

Kapitel 3: Chemische Synthesen

Viele Zivilisationsgüter wie Seifen, Farben, Treibstoffe, Lebensmittelstabilisierungsmittel, Pestizide, Medikamente und Geruchstoffe werden durch chemische Reaktionen hergestellt. Reaktionen werden prinzipiell unterschieden in

- (1) Synthesen: $A+B \rightarrow C + x$ (*syn-these* = zusammen-setzen)
- (2) Analysen: $C + x \rightarrow A+B$ (*ana-lysis* = auseinander-lösen/spalten)

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Typen chemischer Reaktionen durchgeführt:

- (1) Synthese von Acetylsalicylsäure aus den Edukten
(Reaktionsmechanismus: Nucleophile Substitution)
- (2) Spaltung von Fett-Molekülen zur Herstellung von Seife (so genannte *Verseifung*)

1. Experiment: Synthese von Acetylsalicylsäure

1.1 Theorie

Acetylsalicylsäure ist ein schmerzlindernder Wirkstoff, der in Schmerzmitteln wie z.B. Aspirin (BAYER) enthalten ist. Umgangssprachlich wird Acetylsalicylsäure häufig fälschlicherweise mit Aspirin gleichgesetzt.

Acetylsalicylsäure kann durch Acetylierung von Salicylsäure mit Acetanhydrid (dem Anhydrid der Essigsäure) hergestellt werden.

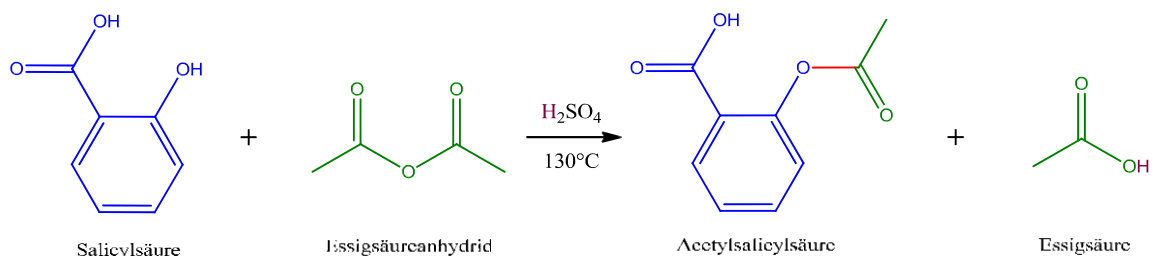


Abbildung 1: Synthese von Acetylsalicylsäure

Der Reaktionstyp ist eine nucleophile Substitution an einem Carbonsäurederivat: Das Nucleophil ist hier die phenolische Hydroxylgruppe der Salicylsäure, das Carbonsäurederivat ist das Acetanhydrid. Als Katalysator dient konzentrierte Schwefelsäure.

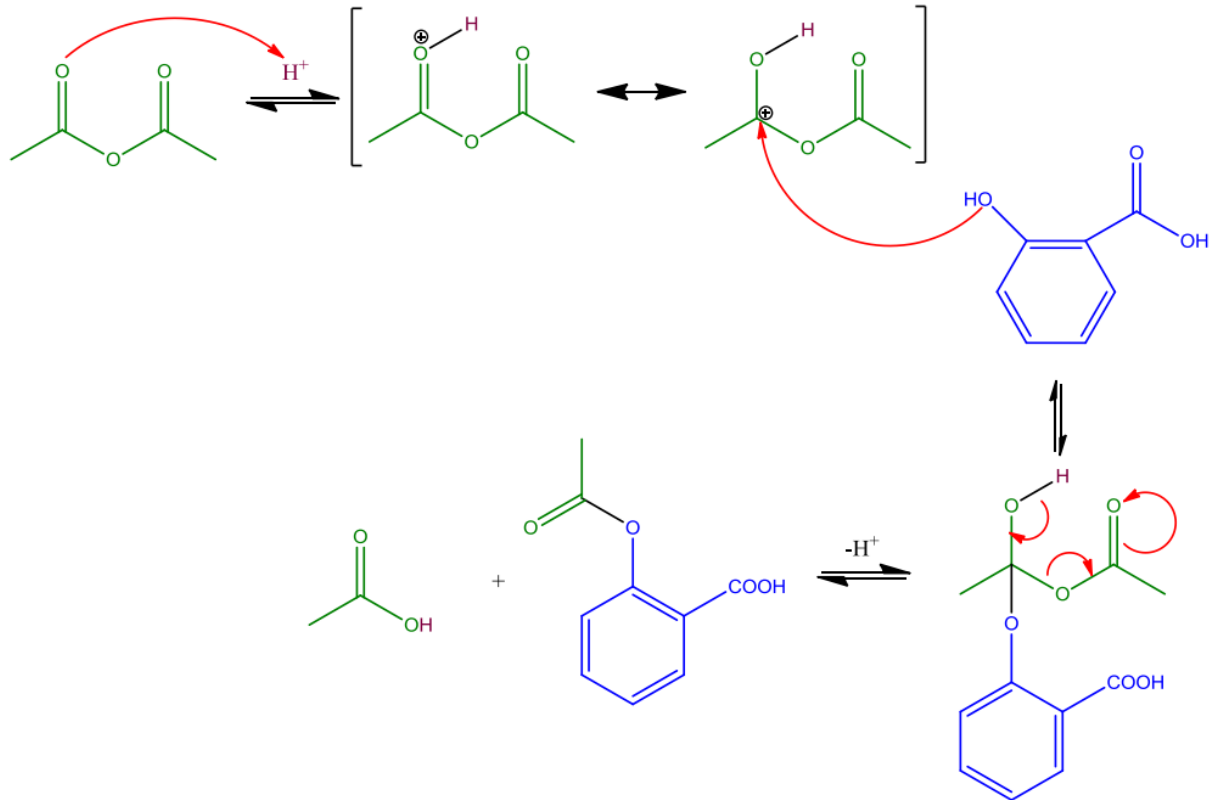


Abbildung 2: Reaktionsmechanismus der Acetylsalicylsäuresynthese

1.2 Versuch:

Aufbau:

- Heizbad mit Magnetrührer (Heizplatte, Topf mit temperierbarem Öl)
- Verstellbarer Laborboy
- Rundkolben, fixierbar
- Rückflusskühler (warum? Funktion?), Kühlwasser andrehen!
- Messpipette, Peleusball, Pasteurpipette, Wägeschälchen, Becherglas
- Nutschentrichter mit Filterpapier, Saugflasche

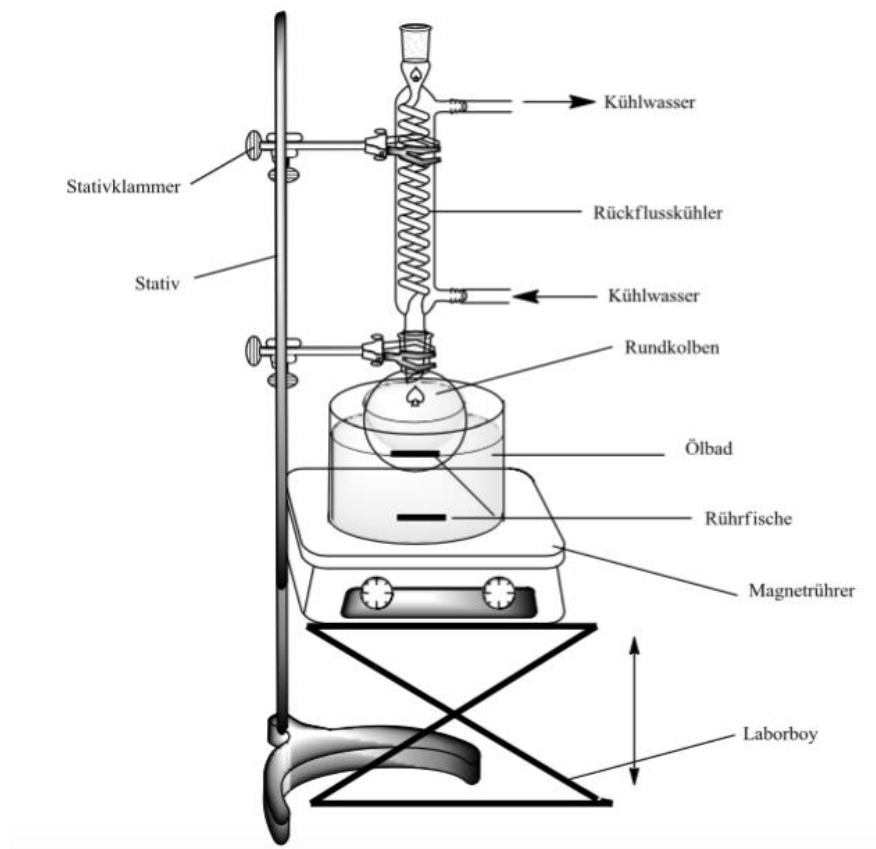


Abbildung 3: Aufbau zu Versuch 1

Vorgehen:**A) Synthese**

VORSICHT: die verwendeten Chemikalien sind ätzend! Daher:

- Alle Ausgangsstoffe werden ausschließlich unter dem Abzug umgefüllt/pipettiert.
- Kein Transport von Chemikalien in Pipetten!
- Kein Transport von offenen Flaschen!
- NUR MIT BRILLE, MANTEL UND HANDSCHUHEN ARBEITEN!

1) Heizbad unter Rühren mit dem Rührfisch (Magnetfeld anstellen) auf 130-135°C erhitzen; währenddessen

2) Reaktionsgemisch herstellen: in einem 100 ml Rundkolben folgende Ausgangsstoffe einwiegen (Reihenfolge der Zugabe egal):

- 6.9 g Salicylsäure (Pulver, Wägeschälchen)
- 6 ml Essigsäureanhydrid (flüssig, ätzend! in der Kapelle arbeiten) (mit Messpipette und Peleusball)
- 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure (flüssig, mit Pasteurpipette)

3) Erhitzen

- Rundkolben am Rückflusskühler fixieren
- Kühlwasser anstellen
- Rundkolben ins Heizbad hängen (hierzu den Laborboy verstellen)
- Reaktionsgemisch (Rundkolben) im Heizbad unter Rühren mit dem Magnetrührer bei 130-135°C ca. 30 min erhitzen
- währenddessen 50 ml deionisiertes Wasser (Spritzflasche oder *entsprechender* Wasserhahn für deionisiertes Wasser) in ein 250 ml Becherglas füllen, und
- das Eisbad herrichten und die Acetonspritzflasche kühlstellen

4) Fällung des Rohproduktes (*Rohaspirin*)

- Rundkolben aus dem Ölbad nehmen (hierzu den Laborboy absenken) und Heizung abschalten
- Reaktionsgemisch langsam und unter starken Rühren mit einem Glasstab in das Becherglas, das 50 ml deionisiertes Wasser enthält (siehe Schritt 3), gießen. Dabei fällt das Rohprodukt (*Rohaspirin*) als Festkörper aus.
- Im Eisbad wird das Gemisch weiter auf 0°C abgekühlt.
- Das Rohprodukt wird abgenutscht; hierzu:
 - Nutschenpapierchen in den Nutschtrichter legen

- Nutschtrichter auf die Saugflasche setzen
- Unterdruck (Vakuumschlauch) anlegen
- 3 mal mit eiskaltem, destilliertem Wasser spülen
- und durch Luftdurchsaugen (Vakuum) trocknen lassen.
- Wenn Rohprodukt trocken, Vakuum wieder ausschalten.
- Für die spätere Reinheitskontrolle eine Spatelspitze des *Rohaspirins* in ein Gläschen abfüllen (Beschriftung!)
- Vom verbleibendem *Rohaspirin* die Menge bestimmen (Wägeschälchen); dabei nicht vergessen das Gewicht des Wägeschälchens abzuziehen.
- *Rohaspirin* wieder in einen gespülten Rundkolben geben.

5) Weitere Reinigung zur Herstellung des Reinstoffs

Das Rohprodukt wird nun in wenig heißem Aceton (Sdp. 56°C) gelöst; hierzu:

- ca. 0.5 ml Aceton/ g Rohprodukt abmessen (Menge von Schritt 4 beachten) und zum *Rohaspirin* im Rundkolben geben
- Heizbad auf ca. 50°C (unter dem Sdp.) erhitzen, Magnetrührer anstellen
- Reaktionsgemisch im Heizbad unter Rühren mit dem Magnetrührer erwärmen
- i.d.R. sollte sich nun das Reaktionsgemisch wieder völlig lösen (falls nicht → Assistenten fragen)
- Wenn sich alles gelöst hat (klare Lösung), wird der Rundkolben aus dem Heizbad genommen und langsam abgekühlt (erst auf Raumtemperatur, dann im Eisbad). Dabei kristallisiert der Reinstoff aus.
- Der Reinstoff wird abgenutscht. Dabei mit wenig **eiskaltem Aceton (rote Spritzflasche!, nicht Wasser!)** waschen und am Vakuum trocknen.

=====WICHTIG =====ENTSORGUNG ACETON=====

Aceton-haltige Lösungen werden gesondert entsorgt im Lösungsmittel-Kanister mit der Aufschrift (=, **nicht chloriert**‘).

Fertig!

Führe nun die Reinheitskontrollen von Rohstoff und Reinstoff durch. Siehe nächste Anweisung →

B) Reinheitskontrollen von Rohstoff und Reinstoff

Die Reinheit des Rohproduktes (Rohaspirin) und des gereinigten Endproduktes wird hinsichtlich Verunreinigungen durch Ausgangsstoffe (Edukte) untersucht, die bei dem gesamten Prozess nicht umgesetzt und bei den Waschsritten nicht ausgewaschen wurden.

Um die Reinheitskontrollen zu eichen, untersucht man zunächst, welche Reaktionen der reine Ausgangsstoff (in diesem Fall die Salicylsäure) und ein Produkt sehr hohen Reinheitsgrades (in diesem Fall Aspirin von BAYER) zeigen. Von diesen zwei Extremen ausgehend kann man dann darauf schließen, welchen Grad der Verunreinigung/Grad der Reinheit die selbst synthetisierten Produkte (Rohaspirin und Endprodukt) haben.

Die Reinheitskontrolle wird anhand von einem Versuch durchgeführt. Die Beobachtungen sind wie immer zu protokollieren und zu interpretieren.

Farbreaktion

- In je ein Reagenzglas wird ein Spatel Rohaspirin, gereinigtes Aspirin (Endprodukt), BAYER-Aspirin und Salicylsäure vorgelegt. Beschriften!
- In jedes Reagenzglas eine volle Pasteurpipette FeCl_3 -Lösung zugeben
- unter dem Abzug vorsichtig schütteln!
- FeCl_3 -Lösung ist ein Nachweis für Salicylsäure (tiefblaue Färbung). Interpretiere deine Ergebnisse.
- Nun wird jedes Reagenzglas zur Hälfte mit deionisiertem Wasser verdünnt und vorsichtig geschüttelt. Interpretiere erneut deine Ergebnisse nach diesem Verdünnungsschritt. Was ruft die Violett-Färbung hervor?

=====WICHTIG =====ENTSORGUNG FeCl_3 =====

FeCl_3 -haltige Lösungen nicht in den Ausguss schütten! FeCl_3 wird gesondert entsorgt im Kanister mit der Aufschrift , **FeCl_3 Entsorgung**‘ unter dem Abzug.

2. Experiment: Fettverseifung

2.1 Theorie

Fette bestehen aus einem Glycerin, das über seine alkoholischen Gruppen mit Fettsäuren verbunden ist. Die Art der Bindung ist eine Esterbindung. Fette sind demzufolge Ester.

Wie alle Ester können auch Fette durch Laugen gespalten werden. Der Vorgang ist irreversibel, es entstehen Glycerin und die Salze der Fettsäuren:

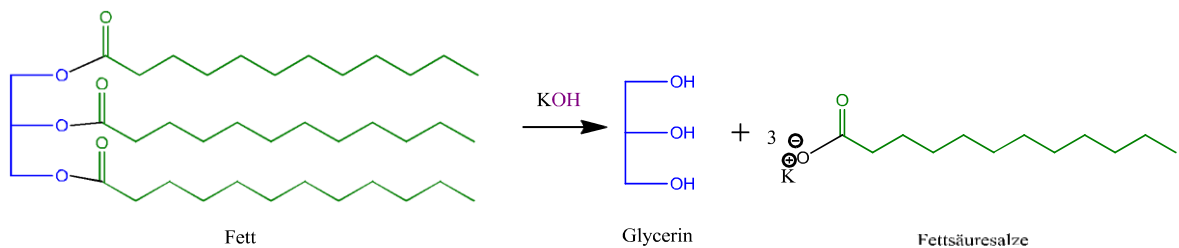


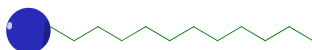
Abbildung 4: Verseifungsreaktion

Die Salze der Fettsäure sind Fettsäuremoleküle, die durch das Fehlen eines Protons negativ geladen (anionisch) sind. Diese Fettsäuresalze sind aufgrund ihrer Polarität wasserlöslich – im Gegensatz zu den apolaren, vollständig protonierten Fettsäuren.

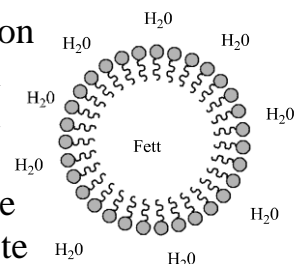
Fettsäuresalze wirken als Seifen. Daher nennt man den Prozess ihrer Herstellung auch **Verseifung von Fett**.

Die Seifenfunktion von Fettsäuresalzen beruht auf dem *amphiphilen Charakter* der Fettsäuresalze: die prinzipiell langgestreckten Moleküle besitzen

- an einem Ende einen polaren Kopf (da, wo durch das Fehlen eines Protons eine negative Überschussladung resultiert) → *hydrophiles Ende*
- und an dem anderen Ende einen apolaren Fettsäureschwanz → *lipophiles Ende*.



Bringt man die Fettsäuresalze in eine Wasser-öl-emulsion ein, so verbindet sich das *hydrophile Ende* mit den Wassermolekülen; das lipophile Ende hingegen geht eine Verbindung mit den Fetttröpfchen ein. Das Fett wird durch die emulgierende Wirkung der Fettsäuresalze damit scheinbar besser löslich im Wasser (keine echte



Lösung, sondern Emulsion!).

Wie gut die Fettsäuresalze als Seifen wirken, hängt wesentlich von der Qualität des verwendeten Waschwassers ab. Man unterscheidet

- *hartes Wasser* mit einer hohen Konzentration mehrwertiger Erdalkaliionen Kalzium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+})
- und *weiches Wasser* mit einer niedrigen Konzentration der mehrwertigen Erdalkaliionen Kalzium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}).

Die mehrwertigen Kationen verbinden sich gleichzeitig mit mehreren Fettsäuresalzen und bilden sogenannte *Kalkseife*. Die so gebundenen Fettsäuresalze stehen damit nicht mehr für die Bindung von Fetttröpfchen zur Verfügung, d.h. die Waschleistung der Fettsäuresalze lässt nach. Stattdessen kann die Kalkseife als grauer Niederschlag auf der Wäsche beobachtet werden.

2.2 Versuch

Aufbau:

- **3 Pillengläser**
- **Pasteurpipette mit Gumminuggi**

Vorgehen:

A) Fettverseifung

- 1 g Kaliumhydroxid (KOH, Pulver) im Reagenzglas einwiegen.
- 2.5 mL Methanol zugeben und zu einer methanolischen Kalilauge lösen; hierzu Reagenzglas mit Stopfen verschließen und ca. 5-10 min unter dem Abzug schütteln. Das KOH muss vollständig gelöst sein!
- Anschliessend eine Pasteurpipette voll Sonnenblumeöl zugeben.
- Die beiden Flüssigkeiten mischen sich zunächst nicht. Man schüttelt während 5 min. leicht (**Schutzbrille!! Laugenspritzer zerstören das Auge!**), dabei scheiden sich aus der gelben Lösung Kaliumsalze der Fettsäuren ab.

B) Verifizierung der Seifenwirkung in Abhängigkeit der Qualität des verwendeten Wassers

- Lösen sie ein Spatel dieser Salze in
 - a) deionisiertem Wasser
 - b) Leitungswasser
- Verifizieren sie die Seifenwirkung. Sie sehen anschaulich die Wirkung von *hartem* Wasser auf die Seife. Interpretiere deine Ergebnisse.
- Was müsste man tun, um die Bildung von Kalkseife zu verhindern?