

# **Praktikum der Organischen und Biomolekularen Chemie**

**für den  
Studiengang Molekulare Medizin**

*Anleitung zu den Experimenten*

**Universität Göttingen**

**2. Auflage, 2009**

## **Vorwort**

*Im Studiengang Molekulare Medizin interessieren Sie sich für ein naturwissenschaftlich fundiertes Studium, das den Anforderungen der heutigen modernen molekularen Forschung in der Medizin gerecht werden kann.*

*Zu den Studienangeboten der Chemie gehört das Modul „Organische und Biomolekulare Chemie“, das speziell für die Ausbildung der Studierenden der Molekularen Medizin konzipiert worden ist.*

*Dieses Praktikumsskript ist eigens für Ihre Ausbildung in unserem Institut entwickelt worden. Das Praktikum mit Seminar soll die einführende Vorlesung „Organische Chemie“ durch die praktischen Versuche und Hinweise ergänzen.*

*Sie machen die Erfahrung der verantwortungsvollen, selbständigen Durchführung der praktischen Experimente und vor allem der eigenständigen Auswertung, Diskussion und Bewertung Ihrer Ergebnisse. Wir geben Ihnen damit die Möglichkeit, ein paar erste Einblicke in das Wesen dieser Naturwissenschaft und ihrer Forschung zu gewinnen und ergänzen Ihre Erfahrungen aus den Modulen der Physikalischen und Anorganischen Chemie. Interessante chemische Vorgänge sollen Ihnen in diesem Ausbildungsabschnitt im Experiment erlebbar gemacht werden. Damit legen Sie den Grundstein für das Verständnis vieler medizinischer Disziplinen wie der Biochemie, klinischen Chemie, Pharmakologie oder Genetik.*

*Ziel des Skriptes ist es, Ihnen konkrete Hinweise für die Versuche zu geben und Ihre experimentellen Fähigkeiten auszubilden. Die praktischen Fähigkeiten und Ihr organisatorisches Geschick, die gerade in Ihrem Beruf sehr wichtig sind, werden Sie im Praktikum weiterentwickeln, indem Sie gemeinsam Experimente planen, aufbauen und ausführen und die Ergebnisse protokollieren und bewerten.*

*Das Skript soll Sie zur eigenständigen Mitarbeit zu Hause und während des Praktikums anregen.*

*Dieses Skript ist durch die Diskussion, Ratschläge und Mithilfe von Vielen entstanden. Wir danken an dieser Stelle Herrn Markus Radzom, Frau Nadine Czempinski, Herrn Dr. Rainer Langer, Herrn Arne Brooks und Herrn Prof. Laatsch und seinen Mitarbeitern. Fehlerhinweise und Änderungswünsche nehmen wir gerne entgegen.*

Göttingen, den 31.März 2009

Dr. Stephanie Grond

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	- 2 -
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	- 3 -
<b>Hinweise zur Benutzung des Praktikumsskriptes</b> .....	- 6 -
<b>Allgemeine praktische Hinweise</b> .....	- 7 -
<b>Für die Versuche benötigte Geräte und Chemikalien</b> .....	- 8 -
<b>Musterprotokoll</b> .....	- 9 -
<b>1. Praktikumstag</b> .....	- 11 -
<i>Vorbesprechung Praktikum, Geräteausgabe, Script</i> .....	- 11 -
<b>2. Praktikumstag</b> .....	- 12 -
<i>Einführung in die Laboratoriumstechnik</i> .....	- 12 -
I. Destillation.....	- 13 -
V 2.1 Destillation eines Substanzgemisches .....	- 13 -
II. Charakteristika organischer Lösungsmittel und Substanzen .....	- 14 -
V 2.2 Löslichkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln .....	- 15 -
III. Nernst'scher Verteilungssatz .....	- 17 -
V 2.3 Extraktion (Ether-Trennungsgang).....	- 17 -
V 2.4 Verteilungsgleichgewicht.....	- 18 -
<b>3. Praktikumstag</b> .....	- 21 -
<i>Alkane und Halogenalkane</i> .....	- 21 -
I. Alkane oder gesättigte Kohlenwasserstoffe .....	- 22 -
II. Alkylhalogenide .....	- 22 -
V 3.1 Nachweis von Alkylhalogeniden.....	- 23 -
III. Nucleophile Substitution.....	- 24 -
V 3.2 Herstellung von Ethanol .....	- 24 -
V 3.3 Darstellung von tert-Butylchlorid .....	- 25 -
V 3.4 Veresterung von Borsäure .....	- 26 -
<b>4. Praktikumstag</b> .....	- 27 -
<i>Alkene und Aromaten</i> .....	- 27 -
I. Reaktionsverhalten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.....	- 28 -
V 4.1 Darstellung von 4-Methylpent-3-en-2-on (Mesityloxid) .....	- 28 -
V 4.2 Reaktionsverhalten von Alkenen und Aromaten .....	- 30 -
V 4.3 Darstellung von Polystyrol.....	- 32 -
V 4.4 Darstellung von Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon).....	33
<b>5. Praktikumstag</b> .....	- 34 -
<i>Aromaten und Amine</i> .....	- 34 -
I. Elektrophile Substitution von Aromaten .....	- 35 -
V 5.1 Nitrierung von Toluol.....	- 35 -
II. Amine .....	- 36 -
V 5.2 Basizität von Aminen.....	- 36 -
V 5.3 Darstellung eines Azofarbstoffs („Buttergelb“) .....	- 37 -
<b>6. Praktikumstag</b> .....	- 39 -

I. Alkohole .....	- 40 -
V 6.1 Säureverhalten der Alkohole .....	- 40 -
II. Redoxreaktionen der organischen Chemie .....	- 41 -
V 6.2 Oxidation eines Alkohols .....	- 41 -
V 6.3 Darstellung von p-Benzochinon .....	- 42 -
V 6.4 Das Redoxsystem Benzochinon/Hydrochinon .....	- 43 -
V 6.5 Fehlingsche Probe .....	- 45 -
<b>7. Praktikumstag .....</b>	<b>- 46 -</b>
<i>Carbonylverbindungen in der organischen Synthese</i> .....	- 46 -
I. Allgemeines .....	- 47 -
V 7.1 Iminbildung: Reaktion eines Amins mit einer Carbonylverbindung .....	- 48 -
II. Aldolreaktion .....	- 48 -
V 7.2 Aldolreaktion .....	- 49 -
III. Grignard-Reaktion .....	- 50 -
V 7.3 Grignard-Reaktion .....	- 51 -
<b>8. Praktikumstag .....</b>	<b>- 52 -</b>
<i>Kohlenhydrate</i> .....	- 52 -
I. Dünnschichtchromatographie .....	- 53 -
V 8.1 Dünnschichtchromatographie verschiedener Zucker .....	- 53 -
II. Kohlenhydrate .....	- 55 -
V 8.2 Schießbaumwolle .....	- 55 -
V 8.3 Zuckerverkohlung .....	- 57 -
V 8.4 Isolierung von Lactose aus Milch .....	- 57 -
V 8.5 Zuckernachweise (Fehlingsche Probe/ Tollens Reagenz) .....	- 58 -
<b>9. Praktikumstag .....</b>	<b>- 60 -</b>
<i>Carbonsäuren</i> .....	- 60 -
I. Carbonsäuren .....	- 61 -
V 9.1 Löslichkeit von Carbonsäuren .....	- 61 -
V 9.2 Salzbildung bei Carbonsäuren .....	- 62 -
II. Carbonsäureester .....	- 63 -
V 9.3 Darstellung von Aspirin® .....	- 64 -
V 9.4 Verseifung von Olivenöl .....	- 65 -
V 9.5 Darstellung von Acetanilid .....	- 66 -
<b>10. Praktikumstag .....</b>	<b>- 68 -</b>
<i>Isolierung und Analytik</i> .....	- 68 -
I. Chromatographie .....	- 68 -
V 10.1 Trennung von Blattfarbstoffen .....	- 69 -
V 10.2 Säulenchromatographie eines Brennesselextraktes .....	- 70 -
II. UV-VIS-Spektroskopie .....	- 71 -
V 10.3 Bestimmung des Chlorophyllgehaltes von Brennesseln .....	- 72 -
V 10.4 Luminol - Blutnachweis .....	- 73 -
<b>11. Praktikumstag .....</b>	<b>- 75 -</b>
<i>Aminosäuren, Peptide und Enzyme</i> .....	- 75 -
I. Aminosäuren .....	- 76 -
V 11.1 Identifizierung eines Aminosäuregemisches .....	- 76 -
V 11.2 Titration von Glycin .....	- 78 -
V 11.3 Löslichkeitsverhalten von Aminosäuren: Isoelektrischer Punkt von Tyrosin .....	- 78 -
-	-
V 11.4 Bestimmung der Aminosäuren in Kartoffeln .....	- 79 -

II. Peptide .....	- 81 -
V 11.5 Denaturierung von Proteinen .....	- 81 -
III. Enzyme .....	- 82 -
V 11.6 pH- und Temperatur-Optimum von Pepsin .....	- 82 -
<b>12. Praktikumstag.....</b>	<b>84</b>
<i>DNA</i> .....	84
I. DNA.....	85
II. Der Plasmid Vektor .....	85
V 12.1 Restriktionsverdau von Plasmid-DNA .....	86
V 12.2 Gelelektrophorese der verdauten Plasmid-DNA aus V 12.1 .....	87
V 12.3 Isolierung von DNA aus Tomaten .....	89
<i>Gewitter, Flammen und Zahnarztchemie</i> .....	90
I. Blitze unter Wasser .....	90
II. Flammenfärbung verschiedener Salze .....	91
III. Zahnarztchemie: Herstellung von Methacrylsäuremethylester .....	92
<b>Betriebsanweisung in Anlehnung an § 20 GefStoffV.....</b>	<b>93</b>

## Hinweise zur Benutzung des Praktikumsskriptes

- 1) Das Skript gliedert sich in 12 Praktikumstage. Es empfiehlt sich, den aktuellen Praktikumstag aus dem Gesamtskript herauszutrennen, zu lochen, in einen Schnellhefter einzulegen und mit Ihren eigenen Aufzeichnungen zu diesem Tag aus dem Seminar und den Versuchsprotokollen zu ergänzen. Sie tragen dann weniger Papier herum und schützen andere Textseiten vor Beschädigungen oder Verlust im Labor.
- 2) Tragen Sie am Kopf des Skriptes das Datum des jeweiligen Praktikumstages und Ihren Namen ein. Sie beugen damit Verwechslungen bzw. dem Verlust vor.
- 3) Auf der ersten Seite jedes Praktikumstages finden Sie eine Auflistung der verwendeten Chemikalien. Damit Sie lernen, sicherer mit diesen Chemikalien umzugehen, tragen Sie vor Beginn des Praktikums für jede Chemikalie das Gefahrensymbol sowie die Bedeutung der R- und S-Sätze (s. Chemikalienkataloge und Merkblatt zur Unfallverhütung). Sie finden die Angaben auch jeweils auf den Chemikalienflaschen, die für Ihre Gruppe bereitstehen.
- 4) Jedes Skript enthält als Kern die Anleitung für die auszuführenden Versuche sowie Platz, um Beobachtungen, Ergebnisse und Erklärungen zu notieren. Daneben enthält der Text knappe theoretische Hinweise und Aufgaben, die das Stoffgebiet der Versuche ergänzen.
- 5) Für ausgewählte Experimente fertigen Sie Versuchsprotokolle an, die Ihre Assistenten zur Durchsicht erhalten und hinsichtlich der wissenschaftlichen Art der Dokumentation und Auswertung prüfen. Schreiben Sie das Protokoll selbständig, verwenden Sie Ihre Notizen. Schreiben Sie nur, was Sie wirklich getan haben; auch Abweichungen (sowohl beabsichtigte als auch unbeabsichtigte) gehören ins Protokoll.
- 6) Das Skript ist ein Gerüst. Ziel Ihrer Arbeit soll es sein, alle im Text erkennbaren Leerstellen auszufüllen. Für den Versuchsteil geschieht dies während der praktischen Arbeit. Für den theoretischen Teil ist eigene häusliche Arbeit erforderlich (Vorbereitung, Nacharbeitung).
- 7) Theoretische Hinweise im Text wollen und können kein Lehrbuch ersetzen. Sie sollten jeden Praktikumstag zu Hause vorbereiten (ca. 2-3 Stunden), indem Sie
  - den Text durcharbeiten und sehen, worum es geht.
  - sich die Hauptthemen des Tages mit einem Lehrbuch/mehreren Lehrbüchern erarbeiten und dann prüfen, ob Sie die theoretischen Hinweise im Skript verstehen.
  - die Fragen, Aufgaben und Übungen, die einem Versuch vorangehen, lösen
- 8) Ohne eigenverantwortliche Mitarbeit ist das Chemie-Praktikum nicht zu bewältigen.**
- 9) Die Versuche werden in 2er-Gruppen ausgeführt. Jeder Teilnehmer führt jedoch sein eigenes Skript. Sie sollten sich bei der Durchführung der Versuche abwechseln, so dass beide Partner praktische Fertigkeiten erlernen. Dies gelingt nicht beim Zuschauen!
- 10) Das Testat durch Ihren Assistenten bezieht sich auf Ihre Vorbereitung, Ihre praktische Tätigkeit und Ihre wissenschaftlich korrekt ausgearbeiteten Versuchsprotokolle. Ein nicht erteiltes Testat wird behandelt wie ein Fehltag! Die Richtigkeit Ihrer Aufzeichnungen im theoretischen Teil wird nicht kontrolliert. Dieser Teil des Skriptes untersteht Ihrer eigenen Verantwortung.

# Allgemeine praktische Hinweise

## Laborkittel und Schlüssel

Es ist notwendig, bei der praktischen Arbeit einen Laborkittel (reine Baumwolle) zu tragen. Die Kittel, die Leihgeräte sowie der eigene Gerätesatz werden im Keller in Schränken aufbewahrt. Die Laborkittel sind Kleidungsstücke zum Arbeitsschutz und sollten das Gebäude ausschließlich zum Waschen verlassen, da sie mit chemischen Substanzen kontaminiert sein könnten.

Jede Zweiergruppe erhält ihren eigenen Schlüssel. Ist jemand verhindert, sollte er dafür sorgen, dass sein Gruppenpartner den Schlüssel rechtzeitig erhält und an die eingeschlossenen Sachen herankommt.

## Chemikalien

### Gefährlichkeit von Chemikalien

Ausführliche Informationen über den Umgang mit Chemikalien (z. B. R- und S-Sätze) hängen im Praktikum in jeder zweiten Reihe aus.

Bei der Entnahme von Chemikalien und Lösungen aus den bereitstehenden Flaschen ist folgendes zu beachten:

- sauberen Spatel verwenden. Zuviel entnommene Substanz nicht zurückschütten.
- **saubere Pipette verwenden, die für die Entnahme von Lösungen einer vorgegebenen Konzentration trocken sein muss.**
- **Flaschen nach Entnahme der Substanz oder Lösung sofort wieder verschließen. Deckel und Stopfen nicht verwechseln!**
- Bei der Entsorgung der Chemikalien ist darauf zu achten, dass die Abfälle getrennt, in den dafür vorgesehenen Abfallbehälter gesammelt werden. Es stehen Behälter für organische Lösungsmittel, Schwermetall- und Silberabfälle zur Verfügung.

## Betriebsanweisung

Für ausgewählte Präparate vervollständigen Sie die Betriebsanweisung.

## Glasbruch

Zerbricht ein geliehenes Gerät (z. B. Thermometer, Meßpipette): Bitte umgehend dem eigenen Assistenten mitteilen, der den Glasbruch meldet (an Herrn Kohl, Liste), und Ersatz besorgt.

## Abfälle

Bitte sorgfältig getrennt in die dafür vorgesehenen Abfallbehälter entsorgen, welche in jeder zweiten Reihe unter dem Abzug zu finden sind. Alu-Abfall in die ausstehenden Behälter geben. **Achtung: Glasabfälle** bitte **nur** in die **orangefarbenen Eimer** entsorgen!

## Unfälle

Und scheinbar harmlose Verletzungen umgehend in der Verwaltung oder beim Saalassistenten Herrn Kohl melden.

## Stühle

Bitte am Ende des Praktikums auf die gesäuberten (!) Labortische stellen! Danke!

## Betrieb des Bunsenbrenners

Bei geschlossener Luftzufuhr (Ring am unteren Ende des Rohres) und etwa halb geöffneter Gaszufuhr (Schraube am Brennersockel) wird die Flamme entzündet. Erst dann die Luftzufuhr öffnen. Bei mangelnder Luft- oder Gaszufuhr kann der Brenner "durchschlagen", d.h. die Verbrennungszone verlagert sich von der Spitze in das Innere des Brennerrohres.

Erkennbar ist das "Durchschlagen" am Geräusch, an der Flammenfärbung und am Heißwerden des Brenners. Sofort das Gas abdrehen, den Brenner abkühlen lassen und dann wieder neu in Betrieb setzen.

### Pipetten

- 1) **Niemals mit dem Mund pipettieren!**
- 2) Pipette (2 mL) mit grauem Saughütchen, Pipette (10 mL) mit Hilfe des roten Pipettierballs füllen. Durch Zusammendrücken und langsames Loslassen des Ansatzes kann die gewünschte Flüssigkeitsmenge aufgesaugt werden. Diesen Vorgang bitte mit Wasser üben! Es darf niemals Flüssigkeit bis zum Gummiansatz aufgesaugt werden.
- 3) Pipettiert man nacheinander verschiedene Lösungen, so wird die Pipette zwischendurch immer wieder gereinigt (siehe Spülen).
- 4) Kleine Mengen giftiger oder aggressiver Lösungen (z.B. Brom, konz. Schwefelsäure) werden mit einer Pasteurpipette mit Gummihütchen pipettiert.

**Achtung: Pasteurpipetten zerbrechen leicht, es besteht Verletzungsgefahr.**

### Spülen

Alle Glassachen werden sofort nach dem Gebrauch erst mit Leitungswasser und Reagenzglasbürste gereinigt und dann gründlich mit destilliertem Wasser gespült. (Übrigens: "Wasser" ist in der Chemie nie Leitungswasser, sondern immer destilliertes Wasser). Das Trocknen von Gefäßen und Pipetten ist dann besonders wichtig, wenn mit Lösungen gearbeitet wird, deren Konzentration sich nicht ändern soll.

### Schutzbrillen

**Im Praktikumssaal besteht ausnahmslos Schutzbrillenpflicht!** Die geliehenen Schutzbrillen vor Verkratzen schützen, z. B. durch Aufbewahrung in der Laborkitteltasche.

## **Für die Versuche benötigte Geräte und Chemikalien**

### Leihgaben

Gegen eine Kautionszahlung wird für jede 2er-Gruppe eine Glasausrüstung zur Verfügung gestellt (Kautionszahlung!, Rückgabe am Semesterende):

### Rückgabe der Leihgaben

Am Ende des Semesters werden fehlende Einzelteile, Glasbruch mit Herrn Kohl verrechnet oder Sie sorgen für Ersatz. Ihre Zusatz-Haftpflichtversicherung (7,- €) haftet ab Bagatellgrenze von 50,- €.

### Leihgaben für einzelne Versuche

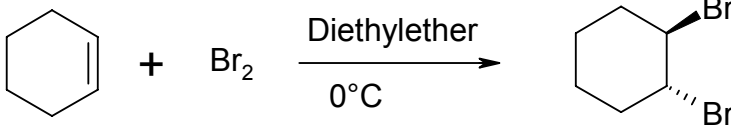
Für einzelne Versuche werden spezielle Glassachen und Geräte vom Assistenten ausgeliehen (Thermometer, Pipetten, pH-Meter, Scheidetrichter etc.). Diese Leihgaben sind nach Beendigung der Versuche am selben Tag an den Assistenten sauber zurückzugeben. Für selbst verschuldete Schäden haftet jede 2er-Gruppe mit ihrer Kautionszahlung. Die Schäden sind unverzüglich dem Assistenten zu melden, der sie in die Glasbruchliste einträgt und für Ersatz sorgt.

### Chemikalien

Alle für die Versuche benötigten Chemikalien und Lösungsmittel stellt das Institut bereit. Die Flaschen stehen auf den Labortischen und müssen von etwa 10 Studenten gemeinsam benutzt werden. Auf jeder Chemikalienflasche befinden sich das Gefahrensymbol sowie Hinweise auf die R- und S-Sätze (s. Merkblatt zur Unfallverhütung).



# Musterprotokoll

Text	Erklärung
20.09.2009 Marianne Mustermann	Datum, Name
<b>1.1 Synthese von <i>trans</i>-1,2-Dibromcyclohexan</b>	Überschrift / Versuchsnummer
	Reaktionsgl. mit Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temp., etc)
$C_6H_{10}$ $Br_2$ $C_6H_{10}Br_2$	Summenformel
(82.5)      (159.8)      (241.8)	Molmasse (eine Kommastelle)
10.0 g (121 mmol) Cyclohexen 19.4 g (121 mmol, d = 3.12 g/ml, 6.22 ml) Brom 50 ml Diethylether	Ansatzgröße (3 signifikante Stellen, Flüssigkeiten mit Dichte, IUPAC Name oder bekannter, eindeutiger Trivialname)
<b>Gefahrenhinweise</b> Cyclohexen: R 11-20, S9-16-23.2-33, F Brom: R 26-35, S 7/9-26, T, C Diethylether: R 12-19, S 9-16-29-33, F <sup>+</sup>	Gefahrensymbole, R- und S- Sätze
<b>Entsorgung</b> Cyclohexen: org., halogenfreie LM-Abfälle Brom: red. mit Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wässrige alkalische Abfälle Diethylether: org., halogenfreie LM-Abfälle Dibromcyclohexan: org., halogenhaltige LM-Abfälle	Entsorgung aller Edukte, Produkte, Lösungsmittel, Extraktions- und Waschphasen
<b>Versuchsdurchführung:</b> In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer wurden 10.0 g (121 mmol) Cyclohexen in 20 ml Diethylether auf 0 °C gekühlt. Hierzu wurden 6.22 ml (121 mmol) Brom in 20 ml Diethylether unter heftigem Rühren so langsam zugetropft, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überstieg. Die Bromlösung entfärbte sich bei der Zugabe. Am Ende war eine leichte Rotfärbung feststellbar.	Reaktionsdurchführung mit allen Beobachtungen und nochmals allen Ansatzgrößen und verwendeten Geräten  Keine Mutmaßungen, keine Mechanismen
Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und das flüssige braune Rohprodukt unter Vakuum fraktionierend destilliert.	Ggf. Siedeprotokoll
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Fraktion 80-95 °C, m = 2.34 g, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5315</li> <li>2. Fraktion 96-97 °C, m = 27.80 g, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5541</li> <li>3. Fraktion 80-95 °C, m = 1.23 g, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.3269</li> </ol>	Brechungsindex auf 20°C korrigieren (Faustformel: +1°C ≈ - 0.0005)
Ausbeute: 27.8 g (115 mmol, 95%) einer farblosen, etherisch riechenden Flüssigkeit.	Ausbeute mit Gramm, Mol- und Prozentangabe
Sdp. = 96-97 °C (Lit. <i>Organikum</i> 96 °C)	Charakterisierung, soweit im

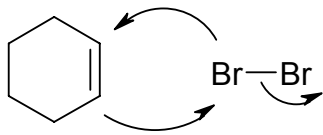
$n_D^{20} = 1.5541$  (Lit. *Organikum*  $n_D^{20} = 1.5541$ )

Praktikum möglich

Die erhaltenen Daten des Syntheseproduktes stimmen mit den Literaturdaten für *trans*-1,2-Dibromcyclohexan überein.

Schlußwort

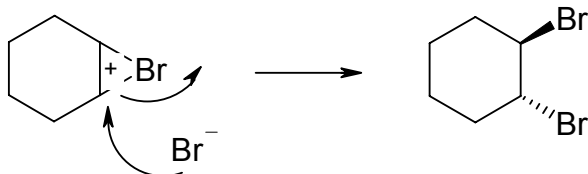
### Reaktionsmechanismus



Mechanismus:

- Alle einzelnen Reaktionsschritte kurz (mit ganzen Sätzen!) erklären.

Der erste Schritt der Bromierung ist der nucleophile Angriff der  $\pi$ -Bindung auf das Brommolekül. Bromid tritt als Abgangsgruppe aus. Es entsteht ein cyclisches Bromoniumion.



Elektronenpaarverschiebungen mit Pfeilen kennzeichnen

Bei mißglückter Synthese: noch Fehlerbetrachtung anfügen

Im zweiten und letzten Schritt greift das Bromid-Anion nucleophil unter Ringöffnung von der sterisch weniger gehinderten Rückseite an, wobei das *trans*-substituierte Produkt entsteht.

*Das Protokoll wird mit Ausnahme der Mechanismen, die im Präsens beschrieben werden, durchgängig im Imperfekt verfaßt. Kurze Sätze, keine Romane.*

**Keine Ich-Form ! Kein „man“, keinen Labor-jargon verwenden!**

1. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

## 1. Praktikumstag

Vorbesprechung Praktikum, Geräteausgabe, Script

### Allgemeine praktische Hinweise

Für die Versuche benötigte Chemikalien und Geräte (Grundausrüstung)

#### Aufgaben/Fragen:

1. Machen Sie sich mit ihrem Assistenten über die örtlichen Sicherheitsvorkehrungen vertraut. U.a. Notaus-Taster an IHREM Praktikumsplatz, Notausgänge, Abfallkanister für Chemikalien oder Glas oder Papier.
2. Informieren Sie sich heute über die Bedeutung der aufgeführten R-/S-Sätze für den anstehenden Labortag (s. 2. Praktikumstag) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!
3. Sie nehmen heute Ihre Laborausrüstung (Arbeitsplatz, Schrank mit Glasgeräten, Spinn für Kleidung, Schlüssel etc.) entgegen.  
Bitte halten Sie eine Kautions von 20 € bereit (2.50 € für Schlüssel, 17.50 € für Glasgeräte).  
Das Script wird Ihnen zum Selbstkostenpreis von 5 € verkauft.  
Eine Zusatz-Haftpflichtversicherung wird Ihnen für 7,-€ angeboten, besonders hinsichtlich Personenschäden ist dringend angeraten, diese Versicherung abzuschließen.

2. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

**2. Praktikumstag**

## Einführung in die Laboratoriumstechnik

**Verwendete Chemikalien**

Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
Cyclohexan	11-38-50/53-65-67	16-61	
Ethanol	11	7, 16	
Aceton	11-36-66-67	9-16-26	
Diethylether	12-19-22-66-67	9-16-29-33	
Glucose	-	-	
Paraffin	-	-	
Natriumchlorid	36/37/38	26-36	
Natriumhydrogen-carbonat	-	-	
Konz. Salzsäure	34-37	26-36/37/39-45	
2 M Natronlauge	35	26-37/39-45	
Natriumsulfat	-	-	
Octanol	52	61	
Fluorescein	-	22-24/25	

## I. Destillation

Die Destillation gehört zu den häufigsten Reinigungsoperationen im Praktikum. Zur Trennung einer einzigen flüchtigen Komponente von nichtflüchtigen Bestandteilen reicht eine einfache Destillation aus. (Auch der in **V 2.2** verwendete Rotationsverdampfer ist im Prinzip eine „Destillationsapparatur“, nur dass dabei nicht das übergehende Destillat, sondern der zurückbleibende „Sumpf“ von Interesse ist.)

Ein flüchtiges Mehrstoffgemisch lässt sich nur durch wiederholte fraktionierte Destillation, besser aber durch Rektifikation unter Einschaltung einer Kolonne trennen. Sie ermöglicht eine wesentlich bessere Trennwirkung. Die Wahl der Kolonne richtet sich nach der erforderlichen Trennwirkung, der Substanzmenge und der Substanzeigenschaften (Siedepunkt, Zersetzungstemperatur). Die im Praktikum eingesetzten Vigreux-Kolonnen enthalten Einbuchtungen, welche die Wirksamkeit in Vergleich zu einem glatten Rohr erhöhen. Zur Wärmeisolation ist eine gute Kolonne mit einem evakuierten („luftleeren“) Mantel umgeben. Die Vigreux-Kolonne eignet sich auch zum Arbeiten im Vakuum.

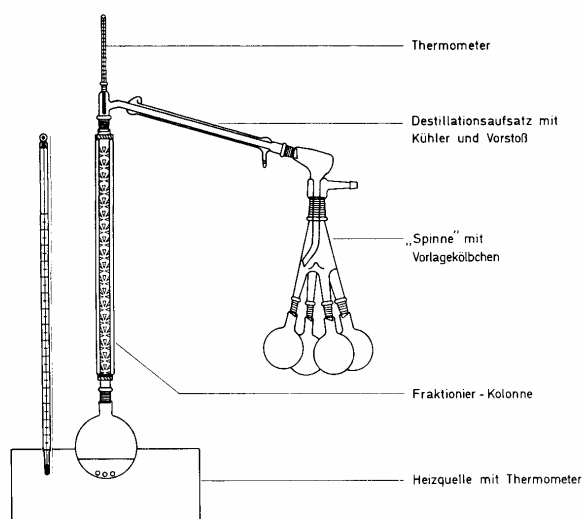
### V 2.1 Destillation eines Substanzgemisches

#### Chemikalien

- Unbekanntes Substanzgemisch **T, N, F**  
oder Wein **Xn**

#### Geräte

- Magnetrührer mit Rührstäbchen
- 50 mL Rundkolben
- Ölbad
- Vigreuxkolonne
- Destillierbrücke
- Thermometer mit und ohne Schliff
- 10 mL Messzylinder



**Abb. 1:** Destillationsapparatur mit „Spinne“ und vier Vorlagekolben. In dem beschriebenen Versuch ist anstatt der Spinne ein Messzylinder ausreichend.

#### Durchführung:

*Man gibt in einen 50 mL Kolben 30 mL eines unbekanntes Gemisches aus zwei Flüssigkeiten (oder den Wein), das vom jeweiligen Gruppenassistenten ausgegeben wird. In den Kolben gibt man ein Magnetstäbchen (als Ersatz für Siedesteinchen). Auf den Kolben setzt man eine Vigreuxkolonne und darauf eine Destillierbrücke (**Schläuche werden durch Schlauchklemmen gesichert!**) mit einem*

Destillationsthermometer im kühlernahen Schliff. Das Destillat wird in einem 10 mL Messzylinder aufgefangen.

Mit Hilfe eines Magnetrührers mit Heizplatte und Ölbad wird die Mischung langsam unter leichtem Rühren erwärmt (Ölbadthermometer zur Kontrolle!). Nach dem Beginn des Siedens der leichter flüchtigen Komponente steigt der Dampf in der Kolonne allmählich hoch; dies können Sie anhand des Schlierenringes der kondensierenden Flüssigkeit verfolgen. Wenn dieser die Thermometerkugel erreicht, steigt die Temperatur rasch an. Nachdem 1 mL Destillat gesammelt wurde, liest man die Temperatur am Destillationsthermometer ab. Die Temperatur wird nun nach jedem mL abgelesen. Wenn die leichter flüchtige Komponente vollständig übergegangen ist, fällt unter Umständen die Temperatur leicht ab. Nun wird die Ölbadtemperatur wieder langsam erhöht. Wenn die Siedetemperatur zu steigen beginnt, wird nach jeweils 0.5 mL Destillat die Temperatur abgelesen, bis eine konstante Temperatur erreicht ist und dann die Destillation der 2. Komponente zu Ende geführt.

#### Auswertung:

Tragen Sie die Destillationstemperatur als Funktion des Destillationsvolumen (in mL) auf. Diskutieren Sie den Destillationsverlauf. Bestimmen Sie von beiden Fraktionen die Brechungsindices. Lassen Sie sich dafür von Ihrem Gruppenassistenten den Umgang mit einem Refraktometer erläutern. Bestimmen Sie anhand der Siedepunkte und Brechungsindices (am folgenden Versuchstag) die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches!

Folgende Lösungsmittel stehen zur Auswahl:

Wasser, Methanol, Ethanol, Chloroform, Aceton, Diethylether (im allgemeinen nur als „Ether“ bezeichnet), Hexan und Toluol.

Substanz	Siedepunkte [°C]	Brechungsindex
Wasser	100	1.333
Methanol	65	1.329
Ethanol	78	1.360
Chloroform	61	1.446
Aceton	56	1.359
Diethylether	35	1.353
Hexan	69	1.375
Toluol	111	1.496

## II. Charakteristika organischer Lösungsmittel und Substanzen

Organische Substanzen unterscheiden sich sehr stark in ihrem Lösungsverhalten. Benötigt man zum Lösen eines organischen Feststoffes weniger als das Hundertfache an Lösungsmittel, so gilt eine Substanz als gut löslich, benötigt man mehr als das Tausendfache, so ist sie schwerlöslich. Es gilt dasselbe Prinzip, wenn man zwei Flüssigkeiten zusammenbringt; man spricht dann jedoch davon, dass die Flüssigkeiten miteinander mischbar (**homogenes System**) oder nicht mischbar (**heterogenes System**) sind. Im letzteren Fall bilden sich **zwei Phasen** oder **Emulsionen**.

Gut in Wasser lösliche Verbindungen bzw. mit Wasser mischbare Flüssigkeiten bezeichnet man als **hydrophil** (griech. *hydro* = Wasser, *philein* = lieben), solche, die sich wenig oder gar nicht in Wasser lösen, bzw. mit Wasser mischen, als **hydrophob** (griech. *phobein* = scheuen, fürchten) oder **lipophil** (griech. *lipos* = Fett). Die hydrophilen bzw. lipophilen Eigenschaften einer

Verbindungen hängen von der **Polarität** der Substanz ab. Die Polarität wird durch die jeweiligen **funktionellen Gruppen** bestimmt. Organische Verbindungen tragen häufig verschiedene funktionelle Gruppen, welche unterschiedliche Lösungseigenschaften bewirken. In diesem Fall muss dann das Experiment über das tatsächliche Verhalten einer Verbindung gegenüber einem bestimmten Lösungsmittel Aufschluss geben.

**Generell gilt, dass die Löslichkeit eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln umso größer ist, je mehr sich Eigenschaft und Struktur von Substanz und Solvens gleichen** (Paracelsus: '*similia similibus solventur*' (lat.) = Ähnliches löst sich in Ähnlichem).



**Die verwendeten organischen Lösungsmittel sind zum großen Teil stark umweltgefährlich (N)!** Lassen Sie diese daher unter keinen Umständen in die Kanalisation gelangen sondern verwenden Sie die ausstehenden Behälter für organische Lösungsmittelabfälle.

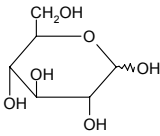


Zudem ist die leichte Brennbarkeit der organischen Lösungsmittel zu beachten, daher werden sie nie durch eine offene Flamme sondern mittels vorgeheiztem Wasserbad bzw. Ölbad erhitzt!

### V 2.2 Löslichkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Chemikalien		Geräte
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cyclohexan</li> <li>• Aceton</li> <li>• Ethanol</li> <li>• Diethylether</li> <li>• Glucose</li> <li>• Paraffin</li> <li>• NaCl</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>F, Xn</b></li> <li><b>F, Xi</b></li> <li><b>F</b></li> <li><b>F+, Xn</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reagenzgläser</li> </ul>

**Durchführung:** Man stellt 12 saubere Reagenzgläser bereit. In die ersten 6 füllt man je 2 mL  $H_2O$ , in die anderen 6 je 2 mL Cyclohexan. Dann werden die beiden Lösungsmittel jeweils mit 2 mL der in der Tabelle angegebenen Flüssigkeiten oder entsprechender Mengen Feststoff versetzt (geeichtes Reagenzglas benutzen) und geschüttelt. Man notiert, ob und wie viel der einzelnen Stoffe sich löst.  
Zur Entsorgung der organischen Verbindungen siehe 'Aufarbeitung' unten.

Zugesetzte Substanz	Strukturformel der Substanz	H <sub>2</sub> O	Cyclohexan
1. Aceton	$\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\    \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$		
2. Diethylether	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \overline{\text{O}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$		
3. Ethanol	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$		
4. Glucose			
5. Paraffin			
6. Natriumchlorid			

**Folgeversuch:** Versuchen Sie bei den Stoffen, die sich nicht mit Wasser mischen, mit einfachen Methoden herauszufinden, welche der beiden Flüssigkeiten die H<sub>2</sub>O-Phase ist. Schließen Sie hieraus auf die Dichte der Flüssigkeit im Vergleich zu Wasser.

**Entsorgung:** Alle heterogenen Systeme, die sich bei dem Versuch gebildet haben, gibt man in den Scheidetrichter, schüttelt gut durch (exakte Handhabung des Scheidetrichters vom Assistenten zeigen lassen!) und lässt die Phasen gegeneinander absitzen. Man prüft, welches die organische Phase ist, trennt sie ab und führt sie der Entsorgung zu. Die wässrige Phase versetzt man mit ca. 3 mL Diethylether und schüttelt gut durch. Nach dem Absitzen der beiden Phasen gegeneinander kann die etherische Phase entsorgt und die wässrige Phase verworfen werden.



#### Aufgaben/Fragen:

1. Welche Funktion hat der Ether bei der Entsorgung?
2. Welche der oben untersuchten Substanzen und Lösungsmittel bilden Wasserstoffbrücken aus?
3. Welche Eigenschaften der Paraffine (Gemisch aus längerkettigen Alkanen) machte sie früher als Implantate in der kosmetischen Chirurgie verwendbar (heute durch besser verformbare Silicone ersetzt)?
4. Vergleichen Sie die Dichte der Substanzen aus V2.2 mit der von Wasser. Was schließen Sie daraus?



### III. Nernst'scher Verteilungssatz

Extraktion bedeutet in anderen Worten, dass eine Substanz zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln verteilt wird. Die Lösungsmittel setzen sich nach dem Durchschütteln als Ober- und Unterphase gegeneinander ab. Bei jedem Verteilungsprozess stellt sich ein Gleichgewicht ein, das für eine Substanz charakteristisch ist und von den Lösungsmitteln und der Temperatur abhängt.

#### Nernst'scher Verteilungssatz :

$$K = \frac{c_{\text{Oberphase}}}{c_{\text{Unterphase}}}$$

K = Verteilungskoeffizient  
c = Konzentration der Substanz in der jeweiligen Phase in mol/L oder g/L

Der Verteilungssatz lässt sich auf anorganische und organische Verbindungen anwenden, wobei die Verbindung selbst fest, flüssig oder gasförmig sein kann. Im Versuch lernen Sie eine flüssig/flüssig-Verteilung kennen.

Ein unterschiedlicher Verteilungskoeffizient von verschiedenen Substanzen lässt sich zur Trennung von Gemischen mehrerer Komponenten ausnutzen. Im folgenden Versuch wird dies durch die Einstellung unterschiedlicher pH-Werte erreicht.

#### V 2.3 Extraktion (Ether-Trennungsgang)

##### Chemikalien

- Unbekanntes Substanzgemisch **T, N, F**
- Diethylether **F+, Xn**
- Natriumhydrogencarbonat
- Konz. Salzsäure **C**
- 2 M Natronlauge **C**
- Natriumsulfat

##### Geräte

- Scheidetrichter
- pH-Papier

**Hinweis:** Nicht bekannte Substanzen (wie das vorliegende Gemisch) sind als **Toxisch (T)**, **Leichtentzündlich (F)** sowie **Umweltgefährlich (N)** zu klassifizieren!

**Hinweis:** Phenole sind giftig, wirken oft carcinogen und diffundieren sowohl in Lösung als auch als Feststoff schnell durch die Haut. Bei diesem Versuch sind deshalb Schutzhandschuhe zu tragen. Nach einem Hautkontakt sollte die betroffene Stelle mit einem trockenen Tuch und mit Polyethylenglycol, keinesfalls mit Wasser gesäubert werden.

**Durchführung:** Man löst 3 g eines unbekanntes Feststoffgemisches, bestehend aus 1 g Carbonsäure, 1 g Phenol und 1 g Neutralstoff, in 50 mL Ether. Nach dem vollständigen Lösen wird die Lösung in einen 100 mL Scheidetrichter gegeben. Das Stoffgemisch wird nun durch zwei nacheinander ausgeführte Extraktionen mit alkalischen, wässrigen Lösungen jeweils unterschiedlicher pH-Werte in die drei Bestandteile zerlegt.

Zur Abtrennung der organischen Säure wird die Ether-Lsg. 2 min mit 50 mL gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. ausgeschüttelt und dabei die Säure in die wässrige Phase übergeführt (als Na-Salz). Beim Ausschütteln entsteht  $\text{CO}_2$  (**Vorsicht, Überdruck!**), welches aus dem umgedrehten Scheidetrichter durch mehrmaliges Öffnen des Glashahnes abgelassen wird. Nach Beendigung des Schüttelns stellt man den Scheidetrichter in einen Stativring und wartet, bis sich die zwei Phasen entmischt haben. Man lässt die untere (wässrige) Phase ab und säuert diese vorsichtig tropfenweise mit konz.  $\text{HCl}$  an (pH 2-3). Die wieder ausfallende Säure wird abfiltriert, mit Eiswasser neutral gewaschen und an der Luft getrocknet. Die zurückbleibende Ether-Lsg. wird nun wie oben beschrieben 2 min mit 2N  $\text{NaOH}$  ausgeschüttelt und dabei die phenolische Komponente in die wässrige Phase übergeführt. Nach Entmischung der beiden Phasen wird die untere (wässrige) Phase abgetrennt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Der nach dem Ansäuern ausfallende und abfiltrierte Feststoff wird wieder neutral gewaschen und getrocknet. Die nun noch zurückbleibende Ether-Lsg., die den dritten Stoff enthält, wird mit ca. 2 g Natriumsulfat getrocknet. Man erkennt eine trockene Lösung an der „Flockenbildung“ des Natriumsulfats. Der Ether wird dann am Rotationsverdampfer bei leichtem Vakuum abgezogen (der Assistent führt Sie in den Gebrauch des Rotationsverdampfers ein). Die dritte Komponente bleibt hierbei als Feststoff zurück. Die drei Feststoffe trocknet man eine Woche im Exsikkator.

**Entsorgung:**

Die wässrigen Phasen können in den Ausguss gegeben werden, die etherische Phase wird im Abfallbehälter für organische Lösungsmittel gesammelt.

**Aufgaben/Fragen:**

- Skizzieren Sie den Ether-Trennungsgang als Schema. Welche Stoffgruppen befinden sich in welcher Fraktion?
- Überlegen Sie, wie die reinen Feststoffe (vorausgesetzt es handelt sich um bekannte Substanzen) mit einfachen Mitteln charakterisiert werden könnten.
- Weshalb müssen die wässrigen Phasen unterschiedliche pH-Werte besitzen?

**V 2.4 Verteilungsgleichgewicht**

## Chemikalien

- Konz. Wässrige Fluorescein-Dinatriumsalz-Lösung (eine Spatelspitze in 200 mL Wasser) ***Xi***
- 2N Salzsäure ***C***
- 1-Octanol ***Xi***

## Geräte

- 5 Reagenzgläser mit Stopfen
- Pasteurpipette

**Durchführung:** Geben Sie jeweils 2 mL der Fluorescein-Lösung in drei der Reagenzgläser, eine der drei Lösungen dient zum Farbvergleich und wird beiseite gestellt. Zu einer der beiden Versuchslösungen werden 2 Tropfen 2N HCl gegeben, anschließend werden beide Lösungen mit 1 mL 1-Octanol versetzt. Man verschließt beide Reagenzgläser mit einem Gummistopfen und schüttelt gut durch (Beobachtung?). Nach vollständiger Entmischung wird die organische Phase mit einer Pipette abgenommen und in ein weiteres Reagenzglas gegeben. Die zurückbleibenden wässrigen Phasen werden erneut mit 1 mL 1-Octanol versetzt und gut durchgeschüttelt. Vergleichen sie die verschiedenen Phasen des ersten und zweiten Extrahierens untereinander!

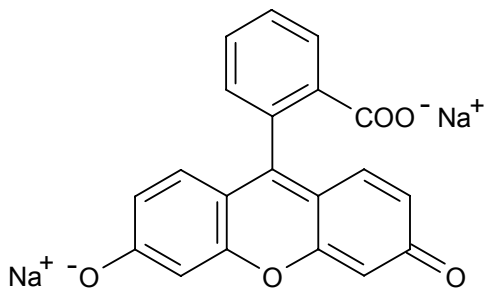
Lösung (je 2 mL)	1. Extraktion	2. Extraktion
Fluorescein-Lsg. + HCl		
Fluorescein-Lsg.		

**Entsorgung:** Die wässrigen Phasen können in den Ausguss gegeben werden, die organischen Phasen werden im Abfallbehälter für organische Lösungsmittel gesammelt.



#### Aufgaben/Fragen:

8. Zeichnen Sie die Strukturformel für Fluorescein in saurer Lösung und geben sie eine Erklärung für die Beobachtung in V 2.3!



Fluorescein in neutraler Lösung

Fluorescein in saurer Lösung

### **Resorption von Arzneistoffen**

Als Resorption wird die Aufnahme von Stoffen in die Blutbahn oder das Lymphgefäßsystem bezeichnet. Von dort erfolgt die Verteilung im Gesamtorganismus. An allen Resorptionsorten (Mund, Magen, Darm, ...) ist die eigentliche Barriere die Zellmembran. Sie besteht aus lipophilen Stoffen und ist auf passivem Wege (Diffusion) für polare Substanzen nicht durchlässig.

Da die meisten Arzneistoffe durch Diffusion resorbiert werden, liegt es auf der Hand, dass Resorptionsgeschwindigkeit und Resorptionsquote (Verhältnis resorbierter zu applizierter Menge) von der Lipophilität der Pharmaka abhängen. Wie in den vorangegangenen Versuchen ersichtlich, spielt dabei der pH-Wert eine große Rolle, da die Lipophilität mit steigender Ionenladung stark abnimmt.

Organische Säuren wie Acetylsalicylsäure (Aspirin®) oder die Penicilline können daher im Magen gut resorbiert werden, da sie aufgrund des vorherrschenden sauren Milieus (pH 1 – 3) vollständig protoniert sind und daher neutral, also lipophiler als im geladenen Zustand sind. Schwache organische Basen werden als Pharmaka hingegen vorwiegend im Darm resorbiert (pH 6 – 8).

Das in Versuch V 2.3 vorgestellte Octanol/ Wasser-Gemisch wird zur Darstellung der Lipophilie von Arzneien und toxischen Substanzen verwendet. Hierzu wird der Verteilungskoeffizient als dekadischer Logarithmus angegeben.

3. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

**3. Praktikumstag**

## Alkane und Halogenalkane

**Verwendete Chemikalien**

Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
1-Chlorbutan	11	9-16-29	
2-Chlorbutan	1-20/21/22-40	16-45-36/37/39	
2-Chlor-2-methylpropan	11	7/9-16-29-33	
1-Brombutan	10-36/37/38-52/53	16-61	
2 N Salpetersäure	8-35	36/37/38-45	
Silbernitrat	34-50	61	
Bromethan	11-20/22-40	36/37	
Methanol	11-23/24/25-39	7	
Kaliumhydroxid	22-35	26-36/37/39	
<i>tert</i> -Butanol	11-20	9-16	
<i>tert</i> -Butylchlorid	11	16-29-33-7/9	
konz. Salzsäure	34-37	26-36/37/39-45	
Natriumcarbonat	36	22-36	
NaCl	-	-	
CaCl <sub>2</sub>	36	22-24	

## I. Alkane oder gesättigte Kohlenwasserstoffe

Alkane sind die einfachsten organischen Moleküle. In ihnen kommen ausschließlich C-C- und C-H-Einfachbindungen vor. Die C-Atome sind **sp<sup>3</sup>-hybridisiert**. Das bedeutet, dass ein s-Orbital und drei p-Orbitale zu vier energetisch gleichen sp<sup>3</sup>-Hybridorbitalen zusammengefasst werden. Jedes Kohlenstoffatom ist mit vier anderen Atomen verbunden. Die sp<sup>3</sup>-Orbitale überlappen entweder mit den s-Orbitalen eines Wasserstoffatoms oder mit einem sp<sup>3</sup>-Orbital eines weiteren Kohlenstoffatoms und bilden so eine **σ-Bindung**. Alkane bilden eine **homologe Reihe** mit der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Alkane mit Ringstruktur werden Cycloalkane genannt und haben die allgemeine Summenformel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>.

### Aufgaben/ Fragen:

1. Geben Sie die ersten drei Strukturformeln der homologen Reihe der Alkane an; wie erklären Sie die leichte Brennbarkeit der niedermolekularen Alkane (Erdgas, Propan-, Butangas)?
2. Welche zwischenmolekularen Wechselwirkungen existieren bei den Alkanen und welche Auswirkung hat dies auf ihre physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt...)?
3. Welche Folgen hat der Hybridisierungsgrad für die räumliche Struktur der Kohlenwasserstoffe?

## II. Alkylhalogenide

Organische Halogenverbindungen kommen wegen ihrer guten Reaktivität in höheren Organismen selten vor, spielen aber bei Pharmaka, Industriechemikalien und Kunststoffen (Teflon, PVC, ...) eine wichtige Rolle. Für die Medizin ist vor allem der Aspekt wichtig, dass die C-X-Bindung (X = Halogen) zwar polarisiert ist, sich diese Verbindungen dennoch in hydrophoben Medien sehr gut lösen (vgl. 1. Versuch). Halogenkohlenstoff-Verbindungen eignen sich deshalb hervorragend zur Solvatisierung organischer Verbindungen und lösen sich selbst in den hydrophoben Bereichen biologischer Membranen.

### Narkotika

Das wohl bekannteste Beispiel für die narkotische Wirkung der Alkylhalogenide stellt das Chloroform (CHCl<sub>3</sub>) dar, welches jedoch aufgrund schwieriger Dosierung und hoher Toxizität keinerlei medizinische Bedeutung mehr besitzt. Die akute Toxizität mündet in einer atemdepressiven Wirkung, welche letal sein kann; eine chronische Toxizität durch längere Exposition führt zu Leber- und Nierenschädigungen.

Halothan (CF<sub>3</sub>CHBrCl), ein vor allem in Schwellen- und Drittweltländern weiterhin eingesetztes Inhalationsnarkotikum, zeichnet sich durch eine geringere Toxizität aus. Ein Einsatz ist aber aufgrund schwacher analgetischer Wirkung nur in Kombination mit Zusatzsubstanzen möglich.

Allen Alkylhalogeniden ist eine vermutete, allerdings bisher nicht nachgewiesene, karzinogene Potenz gemein, weshalb ihr Einsatz auf ein Minimum beschränkt werden sollte.

**Aufgaben/ Fragen:**

- Wofür stehen die Abkürzungen CKW und FCKW, wofür wurden sie gebraucht und weshalb muss ihre Verwendung vermieden werden?
- Erklären sie den Begriff Konstitutionsisomerie anhand eines Beispiels!

**V 3.1 Nachweis von Alkylhalogeniden****Chemikalien**

- 1-Chlorbutan **F**
- 2-Chlorbutan **F**
- 2-Chlor-2-methylpropan **F**
- 1-Brombutan **Xi**
- 2 M Salpetersäure **C**
- Silbernitrat-Lösung **N**

**Geräte**

- 4 Reagenzgläser
- Wasserbad

**Hinweis:**

Die meisten organischen Lösungsmittel sind leicht entzündlich. Daher **erhitzen Sie diese nie mit einer offenen Flamme** (Bunsenbrenner), sondern ausschließlich mit einem Wasser- oder Ölbad!

**Durchführung:**

Man erwärmt Leitungswasser in einem Becherglas auf 50 – 60 °C. Dann werden je 2 mL 1-Chlorbutan, 2-Chlorbutan, 2-Chlor-2-methylpropan und 1-Brombutan auf die vier Reagenzgläser verteilt. Man fügt wenige Tropfen HNO<sub>3</sub> sowie einige Tropfen verdünnte AgNO<sub>3</sub> (ausstehende wässrige Lösung) dazu, stellt die Reagenzgläser in das Wasserbad und beobachtet. (Füllen Sie die Abfälle später in den Behälter für organische Lösungsmittel!).

Alkylhalogenid	Art/Farbe des Niederschlages	Zeit bis zur Reaktion	Struktur und Namen der Reaktionsprodukte
1-Chlorbutan			
2-Chlorbutan			
2-Chlor-2-methylpropan			
1-Brombutan			

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



Saure Silbernitrat-Lösungen dienen auch in der anorganischen Chemie zum Nachweis von Halogeniden. Es bilden sich schwerlösliche Silberhalogenide. Das Chlorid ist weiß, das Bromid ist leicht gelblich und das Iodid kräftig gelb gefärbt. Das Fluorid ist leicht wasserlöslich sodass man sich zu dessen Nachweis anderer Reaktionen bedient.

#### Aufgaben/Fragen:

- Geben Sie die Reaktionsgleichung für die beobachteten Reaktionen an und erläutern Sie die Unterschiede in den Reaktionszeiten! Welcher Reaktionstyp der organischen Chemie wird hier beobachtet?
- 1-Chlorbutan hat einen Siedepunkt von 78,4 °C, Butan hingegen von nur - 0,5 °C. Zeichnen Sie die Strukturformeln der beiden Verbindungen! Woraus resultiert der Unterschied in den Siedepunkten?

### III. Nucleophile Substitution

Bei der nucleophilen Substitution wird ein Kohlenstoffatom positiver Partialladung von einem Nucleophil angegriffen. Durch den neuen Substituenten wird ein vorher am Kohlenstoffatom vorhandener Substituent (die „Abgangsgruppe“) verdrängt, d. h. abhängig von der Reaktionskinetik unterscheidet man Reaktionen erster und zweiter Ordnung. Davon abhängig ist auch die Stereochemie der Produkte (vgl. weiterführende Literatur).

#### V 3.2 Herstellung von Ethanol

##### Chemikalien

- Bromethan **F, Xn**
- Methanol **F, T**
- Kaliumhydroxid **C**
- Silbernitrat-Lösung **N**
- 2 N Salpetersäure **C**

##### Geräte

- 25 mL Einhalskolben

**Durchführung:** *In 10 mL Methanol werden 6 Plätzchen KOH gelöst und in einen 25 mL Kolben zu 2 mL Bromethan gegeben. Der Kolben wird mit einem Stopfen verschlossen und 1 Min. geschüttelt. Der sich langsam abscheidende Feststoff wird durch vorsichtiges Dekantieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird mit 2 N HNO<sub>3</sub> angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt.*

#### Entsorgung:

Die wässrige Lösung wird zu den Silberabfällen, die organische Phase in den Abfallbehälter für organische Lösungsmittel gegeben.





**Aufgaben/Fragen:**

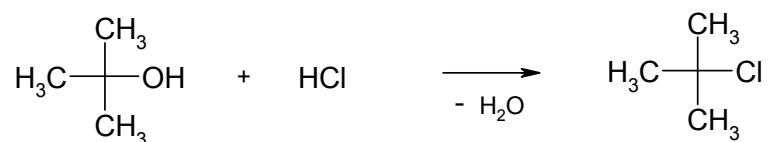
8. Geben Sie die Reaktionsgleichungen von V 2.2 an!
9. Beschreiben Sie die unterschiedlichen Reaktionsverläufe von S<sub>N</sub>1- und S<sub>N</sub>2-Reaktionen.

**V 3.3 Darstellung von tert-Butylchlorid**

Die Umsetzung von Alkoholen mit konz. wässrigen Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HI) ist die einfachste Methode zur Herstellung von Halogenalkanen (= Alkylhalogeniden).

Folgende Schritte erfordert der nucleophile Austausch der Hydroxygruppe: (1) Die OH-Funktion wird protoniert und ist (2) damit in eine gute Abgangsgruppe verwandelt worden. (3) An der protonierten OH-Funktion (= Alkyloxonium-Ion) erfolgt die nucleophile Substitution (S<sub>N</sub>-Reaktion) durch das Halogenid. Deshalb sind **nucleophile Substitutionsreaktionen von Alkoholen** säurekatalysiert durchzuführen.

In der Technik werden heute vor allem Methyl- und Ethylchlorid aus den entsprechenden Alkoholen hergestellt.

**Chemikalien**

- konz. HCl **C**
- *tert*-Butanol **Xn, F**
- *tert*-Butylchlorid **F**
- demin. Wasser
- NaHCO<sub>3</sub>-, NaCl-Lösung
- CaCl<sub>2</sub> **Xi**

**Geräte**

- 250 mL Zweihalskolben
- Tropftrichter
- Magnetrührer
- Scheidetrichter

*Hinweise:* Die Umsetzung soll unter dem Abzug durchgeführt werden, da konzentrierte Säure verwendet wird.

*Vorsicht!* Beim Schütteln mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wird CO<sub>2</sub> freigesetzt und es entsteht ein Überdruck! Der Scheidetrichter muss stetig belüftet werden. Schutzhandschuhe sind zu tragen!

**Durchführung:** *In einem 250 mL Rundkolben werden 19 mL (14.8 g, 0.2 mol) tert-Butylalkohol mit 49.4 mL (ca. 0.60 mol) konz. Salzsäure bei Raumtemperatur versetzt und 20 min kräftig bei dieser Temperatur gerührt (Abzug!). Es bilden sich zwei Phasen.*

**Bemerkung:** *Bei den verschiedenen Reinigungsoperationen im Schütteltrichter ist jeweils genau zu überlegen, welche der Schichten das Produkt enthält! Als Test können einige Tropfen der unteren Schicht auf ihre Mischbarkeit mit Wasser geprüft werden.*

**Aufarbeitung:** Man trennt die Phasen, wäscht die organische Phase (prüfen!) mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung bis zur Neutralität, danach mit  $\text{NaCl}$ -Lösung und trocknet sie mit  $\text{CaCl}_2$ . Das Trockenmittel wird abfiltriert.

**Reinigung:** Nachfolgende Destillation unter Normaldruck ergibt das Chloralkan als farblose Flüssigkeit vom  $\text{Sdp.}_{760}$   $51^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.3848$ . Es empfiehlt sich dabei, die Vorlage mit Eis zu kühlen.

**Entsorgung:** Die wässrigen Phasen können in den Ausguss gegeben werden (unbedenklich). Die organische Phase wird im Abfallbehälter für organische Lösungsmittel gesammelt.



### Aufgaben/Fragen:

10. Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Darstellung von *tert*-Butylchlorid an!
11. a) Welche konkurrierende Nebenreaktion ist bei der Umsetzung von 2-Butanol in stark saurem Milieu zu erwarten? Wieso kennt die Reaktion von *tert*-Butanol diese Nebenreaktion nicht?  
b) Formulieren Sie die Reaktionsmechanismen. Welcher Mechanismus wird bei der gegebenen Reaktion begünstigt (wässriges Milieu, tertiäre Edukt-Struktur)?
12. a) Welche Stoffe befinden sich jeweils in Ober- und Unterphase im Rohprodukt der Reaktion?  
b) Erläutern Sie die Angabe  $\text{Sdp.}_{760}$   $51^\circ\text{C}$ .

### V 3.4 Veresterung von Borsäure

#### Chemikalien

- Borsäure
  - Methanol
  - Konz. Schwefelsäure
- T, F**  
**C**

#### Geräte

- Uhrglas
- Reagenzglas mit Stopfen, Steigrohr

**Durchführung:** Zu einer Mischung von etwa 1 g Borsäure in 3 mL Methanol auf einem Uhrglas tropft man 1 mL konz. Schwefelsäure. Man zündet das Gemisch an. Flammenfärbung?

*Alternative: Mischung im Reagenzglas ansetzen, Stopfen mit Steigrohr aufsetzen, entweichenden Ester anzünden (Öffnung vom Körper/Personen fernhalten)*

4. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

**4. Praktikumstag**

## Alkene und Aromaten

**Verwendete Chemikalien**

Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

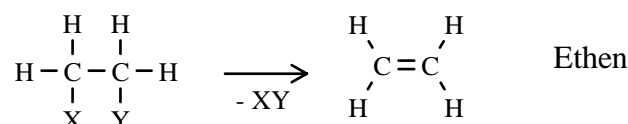
Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on	11-36	7-16-24/25	
85%ige Phosphorsäure	34	26-36/37/39-45	
Iod	20/21-50	23-61	
Cyclohexan	11-38-50/53-65-67	16-61	
Dichlormethan	40	23-24/25-36/37	
Brom	26-35-50	45	
Ammoniak	34-37	7-26-45	
Mesitylen	10-37-51/53	61	
Naphtalin	22-50/53	61	
Natriumsulfit	22-31	25-46	
Styrol	10-20-36/38	23	
Dibenzoylperoxid	2-36-43	3/7-14.9-24-36/37/39	

## I. Reaktionsverhalten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen

### A. Alkene und ihre Darstellung (Eliminierung)

Allen C-C-Doppelbindungen liegt dasselbe Bauprinzip zugrunde: Die C-Atome haben drei  $sp^2$ -Hybridorbitale und ein p-Orbital. Ein  $sp^2$ -Hybridorbital entsteht durch die Kombination von einem s-Orbital und zwei p-Orbitalen. Es resultieren daraus drei  $sp^2$ -Hybridorbitale. Das dritte p-Orbital nimmt an der Hybridisierung nicht teil. Die p-Orbitale der benachbarten C-Atome treten miteinander in Wechselwirkung und bilden eine  **$\pi$ -Bindung** aus. Die  $\pi$ -Elektronenwolke (die sich überlappenden  $\pi$ -Orbitale) steht senkrecht oberhalb und unterhalb der Ebene der Einfachbindung ( $\sigma$ -Bindung). Dadurch wird die freie Rotation um die C-C-Bindungsachse verhindert. Durch die Doppelbindung haben Alkene zwischen den beiden C-Atomen eine **höhere Elektronendichte**.

Alkene (auch **Olefine** genannt, von 'gaz oléfiant', alte Bezeichnung für Ethylen) können durch Abspaltung zweier H-Atome eines Alkans oder zweier Substituenten eines Alkanderivates entstehen; man nennt diesen Reaktionstyp **Eliminierung**:



Bei der Eliminierung kann zwischen dem monomolekularen ( $E_1$ -Eliminierung) und bimolekularen ( $E_2$ -Eliminierung) Typ unterschieden werden (vgl. weiterführende Literatur).

#### Aufgaben/Fragen:

1. Wie unterscheiden sich gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe bezüglich Ihrer räumlichen Struktur?
2. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe können durch Dehydrierung oder Dehydratisierung gewonnen werden. Geben Sie für beide Reaktionstypen ein Beispiel an und erläutern Sie den Unterschied zwischen Ihnen.
3. Was versteht man unter Hofmann- bzw. Saytzev-Produkten?

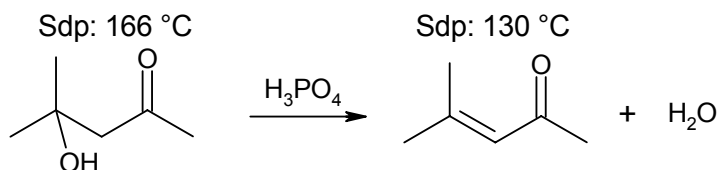
### V 4.1 Darstellung von 4-Methylpent-3-en-2-on (Mesityloxid)

#### Chemikalien

- 4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on **Xn**
- 85%ige Phosphorsäure **C**
- Iod

#### Geräte

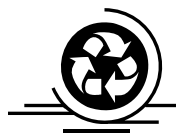
- 250 mL Einhalskolben
- 20 cm Vigreuxkolonne
- Destillationsbrücke mit Spinne und Vorlagekolben



**Hinweis:** Versuch unter dem Abzug durchführen!

**Durchführung:** Zu 0.2 mol 4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on gibt man 5% (bezogen auf die Masse des Alkohols) 85%ige Phosphorsäure sowie 10 mg Iod und erhitzt das Gemisch in einer Destillationsapparatur mit einer 20 cm Vigreuxkolonne auf 120 – 160 °C, so dass das gebildete Olefin ständig abdestilliert. Das Destillat wird im Scheidetrichter von der wässrigen Phase abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und refraktioniert. Nach abgeschlossener Refraktionierung wird die Reinheit des Produkts über den Brechungsindex ( $n_D^{20} = 1.4425$ ) bestimmt. Lassen Sie sich durch Ihren Assistenten in die Benutzung des Refraktometers einweisen!

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel

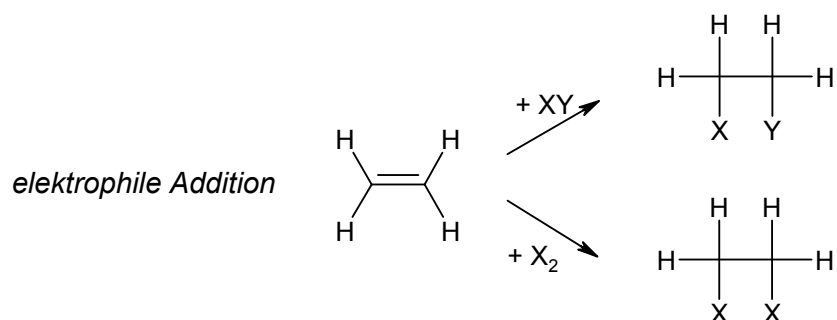


**Aufgaben/Fragen:**

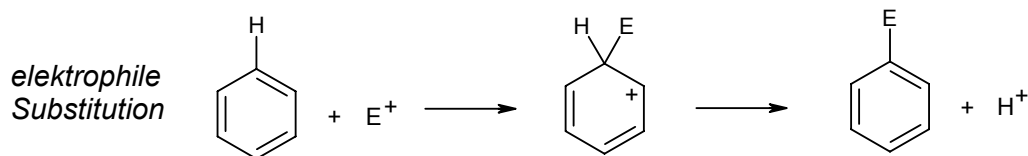
- Geben Sie den Mechanismus und Reaktionstyp aus V 4.1 an!
- Welche Nebenprodukte könnten bei der Reaktion entstehen?
- Welche unterschiedlichen Arten der Eliminierung sind Ihnen bekannt und welche Faktoren begünstigen sie jeweils?

**B. Reaktionen nichtaktivierter Doppelbindungen: elektrophile Addition und elektrophile Substitution**

Die erhöhte Elektronendichte zwischen den Kohlenstoffatomen einer Doppelbindung hat zur Folge, dass an dieser Stelle leicht **elektrophile Substanzen** angreifen. Die Folge eines solchen Angriffes an ein **Alken** ist eine **Addition** der angreifenden Substanz an die Doppelbindung:



Aufgrund ihrer Stabilisierung durch Konjugation zeigen **Aromaten** ein anderes Reaktionsverhalten. Sie addieren zwar ebenso wie die Alkene elektrophile Reagenzien, das entstehende Kation stabilisiert sich jedoch durch Abspaltung eines Protons. Eine solche Reaktion nennt man **elektrophile aromatische Substitution**. Besonders ist hierbei das intermediär gebildete Kation zu beachten, welches aufgrund der **Mesomerie** eine Stabilisierung erfährt.



Als elektrophile Substanzen können z.B. Halogene (wie Br<sub>2</sub>) oder ihre Wasserstoffsäuren (wie HBr) dienen.

#### V 4.2 Reaktionsverhalten von Alkenen und Aromaten

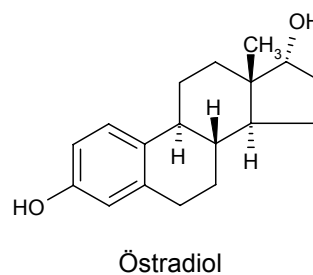
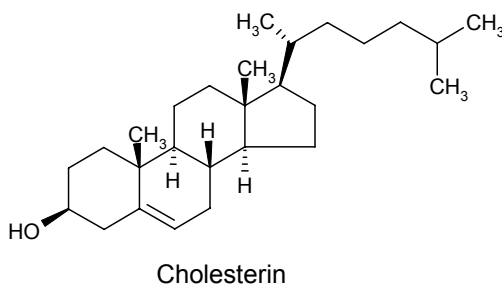
Chemikalien	Geräte
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cyclohexan</li> <li>• Cholesterin</li> <li>• Mesitylen</li> <li>• Naphtalin</li> <li>• Bromlösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></li> <li>• Dichlormethan</li> <li>• Konz. Ammoniak</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 4 Reagenzgläser</li> </ul>
	<p><b>F, Xn</b></p> <p><b>Xi, N</b></p> <p><b>Xn, N</b></p> <p><b>T+, C</b></p> <p><b>Xn</b></p> <p><b>C, N</b></p>
<b>Hinweis:</b>	<b>Brom ist stark toxisch und ätzend. Arbeiten Sie mit der ausstehenden Lösung ausschließlich unter dem Abzug und benutzen Sie Handschuhe!</b>
<b>Achtung:</b>	<b>Die Bromlösung lässt sich schwer in Pipetten füllen. Ist das Einfüllen gelungen, kommt die Lösung unter Umständen eigenständig sehr schnell wieder aus der Pipette heraus!</b>
<b>Durchführung:</b>	<i>Füllen Sie in die Reagenzgläser jeweils 2 mL Cyclohexan, Mesitylen sowie Cholesterin- und Naphtalin-Lösung. Die Feststoffe (eine Spatelspitze) werden hierzu in 2 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden zu jedem Reagenzglas ca. 10 Tropfen der Bromlösung gegeben. Beobachten Sie 5 Minuten. Anschließend benetzt man einen Glasstab mit einem Tropfen konz. NH<sub>3</sub> und hält ihn in die Reagenzgläser (nicht eintauchen!).</i>

**Entsorgung:** Die noch bräunlich gefärbten Reagenzgläser werden mit so viel Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> versetzt, bis eine vollständige Entfärbung eintritt. Anschließend werden die Lösungen in den Abfallbehälter für organische Lösungsmittel gegeben.



**Aufgaben/Fragen:**

7. Geben Sie die unterschiedlichen Reaktionstypen und den zugehörigen Mechanismus an!
8. Wozu dient das zur Entsorgung verwendete Natriumsulfit?
9. Erläutern Sie den Begriff induktiver Effekt im Zusammenhang mit V 4.2!
10. Aromaten besitzen gegenüber einfachen Doppelbindungen eine ähnliche Elektronendichte; wie kommt es trotzdem zu unterschiedlichen Reaktionsverhalten gegenüber Elektrophilen?
11. a) Welche Substanz wird durch den konzentrierten Ammoniak nachgewiesen?  
b) Was erwarten Sie von einer Reaktion eines Alkins mit Brom?

**Cholesterin und Östradiol**

Cholesterin kommt in fast allen tierischen und menschlichen Geweben vor, insbesondere im Gehirn und im Rückenmark. Im Organismus nimmt Cholesterin mehrere wichtige Funktionen wahr. Zum einen ist es zusammen mit anderen lipophilen Molekülen ein Bestandteil der Zellmembran, besonders Nervenzellen sind reich an Cholesterin. Zum anderen dient es als Ausgangsstoff für die Biosynthese von z.B. Gallensäure und Sexualhormonen. Cholesterin wird in der Leber und in den Darmzellen synthetisiert und im Blut transportiert. Der Körper eines Erwachsenen enthält 200 bis 300 g Cholesterin, Gallensteine können aus Cholesterin bestehen.

Einem zu hohen Cholesterinspiegel des Blutes, welcher vor allem auf eine zu fleischhaltige Ernährung zurückzuführen ist, wird eine Begünstigung der **Arteriosklerose** zugeschrieben, bei der es durch Ablagerung von Cholesterin zu einer Verengung von Blutgefäßen kommt. Die Arteriosklerose und ihre Folgeerkrankungen des Herz-Kreislauf-Systems stehen in der Statistik der Todesursachen in den Industrieländern an erster Stelle. Cholesterin gehört zu den **Steroiden** (griech. *stereos* = fest).

Ein wichtiges Steroid ist Östradiol (ein weibliches Sexualhormon). Eine besondere Stellung nimmt es ein, da es die einzige aromatische Substanz ist, welche der Mensch zu synthetisieren in der Lage ist. Die Biosynthese verläuft ausgehend vom Cholesterin über Testosteron, dem wichtigsten männlichen Sexualhormon. Alle anderen aromatischen Verbindungen (wie die Aminosäuren Tryptophan oder Tyrosin) müssen über die Nahrung aufgenommen werden.

### C. Polymerisation/ Kunststoffe

Natürliche „Werkstoffe“ wie Holz, Wolle oder Kautschuk sind hochmolekulare Verbindungen, die zumeist aus mehreren Molekülarten nach einer bestimmten Ordnung aufgebaut sind. Kunststoffe ahmen dieses natürliche Vorbild nach, sind hochmolekular und bestehen aus monomeren Einheiten, welche aneinandergereiht sind. Die Vielzahl an verfügbaren Monomeren, deren Kombination und unterschiedliche Verfahren der Herstellung bieten eine nahezu unerschöpfliche Quelle an neuen Werkstoffen.

Kunststoffe entstehen durch **Polykondensationen** (Kondensation niedermolekularer Verbindungen unter Abspaltung von kleinen Molekülen) oder **Polyadditionen** (Addition ungesättigter Verbindungen).

In V 4.3 stellen Sie den vielfältigsten Kunststoff in einer seiner Formen dar: Polystyrol. Anwendung findet er unter anderem als Dämmstoff, Kaffeebecher, Polsterung für Sturzhelme, Hülle von CDs oder als Briefumschlagsfenster. An diesen vielfältigen Erscheinungsformen ein und desselben Kunststoffs erkennt man deren herausragende Bedeutung für den Alltag.

#### V 4.3 Darstellung von Polystyrol

##### Chemikalien

- Styrol
- Benzoylperoxid

**Xn**  
**E, Xi**

##### Geräte

- 2 große Reagenzgläser
- Baumwolltuch, Hammer

**Durchführung:** *12,5 mL Styrol und 0.5 g Benzoylperoxid werden in ein großes Reagenzglas gegeben und vermischt. Im heißen Ölbad (180°C) wird für ca. 10 min erhitzt bis zur beginnenden Gasentwicklung. Nach kurzer Abkühlzeit (abklingende Gasentwicklung) ca. 30 min im Ölbad erhitzen, dann abkühlen lassen. Nach dem Abkühlen wird das Reagenzglas vorsichtig zertrümmert und der Polystyrolkern von Glassplittern befreit.*

*Machen Sie Lösungsversuche mit Polystyrol in a) Wasser, b) Toluol und c) Aceton*

**Entsorgung:** Das Polystyrol kann mit ..... gelöst und dann in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittel gegeben werden.



#### Aufgaben/Fragen:

12. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Polymerisation an!



**V 4.4 Darstellung von Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon)****Chemikalien**

- Lösung 1: Hexamethyldiamin und Natronlauge **C**
- Lösung 2: Adipinsäuredichlorid in Cyclohexan, **C, F, N**
- Phenolphthalein **T**

**Geräte**

- Messpipette
- Becherglas 25 mL
- Pinzette
- Glasstab

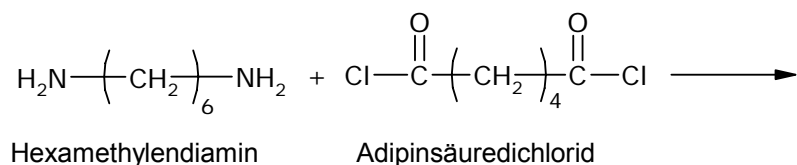
**Durchführung:** 10-15 mL von Lösung 1 werden in ein 25 mL Becherglas gegossen und mit einigen Tropfen Phenolphthalein angefärbt. Anschließend lässt man entlang der Wand des Becherglases vorsichtig ca. 10 mL von Lösung 2 so in das Becherglas laufen, dass sich die organische und wässrige Schicht nicht mischen. An der Grenzfläche bildet sich ein Nylonfilm. Mit einer Pinzette zieht man den Nylonfilm vorsichtig aus der Lösung. Es soll ein zusammenhängender Nylonfaden herausgezogen werden, der über einen Glasstab aufgerollt werden kann.



**Entsorgung:** Der Rest im Becherglas wird verrührt. Hierbei fällt ein Feststoff aus. Die Lösung geben Sie in den Abfallbehälter für organische Lösungsmittel, den Feststoff (Nylon) in den Allgemeinmüll.

**Aufgaben/Fragen:**

13. Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung:



5. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

**5. Praktikumstag**

## Aromaten und Amine

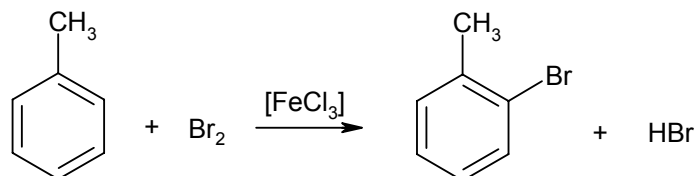
**Verwendete Chemikalien**

Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
Toluol	11-20	16-25-29-33	
konz. Salpetersäure	34-37	26-36/37/39-45	
konz. Schwefelsäure	35	26-30-45	
2 N Schwefelsäure	35	26-30-45	
Natriumhydrogen-carbonat-Lösung	-	-	
Diethylether	12-19-22-66-67	12-19-22-66-67	
Calciumchlorid	36	22-24	
Anilin	40-48/23/24/25-50	61	
Ammoniak	34-37	7-26-45	
Diethylamin	11-20/21/22-35	16-26-29-36/37/39-45	
Pyridin	11-20/21/22	26-28	
Pyrrrol	10-20-25-41	26-37/39-45	
Natriumnitrit	8-25	45	

## I. Elektrophile Substitution von Aromaten

Der „Musteraromat“ Benzol reagiert auf Grund der außerordentlichen Stabilität aromatischer Verbindungen im Gegensatz zu einfachen Doppelbindungen nicht mit Elektrophilen wie Brom (vgl. Versuchstag 4). Um eine solche Reaktion zu ermöglichen bedarf es im Regelfall der Steigerung der Elektrophilität des einzuführenden Substituenten (z.B. durch Lewis-Säuren). Eine zweite Möglichkeit ist die Verwendung eines aktivierten Aromaten. Die typische Reaktion der Aromaten ist die **elektrophile aromatische Substitution**:



### Aufgaben/Fragen:

1. Erläutern Sie die Begriffe „ $\pi$ - und  $\sigma$ -Komplex“ anhand der oben angegebenen Reaktion (mit Mechanismus)!
2. Worin besteht der Unterschied zwischen Brønstedts' und Lewis' Säure-Base-Theorie?
3. Nennen sie drei verschiedene aktivierte Aromaten und erläutern Sie, durch welche Effekte die Aktivierung erfolgt!
4. Was versteht man unter der „Hückelregel“?
5. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Sulfonierung von Naphthalin und beachten Sie das hierbei Konstitutionsisomere entstehen können!

### V 5.1 Nitrierung von Toluol

#### Chemikalien

- Toluol **F, Xn**
- Konz. Salpetersäure **O, C**
- Konz. Schwefelsäure **C**
- Diethylether **F+, Xn**
- Natriumhydrogencarbonat-Lsg. **Xi**
- Calciumchlorid **Xi**

#### Geräte

- 250 mL Dreihalskolben
- Eisbad
- Magnetrührer
- Tropftrichter
- Innenthermometer

**Hinweis:** Versuch unter dem Abzug durchführen; an die Apparatur-Entlüftung denken; Nitriersäure ist stark ätzend - Handschuhe!

**Durchführung:** In einem 250 mL Dreihalskolben werden 0.1 mol Toluol (Volumen berechnen!,  $d = 0.87 \text{ g/mL}$ ) vorgelegt und mit einem Eisbad gekühlt. Zur Herstellung der Nitriersäure legt man in einem Becherglas die 68%-ige Salpetersäure (10 mL) vor und fügt **unter Eiskühlung** 12 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu. Anschließend wird die Nitriersäure in den Tropftrichter gegeben und unter fortgeführter Kühlung zu dem Aromaten getropft, wobei die

Temperatur bei 5 – 10 °C (Thermometer **in** Lösung) gehalten wird. Nach vollendeter Zugabe lässt man für 90 min rühren.

Die Reaktionsmischung wird nun vorsichtig in 300 mL Eiswasser gegossen. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abtrennen der organischen Phase im Scheiderichter. Die wässrige Phase wird auf 300 g Eis geschüttet ( Sdp. des Ethers beachten !) und einmal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur Neutralität mit wässriger gesättigter Natrium-hydrogencarbonatlösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Überprüfen Sie die Reinheit anhand des Brechungsindex ( $n_D = 1.5472$ )!

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel; Säuren



### Aufgaben/Fragen:

- Geben Sie die Reaktionsgleichung, den Mechanismus und Reaktionstyp aus V 5.1 an!
- Welche Produkte können bei der Reaktion entstehen? Bezeichnen sie Haupt- und Nebenprodukt und begründen Sie!
- Was ist das eigentliche Elektrophil der Reaktion? Begründen Sie anhand des Mechanismus' der Aktivierung.

## II. Amine

### A. Allgemeines

Amine leiten sich vom Ammoniak durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ab. Zu den Aminen zählen auch *N*-Heterocyclen (cyclische Amine) sowie *N*- Heteroaromaten, sofern das freie Elektronenpaar am Stickstoff nicht essentieller Bestandteil des aromatischen  $\pi$ -System ist.

### V 5.2 Basizität von Aminen

Chemikalien		Geräte
<ul style="list-style-type: none"> <li>Anilin</li> <li>Ammoniaklösung</li> <li>Diethylamin</li> <li>Pyridin</li> <li>Pyrrol</li> </ul>	<p>T, C, N</p> <p>C</p> <p>C, F</p> <p>F, Xn</p> <p>T</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>5 Reagenzgläser</li> <li>pH-Papier</li> </ul>

**Hinweis:** Anilin ist stark toxisch sowie cancerogen und diffundiert durch die Haut! Handschuhe tragen! Abzug benutzen!

**Durchführung:** In einem Reagenzglas wird ca. 1 mL Diethylamin mit ca. 2 mL Wasser vermischt. Analog verfährt man mit ca. 1 mL Ammoniak, Anilin, Pyridin und Pyrrol. Messen sie nun die pH - Werte der drei Lösungen!

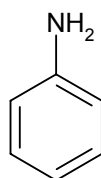
**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



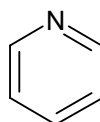
**Aufgaben/Fragen:**

9. Erklären Sie die unterschiedlichen pH-Werte und Löslichkeiten der Substanzen aus V 5.2!

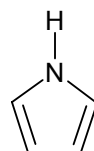
10. Welche der gezeigten N-Heterocyclen ist zu den Aminen zu zählen (Hückel-Regel)?



Anilin



Pyridin



Pyrrol

11. Wie unterscheiden sich Anilin und Benzol in ihrer Reaktivität? Begründen Sie!

12. Phenol ist eine stärkere Säure als aliphatische Alkohole, Anilin eine schwächere Base als aliphatische Amine. Begründen Sie!

**V 5.3 Darstellung eines Azofarbstoffs („Buttergelb“)**

**Chemikalien**

- Anilin **T, N**
- Konz. Schwefelsäure **C, T**
- Dimethylanilin **T**
- 2N Schwefelsäure **C**
- Kaliumiod-Stärke-Papier
- Natriumnitrit **T, O**
- 2N Natronlauge **C**

**Geräte**

- 3 Reagenzgläser

**Hinweis:** Anilin ist stark toxisch sowie cancerogen und diffundiert durch die Haut! Handschuhe tragen! Abzug benutzen!

**Vorsicht:** Buttergelb, das bis 1938 zum Anfärben von Butter benutzt wurde, gilt heute als cancerogen.

**Durchführung:**

1. *Man gibt zu 10 Tropfen Anilin und 5 mL Wasser allmählich 10 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Suspension wird in einem Eisbad gekühlt und langsam mit 20 Tropfen Natriumnitrit-Lösung versetzt. Die Tropfenzahl ist so zu bemessen, dass Kaliumiodid-Stärke-Papier gerade blau gefärbt wird.*
  
2. a) *5 Tropfen Dimethylanilin werden in 3 mL 2N Schwefelsäure gegeben. Zu der klaren Lösung fügt man 1 mL der hergestellten Diazoniumsalzlösung. Das Reaktionsgemisch wird 1 Min. geschüttelt und weiter 5 Min. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Durch Zugabe von 5 mL 2N Natriumhydroxidlösung wird das Ammoniumsalz deprotoniert und erhält dadurch seine Farbe. Das neutrale Molekül ist in Wasser nicht löslich und fällt als kräftig gelber Niederschlag aus.*
  
2. b) *1 mL der Diazoniumsalzlösung wird erhitzt – riechen Sie vorsichtig am Reagenzglas („chemisches Riechen“)!*

---

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



**Aufgaben/Fragen:**

13. Geben Sie die Reaktionsmechanismen für die Diazotierung (1.), die Azokupplung (2. a) sowie die Zersetzung des Diazoniumsalzes (2. b) aus V 5.3 an!
  
14. Wozu dient das Kaliumiodid-Stärke Papier?
  
15. Azofarbstoffe werden als pH-Indikatoren eingesetzt (z.B. „Buttergelb“:  $\text{pH} \leq 3$  rot,  $\text{pH} \geq 4$  gelb). Wie lässt sich diese Farbänderung erklären?

6. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

## 6. Praktikumstag

Redoxreaktionen – Alkohole → Aldehyde → Carbonsäuren und Ketone

### Verwendete Chemikalien

Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
Ethanol	11	7, 16	
Methanol	11-23/24/25-39	7	
Natrium	14/15-34	43-45	
Isopropanol	11-36-67	7-16-24/25	
Hydrochinon	22-40-41-43-50-68	26-61	
Kaliumbromatlösung (0.25 M)			
2 N Schwefelsäure	35	26-30-45	
Iod	20/21-50	23-61	
Kaliumiodid			
p-Benzochinon	23/25-36/37/38-50	26-45-61	
Kupfersulfatlösung	60-22-37/38-41-43-63	26-27-45	
2N Natronlauge	35	26-37/39-45	
Seignettesalz-Lösung	-	-	
Propionaldehyd	11-36/37/38	9-16-29	
Aceton	11-36-66-67	9-16-26	

## I. Alkohole

Die kennzeichnende Gruppe der Alkohole ist die **Hydroxygruppe** (-OH). Nach der IUPAC-Nomenklatur (IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry) werden Alkohole als **Alkanole** bezeichnet. Dem Namen der Kohlenstoffkette, die die funktionelle Gruppe trägt, hängt man die Nachsilbe -ol an. So wird aus dem Alkan Methan der Alkohol Methanol. (Aus historischen Gründen gibt es im deutschen Sprachgebrauch noch Ausnahmen, die diese Regel durchbrechen, wie z.B. die Trivialnamen Benzol und Toluol, die beide keine Alkohole sind. In der angelsächsischen Literatur findet man die korrekte Bezeichnung „Benzene“ und „Toluene“).

Aufgaben/Fragen:

1. Zeichnen Sie drei Konstitutionsisomere (je einen primären, sekundären und tertiären Alkohol) von  $C_6H_{14}O$  und benennen Sie diese!
2. Erklären Sie den ungewöhnlich hohen Siedepunkt der Alkohole (Chlorethan  $12,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Ethanol  $78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ )!

### V 6.1 Säureverhalten der Alkohole

#### Chemikalien

- Ethanol **F, Xi**
- Methanol **T, F**
- Natrium **F, C**

#### Geräte

- drei 100 mL Bechergläser

**Hinweis:** Versuch unter dem Abzug durchführen, Alkohole sind brennbar → ausreichender Abstand der Gefäße!



**Durchführung:** Je ein 100 mL Becherglas füllt man zu 1/3 mit  $H_2O$  bzw. Methanol bzw. Ethanol. Dann wird ein Stück Natrium mit der Pinzette der Schutzflüssigkeit (längerkettige Alkane) entnommen. Man schneidet die oxidierten Seiten ab, so dass das Natrium metallisch glänzt. Anschließend gibt man ein höchstens (!) erbsengroßes Stück Natrium vorsichtig in das Becherglas mit Ethanol. Beobachten Sie die Reaktion. Dann wird dasselbe nacheinander mit Methanol und  $H_2O$  getan.

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel, kleine Stücke überschüssigen Natriums werden in Ethanol umgesetzt und anschließend ebenso entsorgt.





**Aufgaben/Fragen:**

- Geben Sie die Reaktionsgleichungen aus V 6.1 an, welche Reaktionstypen finden Sie und wie erklären Sie die hohe Reaktivität der Alkalimetalle?
- Trotz ähnlicher  $pK_s$ -Werte (Ethanol: 15.9; Methanol: 15.5; Wasser: 15.7) wird eine unterschiedliche Reaktivität beobachtet, warum?

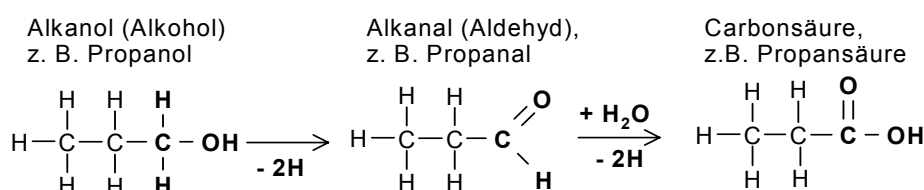
**II. Redoxreaktionen der organischen Chemie**

Unter einer Reduktion bzw. einer Oxidation versteht man in der Chemie die **Elektronenaufnahme bzw. -abgabe**. Im Unterschied zu anorganischen Redox-Reaktionen, bei welchen Elektronen zwischen Ionen und Atomen übertragen werden und als Folge sich deren Oxidationszahlen ändern, sind bei organischen Redox-Prozessen kovalente Bindungen beteiligt, so dass diese Reaktionen nicht als einfache Elektronenübertragungen formuliert werden können. Die Oxidation erfolgt unter Abgabe von zwei Elektronen und zwei Protonen, was *formal* der **Abgabe von zwei H-Atomen** entspricht. Es sind nicht alle C-Atome einer Verbindung an dem Redox-Prozess beteiligt, sondern meist nur die Kohlenstoffatome bestimmter funktioneller Gruppen. Die Änderung des Oxidationszustandes eines kovalent gebundenen Kohlenstoffatoms wird wie folgt definiert:

**Oxidation:** Wasserstoffentzug, Elektronenabgabe

**Reduktion:** Wasserstoffzufuhr, Elektronenaufnahme

Kohlenstoff kann Oxidationsstufen von +IV bis -IV einnehmen, und zeigt somit die größte Bandbreite an Oxidationsstufen überhaupt. In der organischen Chemie ist vor allem die reversible Oxidationsreihe von Alkoholen bis zu den Carbonsäuren von präparativem wie auch biochemischem Interesse:

**Teilreaktion: Oxidation****V 6.2 Oxidation eines Alkohols****Chemikalien**

- Isopropanol

**F, Xi****Geräte**

- 400 mL Becherglas
- Kupferblech

**Durchführung:**

Man erhitzt 150 – 200 mL Wasser in einem 400 mL-Becherglas zum Sieden. Dann werden ca. 2 mL 2-Propanol (Isopropanol) in ein Reagenzglas gegeben und ca. 5 min in dem Wasserbad erhitzt. Anschließend zieht man den Bunsenbrenner unter dem Wasserbad

hervor und bringt mit ihm ein Stück Kupferblech zum Glühen (Reagenzglashalter benutzen!). Das Kupferblech hält man möglichst heiß so in das Reagenzglas, dass es nicht in die Lösung eintaucht. Sollte keine Reaktion erfolgen, muss sowohl der Alkohol als auch das Kupfer weiter erwärmt werden.

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



**Aufgaben/Fragen:**

- Geben Sie die Reaktionsgleichung aus V 6.2 an!
- Warum soll das Kupferblech zum Glühen gebracht werden? Wie ändert sich das Aussehen? Geben Sie die Formel des Produktes an.

### V 6.3 Darstellung von p-Benzochinon

#### Chemikalien

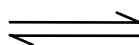
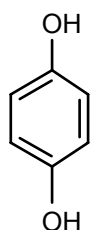
- Hydrochinon
- Kaliumbromatlösung (0.25 M)
- 2N Schwefelsäure

**Xn, N**  
**C**

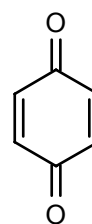
#### Geräte

- Wasserbad
- 2 Reagenzgläser
- Eisbad

Hydrochinon



p-Benzochinon



**Hinweis:** **p-Benzochinon ist giftig! Handschuhe tragen!**

**Durchführung:**

Es werden 0.4 g Hydrochinon abgewogen und in ein Reagenzglas gegeben. Dazu fügt man 6 mL einer 0.25 M Kaliumbromatlösung und löst das Hydrochinon unter vorsichtigem Erwärmen (nicht über 50 °C).

In einem anderen Reagenzglas verdünnt man 0.5 mL der ausstehenden 2N Schwefelsäure nochmals um die Hälfte und gibt davon 0.75 mL in die erste Reaktionslösung, schüttelt um und erwärmt in einem Wasserbad auf 60 – 70 °C (ca. 150 mL H<sub>2</sub>O vorwärmen).

Es ist durchaus normal, dass sich die Reaktionslösung anfangs dunkel verfärbt. Bleibt die Lösung auch beim Erwärmen im Wasserbad dunkel, so ist der Versuch missglückt und muss mit sauberen Glasgeräten

wiederholt werden! Sobald die Lösung rein gelb geworden ist, kühlt man das Reagenzglas im Eisbad ab, saugt das auskristallisierte *p*-Benzochinon auf einer Nutsche scharf ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Bestimmen Sie die Aubeute!

**Entsorgung:** Bewahren Sie das Benzochinon für den Folgeversuch auf!



**Aufgaben/Fragen:**

7. Geben Sie die Reaktionsgleichung aus V 6.3 an!

#### V 6.4 Das Redoxsystem Benzochinon/Hydrochinon

Folgeversuch

##### Chemikalien

- Stärkelösung
  - Kaliumiodidlösung
  - Iod-Kaliumiodid-Lösung
  - *p*-Benzochinon
  - Hydrochinon
- T  
T  
T, F, N  
Xn, N

##### Geräte

- 6 Reagenzgläser

**Durchführung:** Man verdünnt 1 mL Stärkelösung mit 7 mL H<sub>2</sub>O und teilt sie auf vier Reagenzgläser auf. In zwei dieser Reagenzgläser gibt man je einen Tropfen Iod-Kaliumiodid-Lösung. Zu den anderen beiden Stärke-Lösungen gibt man 3 Tropfen Kaliumiodid-Lösung (farblos!) und einen Tropfen 2N Schwefelsäure.

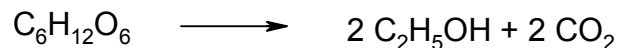
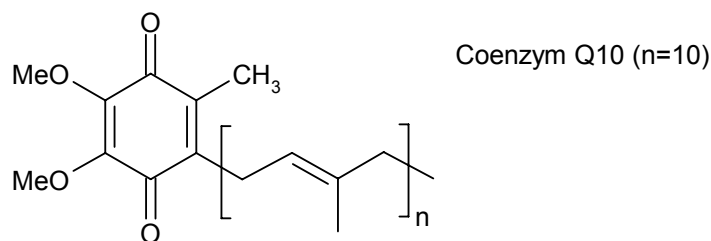
In zwei weiteren Reagenzgläsern stellt man sich ethanolische Lösungen von *p*-Benzochinon (½ Spatelspitze + 1–2 mL Ethanol) bzw. Hydrochinon (1 Spatelspitze + 1–2 mL Ethanol) bereit. In jeweils ein Reagenzglas mit den verschiedenen Stärke-Lösungen gibt man je 10 Tropfen (Pipette) von der Hydrochinon-Lösung. In die restlichen zwei Stärke-Lösungen werden 10 Tropfen von der *p*-Benzochinon-Lösung gegeben.

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



**Aufgaben/Fragen:**

8. Geben Sie die Reaktionsgleichungen von V 6.4 an! Welche Redoxpartner reagieren?
9. Stellen Sie die Nernst-Gleichung für das Redoxpaar Benzochinon/Hydrochinon auf; erläutern Sie hieran die Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH-Wert!
10. Sie bringen 200 mMol Hydrochinon und 2.5 mL einer 0.5 M  $\text{KBrO}_3$ -Lsg zur Reaktion und erhalten 33% Ausbeute. Wie viel Produkt haben Sie erhalten?
11. In einem Fermentationsprozess von Glucose entsteht Ethanol und Kohlendioxid. Wie viel Ethanol erhält man aus 2 Tonnen Glucose, vollständigen Umsatz vorausgesetzt? Die Reaktionsgleichung lautet:

**Ubichinone**

Ubichinone (von „*ubique*“ (lat.): überall) gehören zu einer Substanzklasse, die sowohl in der Pflanzen- als auch der Tierwelt vorkommen. Der menschliche Organismus stellt Ubichinon aus den Aminosäuren Phenylalanin bzw. Tyrosin selbst her. Es sind verschiedene Ubichinone bekannt, die sich nur in der Länge unterscheiden. Das im tierischen Organismus vorkommende Ubichinon besitzt 10 Untereinheiten (sog. „Isopreneinheiten“) und wird als Ubichinon 10 bzw. als Coenzym Q10 bezeichnet. Ubichinone zählen nicht zu den Vitaminen. Ubichinon (Coenzym Q10) ist bekannt als Bestandteil der Elektronentransportkette, die ein Teil des Systems zur Energiegewinnung des Körpers ist. Es besitzt wie z.B. Vitamin C auch die Fähigkeit, Radikale abzufangen. Ob zusätzliche Gaben von Coenzym Q10 zur Nahrungsergänzung sinnvoll sind muss bezweifelt werden.

**V 6.5 Fehlingsche Probe****Chemikalien**

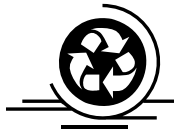
- Kupfersulfat-Lösung **Xn**
- 2N Natronlauge **C**
- Seignettesalz-Lösung
- Propionaldehyd **F, C**
- Aceton **F, Xi**

**Geräte**

- 2 Reagenzgläser

**Durchführung:** *In ein Reagenzglas gibt man zu 2 mL Kupfer(II)-sulfat-Lösung 4 mL 2N NaOH. Anschließend versetzt man das Reaktionsgemisch mit 2 mL Seignettesalz-Lösung (Lösung des K-Na-Salzes der L-(+)-Weinsäure). Die FEHLING'sche Lösung verteilt man auf zwei Reagenzgläser. Zu RG 1 gibt man 2 Tropfen Propionaldehyd, in RG 2 5 Tropfen Aceton und erwärmt vorsichtig.*

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel

**Aufgaben/Fragen:**

12. Geben Sie die Reaktionsgleichung von V 6.5 sowie die Strukturformel des gebildeten Komplexes an! Für welchen Nachweis ist die FEHLINGSCHHE Probe in der medizinischen Praxis geeignet?

7. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

## 7. Praktikumstag

### Carbonylverbindungen in der organischen Synthese

- I) Allgemeines, Acetale, Imine
- II) Aldolreaktion
- III) GRIGNARD-Reaktion

#### Verwendete Chemikalien

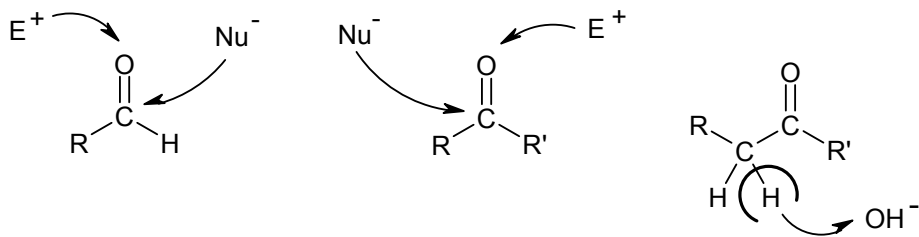
Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
Benzaldehyd	22	24	
Anilin	40-50-48/23/24/25	61	
Ethanol	11	7-16	
Aceton	11-36-66-67	9-16-26	
2N Natronlauge	35	26-37/39-45	
Magnesiumspäne	11-15	7/8-28	
Iod	20/21-50	23-61	
Brombenzol	10-38-51/53	61	
Diethylether	12-19-22-66-67	9-16-29-33	
Benzaldehyd	22	24	
2N Salzsäure	36/38	26-36	
Natriumhydrogensulfit	22-31	25-46	

**Beachten Sie:** Es müssen alle verwendeten Glasgeräte im Trockenschrank getrocknet werden!

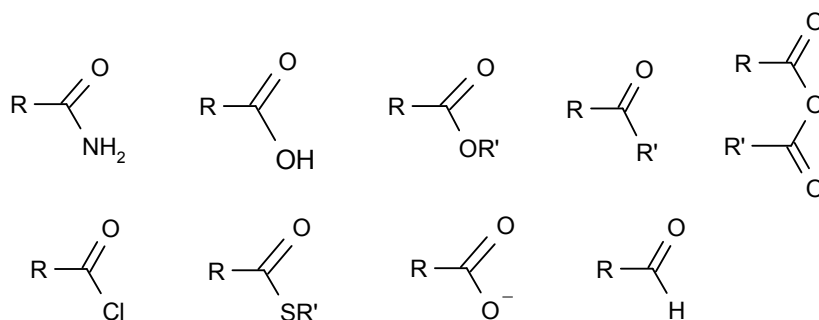
## I. Allgemeines

An Versuchstag 6 haben Sie erste Versuche mit Aldehyden und Ketonen gemacht. Diese Verbindungen werden allgemein als Carbonyle bezeichnet und haben in der organischen Synthesechemie außerordentliche Bedeutung. Die Reaktivität der Carbonyle entsteht durch eine positive Partialladung am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe, eine negative Partialladung am Sauerstoffatom sowie die Acidität des  $\alpha$ -H-Atoms. Hierdurch können Carbonyle sowohl durch Nucleophile als auch durch Elektrophile angegriffen werden:



### Aufgaben/Fragen:

1. Formulieren Sie die Reaktion von Ethanal mit a) Wasser und b) Propanol! Welche zweite Reaktion ist unter b) vorstellbar?
2. Wie heißt die bei 1. b) entstehende Produktklasse und welcher Zusammenhang besteht zu den Kohlenhydraten?
3. Was bedeutet Keto-Enol-Tautomerie? Erläutern Sie anhand eines Beispiels die Bedeutung für die Reaktivität der Carbonyle!
4. Ordnen Sie die untenstehenden Carbonyle nach ihrer Reaktivität gegenüber Nucleophilen!



### V 7.1 Iminbildung: Reaktion eines Amins mit einer Carbonylverbindung

#### Chemikalien

- Benzaldehyd
- Anilin

**Xn**  
**T, N**

#### Geräte

- 1 Reagenzglas

**Hinweis:** **Anilin ist stark toxisch sowie cancerogen und diffundiert durch die Haut! Handschuhe tragen! Unter dem Abzug arbeiten!**

**Durchführung:** 10 Tropfen Benzaldehyd und 15 Tropfen Anilin werden in einem Reagenzglas zusammengegeben. Das Gemisch wird in einem Wasserbad vorsichtig erwärmt. Das bei der Reaktion gebildete Wasser scheidet sich in kleinen Tropfen an der Reagenzglaswand ab. Man lässt das Reaktionsgemisch einige Minuten stehen. Sollte keine Veränderung beobachtbar sein, muss man unter fließendem Wasser abkühlen.

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



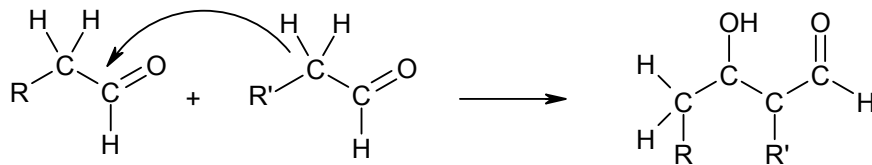
#### Aufgaben/Fragen:

4. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus aus V 7.1 und benennen Sie die Substanzklasse des Produktes

## II. Aldolreaktion

Carbonylverbindungen, in denen das  $\alpha$ -C-Atom ein H-Atom trägt, besitzen **C-H-Acidität**, spalten also in Gegenwart von starken Basen ein Proton ab und werden so zum **Enolat-Ion** bzw. **Carbanion**. Ein Carbanion trägt ein freies Elektronenpaar, ist damit selbst ein Nucleophil und kann analog den obigen Beispielen ( $H_2O$ ,  $R-OH$  und  $H_2N-R$ ) ein anderes Carbonyl-C-Atom angreifen. Es wird eine Bindung zwischen den beiden C-Atomen ausgebildet und dieses Molekül lagert ein Proton an. Das Produkt ist ein **Aldol** ( $Al \rightarrow$  Aldehyd,  $ol \rightarrow$  Alkohol). Wenn an dem Nachbar-C-Atom ein H-Atom steht, so kann aus dem Aldol Wasser abgespalten werden (Aldolkondensation). In der modernen organischen Synthese haben Aldolreaktionen für die C-C-Verknüpfung zweier Moleküle außerordentliche Bedeutung, da mit modernen Verfahren „stereoselektive“ Reaktionen möglich sind.



**Aufgaben/Fragen:**

5. Geben Sie ein Beispiel für eine Aldolkondensation! Wie heißt das Produkt?

**V 7.2 Aldolreaktion****Chemikalien**

- Benzaldehyd **Xn**
- Aceton **F, Xi**
- Ethanol **F, Xi**
- 2N Natronlauge **C**

**Geräte**

- 1 Reagenzglas

**Hinweis:** Versuch unter dem Abzug durchführen!

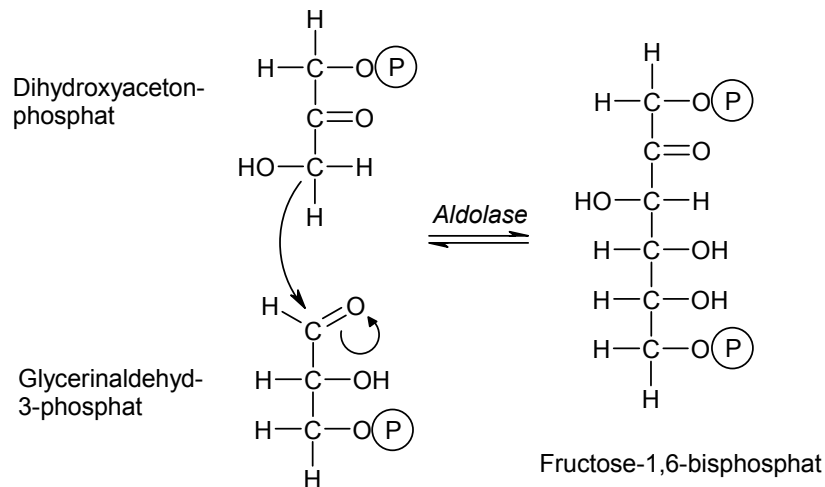
**Durchführung:** Zu 1 mL Benzaldehyd gibt man 0.5 mL Aceton, 3 mL Ethanol und 3 mL 2N Natronlauge. Nach etwa einer Minute trübt sich die Lösung plötzlich. Das zunächst ölig abgeschiedene Produkt erstarrt oder kristallisiert allmählich. Saugen Sie das Produkt ab und bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt!

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel

**Aufgaben/Fragen:**

6. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus aus V 7.2 und benennen Sie die Produkte! Bedenken Sie hierbei, dass auch Produkte weiterreagieren können!

### Aldolreaktionen in der Natur

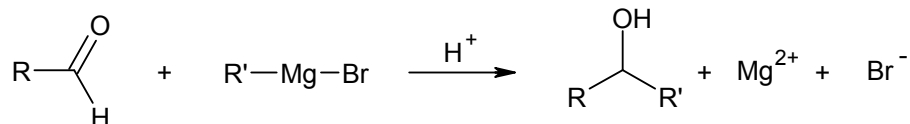


Der Stoffwechsel des Menschen wäre ohne Aldolreaktionen nicht möglich. Zentrale Schritte des Zuckerstoffwechsels (Glykolyse, Gluconeogenese) sind einfache Aldol-, bzw. *Retro*-Aldol- (C-C-Spaltung) Reaktionen. Bei hohem Brennstoffbedarf tritt die Glykolyse in Kraft, Glucose wird abgebaut, wodurch der Körper Energie gewinnt. In Zeiten geringer Anstrengung baut der Körper hingegen Glucose aus kleinen Kohlenstoffeinheiten auf, um diese als Glycogen zu „speichern“. Die Aldolreaktion findet unter physiologischen Bedingungen (neutrales Medium) nur unter enzymatischer Katalyse durch die so genannte Aldolase statt.

### III. Grignard-Reaktion

GRIGNARD-Synthesen sind Reaktionen, in denen sehr reaktionsfähige magnesiumorganische Verbindungen des Typs R-Mg-Halogen verwendet werden. Diese erhält man durch Umsetzung von Magnesium mit aliphatischen oder aromatischen Halogen-Verbindungen in Ether.

In der sog. metallorganischen Verbindung  $\text{H}_3\text{C-Mg-Hal}$  ist die äußerst nucleophile Base  $\text{CH}_3^-$  vorgebildet und kann an Carbonyle addieren. Aus Aldehyden entstehen somit sekundäre, aus Ketonen tertiäre Alkohole.



### V 7.3 Grignard-Reaktion

Chemikalien		Geräte
• Magnesiumspäne	<b>F</b>	• 1 Reagenzglas
• Iod	<b>T</b>	• Wasserbad
• Brombenzol	<b>Xi, N</b>	• 50 mL Becherglas
• Ether (über Na getrocknet)	<b>F+, Xn</b>	• Scheidetrichter
• Benzaldehyd	<b>Xn</b>	• Porzellanschale
• 2N Salzsäure	<b>C</b>	• Pinzette/ Spatel
• Natriumhydrogensulfit	<b>Xn</b>	

**Hinweis:** GRIGNARD-Reaktionen müssen unter allen Umständen unter Wasserausschluss erfolgen! Lassen Sie sich die trockene Arbeitsweise von Ihrem Assistenten erklären!

**Durchführung:** Man erhitzt in einem trockenem Reagenzglas 0.1 g Magnesiumspäne (ungefähr 20 Stückchen) zur Aktivierung des Magnesiums mit einem Kristall Iod. Dazu gibt man nach Abkühlen 1 mL Brombenzol und 5 mL trockenen Ether. Bei vorsichtigem Erwärmen im Wasserbad beginnt alsbald die Bildung der GRIGNARD-Verbindung, was man am Auftreten einer Trübung erkennen kann. Man belässt die Lösung bei Raumtemperatur, wobei der Ether leicht weitersiedet und die evtl. vorhandene Iodfarbe plötzlich verschwindet. Nach etwa 20 Min. gibt man nochmals 0.1 g Mg-Späne hinzu und ersetzt den verdampften Ether. Nach insgesamt ca. 50 Min. ist die Reaktion beendet. Die GRIGNARD-Lösung gibt man anschließend allmählich zu einer Lösung von 1 mL Benzaldehyd in 20 mL trockenem Ether (kleines, trockenes Becherglas benutzen). Dann wird vorsichtig mit 10 mL 2N Salzsäure versetzt. In einem Scheidetrichter trennt man die untere wässrige Schicht ab. Die Etherlösung wird zur Entfernung des nicht umgesetzten Benzaldehyds mit Natriumhydrogensulfit-Lösung durchgeschüttelt. Man trocknet die Etherlösung etwa 10 Min. lang über einigen Körnchen Calciumchlorid, filtriert und lässt den Ether in einer Porzellanschale unter dem Abzug verdunsten. Es kristallisiert Benzhydrol aus.

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



#### **Aufgaben/Fragen:**

7. Geben Sie die Reaktionsgleichungen und Mechanismen für alle Teilreaktionen aus V 7.3 an!
8. Warum müssen Grignard-Reaktionen „trocken“ erfolgen? Geben Sie für die Begründung eine Reaktionsgleichung an!

8. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

**8. Praktikumstag**

## Kohlenhydrate

**Verwendete Chemikalien**

Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/ S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
Isopropanol	11-36-67	7-16-24/25	
Orcin	20/21/22-36/37/38-41	26-36	
Anisaldehyd	22-43	23-24/25	
Schwefelsäure konz.	35	26-30-45	
Salpetersäure konz.	34-37	26-36/37/39-45	
50%ige Essigsäure	34	23-26-45	
Ethanol	11	7, 16	
Kupfersulfat	50	22-60-61	
Seignettesalz	-	-	
Silbernitrat	34-50	61	
2N Natronlauge	35	26-37/39-45	
Glucose	-	-	
Fructose	-	-	
Saccharose	-	-	

## I. Dünnschichtchromatographie

Die Chromatographie nutzt Gleichgewichte zwischen zwei Phasen aus, welche fest, flüssig oder auch gasförmig sein können und ist ein unverzichtbares Mittel im Laboralltag. Bei der Dünnschichtchromatographie wird das Substanzgemisch durch Konzentrationsgleichgewichte zwischen einer festen (stationären) und einer flüssigen (mobilen) Phase getrennt. Der Trenneffekt beruht auf unterschiedlich starken Wechselwirkungen zwischen den zu trennenden Substanzen und der stationären Phase, welche durch den Verteilungskoeffizienten beschrieben werden können, da es sich um Gleichgewichte handelt. Die Wegstrecke, die eine Substanz zurücklegt, ist charakteristisch und kann durch unterschiedliche Laufmittel oder Laufmittelmischungen verändert werden.

Substanzen können auf einem Dünnschichtchromatogramm (DC) durch ihre Eigenfarbe oder UV-Aktivität sowie mithilfe von Anfärbereagenzien detektiert werden.

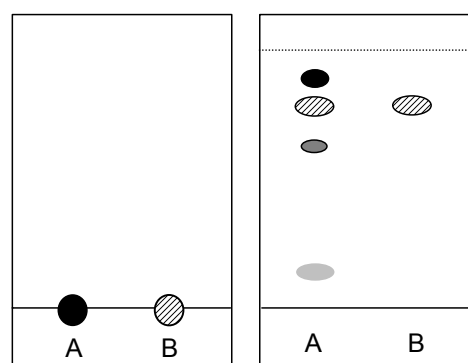


Abb.: Dünnschichtchromatogramm eines Gemisches (A) mit einer Vergleichssubstanz (B).

### V 8.1 Dünnschichtchromatographie verschiedener Zucker

#### Chemikalien

- Glucose
- Fructose
- Saccharose
- Honig
- Zuckerrübensirup
- Fruchtsaft
- Iso-Propanol/ Wasser 85:15      **F, Xi**
- Orcin                                      **Xn**
- Anisaldehyd                              **Xn**

#### Geräte

- 6 Reagenzgläser
- DC-Entwicklungskammer
- Kapillarröhrchen
- Pinzette
- Heißluftfön

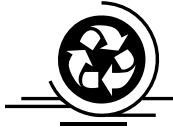
#### Durchführung:

Man füllt in die Entwicklungskammer, in welcher an einer Wand ein Filterpapier lehnt, das Laufmittelmischung ca. 5 mm hoch ein und verschließt sie wieder.

In drei Reagenzgläsern werden Glucose, Fructose sowie Saccharose (eine Spatelspitze) in ca. 2 mL H<sub>2</sub>O/ MeOH 1:3 gelöst. Ebenso verfährt man mit Honig und Zuckerrübensirup. Diese fünf Lösungen und der Fruchtsaft werden mit Kapillarröhrchen auf die Startlinie (ca. 1 cm von der unteren Kante des DC entfernt) der DC-Platte gegeben. Man wartet bis die Lösungen getrocknet sind und entwickelt das DC in der Kammer. Ist das Laufmittel bis ca. 1 cm vor die obere Kante des DC angestiegen,

wird das DC entnommen und die Laufmittelfront mit einem Bleistift markiert. Man lässt das DC trocknen und besprüht es anschließend mit den Färbereagenzien Orcin oder Anisaldehyd (mit Assist. in der Forschungsabteilung). Die Färbereaktion wird durch heißes Föhnen hervorgerufen.

**Entsorgung:** Hausmüll, Ausguss



**Aufgaben/Fragen:**

1. Geben Sie die  $R_f$ -Werte der Substanzen an und werten Sie aus, welche Zucker in den verwendeten Lebensmitteln vorhanden sind!
2. Wie verändert sich der  $R_f$ -Wert, wenn man unpolare Laufmittelgemische (z.B. Chloroform/ Methanol 9:1) verwendet?

## II. Kohlenhydrate

### V 8.2 Schießbaumwolle

#### Chemikalien

- Schwefelsäure
- Salpetersäure
- Watte
- Papierhandtücher

#### Geräte

- 100 mL Becherglas
- Glasstab

**Hinweis:** Nitriersäure ist stark ätzend - Handschuhe benutzen!



**Durchführung:** In einem 100 mL Becherglas stellt man Nitriersäure durch vorsichtige Vermischung von 20 mL konz. Schwefelsäure mit 10 mL konz. Salpetersäure dar. Die Nitriersäure muss zunächst unbedingt abkühlen, da sonst die Watte verkohlen würde! Dann gibt man ein wenig Baumwollwatte hinein und wartet ca. 5 min. Danach entnimmt man die Watte mit dem Glasstab und wäscht sie sofort vorsichtig, aber gründlich unter fließendem Wasser aus (Miniwaschbecken unterm Abzug!). Dann trocknet man die nitrierte Watte **möglichst gut** mit Papiertüchern, zupft sie auseinander (Handschuhe!) und lässt sie im Trockenschrank bei ca. 50°C etwa 1h trocknen. Nach vollendeter Trocknung wird die Nitrocellulose über dem Bunsenbrenner abgeflammt. Vergleichen Sie mit nicht nitrierter Watte!

**Entsorgung:** Abfallbehälter für Säuren



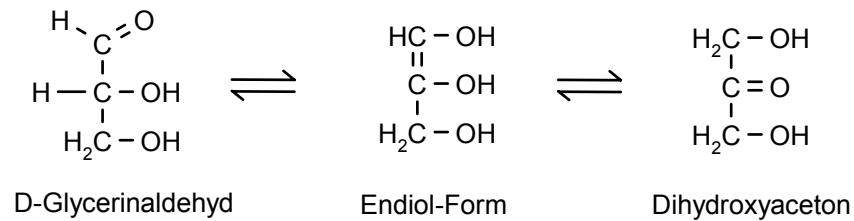
#### Aufgaben/Fragen:

3. Was versteht man unter dem Begriff Derivatisierung?
4. Welche funktionellen Gruppen sind Bedingung für eine erfolgreiche Nitrierung?

#### A. Monosaccharide

Die Substanzklasse der Kohlenhydrate unterteilt man nach Anzahl der Zuckerbausteine (Monomereinheiten) im Molekül. Besteht ein Molekül nur aus einem Zuckerbaustein, spricht man von einem **Monosaccharid**. Die Namen der Monosaccharide enden auf **-ose**. In den Bezeichnungen Triose, Tetrose, Pentose oder Hexose spiegelt sich die Anzahl der C-Atome im Monosaccharid wieder. Jedes Monosaccharid enthält eine Carbonyl- und mehrere Hydroxygruppen. Die einfachsten Vertreter der Monosaccharide sind Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton. Sie können u.a. durch Dehydrierung (**Oxidation!**) des dreiwertigen Alkohols

Glycerin entstehen. Hydroxyaldehyde (**Aldosen**) und Hydroxyketone (**Ketosen**) stehen im Alkalischen über eine **Endiol-Form** im Gleichgewicht:



### Aufgaben/Fragen:

5. Wodurch wird das oben zu sehende Gleichgewicht katalysiert (Mechanismus!)?
6. Was sind (Halb-)acetale? Geben Sie einen Mechanismus für Ihre Bildung aus Glucose an!
7. Geben Sie die Strukturformeln von Glucose und Fructose in der Fischer-, Haworth- sowie der Sessel-Projektion an und kennzeichnen Sie die Chiralitätszentren! Wie viele Stereoisomere sind bei Hexosen denkbar?
8. Erläutern Sie am Beispiel von Tetrosen, was Enantiomere und Diastereomere sind!

### B. Di- und Polysaccharide

Die OH-Gruppe am **anomeren C-Atom** (ehemaliges Aldehyd-CO) kann unter Wasserabspaltung mit einer Hydroxygruppe eines zweiten Zuckermoleküls reagieren. Es entsteht eine **glykosidische Bindung** (keine Etherbindung!) zwischen zwei Monosacchariden, man erhält ein **Disaccharid**. Werden viele Monosaccharide über glykosidische Bindungen miteinander verknüpft, kommt man zu **Polysacchariden**.

Je nach Stellung des Sauerstoffatoms am anomeren C-Atom (C-Atom **1**), von dem diese Bindung ausgeht, unterscheidet man zwischen  **$\alpha$ - und  $\beta$ -glykosidischer Bindung**. Je nachdem, mit welcher OH-Gruppe des zweiten Zuckers die Bindung erfolgt, spricht man von **1→1, 1→2, 1→3, 1→4** bzw. **1→6**-Verknüpfung. Die Art der Verknüpfung bestimmt das weitere chemische Verhalten des Disaccharids. Findet z.B. eine **1→4** Verknüpfung statt, so liegt eine glykosidische Bindung vom Typ I vor, es hat das anomere C-Atom des einen Moleküls mit einer alkoholischen OH-Gruppe des anderen Moleküls reagiert; eine **1→1** Verknüpfung wird als Typ II bezeichnet.

### Aufgaben/Fragen:

9. Geben Sie die Strukturen von Lactose (Milchzucker; Galactose-Glucose als Pyranosen,  $\beta$ -1,4-glykosidische Bindung) und Saccharose (Rohrzucker; Glucose (Pyranose)-Fructose (Furanose),  $\alpha$ -1,  $\beta$ -2 glykosidische Bindung) an!



### V 8.3 Zuckerverkohlung

#### Chemikalien

- Saccharose
  - Konz. Schwefelsäure
- T, C**

#### Geräte

- 1 Reagenzglas

**Durchführung:** *Man füllt ein Reagenzglas ca. 3-4 cm hoch mit handelsüblichem Zucker (Saccharose) und befeuchtet die Oberfläche mit wenigen Tropfen H<sub>2</sub>O. Dann gibt man so viel **konzentrierte Schwefelsäure** dazu, dass der Zucker ganz bedeckt ist. Sollte als einzige Reaktion eine Schwarzfärbung eintreten, muss sehr vorsichtig leicht erwärmt werden.*

**Entsorgung:** Abfallbehälter für Säuren



#### Aufgaben/Fragen:

10. Schließen Sie durch die Reaktionsprodukte auf die Bestandteile des Zuckers!
11. Welche Standardbildungsenthalpie hat Glucose? Wie viel Kilojoule enthält Traubenzucker? Beurteilen Sie diese Werte!

### V 8.4 Isolierung von Lactose aus Milch

#### Chemikalien

- Vollmilch
  - 50%ige Essigsäure
  - Ethanol
  - Filterpapier
- C  
F, Xi**

#### Geräte

- Drei 125 mL Erlenmeyerkolben mit Stopfen
- Wasserbad
- Büchnertrichter
- Saugflasche

**Durchführung:** 50 mL homogenisierte Milch (keine H-Milch) werden in einen 125 mL Erlenmeyerkolben gegeben und im Wasserbad auf 40°C erwärmt. Mit Hilfe einer Pipette wird unter Rühren 1 mL 50%ige Essigsäure hinzugefügt, bis sich ein flockiger Niederschlag bildet. Nach dem Abkühlen filtriert man durch einen Büchnertrichter in eine 250 mL Saugflasche. Das Volumen des so erhaltenen Filtrates (Molke) wird mit Hilfe eines Messzylinders ermittelt. Auf diese Weise kann der Protein- und Fettgehalt der Milch abgeschätzt werden. In einem 125 mL Erlenmeyerkolben gibt man zu 10 mL Molke 100 mL Ethanol. Die Lösung wird kurz erwärmt, bis man einen gelatineartigen Niederschlag erhält. Nach Abfiltrieren in einen trockenen 125 mL Erlenmeyerkolben sollte eine klare Lösung vorliegen, sonst muss die Prozedur wiederholt werden. Danach wird der Erlenmeyerkolben verschlossen und im Eisbad gekühlt (nach dem Ausbilden erster Kristalle mit einem Glasstab an der Innenwand des Kolbens kratzen, um weitere Kristallisationsstellen zu initiieren). Nach möglichst langer Kristallisation werden die Kristalle mit einem Glasstab gelöst und abgesaugt. Durch Auswiegen erhält man den Anteil an Kohlenhydraten der Probe (Smp.: 223°C).

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



#### Aufgaben/Fragen:

12. Erklären Sie, wieso sich durch die Zugabe von Essigsäure und Ethanol ein Niederschlag bildet!

### V 8.5 Zuckernachweise (Fehlingsche Probe/ Tollens Reagenz)

Chemikalien	Geräte
<ul style="list-style-type: none"> <li>Glucose</li> <li>Fructose</li> <li>Saccharose</li> <li>Kupfersulfat-Lsg.</li> <li>2N NaOH</li> <li>Seignettesalz-Lsg.</li> <li>Silbernitrat</li> <li>2N Ammoniak-Lsg.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>8 Reagenzgläser</li> </ul>
	T, N
	C
	O, C, N
	C

**Durchführung:** FEHLINGSCHER LÖSUNG (vgl. Versuchstag 6)  
In ein Reagenzglas gibt man zu 2 mL Kupfer(II)-sulfat-Lösung 4 mL verd. NaOH. Anschließend versetzt man das Reaktionsgemisch mit 2 mL Seignettesalz-Lösung (Lösung des K-Na-Salzes der L-(+)-Weinsäure).

## TOLLENS REAGENZ

*In einem Reagenzglas werden 10 Tropfen der ausstehenden Silbernitratlösung mit 2 mL Wasser verdünnt und mit zwei Tropfen 2N NaOH versetzt. Im Anschluss versetzt man mit 2N Ammoniak-Lösung, bis die Lösung klar geworden ist.*

*In jeweils zwei Reagenzgläser werden eine Spatelspitze Glucose, Fructose sowie Saccharose gegeben. Jeder dieser Zucker wird mit FEHLINGSCHER LÖSUNG sowie in einem zweiten Reagenzglas mit TOLLENS REAGENZ versetzt.*

---

**Entsorgung:** Abfallbehälter für Säuren

**Aufgaben/Fragen:**

13. Geben Sie die Reaktionsgleichungen sowie die Strukturformeln der Komplexe aus V 8.4 an!
14. Wie verhält sich die Nachweisreaktion bezüglich Fructose?

9. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

**9. Praktikumstag**

## Carbonsäuren

**Verwendete Chemikalien**

Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/ S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
Eisessig	10-35	26-36/37/39-45	
Benzoessäure	22-37/38-41-42/43	22-26	
Petrolether	11-38-50/53-65-67	16-60-61-62	
Stearinsäure	36	26	
2N Natronlauge	35	26-37/39-45	
2N Salzsäure	36/38	26-36	
Salicylsäure	22-41	26-39	
Konz. Phosphorsäure	34	26-36/37/39-45	
Essigsäureanhydrid	10-34	26-45	
Ethanol	11	7, 16	
Kaliumhydroxid	22-35	26-36/37/39	
Anilin	40-50-48/23/24/25	61	
Methanol	11-23/24/25-39	7	

## I. Carbonsäuren

Carbonsäuren (R-COOH) sind Carbonylverbindungen, in welchen an der CO-Gruppe ein organischer Rest R- (auf der einen Seite) und eine Hydroxygruppe OH- (auf der anderen Seite) stehen. Die so erhaltene **Carboxylgruppe** ist es, die die Eigenschaften der Carbonsäuren bestimmt.

Wird die OH- Gruppe durch andere Reste ersetzt, so erhält man Derivate der Carbonsäuren. Sie haben am 7. Praktikumstag bereits einige dieser Derivate kennengelernt: Carbonsäurechloride, -anhydride, -ester und -amide. Sie unterscheiden sich in den am Carbonyl-Kohlenstoff sitzenden Substituenten, die bestimmte Effekte auf dieses Kohlenstoffatom ausüben können.

Dass Carbonsäuren eine zentrale Rolle im Stoffwechsel haben, wird schon am Namen eines der wichtigsten Stoffwechselzyklen deutlich: dem *Citronensäure-* oder *Citratzyklus*.

### A. Eigenschaften von Carbonsäuren

#### V 9.1 Löslichkeit von Carbonsäuren

Chemikalien		Geräte
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eisessig</li> <li>• Benzoesäure</li> <li>• Stearinsäure</li> <li>• Petrolether</li> </ul>	<p><b>C</b></p> <p><b>Xn</b></p> <p><b>Xi</b></p> <p><b>F, Xn</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 6 Reagenzgläser</li> <li>• Bunsenbrenner</li> </ul>

**Durchführung:** *Man füllt jeweils drei Reagenzgläser mit 5 mL Wasser bzw. 3 mL Petrolether. Daraufhin werden die unterschiedlichen Lösungsmittel mit 1 mL Eisessig bzw. einer Spatelspitze Benzoesäure und Stearinsäure versetzt. Substanzen, welche sich in Wasser nicht lösen werden leicht über dem Bunsenbrenner erhitzt.*

**Entsorgung:** wässrige Lsg.: Ausguss  
org. Lsg.: Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



### Aufgaben/Fragen:

1. Geben Sie eine Erklärung für die unterschiedliche Löslichkeit der verwendeten Substanzen!

### V 9.2 Salzbildung bei Carbonsäuren

#### Chemikalien

- Benzoesäure
- 2N Natronlauge
- 2N Salzsäure
- Stearinsäure

**Xn**  
**C**  
**T, Xi**  
**Xi**

#### Geräte

- 2 Reagenzgläser
- Bunsenbrenner

**Durchführung:** *2 Spatelspitzen Benzoesäure in 2 mL Wasser werden mit 20 Tropfen 2N Natronlauge versetzt. Anschließend wird die Lösung so lange mit 2N Salzsäure versetzt, bis erneut eine Veränderung beobachtet werden kann.*  
*1 Spatelspitze Stearinsäure wird in 3 mL 2N Natronlauge zum Sieden erhitzt. Anschließend lässt man die Lösung erkalten.*

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



#### Aufgaben/Fragen:

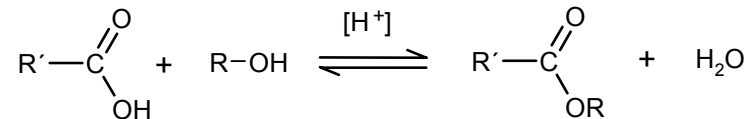
2. Geben Sie die Reaktionsgleichungen aus V 9.2 an!
3. Wie können Sie die höhere Säurestärke der Carbonsäuren verglichen mit den Alkoholen erklären?
4. Durch Einführung welcher funktionellen Gruppen oder Substituenten könnte man eine Vergrößerung der Säurestärke erreichen und welche Effekte sind dafür verantwortlich?

## II. Carbonsäureester

### A. Säurekatalysierte Esterbildung und Esterhydrolyse

Wie die Carbonsäuren sind auch Ester aus dem Alltag bekannt, z.B. als natürliche Aromastoffe. So duften Essigsäurepentylester nach Birne, Buttersäureethylester nach Ananas und Benzoesäureethylester nach Nelke.

Carbonsäureester entstehen in einer säurekatalysierten Reaktion aus einer **Carbonsäure** und einem **Alkohol**, wobei die Carbonsäure nucleophil angegriffen wird:



Alle Reaktionsschritte sind reversibel, die anorganische Säure katalysiert sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion. Letztere wird **Esterhydrolyse** genannt.

#### Aufgaben/Fragen:

5. Geben Sie die Reaktionsmechanismen für eine saure Esterbildung sowie für eine alkalische und eine saure Esterhydrolyse an! Worin besteht der Unterschied zwischen den Hydrolysen?

### V 9.3 Darstellung von Aspirin®

#### Chemikalien

- Salicylsäure
- Essigsäureanhydrid
- Konz. Phosphorsäure

**Xn**  
**C, Xn**  
**C**

#### Geräte

- Wasserbad
- Zwei 50 mL Erlenmeyerkolben
- Eisbad
- Büchnertrichter
- Saugflasche

**Hinweis:** Nehmen Sie das Reaktionsprodukt unter keinen Umständen ein!

**Durchführung:** *In einem 50 mL Erlenmeyerkolben werden 1.2 g Salicylsäure mit 3 mL Essigsäureanhydrid durch Schütteln gut gemischt. Nach Zugabe von 3 Tropfen konz. Phosphorsäure (Vorsicht!) wird 15 min im Wasserbad bei ca 80 °C unter gelegentlichem Umrühren erhitzt. In die heiße Lösung werden ca. 2 mL Wasser gegeben, um überschüssiges Anhydrid zu zersetzen. Anschließend werden weitere 30 mL Wasser zu der Reaktionslösung zugefügt. Daraufhin wird der Kolben zum Auskristallisieren in ein Eisbad gestellt und nach ca. 10 min das Produkt abgesaugt. Nach 15 Min. Trocknen im Trockenschrank wird die Ausbeute und die Reinheit des Produktes (Smp.: 136°C) ermittelt und mit den Ergebnissen der anderen Gruppen verglichen.*

**Entsorgung:** wässrige Phase in geringen Mengen nicht abwassergefährdend: Ausguss



#### Aufgaben/Fragen:

6. Geben Sie den Reaktionsmechanismus aus V 9.3 an!
7. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Essigsäureanhydrid mit Wasser an!
8. Warum wird für die Darstellung von ASPIRIN® Essigsäureanhydrid und nicht Essigsäure verwendet?



**ASPIRIN®**

Aspirin ist nicht nur ein so genanntes Jahrhundertpharmakon, es ist auch einer der ältesten auf chemischem Wege hergestellten Wirkstoffe. Um 400 v. Chr. wurde durch HIPPOKRATES VON KOS die schmerzlindernde Wirkung der Säfte der Weidenrinde (Weide lat. *salix*) beschrieben, deren wirksamer Bestandteil die Salicylsäure ist.

Salicylsäure wurde als Natriumsalz gegen Schmerzen und Rheuma eingenommen, als unerwünschte Nebenwirkung tritt jedoch Brechreiz auf. 1897 verbesserten F. HOFFMANN und A. EICHENGRÜN das Medikament durch Acetylierung mit Acetanhydrid. Außer einer verbesserten Verträglichkeit zeigte sich zudem eine fiebersenkende und entzündungshemmende Wirkung.

Die ebenfalls vorhandene Wirkung von ASPIRIN® auf die Thrombozytenfunktion wurde erst 1967 beschrieben. Kurz darauf entstand die erste Veröffentlichung zum Wirkmechanismus von ASS durch J. R. VANE, wofür dieser 1982 mit dem Nobelpreis für Physiologie/Medizin ausgezeichnet wurde. VANE fand heraus, dass die Wirkung von ASS und verwandter Substanzen auf der Hemmung der Biosynthese von Prostaglandinen beruht. Prostaglandine beeinflussen eine Vielzahl physiologischer Prozesse, so führen sie z. B. zu einer Sensibilisierung von Schmerzrezeptoren, wirken mit bei der Entstehung von Fieber und Ödemen und schützen die Magenschleimhaut. Der letzte Punkt erklärt die unerwünschte Nebenwirkung von ASS, nämlich Magenreizungen, die zur Bildung von Magengeschwüren führen können.

**B. Triacylglycerine**

Triacylglycerine gehören zu den Neutralfetten und sind im Stoffwechsel energiereiche Speichersubstanzen. Es handelt sich hierbei um Ester des **Glycerins**, einem dreiwertigen Alkohol, mit höheren Fettsäuren.

Fettsäuren sind langkettige Monocarbonsäuren (12-20 C-Atome), die gesättigt oder ungesättigt sein können, je nachdem, ob sie in ihrem Kohlenstoffgerüst Doppelbindungen enthalten oder nicht.

In Triacylglycerinen ist jede OH-Gruppe des Glycerins mit einer Fettsäure verestert, die gleich oder verschieden sein können. Bei der alkalischen Hydrolyse entstehen deswegen Glycerin und Salze der Fettsäure(n). Die Salze der Fettsäuren sind weitaus bekannter unter dem Namen **Seifen**. Je nachdem, ob NaOH oder KOH bei der Hydrolyse eingesetzt wurde, erhält man Kernseife (Na-Salz) oder Schmierseife (K-Salz).

Der Vorgang der Spaltung des Triacylglycerins heißt auch **Verseifung**.

**Aufgaben/Fragen:**

9. Wie liegen die Salze der Fettsäuren in Wasser vor und welche physikalische Eigenschaft des Wassers beeinflussen sie?

**V 9.4 Verseifung von Olivenöl**

## Chemikalien

- Olivenöl
- Ethanol
- methanolische Kalilauge

F, Xi  
C, F

## Geräte

- 4 Reagenzgläser
- Pinzette

**Durchführung:** *In einem Reagenzglas mischt man 1 mL Olivenöl mit 4 mL methanolischer KOH. Nach Zugabe eines Siedesteinchens erwärmt man 4-5 min im vorgeheizten Wasserbad zum Sieden. Das verdampfte Methanol wird ersetzt und die klare, homogene Lösung noch heiß auf drei Reagenzgläser aufgeteilt. Man kühlt unter fließendem Leitungswasser.*

*Zu Reagenzglas 1 geben Sie 5 mL Wasser und schütteln kräftig. Dann fügen Sie einige Tropfen Calciumchlorid-Lösung (einige Kristalle  $\text{CaCl}_2$  in Wasser lösen) hinzu.*

*In Reagenzglas 2 verdünnt man mit 3 mL Wasser und versetzt mit 3 Tropfen  $\text{CuSO}_4$ -Lösung.*

*In Reagenzglas 3 verdünnt man mit 3 mL Wasser und versetzt mit einigen Tropfen 2N HCl.*

**Entsorgung:** Schwermetallabfälle ( $\text{CuSO}_4$ -Lsg.), Ausguss



### Aufgaben/Fragen:

- Geben Sie die Reaktionsgleichungen aller Reaktionen aus V8.4 an und erläutern Sie, um welche Nachweisreaktion es sich handelt!
- Legt man eine Nadel auf eine Wasseroberfläche, so dass sie schwimmt - welche Beobachtung wäre bei Seifenzugabe zu erwarten? Erklären Sie die molekularen Ursachen hierfür!

### C. Säureamide

Säureamide entstehen durch die Umsetzung von Carbonsäuren (oder deren Derivaten) mit primären und sekundären Aminen. Sehr reaktionsfähige Derivate wie Säurechloride oder -anhydride reagieren meist schon bei Raumtemperatur.

#### V 9.5 Darstellung von Acetanilid

##### Chemikalien

- Anilin
- Essigsäureanhydrid

**T, C, N**  
**C, Xn**

##### Geräte

- 50 mL Erlenmeyerkolben
- Eisbad
- Büchnertrichter
- Saugflasche

**Hinweis:** Anilin ist toxisch und diffundiert durch die Haut!  
Handschuhe tragen!



**Durchführung:** *Man gibt vorsichtig 2 mL Tropfen Anilin zu 10 mL Essigsäure-anhydrid, wobei die Lösung sich erwärmt. Beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab fällt kristallines Acetanilid aus. Saugen Sie das Produkt ab und bestimmen Sie die Ausbeute!*

---

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



**Aufgaben/Fragen:**

12. Geben Sie den Reaktionsmechanismus aus V 8.5 an!

#### **D. Weitere Carbonsäurederivate**

**Aufgaben/Fragen:**

13. Geben Sie jeweils ein Beispiel für die Bildung von Lactonen, Lactamen und Thioestern mit Reaktionsmechanismus!
14. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Estern aus Phosphor- und Schwefelsäure mit Ethanol und benennen Sie die Produkte!
15. Welche physiologische Bedeutung haben Thioester und Phosphorsäureester? Geben sie Beispiele!

10. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

## 10. Praktikumstag

### Isolierung und Analytik

#### Verwendete Chemikalien

Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/ S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
Ethylacetat	11-36-66-67	16-26-33	
Petroleumbenzin	11-38-50/53-65-67	16-60-61-62	
Aceton	11-36-66-67	9-16-26	
Dichlormethan	40	23-24/25-36/37	
Luminol	36/37/38	26-36/37	
Natriumcarbonat	36	22-36	
Wasserstoffperoxid	34	28-36/39-45	
Kaliumhexacyanoferrat-(III)	32-36/37/38	26-36	

#### I. Chromatographie

Bei chemischen Untersuchungen steht man oft vor der Aufgabe, ein Substanzgemisch in die Einzelkomponenten auftrennen zu müssen. Geeignete Verfahren, wie z.B. die Destillation, die Kristallisation oder die Extraktion haben Sie bereits kennen gelernt. Derartige Verfahren finden in vielen Bereichen der angewandten Naturwissenschaften und der Medizin Anwendung, in der Umweltanalytik (z.B. Wasser- und Luftanalysen), in der Biochemie, der Klinischen Chemie, der Lebensmittelchemie oder der Pharmazeutischen Chemie.

Die genannten Verfahren sollen nun durch ein weiteres ergänzt werden: die Chromatographie. Bisher haben Sie die Chromatographie als reine Analysenmethode (Dünnschichtchromatographie, vgl. Versuchstag 8) kennen gelernt, man kann sie allerdings ebenso präparativ nutzen.

Die Trennung der Stoffe erfolgt bei der **Elution**. Die Trennung basiert auf den Wechselwirkungen der zu trennenden Stoffen mit der stationären und der mobilen Phase und kann auch als Herauslösen der Stoffe aus der stationären Phase aufgefaßt werden. Eine entsprechend wichtige Rolle bei diesem Vorgang spielt das gewählte Lösungsmittel (**Elutionsmittel**). Bezogen auf ihre Elutionswirkung können Lösungsmittel untereinander

verglichen und in empirisch ermittelten **eluotropen Reihen** angeordnet werden. Diese Reihen beziehen sich jeweils auf ein bestimmtes Adsorbens: für hydrophile Materialien, wie z.B. Aluminiumoxid oder Kieselgel, gibt es für die einzelnen Lösungsmittel eine bestimmte Reihe, für unpolare Materialien, wie z.B. Aktivkohle oder RP-Kieselgel, kehrt sich die Reihenfolge um.

Allgemein gilt, dass sich zum Eluieren von Kieselgel solche Lösungsmittel am besten eignen, die am Ende der eluotropen Reihe stehen (Petrolether, Cyclohexan, Toluol,  $\text{CHCl}_3$ , Ether, Ethylacetat, Aceton, Ethanol, Methanol, Wasser). Um Substanzen erfolgreich zu trennen, empfiehlt sich ein Laufmittelgemisch, in welchem die Substanzen einen  $R_f$ -Wert zwischen 0,20 und 0,40 besitzen.

Die **Verteilungs-Chromatographie** beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit eines Stoffes in zwei nicht mischbaren Phasen.

### V 10.1 Trennung von Blattfarbstoffen

Chemikalien		Geräte
<ul style="list-style-type: none"> <li>Brennnesselblätter</li> <li>Ethylacetat</li> <li>Petroleumbenzin</li> <li>Aceton</li> <li>Dichlormethan</li> </ul>	<p>F, Xi</p> <p>F, Xn</p> <p>F, Xi</p> <p>T</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>250 mL Erlenmeyerkolben</li> <li>500 mL Einhalskolben</li> <li>Ultraschallbad</li> <li>Tüpfelkapillare</li> <li>Scheidetrichter</li> <li>Kieselgel-DC-Platten</li> <li>DC-Entwicklungskammer</li> </ul>

**Durchführung:** *Eine Handvoll Blätter wird mit einer Schere möglichst klein geschnitten und in einen 250 mL Erlenmeyerkolben gegeben. Zu den Blättern werden 100 mL Ethylacetat hinzugefügt, das Gemisch wird für 10 min zur Extraktion in ein Ultraschallbad gestellt. Die organische Phase wird abgetrennt, die Blätter ein weiteres Mal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt.*

*Der Rückstand wird in 2mL Dichlormethan aufgenommen, aus dieser Lösung entnimmt man mit einer Mikrokapillare etwas Flüssigkeit (den Rest für den nächsten Versuch aufbewahren!) und trägt diese auf die Startlinie eines Dünnschichtchromatogramms (Kieselgel 40 x 70 mm) auf. Entwickeln Sie die DCs in den Laufmittelgemischen a) 100% Petroleumbenzin, b) Aceton/Dichlormethan 1:1 und c) Petroleumbenzin/ Aceton 7:3 (Jede Gruppe ein Laufmittelgemisch).*

**Entsorgung:** wässrige Lsg.: Ausguss, org. Lsg.: Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



### **Aufgaben/Fragen:**

- Berechnen Sie die  $R_f$ -Werte der verschiedenen Zonen und ermitteln Sie welches Laufmittelgemisch für eine Trennung der Substanzen am besten geeignet wäre!

### V 10.2 Säulenchromatographie eines Brennesselextraktes

#### Chemikalien

- Brennesselextrakt
- Lösungsmittelgemisch a), b) oder c)  
(siehe V 10.1)
- Kieselgel

#### Geräte

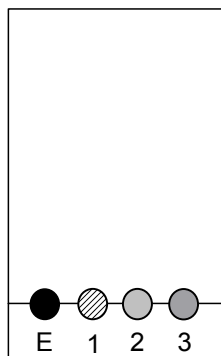
- Unterm Abzug arbeiten – Gruppenabsprache!
- Reagenzgläser
- 1 Säule mit Teflon-Schlauch
- Watte, Seesand

#### Durchführung:

*Es empfiehlt sich, für die Trennung ca. 100 mL des Laufmittels anzusetzen. Das bereitstehende Kieselgel wird in einem 25 mL Becherglas mit dem Laufmittel verrührt, bis sich ein gießbarer Brei ergibt. Die Probesäule (15x1cm) wird an einem Stativ fest eingeklammert (verengter Auslauf nach unten); darunter stellt man einen Erlenmeyerkolben. Von oben wird ein Wattebausch in die Säule gegeben und mit einem Glasstab fest gegen den Auslauf gedrückt, darauf gibt man ca. 5 mm hoch Seesand. Man füllt dann die Säule etwa  $\frac{1}{4}$  mit Laufmittel und gießt den bereitstehenden Kieselgelbrei nach und nach in die Säule. Das reine Laufmittel tropft unten aus der Säule, dabei sinkt das Adsorbens nach unten. Die austropfende Lösung muss klar sein, andernfalls sitzt der Wattebausch nicht richtig. In diesem Fall muss die Säule ganz entleert und das Einschlämmen des Adsorbens wiederholt werden. Sobald das über dem Adsorbens stehende Laufmittel nahezu eingesackt ist (die Säule sollte dann etwa  $\frac{3}{4}$  gefüllt sein), gibt man ca. 1,5 mL Brennesselextrakt auf die Säule und wäscht nach Einsinken der Lösung fortlaufend mit frischem Laufmittel nach. **Wichtig: Die Säule darf nicht trockenlaufen!!** Falls die Gefahr besteht, halten Sie den Schlauch nach oben. Beim Nachspülen des Laufmittels darf das Kieselgel nicht aufgewirbelt werden.*

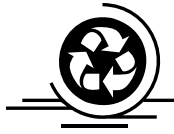
*Sobald sich die austretende Lösung zu färben beginnt, hält man den Schlauch in ein sauberes, trockenes Reagenzglas und fängt das Eluat der Farbstoffzonen in mehreren Reagenzgläsern getrennt auf.*

*Die Lösungen der einzelnen Farbstoffzonen werden in Einhalskolben gefüllt und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Anschließend werden sie auf eine DC-Folie getüpfelt (s. Abb.) und in dem Laufmittelgemisch entwickelt. Ausgewählte Fraktionen werden mit dem UV-Spektrometer untersucht (Rücksprache Assistent).*



**Abb.:** DC der aufgefängenen Fraktionen (1-3) und des Extraktes (E).

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



**Aufgaben/Fragen:**

2. Beschreiben Sie die durchgeführte Chromatographie!
3. Wie viele und welche Komponenten haben Sie detektiert? Diskutieren Sie die Polarität der Verbindungen!

## II. UV-VIS-Spektroskopie

Die Photometrie ist eine der spektroskopischen Analysemethoden, bei denen die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit den Atomen oder Molekülen der Probe ausgenutzt werden.

Nach der Bohrschen Interpretation haben Atome bzw. Moleküle bevorzugte Dichteverteilungen der Elektronen im Raum, die jeweils einer bestimmten Energie entsprechen (genannt Molekülzustände, Orbitale, Energieniveaus, Energierterme). Sie sind "gequantelt", d. h. die Energien dieser einzelnen Zustände (ein großes Molekül hat sehr viele) haben diskrete Werte und gehen nicht kontinuierlich ineinander über.

Entspricht die Frequenz bzw. Energie der auf das Teilchen, z. B. einem Molekül, auffallenden Strahlung genau der Energiedifferenz zweier solcher Orbitale ("Resonanz"), so kann das Wechselfeld der elektromagnetischen Strahlung Atome bzw. Moleküle aus dem unteren Grundzustand (z. B. s-Orbital) in ein höheres Energieniveau (angeregter Zustand, z. B. p-Orbital) "anheben", indem das elektrische Wechselfeld die Elektronendichte periodisch beeinflusst und eine neue Ladungsverteilung zwischen Kern und Elektronen "induziert".

Die notwendige Energie zur Erzeugung des neuen Orbitals wird der einfallenden Strahlung entzogen, je absorbiertem Photon wird maximal ein absorbierendes Teilchen angeregt, die Anzahl der Teilchen im Grundzustand nimmt ab - im angeregten Zustand entsprechend zu - und die Strahlung wird geschwächt, d. h. die Anzahl der Photonen verringert. Die Schwächung wird umso größer, je mehr Teilchen in der Volumeneinheit absorbieren können, also je höher die Konzentration ist, je weiter die Strahlung durch das Medium läuft, d. h. umso größer die Schichtdicke ist, und je besser diese Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung ist, umso größer also Extinktionskoeffizient bzw. "Übergangswahrscheinlichkeit" sind. Daher sind auf diese Weise auch quantitative Bestimmungen möglich.

Ein UV-Spektrum eines Moleküls zeigt keine einzelnen Absorptionslinien bei definierten Wellenlängen, wie es bei Atomen der Fall ist, sondern hat ein wie in der Abbildung zu sehendes UV-Spektrum mit charakteristischen Extrema.

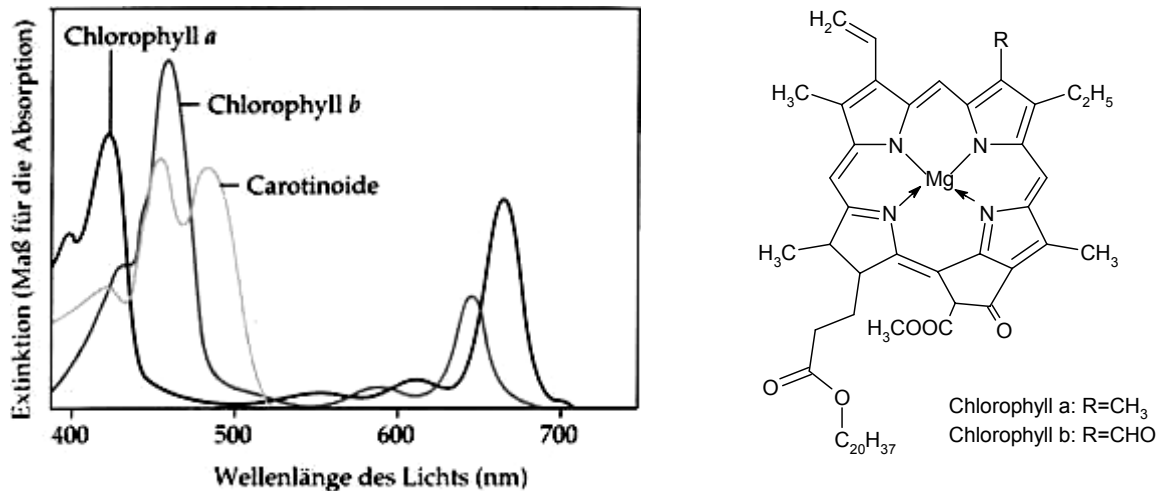


Abb.: UV-VIS-Spektrum von Chlorophyll a und b und eines Carotinoide.

### V 10.3 Bestimmung des Chlorophyllgehaltes von Brennnesseln

#### Chemikalien

- Brennesselextrakt
- Lösungsmittelgemisch a), b) oder c)  
(siehe V 10.1)
- Kieselgel

#### Geräte

- Reagenzgläser
- 1 Säule
- Becherglas (BG)
- Watte
- UV-Spektrometer

#### Durchführung:

2 g Brennnesseln werden abgewogen und mit 8 mL Aceton, einer Spatelspitze CaCO<sub>3</sub> und etwas Quarzsand in einen Mörser gegeben. Nach ca. 1 – 2 Min. mörsern wird der Überstand in ein Becherglas abgossen. Das Sediment wird erneut mit Aceton übergossen und gemörsert - diese Prozedur wiederholen, bis das Sediment farblos ist. Das Volumen des Extraktes wird genau bestimmt, im Falle zu großer Konzentration wird es mit Aceton weiter verdünnt. Der verdünnte Extrakt wird in einer Eppendorfzentrifuge zentrifugiert. Anschließend wird die Extinktion der Probe bei den Wellenlängen  $\lambda = 646$  und  $664$  nm bestimmt (mit Assistent in Forschungsabteilung).

Nach ZIEGLER & EGGLE können die Konzentrationen von Chlorophyll mit folgenden Formeln bestimmt werden:

$$\text{Chlorophyll A: } c = 11.78 \cdot E_{664 \text{ nm}} - 2.29 \cdot E_{646 \text{ nm}}$$

$$\text{Chlorophyll B: } c = 20.05 \cdot E_{646 \text{ nm}} - 4.77 \cdot E_{664 \text{ nm}}$$

Diese Formeln sind empirisch und geben Massenkonzentrationen [mg/ L] an.

Die Gesamtchlorophyllkonzentration (mg pro g Blatt) kann auch mit Hilfe des LAMBERT-BEERSCHEN-GESETZES errechnet werden.

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

,mit: E: molare Extinktion  
 c: Konzentration [g/ L]  
 d: Schichtdicke [cm]  
 $\varepsilon$ : spez. Extinktionskoeff. ( $34.5 \text{ Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

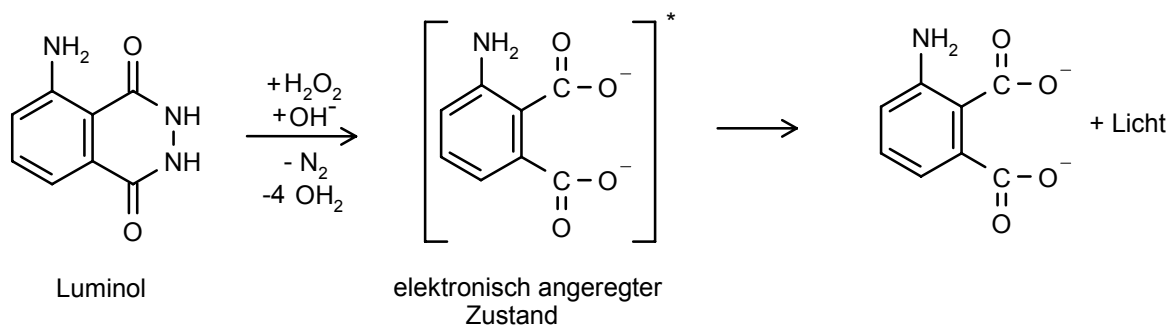


## Luminol – Kriminalistik im Labor

Die Chemilumineszenz ist eine häufig verwendete, qualitative als auch quantitative **Nachweismethode** in der klinischen Chemie, Biochemie und Medizin (z.B. Immuno- und Proteinbindungsassays). Die besonderen Vorteile der Chemilumineszenz sind hohe Empfindlichkeit und Selektivität, Umweltfreundlichkeit und lange Haltbarkeit der meisten Systeme. Bei der Chemilumineszenz werden Atome oder Moleküle durch chemische Reaktion in **elektronisch angeregte Zustände** gebracht. Die Elektronen emittieren dann beim Zurückfallen in den Grundzustand Licht. *In vivo* (Bakterien, Glühwürmchen) vorkommende Chemilumineszenz nennt man **Biolumineszenz**.

Bei der Mehrzahl der starken Chemilumineszenzen handelt es sich um Oxidationsreaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff. Dazu braucht man einen **Luminophor** und ein Oxidationsmittel als Reaktionspartner, in diesem Falle  $H_2O_2$ . Der Luminophor 'Luminol' reagiert im Alkalischen mit  $H_2O_2$  unter Katalyse von  $Fe^{3+}$ . In der forensischen Medizin und aus unzähligen „TATORT“-Folgen ist diese Reaktion seit langem als Blutnachweis bekannt.

Es entsteht am Luminol durch  $N_2$ -Abspaltung und Deprotonierung ein elektronisch angeregtes Dianion [ $^*$ ], das durch Energieabgabe in seinen Grundzustand zurückkehrt. Der Mechanismus der Chemilumineszenz ist noch nicht völlig verstanden und soll hier nicht diskutiert werden. Wichtig ist es, das vergleichsweise kalte Licht der Reaktion einmal gesehen zu haben.



### V 10.4 Luminol - Blutnachweis

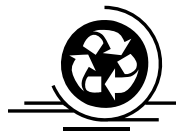
Chemikalien		Geräte
• Luminol	<b>Xi</b>	• Blutlanzette
• Natriumcarbonat	<b>Xn</b>	• 150 mL Erlenmeyerkolben
• Wasserstoffperoxid	<b>O, C</b>	• 100 mL Messzylinder
• Blut/ Kaliumhexacyano-(III)-ferrat	<b>Xi</b>	

#### Durchführung:

*Ein Tropfen Blut (vorher Hände waschen!) wird auf ein Filterpapier gedrückt. Als Alternative kann eine Lösung von rotem Blutlaugensalz (Kaliumhexacyano-(III)-ferrat) verwendet werden. Man stellt eine Lösung von 100 mg 3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol), 4 g Natriumcarbonat und 15 mL Wasserstoffperoxid (30%) in 80 mL Wasser in einem 150 mL Erlenmeyerkolben her.*

*Im Dunkelraum wird diese Lösung mit einer Pipette auf das Filterpapier mit dem Blut bzw. der Blutlaugensalzlösung getropft. Anschließend geben sie einen Tropfen Blut/Blutlaugensalz direkt in die Luminollösung.*

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



**Aufgaben/Fragen:**

6. Betrachten Sie die Reaktionsgleichung zur Chemilumineszens, warum ist die Reaktion ein Blutnachweis?

11. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

**11. Praktikumstag**

## Aminosäuren, Peptide und Enzyme

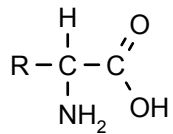
**Verwendete Chemikalien**

Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/ S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
Natriumhydrogencarbonat	36	22-36	
Benzoylchlorid	34	26-45	
Formaldehyd/Formalin	34-40-43-23/24/25	53-26-39-45-51-36/37	
Natronlauge	35	36-37/39-45	
2 N Salzsäure	36/38	26-36	
Ethanol	11	7-16	
Verschiedene Lösungsmittelgemische:	äußerste Vorsicht!	äußerste Vorsicht!	
Dichlormethan	40	23-24/25-36/37	
Butanol	10-22-41-67-37/38	53-13-26-46-7/9-37/39	
Eisessig	10-35	26-36/37/39-45	
Methanol	11-23/24/25-39	7	
Phenol	24/25-34	28-45	
Ninhydrin	22	24/25	
Ammoniumsulfat	36/37/38	26/36	

## I. Aminosäuren

Spricht man von "Aminosäuren", meint man meist  **$\alpha$ -Aminocarbonsäuren** der allgemeinen Formel:



Die einzelnen Aminosäuren unterscheiden sich damit lediglich im Rest R, der sehr verschiedene funktionelle Gruppen enthalten kann. Das Präfix „ $\alpha$ -“ gibt die Stellung der Aminogruppe zur Carboxylgruppe an.

In der Natur überwiegen die  $\alpha$ -Aminosäuren. Aminosäuren können in ihrem Molekül außer der Amino- und der Carboxyl- Gruppe weitere funktionelle Gruppen enthalten, die das chemische Verhalten der Substanz stark beeinflussen.

### Aufgaben/Fragen:

- Geben Sie die Strukturformeln von Glycin, Phenylalanin, Histidin, Cystein und Glutamin in der Keil-Strich-Schreibweise sowie der Fischer-Projektion an! Kennzeichnen Sie die jeweiligen funktionellen Gruppen und Stereozentren!
- Was versteht man unter dem Begriff „essenzielle“ Aminosäuren?

### V 11.1 Identifizierung eines Aminosäuregemisches

#### Chemikalien

- Alanin
- Glycin
- Valin
- Leucin
- Unbekanntes AS-Gemisch
- Laufmittelgemisch  
n-Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:1
- Natriumhydrogencarbonat **Xi**
- Benzoylchlorid **T, C, N**

#### Geräte

- Cellulose-DC
- Heißluftfön
- 100 mL Erlenmeyerkolben

#### Durchführung:

##### **A. Anfärbereaktion**

Auf der bereitliegenden Dünnschichtplatte (DC-Platte) (**Cellulose** auf Alufolie, 10x9,5 cm) zieht man auf der schmalen Seite mit **weichem** Bleistift eine Startlinie (ca. 1,5 cm vom Rand entfernt). Dabei darf die Cellulose-Schicht nicht angeritzt werden! Auf der Startlinie kennzeichnet man fünf Startpunkte und trägt an diesen jeweils ca. 2  $\mu$ l der verschiedenen Aminosäurelösungen ( $c = 1 \text{ mg/ml}$ ) auf. Die DC-Platte wird in dem Laufmittelgemisch n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4:1:1 entwickelt.

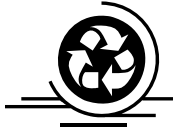
Man trocknet 5 min an der Luft und 5 min im Trockenschrank bei 100°C. Die getrocknete Platte wird mit Ninhydrin angefärbt und gefönt. Welche Aminosäuren waren in Ihrem Gemisch detektierbar?

##### **B. Derivatisierung**

1 g Aminosäure (wird vom Assistenten ausgegeben) wird in 25 mL Wasser unter Zugabe von 3 g  $\text{NaHCO}_3$  gelöst und mit 1,5 mL Benzoylchlorid versetzt. Man schüttelt, bis die Umsetzung beendet ist.

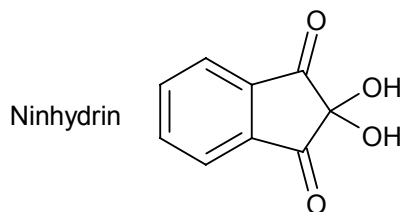
Dann wird filtriert, angesäuert und der ausgefallene Niederschlag mit wenig kaltem Ether gewaschen, um die vorhandene Benzoesäure zu lösen. Anschließend wird das Produkt im Trockenschrank getrocknet: Bestimmen Sie den Schmelzpunkt! (Smp. der Benzamide: 120°C ( $\beta$ -Alanin); 187°C (Glycin); 166°C (DL-Alanin)).

**Entsorgung:** wässrige Lsg.: Ausguss



### Aufgaben/Fragen:

3. Geben Sie die Reaktionsgleichung der Anfärbereaktion aus V 11.1/A sowie der Derivatisierung aus V11.1/ B an!



### Titration von Glycin

Geht man von Glycinhydrochlorid aus und titriert dieses mit 0.1 M NaOH, so wird zunächst das Proton der Carboxylgruppe abgelöst; erst durch Zugabe von weiterem Alkalihydroxid verliert die Amino-Gruppe ein Proton. Somit ist das Kation des Glycins eine zweiprotonige Säure. Jede Dissoziationsstufe hat ihren charakteristischen  $pK_S$ -Wert, der über die Säurestärke Auskunft gibt.

Bei der Titration einer wässrigen Glycinlösung mit 0.1 M NaOH wird der Äquivalenzpunkt wegen der Basizität der Aminogruppe erst bei pH 11-12 erreicht, weshalb das Glycin in alkalischer Lösung mit Formaldehyd umgesetzt wird. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung hat seinen zweiten Äquivalenzpunkt schon bei pH 9.

### Aufgaben/Fragen:

3. Geben Sie die Dissoziationsstufen von Glycin an!
4. Erläutern Sie, warum die Umsetzung mit Formaldehyd erfolgen muss! Geben Sie hierzu die Reaktionsgleichungen aller durch die beschriebene Vorgehensweise ablaufenden Reaktionen an!
5. Weshalb kann das Glycin nur in alkalischer Lösung mit Formaldehyd umgesetzt werden?

**V 11.2 Titration von Glycin****Chemikalien**

- Formaldehyd
- 0.1 M Natronlauge
- Glycin
- Phenolphthalein

**T**  
**C**  
**Xn**

**Geräte**

- 50 mL Becherglas
- 100 mL Erlenmeyer-Weithalskolben
- Bürette
- Magnetrührer

**Durchführung:** 10 mL 40%ige Formaldehydlösung (Formalin) werden in einem Becherglas nach Zugabe von 10 Tropfen Phenolphthalein-Lösung mit 0.1 M NaOH bis zur ersten schwachen Rosafärbung neutralisiert (Lösung **a**).

Jede Gruppe holt sich vom Assistenten in einem sauberen Weithals-Erlenmeyer einige mL einer Lösung, die eine unbekannte Menge Glycin enthält. Man verdünnt mit 20 bis 30 mL Wasser, gibt 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung dazu und titriert mit 0.1 M NaOH vorsichtig bis zur ersten Rosafärbung (Lösung **b**).

Die neutralisierte Lösung **b** gibt man zu **a**. Die Lösung wird wieder farblos. Nun titriert man das Gemisch erneut bis zur ersten Rosafärbung. Die gesamte Titration wird noch ein zweites Mal durchgeführt.

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel

**Aufgaben/Fragen:**

6. Geben Sie den Gehalt an Glycin in Ihrer Probe als Mittelwert der beiden Titrations an!
7. Wieso muss das Formalin zunächst neutralisiert werden?

**V 11.3 Löslichkeitsverhalten von Aminosäuren: Isoelektrischer Punkt von Tyrosin****Chemikalien**

- L-Tyrosin
- Bromphenolblau
- 2N Salzsäure
- 2N Natronlauge

**T, Xi**  
**C**

**Geräte**

- 1 Reagenzglas
- pH-Meter

**Durchführung:** 300 mg L-Tyrosin werden in einem 250 mL Becherglas in 25 mL Wasser gegeben und unter kräftigem Rühren mit 5 mL 2N Natriumhydroxidlösung in Lösung gebracht. Es werden 2 Tropfen Bromthymolblaulösung hinzugegeben, sodass die Lösung hellblau (!) und leicht durchsichtig ist. Verfolgen Sie die Reaktion mit dem pH-Meter: Unter Rühren wird so viel 2N Salzsäure hinzugegeben, bis der Umschlagpunkt des Indikators erreicht ist. Danach wird dieselbe Menge Salzsäure noch einmal hinzugegeben.

**Entsorgung:** In kleinen Mengen nicht abwassergefährdend: Ausguss



#### Aufgaben/Fragen:

8. Geben Sie die Dissoziationsstufen von Tyrosin an und erklären Sie das Löslichkeitsphänomen.
9. Vergleichen Sie die Preise von DL-, D- und L-Tyrosin. Wie lässt sich das erklären?

#### V 11.4 Bestimmung der Aminosäuren in Kartoffeln

##### Chemikalien

- 1 mittelgroße Kartoffel
- Ethanol **F, Xi**
- Vergleichslösungen ( $V_1 - V_4$ )
- Methanol/ Dichlormethan/  $\text{NH}_3$  (17%)  
2:2:1 **T**
- Phenol/ Wasser (75:25) **T**  
oder BuOH/HOAc/ $\text{H}_2\text{O}$  4:1:5  
(Oberphase verwenden)
- Ninhydrin-Sprühreagenz **Xn**

##### Geräte

- Messer
- Büchnertrichter
- Saugflasche
- 25 mL Einhalskolben
- 50 mL Becherglas
- Kartoffelreibe

#### Durchführung:

##### Zu Hause:

Eine mittelgroße Kartoffel wird geschält, zerrieben und der entstandene Brei für das Experiment im Labor verpackt.

##### Im Labor:

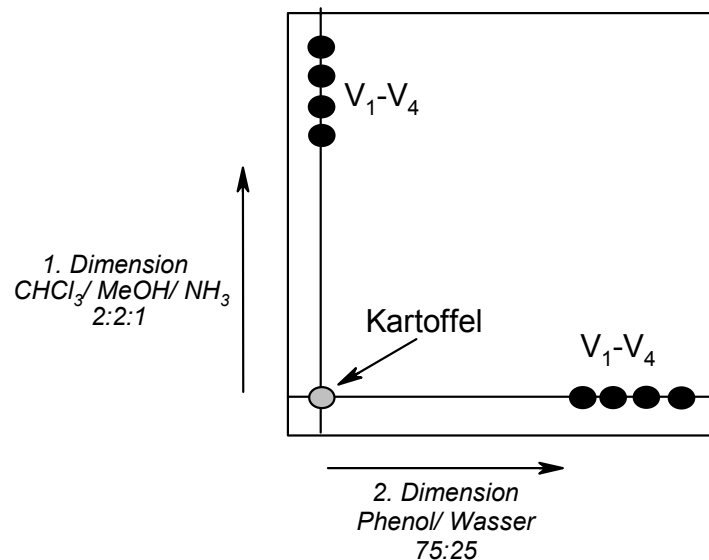
Der entstandene Brei wird anschließend filtriert. In 3 mL Filtrat fällt man das Eiweiß mit 10 mL Ethanol und filtriert erneut. Das klare, hellbraune Filtrat wird daraufhin zur Hälfte eingeeengt.

Zur Herstellung der Vergleichslösungen (Jede Gruppe stellt **eine** Lösung her!) werden jeweils 10 mg Aminosäuregemisch in 10 mL Wasser gelöst,  $V_4$  wird zusätzlich mit 1.5 mL 1 M Salzsäure versetzt.

Die Lösungen werden gemäß der Abbildung auf eine DC-Platte (Kieselgel 10x10 cm) getüpfelt und in zwei Dimensionen entwickelt. Hierbei wird als erstes Laufmittel Methanol/ Dichlormethan/ 17%ige

Ammoniaklösung im Verhältnis 2:2:1, als zweites Laufmittel Phenol/ Wasser (3:1) verwendet. Die DC-Karte wird getrocknet, anschließend unter UV-Licht betrachtet sowie mit Ninhydrin angefärbt (s. V 11.1/A).

**Vergleichslsg.:**  $V_1$ : L(-)-Phenylalanin, L(+)-Valin,  $\beta$ -Alanin, L(-)-Prolin, L(+)-Arginin (je 2 mg)  
 $V_2$ : L(+)-Leucin, L(-)-Threonin, D(-)-Glutaminsäure, D,L-Asparaginsäure (je 2.5 mg)  
 $V_3$ : L(+)-Methionin, L(-)-Histidin, L(+)-Serin, L(-)-4-Hydroxyprolin, L(+)-Lysin (je 2 mg)  
 $V_4$ : L(-)-Tryptophan, L(-)-Tyrosin, L(-)-Cystin, Glycin (je 2.5 mg)



**Abb.:** zweidimensionales DC der zu tüpfelnden Spots.

**Entsorgung:** wässrige Phase in geringen Mengen nicht abwassergefährdend: Ausguss  
 Laufmittelgemische: Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



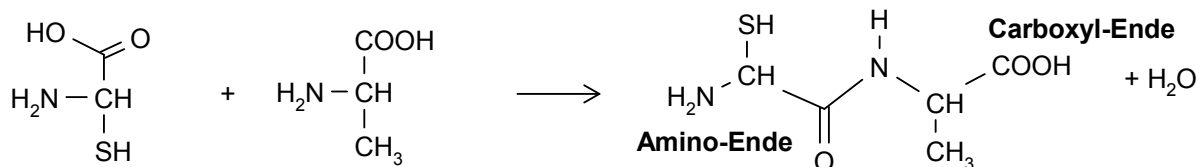
**Aufgaben/Fragen:**

9. Warum wird das Dünnschichtchromatogramm in V 11.4 in zwei Dimensionen entwickelt?



## II. Peptide

Überragende Bedeutung bei allen Lebensvorgängen haben  $\alpha$ -L-Aminosäuren nicht als Monomere. Aufgrund ihrer bifunktionellen Natur können sie durch sich wiederholende Säureamid-Bindungen zu Makromolekülen verknüpft werden, die allgemein als **Polypeptide** oder **Proteine** (je nach Mol.-Masse) bezeichnet werden. Kürzere Aminosäureketten (2-10 Aminosäuren) heißen **Oligopeptide**. Die Säureamid-Bindung der Proteine wird auch **Peptidbindung** genannt.



Betrachtet man ein Peptid, so ist es zunächst wichtig, die Reihenfolge (= **Sequenz**, z. B. **H-Cys-Ala-OH**) der verschiedenen Aminosäuren in der Kette zu kennen (**Aufklärung der Primärstruktur eines Proteins**). Zur Kennzeichnung der Sequenz verwendet man die Abkürzungen der Aminosäuren. Neben dem Dreibuchstaben-Code gibt es auch einen Einbuchstaben-Code.

### Aufgaben/Fragen:

- Erläutern Sie die Begriffe Primär-, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur!
- Ein unbekanntes Tripeptid soll die Aminosäuren Glycin, Phenylalanin und Histidin enthalten. Schreiben Sie alle denkbaren Sequenzisomeren auf (eine vollständige Strukturformel, weitere Isomere in der abgekürzten Schreibweise)!
- Warum ist die peptidische Bindung nahezu planar, obwohl der Stickstoff ein freies Elektronenpaar trägt?

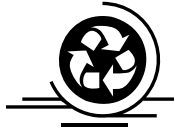
### V 11.5 Denaturierung von Proteinen

Chemikalien	Geräte
<ul style="list-style-type: none"> <li>Albuminlösung</li> <li>Ethanol</li> <li>Ammoniumsulfat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>4 Reagenzgläser</li> <li>10 mL Messpipette</li> </ul>

**Durchführung:**

- In einem Reagenzglas erhitzt man 2 mL der ausstehenden Albuminlösung.
- 1 mL Albuminlösung versetzt man in einem Reagenzglas mit 3 mL Ethanol. Was verändert sich durch die Zugabe von 3 mL Wasser?
- In ein Reagenzglas gibt man 3 mL Wasser und dazu spatelspitzenweise festes Ammoniumsulfat, bis nach kräftigem Schütteln ein Bodenkörper des Salzes zurückbleibt. Zu 2 mL Albuminlösung tropft man in einem Reagenzglas mit der 10 mL-Pipette langsam eine gesättigte Ammoniumsulfatlösung (ca. 2-3 mL). Anschließend verdünnt man mit 3 mL Wasser.

**Entsorgung:** in geringen Mengen nicht abwassergefährdend: Ausguss



### Aufgaben/Fragen:

13. Erklären Sie, warum Niederschläge entstehen und in welchen Fällen ein erneutes Lösen möglich ist!

### III. Enzyme

Enzyme sind für den Stoffwechsel aller Organismen unentbehrliche Eiweißkörper, die als Biokatalysatoren die biochemischen Vorgänge durch Senkung der notwendigen Aktivierungsenergie ermöglichen, sie beschleunigen und in eine gewünschte Richtung ablaufen lassen, ohne selbst verändert zu werden. Durch ihre Eiweißstruktur sind sie befähigt, den Stoff, dessen Reaktion sie steuern sollen, zu erkennen (Substratspezifität), und ermöglichen so die Vielfalt gleichzeitiger Stoffwechselfvorgänge.

Das Enzym Pepsin ist eine so genannte Endopeptidase, es greift Peptide in der Kettenmitte an. Dabei werden niedermolekulare Oligopeptide (Molekulargewicht 600 – 3000) abgespalten. Nur etwa 10 – 15 % des Nahrungseiweißes werden im Magen durch Pepsin hydrolysiert, der Hauptort der Proteinverdauung ist der Dünndarm.

#### V 11.6 pH- und Temperatur-Optimum von Pepsin

##### Chemikalien

- 1 Ei
- Pepsin-Lösung (5%)
- 2N Salzsäure **C**
- 1%ige Natronlauge **C**

##### Geräte

- 250 mL Becherglas
- Trichter
- Watte
- 100 mL Becherglas
- 5 Reagenzgläser
- 2 x Wasser-/ 1 x Eisbad
- Thermometer

### Durchführung:

#### **Herstellung der Eiweißlösung:**

Von einem Ei wird der Eidotter vom Eigelb abgetrennt, das Eigelb verworfen. Das Eiklar wird mit ca. 120 mL Wasser verdünnt. Es wird gut durchgeschüttelt und durch ein Stückchen Watte filtriert (kein Filterpapier verwenden!), um die groben Bestandteile abzutrennen.

#### **Feststellung des pH-Optimums:**

Kochen Sie 20 mL Eiweißlösung unter Umschütteln kurz auf, so dass eine gleichmäßig milchige Suspension entsteht. Kühlen Sie das Gefäß unter fließendem Wasser auf Raumtemperatur ab.

Geben Sie in drei Reagenzgläser je 2 mL dieser aufgekochten und abgekühlten Eiweißlösung (Messzylinder, nicht Pipette!) und je 2 mL Pepsin-Lösung.

Tropfen Sie in das erste Reagenzglas etwa 3 Tropfen verd. Salzsäure, in das zweite Reagenzglas 3 Tropfen 1%ige Natronlauge. Die dritte Probe bleibt unverändert.

Messen und notieren Sie bei allen Proben den pH-Wert und geben Sie die Reagenzgläser in ein Wasserbad von ca. 40 °C. Beobachten Sie nach 5–10 Minuten!

**Feststellung des Temperaturoptimums:**

Setzen Sie Eiweiß-Pepsin-Lösungen bei optimalem pH-Wert (Im Zweifelsfall Assistenten befragen!) Temperaturen von 0 °C (Eisbad), 20 °C (Raumtemperatur), 40 °C und 95 °C (Wasserbad) aus. Führen Sie das Experiment arbeitsteilig in einer Vierergruppe durch! Beobachten Sie nach 5, 10, 20 und 40 Minuten!

---

**Entsorgung:** Abfallbehälter für organische Lösungsmittel



**Aufgaben/Fragen:**

14. Erklären Sie die Versuchsergebnisse aus V11.6!

12. Praktikumstag am .....

Name: .....

Testat: .....

## 12. Praktikumstag

### DNA

#### Verwendete Chemikalien

Informieren Sie sich **vor Beginn Ihrer Arbeit** über die Bedeutung der aufgeführten R-/ S-Sätze (s. Anhang) und tragen Sie die Bedeutung der R-Sätze in die dafür vorgesehene Spalte ein!

Substanz / Formel	Kennziffer für		Bedeutung der R-Sätze
	R-Sätze	S-Sätze	
Ethanol	11	7-16	
Ethidiumbromid	22-26-36/37/38-68	26-28-36/37-45	
Calciumchlorid (CaCl <sub>2</sub> )	36	22-24	
Lithiumchlorid (LiCl)	22-36/38	-	
Bariumnitrat (Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	8-20/22	17-28.1	
Kupfercarbonat (CuCO <sub>3</sub> )	20/22	20	
Strontiumchlorid (SrCl <sub>2</sub> )	22	-	
Borsäure (B(OH) <sub>3</sub> )	60-61	45-53	
Natriumchlorid	-	-	
Methanol	11-23/24/25-	(1/2)-7-16-36/37-45	
Methacrylsäure-methylester	11-37/38-43	24-37-46	
Dibenzoylperoxid	2-36-43	3/7-14.9-24-36/37/39	
Schwefelsäure	35	26-30-45	

## I. DNA

Die DNA ist ein Informationsträger. Auf ihr sind die meisten wichtigen Informationen gespeichert, die zum Aufbau und zur Regulation eines Organismus nötig sind. Der Grundaufbau der DNA, im Jahre 1953 von *B. Watson* und *Francis H. C. Crick* aufgeklärt, folgt immer einem genial einfachen Bauplan, nur die Anordnung der Basenpaare ist von Organismus zu Organismus unterschiedlich. Genau darin liegt das Prinzip des sogenannten genetischen Fingerabdrucks. Durch den Einsatz von Restriktionsenzymen kann man einen langen DNA-Strang in viele kleine Fragmente zerlegen, welche charakteristisch für jeden Organismus sind. Jedes Restriktionsenzym erkennt auf der doppelsträngigen DNA eine ganz bestimmte Folge von Basen, an der es die DNA aufschneidet. Die in den Versuchen verwendeten Restriktionsenzyme erkennen folgende doppelsträngige Sequenz:

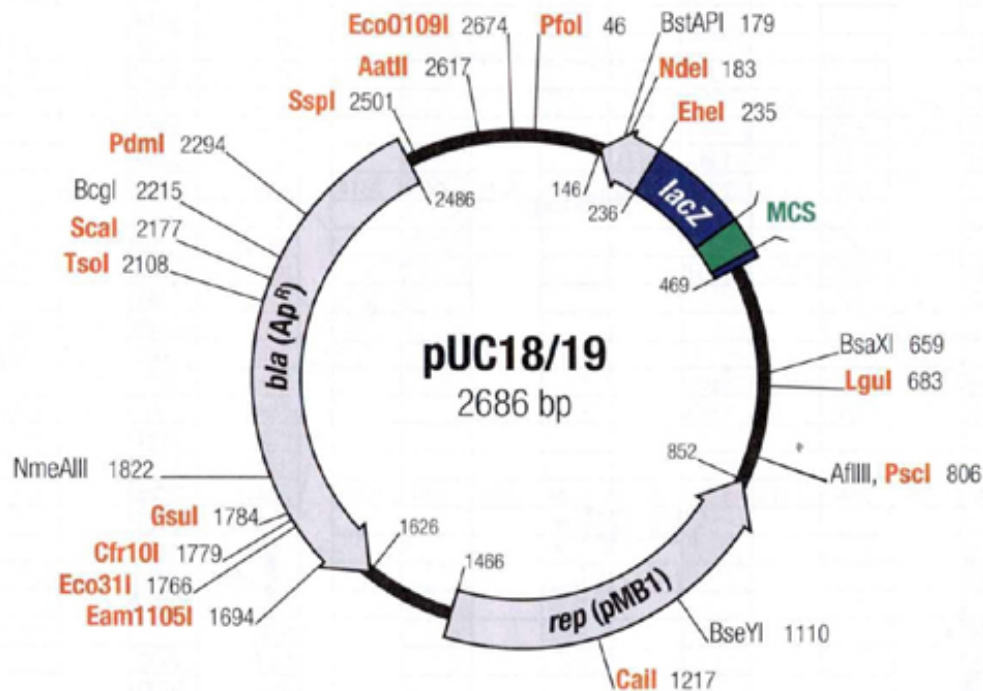


Diese Sequenzen besitzen eine besondere Symmetrie (Palindrom-Sequenz), d.h. Strang und Gegenstrang haben dieselbe Folge von Basen, wenn man beide in 5'-3'-Richtung liest. Das Enzym schneidet nun die beiden Stränge versetzt an der Schnittstelle auf, wobei einzelsträngige, sogenannte „klebrige Enden“, entstehen. Je nach Lage der Schnittstellen auf dem DNA-Strang erhält man so unterschiedlich lange DNA-Fragmente. Diese Fragmente lassen sich durch Gelelektrophorese voneinander trennen. Die zerschnittene DNA wird in ein Gel gegeben, ein angelegtes elektrisches Feld zieht die negativ geladene DNA zum Pluspol, wobei die Länge der Fragmente wie eine Bremse wirkt. Je länger ein Fragment, desto langsamer wandert es, je kürzer, desto schneller. Zur Ermittlung der Größe der einzelnen Fragmente wird eine sogenannte DNA-Leiter als Vergleich mit auf das Gel aufgetragen. Sie besteht aus Fragmenten definierter Länge. So lässt sich nach beendeter Gelelektrophorese die jeweilige Größe der einzelnen Test-DNA-Fragmente durch ihre Lage in dem Gel abschätzen.

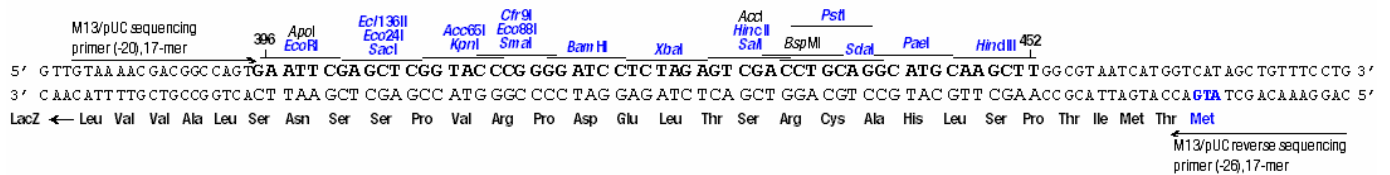
## II. Der Plasmid Vektor

Man unterscheidet zwischen genomischer und plasmidischer DNA. Plasmide sind kleine ringförmige DNA-Moleküle, die u.a. Resistenzeigenschaften gegen verschiedene Antibiotika (z.B. Apramycin (*apr*), Ampicillin oder Carbenicillin (*ap*) usw.) enthalten. Das Medium, in dem ein Stamm mit diesem Plasmid kultiviert wird, muss also das entsprechende Antibiotikum enthalten, damit diese Resistenz nicht verloren geht.

Standardplasmide sind käuflich erwerbbar. Preiswert kann man eigene Plasmide sehr einfach gewinnen: Plasmide werden aus einer 12-16 h alten Kultur eines transformierten *E.coli*-Stammes isoliert. Dazu werden die jeweiligen Zellen routinemäßig in 3 mL LB-Medium (Komplexmedium) mit Antibiotikum (z. B. Ampicillin, 100 µg/mL) bei 37 °C kultiviert. Man zentrifugiert das Zellmaterial von je 1.5 mL angewachsener Kultur ab. Man fällt das Proteinhaltige ab und beseitigt es. Anschließend fällt man mit einer ethanolischen Lösung die Plasmid DNA, die man zur Aufbewahrung in der Regel in 30 µL TE-Puffer Wasser löst.



## pUC19



Graphische Darstellung eines Plasmids mit eingezeichneten Schnittstellen für verschiedene Restriktionsenzyme:

### V 12.1 Restriktionsverdau von Plasmid-DNA

#### Chemikalien

- Plasmid-DNA: pUC19, pUC57, pTZ19R
- Enzyme: *Bam*HI und *Eco*RI (immer bei -20°C lagern – sehr teuer!)
- Enzym-Puffer
- Bidestilliertes Wasser

#### Geräte

- 1 Eppendorf-Gefäß
- Eppendorfpipetten + Spitzen
- -20°C- Gefrierbox
- Eisbehälter

**Hinweis:** Enzyme sind sehr empfindlich gegen Wärme! Fassen Sie das Enzymgefäß nur am oberen Ende an und lassen Sie die Enzyme nicht länger als nötig bei Raumtemperatur stehen!

**Durchführung:** Folgende Plasmide werden verwendet:

Gruppe 1+2: pUC19  
 Gruppe 3+4: pUC57  
 Gruppe 5: pTZ19R

Die Gruppen 1-4 führen den Restriktionsverdau in jeweils zwei Ansätzen (s. Tabelle), einmal mit dem Enzym BamHI und einmal mit den beiden Enzymen BamHI und EcoRI durch!  
 Gruppe 5 verwendet nur das Enzym BamHI !

Für den Restriktionsverdau werden die benötigten Enzyme BamHI und EcoRI sowie ihre Puffer kurz vor der Anwendung **vorsichtig** aufgetaut. Dann pipettiert man zuerst den Puffer des jeweiligen Enzyms in ein Eppendorf-Gefäß, fügt anschließend das bidest. Wasser, die DNA-Lösung und zum Schluss die Enzyme hinzu (siehe Tabelle). Die Zugabe beider Enzyme kann direkt hintereinander erfolgen, da für beide derselbe Puffer verwendet wird. Der Ansatz wird gut durchgemischt, zentrifugiert (10 s, 12000 rpm) und bei 37 °C inkubiert (Gruppe 1-4: 45 min, Gruppe 5: 20 min). Nach der entsprechenden Zeit wird die Reaktion der Enzyme durch Eiskühlung gestoppt.

	Plasmid-DNA [ $\mu\text{L}$ ]	Enzym-Puffer [ $\mu\text{L}$ ]	bd H <sub>2</sub> O [ $\mu\text{L}$ ]	Enzym: BamHI [ $\mu\text{L}$ ]	Enzym: EcoRI [ $\mu\text{L}$ ]	Gesamt- volumen [ $\mu\text{L}$ ]
V [ $\mu\text{L}$ ]	3	1	5	1	-	10
V [ $\mu\text{L}$ ]	3	1	4	1	1	10

### Aufgaben/Fragen:

1. Erläutern Sie den Unterschied einer 20 minütigen Inkubation des Restriktionsansatzes zu einer 45 minütigen Inkubation!

### V 12.2 Gelelektrophorese der verdauten Plasmid-DNA aus V 12.1

#### Chemikalien

- Agarose
- TAE-Puffer Stammlösung (50x)
- Bidestilliertes Wasser
- Plasmid-DNA
- Verdauter Plasmid-DNA
- 1 kB DNA-Leiter
- DNA-Auftragspuffer
- Ethidiumbromid-TAE-Lösung **T**

#### Geräte

- Elektrophoreseapparatur
- Glasplatte+Kamm
- 1 Erlenmeyerkolben
- Kleiner Kolben (als Deckel)
- Eppendorfpipetten+Spitzen

**Hinweis:** Ethidiumbromid ist sehr giftig (stark DNA-bindend, z. B. in der Haut)! Arbeiten Sie unbedingt mit Nitrilhandschuhen!

**Durchführung:** Eine Gruppe: Der TAE-Puffer wird aus einer 50fachen TAE-Stammlösung hergestellt, indem man 20 mL TAE-Stammlösung auf 1000 mL mit bidest. Wasser auffüllt.

Alle Gruppen: Für die Gelelektrophorese wird ein Gel aus 0.7 % Agarose in TAE-Puffer angefertigt. Dazu löst man 2.1 g Agarose in 300 g TAE-Puffer. Die Agarose-TAE-Puffer-Mischung wird dann in der Mikrowelle (ca. 3 min, 500 W) vorsichtig bis zum Sieden erhitzt, bis es eine klare Lösung ergibt. Nach dem Abkühlen (auf ca. 50 °C) gießt man das Gel auf eine vorbereitete Glasplatte mit einem Kamm, der so angebracht wird, dass er einen Abstand von ungefähr 1 mm zur Glasplatte hatte.

Es wird gerade soviel Gel gegossen, dass es sich über die ganze Glassplatte bis in die Ecken ausdehnt: Das ist Tüftelei: wie geschickt sind ihre Hände? Allein die Oberflächenspannung wird ausgenutzt (vgl. schwimmende Nadel auf Wasser!)

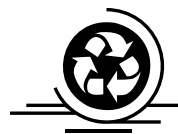
Die Gelschicht erreicht dabei eine Dicke von ungefähr 2 – 3 mm. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, entfernt vorsichtig den Kamm, so dass die Probenaschen unbeschädigt bleiben und legt die Glassplatte mit dem Gel in die Elektrophoreseapparatur ein. Die Apparatur wird mit TAE-Puffer bis zu einem Flüssigkeitsstand von ca. 2 – 3 cm über dem Gel aufgefüllt.

Die einzelnen DNA-Proben (3 µL DNA-Leiter, 2 µL DNA (unverdaut), 4 µL DNA (verdaut)) werden mit dem DNA-Auftragspuffer (0.5 µL) versetzt und in jeweils eine Probenasche des Gels pipettiert. An die Apparatur legt man Spannung (90 V) mit Laufrichtung der DNA zum Pluspol an. Die Elektrophorese wird beendet, wenn die Farbstofffront das obere Drittel des Gels erreicht hat (nach ca. 1 h).

**Handschuhe!!!!:** Anschließend färbt man das Gel in einem Ethidiumbromidbad (giftig) an (10 – 15 min). Das Bandenmuster wird im UV-Licht sichtbar gemacht und fotografiert.

---

**Entsorgung:** Das Gel sowie verwendete Handschuhe und Papiertücher kommen in einen Sonderbehälter für Ethidiumbromidabfälle.



**Aufgaben/Fragen:**

2. Warum wandert die DNA zum + - Pol? Zeichnen Sie die vollständige Strukturformel von CG-DNA.
3. Erläutern Sie das unterschiedliche Bandenmuster bei Verwendung des Enzyms *BamHI* im Gegensatz zur Verwendung von *BamHI* + *EcoRI* !
4. Schätzen Sie die Größe der Plasmide anhand der sichtbaren Banden im Gel ab!
5. Was zeigt der Vergleich der Bandenmuster der verwendeten Plasmide untereinander?



### V 12.3 Isolierung von DNA aus Tomaten

Der folgende Versuch soll demonstrieren, dass man DNA auch mit einfachen, in jedem Haushalt vorhandenen Utensilien isolieren kann.

---

Chemikalien	Geräte
<ul style="list-style-type: none"><li>• ¼ Tomate</li><li>• Geschirrspülmittel</li><li>• Kochsalz</li><li>• Wasser (dest.)</li><li>• Brennspritus</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• 1 Becherglas</li><li>• 1 Einwegspritze</li><li>• 1 Kaffeefilter</li><li>• 1 Trichter</li><li>• 1 Reagenzglas</li><li>• 1 Pasteurpipette/Draht</li></ul>

**Hinweis:** Führen Sie diesen Versuch durch, während die Plasmide aus V 9.1 bei 37°C durch die Enzyme verdaut werden!

**Durchführung:** *Ein Viertel einer Tomate wird in feine Würfel geschnitten. Die Stücke gibt man in ein Becherglas und versetzt mit 20 mL eines Extraktionspuffers (100 mL Geschirrspülmittel und 8 g Kochsalz auf 1 L destilliertes Wasser). Diese Lösung zersetzt die Zellmembran, die stabileren Zellwände werden durch Zerreiben mit dem Plastikstempel einer Einwegspritze aufgebrochen. Der Inhalt des Becherglases wird durch einen Kaffeefilter filtriert und mit der gleichen Menge Wasser verdünnt. In ein Reagenzglas gibt man 3 mL dieser Mischung sowie 5 mL Brennspritus. Durch vorsichtiges Schütteln wird die DNA als rötlich-weiße Flocken sichtbar, sie kann anschließend mit einem Draht, an dessen Ende man einen kleinen Haken biegt, aus der Lösung isoliert werden. Die rötliche Färbung ist dabei auf die natürlichen Farbstoffe der Tomate zurückzuführen, die sich ebenfalls in der Lösung befinden.*

---

**Entsorgung:** Ausguss



**Aufgaben/Fragen:**

6. Was passiert physikalisch-chemisch in den einzelnen Versuchsschritten?

## Gewitter, Flammen und Zahnarztchemie

Chemie ist auch da, wo es brennt, knallt und stinkt! Folgende Versuche zeigen kontrolliert die Kraft, die in chemischen Reaktionen steckt und demonstrieren die Notwendigkeit eines gewissenhaften Umgangs mit Chemikalien und chemischen Reaktionen.

### I. Blitze unter Wasser

Blitze unter Wasser? Mit relativ geringem Aufwand und mit wenigen Chemikalien können Blitzerscheinungen in einer Flüssigkeit erzeugt werden.

Chemikalien		Geräte
• Konz. Schwefelsäure	<b>C</b>	• 1 Becherglas
• Ethanol (Brennspiritus)	<b>F</b>	• 1 Reagenzglas
• Kaliumpermanganat (KMnO <sub>4</sub> )	<b>O</b>	• Reagenzglashalterung
• Mangandioxid (MnO <sub>2</sub> )	<b>X<sub>n</sub></b>	• Einmalpipetten
		• Spatel (Löffel)

**Hinweis:** Achtung: Auf keinen Fall zu viel Kaliumpermanganat auf einmal in das Reagenzglas geben, da sonst eine zu heftige Reaktion einsetzen und unter Umständen die Reaktionsmischung herausgeschleudert werden kann. (Schutzbrille, Kittel!)

**Durchführung:** *Ein trockenes, sauberes Reagenzglas wird der Sicherheit wegen in eine Halterung eingespannt. Es wird ca. 2 cm hoch mit konzentrierter Schwefelsäure befüllt. Am besten benutzt man eine Pipette und verwendet Säureschutzhandschuhe (Verätzungsgefahr!). Anschließend lässt man vorsichtig eine 4 cm hohe Schicht Ethanol (oder Brennspiritus) auf die Schwefelsäure fließen. Dabei unbedingt darauf achten, dass sich die beiden Flüssigkeiten nicht vermischen, d.h. am besten benutzt man wieder eine Pipette und hält diese ca. 1 cm über den Flüssigkeitsspiegel.*

*Nun wirft man kleine Kaliumpermanganat-Kristalle in das Reagenzglas und beobachtet ein Absinken bis zur Schwefelsäureschicht. Dort treten rasch grüne, lila und braune Schlieren auf, begleitet von kleinen Bläschen, die nach oben aufsteigen. Mit andauernder Reaktion bzw. bei neuer Zugabe von Kaliumpermanganat wird die Lösung immer trüber.*

*Nach kurzer Zeit, wenn vermehrt Gasblasen aufsteigen, kommt es an der Grenzfläche zwischen Säure und Ethanol immer wieder zu blitzartigen Entladungen, begleitet von Knallgeräuschen. Die Funkenerscheinung dauert einige Minuten an, ehe sie nachlässt und man wieder neue Kristalle nachwerfen kann (je nach Stärke der Reaktion, kann die Zugabe beschleunigt bzw. verringert werden).*

**Entsorgung:** Nach beendeter Reaktion lässt man das Gemisch abkühlen und zieht mit einer Pipette die obere organische Ethanolphase ab und in einem Bescherglas im Abzug zum Verdunsten gestellt. Die verunreinigte Schwefelsäure-Phase wird mit Wasser (evtl. Eis) verdünnt (Schwefelsäure in Wasser geben, nicht umgekehrt!) und mit Lauge neutralisiert. Die Entsorgung erfolgt in den wässrigen Schwermetallabfall.



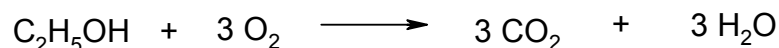
### Aufgaben/Fragen:

1. Warum bleiben die Schwefelsäure und der Brennspritus längere Zeit voneinander getrennt?
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung, bei der aus Kaliumpermanganat unter Einwirkung von Schwefelsäure Dimanganheptoxid entsteht! Bestimmen Sie auch die Oxidationszahlen.
3. Im weiteren Verlauf der Reaktion passiert nun folgendes:

Dimanganheptoxid ist sehr unbeständig und zerfällt gemäß folgender Gleichung zu Braunstein (daher die Braunfärbung in der Phasengrenzzone) und Sauerstoff.



Der freigesetzte Sauerstoff oxidiert nun an der Grenzfläche beider Flüssigkeiten den Brennspritus unter leichten Funkenerscheinungen zu Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  und Wasser  $\text{H}_2\text{O}$ .



Was die verschiedenen Farben während der Reaktion angeht, so ist dies mit dem Durchlaufen der verschiedenen Oxidationsstufen des Mangans zu erklären.

Überlegen Sie sich die unterschiedlichen Oxidationszahlen des Mangans in den beschriebenen Reaktionen!

## II. Flammenfärbung verschiedener Salze

### Chemikalien

- Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) ***Xi***
- Lithiumchlorid ( $\text{LiCl}$ ) ***Xn***
- Bariumchlorid ( $\text{BaCl}_2$ ) ***O, Xn***
- Kupferchlorid ( $\text{CuCl}_2$ ) ***Xn, N***
- Strontiumchlorid ( $\text{SrCl}_2$ ) ***Xn***
- Borsäure ( $\text{B(OH)}_3$ ) in  
1 Tropfen Glycerin
- Natriumchlorid
- Methanol ***T, F***
- Magnesia Stäbchen

### Geräte

- 1 Bunsenbrenner
- Flachbodengläser

**Hinweis:** Achtung: Auf keinen Fall zu viel Kaliumpermanganat auf einmal in das Reagenzglas geben, da sonst eine zu heftige Reaktion einsetzen kann und unter Umständen die Reaktionsmischung herausgeschleudert werden kann. (Schutzbrille, Kittel!)

**Durchführung:** Das Magnesia-Stäbchen wird im Kern der Bunsenbrennerflamme ausgeglüht. Nach Abkühlung wird das Magnesia-Stäbchen in das zu untersuchende Salz getaucht (evtl. Stäbchen vorher mit Methanol befeuchten) und zügig in die Bunsenbrenner-Flamme gehalten..

„Vor Ihnen stehen verschiedene farblose Pulver. Leider hat irgendjemand die Beschriftung verwischt.“

Ordnen Sie den Inhalt richtig zu!

Calcium:	ziegelrot	Glas Nr.
Lithium:	karminrot	Glas Nr.
Barium:	fahlgrün	Glas Nr.
Kupfer:	rot	Glas Nr.
Strontium:	blaugrün	Glas Nr.
Bor:	grün	Glas Nr.

### III. Zahnarztchemie: Herstellung von Methacrylsäuremethylester

Radikalische Polymerisation von Methacrylsäuremethylester

#### Chemikalien

- Methacrylsäuremethylester A **F, Xi**
- Methacrylsäuremethylester B (stabilisiert) **F, Xi**
- Dibenzoylperoxid **E, Xi**

#### Geräte

- Becherglas 100 mL
- Glasstab
- Pinzette

**Vorbereitung** In zwei große Reagenzgläser (A und B, Stativ) mit Siedesteinchen werden je 50 mL (A) reiner, (B) stabilisierter Ester gegeben. Man versetzt die Lösungen jeweils mit ca 0.5 g (gehäufter Spatel) Dibenzoylperoxid und erhitzt die Lösungen jeweils im siedenden Wasserbad. Achten Sie darauf, dass Lösung A heftig das Spritzen anfangen kann

#### Aufgaben/Fragen:

7. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.
8. Erklären Sie die unterschiedlichen Beobachtungen

<b>Betriebsanweisung in Anlehnung an § 20 GefStoffV</b>			
<b>Praktikum der Organischen und Biomolekularen Chemie für Studierende der Molekularen Medizin der Universität Göttingen</b>			
Name	Vorname	Platz	
Versuchs-Nr.		Ansatzgröße	
<b>Herzustellendes Präparat</b>			
Reaktionsgleichung			
eingesetzte Stoffe	Gefahren-Symbol	Nummern der R- und S-Sätze	Für Ansatz benötigte Menge
<b>Entsorgung</b>			
Präparat zur Synthese freigegeben			
..... Unterschrift des Assistenten			