

HD DR H. DETERT  
*Stud. rer. nat. J. M. Schülein*

---

Organische Chemie Vorkurs  
Der Ethertrennungsgang  
Skriptum OC-2

**HD Dr. H. Detert**  
**Stud. rer. nat. J. M. Schülein**

[detert@uni-mainz.de](mailto:detert@uni-mainz.de)  
[julschue@students.uni-mainz.de](mailto:julschue@students.uni-mainz.de)

Für Rechtschreibfehler oder ähnliches kontaktieren Sie bitte Stud. rer. nat. J. M. Schülein ([julschue@students.uni-mainz.de](mailto:julschue@students.uni-mainz.de)), für Lob, Kritik und Verbesserungsvorschläge HD Dr. H. Detert ([detert@uni-mainz.de](mailto:detert@uni-mainz.de)).

Dieses Script wurde mit L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X<sub>2</sub> $\epsilon$  unter Verwendung des TeXnicCenters 1 Beta 7.01 unstable erstellt. Dem Textsatz liegen das KOMA-Script von FRANK NEUKAM, MARKUS KOHM und AXEL KIELHORN sowie zahlreiche (26) für L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X<sub>2</sub> $\epsilon$  entwickelte Pakete zu Grunde.

Ausgangspunkt dieses Scriptes war die Vorlesung *Organische Chemie 2* an der **Johannes Gutenberg Universität Mainz** im Sommersemester des Jahres 2008. Alle Verwendeten Abbildungen, Grafiken, Tabellen und Tippfehler sind geistiges Eigentum des jeweiligen Besitzers.

Die vorliegende Ausgabe wurde zuletzt am Freitag, den 1. August 2008 um 3:25 Uhr aktualisiert.

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>ALLGEMEINES</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Organische Analytik und Spektroskopie . . . . .            | 1         |
| 1.2      | Ethertrennungsgang . . . . .                               | 2         |
| <b>2</b> | <b>ETHERTRENNUNGSGANG</b>                                  | <b>3</b>  |
| 2.1      | Destillat D1 . . . . .                                     | 3         |
| 2.2      | Trennung der etherlöslichen Fraktion <i>E1</i> . . . . .   | 4         |
| 2.3      | Systematische Trennung des festen Restes R1 . . . . .      | 5         |
| 2.4      | Trennung wasserlöslicher Verbindungen . . . . .            | 6         |
| 2.5      | Trennung innerhalb einer Gruppe . . . . .                  | 7         |
| 2.6      | Identifizierung der <i>isolierten</i> Verbindung . . . . . | 8         |
| 2.7      | Nachweis von Hetheroatomen . . . . .                       | 9         |
| 2.8      | Nachweis funktioneller Gruppen . . . . .                   | 11        |
| 2.9      | typische Derivatisierungen . . . . .                       | 13        |
| <b>3</b> | <b>NOTIZEN ZUR DÜNNSCICHT-CHROMATOGRAPHIE</b>              | <b>16</b> |
| <b>4</b> | <b>BESTIMMUNG VON MOL- UND ÄQUIVALENTMASSEN</b>            | <b>18</b> |
| <b>5</b> | <b>SCHEMATA</b>  | <b>20</b> |

# 1 Allgemeines

## 1.1 Organische Analytik und Spektroskopie

### Literatur:

1. Staudinger, Kern, Kämmerer: „Organische Qualitative Analyse“, Springer
2. Laatsch: „Technik der Organische Trennungsanalyse“, Thieme
3. Shriner u.a.: „Systematic Identification of Organic Compounds“, Wiley
4. Houben-Weyl, Organikum, Wiley-Vch
5. Hesse, Meier, Zeh: „Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie“, Thieme
6. Friebolin: „Ein- und zewidimensionale NMR-Spektroskopie“ Vch
7. Kalinowski, Berger, Braun: „<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie“, Thieme
8. Bellamy: „Ultrarotstrahlung und Chemische Konstitution“
9. Günzler, Böck: „IR-Spektroskopie“
10. Budzikiewicz: „Massenspektroskopie“
11. uva ...

### Kataloge:

- „Handbook of tables for Organic compound identification“, CRC Press
- Aldrich Library of IR spectra
- Aldrich Library of C13 and H1 FTNMR spectra
- Frei zugängliche Datenbanken, z.b. „SDBS“

## 1.2 Ethertrennungsgang

Grundsätzlich sind unbekannte Substanzen und -gemische mit gebührender Vorsicht zu behandeln. Die Anwesenheit toxischer, ätzender, mutagener oder teratogener Verbindungen (als Spuren oder Hauptkomponente) ist zunächst als wahrscheinlich anzunehmen!

Entsprechende persönliche Schutzmaßnahmen sind zu ergreifen (Laborkittel, Schutzbrille ...). Vorproben vor Durchführung des Trennungsganges:

1. Geruch - Schlussfolgerungen?
  2. Farbe?
  3. Homogene Phasen? Suspension? Emulsion?
  4. Flüchtigkeit, Stabilität gegen Erhitzen, nicht flüchtige Rückstände? → Eindampfen auf dem Uhrglas
  5. Saure oder basische flüchtige Anteile? - Nachweis durch Erhitzen im RG mit einem PH-Papier
  6. Wasserlösliche Anteile? Probe im RG mit Wasser → Schlierenbildung & PH-Wert
  7. Volumenänderung beim Lösen
  8. Verhalten gegen Natronlauge: Zugabe von 2N NaOH zur Probe im RG:
    - a) Auflösung?
    - b) Veränderung der Phasenzahl
    - c) Salzbildung und Auflösung
    - d) Verfärbung → Reversibel? (z.b. Nitrophenole - braun)
    - e) Verfärbung → Irreversibel? (z.b. Aldol-Kondensationen)
    - f) Im Trennungsgang alkalische Schritte zügig und unter Luftausschluss durchführen (Oxidation der Substanz mit  $O_2$ )
  9. Wasserdampflichkeit höher Siedender Verbindungen? → Im RG eine Probe der Substanz mit 1-2 ml  $H_2O$  zum Sieden erhitzen → trübes Destillat im übergestülpten Erlenmeyerkoblen enthält wasserdampfliche Verbindungen
  10. Peroxide im Ether? Gelbfärbung beim Schütteln in essigsaurer KI-Lösung. Jede Charge Ether, insbesondere auch nach dem Arbeiten mit Peroxydverbindungen oder längerem Lagern testen!
-

## 2 Ethertrennungsgang

Falls Feststoffanteile in der Analyse enthalten sind, diese *vorher* absaugen und *nachher* in den Sumpf geben!

Zunächst: Abdestillieren der Anteile mit  $K_p < 120^\circ\text{C}$ ! (Sehr wichtig, da diese Anteile sonst leicht verloren gehen!)

Den genauen Ethertrennungsgang finden Sie im Anhang bildlich veranschaulicht, 5.1 auf Seite 20, 5.2 auf Seite 21, 5.3 auf Seite 22. Diese Schemen sind nicht ohne Grund fortlaufend Numeriert, sondern sollten in dieser Reihenfolge abgearbeitet werden!

### 2.1 Destillat D1

weitere Auftrennung:

- Destillative Trennung
- Reinigung der leichtflüchtigen Komponenten
- Identifizierung

Die Analyse beziehungsweise der Destillationssumpf (und vorher abgetrennte Feststoffe, wenn etherlöslich) mit der 3 bis 5-fachen Menge *Diethylether* versetzen.

Tritt eine Trübung auf eventuell etwas mehr Ether zugeben und die nicht löslichen Verbindungen sich absetzen lassen. Danach wird abgesaugt.

Man erhält die *Etherphase E1* sowie nach waschen mit Ether den *Rückstand R1*.

Der Rückstand R1 besteht aus polaren Verbindungen:

1. Zucker
2. Polyole
3. Polyamine
4. Polycarbonsäuren
5. Amine (Wenn nicht zuvor abdestilliert)
6. Zwitterionene
7. Salzen
8. höher kondensierte Aromaten

## 2.2 Trennung der etherlöslichen Fraktion *E1*

Bei Anwesenheit wasserlöslicher Verbindungen:

Die etherische Lösung (ca 50 ml) wird mit 3 \* 30 ml  $H_2O$  extrahiert und die vereinigten wässrigen Lösungen mit 20 ml Ether Gegengeschüttelt (erneut extrahiert)!

**Merksatz:** „Ether kommt später“  $\longrightarrow$  wässrige Phase im Scheidetrichter unten!

In der *Wasserphase (W2)* finden sich:

- Polyole
- Hydroxycarbonsäuren
- (Poly-)Carbonsäuren
- einige Aminosäuren
- Sulfonsäuren
- Aminoalkohole
- Aminophenole
- weniger Ester
- niedere Amine
- Polyamine

Die vereinigten *etherischen Phasen (E2)* (etherlöslich, wasserunlöslich und nicht-flüchtig) werden zu *W3 und E3* weiterverarbeitet:

es wird mit mehreren Portionen 10%iger  $NaHCO_3$ -Lösung (entspricht einer gesättigten Lösung) ausgeschüttelt bis kein  $CO_2$  mehr entweicht. Man achte hierbei auf den entstehenden ÜBERDRUCK! Die vereinigten wässrigen Phasen *W3* werden mit etwas Ether „zurückgeschüttelt“ und der Ether zur Phase *E3* gegeben.

*W3* enthält amphotere Verbindungen, stark saure Phenole und Carbonsäuren.

*E3* enthält Neutralstoffe, Basen, schwach saure Phenole.

Die Weiterverarbeitung von *W3* erfolgt zu *W4 und E4*: Ansäuern mit  $HCL$  und mit 3 \* 30 ml Ether extrahieren. Amphothere Stoffe finden sich in *W4* Säuren und Phenole in *E4*.

Die weiterverarbeitung von *E3* erfolgt zu *W5 und E5* durch extraktion mit  $NaOH$  (VORSICHT: 3 mal Gegenschütteln). Es werden saure Verbindungen wie Phenole, einige Carbonsäuren (auch auch leicht hydrolysierenden Estern), stark  $CH$ -acide oder  $NH$ -acide Verbindungen sind in der wässrigen Phase *W5* und werden durch Ansäuern mit  $HCL$  und Extraktion mit Ether gewon-

---

nen. Diese Fraktion heißt *E6*.

Die etherische Phase *E5* wird zu *W7* und *E7* durch Ansäuern mit *HCL*, trennen und Gegen-schütteln.

*W7* wird mit *NaOH* alkalisiert und mit Ehter extrahiert: Es resultiert eine Etherphase *E8*, in der wenig wasserlösliche organische Basen sein sollten und eine wässrige Phase *W8*, die keine organischen Produkte enthalten sollte.

Die etherische Phase *E7* sollte (nach sorgfältigen Trocknen - z.B. durch „einregnen“ von  $Na_2SO_4$ ) nur noch organische Neutralstoffe, inklusive sehr schwach basischer Arylamine und sehr schwach saurer Heterene enthalten. Hier können zum Teil direkte Identifizierungen versucht werden, besser ist jedoch der systematische Weg.

Einige Vorproben können wichtige Hinweise geben, die das Problem stark vereinfachen:

- Alkalische Reaktion? → Starke Basen, insbesondere Di- und Polyamine, Aminoalkohole ...
- Etherunlösliche Neutralstoffe: Neben Salzen organische Säuren oder Basen insbesondere Polyhydroxyverbindungen (Zucker, ...), Betaine wie Aminosäuren (N?, Löslichkeit in *NaOH* und *HCL*, Ninhydrin?) und einige starke H-Brücken bildende Verbindungen (Imide, Hydrazide, ...) auch einige Aromaten wie Phenanthren, Anthracen, Chinone ...
- Aromaten und Chinone können meist mit Toluol oder Chloroform extrahiert werden.
- Mit trockenem Erhitzen karamelisiert man Zucker (Geruch) und in Gegenwart von Aminosäuren findet die MAILLARD-Reaktion statt.

## 2.3 Systematische Trennung des festen Restes R1

Digieren mit Wasser trennt wasserlösliche Verbindungen (in *RW2*) von ether- und wasserunlöslichen (*R2*). *R2* wird mit konzentrierter *HCL* angesäuert und mit Ether extrahiert: *RE3* enthält etherlösliche Säuren, die z.B. aus den Salzen freigesetzt wurden.

Die sauer-wässrige Phase *RW3* wird mit *NaOH* alkalisiert und mit Ether extrahiert: Die Extraktion liefert *RE5* in der sich etherlösliche organische Basen (wieder aus den Salzen freigesetzt), in der wässrigen Phase *RW5* bleiben amphothere Verbindungen und stark hydrophile Verbindungen, wie Kohlehydrate, Aminosäuren, Harnstoff, Polyole, Polyether ...

Der ether- und wasserunlösliche Rückstand *R2* wird mit verdünnter Salzsäure digiert, filtriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält in der wässrigen Phase *RW4* die wasserlöslichen Säuren und den säureunlöslichen Rückstand *R4*, der mit 2N *NaOH* digiert wird: es lösen sich Säuren in der Fraktion *RW6* während unlösliche Neutralstoffe als *R6* zurückbleiben. Die in der etherischen oder wässrigen Phasen vorhandenen Verbindungen können zum Teil durch

---

Salzbildung in der Ursubstanz sowohl in der etherlöslichen Fraktion *E1* wie im Rückstand *R1* vorhanden sein!

Behandlung der etherlöslichen Phasen wie üblich, die wasserlöslichen Phasen müssen im allgemeinen neutralisiert und eingedampft werden. Man beachte hierbei die Gefahr des Verlustes von wasserdampfgefährlichen Komponenten (Man erkennt dies an der Trübung des Destillates und dem PH-Wert). Aus dem trockenen Rückstand (*NaCl* und organische Verbindungen) müssen die Verbindungen extrahiert werden, z.B. mit Ethanol oder Aceton.

**Alternative:** Die Isolierung gut wasserlöslicher Verbindungen aus wässriger Lösung: Extraktion mit Hilfe eines Perforators. Hilfreich ist ebenfalls oft Aussalzen, insbesondere mit *NaCl*. Zur Extraktion von Säure kann die wässrige Phase mit Phosphorsäure angesäuert werden, bei Basen verwendet man hingegen Pottasche, eventuell sogar Ätzkali. Wasserdampfdestillation trennt dampfgefährliche Verbindungen vom nicht dampfgefährlichem Rückstand. Dampfdestillation des mit Phosphorsäure angesäuerten Destillates trennt neutrale und saure von basischen Verbindungen. Letztere sind durch Alkalisieren extrahierbar oder destillierbar und Trennung von neutral und sauer durch Wasserdampfdestillation nach Alkalisieren.

## 2.4 Trennung wasserlöslicher Verbindungen

Das Gemisch wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Die Trennung erfolgt in wasserdampfgefährliche Anteile *WD1* vom Rückstand *R1*. Der Rückstand wird danach eingedampft und im Ethertrennungsgang weiterverarbeitet.

Der wasserdampfgefährliche Anteil *WD1* wird mit Phosphorsäure angesäuert und erneut mit Wasserdampf destilliert. Die Basen *R2* werden damit von den neutralen und sauren Verbindungen *WD2* abgetrennt.

Alkalisieren von *R1* mit *NaOH* und anschließende Wasserdampfdestillation liefert eine wässrige Lösung von Aminen *WD3*, dessen Isolierung durch Perforation (eventuell aus mit *K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* gesättigter oder *NaOH* alkalisierter Lösung) oder durch Zusatz von Salzsäure und Eindampfen ( $\rightarrow$  Hydrochloride) erfolgen kann.

Das Destillat *WD2* wird alkalisiert und erneut mit Wasserdampf destilliert  $\rightarrow$  *WD4* und Rückstand *R3*. *WD4* enthält flüchtige Neutralstoffe und *R3* die Natriumsalze flüchtiger Säuren.

Das Destillat *WD4* wird mit gesättigter *K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* (oder mit  $\frac{1}{5}$  Volumen Aceton versetzt und dann mit *K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* gesättigt) und die organische Phase abgetrennt. Destillation, Prüfung auf Alkohole, Aldehyde, Ketone ...

Der Rückstand *R3* wird wiederum mit Phosphorsäure angesäuert und Wasserdampfdestilliert

---

→ wässrige Lösung der freien Säuren.

**VORSICHT!** ist bei Anwesenheit leicht hydrolysierbarer Verbindungen wie einige Ester geboten (süßlicher Geruch). Hier muss ein anderes Schema angewendet werden: Sättigen der wässrigen Analyse mit  $K_2CO_3$  unter Kühlung, danach Abtrennen der organischen Schicht *O1* von der Salzlösung *W1*.

*O1* wird mit Phosphorsäure neutralisiert und im Wasserdampf destilliert → *WD1* und *R1*. *R1* enthält Basen. Die Lösung wird also mit *NaOH* alkalisiert und eventuell im Wasserdampf destilliert.

*WD1* wird nun wiederum mit gesättigter  $K_2CO_3$  unter Kühlung extrahiert/perforiert. die Salzlösung *W1* wird mit Phosphorsäure angesäuert. Diese Phase heißt *ND1* und enthält schwerlösliche Säuren. *W2* wird mit Wasserdampf destilliert → *WD1* (flüchtige Säuren) und Sumpf *S1*. Der Sumpf wird bis zur Trockene eingedampft (VORSICHT: Nicht pyrolysieren!) und enthält nichtflüchtige, wasserlösliche Säuren, die mit heißen Ethanol extrahiert werden können.

## Etherphasen Trocknen

Sämtliche Etherextrakte sind vor den analytischen Reaktionen mit einem inerten Trockenmittel (z.B. 20 minütige Einwirkung von  $Na_2SO_4$  bzw gemörsertem  $CaCl_2$ ) sehr gut zu trocknen. Erst dann ist der Ether abzudestillieren. Bei der Vermutung einer flüchtigen Verbindung im Destillat wird eine Kolonne empfohlen.

Prinzipiell können in einem Etherextrakt mehrere Verbindungen vorliegen: auf Einheitlichkeit prüfen! (DC, GC, IR, Destillation).

## 2.5 Trennung innerhalb einer Gruppe

Die *physikalische Trennung*:

- **Destillation**
- Wasserdampfdestillation
- Kristallation
- Sublimation
- Chromatografie (DC, GC, HPLC ...)

Die *chemische Trennung* ist weitaus komplexer, hier ein paar Beispiele:

---

- Aldehyde & Ketone von anderen Neutralverbindungen  $\rightarrow$  Extraktion als Hydrogensulfidaddukte oder Bildung der kristallinen Dinitrophenylhydazone (gelber bis roter/rotbrauner Niederschlag)
- Alkohole aus Neutralverbindungen: Bildung der Dinitro- oder p-Nitrobenzoate
- Trennung von Amingemischen  $\rightarrow$  Siehe Hinsberg in der Literatur
- Ether von (Nitro-, Halogen-)Kohlenwasserstoffen: Extraktion mit konzentrierter  $HCl$  oder  $H_2SO_4$
- Alkyl-Cl, -Br, -I von Kohlenwasserstoffen und Ethern über Grignard und  $CO_2$
- Ester von alkalistabilen Neutralstoffen: Verseifung VORSICHT!: Neuer Alkohol und neue Carbonsäure!!!
- Carbonsäure von Phenol: Extraktion bei  $pH = 8,5$

## 2.6 Identifizierung der *isolierten* Verbindung

Die Identifizierung erfolgt durch Vorproben, Gruppenreagentien und schließlich die Derivatisierung.

Bayer-Probe und Bromaddition: spontane Entfärbungen weisen auf Alkene hin.  
Brechungsindex-Bestimmung unterscheidet Aromaten, Nitroverbindungen und stark halogenierte Verbindungen mit  $n_D > 1.5$  von Aliphaten!

Die Heteroatomnachweise:

1. Stickstoff:
    - a) Organische Base: Hydrolyse
    - b) Nicht basischer Stickstoff: Nitril, Amid, Di- & Triarylamine, Pyrrole ...
    - c) Nitroverbindungen
  2. Schwefel:
    - a) Sulfonsäure: *sauer!*
    - b) Thioether
    - c) Thiole: Geruch
    - d) Sulfone, Sulfoxide, ...: weder sauer noch Geruch
  3. Halogene: Hydrolyse und Substitutionsreaktionen & Grignard
-

## 4. Aromaten:

- a) etwas  $AlCl_3$  auf die Wandung im RG
- b)  $CHCl_3$ -Lösung der Analyse  $\rightarrow$  intensive Verfärbungen deuten auf  $S_EAr$ -fähige Arene (z.B. Triarylmethane)

## 5. Brennproben:

- a) relatives Verhältnis von C/H/O in Abhängigkeit von Flammenfärbung
- b) saure Verbrennungsgase  $\rightarrow$  Halogene
- c) Verpuffen: Poly-Nitroverbindungen, Azide ...

## 6. Fluoreszenztests:

- a) weisen hin auf Verbindungen, die ein konjugiertes Doppelbindungssystem besitzen (Enole, Polyene, Arene, ...)
- b) erscheinen bei 254nm Licht als dunkle Flecken auf hellem Grund durch Indikatoren auf den DC Platten
- c) Größere Konjugierte Verbindungen (Stilbene, kondensierte Arene ...)

## 2.7 Nachweis von Hetheroatomen

Hinweise in Vorproben:

- alkalische Dämpfe (feuchtes pH-Papier  $\rightarrow$  meist Amine & Thioether)
- Thiole: Geruch
- saure Verbrennungsgase (feuchtes pH-Papier)  $\rightarrow$  Halogene
- stark Sauerstoffhaltige Verbindungen ergeben eine bläuliche Flamme (KEINE sauren Verbrennungsgase!)
- Beilsteinprobe: Substanz auf ausgeglühten Kupferdraht in Brennerflamme. Ergibt sich eine blaugrüne sehr intensive Flammenfärbung weist dies auf chlor und bromhaltige Verbindungen hin (*sehr empfindlich*)
- Natriumaufschluss: VORSICHT!! SCHUTZSCHEIBE

Nachweis von Hal, S & N in gereinigten Verbindungen: Zunächst wird eine Reaktion mit Natrium in Kälte durchgeführt. Diese weist auf bei Gasentwicklung und Verfärbung auf acide H-Atome oder reduzierbare Verbindungen hin. VORSICHT: Polynitroverbindungen reagieren sehr heftig und schnell (Explosion)!

---

*Reaktionsanweisung:* ca 50mg Substanz in ein kleine RG geben und ein linsengroßes Stück Na ca 4 cm oberhalb der Substanz auf die Glaswandung legen und mit der Bunsenflamme das Natrium schmelzen, sodass es in die Lösung läuft. in der heißen Zone der Flamme ca 1-3 Minuten auf Rotglut erhitzen und auf sichtbare Reaktionen achten. Dann das noch glühende Reagenzglas in einem Becherglas in ca 20 ml Wasser fallen lassen, sodass es zerplatzt und das restliche Natrium abbrennt! (ACHTUNG: Natrium kann auch verspritzen → Schutzscheibe!)

Ist alles abreagiert wird filtriert. Ein vorheriges Üben der Reaktion wird dringen empfohlen, sich eignende Verbindungen sind unter anderem Tosylchlorid, Pyridin oder Dimethylanilin.

Bei niedrig siedenden Flüssigkeiten: ca 5 Tropfen Analysesubstanz in ein kleines RG geben, ca 3-4 cm darüber ein losen Glaswollstopfen anbringen, und darauf das Natrium legen. Im schräg gehaltenen RG Na erhitzen bis es schmilzt, dann das RG allmählich senkrecht stellen, sodass die Substanz siedet und Dämpfe auf das heiße Natrium treffen. Diese Reaktion sollte unter Aufglühen ablaufen. Wenn sämtliche Verbindung verbraucht ist, folgt eine Aufarbeitung wie oben beschrieben, aber mit erhöhter Vorsicht!

Nachweis von Schwefel: Einige Tropfen der Lösung mit verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure versetzen und auf den Geruch achten. Eine Reaktion mit Bleiacetat (In Lösung oder Bleiacetatpapier) ergibt eine schwarze Fällung.

Nachweis von Halogenen (Cl, Br, I): nach Ansäuern mit  $HNO_3$  und Aufkochen (Warum???) erfolgt ein weißer bis gelblicher Niederschlag bei Zugabe von Silbernitratlösung. Die Unterscheidung von Brom und Iod erfolgt indem man mit  $CH_2Cl_2$  oder  $CHCl_3$  die sehr schwach salpetersaure Lösung unterschichtet und einige Tropfen  $KMnO_4$ -Lösung hinzugibt. Nach leichtem schütteln wird überschüssiges Permanganat durch Zugabe von Oxalsäurelösung zerstört und die Verfärbung der organische Schicht beobachtet:

- keine: Nur Chlor enthalten
- gelb bis braun: Brom enthalten (Evtl Iod)
- beim Zusatz von einigen Tropfen Allylalkohol → Violett färbung weist auf Iod hin!

Flournachweis: Entfärbung eines Alizarin-Zirkon-Farblackes oder nach Eindampfen: „Kriechprobe“

Stickstoffnachweis nach Lassaigne: 2ml des noch alkalischen Filtrates werden mit ca 70mg  $FeSO_4$  versetzt. Die grünliche Suspension wird kurz zum Sieden erhitzt und mit verdünnter  $HCl$  angesäuert. Blau oder grüner Färbung deutet auf die Anwesenheit von Stickstoff hin, bei einer gelben Färbung muss vorher mit KF maskiert werden!

Hydrolisierbare Halogene: Analysesubstanz in Ethanol mit einigen Tropfen  $AgNO_3$ -Lösung versetzen:

- Bei sofortiger Fällung: ...oniumhalogenide & Säurechloride
- bei langsamer Fällung: reaktive Alkylhalogenide (Tert-, benzyl-, allyl-...)
- beim Erhitzen: primäre und sekundäre Alkylhalogenide, stark alkylierte Arylhalogenide & vicinale Dibromide
- keine Fällung: Aryl- & Vinylhalogenide und einige hochchlorierte Verbindungen

## 2.8 Nachweis funktioneller Gruppen

Eine Reihe funktioneller Gruppen kann direkt aus dem IR-Spektrum abgelesen werden → „lokalisierte Gruppenschwingungen“. Da z.B. verschiedene kumulierte Doppelbindungssysteme und Dreifachbindungen im Bereich  $1920 - 2300 \text{ cm}^{-1}$  erscheinen oder eine starke Bande bei  $1750 \text{ cm}^{-1}$  zwar eine Carbonylgruppe abbildet, aber in welcher Funktionalität: Keton, Ester, Urethan, konjugiert kann eine chemische Unterscheidung der Funktionalitäten weitere wichtige Hinweise zur Identifizierung liefern.

**Aldehyde, Ketone:** Dinitrophenylhydrazin liefert orange bis dunkel rote ND (VORSICHT: MEK als Vergällungsmittel in Ethanol)- kann als Derivat zur Identifizierung verwendet werden! Fuchsin-schweflige Säure: violette Färbung mit Aldehyden, Tollens oder Fehling unterscheidet reduzierende von nicht reduzierenden: Aldehyde / Ketone ...

### Alkohole:

OH- und C-O-Banden, Gasentwicklung (auf Wasserfreiheit achten!) mit Natrium, mit Cer-Ammoniumnitrat färbt sich die Lösung grün-braune bis rotbraune Lösung oder Niederschlag bei alkoholischen und phenolische OH, starkes Oxidationsmittel, dass Polyole oder sogar Hydrochinon- und Brenzkatechinether oxidiert und somit wieder entfärbt.

**Primäre und sekundäre Alkohole:** Oxidation mit  $\text{CrO}_3$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergibt grünes Cr(III). Mit *Lukas-Reagenz*:  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{HCl}$  konz und Alkohol ergibt sich bei niederen primären Alkoholen eine klare Lösung (bei Höheren nur teilweise Auflösung), sekundäre und allylische Alkohole lösen sich, trüben sich aber nach einigen (3-5) Minuten → Alkylchloride. Tertiäre Alkohole (und Benzylalkohole) werden, wenn gelöst, augenblicklich umgewandelt.

*Polyole (1,2-Diole etc):* Komplexierung von Kupfer, auch nach Alkalisieren, entfärben von Phenolphthalein-gefärbter Borax-Lsg.

*Amide:* Umwandlung in Hydroxamsäuren und deren Farbreaktion mit Fe-(III).

Aromatische Amide durch Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Aliphatische Amide durch Umsetzung mit Hydroxylamin\*HCl

---

*Nitrile*: Bittermandel-Geruch von Benzonitrilen, Nitril-Bande im IR (Intensität sehr stark vom Substitutionsmuster abhängig oder Umwandlung in Hydroxamsäure mit Hydroxylamin und KOH. Der Nachweis erfolgt hierbei durch Fe-(III)-Farbreaktion.

*Amine*: Isonitril-Probe (für primäre Amine). Der Nachweis kann auch über die Basizität, die Ninhydrin-Reaktion oder die Oxidation mit Chloranil von aliphatische Amine zu orangen bis roten Verbindungen erfolgen. Aromatische bilden grüne bis violette CT-Komplexe (diese sind auch für DC geeignet). Mit Dinitrochlorbenzol bilden primäre (und sekundäre) Amine gelbe Dinitroaniline.

*Ester*: Nachweis erfolgt durch C=O und C-O-Schwingungen im IR, dem süßlichen Geruch oder durch ROJAHN-Probe: Verseifbarkeit nachgewiesen durch Entfärbung einer mit NaOH gerade alkalisch gemachten ethanolischen Lösung der Analysesubstanz mit Phenolphthalein, Reaktion mit Hydroxylamin zu Hydroxamsäure, dann Umsetzung mit Fe-(III)-Salz.

*Ether*: Nachweis durch Geruch, oder der C-O-Bande im IR! Chemisch schwer von KW zu unterscheiden, lösen sich in konz Salzsäure oder konz. Schwefelsäure, Spaltungen mit HJ oder HBr, niedere können so in Alkylhalogenide überführt werden und als solche derivatisiert werden.

*Methylketone und 1-substituierte Ethanole*: Nachweis über LIEBENSche Haloformprobe

*Nitroverbindungen*: Oxidieren mit  $Fe(OH)_2$  (graugrünes  $Fe(OH)_2$  ist ein sehr starkes Reduktionsmittel): Zusatz einer alkoholischen Lösung einer Nitroverbindung, Nitrites, Nitrates, (sogar Hydroxylamines) gibt braunes bis schwarzes  $Fe(OH)_3$ . Primäre aliphatische Nitroverbindungen geben mit  $NaNO_2$  Nitrosäuren deren Anion rot ist, sekundäre Nitroverbindungen geben blaue.  $CHCl_3 \rightarrow$  extrahierbare Pseudonitrole. Insbesondere Nitroarene können mit Sn/HCl oder  $SnCl_2$  zu Aminen reduziert werden, die dann als Amine nachgewiesen werden können *Mercaptane*: Nachweis durch Geruch, mit  $Nitrit/H^+$  zu roten Thionitrosoverbindungen, mit Cu-(II) fällbar.

Sind die funktionellen Gruppen einer Verbindung aus spektroskopischen und chemischen Untersuchungen bekannt, werden die Verbindungen derivatisiert: d.h. mit Reagenzien umgesetzt, die für ihre allgemeine Anwendbarkeit und Bildung (hoch) schmelzender, durch Umkristallisation reinigbarer Derivate bekannt sind. Die Schmelzpunkte solcher Verbindungen sind in einigen Tabellenwerken aufgelistet (aufsteigend, nach Derivaten getrennt). Die klassische Analytik stellt zunächst zwei Derivate her, deren Schmelzpunkt nach Umkristallisation gemessen wird und mit den Tabellen abgeglichen wird (Vertrauensbereich  $+5^\circ$  > eigener Schmelzpunkt  $>-20^\circ$ ). Bei Übereinstimmungen (und Vergleich mit anderen Informationen wie Löslichkeit, Vorproben . . .) wird mindestens ein solches Derivat mit einer authentischen Probe erzeugt dieses umkristallisiert und der Mischschmelzpunkt bestimmt. Dazu wird das Derivat der Analysenprobe, das der Vergleichsverbindung und eine Mischung beider parallel geschmolzen. Wenn der Schmelzpunkt des Gemisches zwischen den Schmelzpunkt von Analyse und Referenz liegt (die nicht mehr als

ca 5 - 10° voneinander abweichen sollen) so ist mit hoher Sicherheit die Identität anzunehmen, liegt der Schmelzpunkt der Mischung unter denen von Analyse und Referenz, so ist Identität auszuschließen. Die Bestimmung des Schmelzpunkt sollte in der Nähe des Schmelzpunkt nur mit Heizraten von ca 1° pro Minute erfolgen.

## 2.9 typische Derivatisierungen

*Alkohole:* Umsetzung mit p-Nitro- oder 3,5-Dinitrobenzoylchlorid: Nitrobenzoate (recht hydrolyseempfindlich) (Bei Estern kann eine Umesterung mit den Nitrobenzoesäuren recht schnell zur Identifizierung des Alkoholteiles dienen) oder Umsetzung mit Nitrophthalsäureanhydrid zu titrierbaren Nitrophthalhalbestern. Niedere primäre oder sekundäre Alkohole in wäßriger Lösung (z.B. aus Hydrolysen von Alkylhalogeniden, Estern) können in warme verdünnte Dichromat/Schwefelsäure getropft werden, wobei ein Teil des Aldehyds/Ketons mit Wasser abdestilliert → Derivatisierung als Dinitrophenylhydrazon in der Vorlage. Umsetzung von Alkoholen mit Naphthylisocyanat (evtl Triethylamin-Zusatz) zu Naphthylurethanen oder NACHWEIS von Alkoholen mit LUKAS-Reagenz zu Alkylchloriden und deren Derivatisierung.

*Phenole:* Umsetzung mit Chloressigsäure zu Aryloxyessigsäuren, Naphthylurethane (*NEt<sub>3</sub> – Zusatz!*), Nitrophthalhalbester, Umsetzung mit p-Br-, p-Nitro- oder p-Phenylphenacylbromid zu Phenacylethern oder Acetylierung mit Acetanhydrid/DMAP.

*Aldehyde, Ketone und deren Acetale:* NACHWEIS erfolgt durch Umsetzung mit salzsaurem Dinitrophenylhydrazin zu Dinitrophenylhydrazonen oder mit Semicarbazid und *HCl* zu Semicarbazonen oder Dimedonderivaten.

*Amine:* Bildung von Sulfonamiden (z.B. aus HINSBERG!) oder Umsetzung mit Nitrophthalsäureanhydrid:

- Keine Rk für tertiäre Amine
- baselösliche Phthalamsäure aus sekundären Amininen
- baseunlöslichen Phthalimid aus primären Amininen

Des weiteren Quaternierung mit *CH<sub>3</sub>I* zu quaternären „Methiodiden“ (schwierige Unterscheidung, wieviele Methylgruppen neu am Amin sind). Lösen in absolutem Ether und einleiten von *HCl*-Gas (aus *NaCl* und *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*) um Aminhydrochloride (oft hygroskopisch!) darzustellen.

*Aminosäuren:* am besten Chromatographisch z.B. mit Butanol/Eisessig/Wasser (8/2/2) und identifizierung der spots mit Ninhydrin. Empfindliche Aminosäuren: zunächst Umsetzung mit Dansylchlorid, dann Chromatographie, z.B. Essigsäure/Toluol. Immer mit Referenzverbindung! Bildung der Naphthylharnstoffe oder Benzamide.

*Carbonsäuren* (auch aus Hydrolysen von Estern, Amiden, Nitrilen): Umwandlung in die Säurechloride mit Thionylchlorid und Umsetzung mit Ammoniak, Anilin, besser mit *p*-Toluidin zu Amiden.

*p*-Nitrobenzylester und *p*-substituierte Phenacyl ester: diese können aus wasserhaltigen Lösungen mit den Phenacylhalogeniden gewonnen werden (wichtig für die Identifizierung der Säurekomponente eines Esters). Carbonsäureester müssen als Alkohol- und als Säurekomponente bestimmt werden (siehe dort). Auch: Nachweis der Carbonsäure durch Aminolyse des Esters mit Benzylamin, durch Aminolyse mit *p*-Toluidin (GRIGNARD-Reagenz als Base meist notwendig). Chinone sind meist kristallin, durch Acetanhydrid in Gegenwart von *Zn* werden sie zu den Hydrochinon- oder Brenzkatechin-diacetaten reduziert/acyliert.

*Ether*: müssen in beide Teile gespalten werden (HBr/HOAc oder HI) und dann die Alkylhalogenide und evtl Phenole identifiziert werden. Höher siedende Ether können z.T mit Dinitrobenzoylchlorid/*ZnCl*<sub>2</sub> gespalten werden. Rein aromatische Ether werden nicht gespalten.

*Halogenalkane* & *Benzylhalogenide* werden nach Identifizierung des Halogens am besten mit Thioharnstoff umgesetzt und das Alkylthiuroniumsalz mit Pikrinsäure zu einem schwer löslichen Salz gefällt und umkristallisiert. Eine GRIGNARD-Reaktion kann durchgeführt werden, *CO*<sub>2</sub> – Zusatz führt zur Carbonsäure (vide supra), ein Zusatz von Naphthylisocyanat führt zum Naphthylamid. Geminale Dihalogenverbindungen geben durch Hydrolyse Aldehyde, Ketone Carbonsäuren.

*Halogenaromaten* können über GRIGNARD-Reaktionen umgewandelt werden, einfacher ist meist die Chlorsulfonierung und Umsetzung zum Sulfonamid.

*Alkane* können am besten durch Gaschromatographie identifiziert werden.

*Alkene* addieren Brom oder werden mit Permanganat zu Diolen umgesetzt. Am besten ist auch hier die Gaschromatographie. Epoxidierung und Pinalolon-Umlagerung führt manchmal zu Ketonen.

*Alkine* lassen sich mit *HgSO*<sub>4</sub>/*H*<sub>2</sub>*SO*<sub>4</sub> hydratisieren und als Keton nachweisen (eventuell Problem der Regioselektivität!). IR und GC liefern auch Nachweismöglichkeiten.

*Aromaten*: Elektronenreiche Arene bilden leicht Charge-Transfer-Komplexe mit Pikrinsäure. Acylierung mit Phthalsäureanhydrid führt zu Aroylbenzoesäuren, Chlorsulfonsäure, dann mit Ammoniak zu Sulfonamiden. Die Nitrierung ist häufig zu unselektiv. Seitenketten können durch alkalisches Permanganat zu Benzoesäuren abgebaut werden.

*Carbonsäurenitrile und -amide*: Diese Gruppe ist in IR-Spektren meist sehr gut zu erkennen. Eine Hydratisierung eines Nitrils zum Amid gelingt meist mit konz. *H*<sub>2</sub>*SO*<sub>4</sub> bei ca 100°C. Die Hydrolyse der Carbonsäureamide gelingt durch saure Hydrolyse mit Salzsäure oder alkalische Hydrolyse mit *KOH*/Diethylenglycol, braucht aber meist erhebliche Zeit. Neben der

---

Carbonsäure muß auch das Amin (z.B. Absorbieren flüchtiger Amine in HCl-haltiger Vorlage) identifiziert werden (außer bei Nitrilen als Edukten).

*Sulfonsäuren* werden in Sulfonylchloride umgewandelt ( $PCl_5$ ) und als Amide identifiziert, Alkalisalze der Sulfonsäuren und *S*-Benzylisothiuroniumchlorid geben in wäßriger Lösung nach Salzsäurezusatz oft gut kristallisierende Salze.

*Thiole* kann man leicht mit Dinitrochlorbenzol zu gut kristallisierenden Thioethern umwandeln.

*Kohlenhydrate* können über Osazone, deren Drehwerte oder durch Chromatographie und Anfärbung mit Anisaldehyd/Schwefelsäure etc. nachgewiesen werden.

*Nitroverbindungen* werden zunächst mit Sn oder  $SnCl_2$  zu den Aminen reduziert (siehe Seite [13](#)).

---

### 3 Notizen zur Dünnschicht-Chromatographie

(DC - *engl* TLC = thin layer chromatography)

Das ständige Hilfsmittel des Organikers, zur Verfolgung von Reaktionen, Reinigungsoperationen, zur Beurteilung der Reinheit und zur Beurteilung chemischen wie physikalischen Verhalten. Vorbereiten und Entwickeln eines Chromatogrammes:

1. Wahl der stationären Phase: meist  $SiO_2$  auf Al (saure stationäre Phase aber auch  $Al_2O_3$  (basisch/neutral/sauer), Cellulose, Polyamid . . . auf Glas, Polyamid . . .)
2. Größe der DC-Karte: der Zahl der zu untersuchenden Fraktionen angepasst! Standardkarten (ca  $5cm * 8cm$ ) können mit einer scharfen Schere und etwas Übung in 3 Streifen geschnitten werden - für einen bis zwei Startpunkte ausreichend. Die Sorbensschicht darf vom Träger nicht abplatzen - sollte dem doch so sein, dieses Ende nach oben. Es ist sinnvoll, die unteren Ecken leicht schräg abzuschneiden um Kapillarkräfte zu vermeiden.
3. Wahl der mobilen Phase: Petrolether, Toluol, Essigester, Methanol (steigende Elutionskraft) und Mischungen benachbarter Eluenten sind die erste Wahl. Prinzipiell kann jedes LM als Eluent dienen (sofern genügend flüchtig und wenig viskos). Je nach Herkunft der Probe wählt man zunächst ein mehr oder minder polares Laufmittel um in der Folge die Polarität so zu steigern/senken, dass ein  $R_f$  von ca 0,3 resultiert. ( $R_f$  = Verhältnis der Laufstrecken von Substanz zu Eluent).
4. Systematischer Ansatz: Fleck auf DC-Karte. Mit Kapillare sukzessive Lösemittel steigender Polarität in das Zentrum des Fleckes bringen - Beobachtung des Fließverhaltens (Bei Carbonsäuren ist Zusatz von wenigen % Eisessig, bei Aminen einige % Triethylamin zum Eluenten häufig notwendig, um „Schmierer“ zu unterdrücken oder überhaupt die Verbindung zum Laufen zu bringen.)
5. Vorbereiten der DC: eine verdünnte Lösung der Substanz in leicht flüchtigem LM geringer Polarität wird mit einer Kapillare (z.B. durch Ausziehen von mit Brenner erweichten Pasteurpipetten) ca 1 - 1,5 cm oberhalb des unteren Randes der DC-Karte ein Fleck von ca 2 -3 mm Durchmesser erzeugt (bei sehr verdünnten Lösungen unter Abblasen des LM). Auf ca 5 cm passen bei etwas Übung mindestens 7 Spots. Die Flecke sollen nicht größer sein als 2 -3 mm Durchmesser, die Substanzmenge soll so bemessen sein, dass die Flecke nach der Entwicklung der DC nicht mehr als doppelt so groß sind. → Übungssache
6. Entwickeln der DC: Der Eluent wird in eine DC-Kammer (z.B. Glas ohne Ausguß mit Deckel und möglichst ebenem Boden, ca 0,5 cm hoch mit Eluent gefüllt. An der Wandung Filterpapier, das in den Eluenten eintaucht um eine dampfgesättigte Atmosphäre zu garantieren. DC-Karte (nur an den Kanten, nie auf der Fläche anfassen) mit Pinzette

schräg einstellen, so dass die Unterkante der Karte (Nicht die Flecke) in den Eluenten eintauchen, Verschließen (z.B. mit einem Uhrglas) und laufen lassen. Wenn die Lösemittelfront das obere Ende fast erreicht hat, herausnehmen, markieren (Bleistift!) und trocknen lassen, evtl anfühen.

7. Identifizieren: Farbe? UV-Absorption (254 nm), Fluoreszenz (366 nm), Jodkammer: in Joddampf werden nach einigen Minuten meist braune Flecken auch „nicht absorbierender“ Verbindungen sichtbar (selten violette oder farblose auf braunem Grund). Andere nicht oder wenig spezifische Reagenzien:  $KMnO_4$  (sofortige Entfärbung nur bei Alkenen, Alkinen [Aldehyden, Hydrazinen, Thiolen . . .] langsamere auch bei Alkoholen, Aminen, Phenolen . . . . Anisaldehyd/Schwefelsäure und ähnliche färben nach Erhitzen fast alles an.
  8. Spezifischere Derivatisierungen: *Tauchreagenzien!* Karte kurz in die Lösung eintauchen, dann meist trockenfühen oder bei  $100^\circ$  entwickeln. Z.B. Aldehyde, Ketone mit Dinitrophenylhydrazin, primäre Amine mit Ninhydrin, Amine allgemein mit DRAGENDORFFS Reagenz (essigsäures Tetraiodobismutat), Enolisierbare 1,3-Dicarbonylverbindungen und Enole (auch Phenol!) mit salzsaurem  $FeCl_3$ , stark reduzierende Verbindungen mit  $AgNO_3$  uva.
  9. Nicht geeignet: für leicht flüchtige Verbindungen oder unlösliche Verbindungen. Schwer flüchtige & polare Lösemittel z.B. DMSO, DMF, Diglyme aus Reaktionsmischungen stören!
-

## 4 Bestimmung von Mol- und Äquivalentmassen

- *Massenspektrometrie*: wird häufig zur Bestimmung der Molmasse eingesetzt, insbesondere die schonenden Verfahren FD, ESI und MALDI-ToF. EI hingegen führt zu Fragmentierung. Das Massenspektrum liefert Signale bei  $m/z$ : diese können, neben dem gesuchten Molekülion, auch Fragmente, Assoziate (z.B. Dimere, Hydrate..) mehrfach geladene Ionen (z.B. bei höher konjugierten, elektronenreichen oder mehrfach (de-)protonierbaren Verbindungen) oder Verunreinigungen sein. Letzteres ist besonders tückisch, da die Ionisierungswahrscheinlichkeit verschiedener Verbindungen sehr unterschiedlich sein kann.
- *Schmelzpunkterniedrigung*: Die Schmelzpunkterniedrigung ist das klassische Verfahren Stoffe bei geringer Stoffauswahl zu charakterisieren. Depression des Schmelzpunktes eines Lösemittels hängt von der molaren Konzentration des Gelösten und der kryoskopischen Konstante des Lösemittels ab. Einfacher und schneller ist die „Methode nach RAST“ - In Lösemitteln wie Campher u. ä. mit hoher kryoskopischer Konstante und relativ hohem Schmelzpunkt wirkt sich eine bestimmte Menge an Gelöstem weit stärker aus. Die Bestimmung geschieht durch zwei einfache Schmelzpunktsbestimmungen (vor und nach dem Zusammenschmelzen abgewogener Mengen). Ein Beckmann-Thermometer ist hier i.a. nicht notwendig.
- *Siedepunktserhöhung*: wird im allgemeinen nun noch sehr selten verwendet, kann aber im Praktikum an diversen Stellen durchgeführt werden. Zuerst wird der Schmelzpunkt des vermeidlichen Produktes gemessen, dann wird das vermeidliche Produkt mit etwas reinem gesuchten Stoff vermischt und nochmal gemessen. Erhält man den gleichen Schmelzpunkt, ist das Produkt gefunden, erfolgt eine Schmelzpunktserhöhung handelt es sich nicht gleiche Stoffe.
- Osmometrie, Dampfdruckosmometrie & Viskosimetrie werden hauptsächlich in der Polymerchemie verwendet (Zahlenmittel)

„Äquivalentgewichte“: Molekülmasse/funktionelle Gruppe: Maßanalytische Bestimmung funktioneller Gruppen bei bekannter Einwaage.

- *Direkt bestimmbare Funktionalitäten*: Amine, Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren durch Säure-Base-Titration gegen geeignete Indikatoren (eventuell unter Aufnahme einer Titrationskurve bei schwach basischen/sauren Verbindungen oder Verbindungen mit mehreren Protolysestufen). Amine werden meist in Eisessig mit Perchlorsäure gegen Kristallviolett titriert. Analytische Hydrierung (Messung des Wasserstoffverbrauchs bei Hydrierung über Pt, evtl Hydrierkurve). Redox titrationen (z.B. Oxidation von Thiolen mit Jod und Rücktitration mit Thiosulfat)(insbesondere

als Bestimmung von „Jodzahl“, Rhodanzahl etc bei der Qualitätsbestimmung fetter Öle etc.). Argentometrie (z.B. Ammonium- und Phosphoniumsalze & sehr leicht hydrolysierende Halogenverbindungen), Bestimmung acider H nach ÈÈREVITINOW: Umsetzung mit Methylmagnesiumhalogeniden in Anisol oder Diisoamylether und volumetrische Bestimmung des freigesetzten Methans.

- *Indirekt bestimmbare Funktionalitäten*: nach Umsetzung mit geeigneten Reagenzien wird eine freigesetzte Komponente bestimmt oder das Reaktionsprodukt umkristallisiert, eingewogen und eine neue Funktionalität bestimmt. *Oximitration*: Eine auf einen bestimmten pH-Wert eingestellte (meist Umschlagspunkt von Bromthymolblau) Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid wird mit dem Aldehyd oder Keton versetzt und nach deren Reaktion die Menge freigesetzter Salzsäure bestimmt. Alkohole über 3-Nitrophthalsäureester: Der Alkohol wird nach SCHOTTEN-BAUMANN - Variante EINHORN - mit Nitrophthalsäureanhydrid umgesetzt, umkristallisiert und der gereinigte Halbester in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure zurücktitriert. *Nitroverbindungen*: nach Reduktion mit *Sn* als Amin Alkylhalogenide (und leicht reagierende Alkohole wie tert. oder benzyliche nach Umsetzung mit *HCl*) durch Alkylierung von Thioharnstoff, Zugabe von Pikrinsäure zum Salkylisothiuroniumsalz, Umkristallisation des Pikrates und Titration in Eisessig mit Perchlorsäure gegen Kristallviolett. Alkine nach Hydratisierung ( $\text{Hg}_2^+$ ) über Oximitration. *Primäre Aminogruppen von Aliphaten, Aminosäuren*: Nach VAN SLYKE: Umsetzung mit salpetriger Säure und volumetrische Bestimmung des freigesetzten Stickstoffs. Titration von *Aminosäuren* nach SORENSEN: Die Umsetzung der freien Aminogruppe einer Aminosäure mit Formaldehyd reduziert deren Basizität - Rücktitration mit NaOH. *Dirole*: Spaltung mit Periodsäure, Umsetzung überschüssiger Periodsäure mit Iodid und Bestimmung freigesetzten Iods mit Thiosulfat. *tertiäre Amine*: Quaternierung mit Methyljodid und argentometrische Bestimmung des Jodids mit Chromat als Indikator. *Ester*: Durch alkalische Hydrolyse und Bestimmung des Alkali-Verbrauchs. *Organische Peroxide*: Umsetzung mit NaI in Eisessig/Propanol und Titration mit Thiosulfat. Quantitative Bestimmung von *Methoxyl und Ethoxyl* nach ZEISEL: Durch Spaltung der Ether mit Jodwasserstoffsäure (in Gegenwart von Phosphor), Abdestillieren des Jodalkans, auffangen in  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und gravimetrische Bestimmung des AgI bzw Titration.

- Titration von *Butyllithium, Naphthalin-Lithium* etc:

1. *einfache Variante*: Hydrolyse und Bestimmung des freigesetzten Alkali mit Salzsäure gegen Phenolphthalein (Nachteil: durch Zersetzung von BuLi entstandenes LiOH und LiH wird mit erfaßt.)
2. Doppeltitration: 1. Bestimmung des Gesamt-Alkali wie oben, dann Umsetzung eines Aliquots BuLi mit 1,2-Dibromethan, Hydrolyse und Bestimmung des Rest-Alkali und Bildung der Differenz. (Gilman, JACS 66 1944 1515; J. Organomet. Chem. 2 1964 447; insbesondere Gilman in Organic Reactions ca Band 6)

## 5 Schemata

### Trennung etherunlöslicher Rückstände

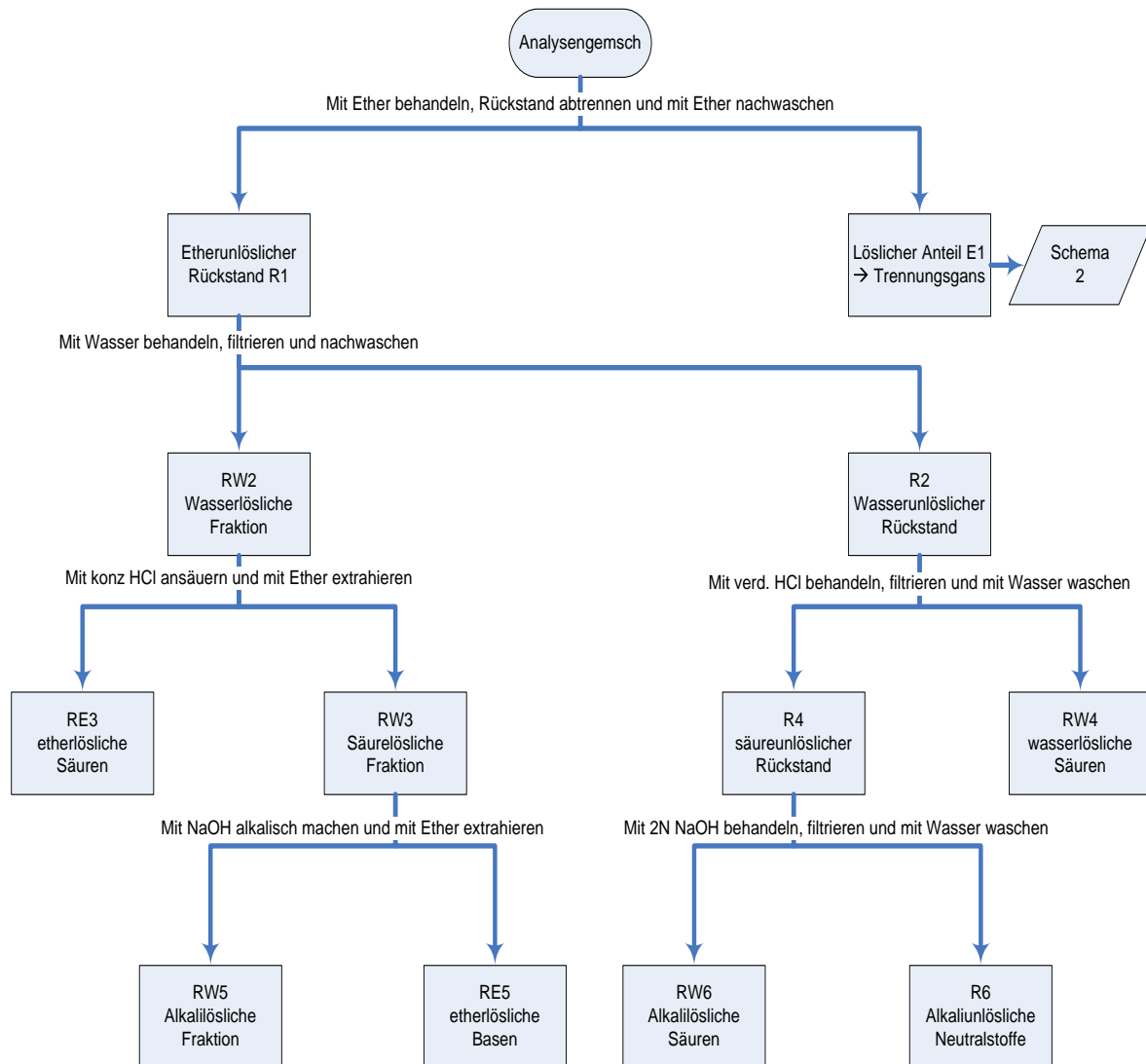


Abbildung 5.1: Schema des Ethertrennungsganges Nummer 1

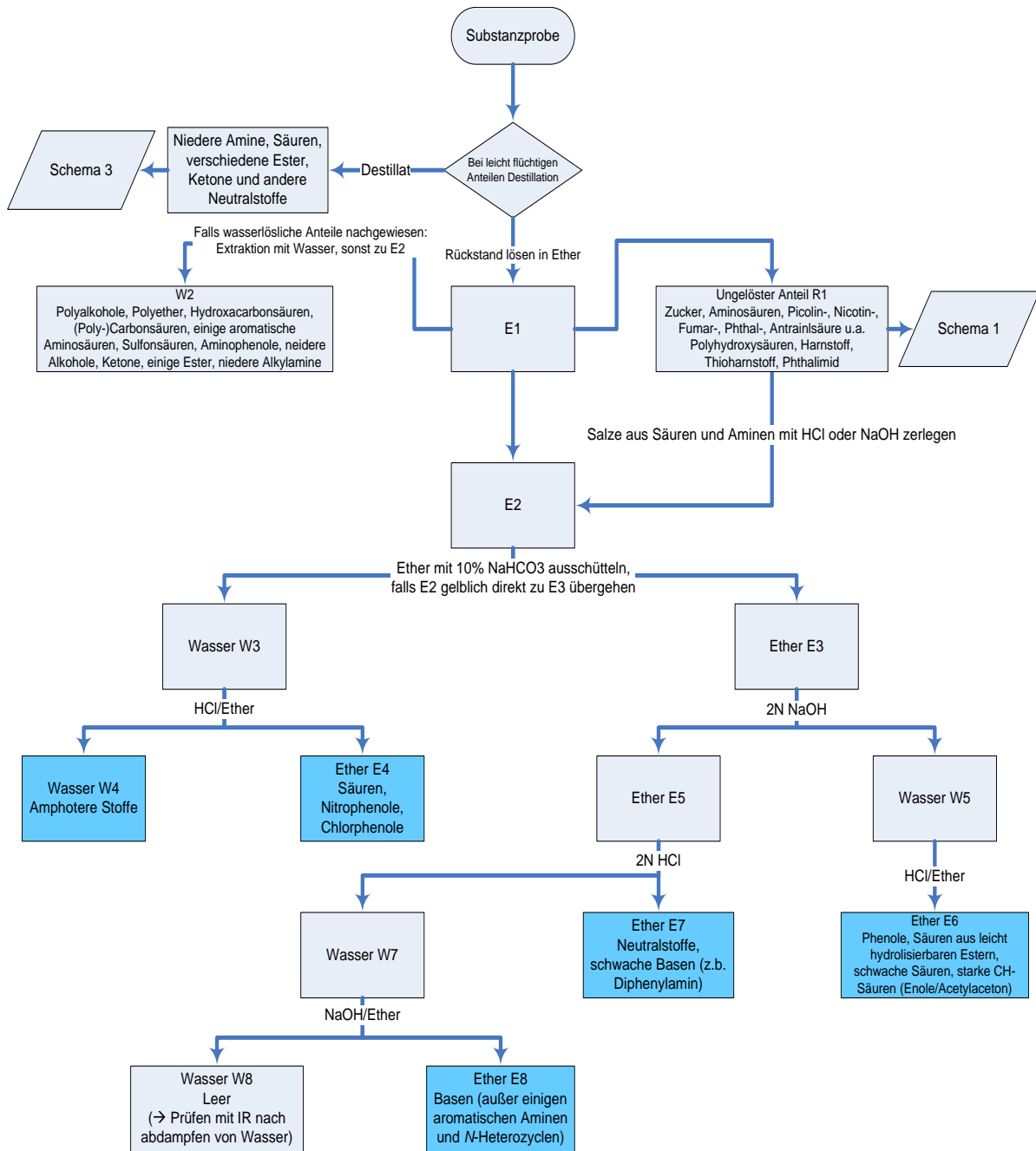


Abbildung 5.2: Schema des Ethertrennungsganges Nummer 2

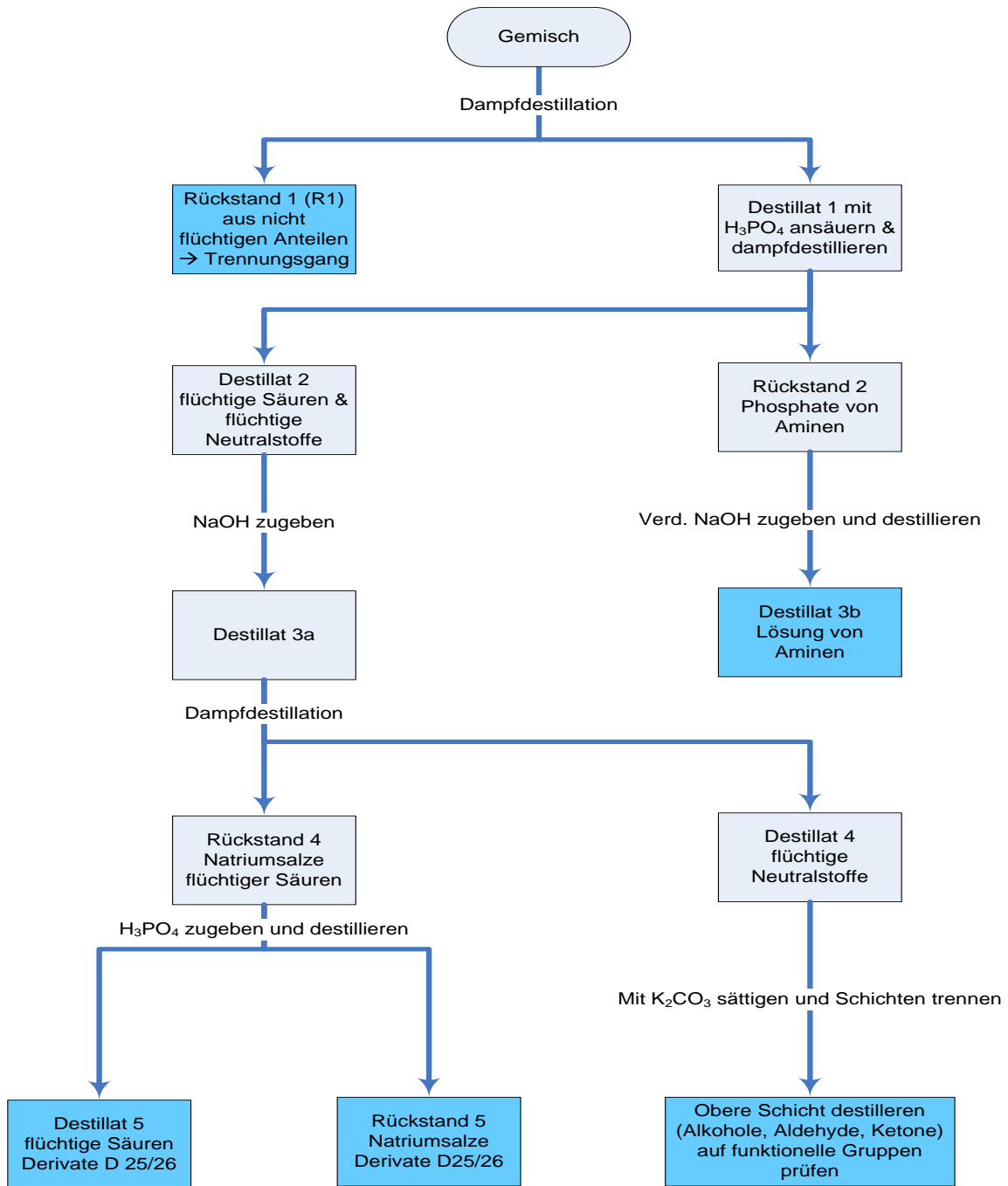


Abbildung 5.3: Schema des Ethertrennungsganges Nummer 3