



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES

Skript zum Praktikum

Organische Chemie

für den Studiengang Human- und Molekularbiologie
(Bachelorstudiengang)

Praktikumsleitung:

Dr. Angelika Ullrich

Institut für Organische Chemie I, AK Kazmaier

Stand: Mai 2016

Praktikum Organische Chemie für den Bachelor-Studiengang Human- und Molekularbiologie

Zielsetzung und Inhalte

- Experimentelle Durchführung wichtiger Grundmethoden und Reaktionsprinzipien der organischen Chemie:
Addition an die Doppelbindung, Eliminierungsreaktionen, elektrophile Substitution an Arenen, Oxidation und Reduktion, Reaktionen C-H-acider Verbindungen
- Funktionelles Verhalten, Reaktionsweise und Synthese wichtiger Verbindungsklassen an ausgewählten Beispielen:
Aldehyde und Ketone, Carbonsäuren, Amine, Aminosäuren, Kohlenhydrate
- Erlernung der apparativen und methodischen Grundlagen chemischer Laboratoriumspraxis

Die ausgewählten Themenkreise sind der organisch-chemischen Grundvorlesung entnommen. Zur Begleitung und Vertiefung des Praktikumsstoffes werden als Lehrbücher empfohlen:

- (1) H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, Organische Chemie - Chemie Basiswissen II, 7. Auflage, Springer 2016.
- (2) H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, Chemie für Biologen, 4. Auflage, Springer 2016.

Der Praktikumsstoff ist so strukturiert, dass die einzelnen Themenkreise in der Regel an einem Praktikumstag bearbeitet werden können. Es ist jeweils ein Präparat des betreffenden Themenkreises durchzuführen. Daneben gibt es eine Reihe von Reagenzglasversuchen (RG), die zur Vertiefung des Verständnisses dienen sollen, und die parallel zu den Präparaten durchgeführt werden können. Das Aufstellen von Reaktionsgleichungen kann bei den einzelnen Versuchen gelernt und geübt werden.

Die einzelnen Praktikumstage sind folgenden *Themenkreisen* gewidmet.

- | | |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Praktikumstag: | Allgemeine apparative Einführung in die Laboratoriumspraxis |
| 2. Praktikumstag: | <i>Nucleophile Substitutionen; Ungesättigte Verbindungen: Additions- und Eliminierungsreaktionen</i> |
| 3. Praktikumstag: | <i>Aldehyde und Ketone</i> |
| 4. Praktikumstag: | <i>Carbonsäuren und Derivate</i> |
| 5. Praktikumstag: | <i>Reaktionen CH-acider Verbindungen</i> |
| 6. Praktikumstag: | <i>Kohlenhydrate</i> |
| 7. Praktikumstag: | <i>Amine, Aminosäuren und Proteine</i> |
| 8. Praktikumstag: | Platzabgabe |

Übersicht der Versuche im Organisch-chemischen Grundpraktikum

2. Tag (Nucleophile Substitutionen; Ungesättigte Verbindungen: Additionen, Eliminierungen)

Präp.	RG	Versuch	Seite
1		<i>tert</i> -Butylchlorid	2
2		Brommaleinsäure	3
	1	Baeyer-Probe	4
	2	Propinol + Brom	4
	3	Salzbildung von Propinol	4
	4	Bromierung von Benzaldehyd	5
	5	Acidität von Phenolen	5

3. Tag (Aldehyde und Ketone)

Präp.	RG	Versuch	Seite
3		5-Nonanol	6
4		Triethylcarbinol	8
5		Cannizzaro-Reaktion von Benzaldehyd	10
	6	Nachweis von Aldehyd/Keton als Bisulfitadd. bw. Hydrazon	12
	7	Herstellung von Aceton durch Oxidation und Nachweis	12
	8	Oxidation von Milchsäure	13
	9	Oxidation von Citronensäure	14

4. Tag (Carbonsäuren und Derivate)

Präp.	RG	Versuch	Seite
6		Cholsäuremethylester	15
7		Acetylsalicylsäure	16
8		Glycinethylester-Hydrochlorid	16
	10	Seifenwirkung	17
	11	Säurestärke	18

5. Tag (Reaktionen CH-acider Verbindungen)

Präp.	RG	Versuch	Seite
9		Benzalacetone	19
10		3-Piperidino-1-phenylpropan-1-on-Hydrochlorid	22
11		Zimtsäure	23
12		Acetessigsäureethylester	25

6. Tag (Kohlenhydrate)

Präp.	RG	Versuch	Seite
13		1,2,3,4,6-Penta- <i>O</i> -acetyl- α -D-glucopyranose	28
	12	Nachweisreaktionen Monosaccharide	29
	13	Isomerisierung der Fructose (Nachweis)	29
	14	Ascorbinsäure als Reduktionsmittel	30
	15	Iod-Stärke-Reaktion	30

7. Tag (Amine, Aminosäuren, Peptide)

Präp.	RG	Versuch	Seite
14		<i>N</i> -Benzylharnstoff	31
15		<i>N</i> -(<i>p</i> -Toluolsulfonyl)glycinethylester	32
16		Hippursäure	33
	16	Basizität von Aminen	33
	17	Hinsberg-Trennung	34
	18	Ninhydrin-Nachweis	35

1. P r a k t i k u m s t a g

Allgemeine apparative und methodische Einführung in die chemische Laboratoriumspraxis:

- Arbeitssicherheit, Recycling, Entsorgung, Gefahrstoffverordnung;
seminaristische Einführung durch den Gefahrstoffbeauftragten
- Aufbau und Funktion von Glasapparaturen
- Funktion und Anwendung von Magnetrührern, KPG-Rührern, Heizbädern etc.
- Durchführung von Grundoperationen zur Reinigung und Trennung chemischer Verbindungen:
Umkristallisation, Filtration, Destillation unter Normaldruck und im Vakuum, fraktionierende
Destillation

Tipps zum präparativen Arbeiten sind in einem Skript von Herrn Prof. Jauch anschaulich dargestellt. Zu finden auf dessen Homepage unter Lehre/Sommersemester/*Organisch-Chemische Experimentierkunst I* oder direkt über:

http://www.uni-saarland.de/uploads/media/Organisch-chemische_Experimentierkunst_I_Skript_Teil_1.pdf

http://www.uni-saarland.de/uploads/media/Organisch-chemische_Experimentierkunst_I_Skript_Teil_2.pdf

Wichtige Standardapparaturen sind auch hier im Anhang (S. 36) aufgezeigt.

Allgemeiner Hinweis zum präparativen Arbeiten:

Vor dem Beginn der präparativen Arbeiten muss man sich über die Eigenschaften der verwendeten Verbindungen informieren.

Hierzu dienen die **Betriebsanweisungen** (ab Seite 37) zu den einzelnen Verbindungen, die **im Anhang** zusammengestellt sind.

Diese Betriebsanweisungen sind zu beachten!

Entsorgung:

Im Anhang (S. 66) gibt eine Liste mit den entsprechenden Abfallschlüsseln eine Übersicht über die verschiedenen Entsorgungsmöglichkeiten. Generell ist auf eine korrekte Entsorgung und auf die Vermeidung unnötiger Abfälle zu achten!

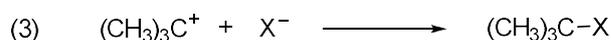
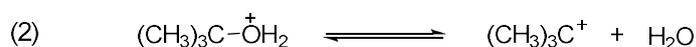
2. Praktikumstag

Präparat 1: *tert*-Butylchlorid

Thematik: Nucleophile Substitutionsreaktionen (S_N)

Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 133-142;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 457-461.

Halogenalkane gewinnt man aus Alkoholen durch Umsetzung mit konz. wässrigen Halogenwasserstoffsäuren. Dabei läuft ein Mehrstufen-Prozess ab, bei dem (1) die OH-Funktion durch Protonierung in eine „gute“ Abgangsgruppe umgewandelt wird und (2)/(3) an der protonierten OH-Funktion (als Alkyloxoniumion) S_N -Reaktion durch Halogenid erfolgt:



Die tertiäre Edukt-Struktur und das protische, zur Wasserstoffbrücken-Bildung befähigte Reaktionsmedium begünstigen die Produkt-Bildung nach einem S_N1 -Mechanismus, bei dem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [(2), Heterolyse der C-O-Bindung im Alkyloxoniumion, Austritt von H_2O als nucleofuger Gruppe] das *tert*-Butylkation als Zwischenstufe entsteht. Die mit S_N -Reaktionen häufig konkurrierende Eliminierung (hier: säureinduzierte Dehydratisierung des *tert*-Butanols zu Isobuten) tritt unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht ein.

Reaktionsgleichung:**Molekulargewicht:****Arbeitsvorschrift:**

Durchführung: In einem 500 ml Rundkolben mit Rückflusskühler werden 18.5 g (0.25 mol) *tert*-Butylalkohol und 60 ml (ca. 0.75 mol) konz. Salzsäure 30 min kräftig gerührt (Abzug!). Es bilden sich zwei Phasen.

Aufarbeitung: Man trennt die Phasen, wäscht die organische Phase (Prüfen!) mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutral, danach mit NaCl -Lösung und trocknet sie über CaCl_2 .

Reinigung: Nachfolgende Destillation unter Normaldruck ergibt 18.5 g (80%) des Chloralkans als farblose Flüssigkeit vom Sdp._{760} 51°C , $n_D^{20} = 1.3848$. Es empfiehlt sich dabei, die Vorlage mit Eis zu kühlen.

Entsorgung: ca. 60 ml stark saure wässrige Abfälle (110105)
(Abfallschlüssel) ca. 100 ml Waschwasser (NaHCO₃, NaCl) (110107)
Trockenmittel, Filterpapier (150202)
Destillations-Vorlauf und -Rückstand (140602)

Anmerkung: Das erhaltene Produkt wird als Edukt für Präparat 4 eingesetzt und ist in einem dicht verschlossenen Gefäß aufzubewahren.

Betriebsanweisung: siehe ab Seite 37.

Präparat 2: Brommaleinsäure

Thematik: *Eliminierungsreaktionen (E)*

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 143-151,
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 463-469.*

Reaktionsgleichung:

Molekulargewicht:

Arbeitsvorschrift:

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler werden 5.50 g (20.0 mmol) *meso*-Dibrombernsteinsäure in 50 ml Wasser suspendiert und 3 h unter Rückfluss erhitzt.

Aufarbeitung: Nach dem Abkühlen extrahiert man die klare Lösung zweimal mit 50 ml Diethylether, sättigt die wässrige Phase mit Natriumchlorid und extrahiert erneut mit 50 ml Diethylether. Die vereinigten Diethyletherextrakte werden 0.5 h über MgSO₄ getrocknet und das Solvens nach Abfiltrieren abdestilliert. Der Rückstand erstarrt kristallin; man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts

Reinigung: Zum Umkristallisieren löst man heiß in Ethylacetat (**max.** 0.5 ml pro g Rohprodukt), fügt anschließend 1 Tropfen Toluol und 0.5 ml Cyclohexan (jeweils pro g Rohprodukt!) zu und lässt über Nacht im Tiefkühlfach auskristallisieren. Man saugt ab, wäscht mit etwas Benzin A nach und erhält 3.00 g (77%) farblose Kristalle, Schmp. 133°C.

Entsorgung: ca. 50 ml wässrige Phase (NaBr, NaCl) (110105)
(Abfallschlüssel) ca. 150 ml Diethylether (140603)
Trockenmittel, Filter (150202)
ca. 10 ml Mutterlauge beim Umkristallisieren (140602)

Betriebsanweisung: siehe ab Seite 37.

RG 1: Baeyer-Probe

Thematik: *Ungesättigte Verbindungen und ihre Reaktionen*

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 63-92,
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 411-427.*

Doppelbindungen werden von Kaliumpermanganat oxidiert. Bei Abwesenheit anderer reduzierender Gruppen in einem Molekül kann dies als Nachweis für Doppelbindungen benutzt werden. (Baeyer-Probe, 1888)

Man gebe 1 Tropfen Cyclohexen zu 2 ml entionisiertem Wasser und füge 3 Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung zu. Beim Durchschütteln verschwindet die violette Farbe und es scheidet sich Braunstein ab.

Reaktionsgleichung:

RG 2 und 3: Eigenschaften der Alkine: Halogenadd. und Salzbildung

Die Kohlenstoff-Dreifachbindung der Alkine zeigt ähnliche Additionsreaktionen wie die Doppelbindung der Alkene, so wird z. B. Brom addiert. Die Dreifachbindung acidifiziert jedoch zusätzlich die benachbarten H-Atome und bildet die schwerlöslichen Silber- und Kupfer(I)-Salze, welche zum Nachweis von Alkinen verwendet werden können.

RG 2: Zu 1 ml Propinol-Lösung werden einige Tropfen einer Lösung von Brom in Eisessig gegeben; die Lösung wird allmählich farblos.

Reaktionsgleichung:

RG 3: Man versetze 1 ml Propinol-Lösung mit 1ml verd. Ammoniak und gebe einige Tropfen Silbernitrat-Lösung hinzu; es fällt farbloses Silbersalz aus.

Reaktionsgleichung:

RG 4: Bromierung von Benzaldehyd

Thematik: *Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Reaktionen*

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 93-124;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 429-449.*

Benzaldehyd reagiert mit Brom nur unter Zugabe entsprechender Katalysatoren (Welche sind das?). Um die Bedeutung des Katalysators zu demonstrieren, wird zuerst die Bromierung von Benzaldehyd ohne Katalysator versucht und danach in diese Reaktionsmischung der Katalysator nachträglich hinzugegeben.

a) (Abzug !) Man gebe zu 2 ml Benzaldehyd 4 Tropfen Brom und erwärme vorsichtig; es entweichen Bromdämpfe, aber kein Bromwasserstoff.

Reaktionsgleichung:

b) (Abzug !) Zu der Reaktionsmischung von Teilversuch a) füge man eine kleine Spatelspitze von Eisenfeilspänen (oder von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid). Man erwärmt vorsichtig; es entweichen farblose Nebel von Bromwasserstoff.

Reaktionsgleichung:

RG 5: Acidität von Phenolen

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 163-169;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 478-485.*

Phenolische OH-Gruppen zeigen, im Gegensatz zu alkoholischen, in wässriger Lösung saure Eigenschaften.

Etwa 10 ml entionisiertes Wasser werden mit einem Tropfen verd. Natronlauge und einem Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Eine kleine Spatelspitze Phenol entfärbt die rote Lösung.

Reaktionsgleichung:

3. Praktikumstag

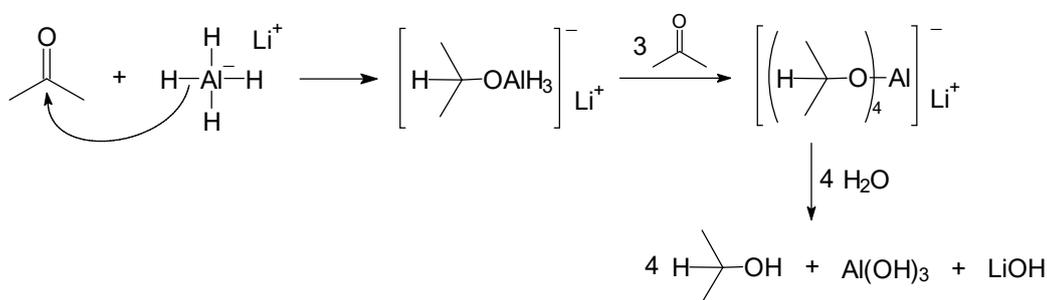
Präparat 3: 5-Nonanol

Thematik: Aldehyde und Ketone

Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 219-265;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 519-545.

Carbonylverbindungen werden durch komplexe Hydride, z.B. Natriumtetrahydridoboranat ($\text{Na}[\text{BH}_4]$) und Lithiumtetrahydridoaluminat ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$), zu Alkoholen reduziert; aus Aldehyden entstehen dabei primäre, aus Ketonen sekundäre Alkohole.

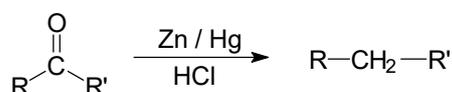
Wie nachstehend für $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ formuliert, laufen diese Reaktionen als Hydrid-Transfer-Prozesse (nucleophile Additionen) an die $\text{C}=\text{O}$ -Funktion ab:



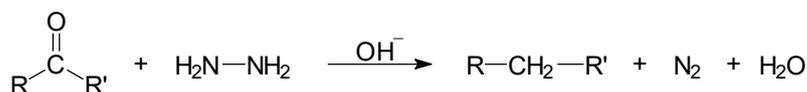
So werden sukzessive die Wasserstoffe am Aluminium gegen Alkoxy-Reste ersetzt; hierbei wird ein Tetraalkoxyaluminat gebildet, dessen Hydrolyse zum entsprechenden Alkohol führt. Das milde Reduktionsmittel $\text{Na}[\text{BH}_4]$ vermag lediglich Aldehyde, Ketone und Säurechloride zu reduzieren; $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – das nur in aprotischen wasserfreien Lösungsmitteln, z.B. THF verwendbar ist – dagegen auch Carbonsäuren und Carbonsäureester zu primären Alkoholen sowie Carbonsäureamide und Nitrile zu Aminen. Diese Reaktivitätsabstufung ist bei bifunktionellen Verbindungen wie z.B. Ketsäuren zur selektiven Reduktion der Ketogruppe mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ nutzbar. Die Reaktivität des $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ kann durch Ersatz von Wasserstoff gegen Alkoxy-Gruppen modifiziert werden, so reduziert $\text{Li}[\text{HAl}(\text{O}-t\text{Bu})_3]$ Säurechloride lediglich bis zur Stufe des Aldehyds (siehe Tietze/Eicher, G-8, S. 104). Diese Transformation ist auch mit Boranat in Gegenwart eines voluminösen Kations wie $\text{Cu}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2^+$ möglich (siehe Eicher/Roth, 3/4d, S. 30). Ein wichtiges Reduktionsmittel mit abgestufter Reaktivität ist das Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL), das Nitrile zu Iminen (die nach Hydrolyse Aldehyde ergeben), Ester zu Aldehyden und Lactone zu cyclischen Halbacetallen (Lactolen) zu reduzieren vermag.

Es sei darauf hingewiesen, dass die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe von Carbonylverbindungen auch bis zur CH_2 -Stufe reduziert werden kann. Dazu geeignete Methoden sind die Clemmensen-Reduktion (mittels Zink-Amalgam in $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$), die Wolf-Kishner-Reduktion (mittels Hydrazinhydrat/ KOH in Glykol) sowie die Hydrogenolyse von Thioacetallen (mittels $\text{H}_2/\text{Raney-Nickel}$).

Clemmensen:



Wolf-Kishner:



Die im nachfolgenden Versuch durchgeführte Reduktion von 5-Nonanon zu 5-Nonanol wird mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ im protischen Medium (hier: Ethanol, auch wasserhaltiges basisches Medium ist möglich) durchgeführt.

Reaktionsgleichung:

Molekulargewicht:

Arbeitsvorschrift:

Durchführung: Zu einer Lösung von 14.2 g (0.10 mol) 5-Nonanon in 50 ml Ethanol gibt man unter Rühren und Kühlen innerhalb von 5 min 1.90 g (50.0 mmol) Natriumborhydrid und rührt anschließend 2 h bei RT.

Aufarbeitung: Ethanol wird weitgehend abdestilliert und der Rückstand mit 50 ml Wasser versetzt. Man extrahiert dreimal mit je 50 ml Diethylether, wäscht die vereinigten etherischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknet über Na_2SO_4 .

Reinigung: Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird i.Vak. destilliert und man erhält 12.8 g (89 %) einer farblosen Flüssigkeit vom $\text{Sdp}_{30} 106^\circ\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4292$.

Entsorgung: (Abfallschlüssel)

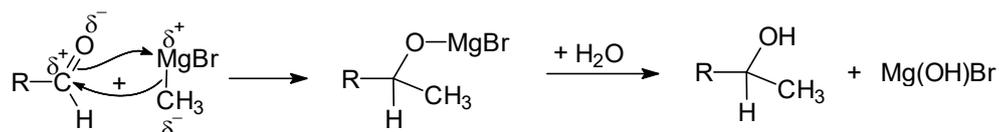
ca. 50 ml Ethanol (140603)
ca. 50 ml angesäuerte wässrige Phase (110105)
ca. 100 ml Waschwasser (NaCl). (110105)
ca. 150 ml Diethylether (140603)
Trockenmittel, Filter (150202)
Destillations-Vorlauf und -Rückstand (140603)

Präparat 4: Triethylcarbinol

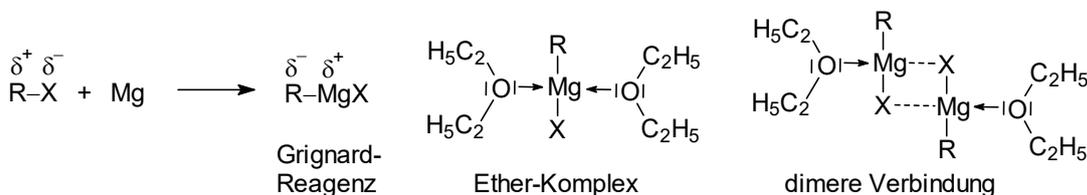
Thematik: Aldehyde und Ketone

Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 219-265, 209-211;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 519-545, 514-516.

Die Addition eines Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids RMgX (Grignard-Verbindung) an Aldehyde und Ketone ist eine wichtige Methode zur Gewinnung von sekundären und tertiären Alkoholen:



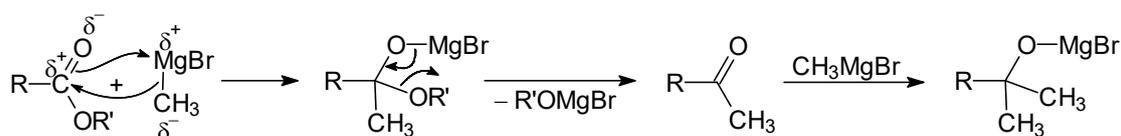
Alkyl- bzw. Arylmagnesiumhalogenide RMgX erhält man durch Umsetzung von Halogenalkanen bzw. Halogenarenen mit Magnesium:



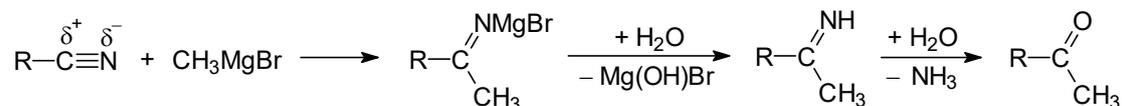
Da Grignard-Verbindungen hydrolyseempfindlich sind, werden sie im wasserfreien Medium, insbesondere in Ethern, die zu ihrer koordinativen Stabilisierung beitragen (siehe Lehrbücher), dargestellt und umgesetzt. Die Aufarbeitung von Grignard-Reaktionen erfolgt durch vorsichtige Hydrolyse mit verdünnter Säure oder NH_4Cl -Lösung.

Die Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Carbonyl-Verbindungen erfolgt unter ladungskontrollierter nucleophiler Addition des negativ polarisierten Kohlenstoffs der Grignard-Verbindung (also als "verkapptes Carbanion") an das elektrophile Carbonyl-C-Atom. Der Reaktionsverlauf scheint jedoch nicht einheitlich zu sein. Es werden in Abhängigkeit von der Substratstruktur, dem Reaktionsmedium und der Reaktionstemperatur sowohl viergliedrige Übergangszustände unter Beteiligung eines Moleküls RMgX als auch sechsgliedrige Übergangszustände unter Beteiligung von zwei Molekülen RMgX diskutiert. Möglicherweise treten auch Radikale als Intermediate auf. Letztendlich entsteht ein Mg-Alkoholat, aus dem bei der Hydrolyse ein Alkohol in Freiheit gesetzt wird. Im vorliegenden Versuch wird so Triethylcarbinol durch Addition von Ethylmagnesiumbromid an Diethylketon erhalten.

Da auch Ester mit Grignard-Verbindungen reagieren, kann Triethylcarbinol alternativ auch durch Reaktion von zwei Molekülen Ethylmagnesiumbromid mit Propionsäureester oder von drei Molekülen Ethylmagnesiumbromid mit Diethylcarbonat erhalten werden.



Grignard-Verbindungen können auch mit anderen elektrophilen Reaktanden umgesetzt werden. So erhält man durch Addition an CO_2 Carboxylate und daraus durch Säurebehandlung Carbonsäuren (Carboxylierungs-Reaktion). An Nitrile addieren Grignard-Verbindungen unter Bildung von Iminen, die zu Ketonen hydrolysiert werden können:



Reaktionsgleichung:

Molekulargewicht:

Arbeitsvorschrift:

Durchführung: In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler (Trockenrohr!), Tropftrichter und großem Magnetrührkern werden 4.86 g (0.20 mol) Magnesiumspäne mit ca. 1/20 einer Lösung von 21.8 g (0.20 mol) Bromethan in 100 ml wasserfreiem Diethylether übergossen. Man erwärmt leicht unter Rühren, bis die Reaktion anspringt (evtl. Zugabe eines Körnchens Iod). Dann tropft man den Rest so zu, dass das Gemisch leicht unter Rückfluss siedet, wobei sich das Magnesium weitgehend auflöst und eine dunkelgraue Lösung resultiert. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 30 min zum Sieden. Zu der so bereiteten Grignard-Lösung tropft man durch denselben Tropftrichter anschließend 13.8 g (0.16 mol) 3-Pentanon in 25 ml wasserfreiem Diethylether so zu, dass das Gemisch schwach siedet. Man vervollständige die Reaktion durch 2 h Erhitzen unter Rückfluss.

Aufarbeitung: Unter Eiskühlung wird das gebildete Mg-Alkoholat durch vorsichtiges Zutropfen einer Lösung von 11.5 g (0.25 mol) Ameisensäure in 100 ml Eiswasser hydrolysiert. Die Diethyletherphase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Diethyletherphasen werden mit verd. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet.

Reinigung: Der Diethylether wird bei Normaldruck abdestilliert und das Produkt überdestilliert (Sdp.₇₆₀ 136°C), $n_D^{20} = 1.4290$; farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch, Ausbeute 14.9 g (80%).

Entsorgung:
(Abfallschlüssel)

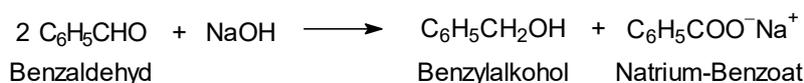
ca. 100 ml wässrige Phase (110105)
ca. 100 ml Waschwasser (NaHCO_3) (110107)
ca. 175 ml Diethylether (140603)
Trockenmittel, Filter (150202)
Destillations-Vorlauf und -Rückstand (140603)

Präparat 5 : Cannizzaro-Reaktion von Benzaldehyd

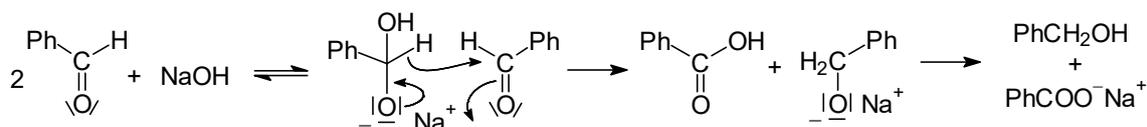
Thematik: Aldehyde und Ketone

Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 219-265;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 519-545.

Aldehyde ohne α -CH-Bindungen ergeben mit konzentriertem Alkali ein 1:1-Gemisch des zugrundeliegenden primären Alkohols und der entsprechenden Carbonsäure als Alkalisalz. Bei diesem als **Cannizzaro-Reaktion** bezeichneten Prozeß findet also eine Redox-Disproportionierung zwischen zwei Aldehyd-Molekülen statt, so bei aromatischen Aldehyden und bei Formaldehyd:

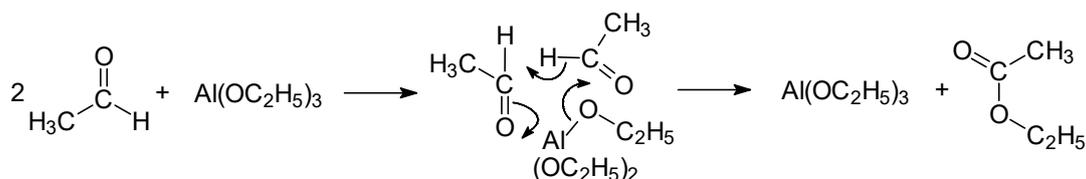


Als Mechanismus der Cannizzaro-Reaktion ist plausibel, daß zunächst ein Hydroxid-Ion nucleophil an die Carbonyl-Funktion des Aldehyds angelagert wird. Das Addukt stabilisiert sich durch Hydrid-Transfer an die Carbonylgruppe eines zweiten Aldehyd-Moleküls unter Bildung des primären Alkoholats und der Carbonsäure, die die Produkt-Bildung unter Protonen-Transfer (Alkoholat \longrightarrow Alkohol, Carbonsäure \longrightarrow Carboxylat) abschließen:



Gekreuzte *Cannizzaro*-Reaktionen sind möglich, wenn zwei Aldehyde ohne α -H-Atom miteinander umgesetzt werden. In der Regel verwendet man hierbei Formaldehyd als eine Komponente, da dieser Aldehyd immer zur Ameisensäure oxidiert wird. Der entsprechende zweite Aldehyd wird dann zum Alkohol reduziert.

Läßt man anstelle von konzentrierter Alkalilauge Aluminiumalkoholat in Alkohol auf Aldehyde ohne α -C-H-Bindung einwirken, so erfolgt analog dem Cannizzaro-Prozeß Disproportionierung unter Bildung von primärem Alkohol und Carbonsäureester. Bei dieser **Claisen-Tischtschenko-Reaktion** entsteht aus 2 Molekülen Aldehyd ein Ester. So läßt sich technisch z.B. Essigsäureethylester aus Acetaldehyd in Gegenwart von Aluminiummethanolat herstellen.



Aluminiumalkoholate sind schwache Basen und vermögen daher nicht, Aldolreaktionen zu katalysieren.

Reaktionsgleichung:**Molekulargewicht:****Arbeitsvorschrift:**

Durchführung: In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Innenthermometer werden 39.3 g (0.37 mol) Benzaldehyd in 75 ml Methanol auf 65°C erwärmt und nach Entfernen des Heizbades 22.4 g (0.40 mol) Kaliumhydroxid in 30 ml Wasser so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 75°C ansteigt (evtl. kühlen). Nach der Zugabe wird noch 1 h bei 70-75°C gehalten.

Aufarbeitung und Reinigung: Nach Abkühlen im Eisbad wird das auskristallisierte Kaliumbenzoat abgesaugt und die Mutterlauge auf 150 ml Eiswasser gegeben.

a) Isolierung des Benzylalkohols aus der Mutterlauge: Das Gemisch wird im Scheidetrichter zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck wird der Benzylalkohol i. Vak. fraktioniert, Sdp.₁₃ 98°C, $n_D^{20} = 1.5403$; Ausbeute 16.0 g (80%).

b) Isolierung der Benzoesäure: Das Kaliumbenzoat wird in Wasser gelöst und mit verd. HCl angesäuert. Die ausgefällte Benzoesäure wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert, Schmp. 122°C; Ausbeute 9.0 g (40%).

Entsorgung :
(Abfallschlüssel)

ca. 250 ml Mutterlauge (Wasser-Methanol, 110107)
ca. 100 ml wäßrige Phase (110107)
ca. 100 ml Mutterlauge (Umkrist. Benzoesäure, 110105)
ca. 100 ml Diethylether (140603)
Destillations-Vorlauf und -Rückstand (140103)
Trockenmittel, Filterpapier (150202)

RG 6: Nachweise von Aldehyden und Ketonen

Aldehyde und Ketone können durch Überführen in kristalline, schwerlösliche Derivate nachgewiesen werden.

a) Zu 1 ml Benzaldehyd oder zu 3 ml Aceton in 3 ml Diethylether gebe man 30 Tropfen einer gesättigten Natriumhydrogensulfit-Lösung. Beim Umschütteln scheidet sich das Natriumsalz der entsprechenden Hydroxysulfonsäure kristallin ab.

Reaktionsgleichung:

b) Eine Lösung von 2 Tropfen Aceton in wenig entionisiertem Wasser wird mit einer schwefelsauren 3%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Es scheidet sich das gelbe Dinitrophenylhydrazone des Acetons feinkristallin ab.

Reaktionsgleichung:

RG 7: Herstellung von Aceton durch Oxidation und Nachweis

Aldehyde und Ketone können durch Dehydrierung von Alkoholen erhalten werden.

Man gebe zu 10 Tropfen Isopropanol 1 ml 10%ige Kaliumdichromat-Lösung und dann unter Schütteln 20 Tropfen konz. Schwefelsäure; die Lösung wird grün. Nach Verdünnen mit 10 ml entionisiertem Wasser gibt man etwa 5 ml einer 3%igen 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung hinzu. Es fällt das gelbe 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Aceton aus, das nach kurzem Stehen kristallin wird.

Reaktionsgleichung:

RG 8: Oxidation von Milchsäure

Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 276-283;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 555-561.

Milchsäure wird in Gegenwart von Kaliumpermanganat im Sauren unter Decarboxylierung bis zum Ethanal oxidiert, hingegen im schwach basischen Bereich nur bis zur Brenztraubensäure. Die Keto-säure wird als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt.

a) sauer:

0,5 ml Milchsäure werden mit 2 ml verd. Schwefelsäure und einer kleinen Spatelspitze KMnO_4 versetzt. Man erwärmt etwas, wobei die Lösung allmählich farblos wird. Es entwickelt sich Kohlendioxid und beim Kochen beobachtet man den Geruch von Acetaldehyd. Der Aldehyd kann nachgewiesen werden, indem man einen Tropfen ammoniakalische Silbernitrat-Lösung, die etwas Natronlauge enthält, auf ein Stück Filterpapier gibt. Man hält das Filterpapier über die Öffnung des Reagenzglases und erhitzt zum Sieden. Es bildet sich auf dem Filterpapier ein schwarzer Fleck von metallischem Silber.

Reaktionsgleichung:

b) alkalisch:

Zu 15 ml entionisiertem Wasser gibt man 1 ml Milchsäure und einen Tropfen einer 0,1%igen ethanolischen Phenolphthalein-Lösung. Man gibt jetzt so viel an verdünnter Natronlauge zu, bis sich die Lösung gerade rot färbt. Der Umschlagsbereich des Indikators von farblos im Sauren zu rot im Alkalischen entspricht einem pH von 8,2-9,8, d. h. schwach basisch. Zu dieser Lösung gibt man nun 1,5-2,5 ml einer 5%igen KMnO_4 -Lösung. Nach 15 Minuten filtriert man den ausgefallenen Braunstein (MnO_2) ab. Zum Nachweis der gebildeten Brenztraubensäure werden 10 ml des farblosen Filtrates mit einer schwefelsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung versetzt. Das entstehende Hydrazon fällt gelb aus und wird abfiltriert. Übergießt man den gelben Rückstand auf dem Filter mit etwas verdünnter Natriumcarbonat-Lösung, so löst er sich mit brauner Farbe. Die soda-alkalische Lösung gießt man vorsichtig in verd. Salzsäure, wobei die gelbe 2-[(2,4-Dinitro-phenyl)-hydrazono]-propansäure wieder ausfällt.

Reaktionsgleichung:

RG 9: Oxidation von Citronensäure

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 276-283;*
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 555-561.

2-Hydroxycarbonsäuren können durch Kaliumpermanganat zur entsprechenden Ketoverbindung oxidiert werden. Im Falle der Citronensäure entsteht dabei eine zweifache 3-Ketosäure, welche leicht decarboxyliert.

Reaktionsgleichung:

In 2 ml verdünnter Schwefelsäure löse man eine Spatelspitze der Citronensäure und gebe eine kleine Spatelspitze Kaliumpermanganat hinzu. Bei schwachem Anwärmen wird die Lösung entfärbt, während man eine kräftige Kohlendioxid-Entwicklung beobachten kann. Das rasche Abreagieren der farbigen Permanganat-Ionen zu den farblosen Mn^{2+} -Ionen kann durch weitere Zugabe einer kleinen Spatelspitze Kaliumpermanganates erneut beobachtet werden. Um die zweifache Decarboxylierung der 3-Oxo-glutarsäure zu erzwingen, wird zum Sieden erhitzt. Zusätzlich zu der beobachtbaren CO_2 -Entwicklung riecht man nun auch Aceton.

4. P r a k t i k u m s t a g**Präparat 6 : Cholsäuremethylester**

Thematik: *Carbonsäuren und Derivate*

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein(1) S. 267-319, 481-487;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 547-586; 675-680.*

Reaktionsgleichung:**Molekulargewicht:****Arbeitsvorschrift:**

Durchführung: In einem 250 ml-Rundkolben mit Rückflußkühler werden 25.0 g (61.0 mmol) Cholsäure in 75 ml Methanol suspendiert, mit 2.5 ml konz. Salzsäure versetzt und unter Rühren (Magnetrührer) 15 min zum Sieden erhitzt (Heizbad). Die klare Lösung wird abgekühlt und 15 h im Eisschrank belassen.

Aufarbeitung und Reinigung: Der auskristallisierte Ester wird abgesaugt, mit wenig Methanol von 0°C gewaschen und i.Vak. getrocknet. Man erhält 24.5 g (95%) Rohprodukt vom Schmp. 154-156°C. Umkristallisation aus Methanol liefert den reinen Cholsäuremethylester in farblosen, derben Prismen vom Schmp. 156-157°C; DC (SiO₂/Essigsäureethylester, Detektion durch Bedampfen mit Iod): $hR_f \approx 40$ (Anmerkung).

- Anmerkungen:**
- (a) Zum DC-Vergleich dient das Edukt Cholsäure (SiO₂/Essigsäure-ethylester, Detektion mit I₂): $R_f < 0.1$.
 - (b) **Der Versuch ist am Vortag anzusetzen!**

Theoretisches Umfeld: Säurekatalysierte Veresterung einer Carbonsäure mit einem Alkohol unter Bildung eines Carbonsäureesters. Die hier angewandte Methodik ist jedoch atypisch für Veresterungsreaktionen .

Präparat 7: Acetylsalicylsäure

Thematik: Carbonsäuren und Derivate

Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein(1) S. 267-319;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 547-586.

Reaktionsgleichung:

Molekulargewicht:

Arbeitsvorschrift:

Durchführung: 6.13 g (60.0 mmol) Acetanhydrid und 6.90 g (50.0 mmol) Salicylsäure werden in einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr mit 1-2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion erwärmt man noch 1 h auf 90-100°C (Vorsicht, nicht überhitzen!).

Aufarbeitung: Nach Abkühlen gießt man in 40 ml Eiswasser und saugt das ausgefallene Rohprodukt ab.

Reinigung: Umkristallisation erfolgt aus Wasser. Die farblosen Kristalle sind im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} sorgfältig zu trocknen, Schmp 136°C; Ausbeute 7.65 g (85 %).

Entsorgung: ca. 100 ml Mutterlauge (Reaktion und Umkrist.) (110105)
(Abfallschlüssel) Filterpapier (150202)

Präparat 8: Glycinethylester-Hydrochlorid

Thematik: Carbonsäuren und Derivate

Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein(1) S. 267-319;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 547-586.

Reaktionsgleichung:**Molekulargewicht:****Arbeitsvorschrift:**

Durchführung : Zu einer Suspension von 15 g (0.20 mol) Glycin in 150 ml 96proz. Ethanol tropft man 35.7 g (0.30 mol) Thionylchlorid (Vorsicht!), so dass das Reaktionsgemisch leicht siedet (Abzug, HCl- und SO₂-Entwicklung!). Anschließend wird 2 h unter Rückfluss erhitzt.

Aufarbeitung : Man dampft das Lösungsmittel i.Vak. ab (Rotationsverdampfer, Abzug!) und nimmt den Rückstand in 80 ml EtOH auf. Das Glycinethylester-Hydrochlorid wird mit ca. 50 ml Diethylether ausgefällt und abgesaugt. Nach Waschen mit Diethylether und Trocknen über Na₂SO₄ erhält man 27.3 g (98%) farblose Kristalle vom Schmp. 133-135°C. Umkristallisation aus EtOH/Diethylether ergibt farblose Nadeln vom Schmp. 145-146°C.

Entsorgung:
(Abfallschlüssel) ca. 150 ml Ethanol (140603)
ca. 180 ml Mutterlauge (Reaktion und Umkrist.) (140603)
Filterpapier (150202)

RG 10: Seifenwirkung

Thematik: Lipide

Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein(1) S. 457-463;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 655-660.

In Wasser schwerlösliche Säuren bilden mit Laugen oder Alkalicarbonatlösungen oft leichtlösliche Alkalisalze. Die Alkalisalze höherer Fettsäuren, z. B. der Palmitin- und Stearinsäure zeigen Seifenwirkung; ihre wässrigen Lösungen schäumen. Die Calciumsalze höherer Fettsäuren sind in Wasser schwerlöslich und haben keine Seifenwirkung.

Gibt man zu einer heißen, wäßrigen Seifenlösung 3 ml Kalkwasser, so fällt das entsprechende Calciumsalz aus. Beim Schütteln schäumt nur die Lösung des Natriumsalzes.

Reaktionsgleichung:

RG 12: Säurestärke

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein(1) S. 270-271;*
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 550-551.

Führt man in Nachbarschaft der Carboxylgruppe Substituenten ein, so ändert sich die Stärke der Säuren.

In je ein Reagenzglas, das 3 ml entionisiertes Wasser und zwei Tropfen Thymolblau-Lösung [Umschlagsintervall pH 1,2 (rot) - pH 2,8 (gelb)] enthält, gebe man zwei Tropfen Essigsäure bzw. je eine kleine Spatelspitze Monochloressigsäure und Trichloressigsäure. Verdünnte Essigsäure bewirkt einen Umschlag des Indikators nach gelb, Monochloressigsäure nach gelbstichig-rot und Trichloressigsäure nach rot.

Reaktionsgleichung:

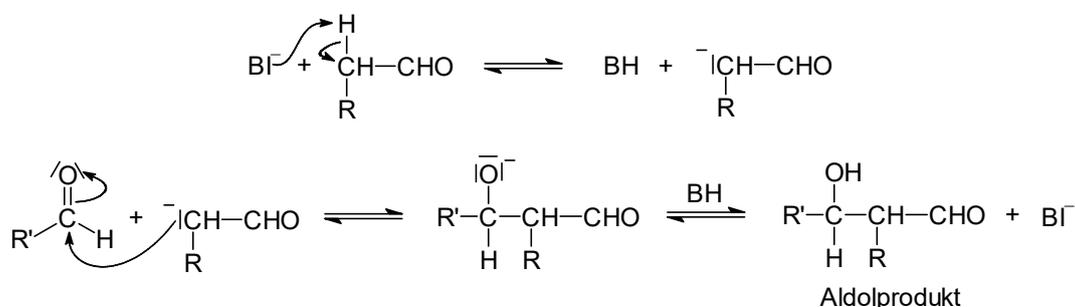
5. Praktikumstag

Präparat 9: Benzalaceton

Thematik: Reaktionen CH-acider Verbindungen (Aldehyde und Ketone)

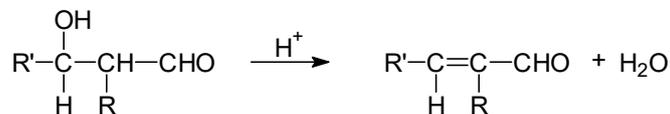
Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 257-265;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 539-545.

Bei der basenkatalysierten Reaktion zweier Aldehyde entsteht ein Alkohol, der noch eine Aldehyd-Gruppe enthält („Aldol“). Prinzipiell können auch verschiedene Carbonylverbindungen miteinander umgesetzt werden (gekreuzte Aldolreaktion). Voraussetzung ist, dass einer der Reaktionspartner (die „Methylen-Komponente“) ein acides α -H-Atom besitzt, das durch eine Base B^- unter Bildung eines Carbanions abgespalten werden kann. Ketone reagieren analog. Bei Reaktionen mit Aldehyden fungieren Ketone wegen ihrer geringeren Carbonylaktivität stets als Methylen-Komponente.



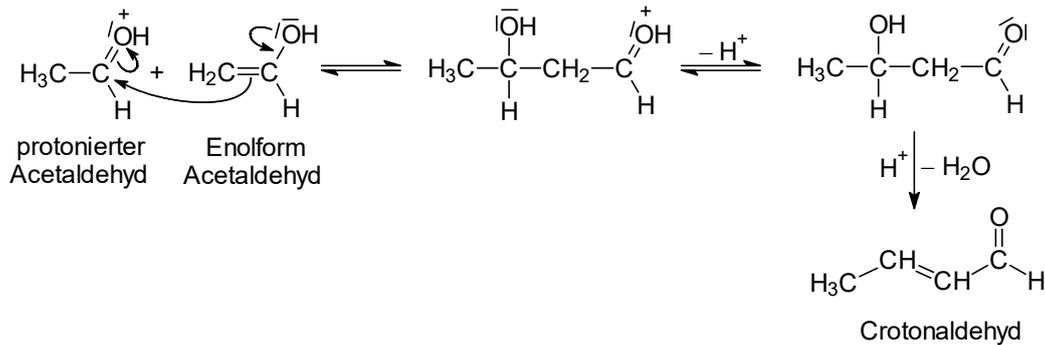
Das mit einer Base gebildete Carbanion kann als Nucleophil mit einer weiteren Carbonylgruppe reagieren: Der nucleophile Angriff des Carbanions am Carbonyl-C-Atom hat somit eine Verlängerung der Kohlenstoffatom-Kette zur Folge.

Das Produkt einer basenkatalysierten Aldoladdition ist eine β -Hydroxycarbonylverbindung. An diese Addition kann man die Abspaltung von Wasser (Dehydratisierung) anschließen, wenn man Säure zusetzt, so dass α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen entstehen. Besonders leicht erfolgt die Eliminierung, wenn man aromatische Aldehyde verwendet, da hierbei ein ausgedehntes konjugiertes System entsteht. In der Regel bildet sich das Eliminierungsprodukt mit einer *trans* (*E*-) Doppelbindung



Beachte: Die Reaktionsfolge, die zum Aldolprodukt führt, ist auch umkehrbar („Retro-Aldolreaktion“), sofern keine Dehydratisierung stattfindet.

Die Aldol-Reaktion z.B. mit Acetaldehyd kann auch säurekatalysiert ablaufen. Der Acetaldehyd wird protoniert und reagiert dann mit der Methylenkomponente. Diese liegt dabei in der Enol-Form vor, deren Bildung durch Protonierung an der Carbonyl-Gruppe erleichtert wird. Die C=C-Doppelbindung ist elektronenreich und kann daher nucleophil an der protonierten Carbonylgruppe angreifen.

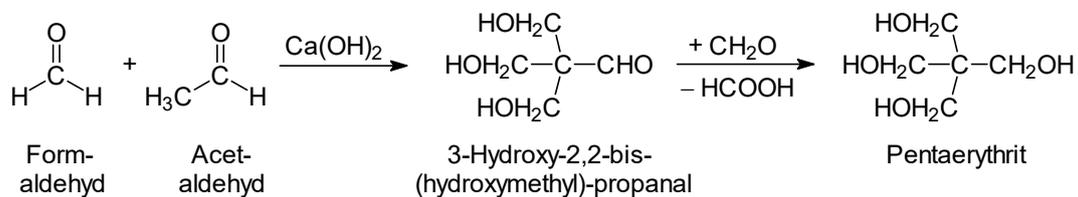


Man erkennt, dass dabei dasselbe Endprodukt wie bei der basenkatalysierten Addition entsteht, jedoch lässt sich die säurekatalysierte Aldol-Reaktion nicht auf der Stufe des Aldols stoppen. Im Säuren erfolgt direkt die H_2O -Abspaltung unter Bildung von Crotonaldehyd, eines α,β -ungesättigten Aldehyds.

Von **gekreuzten Aldolreaktionen** spricht man, wenn **zwei verschiedene Carbonylkomponenten** miteinander umgesetzt werden. Besitzen beide Carbonylverbindungen eine ähnliche Carbonylaktivität und Struktur (z.B. beide mit α -H), so erhält man hierbei Produktgemische. Dies ist meist unerwünscht und sollte vermieden werden.

Aldehyde lassen sich dann gezielt miteinander umsetzen, wenn einer der Aldehyde kein acides α -H-Atom hat. Dieser kann dadurch nicht deprotoniert werden und somit nur als Carbonylkomponente fungieren. Der zweite Aldehyd muss ein α -H-Atom besitzen, damit er ein Enolat bilden kann. Diesen Aldehyd bezeichnet man als Methylengruppe. Der Aldehyd ohne α -H sollte zudem carbonylaktiver sein als der mit α -H, damit dieser nicht mit sich selber reagiert.

Beispiel: Technische Herstellung von Pentaerythrit



Der eingesetzte Formaldehyd besitzt kein α -H und ist zudem viel reaktiver als der Acetaldehyd, der demzufolge als Methylengruppe reagiert. Da Acetaldehyd über drei acide α -H-Atome verfügt, können hierbei alle drei substituiert werden. Das gebildete 'dreifache Aldolprodukt' wird anschließend in einer gekreuzten Cannizzaro-Reaktion zum vierwertigen Alkohol Pentaerythrit reduziert. In der Cannizzaro-Reaktion fungiert überschüssiger Formaldehyd als Reduktionsmittel, wobei dieser zur Ameisensäure oxidiert wird.

Aldehyde sind carbonylaktiver als Ketone. **Ketone reagieren daher immer als Methylengruppe, Aldehyde als Carbonylkomponente.** Besonders günstig ist es, wenn der Aldehyd kein α -H-Atom besitzt. So entsteht bei der basenkatalysierten Aldol-Kondensation von Aceton mit einem Mol Benzaldehyd Benzalacetone als einziges Produkt, da die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe des Benzaldehyds höhere Elektrophilie als die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe des Acetons (zwei +I-Substituenten!) besitzt, die Kondensation zwischen zwei Molekülen Aceton also nicht zum Zuge kommt. Benzalacetone kann mit einem weiteren Molekül Benzaldehyd zu Dibenzalacetone kondensieren; die Aldol-Kondensation kann also mehrfach stattfinden, wenn die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe einer Carbonylverbindung von zwei CH_3 - oder CH_2 -Gruppen flankiert wird.

Reaktionsgleichung:**Molekulargewicht:****Arbeitsvorschrift:**

Durchführung: In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer werden 13.3 g (0.125 mol) Benzaldehyd (frisch destilliert) und 21.8 g (0.375 mol) Aceton in 25 ml Methanol vorgelegt und 2.34 g (6.25 mmol) 15 proz. Kalilauge bei 20-25°C Innentemperatur zugetropft (Kühlen im Eisbad). Es wird noch 1 h bei RT nachgerührt.

Aufarbeitung: Man neutralisiert mit Eisessig (Indikatorpapier), verdünnt mit 150 ml Wasser, extrahiert zweimal mit 50 ml Diethylether, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert das Solvens ab.

Reinigung: Destillation i. Vak. (Luftkühlung!) liefert das Produkt als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₆ 140°C, die im Eisbad kristallin erstarrt (Schmp. 41°C); Ausbeute 11.0 g (60 %).

Entsorgung:
(Abfallschlüssel)

ca. 150 ml wässrige Phase (110105)
ca. 50 ml Waschwasser (110105)
ca. 100 ml Diethylether (140603)
Trockenmittel, Filter (150202)
Destillations-Vorlauf und -Rückstand (140603)

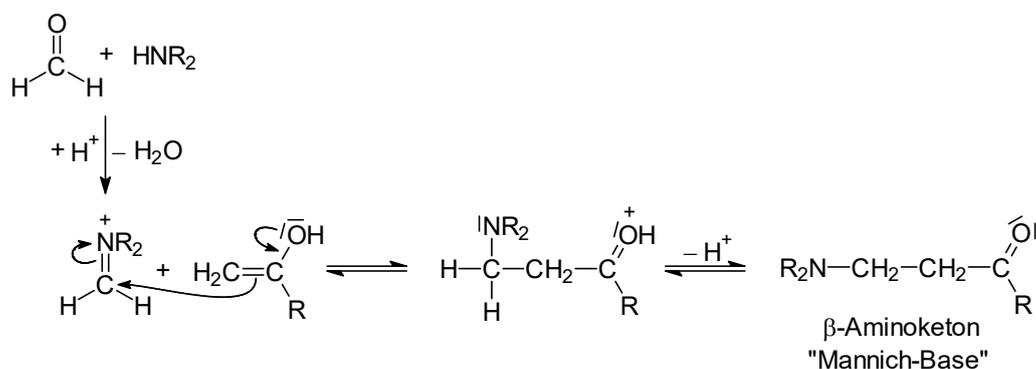
Präparat 10: 3-Piperidino-1-phenylpropan-1-on-Hydrochlorid

Thematik: Reaktionen CH-acider Verbindungen (Aldehyde und Ketone)

Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 257-265;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 539-545.

Völlig analog zur sauer katalysierten Aldolreaktion verläuft die Mannich-**Reaktion**, nur dass **anstelle eines Aldehyds** oder Ketons als Carbonylkomponente ein **Iminiumion** verwendet wird. Dieses bildet sich aus einem Aldehyd und einem (in der Regel) sekundären Amin im schwach sauren Milieu (s. Kap. 17.1.3). Ein Reaktionsteilnehmer ist in der Regel Formaldehyd, dazu kommen als Variable die C–H-aciden Komponente, z.B. Ketone, und die Amin-Komponente.

Man kann die Mannich-Reaktion als **Dreikomponenten-Reaktion** auffassen, durch die man β -Aminoketone, die sog. Mannich-Basen, erhält. Unter einer Mannich-Reaktion versteht man die Aminoalkylierung von C–H-aciden Verbindungen.



Aus Formaldehyd und dem Amin bildet sich ein Iminiumion. Diese Carbonyl-analoge Verbindung ist reaktiver als der Formaldehyd (wegen der positiven Ladung) und wird daher bevorzugt vom nucleophilen Enol angegriffen. Die Mannich-Reaktion ist stark pH-abhängig. Einerseits benötigt man die Säure, um bei der Iminiumionbildung H_2O abspalten zu können, andererseits darf das eingesetzte Amin nicht vollständig protoniert werden. Jede Mannich-Reaktion hat daher ihren optimalen pH-Wert. In der Regel erfolgen die Umsetzungen **in schwach saurem Milieu**.

Mannich-Basen lassen sich durch Reduktion in die physiologisch wichtigen β -Aminoalkohole oder durch Erhitzen unter Abspaltung eines sekundärenamins in α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen überführen. Daher findet die Mannich-Reaktion häufig Anwendung in der Natur- und Wirkstoffsynthese von Stickstoff-haltigen Verbindungen, wie etwas Alkaloiden.

Im vorliegenden Versuch werden Acetophenon, Paraformaldehyd und Piperidin-Hydrochlorid umgesetzt. Die C-C-Verknüpfung verläuft über das Enol, die Protonenkatalyse dient außerdem zur Bildung des monomeren Formaldehyds aus Paraformaldehyd durch Depolymerisation.

Reaktionsgleichung:**Molekulargewicht:****Arbeitsvorschrift:**

Durchführung: 9.00 g (75.0 mmol) Acetophenon, 3.80 g (125 mmol) Paraformaldehyd und 9.10 g (75.0 mmol) Piperidin-Hydrochlorid werden in 15 ml wasserfreiem Ethanol unter Rühren 1 h zum Rückfluss erhitzt.

Aufarbeitung: Man setzt 10 ml (ca. 125 mmol) konz. Salzsäure zu, filtriert heiß und lässt abkühlen. Dabei kristallisiert das Produkt aus und wird abgesaugt; zur Gewinnung einer weiteren Produktfraktion wird das Filtrat auf die Hälfte eingengt.

Reinigung: Die vereinigten Rohprodukte werden aus ca. 40 ml eines Ethanol-Aceton-Gemisches (4:1) umkristallisiert. Nach Trocknen i.Vak. erhält man 9.60 g (50%) des β -Aminoketon-Hydrochlorids in farblosen Nadeln vom Schmp. 192-193°C.

Entsorgung:
(Abfallschlüssel)

ca. 15 ml Mutterlauge (110105);
ca. 10 ml Ethanol
ca. 40 ml Aceton/Ethanol-Mutterlauge (140103)
Filterpapier (150202)

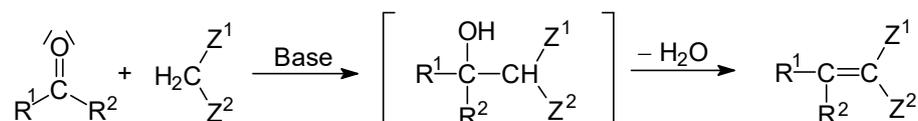
Präparat 11: Zimtsäure

Thematik: *Reaktionen C-H-acider Verbindungen*

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 263-264, 308-319;*
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 544, 580-584.

Die **Knoevenagel-Reaktion** bietet eine allgemeine Synthesemöglichkeit für Acrylsäure-Derivate und andere Alkene mit elektronenziehenden Gruppen.

Die **Knoevenagel-Reaktion** ist gewissermaßen ein Spezialfall der Aldolreaktion bei der Methylengruppen mit relativ hoher CH-Acidität verwendet werden. In der Regel trägt die Methylengruppe zwei elektronenziehende Gruppen (Z). Aufgrund der guten Konjugationsmöglichkeiten über die beiden Z-Substituenten erfolgt bei dieser Reaktion immer die H₂O-Eliminierung.



Z = -CHO, -COR, -COOR, -CN, -NO₂

Zur Synthese der Zimtsäure verwendet man Benzaldehyd sowie einen Malonester ($Z^1 = Z^2 = -COOR$). Der gebildete Benzalmalonester wird hydrolysiert und danach zur Zimtsäure decarboxyliert (s. Kap. 20.2.2; vgl. *Perkin*-Reaktion).

Bei Kondensationen mit Malonsäure oder Cyanessigsäure in Pyridin wird das Produkt der Knoevenagel-Kondensation bereits in Lösung thermisch decarboxyliert, so dass (wie beim vorliegenden Versuch mit Benzaldehyd und Malonsäure) α,β -ungesättigte Säuren (im vorliegenden Versuch Zimtsäure) oder die entsprechenden Nitrile entstehen:

Die bei der Knoevenagel-Kondensation verwendeten, relativ milden Reaktionsbedingungen und schwachen Basen haben den Vorteil, dass Folgereaktionen wie z.B. Polymerisation der Produkte minimiert werden.

Reaktionsgleichung:

Molekulargewicht:

Arbeitsvorschrift:

Durchführung: Man löst 9.40 g (90.0 mmol) Malonsäure in 15 ml trockenem Pyridin (schwach exotherm !) und fügt 8.00 g (75.0 mmol) Benzaldehyd sowie 0.65 g (7.50 mmol) Piperidin zu. Anschließend erwärmt man unter Rückfluss bis zum Ende der CO_2 -Entwicklung (Badtemperatur $< 100^\circ C$, Dauer ca. 1-2 h, Abzug!).

Aufarbeitung: Nach Abkühlen gießt man auf 30 ml Eis/20 ml konz. Salzsäure (Herauslösen von Pyridin und Piperidin) und saugt die ausgefallene Carbonsäure ab. Zur Erhöhung der Ausbeute kann die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert werden.

Reinigung: Das Rohprodukt wird aus Ethanol/Wasser 3:1 umkristallisiert; man erhält farblose Kristalle (Schmp. $135-136^\circ C$); Ausbeute 9.5 g (85 %).

Entsorgung:
(Abfallschlüssel)

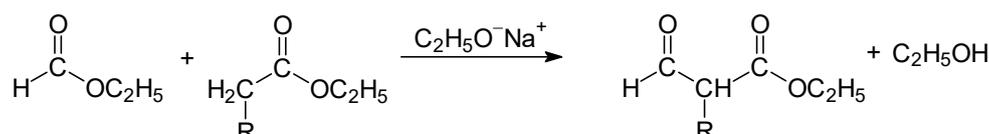
ca. 50 ml Ethanol (140603)
ca. 50 ml Mutterlauge (110105);
Filterpapiere (150202).

Anmerkung:

Vorschrift in Anlehnung an Organikum (1990), S. 459
(Variante B).

letzte Schritt ermöglicht dadurch überhaupt erst diese Reaktion, deren erster Schritt eigentlich ungünstig ist. Daher gelingt die Esterkondensation auch nur mit Estern die mindestens zwei α -H-Atome besitzen. Aufgrund der Deprotonierung werden stöchiometrische Mengen an Base nötig, im Gegensatz zur Aldolreaktion, die mit katalytischen Mengen an Base auskommt.

Gekreuzte Claisen-Kondensationen zwischen zwei verschiedenen Estern bereiten hingegen Probleme, da aufgrund der Gleichgewichte sich immer Mischungen von Enolaten bilden, die dann mit jedem Ester reagieren können. So können sich aus zwei Estern bis zu vier verschiedene Kondensationsprodukte bilden. Besser sind die Ausbeuten, **wenn eine Komponente kein α -H-Atom besitzt** (z.B. Benzoesäureester). Sie kann dann nur als Carbonylkomponente reagieren (vgl. Aldoladdition). Besonders geeignet sind die reaktionsfähigen **Ameisensäureester**, die ebenfalls kein α -H-Atom besitzen und die Einführung einer Formylgruppe erlauben:



Ein Spezialfall der *Claisen*-Kondensation ist die **Dieckmann-Kondensation**, bei der Dicarbonsäureester unter den beschriebenen Bedingungen zu cyclischen β -Ketoestern umgesetzt werden. Durch anschließende Esterverseifung und Decarboxylierung erhält man hieraus cyclische Ketone.

Reaktionsgleichung:

Molekulargewicht:

Arbeitsvorschrift:

Durchführung: Zu 100 ml über Calciumchlorid getrocknetem Essigsäureethylester gibt man 6.90 g (0.30 mol) kleingeschnittenes Natrium und erhitzt so lange unter Rückfluss, bis das gesamte Metall in Lösung gegangen ist (ca. 3 h). Man achte auf Feuchtigkeitsausschluss (Trockenrohr!).

Aufarbeitung: Nach Erkalten tropft man vorsichtig 100 ml Eiswasser zu, schüttelt die Mischung dreimal mit je 70 ml Diethylether aus (zur Entfernung von unumgesetztem Essigsäureethylester), verwirft jeweils die etherische Phase und säuert die wässrige Phase mit halbkonz. HCl an. Der dabei in Freiheit gesetzte Acetessigsäure-ethylester wird im Scheidetrichter durch dreimaliges Extrahieren der wässrigen Phase mit je 40 ml Diethylether abgetrennt und die vereinigten organischen Phasen dieser letzten Extraktion mit NaHCO_3 -Lösung entsäuert und über Na_2SO_4 getrocknet.

Reinigung: Der Diethylether wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Acetessigsäureethylester destilliert bei Sdp._{10} 67-68°C über, $n_D^{20} = 1.4198$; Ausbeute 27.3 g (70%).

Als Acetessigester-Nachweis werden die Farbtests mit Eisen(III)chlorid- und Kupfer(II)acetat-Lösung durchgeführt (man mache jeweils auch die Blindprobe mit Essigsäureethylester).

Entsorgung:

ml wässrige Phase (110105)

ca. 320 ml Diethylether (140603)(Abfallschlüssel)

ca. 100

ca. 100 ml Waschwasser (NaHCO_3) (110107)

Trockenmittel, Filter (150202)

Destillations-Vorlauf und -Rückstand (140603)

6. P r a k t i k u m s t a g

Präparat 13: 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose

Thematik: Kohlenhydrate

Zur Einführung: Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 415-431;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 621-635.

Theoretisches Umfeld:

Peracetylierung (= Überführung aller OH-Gruppen in CH₃COO-Gruppen) einer Hexose (hier: D-Glucose) durch Umsetzung mit Acetanhydrid in Gegenwart von Protonen- oder Lewis-Säuren (hier: HClO₄).

Nach dieser Methodik werden bevorzugt die α -Anomeren gebildet. Führt man die Acetylierung mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat durch, so entstehen aus Monosacchariden bevorzugt die β -Anomeren, so aus D-Glucose das β -D-Glucosepentaacetat.

Reaktionsgleichung:

Molekulargewicht:

Arbeitsvorschrift:

Durchführung: In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Trockenrohr werden unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Bad 70 ml Acetanhydrid (frisch destilliert, Sdp.₇₆₀ 139-140°C) mit 10 Tropfen 70 proz. Perchlorsäure versetzt. Unter intensivem Rühren (Magnetrührer) werden 18.0 g (0.10 mol) wasserfreie D-Glucose so eingetragen, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 20°C nicht übersteigt; dazu wird ca. 0.5 h benötigt. Danach wird weitere 2 h bei 20°C gerührt.

Aufarbeitung und Reinigung: Man gießt das Reaktionsgemisch unter Rühren langsam in 300 ml Eiswasser ein, wobei sich das Acetylierungsprodukt in fester Form abscheidet. Man rührt 1 h nach, saugt ab, wäscht mit Eiswasser neutral und kristallisiert aus Ethanol um. Man erhält 27.9 g (72%) α -Pentaacetyl-D-glucose in farblosen Nadeln vom Schmp. 109-110°C, DC (SiO₂/Essigsäureethylester, Detektion mit I₂): R_f \approx 0.8.

Entsorgung:
(Abfallschlüssel)

ca. 300 ml wässrige Phase (110105)
ca. 100 ml Waschwasser (NaHCO₃) (110107)
Filter (150202)

RG 12: Nachweisreaktionen Monosaccharide

Aldehyde sind starke Reduktionsmittel und werden leicht zur entsprechenden Carbonsäure oxidiert, was von den folgenden Nachweisreaktionen ausgenutzt wird.

1) Nachweis mit Tollens-Reagens

0,5 ml Glucose-Lösung werden mit 5 Tropfen Silbernitrat-Lösung und 1 ml verdünntem Ammoniak versetzt. Beim langsamen Erwärmen scheidet sich Silber als Spiegel ab. Wozu dient der Ammoniak?

Reaktionsgleichung:

2) Fehling- und Trommer-Probe

a) Zu einigen Tropfen einer Glucose-Lösung gebe man 3 ml Fehlingsche Lösung (Fehling I + Fehling II) und erwärme; es scheidet sich rotes Kupfer(I)-oxid ab. Wozu dient das Seignette-Salz in Fehling II?

b) Zu 2 ml einer Glucose-Lösung gebe man 10 Tropfen Kupfer(II)-sulfat-Lösung und 3 ml verdünnte Natronlauge. Die Lösung färbt sich tiefblau. Das rote Kupfer(I)-oxid scheidet sich beim Erhitzen ab. Warum kommt man bei der Trommerschen Probe ohne das Seignette-Salz aus?

Reaktionsgleichung:

RG 13: Isomerisierung der Fructose (Nachweis)

Die offenkettige Ketoseform der Fructose steht im Gleichgewicht mit der Endiolform, welche durch ihre reduzierende Eigenschaft nachgewiesen werden kann.

Man versetze einige Tropfen einer Lösung von Fructose mit Fehlingscher Lösung und erwärme. Es scheidet sich rotes Cu_2O ab.

Reaktionsgleichung:**RG 14: Ascorbinsäure als Reduktionsmittel**

Ascorbinsäure wird leicht zur Dehydroascorbinsäure oxidiert. So ergibt die Zugabe von FeCl_3 nicht die typische Farbreaktion für Enole, obwohl Ascorbinsäure ein Endiol ist. Stattdessen wird das Fe^{3+} augenblicklich reduziert und kann auch mit Ammoniumrhodanid (NH_4SCN) nicht mehr nachgewiesen werden.

Gibt man zu 5 Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung 5 Tropfen Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN), so bildet sich eine rote Lösung von Eisenthiocyanat. Nach Zugabe von 10 Tropfen Ascorbinsäure-Lösung tritt Entfärbung ein.

Reaktionsgleichung:**RG 15: Iod-Stärke-Reaktion**

Mit Stärke bildet Iod eine charakteristische blauschwarz gefärbte Additionsverbindung, wobei I_2/I_3^- -Moleküle in Hohlräume des Polysaccharids Amylose eingelagert sind. Diese Einschlussverbindung zerfällt reversibel beim Erhitzen.

Eine Spatelspitze Stärke wird in 5 ml siedendem entionisiertem Wasser gelöst. 1 ml dieser Lösung verdünnt man auf das 10fache und fügt einen Tropfen Iod-Kaliumiodid-Lösung hinzu. Man erhält eine tiefblaue Lösung. Die Farbe verschwindet beim Erhitzen und erscheint beim Abkühlen wieder.

Erklärung:

7. P r a k t i k u m s t a g**Präparat 14: *N*-Benzylharnstoff**

Thematik: *Amine, Aminosäuren und Peptide*

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 183-196, 433-456;*
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 497-506, 637-654.

Amine sind sehr nucleophile Teilchen, die leicht Substitutions- und Additionsreaktionen eingehen. Durch Addition an Isocyanate entstehen Harnstoffe.

Reaktionsgleichung:**Molekulargewicht:****Arbeitsvorschrift:**

Durchführung: 11.0 g (77.0 mmol) Benzylamin-Hydrochlorid und 6.24 g (77.0 mmol) Kaliumcyanat werden in 80 ml Wasser suspendiert und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der Lösung schon in der Siedehitze farblose Kristalle des Benzylharnstoffs aus. Man erhitzt ca. 30 min und lässt danach auf RT abkühlen.

Aufarbeitung und Reinigung: Das Kristallisat wird abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und bei 100°C i.Vak. getrocknet (Rundkolben mit Absaugbügel). Man erhält 10.8 g (93%) des Produkts in farblosen Nadeln vom Schmp. 145-147°C.

Entsorgung: ca. 80 ml Mutterlauge (110105)
(Abfallschlüssel) Waschwasser (110105)
 Filter (150202)

Präparat 15: *N*-(*p*-Toluolsulfonyl)glycinethylester

Thematik: *Amine, Aminosäuren und Peptide*

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 183-196, 433-456;*
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 497-506, 637-654.

Aminosäuren sind extrem wichtige Verbindungen, sind sie doch die Grundbausteine der Peptide und Proteine. Um aus Aminosäuren gezielt Peptide aufbauen zu können, müssen Schutzgruppe eingeführt werden. Die Säurefunktion wird in der Regel als Ester geschützt (s. Präparat 11), die Aminogruppe wird durch Acylierung in ein Amid überführt. Die hier eingeführte Tosylgruppe ist gegen die meisten Spaltungsreagentien stabil und wird reaktiv (z.B. mit Natrium) abgespalten.

Reaktionsgleichung:

Molekulargewicht:

Arbeitsvorschrift:

Durchführung: 20.0 g (145 mmol) Glycinethylester-Hydrochlorid (Anmerkung) werden in 40 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 24.0 g (125 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 140 ml Diethylether versetzt (250 ml Rundkolben, Magnetrührer). Unter intensivem Rühren werden im Verlauf von 3 h 15.0 g wasserfreies Natriumcarbonat in kleinen Portionen eingetragen.

Aufarbeitung und Reinigung: Man überführt durch einen Filter in einen Scheidetrichter, trennt die Diethyletherphase ab, wäscht sie mit H₂O und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Solvens, verbleibt das Rohprodukt als farbloses Öl, das beim Anreiben (Glasstab!) kristallisiert; 28.0 g (76%) *N*-Tosylglycinethylester, farblose Kristalle vom Schmp. 64-65°C.

Entsorgung: ca. 150 ml Diethylether (140603)
(Abfallschlüssel) Waschwasser (110105)
 Filter, Trockenmittel (150202)

Anmerkung: Glycinethylester-Hydrochlorid wird zur Verfügung gestellt, oder kann als Präparat 11 selbst hergestellt werden.

Präparat 16: Hippursäure

Thematik: *Amine, Aminosäuren und Peptide*

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 183-196, 433-456;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 497-506, 637-654.*

Reaktionsgleichung:

Molekulargewicht:

Arbeitsvorschrift:

Durchführung: In einem 250 ml-Dreihalskolben tropft man unter Rühren (Magnetrührer) zu einer Lösung von 3.75 g (50.0 mmol) Glycin in 40 ml 10 proz. Natronlauge insgesamt 8.00 g (57.0 mmol, 6.6 ml) Benzoylchlorid zu, wobei jeweils das Verschwinden der entstehenden Trübung abgewartet wird (Dauer: ca. 30 min). Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min gerührt.

Aufarbeitung und Reinigung: Die Lösung wird zusammen mit dem bereits ausgefallenen Feststoff in ein Becherglas überführt und mit 50 ml Eiswasser nachgespült. Man säuert mit konz. Salzsäure auf ca. pH 1-2 an, saugt den ausgefallenen Niederschlag scharf ab und wäscht mit Eiswasser nach. Das Rohprodukt wird unter gelindem Erwärmen mit 50 ml Toluol digeriert, um die darin enthaltene Benzoesäure zu entfernen. Nach Absaugen wird aus ca. 80 ml Wasser umkristallisiert. Das Kristallisat wird im Eisbad gekühlt und abgesaugt. Nach Trocknen im Exsikkator über CaCl_2 erhält man 7.23 g (81 % d.Th.) Hippursäure in farblosen Kristallen vom Schmp. 187-188°C.

Entsorgung : wässrige Abfälle, Waschwasser (110105)
(Abfallschlüssel) ca. 50 ml Toluol (140603)
Mutterlauge (110105)
Filter, Trockenmittel (150202)

RG 16: Basizität von Aminen

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 189-191;
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 500-502.*

Amine haben ein freies Elektronenpaar und sind meist Basen. Sie bilden dann mit Säuren Ammonium-Salze, die häufig, ebenso wie die Salze des Ammoniaks, in Wasser löslich sind. Aus ihren Salzen werden die Amine durch stärkere Laugen in Freiheit gesetzt.

Die Basenstärke der Amine hängt von der Art des Restes R ab. Aliphatische Amine, in denen R ein Alkyl-Rest ist, sind etwas stärkere Basen als NH_3 ; aromatische Amine dagegen sind schwächere Basen als Ammoniak (warum?).

0,5 ml Diethylamin gebe man zu 2 ml entionisiertem Wasser. Die erhaltene Lösung reagiert stark alkalisch gegen Indikatorpapier. Auch in der Dampfphase lässt sich die flüchtige Base beim Erhitzen der Lösung nachweisen. Versetzt man die Lösung aber mit 5 ml verd. Salzsäure, so ist beim Erhitzen kein Diethylamin mehr mit Indikatorpapier in der Dampfphase festzustellen.

Reaktionsgleichung:

RG 17: HINSBERG-Trennung (1890)

Zur Einführung: *Latscha/Kazmaier/Klein (1) S. 194;*
Latscha/Kazmaier/Klein (2) S. 504.

Primäre, sekundäre und tertiäre Amine können durch Umsetzen mit p-Toluolsulfochlorid nebeneinander nachgewiesen oder getrennt werden. Primäre Amine bilden mit diesem Reagenz Sulfonamide, die eine acide NH-Gruppe enthalten und sich in Lauge lösen (Versuch a). Die aus sekundären Aminen erhaltenen Sulfonamide lösen sich nicht in Laugen (Versuch b). Tertiäre Amine reagieren nicht mit p-Toluolsulfochlorid (Versuch c). Wir untersuchen diese typischen Reaktionen an einzelnen Aminen.

a) 5 Tropfen Anilin werden in einem Reagenzglas zuerst mit 10 ml 2M Natronlauge und dann mit 2 Spatelspitzen p-Toluolsulfochlorid versetzt. Man verschließt mit einem Gummistopfen und schüttelt 5 Minuten kräftig. Nach dieser Zeit hat sich der größte Teil des p-Toluolsulfochlorids mit dem Anilin umgesetzt. Man filtriert von dem geringen Niederschlag ab und versetzt die klare, farblose Lösung mit verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion. Es bildet sich eine milchige Lösung, aus der langsam farblose Kristalle von p-Toluolsulfanilid fallen.

Reaktionsgleichung:

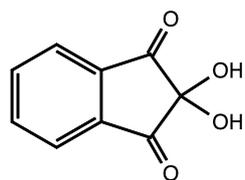
b) Der vorstehende Versuch wird in gleicher Weise mit Methylanilin durchgeführt. Beim Schütteln scheiden sich blassgelbe Kristalle von p-Toluolsulfmethylanilid ab. Filtriert man und säuert die alkalische Lösung an, so fällt kein Niederschlag aus.

Reaktionsgleichung:

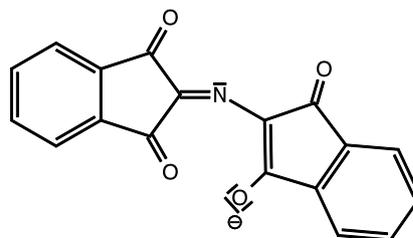
c) Der Versuch wird analog mit 5 Tropfen Dimethylanilin ausgeführt. Nach 5 Minuten Schütteln verbleiben zwei Phasen. Zu Beginn klumpt das p-Toluolsulfochlorid zusammen; es wird allmählich zu p-Toluolsulfonsäure verseift, die sich in Lauge löst.

Reaktionsgleichung:**RG 18: Ninhydrin-Nachweis**

Typische Nachweisreaktion der α -Aminosäuren ist die sehr empfindliche Farbreaktion mit Ninhydrin. Der Reaktionsverlauf ist recht komplex. Für Details sei auf Lehrbücher z. B. Beyer-Walter verwiesen.



Ninhydrin



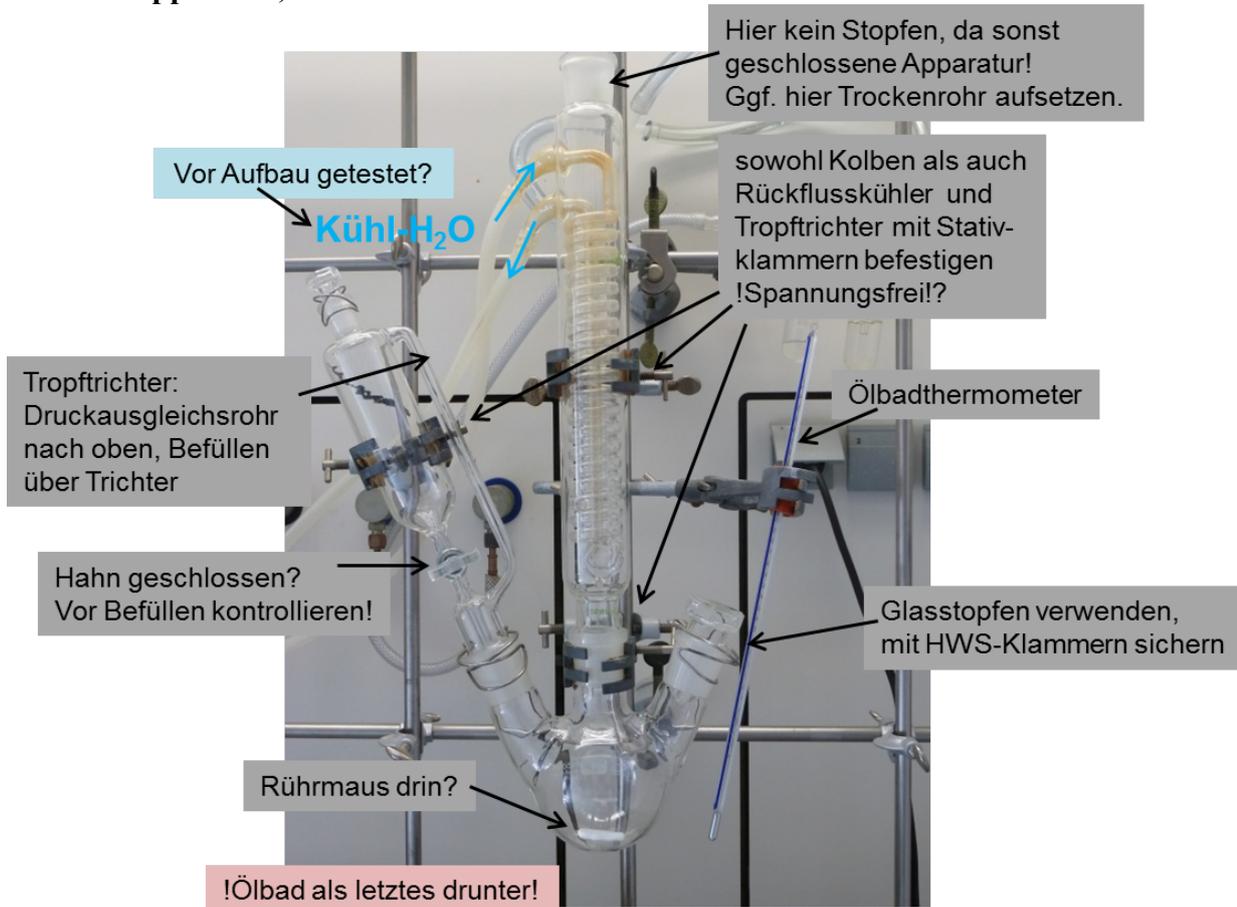
blaues Reaktionsprodukt

1 Tropfen der Lösung weniger Kriställchen Glycin in 10 ml entionisiertem Wasser wird auf ein Filterpapier verbracht und mit Ninhydrin-Lösung besprüht. Nach einiger Zeit im Trockenschrank (100°C) bildet sich an der mit Glycin-Lösung getränkten Stelle ein rotblauer Fleck.

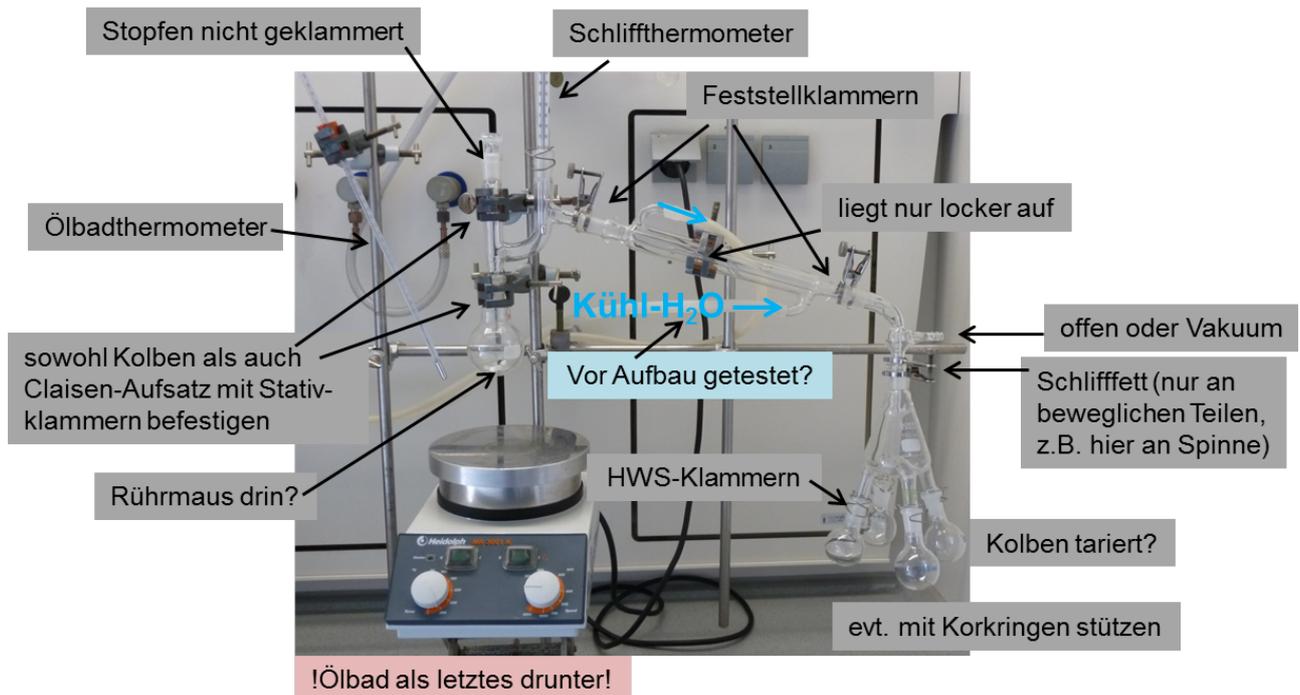
Reaktionsgleichung:

Wichtige Versuchsaufbauten

Standardapparatur, auch zum Umkristallisieren verwendet:



Destillationsapparatur:



Chemikalie/ CAS-Nummer	Piktogramm/ Signalwort/ (Gefahrensymbol)	Schmp. [°C]	Sdp. [°C]	Flamm- punkt [°C]	Explosions- Grenze [v%]	Grenzwert (AGW) [mg/m ³]	Carc. Cat.	H- und P-Sätze bzw. R- und S-Sätze
Acetaldehyd [75-07-0]	 Gefahr (F+,Xn,Xi)	-123	20.4	-38	4-60	91	2	H224-H319-H335-H351 P210-P261-P281-P305 +P351 +P338
Acetanhydrid [108-24-7]	 Gefahr (C,F,Xn)	-73	140	49	2.7-10.3	21		H226-H302-H314-H332 P280-P305 +P351 +P338-P310
Acetessigsäureethylester [141-97-9]	 Achtung (Xi)	-43	181	85	1.4-9.6			H319 P305 +P351 +P338
Aceton [67-64-1]	 Gefahr (F,Xi)	-94	56	-17	2-13	1200		H225-H319-H336 P210-P261-P305 +P351 +P338
Acetophenon [96-86-2]	 Achtung (Xn,Xi)	19-20	202	76	1.4-5.2			H302-H319 P305 +P351 +P338
Acetylsalicylsäure [50-78-2]	 Achtung (Xn)	134-136		250				H302-H315-H319-H335 P261-P305 +P351 +P338
Ameisensäure [664-18-6]	 Gefahr (C)	8	100	48	18-57	9.5		H226-H314 P280-P305 +P351 +P338-P310
Ammoniaklösung 25% [1336-21-6]	 Gefahr (C,N)	-60	38-100		16-27			H314-H400 P273-P280-P305 +P351 +P338-P310
Ammoniumthiocyanat [1762-95-4]	 Achtung (Xn)	152-154						H302-H312-H332-H412 P273-P280
Anilin [62-53-3]	 Gefahr (T,N)	-6	184	70	1.3-23	7.7	2	H301-H311-H317-H318-H331-H341- H351-H372-H400 P261-P273-P280-P301 +P310- P305+P351 +P338-P311
L-Ascorbinsäure [50-81-7]		190-194						

Benzalacetone [122-57-6]	 Achtung (Xi)	39-40	260-262	123				H315-H317-H319-H335 P261-P280-P305 +P351 +P338
Benzaldehyd [100-52-7]	 Achtung (Xn)	-26	178-179		1.4-8.5			H302
Benzoessäure [65-85-0]	 Gefahr (Xn,Xi)	121-125	249	121				H318-H335 P261-P280-P305 +P351 +P338
Benzoylchlorid [98-88-4]	 Gefahr (C)	-1	198	72	1.2-4.9	2.8		H302-H312-H314-H317-H332 P280- P305 +P351 +P338-P310
Benzylalkohol [100-51-6]	 Achtung (Xn)	-16 bis -13	203-205	96				H302+H332
Benzylamin-Hydrochlorid [3287-99-8]	 Gefahr (Xn)		262-263					H302-H315-H318-H335 P261-P280-P305 +P351 +P338
Braunstein (Mangan(IV)- oxid) [1313-13-9]	 Achtung (Xn)	535 (Zers.)				0.5		H302-H332
Brenzcatechin [120-80-9]	 Achtung (Xn,Xi)	100-103	245	127	>1.97			H302-H312-H315-H319 P280-P305 +P351 +P338
Brenztraubensäure [127-17-3]	 Gefahr (C)	11-12	165	82				H314 P280-P305 +P351 +P338-P310
Brom [7726-95-6]	 Gefahr (T+,C,N)	7	59			0.66		H314-H330-H400 P260-P273-P280-P284- P305+P351+P338-P310
Bromethan [74-96-4]	 Gefahr (Xn,F)	-119	37-40	-23	6.75-11.25		2	H225-H302-H332-H351 P210-P281
tert-Butanol [75-65-0]	 Gefahr (F,Xn)	23-26	83	11	2.4-8.0	62		H225-H319-H332-H335 P210-P261-P305 +P351 +P338

<i>tert</i> -Butylchlorid [507-20-0]	 Gefahr (F)	-25	51-52	-23				H225 P210
4- <i>tert</i> -Butyl-1,2- dimethylbenzol [7397-06-0]	 Achtung (Xi)		200-210	82				H315-H319-H335 P261-P305 +P351 +P338
Calciumchlorid [10043-52-4]	 Achtung (Xi)	772	1670					H319 P305 +P351 +P338
Chlorwasserstoff (Gas) [7647-01-0]	 Gefahr (T,C)	-114	-85			3		H280-H314-H331 P261-P280-P305 +P351 +P338-P310- P410 +P403
Cholsäure [81-25-4]			200-201					
Citronensäure [77-92-9]	 Achtung (Xi)	153-159			>8			H319 P305 +P351 +P338
Cyclohexan [110-82-7]	 Gefahr (F,Xi,N,Xn)	4-7	81	-18	1-9	700		H225-H304-H315-H336-H410 P210-P261-P273-P301 +P310-P331- P501
Cyclohexen [110-83-8]	 Gefahr (F,Xn)	-104	83	-12	1-5			H225-H302-H311 P210-P280-P312
<i>meso</i> -Dibrombernsteinsäure [608-36-6]	 Gefahr (C)	288-290						H314 P280-P305 +P351 +P338-P310
Dichlormethan [75-09-2]	 Achtung (Xn)	-95	40		12-19	350	2	H315-H319-H335-H336-H351- H373(Leber, Blut; Verschlucken)-H373 (ZNS; Einatmen) P260-P280-P305+P351+P338
Diethylamin [109-89-7]	 Gefahr (F,C,Xn)	-50	55	-23	1.8-10.1	15		H225-H302-H312-H314-H332 P210-P280-P305 +P351 +P338-P310
Diethylether [60-29-7]	 Gefahr (F+,Xn)	-116	34	-40	1.8-48	1200		H224-H302-H336 P210-P261

<i>N,N</i> -Dimethylanilin [121-69-7]	 Gefahr (T,N)	1.5-2.5	193-194	63	1.2-7	25	2	H411-H311-H351-H331-H301 P280-P312-P302+P350-P304+P340- P301+P310-P273
2,4-Dinitrophenylhydrazin [119-26-6]	 Gefahr (Xn,Xi,E)	197-200						H228-H302 P210
Eisen [7439-89-6]		1535	2750					
Eisen(III)-chlorid (wfr.) [7705-08-0]	 Gefahr (Xn,Xi)	304						H290-H302-H315-H318 P280-P305 +P351 +P338
Essigsäure (100%) (Eisessig) [64-19-7]	 Gefahr (C,F)	16.2	117-118	40	4-19.9	25		H226-H314 P280-P305 +P351 +P338-P310
Essigsäure-ethylester [141-78-6]	 Gefahr (F,Xi)	-84	77	-3	2.2-11.5	1500		H225-H319-H336 P210-P261-P305 +P351 +P338
Ethanol [64-17-5]	 Gefahr (F)	-114	78	14	3.3-19	960		H225 P210
Glycin [56-40-6]		240						
Isopropanol [67-63-0]	 Gefahr (F,Xi)	-89.5	82	12	2-12.7	500		H225-H319-H336 P210-P261-P305 +P351 +P338
Kalilauge in Methanol [1310-58-3]	 Gefahr (F,T,Xi)				11	270 (MeOH)		H225-H301-H311-H314-H331-H370 P210-P260-P280-P301 +P310- P305+P351 +P338-P310
Kaliumcyanat [590-28-3]	 Achtung (Xn)	314-316						H302
Kaliumdichromat [7778-50-9]	 Gefahr (T+,Xi,N)	398					1B	H272-H301-H312-H314-H317-H330- H334-H340-H350-H360-H372-H410 P201-P220-P260-P273-P280-P284 erbgutverändernd

Kaliumhydroxid (Pastillen) [1310-58-3]	 Gefahr (Xn,C)	361	1320					H302-H314 P280-P305 +P351 +P338-P310
Kaliumpermanganat [7722-64-7]	 Gefahr (O,Xn,N)	240				0.5		H272-H302-H410 P220-P273-P501
Kohlendioxid [124-38-9]	 Achtung	-78.5				9100		H280 P410 + P403
Kupfer(I)-oxid [1317-39-1]	 Achtung (Xn)	1230						H302-H410 P273-P501
Kupfer(II)-sulfat [7758-98-7]	 Achtung (Xn,Xi,N)	200						H302-H315-H319-H410 P273-P305 +P351 +P338-P501
Magnesium (Späne) [7439-95-4]	 Gefahr (F)	648	1090					H250-H260 P222-P223-P231 +P232-P370 +P378- P422 (Sand)
Magnesiumsulfat [7487-88-9]								
Malonsäure [141-82-2]	 Gefahr (Xn,Xi)	132-135 (Zers.)		172				H302-H318 P280-P305 +P351 +P338
Methanol [67-56-1]	 Gefahr (F,T)	-98	65	9.7	6-36	270		H225-H301-H311-H331-H370 P210-P260-P280-P301 +P310-P311 hautresorbierend
N-Methylanilin [100-61-8]	 Gefahr (T,N)	-57	196	85		2.2		H301-H311-H331-H373-H410 P261-P273-P280-P301 +P310-P311- P501
Milchsäure (90%) [50-21-5]	 Gefahr (Xi)	17	122	113				H315-H318 P280-P305 +P351 +P338
Monochloressigsäure [79-11-8]	 Gefahr (T,C,N)	60-63	189	126	8.0	4		H301-H311-H314-H331-H400 P261-P273-P280-P301 +P310- P305+P351+P338-P310

Natrium (Stangen) [7440-23-5]	 Gefahr (F,C)	98	883	82			H260-H314 P223-P231 +P232-P280-P305 +P351+P338-P370 +P378-P422
Natriumborhydrid [16940-66-2]	 Gefahr (F,T,C)	400			3		H260-H301-H311-H314 P223-P231 +P232-P280-P301 +P310- P370 +P378-P422
Natriumcarbonat [497-19-8]	 Achtung (Xi)	851					H319 P305 +P351 +P338
Natriumhydrogencarbonat [144-55-8]		300					
Natriumhydrogensulfit [7631-90-5]	 (Xn)						H302-H318 P280-P301+P312+P330- P305+P351+P338+P310 EUH031
Natriumhydroxid (Plätzchen) [1310-73-2]	 Gefahr (C)	318	1390			2	H314 P280-P305 +P351 +P338-P310
Natriumnitrit [7632-00-0]	 Gefahr (O,T,N)	271	320 (Zers.)				H272-H301-H400 P220-P273-P301 +P310
Natriumsulfat [7757-82-6]		884					
Natronlauge 10% [1310-73-2]	 Gefahr (C)	-12	105-140			2	H314 P280-P305 +P351 +P338-P310
Ninhydrin [485-47-2]	 Achtung (Xn,Xi)	250 °C (Zers.)					H302-H315-H319-H335 P261-P305 +P351 +P338
5-Nonanol [623-93-8]			195	77			
5-Nonanon [502-56-7]		-50	186-187	61			

Paraformaldehyd [30525-89-4]	 Gefahr (Xn,Xi)	120-170		70		0.6 (Formaldehyd)		H228-H302-H315-H317-H318-H332-H335-H351 P210-P261-P280-P305 +P351 +P338 sensibilisierend
3-Pentanon (Diethylketon) [96-22-0]	 Gefahr (F,Xi)	-42	102	7	1.6-7.7			H225-H335-H336 P210-P261
Perchlorsäure (70%) [7601-90-3]	 Gefahr (C,O)	-18	203	113				H271-H314 P220-P280-P305+P351+P338-P310
Petrolether (40-60) [101316-46-5]	 Gefahr (F,Xn,N)		40-60	-40		1500		H225-H304-H315-H336-H361-H373-H411 P210-P261-P273-P281-P301 +P310-P331
Phenol [108-95-2]	 Gefahr (T,C)	40-42	182	79	1.7-8.6	8		H301-H311-H314-H331-H341-H373 P261-P280-P301 +P310-P305+P351+P338-P310
Phenolphthalein [77-09-8]	 Gefahr (Xn)	261-263					1B	H341-H350-H361 P201-P281-P308 +P313
Phosphorpentoxid [1314-56-3]	 Gefahr (C)	340				1		H314 P280-P305 +P351 +P338-P310
Piperidin [110-89-4]	 Gefahr (F,T,C)	-13	104-106	16				H225-H311-H314-H331 P210-P261-P280-P305 +P351 +P338-P310
Piperidin-Hydrochlorid [6091-44-7]	 Gefahr (T)		245-248	113				H301 P301 +P310
Propinol (Propargylalkohol) [107-19-7]	 Gefahr (F,T,C,N)	-53	114-115	33		4.7		H226-H301-H311-H314-H331-H411 P261-P273-P280-P301 +P310-P305 +P351 +P338-P310
Pyridin [110-86-1]	 Gefahr (F,Xn)	-42	115	17	1.8-12.4	16		H225-H302-H312-H332 P210-P280 hautresorptiv
Resorcin [108-46-3]	 Achtung (Xn,Xi,N)	109-112		127	1.4	20		H302-H315-H319-H400 P273-P305 +P351 +P338 hautresorptiv, hautsensibilisierend

Salicylsäure [69-72-7]	 Gefahr (Xn, Xi)	158-161	211 (27 mbar)	157	1.1		H302-H318 P280-P305 +P351 +P338
Salzsäure (<25%) [7647-01-0]	 Achtung (Xi)					3	H315-H319-H335 P261-P305 +P351 +P338
konz. Salzsäure (37%) [7647-01-0]	 Gefahr (C)	-30	>100			3	H314-H335 P261-P280-P305 +P351 +P338-P310
Schwefeldioxid [7446-09-5]	 Gefahr (T, C)	-73	-10			1.3	H280-H314-H331 P261-P280-P305 +P351 +P338-P310- P410 +P403
Schwefelsäure 95-98% [7664-93-9]	 Gefahr (C)	3	290				H314 P280-P305 +P351 +P338-P310
Seignette-Salz Kaliumnatriumtartrat- Tetrahydrat [6381-59-5]		70-80					
Silbernitrat [7761-88-8]	 Gefahr (C, N)	212 [Zers.]	440 (Zers.)			0.01	H272-H314-H410 P220-P273-P280-P305 +P351 +P338- P310-P501
Thionylchlorid [7719-09-7]	 Gefahr (C)	-105	79				H302-H314-H332 P280-P305 +P351 +P338-P310
Thymolblau [76-61-9]			221-224				
Toluol [108-88-3]	 Gefahr (F, Xn)	-93	110-111	4	1,2-7	190	H225-H304-H315-H336-H361d-H373 P210-P261-P281-P301 +P310-P331
p-Toluolsulfochlorid [98-59-9]	 Gefahr (C)	66-69		128			H315-H318 P280-P305 +P351 +P338
p-Toluolsulfonsäure- Monohydrat [6192-52-5]	 Achtung (Xi)	103-106					H315-H319-H335 P261-P305 +P351 +P338

Trichloressigsäure [76-03-9]	 Gefahr (C)	54-58	196	>113				H314-H410 P273-P280-P305 +P351 +P338-P310- P501
Zimtsäure [140-10-3]	 Achtung (Xi)	132-135	300	100				H315-H319-H335 P261-P305 +P351 +P338

Verzeichnis der in den Betriebsanweisungen verwendeten Abkürzungen

Allgemeine Sicherheitskriterien

Gefahrensymbole (alt):

E	Explosionsgefährlich	T	Giftig
O	Brandfördernd	Xn	Gesundheitsschädlich
F+	Hochentzündlich	Xi	Reizend
F	Leichtentzündlich	C	Ätzend
T+	Sehr giftig	N	Umweltgefährlich

Grenzwerte [mg/m³]

AGW Arbeitsplatzgrenzwert

Carc. Cat. (krebserzeugende Stoffe):

- Kategorie 1A:** Stoffe, die beim Menschen bekanntermaßen krebserzeugend wirken (aufgrund von Nachweisen beim Menschen).
- Kategorie 1B:** Stoffe, die beim Menschen bekanntermaßen krebserzeugend wirken (aufgrund von Nachweisen bei Tieren).
- Kategorie 2:** Stoffe, die als krebserzeugend angesehen werden sollten.

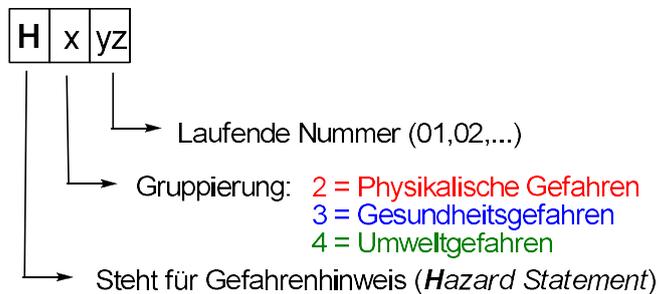
Repr. Cat. (fortpflanzungsgefährdende Stoffe):

- Kategorie 1A:** Stoffe, die beim Menschen die Fortpflanzungsfähigkeit (Fruchtbarkeit) bekanntermaßen beeinträchtigen; Stoffe, die beim Menschen bekanntermaßen fruchtschädigend (entwicklungsschädigend) wirken (aufgrund von Nachweisen beim Menschen).
- Kategorie 1B:** Stoffe, die beim Menschen die Fortpflanzungsfähigkeit (Fruchtbarkeit) bekanntermaßen beeinträchtigen; Stoffe, die beim Menschen bekanntermaßen fruchtschädigend (entwicklungsschädigend) wirken (aufgrund von Nachweisen bei Tieren).
- Kategorie 2:** Stoffe, die als beeinträchtigend für die Fortpflanzungsfähigkeit (Fruchtbarkeit) des Menschen angesehen werden sollten; Stoffe, die als fruchtschädigend (entwicklungsschädigend) für den Menschen angesehen werden sollten.

H-Sätze und P-Sätze zur Sicherheitskennzeichnung von Chemikalien

GEFAHRENHINWEISE: H-Sätze nach CLP-Verordnung

Strukturierung der H-Sätze:



H200-Reihe: Physikalische Gefahren

- H200 Instabil, explosiv
- H201 Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
- H202 Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H203 Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H204 Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H205 Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
- H220 Extrem entzündbares Gas.
- H221 Entzündbares Gas.
- H222 Extrem entzündbares Aerosol.
- H223 Entzündbares Aerosol.
- H224 Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
- H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
- H228 Entzündbarer Feststoff.
- H240 Erwärmung kann Explosion verursachen.
- H241 Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
- H242 Erwärmung kann Brand verursachen.
- H250 Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
- H251 Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H252 In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H260 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
- H261 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
- H270 Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
- H271 Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
- H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
- H280 Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
- H281 Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -Verletzungen verursachen.
- H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H300-Reihe: Gesundheitsgefahren

- H300 Lebensgefahr bei Verschlucken.
- H301 Giftig bei Verschlucken.
- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H310 Lebensgefahr bei Hautkontakt.
- H311 Giftig bei Hautkontakt.
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden.
- H319 Verursacht schwere Augenreizung.
- H330 Lebensgefahr bei Einatmen.
- H331 Giftig bei Einatmen.
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H335 Kann die Atemwege reizen.
- H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H340 Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H350 Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H350 i Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
- H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H360 F Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H360 D Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
FD
- H360 Fd Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360 Df Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht)
- H361 f Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H361 d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H361 fd Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.

- H362 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- H370 Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H371 Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H372 Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H373 Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).

H400-Reihe: Umweltgefahren

- H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

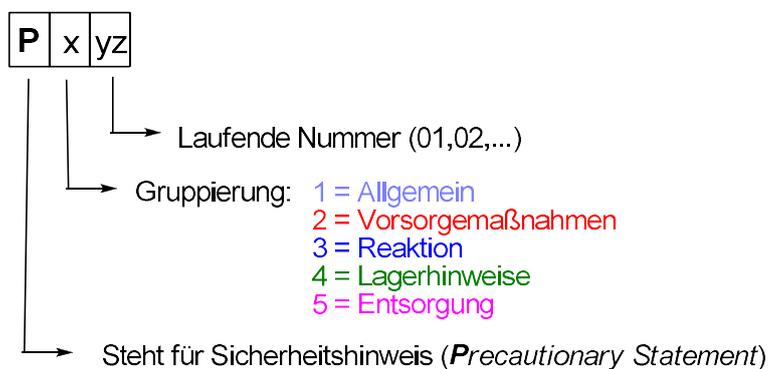
Ergänzende Gefahrenmerkmale und Kennzeichnungselemente (EUH-Sätze)

- EUH 001 In trockenem Zustand explosiv.
- EUH 006 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- EUH 014 Reagiert heftig mit Wasser.
- EUH 018 Kann bei Verwendung explosionsfähige/ entzündbare Dampf/ Luft-Gemische bilden.
- EUH 019 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- EUH 044 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- EUH 029 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- EUH 031 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- EUH 032 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- EUH 066 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- EUH 070 Giftig bei Berührung mit den Augen.
- EUH 071 Wirkt ätzend auf die Atemwege.
- EUH 059 Die Ozonschicht schädigend.
- EUH 201 Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
- 201 A Achtung! Enthält Blei.
- EUH 202 Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- EUH 203 Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH 204 Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH 205 Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH 206 Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
- EUH 207 Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.

EUH 208	Enthält (Name des sensibilisierenden Stoffes). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 209	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
209 A	Kann bei Verwendung entzündbar werden.
EUH 210	Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
EUH 401	Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

SICHERHEITSHINWEISE: P-Sätze nach CLP

Strukturierung der P-Sätze:



P 100-Reihe: Allgemeines

P101	Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
P103	Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

P 200-Reihe: Prävention

P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
P210	Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten nicht rauchen.
P211	Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
P220	Von Kleidung /.../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
P221	Mischen mit brennbaren Stoffen /... unbedingt verhindern.
P222	Kontakt mit Luft nicht zulassen.
P223	Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.
P230	Feucht halten mit ...
P231	Unter inertem Gas handhaben.
P232	Vor Feuchtigkeit schützen.
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P234	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
P235	Kühl halten.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.

- P241 Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung /... verwenden.
- P242 Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
- P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- P244 Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
- P250 Nicht schleifen / stoßen /.../ reiben.
- P251 Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
- P260 Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
- P261 Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
- P262 Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
- P263 Kontakt während der Schwangerschaft / und der Stillzeit vermeiden.
- P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
- P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
- P271 Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
- P272 Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
- P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
- P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
- P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
- P282 Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
- P283 Schwer entflammbar / flammhemmende Kleidung tragen.
- P284 Atemschutz tragen.
- P285 Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
- P231 + Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
- P232
- P235 + Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.
- P410

P 300-Reihe: Reaktion

- P301 BEI VERSCHLUCKEN:
- P302 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:
- P303 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):
- P304 BEI EINATMEN:
- P305 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:
- P306 BEI KONTAMINierter KLEIDUNG:
- P307 BEI EXPOSITION:
- P308 BEI EXPOSITION ODER FALLS BETROFFEN:
- P309 BEI EXPOSITION ODER UNWOHLSEIN:
- P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P311 GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P312 Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P313 Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315 Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320 Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321 Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P322 Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330 Mund ausspülen.

- P331 KEIN Erbrechen herbeiführen.
- P332 Bei Hautreizung:
- P333 Bei Hautreizung oder -ausschlag:
- P334 In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P335 Lose Partikel von der Haut abbürsten.
- P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337 Bei anhaltender Augenreizung:
- P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen weiter ausspülen.
- P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P341 Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P342 Bei Symptomen der Atemwege:
- P350 Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
- P352 Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P353 Haut mit Wasser abwaschen / duschen.
- P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
- P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
- P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
- P370 Bei Brand:
- P371 Bei Großbrand und großen Mengen:
- P372 Explosionsgefahr bei Brand.
- P373 KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
- P374 Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
- P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
- P380 Umgebung räumen.
- P381 Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
- P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
- P391 Verschüttete Mengen aufnehmen.
- P301 + P310 BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P301 + P312 BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P301 + P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
- P302 + P334 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P302 + BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Behutsam mit viel Wasser und Seife wa-

- P350 schen.
- P302 + BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P352
- P303 + BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, ge-
P361 + tränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwa-
P353 schen/duschen.
- P304 + BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen,
P340 die das Atmen erleichtert.
- P304 + BEI EINATMEN: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in ei-
P341 ner Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P305 + BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser
P351 + spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P338
- P306 + BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG: Kontaminierte Kleidung und Haut
P360 sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P307 + BEI EXPOSITION: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P311
- P308 + BEI EXPOSITION ODER FALLS BETROFFEN: Ärztlichen Rat einholen /
P313 ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P309 + BEI EXPOSITION ODER UNWOHLSEIN:
P311 GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P332 + Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P313
- P333 + Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hin-
P313 zuziehen.
- P335 + Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen / nassen Ver-
P334 band anlegen.
- P337 + Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzu-
P313 ziehen.
- P342 + Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt
P311 anrufen.
- P370 + Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P376
- P370 + Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
P378
- P370 + Bei Brand: Umgebung räumen.
P380
- P370 + Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfer-
P380 + nung bekämpfen.
P375
- P371 + Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsge-
P380 + fahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P375

P 400-Reihe: Aufbewahrung

- P401 ... aufbewahren.
- P402 An einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P404 In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.

P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P406	In korrosionsbeständigem /... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
P407	Luftspalt zwischen Stapeln / Paletten lassen.
P410	Vor Sonnenbestrahlung schützen.
P411	Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.
P412	Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
P413	Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren
P420	Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
P422	Inhalt in / unter ... aufbewahren
P402 +	In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
P404	
P403 +	Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P233	
P403 +	Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P235	
P410 +	Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P403	
P410 +	Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C
P412	aussetzen.
P411 +	Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren
P235	

P 500-Reihe: Entsorgung

P501 Inhalt / Behälter ... zuführen.

Sammlung von Abfällen

Folgende Zusammenstellung ist ein Auszug des europäischen Abfallverzeichnisses (AVV). Sie entspricht der am der Universität des Saarlandes verwendeten Abfallschlüsselnummern.

Nr.	Abfall-schlüssel	Abfallart	Verpackung	Erläuterung
1	140603	Lösemittel, halogenfrei	5 l- Kunststoff-behälter	z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran Petrolether, aromat. Kohlenwas-serstoffe, Alkohole, Ethylacetat sowie Gemische aus diesen Sub-stanzen; halogenfreie Salz-Lösemittel-Mischungen
2	140602	Lösemittel, halogenhaltig	5 l- Kunststoff-behälter	z.B. Dichlormethan, Chloroform sowie alle Gemische, die haloge-nierte Kohlenwasserstoffe enthal-ten; halogenhaltige Salz-Lösemittel-Mischungen
3	110105	Säuren, Säurengemische	5 l-Kunststoff-behälter	auch saure (Schwer-)Metallsalz-Lösungen; Ausnahme: Chrom(VI)-Verbindungen
4	110107	Laugen, Laugengemische	5 l-Kunststoff-behälter	z.B. wässrige organische und an-organische Laugen, desaktivierte Cyanidabfälle*), alkalische (Schwer-)Metallsalz-Lösungen
5	150202	verbrauchte Filter und Aufsaugmassen	30 l-Weithals-fässer aus Kunst-stoff	Chromatographierückstände, DC-Platten, Filterpapiere, Trockenmittel
6	170204	Glasabfälle mit schädli-chen Verunreinigungen	30 l-Weithals-fässer aus Kunst-stoff	Glasabfälle mit schädlichen Ver-unreinigungen
7	060404	quecksilberhaltige Abfäl-le	5 l-Enghals-Kombibehälter	z.B. Quecksilber aus Thermometern
8	130202	Altöle (nicht chloriert)	5 l-Kunststoff-behälter	z.B. Marlothermöle

*) Desaktivierung durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid oder komplexiert als Hexacyanoferrat