

Chemiepraktikum 376-0010-00P FS22

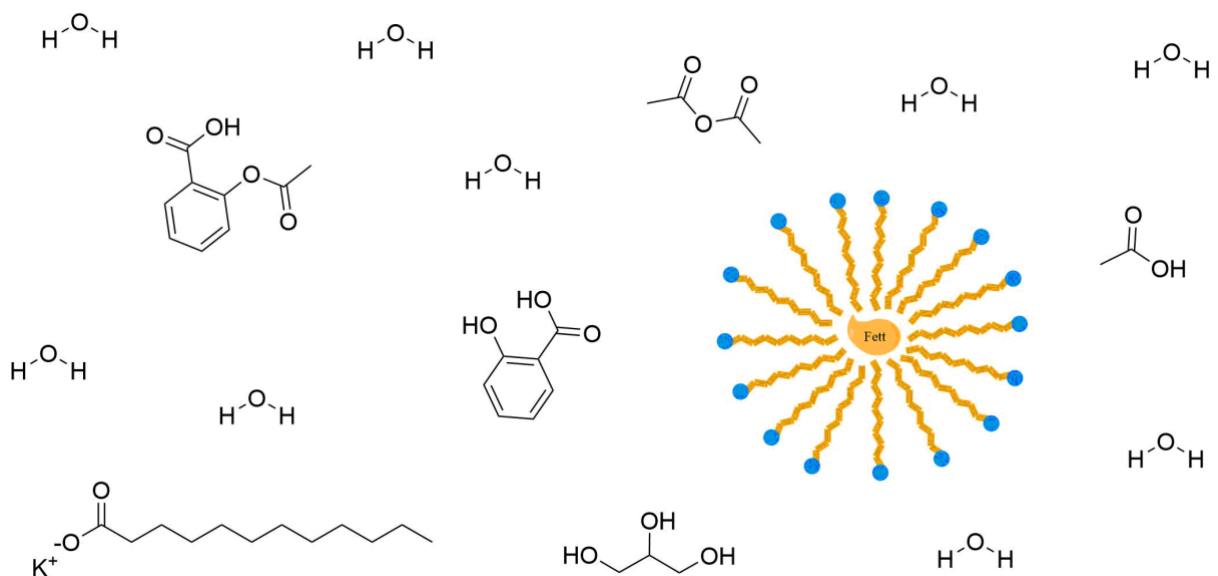
Kapitel 3

Chemische Synthese

Synthese von Acetylsalicylsäure

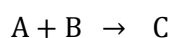
Verseifung von Fett

Assistenten:

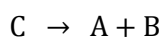
Eunhee Cho (euncho@ethz.ch)Sarah Duclos-Ivetich (sduclos@student.ethz.ch)

1 Einleitung

In unserem Alltag benutzen wir täglich zahlreiche Produkte, die durch chemische Reaktionen hergestellt wurden. Morgens im Badezimmer helfen die Tenside in der Seife uns beim Waschen und wir besprühen uns mit Geruchsstoffen in Form von Parfüms und Deodorants. Unsere Kleider sind farbig dank Farbstoffen. In Lebensmitteln sind Konservierungsstoffe enthalten, um diese länger haltbar zu machen. Sind wir krank, nehmen wir Medikamente zu uns. Pestizide werden zum Pflanzenschutz eingesetzt. Chemie beschränkt sich als bei weitem nicht nur auf das Labor. In diesem Versuch werden wir zwei verschiedene chemische Reaktionen genauer anschauen. Reaktionen können zunächst in Synthesen und Analysen eingeteilt werden. Bei einer Synthese verbinden sich zwei Stoffe zu einem Produkt:



Der Begriff *Syn-these* kommt dabei aus dem Griechischen und bedeutet so viel wie *zusammensetzen*. Im Gegensatz dazu entstehen bei einer Analyse aus einem Stoff mehrere Produkte. Das Edukt wird gespalten:



Ana-lyse kann dabei mit *auseinander lösen/spalten* übersetzt werden. Im Folgenden werden eine Synthese von Acetylsalicylsäure sowie eine Spaltung von Fettmolekülen zur Herstellung von Seife durchgeführt.

2 Synthese von Acetylsalicylsäure

2.1 Theorie

Acetylsalicylsäure ist ein schmerzlindernder Stoff, der beispielsweise im Aspirin von BAYER enthalten ist. Umgangssprachlich wird Acetylsalicylsäure häufig fälschlicherweise mit Aspirin gleichgesetzt. Beim ersten handelt es sich jedoch nur um den Wirkstoff, bei letzterem um das eigentliche Medikament mit allen Zusatzstoffen. Acetylsalicylsäure kann durch Acetylierung von Salicylsäure mit Acetanhydrid (dem Anhydrid der Essigsäure) hergestellt werden. Der Reaktionstyp ist dabei 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.

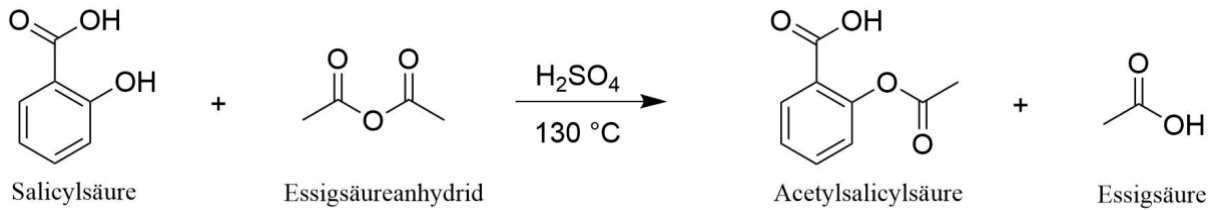


Abbildung 1 Reaktionsschema der Acetylierung von Salicylsäure mit Acetanhydrid zur Herstellung von Acetylsalicylsäure.

Der genaue Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2 dargestellt. Im ersten Schritt wird eine der beiden Carbonylgruppen des Acetanhydrids protoniert. Das Proton kommt dabei von der Schwefelsäure. Dadurch wird das Kohlenstoffatom positiv polarisiert, was auch an den Grenzformeln des protonierten Anhydrids ersichtlich ist. Man sagt auch, das Anhydrid sei nun aktiviert. Dies erleichtert wiederum den nukleophilen Angriff der Hydroxygruppe der Salicylsäure im nächsten Schritt. Im letzten Schritt werden ein Essigsäuremolekül und ein Proton abgespalten. Dabei entsteht die Acetylsalicylsäure. Da das Proton von der Schwefelsäure am Ende der Reaktion wieder zurückgewonnen wird, dient es als Katalysator.

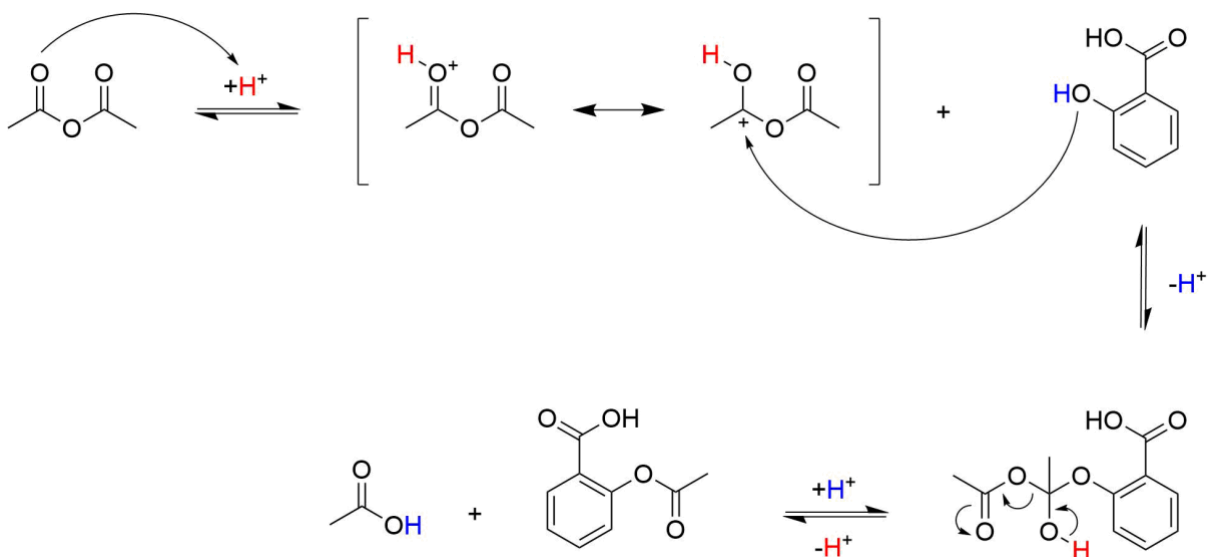


Abbildung 2 Reaktionsmechanismus der Acetylsalicylsäuresynthese. Zur besseren Veranschaulichung ist das Proton, das als Katalysator dient, rot eingefärbt.

2.2 Versuch

Aufbau

- Heizbad mit Magnetrührer (Heizplatte, Topf mit temperierbaren Öl)
- Verstellbarer Laborboy
- Rundkolben mit Korkring und Schliffklammer
- Rückflusskühler
- Messpipette und Peleusball
- Wägeschälchen, Polylöffel, Spatel, Glasstab
- 2 Rührfische und Rührfischangel
- Becherglas
- Reagenzgläser
- Nutschentrichter mit Gummiring und Filterpapier
- Saugflasche

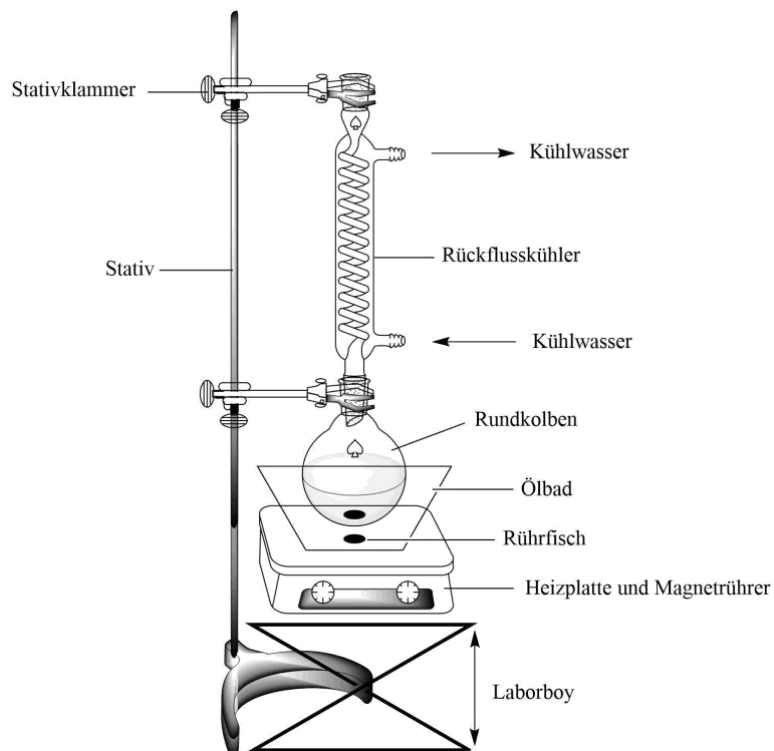


Abbildung 3 Aufbau der Apparatur für die Acetylsalicylsäuresynthese.

Vorgehen

VORSICHT: Die verwendeten Chemikalien sind ätzend!

- Alle Ausgangsstoffe werden ausschließlich unter dem Abzug umgefüllt/pipettiert.
- Kein Transport von Chemikalien in Pipetten!
- Kein Transport von offenen Flaschen!
- Immer mit Schutzbrille, Labormantel und Handschuhen arbeiten!

WICHTIG: Entsorgung von Aceton

- Aceton-haltige Lösungen werden gesondert entsorgt im Lösungsmittel-Kanister mit der Aufschrift **nicht chloriert**.

Synthese

1. Heizbad unter Rühren mit dem Rührfisch (Magnetfeld anstellen) auf 130-135°C erhitzen; währenddessen bei 2. weitermachen.
2. Reaktionsgemisch herstellen. Dafür in einem 100ml Rundkolben folgende Ausgangsstoffe einwiegen:
 - 6.9 g Salicylsäure (Pulver, Wägeschälchen)
 - 6 ml Essigsäureanhydrid (flüssig, ätzend! In der Kapelle arbeiten, Messpipette und Peleusball verwenden)
 - 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure (flüssig, ätzend! In der Kapelle arbeiten, Pasteurpipette verwenden)
3. Erhitzen
 - Rührfisch in Rundkolben geben und diesen am Rückflusskühler (mit Schliffklammer) fixieren
 - Kühlwasser anstellen
 - Rundkolben ins Heizbad hängen (hierzu den Laborboy verstellen)
 - Reaktionsgemisch (im Rundkolben) im Heizbad unter Rühren mit dem Magnetrührer bei 130-135 °C ca. 30 min erhitzen
 - 50ml deionisiertes Wasser (Spritzenflasche oder entsprechender Wasserhahn für deionisiertes Wasser) in ein 250 ml Becherglas füllen
 - Eisbad herrichten und die Wasser- und Acetonspritzenflasche kühlenstellen

4. Fällung des Rohproduktes (Rohaspirin)

- Rundkolben aus dem Ölbad nehmen (hierzu den Laborboy absenken und das am Rundkolben haftende Öl mit einem Haushaltspapier und etwas Aceton entfernen) und Heizplatte ausschalten
- Reaktionsgemisch langsam und unter starkem Rühren mit einem Glasstab in das Becherglas, das 50ml deionisiertes Wasser enthält (siehe Schritt 3), gießen. Dabei fällt das Rohprodukt (Rohaspirin) als Festkörper aus. - Im Eisbad das Gemisch weiter auf 0°C abkühlen lassen
- Das Rohprodukt wird nun abgenutscht. Hierzu:
 - Filterpapier in den Nutsentrichter legen und mit deion. Wasser anfeuchten
 - Nutsentrichter auf die Saugflasche setzen
 - Unterdruck (Vakuumschlauch) anlegen und Wasser mit Rohprodukt auf Filterpapier gießen
 - 3 Mal mit eiskaltem, deionisiertem Wasser spülen (dazwischen Vakuum ausschalten)
 - Rohprodukt durch Luftdurchsaugen (Vakuum) trocknen lassen
 - Am Ende Vakuum wieder ausschalten
- Für die spätere Reinheitskontrolle eine Spatelspitze des Rohaspirins in ein Reagenzglas abfüllen (Beschriften!)
- Vom verbleibendem Rohaspirin die Menge bestimmen (Wägeschälchen); dabei nicht vergessen das Gewicht des Wägeschälchens abzuziehen
- Rohaspirin wieder in einen mit Aceton 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 vollständig 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 wiederum abgenutscht. Dabei mit wenig **eiskaltem Aceton** (rote Spritzflasche! Nicht Wasser!) waschen und am Vakuum trocknen.

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 Waschschrritten 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 reine Acetylsalicylsäure vom Hersteller) 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 eines Farbversuchs durchgeführt. Die Beobachtungen sind wie immer zu protokollieren und zu interpretieren.

Farbreaktion

WICHTIG: Entsorgung von FeCl_3

- FeCl_3 -haltige Lösungen nicht in den Ausguss schütten! FeCl_3 wird gesondert entsorgt im Kanister mit der Aufschrift FeCl_3 Entsorgung (befindet sich im Abzug).

Vorgehen

- In je ein Reagenzglas einen Spatel Rohaspirin, gereinigtes Aspirin (Endprodukt), reine Salicylsäure und reine Acetylsalicylsäure vorlegen. Reagenzgläser beschriften!
- In jedes Reagenzglas eine volle Pasteurpipette FeCl_3 -Lösung zugeben
- Unter dem Abzug vorsichtig schütteln
- Nun wird jedes Reagenzglas bis zur Hälfte mit deionisiertem Wasser gefüllt und wiederum vorsichtig geschüttelt
- Die FeCl_3 -Lösung ist ein Nachweis für Salicylsäure (violette Färbung). Interpretieren Sie Ihre Ergebnisse.

2.3 Fragen

- Wofür wird der Rückflusskühler benötigt? Was ist seine Funktion?
- Weshalb wird zuerst mit Wasser gewaschen?
- Was ist das Ziel der Umkristallisierung? Worauf beruht ihr Prinzip? Weshalb wird Aceton als Lösemittel verwendet?
- Was ruft die Violett-Färbung bei der Farbreaktion hervor?

3 Verseifung von Fett

3.1 Theorie

Fette bestehen aus einem Glycerinmolekül, das über seine alkoholischen Gruppen mit Fettsäuren verbunden ist. Ein solche Bindung wird Esterbindung genannt. Fette sind demnach Ester. Wie alle Ester können auch Fette durch Laugen gespalten werden. Der Vorgang ist irreversibel und es entstehen Glycerin und die Salze der Fettsäuren:

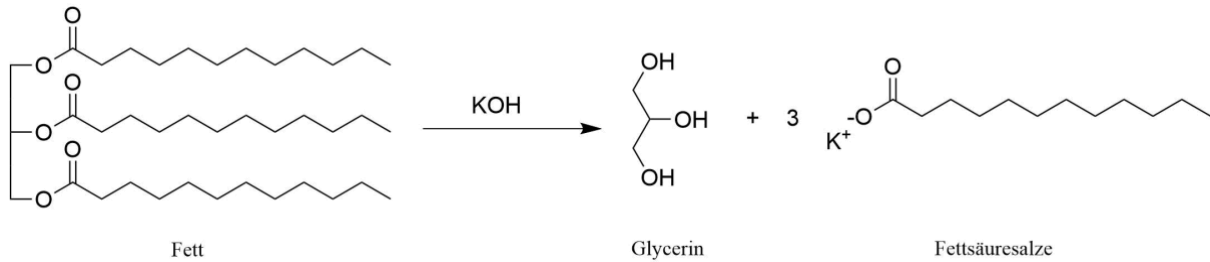


Abbildung 4 Verseifung eines Fettmoleküls mit Kaliumhydroxid. Bei der Spaltung entstehen Glycerin und drei Fettsäuresalze.

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 beruht auf dem amphiphilen Charakter der Fettsäuresalze. Diese Art von waschaktiven Molekülen wird auch Tenside genannt. Tenside bestehen aus zwei verschiedenen Teilen:

- Die deprotonierte Hydroxygruppe bildet das hydrophile («wasserliebende») Ende in Form eines polaren Kopfes.
- Der apolare Fettsäureschwanz aus einer Kohlenwasserstoffkette bildet das lipophile («fettliebende») Ende.



Abbildung 5 Schematische Darstellung eines Tensid-Moleküls bestehend aus dem hydrophilen Kopf (blau) und dem lipophilen Schwanz (gelb).

Anstelle von lipophil und hydrophil kann man auch die Begriffe hydrophob («wasserhassend») beziehungsweise lipophob («fettassend») verwenden. Bringt man die Fettsäuresalze in eine Wasser-Öl-Emulsion ein, so verbindet sich das hydrophile Ende mit den Wassermolekülen, während das lipophile Ende eine Verbindung mit den Fetttröpfchen eingeht (Abbildung 6). Das Fett wird durch die

emulgierende Wirkung der Fettsäuresalze damit scheinbar besser löslich im Wasser (keine echte Lösung, sondern Emulsion!).

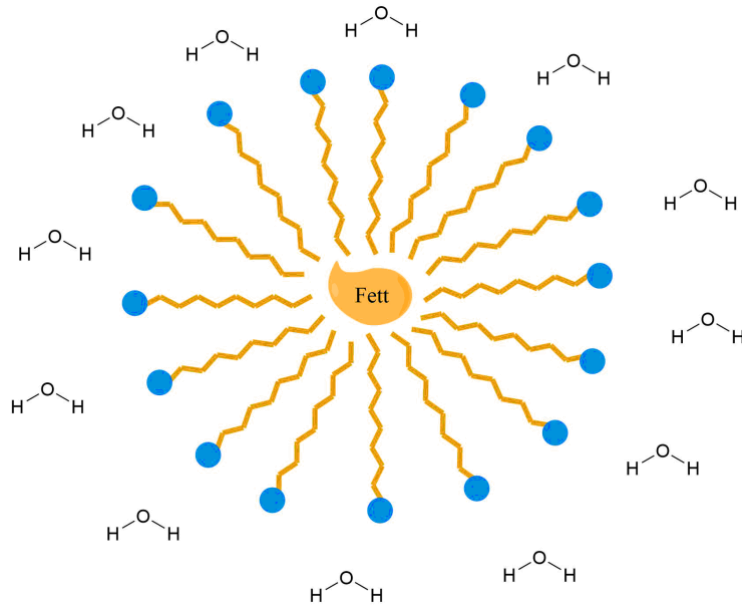


Abbildung 6 Schematische Darstellung der emulgierenden Wirkung von Tensiden.

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 wie Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+})
- weiches Wasser mit einer niedrigen Konzentration mehrwertiger Erdalkaliionen

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

3.2 Versuch

Aufbau

- 2 Pillengläser
- Reagenzglas mit Stopfen
- Pasteurpipette mit Gumminuggi
- Mörser mit Pistill (im Abzug)
- Wägeschälchen, Polylöffel, Spatel

Fettverseifung

WICHTIG: Kaliumhydroxid ist eine starke Base. Schutzbrille tragen! Laugenspritzer zerstören das Auge!

- 2 g Kaliumhydroxid (Plättchen) in Wägeschälchen abwiege
- Abgewogenes Kaliumhydroxid in Mörser zu feinem Pulver zermahlen und anschliessend in Reagenzglas geben
- 5 ml Methanol zugeben und Pulver zu einer methanolischen Kalilauge lösen; hierzu Reagenzglas mit Stopfen verschliessen und ca. 5-10 min unter dem Abzug schütteln (Vorsicht! Wärmeentwicklung, Reagenzglas immer wieder kurz belüften). Das KOH muss vollständig gelöst sein.
- Anschliessend eine Pasteurpipette voll Sonnenblumenöl zugeben. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich zunächst nicht. Reagenzglas wiederum mit Stopfen verschliessen und während 5min schütteln. Dabei scheiden sich aus der gelben Lösung Kaliumsalze der Fettsäuren ab.

Verifizierung der Seifenwirkung in Abhängigkeit der Qualität des verwendeten Wassers

- In das eine Pillenglas wird deionisiertes Wasser, in das andere Leitungswasser gegeben.
- Je ein Spatel der ausgefallenen Salze wird in den beiden Pillengläsern gelöst.
- Verifizieren Sie die Seifenwirkung. Die Wirkung von hartem Wasser auf die Seife kann anschaulich beobachtet werden. Interpretieren Sie Ihre Ergebnisse.

3.3 Fragen

- Was kann man tun, um die Bildung von Kalkseife zu verhindern?