

Universität Leipzig
Studiengang Chemie (Bachelor)
Grundpraktikum Organische Chemie

Toshiki Ishii

Leipzig, 26. Mai 2014

Identifikation

Tag der Abgabe des Präparates –
Tag der Abgabe des Protokolls 26.05.2014

Identifikation

1. Einführung

In diesem Versuch sollte eine unbekannte Verbindung (Crotonsäure, (*E*)-But-2-ensäure) identifiziert werden. Hierzu wurden zunächst Schmelzpunkt und Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Anschließend wurden Vorproben auf verschiedene funktionelle Gruppen durchgeführt und Derivate synthetisiert, die durch Aussehen und Schmelzpunkt charakterisiert wurden.

2. Literaturangabe

[1] H. G. O. Becker et al, *Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**. ISBN 3-527-29985-8.

[2] Löslichkeiten berechnet mit Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V11.02.

3. Durchführung

3.1 Physikalische Eigenschaften

Die Probe bestand aus weißen glitzernden, leicht gelblichen Plätzchen, deren schwacher Geruch an Buttersäure erinnerte. Die Kristalle veränderten ab einer Temperatur von 46 °C ihre Form und schmolzen bei 68 °C ... 72 °C.

In allen getesteten Lösungsmitteln (Et₂O, H₂O, H₂SO₄, 5 % NaOH) lösten sich mehr als 0,05 g mL⁻¹ Probe. Die wässrige Lösung reagierte leicht sauer (pH=4).

Es wurde geschlossen, dass es sich bei der Probe um eine Verbindung mit relativ geringer molarer Masse handelt, die sowohl unpolare als auch polare Gruppen aufweist, darunter mindestens eine acide Funktion.

3.2 Test auf Alkohole

Zu 3 mL einer Lösung mit 0,05 g mL⁻¹ (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] und 0,3 N HNO₃ wurden 5 Tropfen einer gesättigten Lösung der Probe in H₂O getropft. Es kam zu keiner Farbveränderung.

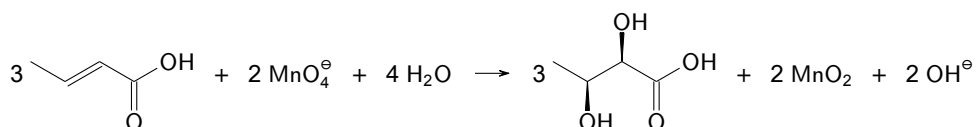
Aus der ausbleibenden Reaktion wurde auf die Abwesenheit von OH-Gruppen geschlossen.

3.3 Test auf Aldehyde/Ketone

0,42 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 3,77 g H_2SO_4 gelöst, tropfenweise und unter ständigem Rühren mit 4 mL H_2O und 10 mL EtOH versetzt. Anschließend wurde eine Lösung von 0,16 g Probe in 1 mL EtOH zugegeben.

Aus dem Ausbleiben einer Fällung auch nach Stehenlassen über Nacht wurde auf die Abwesenheit von Aldehyd- und Ketogruppen geschlossen.

3.4 Test auf reduzierende Gruppen



Die wässrige Lösung der Probe reagierte sowohl mit 1 % KMnO_4 -Lösung unter Fällung von MnO_2 als auch mit Tollens-Reagenz bei 80 °C unter Fällung von Ag.

Es wurde auf die Existenz reduzierender Gruppen geschlossen, wobei in Anbetracht der bereits bekannten Eigenschaften hier nur noch Amine und polarisierte Alkene in Betracht gezogen wurden.

Für die Fällung von Ag konnte nach Kenntnis der Struktur der untersuchten Verbindung keine Erklärung gefunden werden. Möglich wäre eine Reaktion mit Verunreinigungen des Aldehyds.

3.5 Test auf Amine

0,05 g der Probe wurden in 1 mL H_2O gelöst, mit 5 Tropfen 1 % Ninhydrinlösung versetzt und im Ölbad bei 110 °C erwärmt. Nach 30 min war die Lösung weiterhin farblos, färbte sich jedoch bei Zugabe eines Tropfens 25 % NH_3 sofort tiefviolett.

Die Existenz von Aminen wurde an dieser Stelle ausgeschlossen. Es wurde von einem α , β -ungesättigten Carbonsäurederivat ausgegangen.

3.6 Test auf alkalisch hydrolysierbare Verbindungen

0,06 g Probe wurde in 4 mL EtOH gelöst und mit einem Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Tropfenweise wurde 0,10 N NaOH zugegeben. Nach Zugabe von 2 mL wurde erstmals die Fällung glitzernder Kristalle beobachtet. Die Färbung des Indikators verschwand bis zu einer Zugabe von 7 mL sofort nach dem Umrühren bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 8 mL blieb die Färbung bestehen und verschwand auch beim Erhitzen auf 40 °C nicht.

Die Existenz eines Carbonsäureesters wurde an dieser Stelle ausgeschlossen. Es wurde stattdessen davon ausgegangen, dass es sich bei der Probe um eine Carbonsäure handelt. Aus der Menge an NaOH bis zur basischen Reaktion der Lösung wurde die Äquivalentmasse auf $68 \text{ g mol}^{-1} \dots 92 \text{ g mol}^{-1}$

abgeschätzt. Von den zur Auswahl stehenden Verbindungen kamen an dieser Stelle nur noch die Monocarbonsäuren Crotonsäure (Smp. 71 °C; $M = 86,09 \text{ g mol}^{-1}$) und Tiglinsäure (Smp. 65 °C; $M = 100,12 \text{ g mol}^{-1}$) in Frage.

3.7 Darstellung des Amides

0,96 g der Probe wurden in einem 100 mL-3H-Rundkolben vorgelegt. Der Kolben wurde dreimal evakuiert und mit N_2 gefüllt. Es wurden 5 mL SOCl_2 und ein Tropfen DMF hinzugefügt, dann 1 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren tropfenweise zu einer auf 0 °C gekühlten 25 % NH_3 -Lösung gegeben. Der weiße Niederschlag wurde aus H_2O umkristallisiert.

Der Schmelzpunkt des umkristallisierten Feststoffs, der in Form kubischer Kristalle vorlag, lag bei über 250 °C.

3.8 Darstellung des *p*-Phenylphenacylesters

0,209 g *p*-Phenylphenacylbromid wurden in einem 50 mL-2H-Rundkolben vorlegt, mit 1,680 g EtOH versetzt und unter Rückfluss gelöst. Zur Lösung wurde eine HCl-saure Lösung von 0,1 g Probe in 2 mL H_2O gegeben und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Es wurde aus einer 1:1-Mischung von EtOH und H_2O umkristallisiert.

Der Schmelzpunkt des umkristallisierten Feststoffes, der in Form sehr dünner, farbloser Nadeln vorlag, lag bei 122 °C ... 123 °C.

4. Fehlerbetrachtung und Schlussfolgerungen

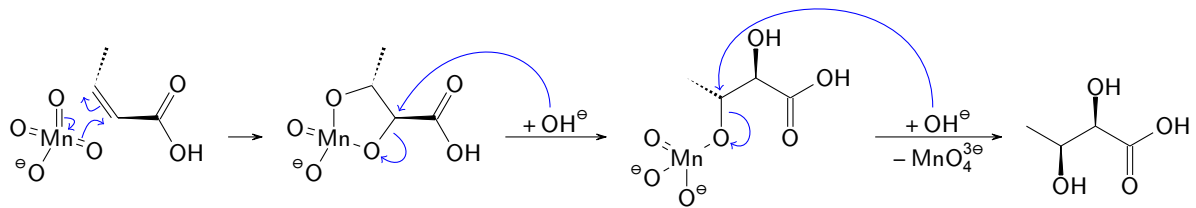
Der Schmelzpunkt des Amides passt zu keiner der beiden Säuren. Da beide Amide relativ gut wasserlöslich sind (Crotonsäure: 20 g L^{-1} ; Tiglinsäure: 13 g L^{-1})^[2] und bei der Derivatisierung ein großer Überschuss NH_4Cl entstand, ist bei der Umkristallisation vermutlich nur das NH_4Cl kristallisiert, während das Amid in Lösung geblieben ist. Aus Zeitgründen konnte das Experiment jedoch nicht mit einer größeren Menge an Probe wiederholt werden.

Der Schmelzpunkt des *p*-Phenylphenacylesters passt nicht zu dem des Tiglinsäure-Derivats (106 °C laut Anleitung^[1]) Für das Crotonsäure-Derivat ist in der Anleitung kein Schmelzpunkt angegeben, auch in der Literatur wurde keiner gefunden. Es könnte sich um das Crotonsäure-Derivat handeln, möglich ist aber auch, dass es sich um *p*-Phenylphenacylchlorid handelt, welches laut Anleitung bei 117 °C schmilzt.

In der Literatur wird Crotonsäure als Stoff mit Buttersäure-ähnlichem Geruch beschrieben, Tiglinsäure dagegen als Stoff mit süßlichem Geruch. Auch gemessener Schmelzpunkt und abgeschätzte molare Masse stimmen besser mit den Daten der Crotonsäure als mit denen der Tiglinsäure überein. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass es sich bei der untersuchten Verbindung um Crotonsäure ((*E*)-But-2-ensäure) handelt.

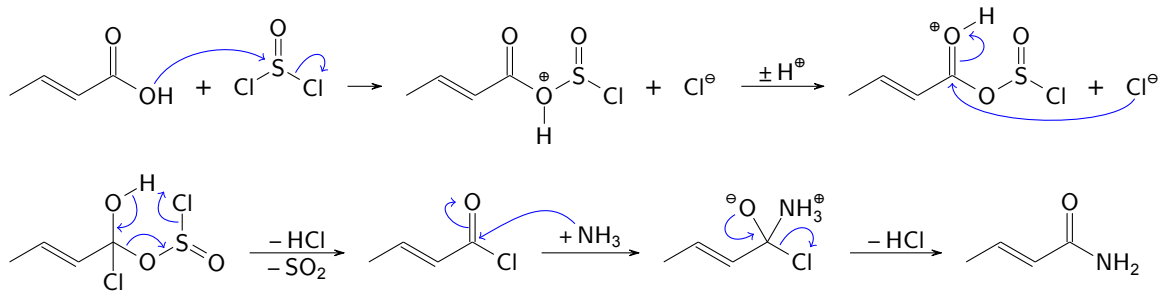
5. Reaktionsmechanismus

5.1 Reaktion mit Kaliumpermanganat



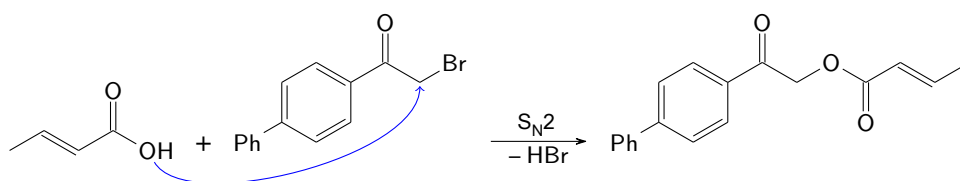
Zunächst lagert sich MnO_4^- konzertiert in einer [4+2]-Cycloaddition an das Alken an. Der intermediär entstehende Fünfring wird hydrolysiert und bildet das *syn*-Diol. Die Reaktion ist nicht stereoselektiv; bei Angriff von der anderen Alkenseite entsteht das Enantiomer zum gezeigten Diol.

5.2 Reaktion mit SOCl_2 und NH_3



Mit SOCl_2 bildet sich zunächst in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion unter Austritt von Cl^- intermediär ein instabiles Anhydrid, welches dann mit dem abgespaltenen Cl^- in einem sechsgliedrigen Übergangszustand unter Substitution und Abspaltung von SO_2 und HCl zum Carbonsäurechlorid reagiert. Das Säurechlorid reagiert im zweiten Schritt mit NH_3 zum Carbonsäureamid.

5.3 Reaktion mit *p*-Phenylphenacylbromid



Mit *p*-Phenylphenacylbromid reagiert Crotonsäure als Nucleophil in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion.

6. Recycling und Entsorgung

Entsorgung in den organischen Abfall.

7. Anlagen

- Kopie des Laborjournals