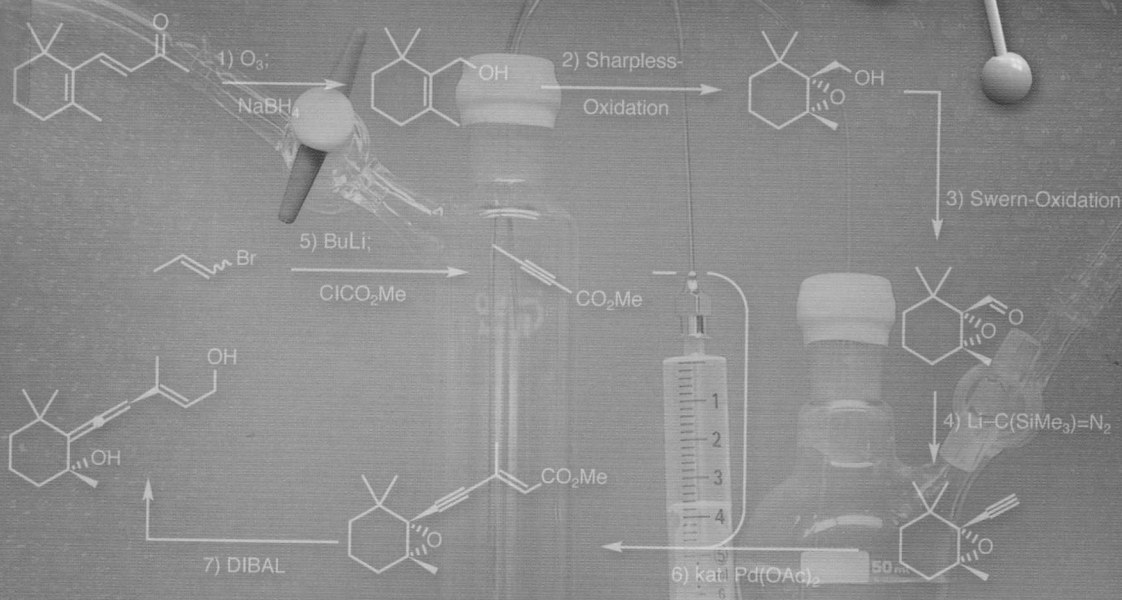
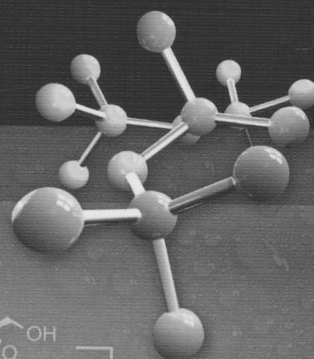


R. Brückner S. Braukmüller H.-D. Beckhaus  
J. Dirksen D. Goepfel M. Oestreich

# Praktikum Präparative Organische Chemie

Organisch-Chemisches  
Fortgeschrittenenpraktikum



## Kapitel IV

# Ausgewählte Arbeitstechniken im Fortgeschrittenenpraktikum (in alphabetischer Reihenfolge)

Die Experimentiervorschriften dieses Praktikumsbuchs legen den Schwerpunkt auf das Arbeiten unter Inertgas – (meist) unter Stickstoff oder (gelegentlich) unter Argon statt an der (Labor-)Luft – und bei Gewährleistung von absolutem Feuchtigkeitsausschluss. Daher beschreibt dieses Kapitel, welche apparativen Voraussetzungen am Arbeitsplatz diese Schwerpunktsetzung mit sich bringt und welche Arbeitstechniken sie erfordert, die über grundlegende Labortechniken hinausgehen. Die Letzteren wurden beispielsweise im ersten Band vom *Praktikum Präparative Organische Chemie – (Organisch-Chemisches Grundpraktikum, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2008, 49–64, im Folgenden als „Band 1“ abgekürzt) behandelt\** und sollten von Ihnen als Experimentator sicher beherrscht werden.

Auch wenn der Fokus dieses zweiten Bandes – *Organisch-Chemisches Fortgeschrittenenpraktikum* – unseres dreiteiligen *Praktikums Präparative Organische Chemie* auf Arbeiten unter Inertgas und bei Gewährleistung von absolutem Feuchtigkeitsausschluss liegt, heißt dies nicht, dass die damit verbundenen Maßnahmen bei jeder in diesem „Band 2“ beschriebenen Reaktion anzuwenden sind. Vielmehr sind Sie als Experimentator im Fortgeschrittenenpraktikum aufgefordert, zum einen mit Ihrem Wissen aus dem Grundpraktikum, zum anderen aufgrund einer geeigneten theoretischen Vorbereitung der jeweiligen Reaktion(ssequenz) selbst zu entscheiden, welche Schritte unter Inertgas und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden müssen und welche nicht; einen Hinweis geben im Allgemeinen die zu verwendenden Chemikalien und das Wissen um den Reaktionsmechanismus. Neben der Versuchsbeschreibung finden Sie in diesem Band 2 – anders als im Band 1 – generell keine Apparaturen mehr abgebildet. Mit Ihren Kenntnissen aus dem Grundpraktikum und den im Folgenden beschriebenen Geräten und Arbeitstechniken im Fortgeschrittenenpraktikum sollten Sie imstande sein, die für die jeweilige Synthese erforderliche Apparatur selbst zusammenzustellen.

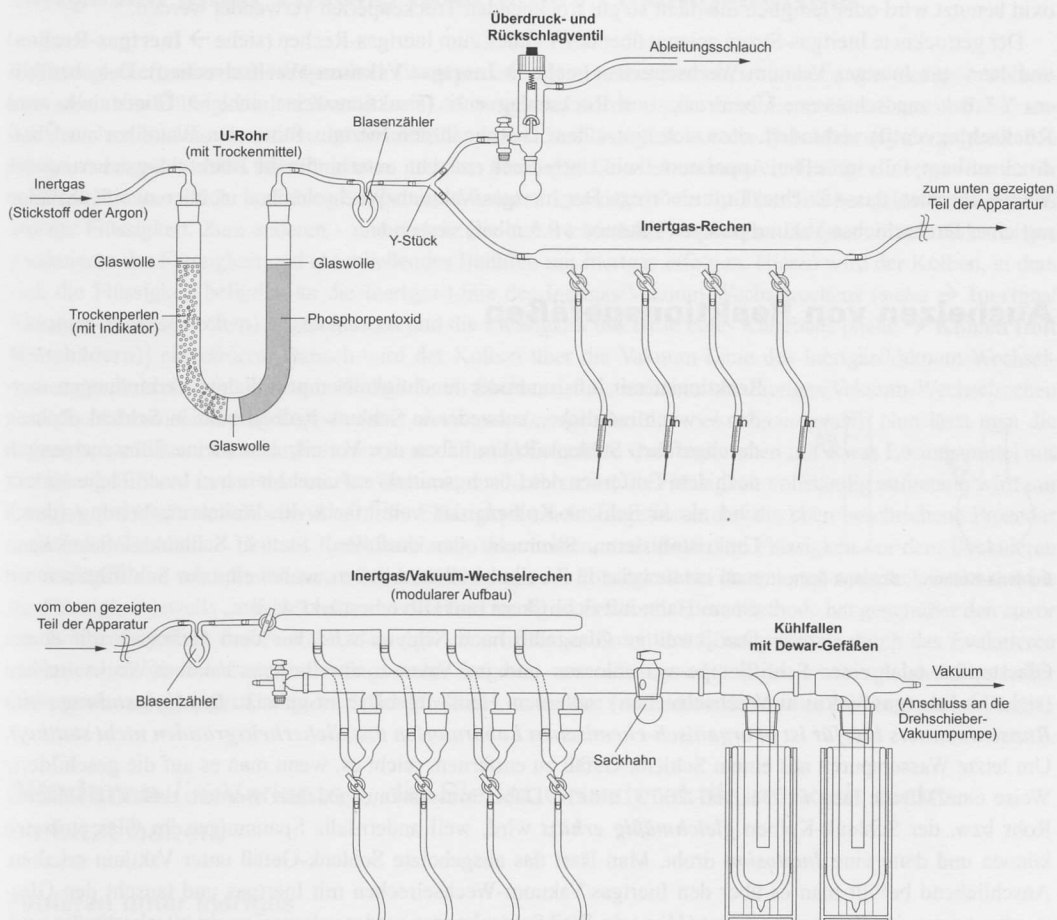
---

\* Dieser Kanon grundlegender Labortechniken der präparativen organischen Chemie vermittelt(e), ... wie man...

- absaugt,
- eine Reaktionsapparatur aufbaut,
- eine Dünnschichtchromatographie oder eine Säulenchromatographie nach dem Schwerkraftprinzip durchführt,
- ein Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt,
- bei Normaldruck oder im Vakuum – und ggf. fraktionierend – destilliert,
- extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen trocknet,
- filtriert,
- ein Reaktionsgemisch heizt oder kühlt und
- Feststoffe durch Umkristallisieren reinigt.

## Abzugsausstattung

Für die Durchführung von Reaktionen unter Inertgas und Feuchtigkeitsausschluss empfiehlt sich eine Ausstattung des Abzugs, wie sie in den meisten organisch-chemischen Forschungslaboratorien verwendet wird und im Folgenden abgebildet ist:



### Ausstattung eines Abzugs im Fortgeschrittenenpraktikum

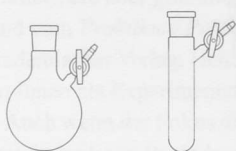
(aus Platzgründen sind der linke und der rechte Teil der Apparatur voneinander getrennt und übereinander statt nebeneinander gezeichnet)

Das benötigte Inertgas (Stickstoff oder Argon; siehe → **Inertgas**) wird zum Trocknen durch ein breitschenkliges U-Rohr geleitet. Ein Schenkel dieses U-Rohrs ist zum Vortrocknen des Gases mit Trockenperlen („Silica Gel Orange“; enthält als Indikator einen Farbstoff [Farbwechsel von orange (trocken) nach farblos (feucht)]) gefüllt, der andere Schenkel zum „Feintrocknen“ des Gases mit Phosphorpentoxid ( $P_2O_{10}$ ). Die Trockenperlen und das Phosphorpentoxid sind durch einen Bausch Glaswolle voneinander getrennt. Schon beim Befüllen des U-Rohrs muss darauf geachtet werden, dass die Glaswolle den Gasstrom nicht behindert; andernfalls baut sich beim Anschließen an die Inertgas-Leitung ein Überdruck im U-Rohr auf (**Berstgefahr!**). Vor jeder Benutzung

dieser Trockenvorrichtung muss überprüft werden, ob die U-Rohr-Füllung für den Inertgas-Strom ausreichend durchlässig ist; vor allem das Phosphorpentoxid kann leicht zusammensintern und/oder der Übergangsbereich Trockenperlen/Glaswolle/Phosphorpentoxid aufgrund von eingeschleppter Feuchtigkeit „verkleben“ (**Berstgefahr!**). Daher sollte in Abhängigkeit von den örtlichen Gegebenheiten und der jeweiligen Organisation des Praktikums von der Praktikumsleitung entschieden werden, ob zum Trocknen des Inertgases Phosphorpentoxid benutzt wird oder lediglich die nicht so gut trocknenden Trockenperlen verwendet werden.

Der getrocknete Inertgas-Strom gelangt über das Y-Stück zum Inertgas-Rechen (siehe → **Inertgas-Rechen**) und dann zum Inertgas/Vakuum-Wechselrechen (siehe → **Inertgas/Vakuum-Wechselrechen**). Das ebenfalls am Y-Stück angeschlossene Überdruck- und Rückschlagventil (Funktionsweise siehe → **Überdruck- und Rückschlagventil**) verhindert, dass sich hinter dem U-Rohr in den Inertgas führenden Bauteilen ein Überdruck aufbaut; falls im selben Apparaturteil ein Unterdruck entsteht, unterbindet die Rückschlagsicherung des Ventils überdies, dass (feuchte) Luft eindringt. Der Inertgas/Vakuum-Wechselrechen ist über zwei Kühlfallen mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Vakuum < 0.5 mbar) verbunden.

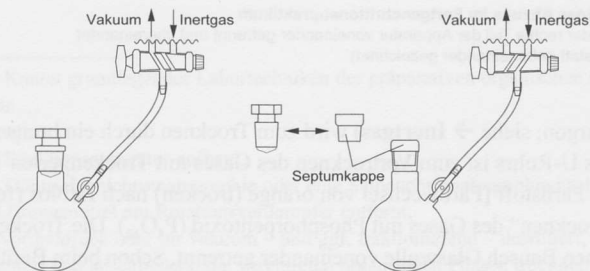
## Ausheizen von Reaktionsgefäßen



Schlenk-Kolben Schlenk-Rohr

Reaktionen mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen werden – wenn möglich – entweder in Schlenk-Kolben oder in Schlenk-Rohren durchgeführt. Schlenk-Rohre haben den Vorteil, dass kleine Substanzmengen nach dem Entfernen des Lösungsmittels auf einer kleineren Innenfläche verteilt sind als in Schlenk-Kolben; das vereinfacht die Weiterverarbeitung (durch Umkristallisieren, Sammeln oder Umfüllen). Statt in Schlenk-Gefäßen kann man ersatzweise in Zweihalskolben arbeiten, wobei eine der Schliffhülsen mit einem Hahn mit Schliffkern und Olive bestückt wird.

Das jeweilige Glasgefäß nach Schlenk wird vor dem Gebrauch mit einem Glasstopfen oder einer Schliffkappe verschlossen und im Vakuum am Inertgas/Vakuum-Wechselrechen (siehe → **Inertgas/Vakuum-Wechselrechen**) mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt. **Die Verwendung eines Bunsenbrenners hierfür ist in organisch-chemischen Laboratorien aus Sicherheitsgründen nicht statthaft.** Um letzte Wasserspuren aus einem Schlenk-Gefäß zu entfernen, reicht es, wenn man es auf die geschilderte Weise eine Minute lang auf ca. 150–200°C erhitzt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass das Schlenk-Rohr bzw. der Schlenk-Kolben **gleichmäßig erhitzt** wird, weil andernfalls Spannungen im Glas auftreten können und dann eine **Implosion** droht. Man lässt das ausgeheizte Schlenk-Gefäß unter Vakuum erkalten. Anschließend befüllt man es über den Inertgas/Vakuum-Wechselrechen mit Inertgas und tauscht den Glasstopfen gegen eine Septumkappe aus (**Hinweis:** Weil Septenkappen weder vakuum- noch hitzebeständig sind,



Schlenk-Kolben während des Ausheizens und Erkaltes

Schlenk-Kolben beim Austausch des Glasstopfens gegen die Septumkappe

dürfen sie erst nach dem Ausheizen aufgesetzt werden). Diese Septumkappe ermöglicht eine einfache und sichere Zugabe bzw. Entnahme von Flüssigkeiten mit Hilfe von Spritzen und Kanülen (siehe → **Septum-/Kanülen-Technik**), ohne dass man das Schlenk-Gefäß öffnen müsste. Jedes andere vakuumfeste Glasgerät wird auf analoge Weise im Vakuum durch Heizen von Wasserspuren befreit und mit Inertgas befüllt.

## Durchführung einer Birch-Reduktion

Apparatur: siehe → **Reaktionen in flüssigem Ammoniak**

## Entgasen einer Lösung oder eines Lösungsmittels

In Flüssigkeiten, seien es Lösungsmittel, Lösungen oder flüssige Reagenzien, ist immer etwas Gas gelöst. Nachdem solch eine Flüssigkeit dem Kontakt mit Luft ausgesetzt worden ist, ist eines dieser Gase Sauerstoff. Er kann bei manchen Reaktionen stören. In derlei Fällen muss die Flüssigkeit vor der Durchführung der eigentlichen Reaktion entgast werden. Hierfür gibt es mehrere Methoden: Zum einen kann ein kräftiger Inertgas-Strom für mehrere Minuten durch die Flüssigkeit geleitet werden; er „verdrängt“ den größten Teil des gelösten Sauerstoffs aus der Flüssigkeit. Zum anderen – und dies ist die bessere Methode – kann das Entgasen durch mehrmaliges Evakuieren der Flüssigkeit und anschließendes Belüften mit Inertgas erfolgen. Hierzu wird der Kolben, in dem sich die Flüssigkeit befindet, an die Inertgas-Linie des Inertgas/Vakuum-Wechselrechen (siehe → **Inertgas/Vakuum-Wechselrechen**) angeschlossen und die Flüssigkeit mit Hilfe eines Kältebads [siehe → **Kühlen (mit Kältebädern)**] eingefroren. Danach wird der Kolben über die Vakuum-Linie des Inertgas/Vakuum-Wechselrechen evakuiert. Dann wird der Kolben durch Drehen des Patenthahns am Inertgas/Vakuum-Wechselrechen von der Vakuum-Linie abgekoppelt (aber *weder* mit Inertgas befüllt *noch abgenommen*). Nun lässt man die Flüssigkeit auftauen. Dabei entweichen in der Flüssigkeit gelöste Gase zusammen mit etwas Lösungsmittel aus der flüssigen Phase in den evakuierten Gasraum des Kolbens. Ist die Flüssigkeit vollständig aufgetaut, wird mit Inertgas „belüftet“. Anschließend wird die Flüssigkeit erneut eingefroren und die eben beschriebene Prozedur mehrfach wiederholt. – Drittens findet man auch Vorschriften, nach denen die Flüssigkeit vor dem Evakuieren nicht eingefroren wird. Stattdessen wird der Kolben mit der Flüssigkeit bei Raumtemp. mehrfach evakuiert, bis die Flüssigkeit jeweils „aufschäumt“, und dann mit Inertgas „belüftet“. Diese Methode hat gegenüber den zuvor beschriebenen jedoch den Nachteil, dass ggf. ein erheblicher Anteil des Lösungsmittels durch das Evakuieren entfernt wird; sie bietet sich allerdings beim Entgasen von *wässrigen* Lösungen an (vergleichsweise hoher Siedepunkt und geringer Dampfdruck des Wassers – außerdem vermeidet man, dass es als Eis auskristallisiert).

**Filtrieren** (in Varianten, die Sie im Grundpraktikum noch nicht benutzt haben)

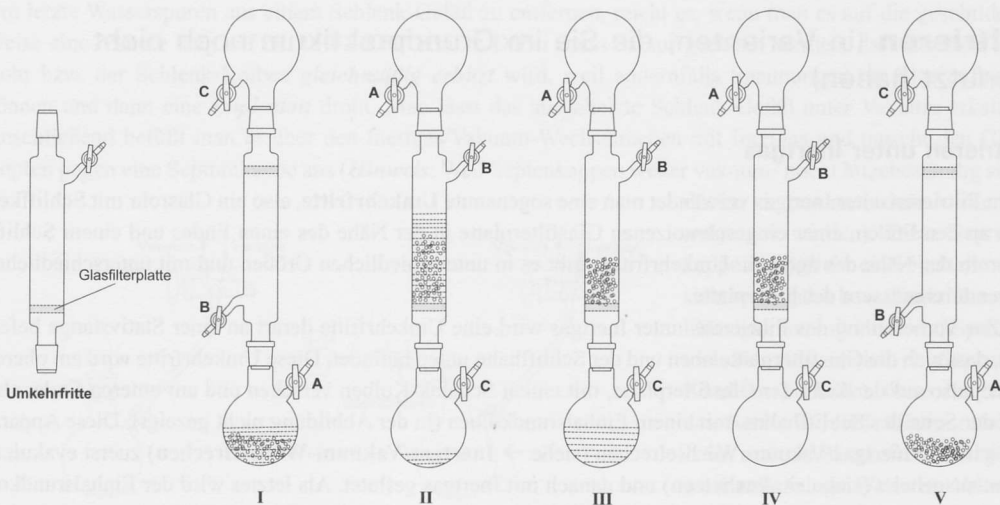
### Filtrieren unter Inertgas

Zum Filtrieren unter Inertgas verwendet man eine sogenannte **Umkehrfritte**, also ein Glasrohr mit Schliffkeren an den Enden, einer eingeschmolzenen Glasfilterplatte in der Nähe des einen Endes und einem Schliffhahn in der Nähe des anderen. Umkehrfritten gibt es in unterschiedlichen Größen und mit unterschiedlichen Porendurchmessern der Filterplatte.

Zur Vorbereitung des Filtrierens unter Inertgas wird eine Umkehrfritte derart an einer Stativstange befestigt, dass sich die Glasfilterplatte oben und der Schliffhahn unten befindet. Diese Umkehrfritte wird am oberen Ende, also auf der Seite der Glasfilterplatte, mit einem Schlenk-Kolben versehen und am unteren Ende, also auf der Seite des Schliffhahns, mit einem Einhalsrundkolben (in der Abbildung nicht gezeigt). Diese Apparatur wird am Inertgas/Vakuum-Wechselrechen (siehe → **Inertgas/Vakuum-Wechselrechen**) zuerst evakuiert, dann ausgeheizt (siehe → **Ausheizen**) und danach mit Inertgas geflutet. Als letztes wird der Einhalsrundkolben im Inertgas-Gegenstrom durch einen Rundkolben – vorzugsweise einen Schlenk-Kolben – ersetzt, in dem sich das zu filtrierende Gemisch befindet (Abbildungsteil I).

Zum Filtrieren unter Inertgas wird die Apparatur vorsichtig um die horizontale Achse gedreht, wodurch das zu filtrierende Gemisch in die Umkehrfritte hineinfließt (Abbildungsteil II). Damit die Flüssigkeit danach zügig durch die Glasfilterplatte fließt, kann entweder ein schwaches Vakuum am Hahn C (Abbildungsteil II) oder – bei geöffnetem Hahn C – ein Inertgas-Überdruck am Hahn B (Abbildungsteil II) angelegt werden. Wenn die gesamte Flüssigkeit aus der Umkehrfritte gesaugt oder aus ihr hinausgedrückt wurde (Abbildungsteil III), kann es nötig sein, den Schlenk-Kolben, in dem sich das Gemisch zuvor befand, und/oder den Feststoff, der in der Umkehrfritte zurückgehalten wurde, mit getrocknetem Lösungsmittel zu waschen. Dazu wird der Apparatur über die Hähne A und B (Abbildungsteil III) Inertgas zugeführt. Danach wird der untere Schlenk-Kolben im Inertgas-Gegenstrom gegen einen getrockneten, leeren ausgetauscht (Abbildungsteil IV). Anschließend wird die Schlißverbindung zu dem oberen (Schlenk-)Kolben gelöst. Dieser Kolben wird abgenommen, im Inertgas-Gegenstrom mit getrocknetem Lösungsmittel beschickt und erneut mit der Umkehrfritte verbunden, wobei diese gekippt werden muss (bedenken Sie hierbei, dass es in dem mit Lösungsmittel gefüllten Kolben keinen „Berg“ geben wird...). Das Lösungsmittel wird nach vorsichtigem Zurückdrehen der Apparatur in die Lotrechte, wie bereits beschrieben, durch die Umkehrfritte gesaugt oder mit Inertgas durch sie gedrückt.

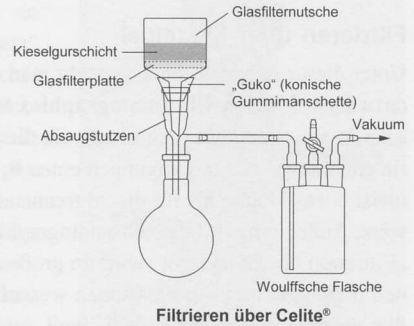
Die weitere Vorgehensweise hängt davon ab, ob man das Filtrat weiterverarbeiten oder den Feststoff isolieren möchte. Wenn das Filtrat benötigt wird und es weiterhin unter Inertgas gehandhabt werden muss, wird der Apparat über den Hahn C (Abbildungsteil III) Inertgas zugeführt und anschließend der Schlenk-Kolben mit dem Filtrat abgenommen und mit einem Schlißstopfen verschlossen. Wenn stattdessen der Feststoff benötigt wird und dieser weiterhin unter Inertgas gehandhabt werden muss, wird der Apparat am Hahn A (Abbildungsteil III) Inertgas zugeführt und der Schlenk-Kolben mit dem Filtrat gegen einen trockenen Schlenk-Kolben ausgetauscht (Abbildungsteil IV). Der Feststoff in der Umkehrfritte wird jetzt von Lösungsmittelresten befreit, indem man den Hahn A schließt und am Hahn C (Abbildungsteil IV) Vakuum anlegt. Anschließend belüftet man die Apparatur über den Hahn A mit Inertgas. Ist der Feststoff zu diesem Zeitpunkt rieselfähig, wird die Apparatur vorsichtig um 180° gedreht; dadurch gelangt der Feststoff in den Schlenk-Kolben (Abbildungsteil V). Ist der Feststoff nicht rieselfähig, führt man das Inertgas außer über den Hahn A auch über den Hahn B zu (Abbildungsteil IV); danach wird der obere Schlenk-Kolben im Inertgas-Gegenstrom abgenommen und der Feststoff mit einem Spatel oder Glasstab gelockert. Dann wird der Schlenk-Kolben wieder auf die Apparatur aufgesetzt und der Feststoff, wie zuvor beschrieben, aus der Umkehrfritte in den Schlenk-Kolben überführt (Abbildungsteil V).



Filtrieren unter Inertgas mit Hilfe einer Umkehrfritte

### Filtrieren über Celite® (Kieselgur)

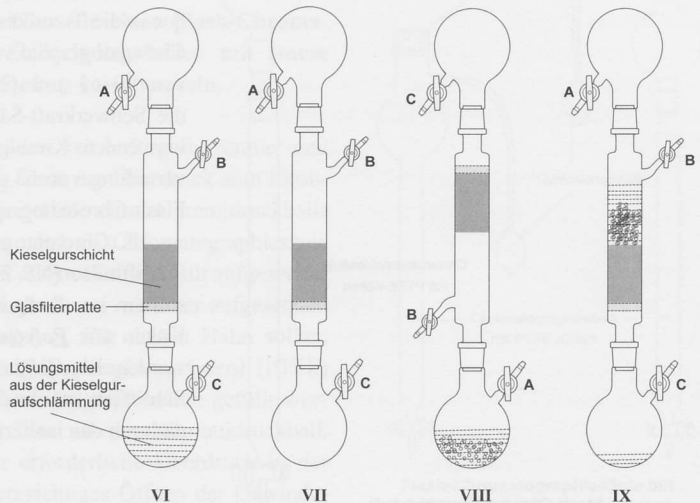
Muss ein Gemisch, gleichgültig ob homogen oder heterogen, über Celite® „filtriert“ werden, wird mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. dem, das sich im Gemisch befindet, eine Aufschlämmlung von Celite® hergestellt. Diese wird in eine **Glasfilternutsche** gegossen (siehe Abbildung), deren Glasfilterplatte („Glasfritte“) eine adäquate Porenweite aufweist, und durch Anlegen eines schwachen Vakuums zu einer **Celite®-Schicht** verdichtet; man bezeichnet sie im Laborjargon gelegentlich als „Celite®-Pad“. Durch Andrücken mit einem umgedrehten Glasstopfen werden eventuelle Risse in der Celite®-Schicht beseitigt. Für die meisten Anwendungen ist eine Celite®-Schichtdicke von 2–3 cm ausreichend. Anschließend wird das Gemisch über diese Schicht abgesaugt und das Filtermaterial mit Lösungsmittel gewaschen.



Wenn ein Gemisch *unter Inertgas* über Celite® filtriert werden soll, muss eine **Umkehrfritte** verwendet werden. Zuerst wird unter Inertgas, z. B. in einem Schlenk-Kolben, eine Aufschlämmlung von getrocknetem Celite® in einem geeigneten, getrockneten Lösungsmittel hergestellt. Diese Aufschlämmlung wird unter Inertgas auf dieselbe Weise in die Umkehrfritte eingebracht, die für das Abfiltrieren unter Inertgas (siehe → **Filtrieren unter Inertgas**, Beschreibung der Abbildungsteile I–III) geschildert ist. Die auch hier erforderliche Verdichtung der Celite®-Schicht erreicht man am besten durch Anlegen eines schwachen Vakuums am Hahn C (Abbildungsteil II). Das Resultat ist im Abbildungsteil VI gezeigt. Nun wird der Schlenk-Kolben, der das vom Kieselgur abgetrennte Lösungsmittel enthält, im Inertgas-Gegenstrom gegen einen frischen, trockenen Schlenk-Kolben ausgetauscht (siehe Abbildungsteil VII). Der folgende Schritt bedarf einer gewissen Übung: Die Apparatur muss jetzt um 180° gedreht werden, wobei die Celite®-Schicht nicht verrutschen darf. Das ist nur möglich, wenn sie hinreichend verdichtet ist, aber trotzdem noch einen gewissen Lösungsmittelanteil enthält. Der Schlenk-Kolben, der zuvor die Celite®-Aufschlämmlung enthielt, befindet sich nun unten. Er wird im Inertgas-Gegenstrom gegen den Schlenk-Kolben ausgetauscht, der das zu filtrierende Gemisch enthält (Abbildungsteil VIII). Die nun folgende Filtration über Celite® wird so durchgeführt,

wie es für das Abfiltrieren unter Inertgas (siehe → **Filtrieren unter Inertgas**, Beschreibung der Abbildungsteile I–III) dargestellt ist; hierbei ist zu beachten, dass das, was sich dort auf den Abbildungsteil II bezieht, im hiesigen Kontext auf den Abbildungsteil IX bezogen werden muss; er unterscheidet sich vom Abbildungsteil II nur durch die Anwesenheit der Celite®-Schicht.

Wenn man ein Gemisch über Celite® filtriert hat, wird stets das Filtrat weiterverarbeitet. Aus diesem Grund wäscht man den Fil-

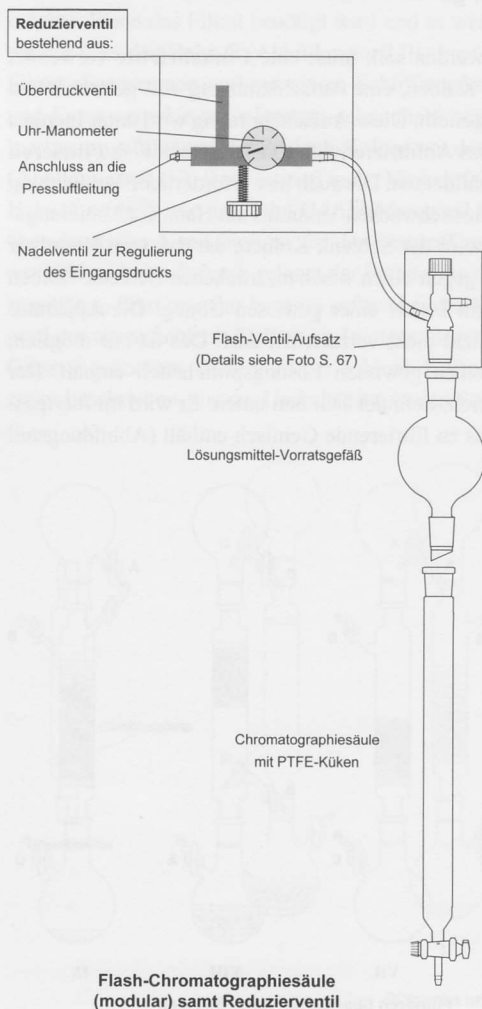


Filtrieren über Celite® unter Inertgas

terkuchen in der Umkehrfritte mit einer ausreichenden Menge an getrocknetem Lösungsmittel und vereinigt die Waschflüssigkeit mit dem Filtrat.

### Filterieren über Kieselgel

Unter dieser Arbeitstechnik versteht man in der Regel eine „stark verkürzte Flash-Chromatographie“ (siehe dazu auch → **Flash-Chromatographie**). Sie wird meist dann benutzt, wenn eine dünnschichtchromatographische Analyse im gewählten Eluens für die gewünschte Verbindung einen  $R_f$ -Wert  $> 0.4$  ergibt und für *alle* darin enthaltenen Verunreinigungen einen  $R_f$ -Wert  $\approx 0$ . Man wählt den Durchmesser der Chromatographiesäule meist etwas kleiner als für die zu trennende Substanzmenge im Fall einer „einfachen Trennung“ erforderlich wäre. Außerdem wird die Chromatographiesäule nur ca. 5–10 cm hoch mit Kieselgel gefüllt. Die eigentliche „Filtration über Kieselgel“ wird im großen Ganzen wie eine Flash-Chromatographie durchgeführt, doch können die aufgefangenen Fraktionen wesentlich größer gewählt werden. Von einer „Filtration“ spricht man in diesem Zusammenhang deshalb, weil – trotz der Überladung der Säule – die Verunreinigungen aufgrund der starken Haftung auf dem Kieselgel wie von einem Filter zurückgehalten werden.



### Flash-Chromatographie

Im Gegensatz zur Säulenchromatographie nach dem Schwerkraftprinzip, die im Band 1 auf den Seiten 51–52 beschrieben wurde, ermöglicht die Flash-Chromatographie eine *schnelle* säulenchromatographische Trennung. Bei der Flash-Chromatographie wird das Eluens (Laufmittel) mit einem schwachen Überdruck durch das Kieselgel gepresst. Das vermindert wegen der verkürzten Verweildauer sowohl der gesuchten Substanz(en) als auch der abzutrennenden Verunreinigung(en) für jede Komponente das Ausmaß ihrer Verteilung auf der Säule („Bandenbreite“) und erhöht in der Konsequenz die Trennleistung. Kieselgel, das bei einer Flash-Chromatographie verwendet wird, *muss* eine Korngröße von 40–63  $\mu\text{m}$  (230–400 mesh) aufweisen. Das für die Schwerkraft-Säulenchromatographie am häufigsten verwendete Kieselgel besitzt dagegen eine Korngrößenverteilung von 63–200  $\mu\text{m}$  (70–230 mesh) und ist zum Flash-Chromatographieren *ungeeignet*.

Als Chromatographiesäule dient ein Glasrohr mit Schliffhülse (NS 29) und Hahnauslauf. Für den Hahn sollten im Fortgeschrittenenpraktikum ausschließlich Küken aus *Poly(tetrafluorethylen)* (PTFE) verwendet werden. Ein Glasküken müsste gefettet werden, und das Schliff Fett würde durch das Eluens ausgewaschen und dadurch das isolierte Produkt verunreinigt.

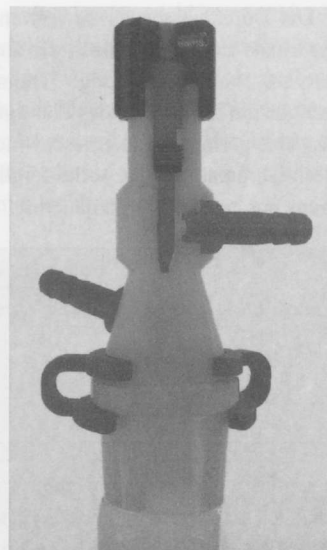


Verfügt das Praktikumlabor über eine Leitung mit Pressluft, wird deren Druck auf den für die Flash-Chromatographie erforderlichen Überdruck von 0,4–0,8 bar heruntergeregelt, nachdem man sie über ein „Reduzierventil“ (siehe Abbildung) und einen „Flash-Ventil-Aufsatz“ (siehe Foto) mit der Chromatographiesäule verbunden hat. Um ein sicheres Arbeiten zu gewährleisten, enthält das Reduzierventil ein Überdruckventil, das werksseitig auf einen bestimmten Grenzdruck eingestellt ist; es öffnet sich automatisch, sobald dieser Druck in der Apparatur überschritten wird. Die weiteren Bestandteile des Reduzierventils sind ein Nadelventil und ein Uhr-Manometer. An dem Nadelventil kann der Überdruck in der Chromatographiesäule und damit die Fließgeschwindigkeit des Eluens stufenlos geregelt werden. Am Flash-Ventil-Aufsatz zwischen Reduzierventil und Chromatographiesäule gestattet das Drehen des Schraubkopfs, das integrierte Druckentlastungsventil teilweise oder vollständig zu öffnen. Von dieser Möglichkeit macht man zu zwei Zwecken Gebrauch: Einerseits zur Minderung des Überdrucks, den die Einstellung des Nadelventils am Reduzierventil vorgibt; andererseits zum vollständigen Aufheben des in der Chromatographiesäule herrschenden Überdrucks, ohne dass man hierzu die Druckeinstellung am Nadelventil verändern müsste. Das Nutzen der letztgenannten Option am Druckentlastungsventil vereinfacht das Auftragen der Substanz, das Befüllen mit Eluens und das Nachfüllen von Eluens, weil, wenn man das Druckentlastungsventil danach wieder schließt, sich der gleiche Überdruck in der Apparatur aufbaut, den man zuvor eingestellt hatte.

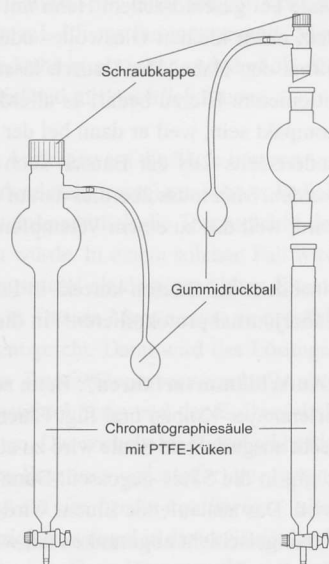
Damit es während einer flash-chromatographischen Trennung zu keinen oder möglichst wenig Unterbrechungen kommt, wird die Verwendung eines Lösungsmittel-Vorratsgefäßes empfohlen. Anstelle der in der Abbildung gezeigten Normschliff-Verbindungen können auch Normschliffe mit einem GL-Außengewinde verwendet werden.

**Alle unter Überdruck stehenden Glasteile einer Flash-Chromatographieapparatur müssen aus Sicherheitsgründen mit einem geeigneten Maschennetz als Splitterschutz versehen sein.**

Stehen keine Pressluftanschlüsse oder keine Regulierventile und Flash-Ventil-Aufsätze zur Verfügung, kann der Überdruck zum Flash-Chromatographieren auch manuell mit Hilfe eines Gummidruckballs erzeugt werden. Bei dieser Variante wird als Chromatographiesäule ein Glasrohr verwendet, das oben mit einem Gewinde mit aufgesetzter Schraubkappe ausgestattet ist, unterhalb davon mit einer aufgesetzten Olive und unten mit einem Hahnauslauf. Für diesen Hahn sollten auch hier ausschließlich Küken aus *Poly(tetrafluorethylen)* (PTFE) verwendet werden. Nachdem die Chromatographiesäule gefüllt worden ist, verbindet man sie über die Olive mit dem Gummidruckball. Durch Drücken desselben wird der erforderliche Überdruck in der Apparatur erzeugt. Er kann durch vorsichtiges Öffnen der Gewinde-Schraubkappe abgelassen werden kann.



Montierter und mit Keck-Klammer gesicherter Flash-Ventil-Aufsatz einer Flash-Chromatographiesäule (im Querschnitt). Kunststoffoliven zum Verbinden mit dem Reduzierventil (links) bzw. zum Entweichenlassen eines wählbaren Teils der Pressluft (rechts) durch Betätigen des Schraubkopfs (oben) des Druckentlastungsventils



Flash-Chromatographiesäule mit Gummidruckball einteilig (links) und modular (rechts)

Der Durchmesser der zu verwendenden Chromatographiesäule und die Portionierung („Fraktionsgröße“) des Eluats richten sich nach der zu trennenden Substanzmenge *und* danach, ob es sich um eine „einfache“ ( $\Delta R_f \geq 0.2$ ) oder „schwierige“ Trennung ( $0.2 > \Delta R_f \geq 0.1$ ) handelt (siehe Tabelle). Die Eluiergeschwindigkeit, bezogen auf das Sinken des Flüssigkeitsspiegels in der Säule, sollte 5–10 cm pro min betragen. Man beachte, dass eine geringere Eluiergeschwindigkeit in der Regel zu einer schlechteren Trennung führt! Die eigentliche Flash-Chromatographie sollte folglich vom Auftragen der Substanz auf die Säule bis zum Beenden des Eluierens nur ca. 15–20 min dauern.

Zu trennende Substanzmenge [mg]		Säulen-Durchmesser [mm]	Gesamtvolumen des Eluens [mL]	Fraktionsgröße [mL]
„Einfache Trennung“ ( $\Delta R_f \geq 0.2$ )	„Schwierige Trennung“ ( $0.2 > \Delta R_f \geq 0.1$ )			
25	10	10	50	1.5
60	25	15	100	4
180	75	20	250	8
400	150	25	400	14
750	300	30	600	20
1400	600	40	1000	30
2400	1000	50	1400	50
4000	1500	60	2000	80
6500	2800	80	3000	125

**Packen der Chromatographiesäule:** Falls keine Chromatographiesäule mit einem Glasritzen-Einsatz zur Verfügung steht, der die Kieselgelfüllung und das überschichtete Eluens stützt, wird die Chromatographiesäule bei geschlossenem Hahn mit dem Auslauf an eine Membranvakuumpumpe angeschlossen. Dann lässt man einen kleinen Glaswolle- oder Wattebausch in das untere Ende der Chromatographiesäule fallen und öffnet den Hahn. Der Bausch lässt sich auf diese Weise meist zuverlässig direkt oberhalb des Kükens positionieren. Hierzu bedarf es allerdings einer gewissen Übung: Einerseits darf der Bausch nämlich nicht zu kompakt sein, weil er dann bei der Flash-Chromatographie die Fließgeschwindigkeit des Eluens vermindert; andererseits darf der Bausch auch nicht zu locker sein, denn sonst kann Kieselgel im Eluat mitgeschleppt werden. Man muss überdies darauf achten, dass der Bausch nicht zum Teil in die Bohrung des Kükens gesaugt wird, weil das zu einem Verstopfen der Säule führt oder verhindert, sie verschließen zu können.

Nachdem der Bausch korrekt in Position gebracht ist, füllt man das Kieselgel 15–20 cm hoch (Füllhöhe im Laborjournal protokollieren!) in die Säule ein, was auf zwei verschiedene Arten geschehen kann:

**„Aufschlammverfahren“:** Beim sogenannten „Aufschlammverfahren“ überführt man das Kieselgel in einen Erlenmeyer-Kolben und fügt Eluens hinzu, bis eine *dünnflüssige* Aufschlammung entstanden ist. Die senkrecht ausgerichtete Säule wird zu einem Drittel mit Eluens gefüllt, der Hahn geöffnet und die Aufschlammung zügig in die Säule gegossen. Dann wird die Säule unter Druck gesetzt, wodurch das Kieselgel komprimiert wird. Das auslaufende Eluens wird aufgefangen. Wenn der Flüssigkeitsspiegel bis auf ca. 10 cm oberhalb der Kieselgelschicht abgesunken ist, wird der Überdruck aufgehoben, die Säule mit Eluens aufgefüllt und erneut Druck auf die Apparatur gegeben. Die gesamte Prozedur wird 3–5 Mal wiederholt (dies wird als „Äquilibrieren“ einer Chromatographiesäule bezeichnet). Das reicht in der Regel zur Herstellung einer gleichmäßig komprimierten Kieselgelfüllung.

„**Trockenverfahren**“: Beim sogenannten „Trockenverfahren“ wird in die senkrecht ausgerichtete und mit trockenem Kieselgel beschickte Säule vorsichtig Eluens gefüllt. Der Hahn wird geöffnet, die Säule unter Druck gesetzt und das auslaufende Eluens aufgefangen. Wenn der Flüssigkeitsspiegel bis auf ca. 10 cm oberhalb der Kieselgelschicht abgesunken ist, wird der Überdruck aufgehoben, die Säule mit Eluens aufgefüllt, erneut unter Druck gesetzt und dann diese Prozedur 4–6 Mal wiederholt. Das gewährleistet in der Regel die Herstellung einer gleichmäßig komprimierten Kieselgelfüllung. Einer Chromatographiesäule, die auf diese Weise äquilibriert wurde, fehlt die Transparenz der Kieselgelfüllung, wie sie beim „Aufschlammverfahren“ entsteht.

**Achtung:** Ist das Kieselgel einmal in die Säule eingebracht und mit Eluens versetzt worden, darf der Flüssigkeitsspiegel niemals unter die Kieselgeloberfläche absinken!

**Desaktivieren von Kieselgel:** Kieselgel reagiert in einem gewissen Umfang sauer. Dies kann bei der flash-chromatographischen Reinigung säureempfindlicher Verbindungen zu deren Zersetzung führen. Setzt man dem Eluens jedoch 5 Volumen-%  $\text{NEt}_3$  zu, wird das Kieselgel in einem Maß desaktiviert, das das Chromatographiegut in der Regel vor einer Zersetzung bewahrt. Um eine gleichmäßige Desaktivierung des gesamten Kieselgels zu erzielen, muss die Säule nach dem „Aufschlammverfahren“ gepackt werden. Beim „Trockenverfahren“ würde das Kieselgel vom  $\text{NEt}_3$ -Anteil des Eluens *nur* im oberen Bereich der Säule ausreichend desaktiviert. Das Eluens muss im Übrigen nicht nur zum Äquilibrieren, sondern auch zum Eluieren der Säule mit 5 Volumen-%  $\text{NEt}_3$  versetzt werden.

**Gemisch auftragen:** Nachdem die Chromatographiesäule äquilibriert und der Flüssigkeitsspiegel ein letztes Mal bis auf ca. 10 cm oberhalb der Kieselgelschicht abgesenkt worden ist, wird vorsichtig eine Schicht Seesand (ca. 1 cm) aufgestreut, um bei allen weiteren Eluenszugaben ein Aufwirbeln des Kieselgels zu vermeiden. Man lässt das Eluens durch Anlegen eines Überdrucks bis zur Oberkante der Seesandschicht ablaufen. Das zu trennende Gemisch oder die zu reinigende Substanz wird in wenig Eluens gelöst und die Lösung mit einer langen Pasteur-Pipette entlang der Säuleninnenwand aufgetragen. Man lässt daraufhin den Flüssigkeitsspiegel erneut bis zur Oberkante der Seesandschicht absinken. Anschließend werden, ebenfalls mit einer langen Pasteur-Pipette, an der Innenwand der Säule anhaftende Substanzreste mit einigen mL Eluens heruntergespült. Man lässt den Flüssigkeitsspiegel dann abermals bis zur Oberkante der Seesandschicht absinken, wiederholt den Spülvorgang an der Innenwand der Säule einmal und füllt die Säule anschließend mit *reichlich* Eluens.

Wenn das zu trennende Gemisch oder die zu reinigende Substanz in dem zum Auftragen auf die Säule bestimmten Eluensvolumen (typischerweise 1–5 mL, aber prinzipiell abhängig vom Säulendurchmesser) nur schwer löslich ist, sollte keinesfalls bedeutend mehr Eluens verwendet werden. Dadurch würde nämlich die Trennschärfe der Säule derart vermindert, dass eine schlechte oder gar keine Trennung erzielt würde. In einem solchen Fall wird das Gemisch oder die Substanz vielmehr in einem besser geeigneten Lösungsmittel als dem gewählten Eluens vollständig gelöst und mit einer kleinen Portion trockenem Kieselgel versetzt. Dessen Menge muss so gewählt werden, dass sie, in die Säule eingebracht, einer Füllhöhe von ca. 0.5 cm entspricht. Dann wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer *vorsichtig (einen Tropfenfänger verwenden!)*, aber *vollständig* entfernt. Hierbei kann es, gerade wenn nur noch wenig Lösungsmittel übrig und der Kolbeninhalt dickflüssig ist, zu einem sprunghaften Verdampfen von Lösungsmittel kommen. Das wirbelt das Kieselgel heftig auf, und es wird unter Umständen bis in den Tropfenfänger (statt ganz in den Rotationsverdampfer) gezogen.

Das mit dem Gemisch oder der Substanz beladene Kieselgel wird wie folgt auf eine *bereits äquilibrierte, aber noch nicht mit Seesand* überschichtete Säule aufgetragen: Man lässt den Flüssigkeitsspiegel in dieser Säule durch Anlegen eines Überdrucks bis ca. 2–3 cm oberhalb der Kieselgelschicht ablaufen. Dann lässt man das mit dem Gemisch oder der Substanz beladene Kieselgel langsam einrieseln. Man spült mit Hilfe einer Pasteur-Pipette mit wenig Eluens ggf. an der Innenwand der Säule haftendes Kieselgel herunter. Das substanzbehaftete Kieselgel

sollte gleichmäßig mit Eluens durchtränkt sein, bevor man durch Anlegen von Druck den Flüssigkeitsspiegel bis knapp über die Kieselgelschicht ablaufen lässt. Diese Maßnahme komprimiert *auch* das zuletzt aufgetragene Kieselgel. Erst dann wird eine Schicht Seesand aufgestreut und die Säule mit reichlich Eluens gefüllt.

**Achtung:** *Ist das Gemisch oder die Substanz auf die Säule aufgetragen, muss die Flash-Chromatographie zügig und ohne Unterbrechung bis zum Ende durchgeführt werden.*

**Fraktionierung:** Durch Anlegen von Druck wird eine Fließgeschwindigkeit – bezogen auf den Eluenspiegel in der Säule – von 5–10 cm pro min eingestellt und das Eluat in den in der Tabelle (Seite 68) angegebenen Fraktionsgrößen gesammelt. Man analysiert jede Fraktion dünnenschichtchromatographisch, vereinigt Fraktionen mit gleichem  $R_f$ -Wert in einem Rundkolben und entfernt das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer. Man überführt, wenn die Volumenreduktion dies zweckmäßig macht, in einen kleineren Rundkolben und entfernt das Lösungsmittel wie zuvor beschrieben. Lösungsmittelreste, die der gereinigten Substanz ggf. noch anhaften, können im (Hoch)Vakuum (Drehschieber-Vakuumpumpe) entfernt werden, falls die isolierte Substanz unter diesen Bedingungen nicht auch ihrerseits (langsam) verdampft.

## Heizen

Die nachfolgend beschriebenen Heizbäder müssen magnetisch gerührt werden, um darin eine einheitliche Temperatur zu gewährleisten. Eine empfehlenswerte Alternative zu einem Magnetrührstab ist eine Büroklammer (der Badgröße angemessen), weil diese flach ist und als Konsequenz davon der Kolben bis knapp über den Boden des Bades abgesenkt werden kann. Wird eine Kristallisierschale als Heizbad verwendet, darf ihr Außendurchmesser den Durchmesser der Heizplatte nicht überschreiten. Aluminiumgefäße als Heizbäder dürfen hingegen auch einen größeren Durchmesser als die Heizplatte haben. Die Temperatur eines Ölbad muss immer mit einem Stabthermometer überwacht werden.

Mit einem **Wasserbad** kann eine maximale Heizbadtemperatur von 100°C erreicht werden. Diese Möglichkeit nutzt man aber – wenn überhaupt – nur bis zu einer Temperatur von 80°C; oberhalb dieser Temperatur verdampft nämlich zuviel Wasser (und kondensiert an der Reaktionsapparatur und dringt dann eventuell an einer benetzten Schliffverbindung in die Apparatur ein).

Das **Paraffinölbad** ist wohl das meist eingesetzte Heizbad, weil Paraffinöl vergleichsweise kostengünstig ist. Man muss jedoch beachten, dass ein Paraffinölbad auf maximal 140–160°C (160°C nur kurzzeitig) aufgeheizt werden sollte, weil sich Paraffinöl bei längerer thermischer Belastung anteilig zersetzt (Braunfärbung).

**Vorsicht:** Oberhalb von ca. 160°C beginnt Paraffinöl zu verdampfen (es „raucht“), und die Dämpfe können sich an einer heißen Fläche entzünden. Daher sollte man oberhalb einer Heizbadtemperatur von 140°C ein Silikonölbad verwenden.

Ein **Silikonölbad** wird häufig für Heizbadtemp. von 140–180°C (kurzzeitig 200°C) eingesetzt. Hierbei sollte man ein Silikonöl verwenden, das mindestens bis 200°C (Herstellerangabe) thermostabil ist.

**Sicherheitshinweis:** Wenn ein Paraffin- oder Silikonölbad mit Wasser kontaminiert ist, darf es unter keinen Umständen mehr verwendet werden (*es besteht Verbrennungsgefahr durch herausspritzendes heißes Öl/Wasser und das Risiko einer Entzündung des Heizbads*).

## Inertgas (Schutzgas) verwenden

Eine Reaktion wird immer dann unter einer Inertgas-Atmosphäre – man spricht in diesem Zusammenhang auch häufig von einer Schutzgas-Atmosphäre – durchgeführt, wenn die eingesetzten Reagenzien, die gebildeten Intermediate und/oder das gesuchte Produkt empfindlich gegen Luftsauerstoff und/oder Luftfeuchtigkeit sind bzw. ist.

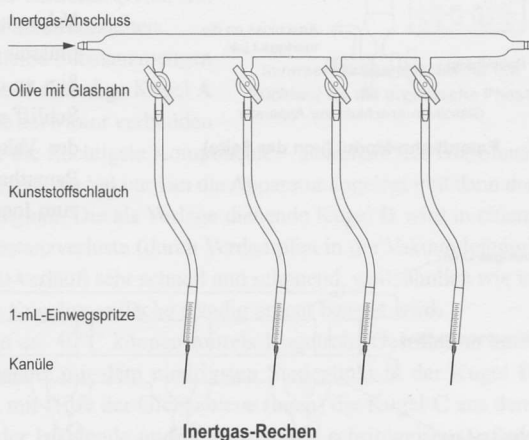
Als Inertgase werden Stickstoff und Argon verwendet. Man kann bei **Stickstoff** jedoch nicht uneingeschränkt von einem „inerten Gas“ sprechen, und zwar immer dann nicht, wenn er über längere Zeit und bei erhöhter Temperatur mit elementarem Lithium in Berührung kommt: Unter diesen Bedingungen setzen sich nämlich Stickstoff und Lithium zu Lithiumnitrid um. Von dieser Ausnahme abgesehen, verhält sich Stickstoff gegenüber allen Reaktanden in diesem Band *Organisch-Chemisches Fortgeschrittenenpraktikum* von *Praktikum Präparative Organische Chemie* jedoch ausreichend inert, um als Schutzgas verwendet werden zu können. Das gilt sogar für die Darstellung von Alkyllithium-Reagenzien aus Lithium und *reaktiven* Alkylhalogeniden!

**Argon** ist teurer als Stickstoff, diesem als Inertgas aber eindeutig überlegen: Argon ist nicht nur *vollständig* inert, sondern auch spezifisch schwerer als Luft, sodass es den Inhalt eines Kolbens selbst dann noch recht wirkungsvoll schützt, wenn man ihn an der Luft kurz (!) öffnet.

In der Praxis verwendet man aufgrund der geringeren Kosten routinemäßig Stickstoff als Inertgas (und Argon nur, wo unabdingbar). Dies gilt besonders dann, wenn trockener Stickstoff über ein Rohrleitungssystem aus dem Verdampfer eines Flüssigstickstofftanks zur Verfügung steht. Der Stickstoff aus Flüssigstickstofftanks, aber auch der aus Druckgasflaschen, kann zwar meist ohne weitere Reinigung verwendet werden. Dennoch verzichtet man in der Praxis oft *nicht* darauf, den Stickstoff durch ein mit Trockenperlen und Phosphorpentoxid gefülltes U-Rohr zu leiten (→ siehe **Abzugausstattung**), bevor er in die Reaktionsapparatur eingeleitet wird.

## Inertgas-Rechen

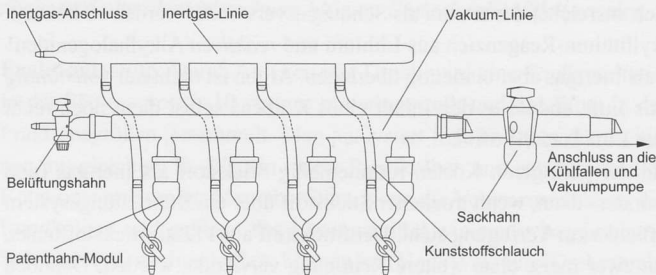
Der Inertgas-Rechen wird zum Arbeiten unter Inertgas verwendet (siehe auch → **Inertgas/Vakuum-Wechselrechen**). Er besteht aus einem Glasrohr, dessen Enden mit Oliven versehen sind. Die senkrecht zum Glasrohr angebrachten Schliffhähne mit Oliven werden üblicherweise mit einem Kunststoffschlauch versehen, an dessen anderem Ende immer eine 1-mL-Einwegspritze mit Kanüle befestigt wird. Mit der Kanüle kann ein Septum (siehe → **Septen/Kanülen-Technik**) durchstochen werden, um eine Flüssigkeit aus einem mit einem Septum verschlossenen Gefäß zu entnehmen oder eine Flüssigkeit in ein mit einem Septum verschlossenes Gefäß zu überführen (siehe → **Septen/Kanülen-Technik**).



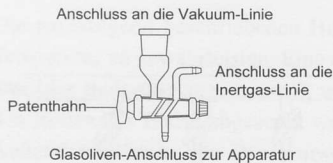
## Inertgas/Vakuum-Wechselrechen

Ein Inertgas/Vakuum-Wechselrechen ist in einem Abzug unverzichtbar (siehe → **Abzugausstattung**), wenn dort unter Inertgas und unter Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden soll. Man unterscheidet zwischen einem „modularen Inertgas/Vakuum-Wechselrechen“ (siehe Abbildungen Seite 72) und einem „starrten Inertgas/Vakuum-Wechselrechen“ (siehe Abbildungen Seite 72). Jeder Inertgas/Vakuum-Wechselrechen besteht aus zwei Glasrohren, von denen das eine an die Inertgasleitung und das andere an die Vakuumpumpe angeschlossen ist. Beide Glasrohre sind über sogenannte Patenthähne (mit zweifach schrägwinklig durchbohrtem Zweibege-Glasküken) miteinander verbunden. Eine mit einem Vakuumschlauch an der Glasolive eines Patenthahns angeschlossene Apparatur kann dank dieser Bauelemente durch Drehen des dazugehörigen Hahnküken entweder evakuiert oder mit Inertgas gefüllt werden. Bei dieser speziellen Art Patenthahn mit Glasküken sollte übrigens darauf geachtet werden, dass dieses *nur im oder nur entgegen dem Uhrzeigersinn* gedreht wird; andernfalls kann der Schliff fettfilm auf dem Küken reißen und somit die Vakuum-Linie undicht werden.

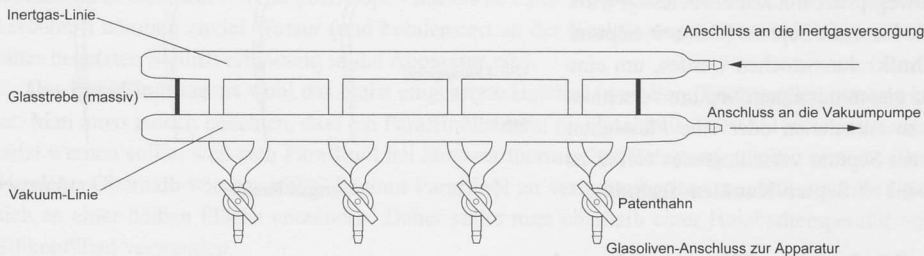
Zur Ausrüstung eines Praktikums empfiehlt sich eher ein modularer als ein starrer Inertgas/Vakuum-Wechselrechen. Ersterer kann einfach in seine Primärbestandteile – Inertgas-Linie, Vakuum-Linie und 3 bis 5 Patenthahn-Module – zerlegt werden. Dieser Umstand erleichtert die Durchführung von Reparaturen und gestattet in solch einem Fall einen Weiterbetrieb des Wechselrechens, sofern im Praktikum je eines der oben



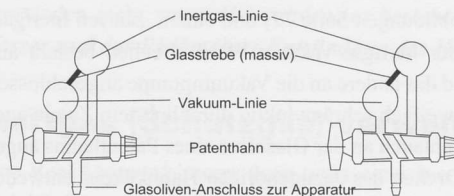
**Modularer Inertgas/Vakuum-Wechselrechen (von vorne)**



**Patenthahn-Modul (von der Seite)**



**Starrer Inertgas/Vakuum-Wechselrechen (von vorne)**



Kükenposition: Inertgas-Linie Kükenposition: Vakuum-Linie

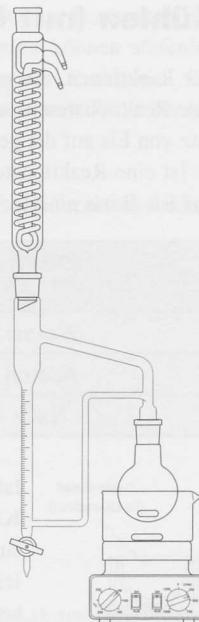
**Starrer Inertgas/Vakuum-Wechselrechen (von der Seite)**

genannten Bauelemente als Reserve zum Auswechseln bereitgehalten wird. Außerdem kann ein modularer Inertgas/Vakuum-Wechselrechen an beiden Enden erweitert und auf diese Weise spezifischen Bedürfnissen angepasst werden. Es ist beispielsweise praktisch, wenn man an der Vakuum-Linie solch eines modularen Inertgas/Vakuum-Wechselrechens ein zusätzliches Modul mit einem Hochvakuum-Sackhahn (vorzugsweise mit Glasküken NS 34.5 und 12 mm Bohrung) anbringt.

Dieses Bauelement ermöglicht es, die Vakuum-Linie von den Kühlfallen und der Drehschieber-Vakuumpumpe zu trennen, ohne die ganze Anlage belüften zu müssen (siehe → **Abzugsausstattung**). Auch ist es zweckmäßig, an dem anderen Ende der Vakuum-Linie einen Hahn mit Schliff anzubringen. Er gestattet, z. B. nach dem Ausschalten der Vakuumpumpe, die Vakuum-Linie unabhängig von den Patenthahn-Modulen, die möglicherweise gerade den Kontakt zum Inertgas gewährleisten sollen, zu belüften.

## Inverser Wasserabscheider

Ein *inverser* Wasserabscheider wird benutzt, wenn im Verlauf einer Gleichgewichtsreaktion eine größere Wassermenge entsteht, die als Azeotrop mit einem Lösungsmittel, dessen Dichte größer als die des Wassers ist, aus dem Gleichgewicht entfernt werden muss. Der in der Abbildung gezeigte Umbau eines „normalen“ Wasserabscheiders ermöglicht die Rückführung eines derartigen Lösungsmittels – mit einer Dichte von  $> 1 \text{ g/mL}$  also – aus dem Kondensat, worin es das Wasser *unterschichtet*, in den Reaktionskolben.



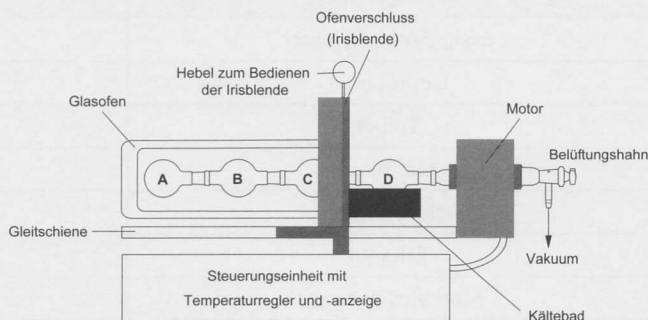
Inverser Wasserabscheider mit Rücklauf für die organische Phase

## Kugelrohr-Destillation

Die Kugelrohr-Destillationsapparatur (Firma Büchi, Flawil, Schweiz) besteht aus einem horizontalen Glasofen mit einer Irisblende als Verschluss und einer Reihe von Kolben, die über Kegelschliffe miteinander verbunden sind und im hiesigen Kontext als „Kugeln“ bezeichnet werden. Diese „Kugelreihe“ ist mit einem Motor verbunden, der es gestattet, sie um ihre gemeinsame Achse zu drehen. Der Motor ist auf einer Gleitschiene montiert. Die ermöglicht, eine wählbare Zahl an Kugeln in den Glasofen (Ofen mit Glasmantel) hineinzuschieben oder aus dem Glasofen herauszuziehen.

Die Kugelrohr-Destillation erlaubt vor allem, sehr kleine Substanzmengen (ab ca. 100 mg) zu destillieren. Die Substanz wird in die endständige Kugel **A** gegeben, die über die Kugeln **B–D** mit der Antriebswelle am Motor verbunden wird. Anfangs bleibt nur die Kugel **D** – als Vorlage für die flüchtigste Komponente – außerhalb des Glasofens. Nach Schließen der Irisblende wird der Motor gestartet, ggf. ein Vakuum an die Apparatur angelegt und dann der Glasofen schrittweise aufgeheizt, bis die Destillation beginnt. Die als Vorlage dienende Kugel **D** wird in einem in die Apparatur integrierten Kältebad gekühlt, um Substanzverluste (durch Verdampfen in die Vakuumleitung) zu vermeiden. Die Destillation von Kugel **A** zu Kugel **D** verläuft sehr schnell und schonend, weil, ähnlich wie in einem Rotationsverdampfer, aufgrund der Rotation die Kugelfläche ständig erneut benetzt wird.

Substanzen mit einem Siedepunktsunterschied von ca.  $40^\circ\text{C}$  können mittels Kugelrohr-Destillation auch fraktionierend destilliert werden. Dazu wird die Substanz mit dem niedrigsten Siedepunkt in der Kugel **D** kondensiert. Danach wird die Irisblende geöffnet und mit Hilfe der Gleitschiene (auch) die Kugel **C** aus dem Glasofen gezogen. Diese dient nach dem Schließen der Irisblende und beim weiteren schrittweisen Aufheizen als neue Vorlage. Analog kann danach mit der Kugel **B** verfahren und darin eine dritte Fraktion gesammelt werden. Häufig empfiehlt es sich aber, nach dem Sammeln einer Fraktion die Kugel zu entfernen, in der sie sich befindet, um zu vermeiden, dass sich ein Teil des bis zu diesem Zeitpunkt gesammelten Materials während des Sammelns weiterer Fraktionen verflüchtigt. Die gewünschte(n) Fraktion(en) wird (werden) mit einem Lösungsmittel in einen Rundkolben gespült. Das Lösungsmittel wird anschließend unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt.



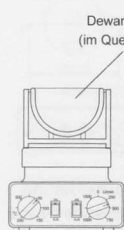
Kugelrohr-Destillationsapparatur (schematisch)

## Kühlen (mit Kältebädern)

Für Reaktionen, die unterhalb der Raumtemperatur durchgeführt werden, sind Kühlbäder erforderlich. Für eine Reaktionstemperatur zwischen 0°C und Raumtemperatur verwendet man ein Wasserbad, das durch Zusatz von Eis auf die geforderte Temperatur eingestellt wird.

Ist eine Reaktionstemperatur zwischen 0°C und -20°C gefordert, kann man folgende **Kältemischungen auf Eis-Basis** einsetzen:

Zusatz	Mischungsverhältnis Eis:Zusatz	Kältebadtemp.
Wasser	1:1	ca. 0°C
Aceton	1:1	bis -10°C
NaCl	3:1	bis -20°C



Ist eine Reaktionstemperatur zwischen -10°C und -78°C vorgeschrieben, kann man auf **Kältemischungen aus Trockeneis und einem Lösungsmittel** zurückgreifen. Als Lösungsmittel verwendet man EtOH (bis -72°C) oder Aceton (bis -78°C); Letzteres ist leichtflüchtig, sodass es bei Reaktionszeiten von mehr als 12 h nicht verwendet werden sollte. Die genannten niedrigsten Temperaturen werden erreicht, wenn das Trockeneis als Bodenkörper im Lösungsmittel liegt und die Mischung nicht mehr sprudelt. Temperaturen von -10°C bis ca. -60°C kann man durch portionsweises Einbringen von Trockeneis in EtOH, das viskoser als Aceton ist und infolgedessen vom freiwerdenden CO<sub>2</sub> weniger

leicht zum Überschäumen gebracht wird, erreichen (Temperaturkontrolle mit einem Tieftemperatur-Thermometer). Als Gefäße für Lösungsmittel/Trockeneis-Mischungen dürfen nur speziell isolierte Behälter (Dewar-Gefäße) verwendet werden. Soll das Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührer gerührt werden, darf das Dewar-Gefäß nicht mit einem magnetischen Material ummantelt sein.

Sind Reaktionstemperaturen zwischen -84°C und -131°C vorgeschrieben, kann man auf **Kältemischungen aus flüssigem Stickstoff und einem Lösungsmittel** zurückgreifen. Dazu wird in einem Dewar-Gefäß dem jeweiligen Lösungsmittel unter Rühren mit einem Glasstab so lange flüssiger Stickstoff zugefügt, bis die Mischung eine cremig-halbfeste (eiscremeartige) Konsistenz aufweist; das ist beim Erreichen des Schmelzpunkts des betreffenden Lösungsmittels der Fall:

Kältemischungen aus Lösungsmittel und flüssigem Stickstoff	
Lösungsmittel	Kältebadtemp.
Essigsäureethylester	-84°C
Isopropanol	-89°C
Toluol	-95°C
Methanol	-98°C
Diethylether	-105°C
Ethanol	-116°C
Methylcyclohexan	-126°C
<i>n</i> -Pentan	-131°C



Neben den hier beschriebenen Kältemischungen werden zunehmend technische Geräte zur Erzeugung von Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur eingesetzt. Diese sogenannten **Kryostaten** können stufenlos geregelt werden und erzeugen Badtemperaturen bis etwa  $-90^{\circ}\text{C}$ . Bei der Durchführung von Reaktionen, bei denen über längere Zeit – z. B. über Nacht oder einige Tage lang – bei einer Temperatur unterhalb der Raumtemperatur gerührt werden muss, ist der Einsatz eines Kryostaten unerlässlich.

**Sicherheitshinweis:** Ein Dewar-Gefäß enthält einen verspiegelten, **evakuierten** Glashohlkörper; es besteht **Verletzungsgefahr bei Implosion**.

## „Miniquench“

siehe: → Reaktionskontrolle

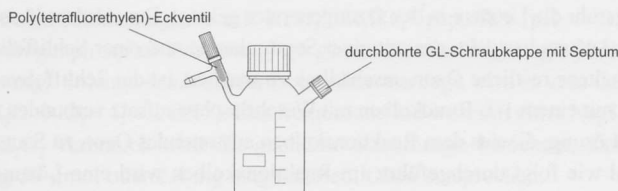
## Molekularsieb aktivieren

siehe → Trocknen (Aktivieren) von Molekularsieb

## Organolithium-Verbindungen

Werden in einer Synthese Lösungen der Organolithium-Reagenzien *n*-Butyllithium (*n*-BuLi), *sec*-Butyllithium (*s*-BuLi), *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi), Methylithium (MeLi) oder Phenyllithium (PhLi) eingesetzt, **muss zuvor** deren Konzentration (RLi-Gehalt) durch Titration bestimmt werden. Die Synthesen von zwei üblicherweise verwendeten Indikatoren und dazugehörige Vorschriften für die RLi-Titration finden Sie in Kapitel 1. Derlei Konzentrationsbestimmungen sind unerlässlich, weil einerseits Organolithium-Reagenzien in Lösung nicht unbegrenzt haltbar sind und andererseits ein Aufkonzentrieren durch Lösungsmittelverlust auftreten kann. Gerade bei Flaschen, denen bereits Organolithium-Reagenz entnommen wurde, sollte in regelmäßigen Abständen erneut eine Konzentrationsbestimmung durchgeführt und nicht unkritisch dem zuletzt festgestellten Gehalt vertraut werden.

Meist werden Lösungen von Organolithium-Reagenzien in größeren Gebinden gekauft. Es empfiehlt sich dann, die betreffende „Stammlösung“ in kleinere Gebinde umzufüllen – z. B. in Glasflaschen mit einem seitlich angesetzten sogenannten GL-Gewinde mit einer durchbohrten GL-Schraubkappe mit Septum und mit einem seitlich angesetzten Poly(tetrafluorethylen)-Eckventil (siehe Abbildung). Danach sollte man nur jeweils *eines* dieser kleineren Gebinde in Gebrauch haben. Die beschriebene Glasflasche mit dem Organolithium-Reagenz wird über das Eckventil an den Inertgas/Vakuum-Wechselrechen angeschlossen, sodass die Reagenzlösung unter Inertgas durch das Septum entnommen werden kann (siehe → **Septum-/Kanülen-Technik**).



Abhängig vom Organolithium-Reagenz, vom Lösungsmittel, in dem es zur Reaktion gebracht wird, und von der Temperatur liegen die Haltbarkeiten von Organolithium-Reagenzien – quantifizierbar als ihre Halbwerts-

zeit  $\tau_{1/2}$  – zwischen zwei Minuten und einigen Tagen (P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514–1515):

Reagenz	Lösungsmittel	$\tau_{1/2}$ ( $-70^{\circ}\text{C}$ )	$\tau_{1/2}$ ( $-40^{\circ}\text{C}$ )	$\tau_{1/2}$ ( $-20^{\circ}\text{C}$ )	$\tau_{1/2}$ ( $0^{\circ}\text{C}$ )	$\tau_{1/2}$ ( $+20^{\circ}\text{C}$ )
<i>n</i> -BuLi	Et <sub>2</sub> O	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	150 h
	THF	$\infty$	$\infty$	$\infty$	17 h	1.8 h
	DMF	$\infty$	$\infty$	1.9 h	Zersetzung	Zersetzung
<i>s</i> -BuLi	Et <sub>2</sub> O	$\infty$	$\infty$	20 h	2.3 h	Zersetzung
	THF	$\infty$	$\infty$	1.3 h	Zersetzung	Zersetzung
	DMF	2 h	2 min	Zersetzung	Zersetzung	Zersetzung
<i>t</i> -BuLi	Et <sub>2</sub> O	$\infty$	$\infty$	8 h	1 h	Zersetzung
	THF	$\infty$	5.6 h	40 min	Zersetzung	Zersetzung
	DMF	11 min	< 2 min	Zersetzung	Zersetzung	Zersetzung

## Ozonolyse

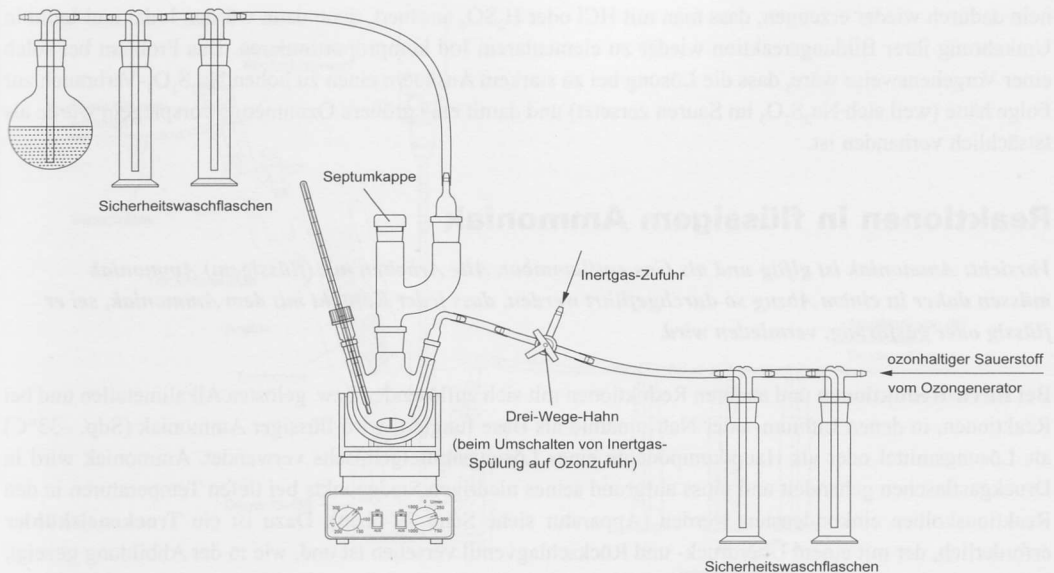
**Vorsicht: Ozon ist sehr giftig, und die daraus hervorgehenden Sekundärozonide neigen ebenso wie die Hydroperoxide, die in Methanol stattdessen entstehen, zur Explosion!**

Mit einem sogenannten **Ozongenerator** („Ozonisator“), der im Laborfachhandel angeboten wird, kann man Ozon erzeugen. Wegen der unterschiedlichen Ausführungen gebräuchlicher Ozongeneratoren wird auf eine spezifische Beschreibung solch eines Geräts und seiner Bedienung an dieser Stelle verzichtet.

Der Ozongenerator wird meist mit reinem Sauerstoff statt mit Luft betrieben, um einen möglichst ozonreichen Gasstrom zu erhalten. Beim Arbeiten mit einem Ozongenerator müssen deshalb nicht nur die Sicherheitsbestimmungen für das Arbeiten mit Ozon beachtet werden, sondern auch diejenigen für das Arbeiten mit Sauerstoff. So dürfen alle **Bauteile** der Apparatur, die mit dem ozonhaltigen Sauerstoff-Strom in Berührung kommen, **nicht gefettet** werden, weil reiner Sauerstoff mit Ölen und Fetten unter Entzündung reagiert. **Alle Schlauchverbindungen müssen aus Poly(tetrafluorethylen)** bestehen, weil andere Schlauchmaterialien (z. B. Polyethylen oder Gummi) von Ozon angegriffen und als Konsequenz davon undicht werden. Der Sauerstoff muss vor dem Einleiten in den Ozonisator getrocknet werden. Für die anschließende Ozonolyse dürfen nur getrocknete Lösungsmittel verwendet werden, d. h. getrocknetes MeOH und/oder getrocknetes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die **Apparatur für eine Ozonolyse** (siehe Abbildung Seite 77) besteht aus zwei Sicherheitswaschflaschen, die über einen Drei-Wege-Hahn [Küken aus **Poly(tetrafluorethylen)**!] mit dem Gaseinleitungsrohr des Reaktionskolbens verbunden sind. Die Gaswaschflaschen verhindern, dass bei einem Zurücksteigen von Reaktionslösung durch das Gaseinleitungsrohr die Letztere in den Ozongenerator gelangt. Der mittlere Hals des Reaktionskolbens ist mit einem Anschütz-Aufsatz bestückt, der mit einer Septumkappe und einer Schliffolive versehen wird. Um das im Abgasstrom enthaltene restliche Ozon unschädlich zu machen, ist die Schliffolive über zwei weitere Sicherheitswaschflaschen mit einem 1-L-Rundkolben mit Waschflaschenaufsatz verbunden. Dieser Kolben enthält eine wässrige Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, die aus dem Reaktionskolben austretendes Ozon zu Sauerstoff reduziert.

Die **Ozonolyse** wird wie folgt durchgeführt: Im Reaktionskolben wird eine Lösung des Edukts (in aller Regel eines Olefins) in MeOH und/oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und unter einer Inertgas-Atmosphäre – zu der der Kontakt über den Drei-Wege-Hahn geregelt wird – auf die in der Vorschrift angegebene Temperatur gekühlt. Durch Drehen des Hahns wird die Apparatur mit dem Ozongenerator verbunden, in den man ab diesem Zeitpunkt Sauerstoff einströmen lässt und den man dann anschaltet. Man leitet so lange ozonhaltigen Sauerstoff



Apparatur zur Durchführung einer Ozonolyse

durch die Reaktionslösung, bis die Ozonolyse beendet ist und kein Ozon mehr verbraucht wird. Wird MeOH und/oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel verwendet, erkennt man diesen Zeitpunkt am Auftreten einer charakteristischen, schwachen Blaufärbung der Lösung durch überschüssiges Ozon. Sie tritt allerdings nur bei tiefen Temperaturen auf: in MeOH unterhalb von  $-50^\circ\text{C}$  und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unterhalb von  $-10^\circ\text{C}$ . Muss der Reaktionsverlauf präziser verfolgt werden, entnimmt man dem Reaktionsgemisch durch die Septumkappe Proben und analysiert deren Zusammensetzung dünn-schichtchromatographisch (siehe  $\rightarrow$  **Reaktionskontrolle**). Ist die Ozonolyse beendet, werden der Ozongenerator und die Sauerstoffzufuhr abgestellt. Über den Drei-Wege-Hahn wird Inertgas durch das Reaktionsgemisch geleitet, bis alles überschüssige Ozon entfernt ist. **Danach müssen die dann (immer noch) vorliegenden Ozonide und/oder Hydroperoxide, je nach gewünschtem Produkt, oxidativ oder reduktiv aufgearbeitet werden.**

**Bestimmung der vom Ozonisator erzeugten Ozonmenge** [O. Liebnecht, W. Katz, S. Kahan, F. Tödt, *Handbuch der Analytischen Chemie, Band III (Quantitative Analyse), Unterband VIa $\alpha$  (Elemente der sechsten Hauptgruppe I)*, Springer Verlag, Berlin – Göttingen – Heidelberg, **1953**, 109–126]: Möchte man die Ozonmenge bestimmen, die der Ozonisator pro Zeiteinheit (mmol Ozon pro min bzw. g Ozon pro min) bei definierten Geräteeinstellungen [Sauerstoff-Durchfluss in L pro h, Sauerstoffdruck (bar), verwendete Stromstärke (A)] freisetzt, leitet man den ozonhaltigen Sauerstoff-Strom während eines definierten Zeitraums durch eine wässrige Kaliumiodid-Maßlösung, die mit  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  gepuffert ( $\text{pH} \approx 7$ ) ist [z. B. Kaliumiodid (20.8 g), Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat (71.3 g) und Natriumdihydrogenphosphat-Dihydrat (39.1 g) in 1000 mL wässr. Lösung]. Solange das Iodid im Überschuss vorliegt, wird es vom Ozon zu elementarem Iod oxidiert ( $\text{O}_3 + 2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2 + 2 \text{OH}^-$ ). Das freigesetzte Iod wird mit einer  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Maßlösung (0.1 M) titriert. Aus dem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Verbrauch wird die gebildete Ozonmenge berechnet, wobei 1 mL verbrauchter 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung 50  $\mu\text{mol}$  oder 2.4 mg eingeleitetem Ozon entsprechen.

Wichtig hierbei ist, dass die Kaliumiodid-Maßlösung  $\text{pH} \approx 7$  aufweist (was durch den angegebenen Phosphatpuffer erreicht wird). Andernfalls würde die Kaliumiodid-Lösung beim Durchleiten des Ozons basisch (siehe obige Redoxgleichung), und das freigesetzte Iod würde in Iodat und Iodid überführt ( $6 \text{OH}^- + 3 \text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Eine Iodfärbung würde also gar nicht auftreten. Man könnte sie allerdings im Nachhi-

nein dadurch wieder erzeugen, dass man mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuert, denn dann würden Iodat und Iodid in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion wieder zu elementarem Iod komproportionieren. Das Problem bei solch einer Vorgehensweise wäre, dass die Lösung bei zu starkem Ansäuern einen zu hohen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbrauch zur Folge hätte (weil sich Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Säuren zersetzt) und damit eine größere Ozonmenge vorspiegeln würde als tatsächlich vorhanden ist.

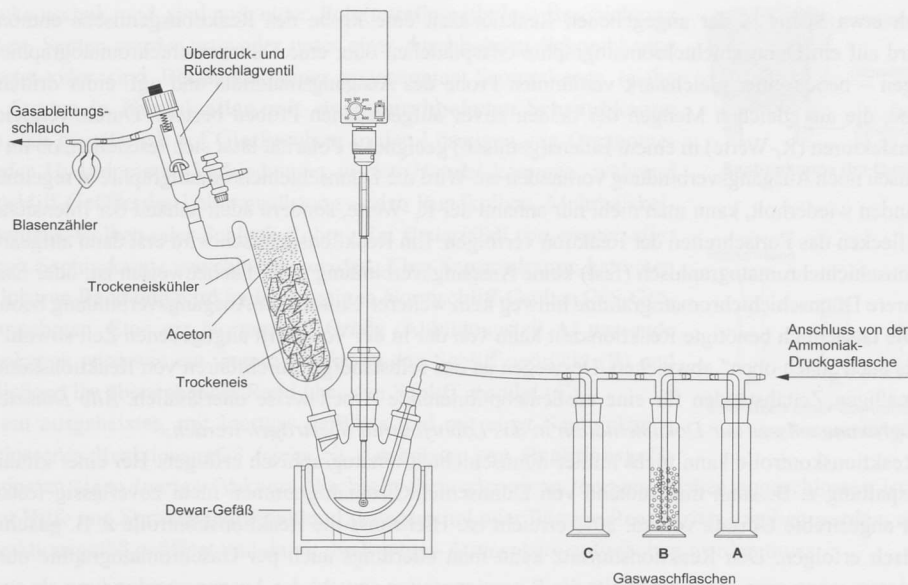
## Reaktionen in flüssigem Ammoniak

*Vorsicht: Ammoniak ist giftig und als Gas entflammbar. Alle Arbeiten mit (flüssigem) Ammoniak müssen daher in einem Abzug so durchgeführt werden, dass jeder Kontakt mit dem Ammoniak, sei er flüssig oder gasförmig, vermieden wird.*

Bei **Birch-Reduktionen** und anderen Reduktionen mit sich auflösenden bzw. gelösten Alkalimetallen und bei Reaktionen, in denen Lithium- oder Natriumamid als Base fungiert, wird flüssiger Ammoniak (Sdp. -33°C) als Lösungsmittel oder als Hauptkomponente eines Lösungsmittelgemischs verwendet. Ammoniak wird in Druckgasflaschen gehandelt und muss aufgrund seines niedrigen Siedepunkts bei tiefen Temperaturen in den Reaktionskolben einkondensiert werden (Apparatur siehe Seite 79 oben). Dazu ist ein **Trockeneiskühler** erforderlich, der mit einem Überdruck- und Rückschlagventil versehen ist und, wie in der Abbildung gezeigt, mit dem Reaktionskolben verbunden wird. Da im Verlauf vieler Reaktionen in flüssigem Ammoniak ein viskoses Gemisch entsteht, ist zum Rühren ein KPG-Rührwerk zu empfehlen. Nur bei kleinen Ansätzen sollte man sich darauf verlassen, das Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührstab rühren zu können. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak – im Gegensatz zu Lösungen von Alkalimetallamiden in flüssigem Ammoniak – die Poly(tetrafluorethylen)-Hülle eines Magnetrührstabs zerstören. Wenn man den Metallkern eines Standard-Magnetrührstabs durch Abschälen des Poly(tetrafluorethylen)-Mantels freilegt und ihn in ein kurzes Stück Glasrohr einschmilzt, erhält man ein „Birch-kompatibles“ Rührinstrument für den kleinen Maßstab. Allerdings läuft solch ein von Glas ummantelter Magnetrührstab nicht „so rund“ wie ein glasfreier. Alternativ behilft man sich mit dem nackten Metallkern eines Magnetrührstabs als Rührwerkzeug oder lässt ihn *in-situ* entstehen, indem man das Entfernen des Poly(tetrafluorethylen)s von einem Standard-Magnetrührstab einem Überschuss des Reduktionsmittels überlässt.

Die in der Abbildung gezeigten Waschflaschen **A** und **C** dienen als Sicherheitswaschflaschen. Die Waschflasche **A** wird mit der Ammoniak-Druckgasflasche und die Waschflasche **C** mit dem Gaseinleitungsrohr des Reaktionskolbens verbunden. Die Waschflasche **B** enthält festes KOH, das zum Trocknen des Ammoniakgas-Stroms dient. Vor dem Einkondensieren des Ammoniaks als Flüssigkeit wird die Apparatur kurz mit gasförmigem Ammoniak gespült. Dann wird der Trockeneiskühler mit Aceton und Trockeneis gefüllt und der Reaktionskolben in einem ebenfalls mit Aceton und Trockeneis beschickten Kältebad auf -78°C gekühlt. Unter diesen Bedingungen wird das Ammoniakgas am Trockeneiskühler – er *muss immer wieder neu* mit Trockeneis beschickt werden! – bis zum Kondensationspunkt abgekühlt. Wenn sich im Reaktionskolben das in der Versuchsvorschrift angegebene Ammoniakvolumen angesammelt hat, wird die eigentliche „Reaktion in flüssigem Ammoniak“ anschließend entsprechend der jeweiligen Vorschrift durchgeführt. Wenn dort angegeben ist, dass der „Ammoniak unter Rückfluss sieden“ soll, wird das Kältebad derart temperiert bzw. die Eintauchtiefe des Reaktionskolbens darin derart verändert, dass ein schwacher Rückfluss am Trockeneiskühler zu beobachten ist.

Eine Reaktion in flüssigem Ammoniak wird meist durch Zugabe von festem NH<sub>4</sub>Cl beendet. Danach belässt man den Reaktionskolben zunächst im Kältebad. In dem Maß, wie das Trockeneis im Kältebad und im Kühler nach und nach verdampft, entweicht der Ammoniak gasförmig über das „Überdruck- und Rückschlagventil“ am Kühler (siehe Abbildung). Man kann die Geschwindigkeit dieses Vorgangs – am dahintergeschalteten Blasen-

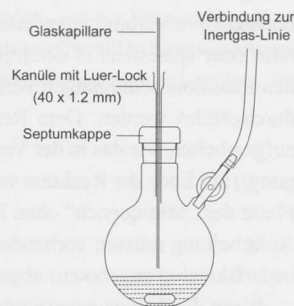


Apparatur zum Einkondensieren von und Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

zähler beobachtbar – regulieren, indem man die Eintauchtiefe des Reaktionskolbens im Kältebad variiert, bis das Ammoniakgas so rasch wie gewünscht entweicht; bei großen Ansätzen dauert das durchaus „über Nacht“.

## Reaktionskontrolle

Bevor die Möglichkeiten der Reaktionskontrolle beschrieben werden, ist zunächst zu erklären, wie man eine Probe des Reaktionsgemischs unter Inertgas entnimmt, weil man zur Probennahme das Reaktionsgefäß natürlich *nicht* einfach *öffnen* darf. Das Reaktionsgefäß ist üblicherweise mit einer Septumkappe (siehe → **Septum-/Kanülen-Technik**) verschlossen und entweder an den Inertgas-Rechen oder an den Inertgas/Vakuum-Wechselrechen angeschlossen. Zur **Probennahme** durchsticht man das Septum der Septumkappe mit einer kurzen Kanüle, die einen großen Innendurchmesser besitzen muss (z. B. 40 mm Länge und 1.2 mm Innendurchmesser). Man führt durch diese Kanüle eine dünne Glaskapillare, die man mit Hilfe eines Bunsenbrenners aus dem dicken Teil einer Pasteur-Pipette gezogen hat, in das Reaktionsgefäß so ein, dass sie noch nicht in das Reaktionsgemisch eintaucht. Dann unterbricht man am Rechen für den sehr kurzen Zeitraum der eigentlichen Probennahme die Inertgas-Zufuhr, taucht die Glaskapillare *ganz kurz* in das Reaktionsgemisch und zieht sie zügig, aber ohne sie abzubrechen, wieder aus der Kanüle heraus. *Während der Probennahme muss die Inertgas-Zufuhr abgestellt werden, weil andernfalls nach dem Eintauchen der Glaskapillare in das Reaktionsgemisch das letztere infolge eines zwar geminderten, aber immer noch vorhandenen Überdrucks die ganze Glaskapillare füllen oder sogar durch sie aus dem Reaktionsgefäß herausgedrückt werden könnte.* Unmittelbar nach dem Herausziehen der Kapillare aus der Kanüle stellt man die Inertgas-Zufuhr zum Reaktionsgefäß wieder her und zieht zum Schluss die Kanüle aus dessen Septumkappe.



Probennahme unter Inertgas

Es ist im Fortgeschrittenenpraktikum ebenso wie im Forschungslabor *zwingend erforderlich*, den Verlauf einer Reaktion zu kontrollieren. Diese Kontrolle erfolgt in der Regel **dünnschichtchromatographisch**. Hierzu

wird nach etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  der angegebenen Reaktionszeit eine Probe des Reaktionsgemischs entnommen. Diese wird auf ein Dünnschichtchromatographie-Glasplättchen oder eine Dünnschichtchromatographie-Folie aufgetragen – neben einer gleichstark verdünnten Probe des Ausgangsmaterials und ggf. einer dritten Substanzprobe, die aus gleichen Mengen der beiden zuvor aufgetragenen Proben besteht. Durch Vergleich der Retentionsfaktoren ( $R_f$ -Werte) in einem Eluens(gemisch) geeigneter Polarität lässt sich feststellen, ob im Reaktionsgemisch noch Ausgangsverbindung vorhanden ist. Wird die Dünnschichtchromatographie in regelmäßigen Zeitabständen wiederholt, kann man nicht nur anhand der  $R_f$ -Werte, sondern auch anhand der Intensitäten der Substanzflecken das Fortschreiten der Reaktion verfolgen. Ein Reaktionsgemisch wird erst dann aufgearbeitet, wenn dünnschichtchromatographisch (fast) keine Ausgangsverbindung mehr nachzuweisen ist, oder nachdem über mehrere Dünnschichtchromatogramme hinweg kein weiterer Umsatz der Ausgangsverbindung beobachtet wurde. Die tatsächlich benötigte Reaktionszeit kann von der in der Vorschrift angegebenen Zeit sowohl „nach unten“ als auch „nach oben“ abweichen. Deswegen ist das selbständige Durchführen von Reaktionskontrollen in regelmäßigen Zeitabständen für eine ausbeuteoptimierende Arbeitsweise unerlässlich. *Alle Dünnschichtchromatogramme müssen zur Dokumentation in das Laborjournal übertragen werden.*

Die Reaktionskontrolle kann nicht immer dünnschichtchromatographisch erfolgen. Bei einer kinetischen Racematspaltung z. B. kann man anhand von Dünnschichtchromatogrammen nicht zuverlässig feststellen, wann der angestrebte Umsatz von ca. 50% erreicht ist. Hier muss die Reaktionskontrolle z. B. **gaschromatographisch** erfolgen. Den Reaktionsumsatz kann man allerdings auch per Gaschromatographie nur dann quantifizieren, wenn man zuvor einerseits die Retentionszeiten sowohl der Ausgangsverbindung als auch des gesuchten Produkts und eines (inerten) internen Standards bestimmt hat; andererseits muss man zuvor ermittelt haben, auf welches Molverhältnis von Ausgangsmaterial und Endprodukt (und ggf. internem Standard) das Peakflächenverhältnis zurückschließen lässt, das der Gaschromatograph für das Ausgangsmaterial und das Endprodukt (und ggf. den internen Standard) aufzeichnet.

Nur in Ausnahmefällen übrigens kann man eine Probe des Reaktionsgemischs unbehandelt auf die Kapillarsäule des Gaschromatographen auftragen. Definitiv unmöglich ist diese Art des Vorgehens z. B., wenn das Reaktionsgemisch Schwebstoffe enthält, weil sie die Trennsäule verstopfen können, oder wenn das Reaktionsgemisch hochreaktive Verbindungen enthält, weil die Letzteren die anderen Reaktionsteilnehmer schon bei Raumtemperatur oder spätestens in der Injektionskammer des Gaschromatographen in anderer Weise als (bis dahin) unter den Reaktionsbedingungen verändern können. In solchen Fällen muss zunächst ein sogenannter „**Miniquench**“ durchgeführt werden: Dem Reaktionsgemisch wird eine kleine Probe entnommen und diese in der Regel so aufgearbeitet, wie das in der Versuchsvorschrift für die Aufarbeitung (*nur* die Aufarbeitung, nicht auch die Reinigung!) am Ende der Reaktion vorgesehen ist. Nach einer wässrigen Aufarbeitung kann die getrocknete organische Phase des „Miniquench“ ohne Risiko auf den Gaschromatographen gespritzt werden. Nach einer nichtwässrigen Aufarbeitung müssen vorhandene Schwebstoffe mit einem Spritzenfilter (unter diesem Begriff in jedem Laborbedarfskatalog angeboten) abgetrennt werden, bevor die gaschromatographische Untersuchung möglich ist.

Wenn die Ausgangsverbindung und das Reaktionsprodukt weder dünnschicht- noch gaschromatographisch trennbar sind – was nur sehr selten vorkommt –, kann der Fortschritt der betreffenden Reaktion z. B. auch mit Hilfe der **NMR- oder IR-Spektroskopie** untersucht werden. Beide Methoden setzen jedoch voraus, dass man während der Reaktionsdauer die entsprechenden Spektrometer jederzeit nutzen kann *und* dass sowohl das Ausgangsmaterial als auch das Produkt entweder charakteristische Resonanzsignale von bestimmten Protonen(gruppen) aufweisen oder unterschiedliche IR-aktive-Gruppen enthalten. Bei beiden Analysenverfahren ist zur Gewinnung des Rohprodukts der „Miniquench“ erforderlich.

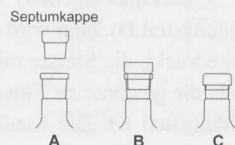
## Septum-/Kanülen-Technik

Für die Durchführung von Reaktionen unter Inertgas und bei Feuchtigkeitsausschluss hat sich der Einsatz von Septen bewährt. Septen sind mit einer Kanüle durchstechbare Dichtungen; sie bestehen aus Natur- und

Silikonkautschuk und sind mit einer Poly(tetrafluorethylen)-Beschichtung versehen. Septen werden entweder unter einer durchbohrten Schraubkappe eingesetzt oder sind Bestandteil einer sogenannten Septumkappe (siehe Foto). **Septen in Kombination mit einer durchbohrten Schraubkappe** finden sich gewöhnlich auf Glasflaschen, in den Lösungen von Organometall- oder Hydridometall-Verbindungen *in den Handel* kommen, während Normschliff-Gefäße der Laborausüstung – also Rundkolben, Mehrhalskolben, Schlenk-Kolben oder Schlenk-Rohre – im Bedarfsfall *von einem selbst* mit einer Septumkappe verschlossen werden. **Eine Septumkappe** hat einen umstülpbaren Rand und wird in den gängigen Normschliff-Größen (NS-Größen) angeboten. Eine zur Normschliff-Größe (Abbildungsteil A) passende Septumkappe wird wie ein Gummistopfen in den Schliff gedrückt (B) und anschließend ihr überstehender Rand über den Schliff gestülpt (C).



Septumkappe (im Querschnitt)



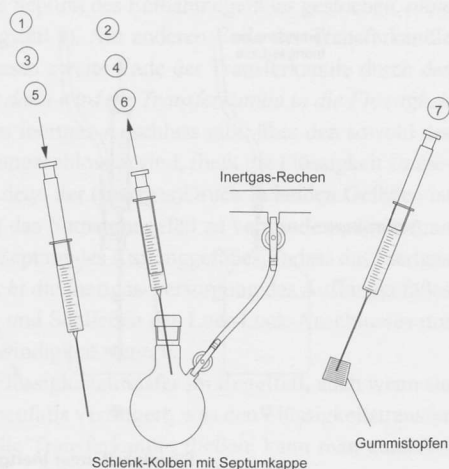
Einsetzen einer Septumkappe in eine Normschliffhülse

In ein ausgeheiztes, mit Inertgas gefülltes und mit einer Septumkappe verschlossenes Reaktionsgefäß (siehe → **Ausheizen von Reaktionsgefäßen**), das an einen Inertgas/Vakuum-Wechselrechen oder einen Inertgas-Rechen angeschlossen ist, können nun mit Hilfe von Spritzen und Kanülen Lösungsmittel oder flüssige Reagenzien gegeben werden, ohne dass das Reaktionsgefäß geöffnet und damit die Inertgas-Atmosphäre aufgehoben werden muss.

### Vorbereitung der Spritzen und Kanülen

Es können sowohl **Glasspritzen mit Luer-Lock-Anschluss und Edelstahlkanüle** als auch **Einwegspritzen aus Kunststoff und Einwegkanüle** verwendet werden. Glasspritzen besitzen den Nachteil, dass ihr Kolben nach dem Aufziehen von hydrolyseempfindlichen Substanzen – z. B. Lösungen von  $\text{BuLi}$  oder  $\text{LiAlH}_4$  – mit dem Spritzenzylinder verkleben kann, wenn die Spritze nicht unmittelbar nach der Benutzung gereinigt wird. Damit man unter möglichst vollständigem Feuchtigkeitsausschluss arbeitet, müssen Glasspritzen und Edelstahlkanülen *bis zur Benutzung* im Trockenschrank bei ca.  $120^\circ\text{C}$  aufbewahrt werden. Vor der Verwendung lässt man sie in einem Exsikkator unter Vakuum erkalten. Bei der Benutzung originalverschweißter Einwegspritzen und Einwegkanülen stellt Feuchtigkeit in der Regel kein Problem dar. Einwegspritzen und Einwegkanülen, die bereits einmal benutzt und danach gereinigt wurden, muss man vor der erneuten Verwendung im Trockenschrank bei  $50\text{--}70^\circ\text{C}$  aufbewahren und dann ebenfalls im Exsikkator unter Vakuum auf Raumtemperatur erkalten lassen.

Damit man auch *in* der Spritze unter Inertgas arbeitet, muss sie zunächst mit aufgesetzter Kanüle mit dem Inertgas gespült werden (siehe Abbildung). Dazu kann ein ausgeheizter Schlenk-Kolben verwendet werden, der mit einer Septumkappe verschlossen und an den Inertgas-Rechen angeschlossen ist. Das Septum wird mit der aufgesetzten Kanüle durchstoßen, die Spritze mit Inertgas aufgezogen, die Spritze samt Kanüle aus dem Septum gezogen und dann das Inertgas aus der Spritze herausgedrückt. Nachdem die Spritze, wie beschrieben, zwei bis drei Mal mit Inertgas gespült wurde, wird erneut Inertgas aufgezogen. Man kann eine derart präparierte Spritze vor der eigentlichen Verwendung eine gewisse Zeit liegenlassen, wenn man sie mit der Kanülenspitze in einen Gummistopfen bohrt.

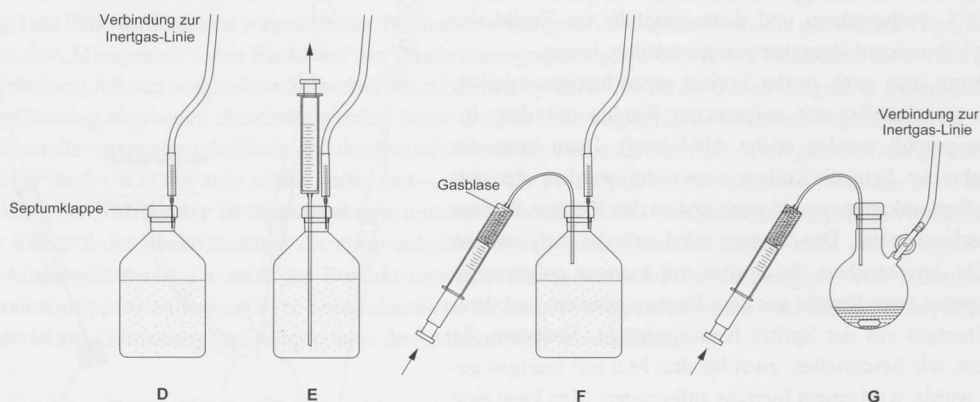


Sieben Schritte des Spülens einer Spritze mit Inertgas

## Flüssigkeit unter Inertgas mit einer Spritze entnehmen

Die Spritze mit aufgesetzter Kanüle wird vorbereitet wie bereits beschrieben, und liegt, mit Inertgas gefüllt und mit der Kanülenspitze in einen Gummistopfen gebohrt, bereit. Die Flasche mit der zu entnehmenden Flüssigkeit wird mit einer Kühlerklemme gegen Umfallen gesichert. Ist diese Flasche mit einem Septum verschlossen – etliche Gebinde werden im Chemikalienhandel so angeboten –, bedarf es keiner weiteren Vorbereitung. Das Septum wird mit einer Kanüle durchstoßen, die über einen Schlauch mit dem Inertgas-Rechen (siehe → **Inertgas-Rechen**) verbunden ist. Die Flasche wird dadurch unter schwachen Überdruck gesetzt (Abbildungsteil **D**). Nun wird der Gummistopfen von der bereitgelegten Spritze entfernt, das Inertgas aus ihr hinausgedrückt, die Spritze mit der Kanüle unverzüglich durch das Septum der Flasche gestochen und etwas mehr als die gewünschte Flüssigkeitsmenge durch langsames Herausziehen des Spritzenkolbens aufgezogen (Abbildungsteil **E**). Die Kanüle wird nun bis über den Flüssigkeitsspiegel nach oben gezogen (aber *nicht* aus dem Septum heraus!) und dann an dem Ende, das mit der Spritze verbunden ist, nach unten gebogen. Daraufhin drückt man die evtl. vorhandene Gasblase und die überschüssige Flüssigkeit in die Flasche zurück (Abbildungsteil **F**). Anschließend wird vor dem Herausziehen der Spritze etwas Inertgas aufgezogen. Der Spritzenkolben wird dann mit einer Hand weiterhin nach schräg oben gehalten, während man die Kanüle mit den Fingern der anderen Hand vorsichtig aus dem Septum zieht und die Kanülenspitze unverzüglich durch das Septum des Reaktionskolbens sticht (Abbildungsteil **G**), der ebenfalls an eine Inertgas-Linie (siehe → **Inertgas/Vakuum-Wechselrechen** oder **Inertgas-Rechen**) angeschlossen ist. Die derart abgemessene Flüssigkeit kann nun *bei unverändert aufrechter Orientierung der Spritze* durch Aufwärtsdrücken des Spritzenkolbens in den Reaktionskolben getropft werden.

Ist die Flasche mit der zu entnehmenden Flüssigkeit lediglich mit einem Schraubdeckel (ohne darunter befestigtem Septum) verschlossen, wird dieser zunächst durch eine Septumkappe geeigneter Größe ersetzt. Dann wird ihr Septum mit einer Kanüle durchstoßen, die über einen Schlauch mit dem Inertgas-Rechen (siehe → **Inertgas-Rechen**) verbunden ist. Danach wird eine zweite Kanüle durch das Septum gestochen. Sie ermöglicht, dass das in die Flasche geströmte bzw. ab diesem Zeitpunkt weiter in die Flasche strömende Inertgas in den Abzug entweicht. Auf diese Weise wird der Gasraum in der Flasche mit Inertgas gespült und von ihm allein erfüllt. Bevor nun, wie im vorigen Absatz beschrieben, eine bestimmte Menge Flüssigkeit aus dieser Flasche entnommen wird, muss die zweite Kanüle wieder entfernt werden.

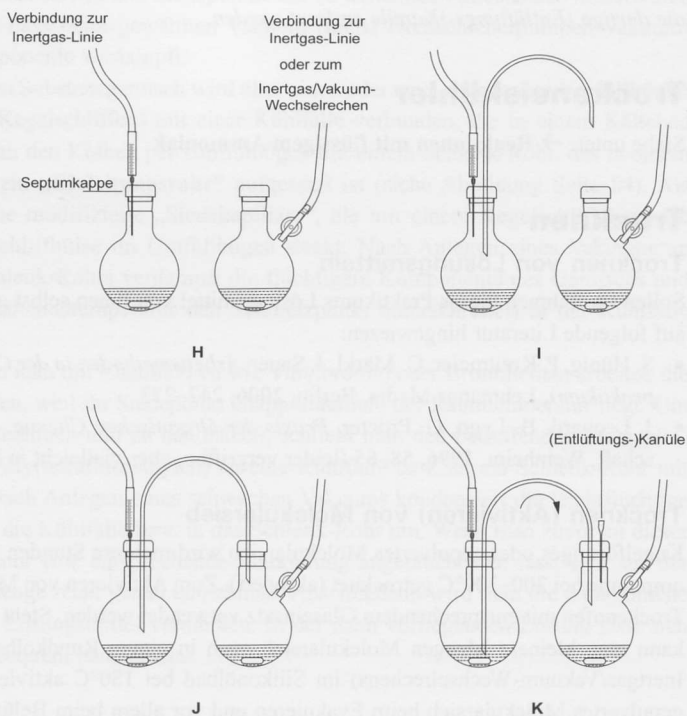


Flüssigkeit unter Inertgas mit einer Spritze entnehmen



### „Umdrücken“ von Flüssigkeiten mit einer Transferkanüle

Wenn unter Inertgas größere Flüssigkeitsvolumina, die sich mit einer Spritze nicht mehr handhaben lassen, aus einem Gefäß entnommen werden müssen, oder wenn ein großes Volumen Reagenzlösung, z. B. die Lösung eines Grignard-Reagenzes, unter Inertgas zu einem Reaktionsgemisch in einem anderen Kolben getropft werden muss, verwendet man eine sogenannte **Transferkanüle**. Darunter versteht man eine lange (> 20 cm) Edelstahlkanüle, die auf *beiden* Seiten angespitzt ist, und mit deren Hilfe man Flüssigkeiten unter Inertgas von einem Gefäß in ein anderes überführen („umdrücken“) kann. Beide Gefäße müssen mit einem Septum verschlossen und an eine Inertgas-Linie (siehe → **Inertgas/Vakuum-Wechselrechen** oder **Inertgas-Rechen**) angeschlossen sein. Es kann, wie die folgende Beschreibung verdeutlicht, von Vorteil sein, das Auffanggefäß an den



„Umdrücken“ von Flüssigkeiten mit einer Transferkanüle

Inertgas/Vakuum-Wechselrechen und das Entnahmegefäß an den Inertgas-Rechen anzuschließen. Beide Gefäße werden so nah wie möglich zueinander positioniert (Abbildungsteil **H**) und müssen mit Kühlerklemmen gesichert sein. Das eine Ende der Transferkanüle wird durch das Septum des Entnahmegefäßes gestochen, *ohne dass dabei die Kanüle in die Flüssigkeit eintaucht* (Abbildungsteil **I**). Am anderen Ende der Transferkanüle wird überprüft, ob das Inertgas sie durchströmt. Dann wird dieses zweite Ende der Transferkanüle durch das Septum des Auffanggefäßes gestochen (Abbildungsteil **J**). *Erst dann wird die Transferkanüle in die Flüssigkeit des Entnahmegefäßes eingetaucht*. Falls es im Abzug nur einen Inertgas-Anschluss gibt, über den sowohl der Inertgas/Vakuum-Wechselrechen als auch der Inertgas-Rechen angeschlossen sind, fließt die Flüssigkeit zu diesem Zeitpunkt noch nicht von dem einen Gefäß in das andere, denn der (Inertgas)Druck in beiden Gefäßen ist identisch. Um den (Über)Druck im Auffanggefäß in Bezug auf das Entnahmegefäß zu vermindern, sticht man eine zusätzliche Kanüle (mit Luer-Lock-Anschluss!) durch das Septum des Auffanggefäßes, sodass das Inertgas durch sie in den Abzug ausströmen kann (Abbildungsteil **K**; *nicht* die Inertgas-Versorgung des Auffanggefäßes abstellen!). Diese zweite Kanüle kann man dann durch Öffnen und Schließen des Luer-Lock-Anschlusses mit einem Finger wie ein Ventil verwenden und so die Tropfgeschwindigkeit steuern.

In der Praxis bewährt sich die beschriebene Prozedur zum Flüssigkeitstransfer im Regelfall, auch wenn sie zur Folge hat, dass sich der (Über)Druck im Entnahmegefäß ebenfalls verringert, was den Flüssigkeitstransfer verlangsamt. Sollte dennoch einmal *keine* Flüssigkeit durch die Transferkanüle fließen, kann man zunächst versuchen, durch Drehen des Hahns an dem ggf. als Auffanggefäß benutzten Schlenk-Kolben oder durch Drehen des Patenthahns am Inertgas/Vakuum-Wechselrechen die in das Auffanggefäß einströmende Inert-

gasmenge zu reduzieren. Erst wenn (auch) diese Maßnahme nicht zum Erfolg führt, kann man mit Hilfe der Vakuumpumpe kurzzeitig einen schwachen Unterdruck im Auffanggefäß erzeugen; *zuvor muss aber unbedingt die dortige (Entlüftungs-)Kanüle entfernt werden.*

## Trockeneiskühler

Siehe unter: → **Reaktionen mit flüssigem Ammoniak**

## Trocknen

### Trocknen von Lösungsmitteln

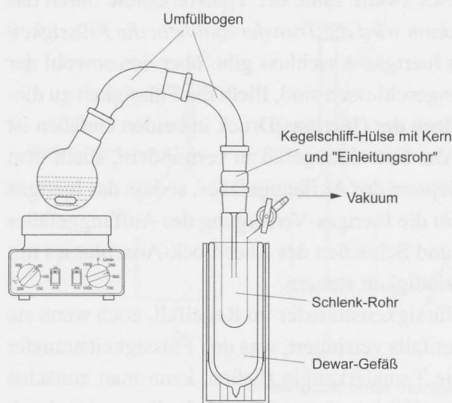
Sollen im Rahmen dieses Praktikums Lösungsmittel von Ihnen selbst getrocknet werden, sei an dieser Stelle auf folgende Literatur hingewiesen:

- S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie (mit Einführungspraktikum)*, Lehmanns Media, Berlin, **2006**, 247–273.
- J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie – Ein Handbuch*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**, 58–65 (leider vergriffen, aber vielleicht in Ihrer Bibliothek vorhanden).

### Trocknen (Aktivieren) von Molekularsieb

Kugelförmiges oder gepulvertes Molekularsieb wird mehrere Stunden im Vakuum einer Drehschieber-Vakuumpumpe bei 200–300°C getrocknet (aktiviert). Zum Aktivieren von Molekularsieb sollte ein Molekularsieb-Trockenofen mit entsprechendem Glaseinsatz verwendet werden. Steht ein solcher Ofen nicht zur Verfügung, kann man kleinere Mengen Molekularsieb auch in einem Rundkolben unter Vakuum (Vakuumpumpe des Inertgas/Vakuum-Wechselrechners) im Silikonölbad bei 180°C aktivieren. Dabei muss man beachten, dass gepulvertes Molekularsieb beim Evakuieren und vor allem beim Belüften heftig aufgewirbelt werden kann. Um eine dadurch bedingte Kontamination der Vakuumpumpe zu verhindern, sollte der Kolben, in dem sich das Molekularsieb befindet, über ein Glasrohr, das mit Normschliffen an den Enden und einer eingelassenen Glasfilterplatte in der Mitte ausgestattet ist, mit dem Inertgas/Vakuum-Wechselrechner verbunden werden; aufgewirbeltes Molekularsieb wird dann von der Glasfilterplatte zurückgehalten.

## Umkondensieren



Apparatur zum Umkondensieren

Der Begriff „Umkondensieren“ (wahrscheinlich Laborjargon!) beschreibt eine Technik zur Reinigung von leichtflüchtigen und/oder thermolabilen Verbindungen. Die fragliche Substanz wird hierbei zuerst in den gasförmigen Zustand überführt und anschließend wieder zu einer Flüssigkeit (oder ggf. zunächst sogar zu einem Feststoff) kondensiert. Dieselben Phasenübergänge nimmt man zwar auch beim Destillieren vor, doch unterscheidet sich die Vorgehensweise beim Umkondensieren vom praktischen Standpunkt her deutlich: Anders als beim Destillieren führt man nämlich beim Umkondensieren (meist) nicht *aktiv* Wärme zum Verdampfen des zu reinigenden Stoffs zu und baut auch keinen Kühler (z. B. Liebig-Kühler) auf. Stattdessen lässt man die Substanz (meist) bei einer Temperatur  $\leq$  Raumtemperatur im Vakuum verdampfen und

anschließend in einer Kühlfalle bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (Kühlmittel: Aceton/Trockeneis) oder  $-196^{\circ}\text{C}$  (Kühlmittel: flüssiger Stickstoff) kondensieren (oder ausfrieren). Die Siedepunkte der zu trennenden Substanzen müssen sich so stark voneinander unterscheiden, dass beim gewählten Vakuum (meist Drehschieberpumpen-Vakuum) ausschließlich die flüchtige(re) Komponente verdampft.

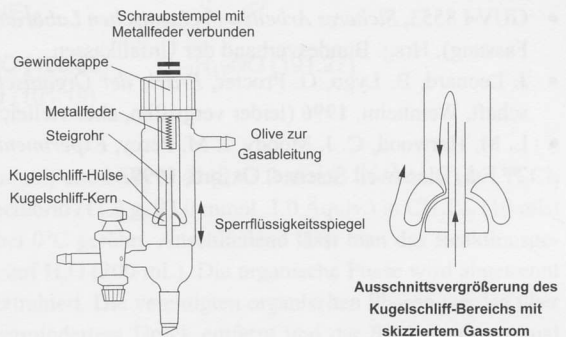
Der Kolben mit dem zu reinigenden Substanzgemisch wird über einen oder zwei sogenannte **Umfüllbögen** (d. h. gebogene Glasrohre mit je 2 Kegelschliffen) mit einer Kühlfalle verbunden, die in einem Kältebad gekühlt wird. Alternativ verbindet man den Kolben per Umfüllbögen mit einem Schlenk-Rohr, das in einem Kältebad gekühlt wird und auf das ein „**Einleitungsrohr**“ aufgesetzt ist (siehe Abbildung Seite 84). Als Einleitungsrohr eignet sich z. B. eine modifizierte „Siedekapillare“, die mit einem Kegelschliff-Kern im Schlenk-Rohr und mit einer Kegelschliffhülse im Umfüllbogen steckt. Nach Anlegen eines Vakuums an der Olive der Kühlfalle bzw. des Schlenk-Rohrs verdampft die flüchtigere Komponente des Gemischs und kondensiert oder friert (wenn die Kältebadtemperatur den Schmelzpunkt unterschreitet) in der Kühlfalle bzw. dem Schlenk-Rohr aus.

Es wird auch umkondensiert, wenn man mit Chemikalien wie Vinylbromid oder Brommethan arbeitet, die in einem Stahlzylinder geliefert werden, weil ihr Siedepunkt knapp unterhalb der Raumtemperatur liegt. Um derartige Verbindungen sicher zu entnehmen und zu handhaben, schließt man den betreffenden Stahlzylinder mit einem Schlauch (meist) aus Poly(tetrafluorethylen) an eine Kühlfalle bzw. an ein Schlenk-Rohr mit aufgesetztem „Einleitungsrohr“ an. Nach Anlegen eines schwachen Vakuums kondensiert die leichtflüchtige Chemikalie aus dem Stahlzylinder in die Kühlfalle bzw. in das Schlenk-Rohr um. Wenn man zuvor an dieser Kühlfalle oder an diesem Schlenk-Rohr eine entsprechende Markierung angebracht hat, lässt sich aus der Stahlflasche die benötigte Substanzmenge recht genau entnehmen. Anschließend wird man die entnommene Substanz im Allgemeinen mit einem Lösungsmittel verdünnen. In der dann vorliegenden Lösung lässt sich die benötigte Chemikalie sicher und bequem handhaben.

## Überdruck- und Rückschlagventil

Als kombiniertes Überdruck- und Rückschlagventil dient das rechts wiedergegebene Bauteil. Den Überdruck – bis zum Erreichen des Grenzdrucks – fängt eine Kugelschliff-Hülse auf, die im Inneren des Bauteils mit einer Metallfeder auf einen Kugelschliff-Kern gedrückt wird. Das geschieht in einer viskosen Sperrflüssigkeit (z. B. in Silikonöl), was gewährleistet, dass dieser Kugelschliffkontakt dicht ist. Der Anpressdruck der Metallfeder im Geräte-Inneren wird über einen Schraubstempel an der Gewindekappe eingestellt. Er gestattet, einen Überdruck von max. 0.1 bar aufzubauen; oberhalb dieses Grenzdrucks öffnet sich das Überdruckventil.

Das abgebildete Gerät hat interessanterweise eine zweite Nutzungsmöglichkeit: Es kann zum Verschließen einer Apparatur unter Vakuum eingesetzt werden. Dabei verhindert das Steigrohr im Inneren, dass die Sperrflüssigkeit in die evakuierte Apparatur zurückgezogen wird. Beim Belüften solch einer Apparatur mit Inertgas profitiert man davon, dass, sobald der Innendruck den oben genannten Grenzdruck überschreitet, er dank der Überdruckventil-Funktion abgelassen wird.



Überdruck- und Rückschlagventil

## Waschen von Natriumhydrid und Kaliumhydrid

Natriumhydrid (NaH) wird im Handel zumeist als ca. 60%-ige Dispersion in Mineralöl angeboten, Kaliumhydrid (KH) zumeist als ca. 30%-ige Dispersion in Mineralöl. Für viele Reaktionen, vor allem bei kleinen Ansätzen, ist die Angabe „ca.“ zu ungenau, um die korrekte NaH- bzw. KH-Menge einzuwiegen; in einer Reihe von Fällen würde außerdem das enthaltene Mineralöl die spätere Reinigung der Zielverbindung unmöglich machen oder erschweren. Daher verwendet man als Reagenzien bevorzugt vom Mineralöl befreites NaH bzw. KH. Man gewinnt das betreffende Material durch das sogenannte Waschen der Mineralöldispersion. Dazu wird zunächst die ca. 60%-ige bzw. ca. 30%-ige Dispersion von NaH bzw. KH in Mineralöl unter Inertgas in getrocknetem Petrolether oder Cyclohexan aufgeschlämmt, wobei das Mineralöl vom Lösungsmittel aus der Dispersion herausgelöst wird. Das NaH bzw. KH muss dann unter Inertgas über eine Umkehrfritte von der überstehenden Lösung abfiltriert werden (siehe → **Filtern unter Inertgas**). Danach wird der NaH- bzw. KH-Filterkuchen unter Inertgas mehrmals mit getrocknetem Petrolether oder Cyclohexan gewaschen, wodurch man noch anhaftende Mineralölreste entfernt. Anschließend wird das NaH bzw. KH in der Umkehrfritte unter Vakuum getrocknet, in einen Schlenk-Kolben überführt und unter Inertgas aufbewahrt.

**Vorsicht:** Gewaschenes NaH bzw. KH reagiert bereits mit der Feuchtigkeit aus der Luft unter Bildung des leichtentzündlichen Gases  $H_2$ . Im Gemisch mit Luft (→ Knallgas!) kann es zu einer explosiven Abreaktion kommen. Da KH in Bezug auf diese  $H_2$ -Bildung „dramatisch“ reaktiver als NaH ist, sollte es konsequent unter Argon gehandhabt werden.

### Weiterführende Literatur

Es gibt umfangreiche Literatur über die Arbeitstechniken der Organischen Chemie. Besonders zu empfehlen ist das Studium folgender Quellen:

- S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie (mit Einführungspraktikum)*, Lehmanns Media, Berlin, 2006.
- GUV-I 8553, *Sicheres Arbeiten in chemischen Laboratorien – Einführung für Studierende* (in der neuesten Fassung), Hrsg. Bundesverband der Unfallkassen.
- J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie – Ein Handbuch*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996 (leider vergriffen, aber vielleicht in Ihrer Bibliothek vorhanden).
- L. M. Harwood, C. J. Moody, J. M. Percy, *Experimental Organic Chemistry – Standard and Microscale*. 2<sup>nd</sup> Ed., Blackwell Science, Oxford, 1999.

## Auf dem Weg zum Profi im Organik-Labor

Wem das Organisch-Chemische Grundpraktikum gefallen hat, ist herangereift, sein Experimentiervermögen im Organisch-Chemischen Fortgeschrittenpraktikum auf neue Höhen zu treiben. Wir empfehlen, sich hierzu des Bandes *Organisch-Chemisches Fortgeschrittenpraktikum – Empfindliche Reagenzien und kleiner Maßstab* zu bedienen, den Sie gerade in der Hand halten. Sein zentrales Anliegen ist die Vermittlung fortgeschrittener Experimentiertechniken anhand von 16 herausfordernden Einzelreaktionen und 49 Reaktionssequenzen à 2–10 Stufen im Umfeld der folgenden Themenbereiche:

- Reaktionen von Li-Organyle
- Reaktionen von Li-Enolaten
- Reaktionen mit Cupraten
- Asymmetrische Epoxidierungen
- Asymmetrische Dihydroxylierungen
- Oxidationen von Alkoholen
- Hydroborierungen und Hydroaluminierungen
- Reduktionen mit komplexen Metallhydriden
- Reduktionen mit sich auflösenden Metallen
- Reduktionen mit „niedervalenten“ Metallverbindungen

Aus einem Fundus von 221 Stufen können vielerlei unterschiedliche individuelle Praktikumsprogramme zusammengestellt werden. 15 Stufen sind nach unserer Erfahrung in einem einsemestrigen Nachmittagspraktikum bequem realisierbar. Jede Versuchsvorschrift ist mit der Geräteausstattung eines Praktikumsaals umsetzbar. Jede (!) hat sich auch schon im Fortgeschrittenpraktikum der Universität Freiburg bewährt. Selbst wenn der Hauptzweck der ausgewählten Versuche ist, die zahlreichen fortgeschrittenen Labortechniken (Liste auf S. 1) zu vermitteln, sind sie in der Regel auch mechanistisch und präparativ-synthetisch ausgesprochen lehrreich. Alle Reaktionsweisen, Zielstrukturen und Arbeitstechniken dieses Bandes können übrigens in kürzester Zeit überblickt und aufgefunden werden: dank zweier graphischer Inhaltsverzeichnisse und dreier Stichwortverzeichnisse.

Mögen Sie mit dem *Organisch-Chemischen Fortgeschrittenpraktikum* viel Freude auf Ihrem mittlerweile arrivierten Niveau *praktischer Organischer Chemie* haben!\*

### Die Autoren

Prof. Dr. **R. Brückner** arbeitet seit 1998 am Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg und Prof. Dr. **M. Oestreich** seit 2006 am Organisch-chemischen Institut der Universität Münster. Ihre Forschungsgebiete sind Naturstoffsynthese und die Entwicklung neuer Synthesemethoden. Sie sind seit längerem bzw. waren jahrelang ebenso wie ihre Kollegen Dr. **S. Braukmüller**, Dr. **H.-D. Beckhaus**, Dr. **J. Dirksen** und Dr. **D. Goepfel** (mit)verantwortlich für die Gestaltung von einem oder mehreren der drei Hauptfachpraktika für Organische Chemie an der Universität Freiburg. Dr. S. Braukmüller oblag zusätzlich die Gesamtedaktion des Werkes.

### Stimmen zum Band 1 dieser Buchreihe

Mein Fazit: ... Das Buch zeigt in allen relevanten Details eine sorgfältige, wohlüberlegte Konzeption und hat tatsächlich die Klasse, ein neuer Marktrenner zu werden. Daher meine Empfehlung an die → **Fachkollegen**: Besorgen Sie sich bald ein eigenes Exemplar – nicht nur zur Inspiration, Ihre Assistenten werden Sie nach Ihrer Meinung fragen! → **Assistenten im OGP**: Testen Sie die „Nachkochgarantie“ auf Herz und Nieren, unsere Studierenden haben ein Recht auf zuverlässige Experimente! → **Studierenden im OGP**: Zögern Sie nicht, im Bedarfsfall ein eigenes Exemplar zu kaufen! Großes Lob an die Autoren!

Prof. Dr. W.-D. Fessner in *Angewandte Chemie* 2008

Zusammen mit ... den angekündigten Bänden zum Fortgeschritten- und Schwerpunktpraktikum, die hoffentlich bald folgen werden, hat es das Zeug, eine Basis für die Ausbildung in Organischer Chemie aus einem Guss zu bilden.

Prof. Dr. H. Butenschön in *Nachrichten aus der Chemie* 2008

\*Sie mögen es noch anspruchsvoller? Dann schauen Sie sich Band 3 von unserem *Praktikum Präparative Organische Chemie* an: *Organisch-Chemisches Schwerpunktpraktikum*.

www.spektrum-verlag.de

**Spektrum**  
AKADEMISCHER VERLAG

ISBN 978-3-8274-1981-1



9 783827 419811