwendet, da dieses mit Aldehyden und Ketonen auch in stark

säurer Lösung zu den entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazonen reagiert, die sich durch besonders gute Kristallisationsfähigkeit auszeichnen. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone haben eine gelbe bis orange Farbe. Der Schmelzpunkt der 2,4-Dinitrophenylhydrazone ist für die Oxoverbindungen sehr typisch, wird für die Identifizierung der Oxoverbindungen verwendet.

(Reaktionen von Aldehyden und Aminen haben in biologischen Systemen eine große Bedeutung; es sei hier nur auf der Chemie des Sehens (Reaktion von Retinal mit Opsin zum Rhodopsin) verwiesen.)

Durchführung:

Zu zwei Reagenzröhrchen werden je 1 cm³ 2,4-Dinitrophenylhydrazin·HCl Lösung gegeben. Man gebe 2-3 Tropfen Aceton bzw. Benzaldehyd Lösung zu. Nach gewisser Zeit bildet sich ein gelber bzw. orangefarbiger Niederschlag.

Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!

Oxidation der Aldehyde

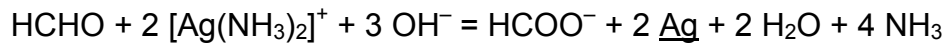
Aldehyde werden leicht zu Carbonsäuren oxidiert. Dabei werden die Reaktionspartner reduziert. (Ketone dagegen können nur schwieriger, durch Kettenspaltung oxidiert werden!)

Versuch 16

Silberspiegelprobe (Tollens-Probe)

Durchführung:

In ein fettfreies, sauberes Reagenzglas wird 2-3 cm³ Silbernitratlösung gefüllt. Zur Silbernitratlösung wird tropfenweise Ammoniaklösung gegeben bis der entstehende Niederschlag verschwindet. Die Lösung wird nun mit 1-2 Tropfen wässriger Formaldehydlösung versetzt. Anschließend wird das Gemisch leicht erwärmt (z.B. in einem Wasserbad). An der Reagenzglaswand wird im Idealfall ein Silberspiegel gebildet. (Voraussetzung für die Bildung eines Silberspiegels ist eine fettfreie Glasoberfläche, andernfalls wird nur ein schwarzer Niederschlag beobachtet.)



Ein großer Ammoniaküberschuß erschwert das Entstehen von Silber. Warum?

Vorsichtsmaßnahmen: Unverbrauchtes Tollens Reagens ist zu vernichten, da sich beim Stehen lassen ein explosiver Niederschlag bilden kann.

Versuch 17

Die FEHLINGSche Probe

Durchführung:

Zunächst werden in ein fettfreies, sauberes Reagenzglas die Fehlingschen Lösungen (Fehling I: CuSO₄-Lösung und Fehling II: K-Na-Tartarat-Lösung) zusammengegeben (1:1), bis der zuerst entstehender Niederschlag verschwindet und es eine klare, tiefblaue Lösung entsteht. Hier hinein wird nun 0,5 cm³ Formaldehydlösung gegeben und unter leichtem Schütteln im Wasserbad (ca. 80 °C) ca. zwei Minuten lang erwärmt (Aufkochen vermeiden). Rotes Kupfer(I)-oxid wird gebildet. (Beim großen Aldehydüberschuss kann sich an der Reagenzglaswand ein Kupferspiegel bilden.)

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung auf!

(Die Aldehyde können ihre Reaktionspartner nur im basischen Milieu reduzieren. Die Schwermetallkationen des Reaktionspartners (Ag⁺ bzw. Cu²⁺) sind als Komplexverbindungen in gelöster Form zu halten, sonst würde sich ein Metallhydroxid-Niederschlag bilden. Deswegen verwendet man bei der Tollens-Probe Ammoniak, bei der Fehlingschen-Probe das K-Na-Tartarat.)

Versuch 18

Oxidation der Aldehyden an der Luft

Durchführung:

Auf ein Uhrglas wird Benzaldehyd getropft. Nach ca. einer halben Stunde können Benzoesäure-Kristalle am Uhrglas beobachtet werden.

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

Versuch 19

Legalsche Probe

Durchführung:

0,5 cm³ 10 %-ige NaOH-Lösung wird zu 0,5 cm³ verdünnter Dimethylketon (Aceton)-Lösung gegeben. Die Lösung wird nun mit 1-2 Tropfen Natriumpentacyanonitrosoferrat(III)-Lösung (Na₂[Fe(CN)₅NO]) versetzt. Eventuell durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Essigsäure kann die Reaktion angeregt werden.

Reaktionen der Amine

Amine können aus Ammoniak abgeleitet werden, in dem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch Alkylreste ersetzt werden. Durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs sind sie Basen und bilden mit Säuren Salze. Die Basenstärke der Amine ist abhängig von den Alkylresten. Amine mit einem Alkylrest nennt man „primäre Amine“, mit zwei „sekundäre Amine“ und mit drei „tertiäre Amine“. Weiterhin kann in Ionenform auch noch ein vierter Alkylrest vorhanden sein. Man nennt das ganze Gebilde mit dem zugehörigen Gegenion, (z.B. ein Halogenidion, Sulfation usw.), dann „quartäres Ammoniumsalz“.

Die *Aminogruppe* hat ähnliche Eigenschaften wie das Ammoniak: Eine wässrige Lösung von Methylamin beispielsweise ist stark alkalisch, alkalischer als eine Ammoniaklösung entsprechender Konzentration. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Methylgruppe elektronschiebender ist als ein H-Atom.

Reaktion mit Salpetrige-Säure

(Das Reagenz wird in situ aus NaNO₂ hergestellt.)

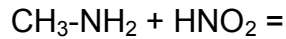
Versuch 20

a) Reaktion der primären aliphatischen Amine

Durchführung:

In ein Reagenzglas werden zur 0,5 cm³ Methylamin-Hydrochlorid Lösung NaNO₂ Kristalle gegeben. Als Produkte entstehen gasförmiger Stickstoff und ein Alkohol.

Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung!

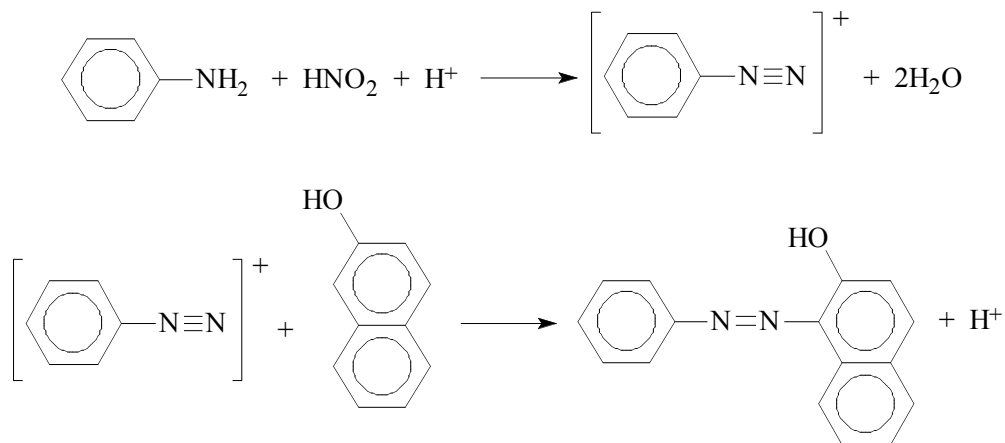


Versuch 21

b) Reaktion der primären aromatischen Amine

Das Anilin (Aminobenzol) wirkt in wässriger Lösung alkalisch, aber schwächer als Ammoniak, da der Benzolring Elektronen von der Aminogruppe ab sich zieht. Mit Säuren bildet Anilin farblose Salze. Diese Salze werden, z.B. als Anilin-hydrochlorid oder Aniliniumchlorid bezeichnet.

Diazotierung ist Nitrosierung primärer, aromatischer Amine mit salpetriger Säure, welche zur Bildung von Diazonium-Kationen führt. Diazoniumsalze sind wichtige Zwischenprodukte für organische Synthesen.



Durchführung:

In ein Reagenzglas wird zu 0,5 cm³ Anilin (stark giftig, und kann sowohl über die Atemwege als auch über die Haut und den Verdauungstrakt aufgenommen werden!) 4 cm³ 20%-ige Salzsäurelösung gegeben. Nach dem vollständigen Auflösen des Anilins wird die Lösung im Eiswasser gut abgekühlt. In einem anderen Reagenzglas wird eine Spatelspitze β-Naphtol in NaOH-Lösung gelöst und ebenfalls im Eiswasser gekühlt. Zur Anilin-Salzsäure-Lösung wird 3 cm³ 20%-ige NaNO₂-Lösung und dann

die β -Naphthol-Lösung zugegeben. Wenn die Reaktion nahe zu 0°C durchgeführt wird, kann keine Gasentwicklung beobachtet werden, weil das entstehende Diazoniumsalz mit β -Naphthol sofort eine farbige Verbindung (einen Azofarbstoff) bildet.

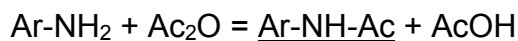
Warum hat diese Verbindung eine charakteristische Farbe?

Versuch 22

Acylierung

Durchführung:

In ein Reagenzglas werden zu einigen Tropfen Anilin ebenso viel Wasser und Essigsäureanhydrid gegeben. Nach einigen Minuten entstehen Kristalle.



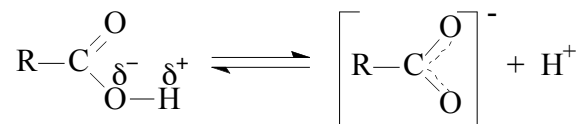
Wie heißt das Produkt? Wie könnte dieser Stoff gereinigt werden?

Reaktionen der Carbonsäuren

Carbonsäuren sind organische Säuren, sie tragen eine oder mehreren Carboxylgruppen (-COOH). Diese organischen Säuren wirken aufgrund der Fähigkeit Protonen abzugeben sauer. Durch die Mesomeriestabilisierung des resultierenden Anions wird die Abgabe des Protons erleichtert. Carbonsäuren haben daher einen deutlich sauren Charakter. Die Säurestärke steigt wenn in der Nähe der Säuregruppe ($\alpha > \beta > \gamma$ - Position) weitere elektronenziehenden Gruppen vorhanden sind.

Reaktionsgleichung!





Versuch 23

Sauere Eigenschaft der Carbonsäuren

Durchführung:

Je ein Tropfen von 0,01 n Essigsäure-, Trichloressigsäure-, Benzoesäure-, und 3,5-Dinitro-Benzoesäure-Lösungen werden auf je ein Stückchen Universal-Indikatorpapier getropft. Welche Aziditätsreihenfolge kann aufgestellt werden? Begründen Sie!