

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Versuch 2.1

Herstellung von Benzylchlorid

Chemikalien:

22 g (26 mL, 0.24 mol) Toluol
27 g (16 mL, 0.2 mol) Sulfurylchlorid
0.25 g Azobisisobutyronitril (AIBN)

Reaktionsgleichung:



Bemerkungen:

Benzylchlorid ist haut- und tränenreizend; Sulfurylchlorid ist ätzend, die Dämpfe sind toxisch; AIBN ist toxisch, LD50 = 5 mg/kg, und explosiv, wenn es in Substanz rasch erhitzt wird.

Die Reaktion erfolgt in einem 100 mL-Rundkolben mit Rückflußkühler, der oben mit einer Gasableitung versehen ist, wobei die Schliffverbindung zwischen Schliffolive und Kühler durch Einlegen eines Papierstreifens undicht gemacht wird. Die Gasableitung besteht aus einer Waschflasche (mit verd. NaOH).

Durchführung:

Zu 22 g (26 mL, 0.24 mol) Toluol und 27 g (16 mL, 0.2 mol) Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 (im Abzug abmessen!) gibt man 0.25 g Azobisisobutyronitril (AIBN) und hält die Reaktion 20 min bei 80 °C (Badtemperatur), bis eine bisweilen stürmische Reaktion einsetzt, die nach ca. 45 min beendet ist. Wenn nach 20 min noch keine Reaktion einsetzt (d.h. keine Gasentwicklung stattfindet), erneut AIBN zusetzen. In einer Destillationsapparatur mit einfachem Vorstoß destilliert man das restliche Sulfurylchlorid im schwachen Vakuum bei 50-60 °C Badtemperatur ab (Siedepunkt 70 °C). Anschließend ersetzt man den Vorstoß durch eine Spinne und fraktioniert das Benzylchlorid bei 12 mm/Hg und 80-90 °C Badtemperatur.

Ausbeute:

70-80 %

Siedepunkt: $K_{p12} = 63-65$ °C

Literatur:

M. S. Kharasch, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2142.

Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S 163.

Handversuche zur Reaktivität von Halogenverbindungen

Handversuch 1

Man gibt 1 Tropfen Halogenverbindung zu jeweils 1 mL 2 %iger ethanolischer Silbernitratlösung. Wenn innerhalb von 4 min keine Reaktion eintritt, erhitzt man zum Sieden und beobachtet, ob sich ein Niederschlag abscheidet. Folgende Halogenverbindungen lassen unterschiedliche Reaktivität erkennen:

- 1) Chlorbenzol (toxisch: MAK 50 ppm)
- 2) Benzylchlorid (haut- und tränenreizend)
- 3) n-Butylchlorid (hautreizend)
- 4) tert-Butylchlorid (hautreizend)
- 5) Acetylchlorid (haut- und tränenreizend)

Protokollieren Sie im Laborjournal Zeit und Temperatur bis zur Abscheidung des Silberhalogenids. Stellen Sie anhand dessen eine Reaktivitätsreihe auf. Diskutieren Sie das Ergebnis und formulieren Sie die Endprodukte der Reaktionen.

(Für die Silberabfälle steht ein gesondertes Gefäß bereit!)

Handversuch 2

In drei Reagenzgläsern werden jeweils 2 mL n-Butylchlorid, -bromid und -iodid vorgelegt. Anschließend wird etwas ethanolische Silbernitratlösung zugegeben. Protokollieren Sie die Reaktionsfähigkeit der Alkylhalogenide. Erklären Sie die Reaktivitätsunterschiede durch Polarisierungseffekte und Stabilitätsunterschiede der gebildeten Zwischenstufen.

Würde sich an der Reaktion etwas ändern, wenn man statt eines Silbersalzes Natriumnitrat verwendet?

(Für die Silberabfälle steht ein gesondertes Gefäß bereit!)

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Alle Lehramtsstudenten führen Versuch 2.2C aus. Die Assistenten entscheiden, welcher Student der Fachrichtung Chemie/Diplom den Versuch 2.2A bzw. den Versuch 2.2B durchführt.

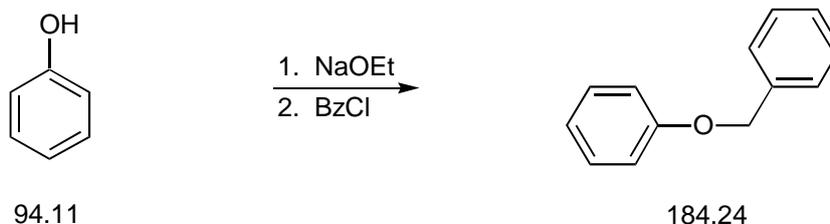
Versuch 2.2A

Herstellung von Benzylphenylether

Chemikalien

575 mg (25 mmol) Natrium
2.53 g (20 mmol) Benzylchlorid
2.35 g (25 mmol) Phenol
100 mL abs. Ethanol
100 mL tert-Butylmethylether (MTBE)

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Zu einer Lösung aus 575 mg Natrium in 60 mL absolutem Ethanol werden 2.35 g Phenol in 30 mL absolutem Ethanol addiert. Dazu gibt man 2.53 g Benzylchlorid und erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 2.5 h unter Rückfluß. Am nächsten Tag destilliert man den Alkohol ab, gießt den erkalteten Destillationsrückstand in 10 mL 5 %ige Natronlauge, extrahiert fünfmal mit je 20 mL MTBE und wäscht die vereinigte organische Phase mit Wasser, trocknet mit MgSO₄, filtriert und engt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird aus wenig Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute:

2.95 g (16 mmol, 80 %)

Schmelzpunkt: 40 °C

Literatur:

Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S. 198.

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Alle Lehramtsstudenten führen Versuch 2.2C aus. Die Assistenten entscheiden, welcher Student der Fachrichtung Chemie/Diplom den Versuch 2.2A bzw. den Versuch 2.2B durchführt.

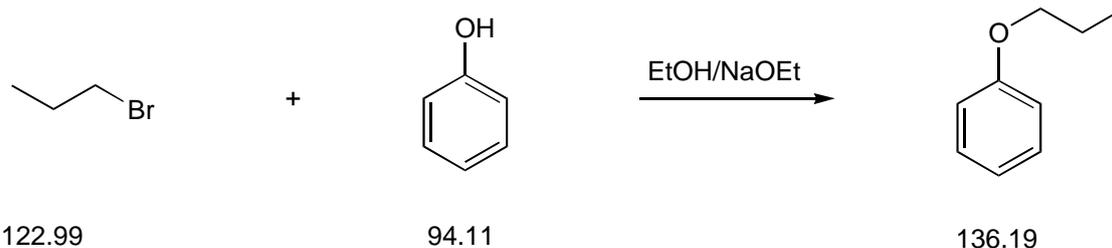
Versuch 2.2B

Herstellung von Propoxybenzol (Phenylpropylether)

Chemikalien:

1.15 g (50 mmol) Natrium
8.56 g (69 mmol) Brompropan
4.70 g (50 mmol) Phenol
Spatelspitze Kaliumiodid
125 mL abs. Ethanol
100 mL tert-Butylmethylether (MTBE)

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

In einem 250 mL Dreihalskolben werden zu einer Lösung aus 1.15 g Natrium in 105 mL absolutem Ethanol 4,70 g Phenol in 20 mL absolutem Ethanol addiert. Dazu gibt man 8.56 g Brompropan und eine Spatelspitze Kaliumiodid. Anschließend erhitzt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 2.5 h unter Rückfluß. Am nächsten Tag destilliert man den Alkohol ab, gießt den erkalteten Destillationsrückstand in 35 mL 5 %ige Natronlauge, extrahiert fünfmal mit je 20 mL MTBE und wäscht die vereinigte organische Phase mit Wasser, trocknet mit MgSO_4 , filtriert und engt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ein (Badtemperatur 25-30 °C, sonst Ausbeuteverlust). Der Rückstand wird anschließend fraktioniert destilliert.

Ausbeute:

80 %

Siedepunkt: $K_{p12} = 81 \text{ °C}$

Literatur:

Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S. 198.

Alle Lehramtsstudenten führen Versuch 2.2C aus. Die Assistenten entscheiden, welcher Student der Fachrichtung Chemie/Diplom den Versuch 2.2A bzw. den Versuch 2.2B durchführt.

Versuch 2.2C

Herstellung von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid

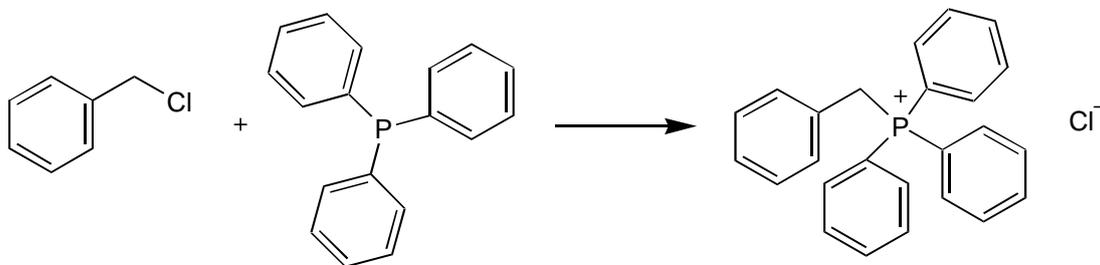
Chemikalien

2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphin

1.26 g (10 mmol) Benzylchlorid

25 mL tert-Butylmethylether (MTBE)

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphin und 1.26 g (10 mmol) Benzylchlorid werden in einem Kolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr bei einer Ölbadtemperatur von 135 °C ca. 45 Minuten gerührt. Dabei bildet sich ein weißer Feststoff. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff in 15 bis 20 mL tert-Butylmethylether suspendiert, abgesaugt und mit wenig tert-Butylmethylether gewaschen.[1]

Ausbeute:

3.60 g (9.28 mmol, 93 %)

Lit.-Schmelzpunkt: 317-318 °C[2]

Literatur:

[1] A. Michaelis, H. v. Soden, *Justus Liebig Ann. Chem.* **1885**, 229, 320

[2] K. Friedrich, H.-G. Henning, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2759

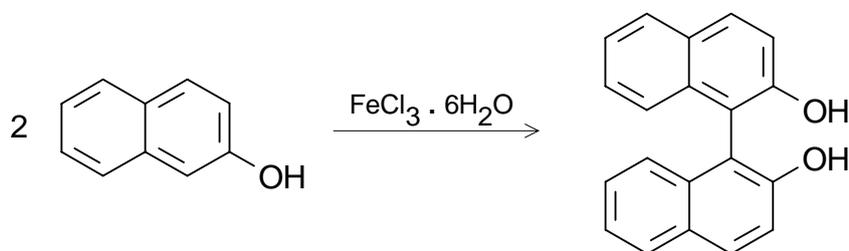
Versuch 2.3

Darstellung von (±) - 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (β-Binaphthol)

Chemikalien:

6.00 g β-Naphthol
11.36 g FeCl₃ · 6 H₂O
12.00 g MgSO₄
4.00 g Aktivkohle
10.00 g Celite
200 mL Toluol

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 3.0 g β-Naphthol in 400 mL destilliertem Wasser vorgelegt. Die Suspension wird zum Sieden erhitzt. Sobald sich das β-Naphthol gelöst hat (nach ca. 10 min Sieden), wird eine Lösung von 5.68 g FeCl₃ · 6 H₂O in 40 mL destilliertem Wasser innerhalb von 15 min zugetropft. Anschließend wird das Heizbad entfernt. Sobald die Lösung nicht mehr siedet, werden weitere 3.0 g β-Naphthol zur Reaktionsmischung zugegeben. Es wird wieder zum Sieden erhitzt und nach dem Auflösen des β-Naphthols werden weitere 5.68 g FeCl₃ · 6 H₂O in 40 mL destilliertem Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 min am Sieden gehalten. Anschließend wird heiß filtriert. Das Rohprodukt wird in einen sauberen Kolben überführt und mit 400 mL destilliertem Wasser 15 min ausgekocht und heiß filtriert. Das Rohprodukt wird sorgfältig trockengesaugt und in einem sauberen Dreihalskolben, der mit Stopfen verschlossen wird, über Nacht aufbewahrt. Am nächsten Tag wird das β-Binaphthol im Dreihalskolben mit Rückflußkühler mit 80 mL Toluol versetzt und unter Rückfluß gekocht. Das Heizbad wird entfernt und es werden unter Rühren ca. 12 g MgSO₄ als Trockenmittel sowie 4 g Aktivkohle zum Entfärben in die nicht mehr siedende Lösung gegeben. Es wird 15 min unter Rühren erwärmt. Die Lösung wird heiß über Celite in einen 500 mL-Kolben filtriert und es wird zweimal mit 20 mL Toluol nachgewaschen. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer im Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von ca. 80 °C eingeengt, bis ca. 80 - 100 mL Toluol entfernt sind. Das Produkt sollte bereits anfangen auszufallen. Es wird im Eisbad längere Zeit gekühlt, wodurch das restliche β-Binaphthol auskristallisiert. Es wird abfiltriert und mit 20 mL kaltem Petrolether gewaschen. Das Produkt wird in einem (tarierten!) Rundkolben im Vakuum für 15 min getrocknet und die Ausbeute bestimmt. Das hellgelbe Produkt wird ein weiteres Mal aus wenig Toluol umkristallisiert, wodurch es fast weiß wird.

Ausbeute:

4.8 g (80 %)

Schmelzpunkt: 209 °C

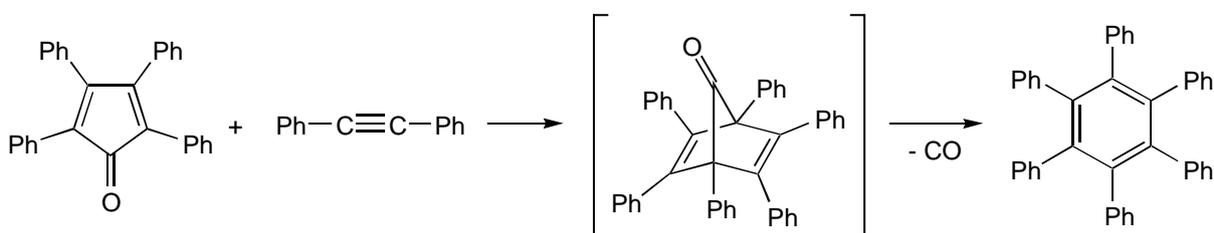
Versuch 2.4

Herstellung von Hexaphenylbenzol

Chemikalien:

400 mg (1.04 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon
400 mg (2.24 mmol) Tolan (Diphenylacetylen)
4 mL Silikonöl
12 mL n-Pentan
8 mL Toluol

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Tetraphenylcyclopentadienon und Diphenylacetylen werden in einem Reagenzglas gut durchmischt und mit 4 mL Silikonöl versetzt. Anschließend wird das Reagenzglas im Sandbad (Heizstufe 2.5) erhitzt, sodaß das Silikonöl siedet und Blasen aufsteigen. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei intensiv rot. Man kocht noch weitere 20 min, wobei sich das Gemisch aufhellt und das weiße Produkt am Reagenzglasrand auskristallisiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur löst man das Silikonöl in 4 mL n-Pentan, filtriert ab und wäscht den Niederschlag je zweimal mit 2 mL n-Pentan, zweimal mit 4 mL Toluol und zweimal mit 2 mL n-Pentan. Trocknen an der Luft liefert das Produkt als weißes Pulver.

Ausbeute:

400 mg (72 %)

Literatur:

Mayo, Pike, Trumper, *Microscale Organic Laboratory*, 3rd. Ed., Wiley & Sons, New York, 1994, 469-497.

Handversuche zur Diels-Alder-Reaktion

Durchzuführen sind die Versuche 2.4B **oder** 2.4C sowie 2.4A **und** 2.4D. Protokollieren Sie die Versuche und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

4A *Reaktion von Cyclopentadien mit p-Benzochinon:*

p-Benzochinon ist toxisch (MAK 0.1 ppm), flüchtig, insbesondere wasserdampf-flüchtig, und tränenreizend.

Zu einer eisgekühlten Suspension von 1.0 g (9.3 mmol) p-Benzochinon und 2 mL Ethanol in einem 25 mL Einhalskolben mit Magnetrührer werden 0.6 g (9 mmol) eisgekühltes Cyclopentadien in 2 mL eiskaltem Ethanol langsam mit Hilfe einer Pasteurpipette gegeben. Reste von Cyclopentadien werden mit Hilfe von 2 mL eiskaltem Ethanol in die Reaktionsmischung gespült. Die vollständige Zugabe sollte unter ständiger Kühlung durch ein Eis-Wasser-Bad ca. 30 min dauern. Nach beendeter Zugabe wird noch 20 min bei 0 °C gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von max. 30 °C von überschüssigem Cyclopentadien und Ethanol befreit. Das entstandene Produkt wird mit wenig heissem Methanol (6 - 8 mL) gelöst und durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Nach Absaugen und Waschen mit wenig Cyclohexan erhält man 0.65 g (41 %) Monoaddukt mit einem Schmelzpunkt von 71-73 °C.^[1]

4B *Reaktion von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid:*

Maleinsäureanhydrid ist toxisch (MAK 0.2 ppm) und kann allergische Reaktionen auslösen. 1.63 g (16.7 mmol) gepulvertes Maleinsäureanhydrid (Schmelzpunkt 52 - 53 °C) werden in 8 mL Toluol suspendiert. Unter Rühren und Eiskühlung trägt man innerhalb von 10 min 1.5 mL (1.17 g, 18 mmol) Cyclopentadien ein. Das Maleinsäureanhydrid geht in Lösung; meist beginnt schon während der Umsetzung die Abscheidung des Addukts in farblosen Nadeln. Nach anschließendem Rühren (30 min) ohne Kühlung ist die Reaktion beendet. Nach Verdünnen mit 17 mL Cyclohexan und Stehen im Kühlschrank saugt man ab und wäscht mit Cyclohexan. Man erhält 2.3 g (87 %) farbloses Produkt mit einem Schmelzpunkt von 162 - 163 °C.^[2]

4C *Reaktion von Cyclopentadien mit N-Phenylmaleimid*

In einem 25 mL Einhalskolben mit Magnetrührer werden zu einer gut gerührten Suspension von 2 g (12 mmol) N-Phenylmaleimid in 10 mL Toluol, 0,9 g (13 mmol) Cyclopentadien langsam mit Hilfe einer Pasteurpipette zugetropft. Bei Erwärmung des Reaktionsgemisches wird im Eisbad gekühlt. Reste von Cyclopentadien werden mit 2 mL Toluol eingespült. Das N-Phenylmaleimid geht in Lösung. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit 12 mL Cyclohexan wird 30 min. im Eisbad gekühlt. Die Kristalle werden abgesaugt und zweimal mit 3 mL Cyclohexan gewaschen. Man erhält 2.21 g (9.2 mmol, 79 %) leicht gräuliches Norbon-5-en-2,3-dicarbonsäurephenylimid mit einem Schmelzpunkt von 139 °C (Ethanol). (Lit.-Fp = 144 °C^[3]).

4D *Baeyer-Probe auf Olefine:*

Zu einer Suspension von etwa 0.1 g Cyclohexen (oder eines anderen Olefins) fügt man unter Schütteln tropfenweise 2 %ige KMnO₄-Lösung bis diese nicht mehr entfärbt wird. Geben Sie das jeweilige Reaktionsprodukt an.

Literatur:

[1] W. Albrecht, *Liebigs Ann. Chem.* **1906**, *348*, 31.; O. Diels, K. Alders *ibid.* **1928**, *460*, 98.

[2] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98.

[3] M. S. Morgan, R. S. Tipson, A. Lowly, W. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 404.

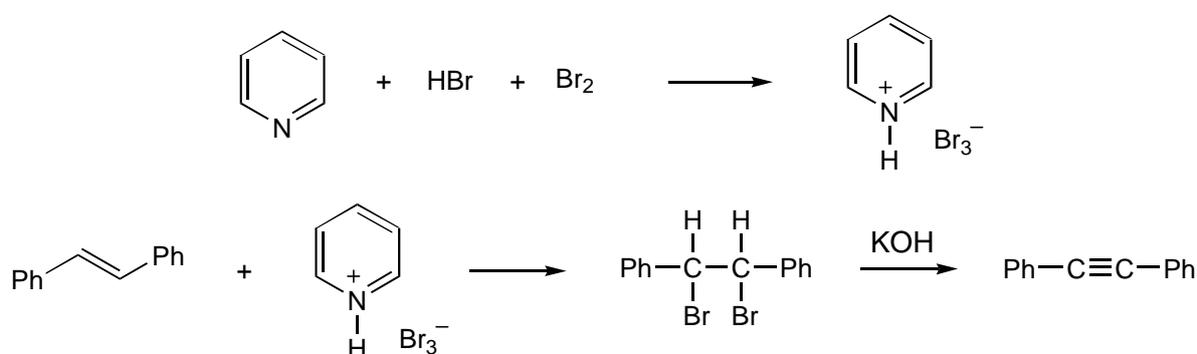
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Die Assistenten entscheiden, welcher Student den Versuch 2.5A bzw. den Versuch 2.5B durchführt.

Versuch 2.5A

Herstellung von 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (*meso*-Dibromdibenzyl) und 1,2-Diphenylethin (Tolan)

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Pyridiniumbromid-perbromid:

10.54 g 48 %ige Bromwasserstoffsäure und 2.37 g (30 mmol) Pyridin werden in einem Kolben vorgelegt und im Eisbad gekühlt. 4.03 g (25 mmol) Brom werden unter starkem Rühren zugetropft, wobei das Produkt ausfällt. Es wird abgesaugt und mit wenig Essigsäure gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt aus ca. 15 mL Essigsäure umkristallisiert. Dazu erwärmt man kurzzeitig die Lösung, bis sich alle Kristalle gelöst haben. Durch Kühlen im Eisbad fallen erneut Kristalle in Form von orange-roter Nadeln aus, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute an Pyridiniumbromid-perbromid:

5.1 g (64 %)

Schmelzpunkt: 130-134 °C^[1]

1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan:

2 g (11.1 mmol) *trans*-Stilben werden in einem 100 mL-Kolben eingewogen und in 40 mL Essigsäure unter Erwärmen gelöst. Man gibt 4 g Pyridiniumbromid-perbromid zu und erhitzt weitere 2 min unter Rühren, wobei das rote Bromierungsreagenz verschwindet und das weiße Produkt ausfällt. Nach dem Abkühlen saugt man ab und wäscht das Produkt mit 20 mL Methanol.

Ausbeute an 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan:

3.1 g (9.12 mmol, 82 %)

Schmelzpunkt: 235-237 °C

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

1,2-Diphenylethin:

In einem großen Reagenzglas erhitzt man 2 g (5.88 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (*meso*-Dibromdibenzyl) mit ca. 700 mg KOH Plätzchen und 8 mL Triethylenglycol unter gelegentlichem Schütteln auf 160-170 °C. Beginnt das Kaliumbromid auszufallen, erhitzt man noch weitere 5 min und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Das Produkt wird mit 40 mL Wasser ausgefällt, abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Die Rohausbeute beträgt 0.96 g (92 %). Das Produkt wird aus wenig Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute an 1,2-Diphenylethin:

596 mg (3.34 mmol, 57 %)

Schmelzpunkt: 60 °C, (Lit.: 60-61 °C)^[2]

Literatur:

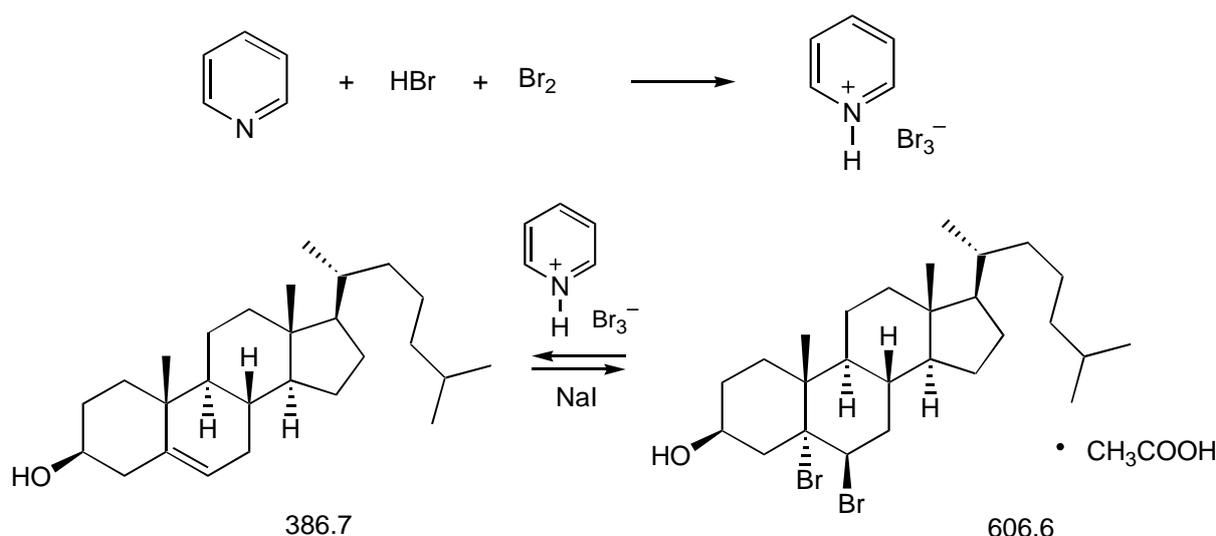
- [1] L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Syntheses*, Wiley, New York, **1967**, 967-970.
- [2] L. F. Fieser, *J. Chem. Ed.* **1954**, 31, 296.

Die Assistenten entscheiden, welcher Student den Versuch 2.5A bzw. den Versuch 2.5B durchführt.

Versuch 2.5B

Brom-Addition an Cholesterol und Brom-Eliminierung

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Pyridiniumbromid-perbromid:

10.54 g 48 %ige Bromwasserstoffsäure und 2.37 g (30 mmol) Pyridin werden in einem Kolben vorgelegt und im Eisbad gekühlt. 4.03 g (25 mmol) Brom werden unter starkem Rühren zugetropft, wobei das Produkt ausfällt. Es wird abgesaugt und mit wenig Essigsäure gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt aus ca. 15 mL Essigsäure umkristallisiert. Dazu erwärmt man kurzzeitig die Lösung, bis sich alle Kristalle gelöst haben. Durch Kühlen im Eisbad fallen erneut Kristalle in Form von orange-roter Nadeln aus, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute an Pyridiniumbromid-perbromid:

5.1 g (64 %)

Schmelzpunkt: 130-134 °C^[1]

Dibromcholesterol durch Bromierung mit Pyridiniumbromid-perbromid:

3.87 g (10 mmol) Cholesterol werden in 40 mL Methyl-tert-butylether gelöst und mit 30 mL Essigsäure vermischt. Unter intensivem Rühren werden 3.20 g gut pulverisiertes Pyridiniumbromid-perbromid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10-15 min unter Rückfluß erhitzt (Pyridiniumbromid-perbromid entfärbt sich). Anschließend wird mindestens 15 min im Eisbad gekühlt. Der Feststoff wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt und mehrmals mit je 10-15 mL Essigsäure nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Nach Trocknen über KOH im Exsikkator (möglichst abgedunkelt) erhält man einen farblosen Feststoff, der ein 1 : 1-Addukt aus Dibromcholesterol und Essigsäure darstellt.

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Ausbeute an Dibromcholesterol-Essigsäureaddukt:

3.45 g (57 %)

Schmelzpunkt: 111-113 °C (Lit-Fp = 111-113 °C^[2])

$\alpha_D^{20} = -43^\circ$ (c=5.69 g/100 mL, Essigsäureethylester)

Cholesterol durch Brom-Eliminierung mit Natriumiodid:

Zu 1.45 g (2.40 mmol) des Dibromcholesterol-Essigsäure-1:1-Aduktes in einem 250 mL-Erlenmeyerkolben gibt man die Lösung von 6.0 g (40.0 mmol) Natriumiodid in 75 mL trockenem Aceton, rührt 30 min kräftig und läßt 1 h stehen. Anschließend setzt man 48 mL einer 0.1 molaren Natriumthiosulfatlösung zu (Entfärbung durch Reduktion des bei der Reaktion gebildeten Iods!), destilliert Aceton **vorsichtig** bei schwach vermindertem Druck ab und extrahiert den Rückstand dreimal mit 25 mL Methyl-tert-butylether. Die über MgSO₄ getrocknete Etherphase wird auf ca. 2.5 mL eingeeengt und die verbleibende Lösung mit 5 mL Methanol versetzt. Der gebildete Niederschlag wird durch leichtes Erwärmen wieder in Lösung gebracht und anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Die Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und trockengesaugt.

Ausbeute an Cholesterol:

0.73 g (78 %)

Schmelzpunkt: 150 °C (Lit-Fp = 150 °C^[3])

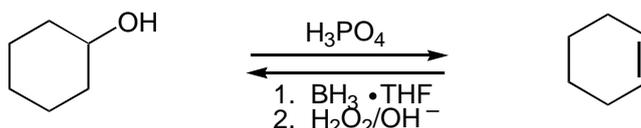
Literatur:

- [1] L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Syntheses*, Wiley, New York, **1967**, 967-970.
- [2] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, S. 64.
- [3] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, S. 93.

Versuch 2.6

Herstellung und Hydroborierung von Cyclohexen

Reaktionsgleichung:



Cyclohexen:

2 g (20 mmol) Cyclohexanol und 1 g 85 %ige Phosphorsäure werden zusammen in einer Mikrodestillationsapparatur vorgelegt und auf 160 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Dabei destilliert das Produkt innerhalb von 1.5 h über. Es wird in 20 mL Ether aufgenommen. Die wässrige Phase lässt sich mit einer Pasteurpipette entfernen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert, der Ether am Rotationsverdampfer **ohne** Vakuum bei 40 °C Wasserbadtemperatur entfernt und das Produkt fraktioniert destilliert.

Ausbeute an Cyclohexen:

1.13 g (69 %)

Siedepunkt: 84 °C^[1]

Hydroborierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol:

Es wird der dreifache Ansatz gekocht!

Hinweis: Die Glasapparaturen werden für mindestens 30 min bei 150 °C im Trockenschrank getrocknet, anschließend zusammengebaut, mit Calciumchlorid-Trockenrohr versehen und langsam abgekühlt! Der BH₃-THF-Komplex reagiert heftig mit Wasser. Wasserstoffperoxid erzeugt Blasen auf der Haut und kann in konzentrierter Form explodieren.

Zu einer intensiv gerührten Suspension von 0.45 g (12 mmol) pulverisiertem Natriumborhydrid und 2.0 g (24.6 mmol) Cyclohexen in 10 mL absolutem THF werden 2.13 g (15 mmol) Bortrifluorid-Etherat in 4 mL THF in 15 min zugetropft, wobei die Temperatur bei 25 °C gehalten werden soll. (Das Eintropfen sollte am Anfang sehr langsam erfolgen, da heftige Schaumentwicklung auftritt!) Der Tropftrichter wird mit 2 mL absolutem THF nachgespült. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur werden **vorsichtig** 2.5 mL 3 N NaOH zugesetzt (Schaumentwicklung!). Anschließend werden zum Produktgemisch 2.5 mL 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung innerhalb von 10 min unter Wasserkühlung zugetropft. Der Tropftrichter wird mit wenig Wasser nachgespült. Es wird weitere 30 min gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 10 mL MTBE verdünnt und einmal mit 3 mL Wasser und einmal mit 3 mL ges. NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeeengt (Wasserbadtemperatur max. 25 °C) und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert.^[2]

Ausbeute an Cyclohexanol:

1.13 g (11.3 mmol, 46 %)

Siedepunkt: Kp₃₀ = 70 -75 °C

Literatur:

- [1] *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S. 229.
[2] H. C. Brown, K. J. Murray, L. J. Murray, J. A. Snover, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4239.

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Die Assistenten entscheiden, welcher Student den Versuch 2.7A bzw. den Versuch 2.7B durchführt.

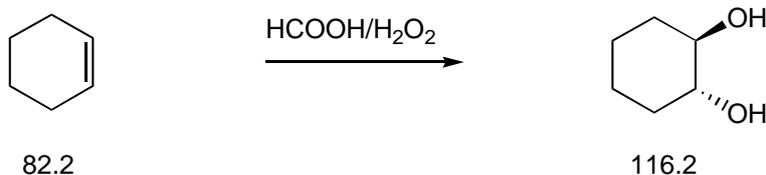
Versuch 2.7A

Darstellung von *trans*-Cyclohexan-1,2-diol

Chemikalien:

30.5 g (650 mmol) Ameisensäure
2.85 g (25 mmol) 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung
2.05 g (25 mmol) Cyclohexen
Natriumhydrogensulfit
Kaliumiodid-Stärke-Papier
2.5 g Natriumhydroxid
5 mL Wasser
130 mL Ethylacetat
gesättigte NaCl-Lösung
Magnesiumsulfat

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

In einem 100 mL-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden zu 30.5 g (650 mmol) Ameisensäure und 2.85 g (25 mmol) 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung innerhalb von 5 min 2.05 g (25 mmol) Cyclohexen zugetropft. Dabei steigt die Innentemperatur auf 60-70 °C. Man beläßt 2 h bei 60-70 °C Innentemperatur. (Tropftrichter durch Thermometer ersetzen!) Ein Tropfen der Reaktionslösung wird mit Kaliumiodid-Stärke-Papier geprüft; beim Auftreten einer Farbreaktion (tiefbraun, warum?) läßt man bis zur negativen Reaktion weiterreagieren. Ist nur noch eine schwache Farbreaktion zu erkennen, so wird etwas Natriumhydrogensulfit zugesetzt und 5-10 min erwärmt, die Farbreaktion ist dann negativ. Anschließend werden Wasser und Ameisensäure im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird im Eisbad abgekühlt. Eine eiskalte Lösung von 2.5 g Natriumhydroxid in 5 mL Wasser wird so zugetropft, daß die Innentemperatur 40 °C nicht übersteigt. Danach rührt man 30 min bei 40 °C nach. Die Reaktionsmischung wird fünfmal mit je 25 mL Ethylacetat extrahiert; die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen im Vakuum kristallisiert der Rückstand aus, der aus 5-6 mL Ethylacetat umkristallisiert wird.

Ausbeute:

1.4 g (48 %)

Schmelzpunkt: 105 °C

Literatur:

T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1993**, S. 83.

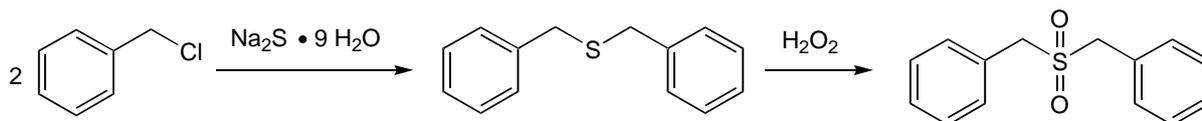
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Die Assistenten entscheiden, welcher Student den Versuch 2.7A bzw. den Versuch 2.7B durchführt.

Versuch 2.7B

Herstellung und Oxidation von Dibenzylsulfid

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Herstellung von Dibenzylsulfid:

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 9 g (37.5 mmol) Natriumsulfid-Nonahydrat in 15 mL Wasser gelöst. Man gibt 2.5 mL Methanol hinzu und läßt anschließend 5.8 mL (6.35 g, 25 mmol) Benzylchlorid innerhalb von 5 min. zutropfen. Nach beendeter Zugabe wird die gebildete Emulsion 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält eine milchig weiße Lösung, welche unter kräftigem Rühren in 70 mL Eiswasser gegossen wird. Der ausgefallene weiße Feststoff wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsikkator über Nacht getrocknet.

Ausbeute an Dibenzylsulfid:

5.13 g (96 %)

Schmelzpunkt: 47 °C

Oxidation von Dibenzylsulfid:

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Anschütz, Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 4.5 g (21 mmol) Dibenzylsulfid in 20 mL Eisessig unter Erwärmen (50 °C) gelöst. Man läßt auf 25-30 °C abkühlen und tropft anschließend 6.5 mL (57 mmol) 30 %ige H₂O₂-Lösung so zu, daß 75 °C Innentemperatur nicht überstiegen werden. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei 85 °C gerührt, wobei eine leicht gelbliche Lösung entsteht. Diese wird im Eisbad abgekühlt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute an Dibenzylsulfon:

4.54 g (88 %)

Schmelzpunkt: 151 °C

Literatur:

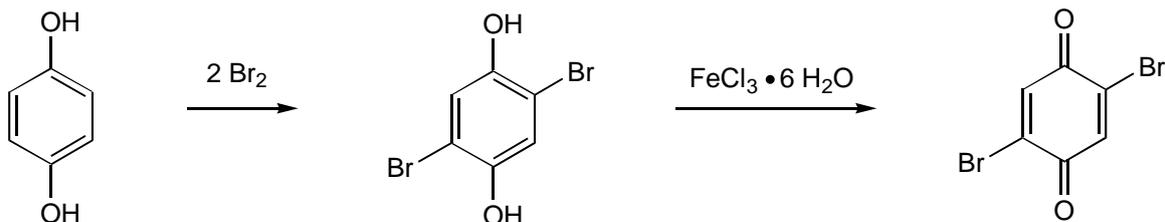
T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1993**, S. 56, 148.

Die Assistenten entscheiden, welcher Student den Versuch 2.8A bzw. den Versuch 2.8B durchführt.

Versuch 2.8A

2,5-Dibrombenzochinon

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

2,5-Dibromhydrochinon

In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer wird eine Suspension aus 2.2 g (20 mmol) Hydrochinon in 20 mL konz. Essigsäure vorgelegt. Unter Rühren gibt man nun 2.0 mL (6.4 g, 40 mmol) Brom in 2.0 mL konz. Essigsäure so zu, daß die Temperatur nicht über 30 °C steigt. Man rührt noch eine Stunde nach. Anschließend wird die Essigsäure im Membranpumpenvakuum **abdestilliert** und der Rückstand in 50 mL Methyl-tert-butyl-ether aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit 5 mL Eiswasser extrahiert, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und einrotiert.

Ausbeute an 2,5-Dibromhydrochinon:

3.95 g (74 %)

Schmelzpunkt: 180-184 °C (Lit-Fp = 180-187 °C)

2,5-Dibrombenzochinon

Eine Lösung von 3.4 g (12.7 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon in 100 mL H₂O wird bis zum Sieden erhitzt. In der Zwischenzeit werden 8.1 g (30.1 mmol) FeCl₃ · 6 H₂O gemörsert und in 18 mL H₂O gelöst. Diese Lösung wird nun innerhalb von 15 min unter Rühren zugetropft. Dabei entsteht eine schwarze Lösung. An der Eintropfstelle kann man das Ausfallen des 2,5-Dibrom-1,4-benzochinons beobachten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene p-Chinon abgesaugt, mit 70 mL dest. H₂O gewaschen und zweimal aus je 25 mL Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute an 2,5-Dibrombenzochinon:

1.44 g (43 %)

Schmelzpunkt: 180-184 °C (Lit-Fp = 188-190 °C)

Literatur:

L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1991**, S. 274.

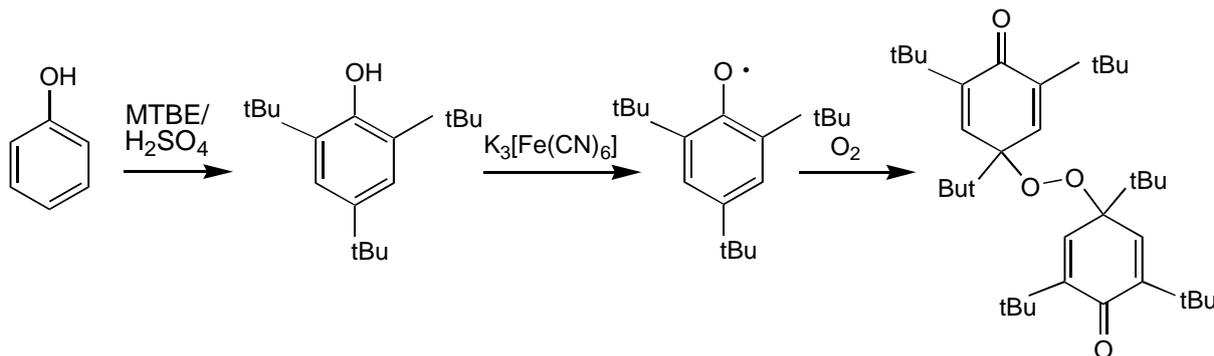
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Die Assistenten entscheiden, welcher Student den Versuch 2.8A bzw. den Versuch 2.8B durchführt.

Versuch 2.8B

Herstellung und Oxidation von 2,4,6-Tri-tert-butylphenol

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Tri-tert-butylphenol:

4.7 g (50 mmol) Phenol und 17.6 g (200 mmol) tert-Butylmethylether werden in einem 100 mL-Zweihalskolben mit Thermometer und Tropftrichter vorgelegt. Unter Rühren und Eiskühlung werden 15.3 g (150 mmol) Schwefelsäure so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 30 °C steigt. Dann wird langsam auf 20 °C erwärmt (Vorsicht: exotherme Reaktion, Temperaturkontrolle!) Anschließend läßt man bei Raumtemperatur mindestens eine Stunde nachrühren, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht mit Wasser säurefrei. Das Produkt wird im Vakuumexsiccator getrocknet.

Ausbeute an Tri-tert-butylphenol:

9.01 g (69 %)

Schmelzpunkt: 131 °C [1]

Oxidation von Tri-tert-butylphenol:

2.62 g (10 mmol) Tri-tert-butylphenol werden in 20 mL MTBE gelöst und mit einer Lösung von 10 g K₃[Fe(CN)₆] (rotes Blutlaugensalz) in 50 mL 2N KOH im 100 mL-Scheidetrichter 15 Minuten geschüttelt, **ohne** das der Stopfen gelüftet wird. Dabei verfärbt sich die Mischung nach blau-grün. Die wässrige Phase wird abgetrennt. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen. Man rotiert die Etherlösung bis zur Trockene ein und erhält schwarzblau schimmernde Kristalle.

Die Kristalle werden in ca. 40 mL Cyclohexan aufgenommen und in die Sicherheitsflasche gegeben. Es wird solange Luft durch die Lösung geleitet, bis diese gelb ist. Anschließend rotiert man ein und kristallisiert den Rückstand (2.75 g ,99 %) aus Ethanol um.

Ausbeute:

1.90 g (68 %)

Schmelzpunkt: 145 °C (Lit. 147 °C^[1])

Literatur:

[1] C. D. Cook, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6242.

Handversuche zur Reaktion von Aromaten und Acetessigester

Durchzuführen sind die Versuche A und B. Protokollieren Sie die Versuche, formulieren Sie die Reaktionsgleichungen und erklären Sie die Beobachtungen.

8A *Reaktion von Phenolen und Acetessigester mit $FeCl_3$*

In je einem Reagenzglas werden gelöst (gut kennzeichnen!):

- 1) 25 mg Phenol in 4 mL Wasser
- 2) 25 mg Phenol in 4 mL Ethanol
- 3) 3 Tropfen Acetessigsäureethylester in 4 mL Wasser
- 4) 3 Tropfen Acetessigsäureethylester in 4 mL Ethanol
- 5) 25 mg Hydrochinon in 4 mL Wasser
- 6) 25 mg Hydrochinon in 4 mL Ethanol
- 7) 25 mg Benzoin in 4 mL Wasser
- 8) 25 mg Benzoin in 4 mL Ethanol.

In jedes der Reagenzgläser gibt man nun 2 Tropfen einer 1 %igen wässrigen $FeCl_3$ -Lösung und schüttelt gut durch.

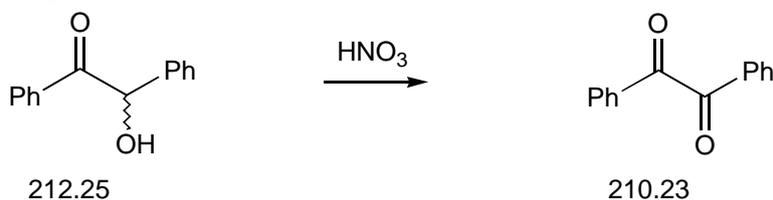
8B *Bromierung von Fluorescein zum Eosin*

In ein Reagenzglas gibt man zu ca. 4 mL Ethanol einen Tropfen einer alkalischen Fluoresceinlösung (50 mg Fluorescein in 2 mL konz. Ammoniaklösung) und betrachte die Färbung der Lösung im Gegenlicht und unter der UV-Lampe. Anschließend werden 10 Tropfen Bromwasser addiert. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung. Der Farbton des Eosins wird sichtbar, indem das Reagenzglas gegen das Tageslicht gehalten und geschwenkt wird.

Versuch 2.9

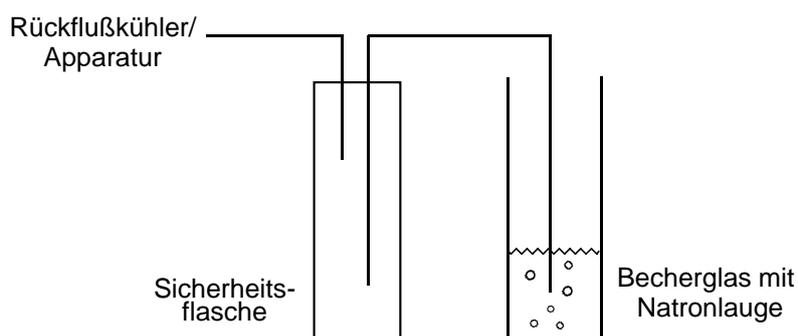
Darstellung von Benzil

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

In einen 100 mL-Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 3.61 g (17 mmol) Benzoin vorgelegt und ein Magnetrührkern hinzugegeben. Anschließend wird der Rückflußkühler mit einem Gasableitungsrohr versehen und die Apparatur gemäß Abbildung mit einer Vorrichtung zur Ableitung und Absorption nitroser Gase verbunden. Dafür werden 10 g NaOH unter Rühren und Eiskühlung in 90 mL Wasser aufgelöst und in das dafür vorgesehene Becherglas eingefüllt.



In den Tropftrichter werden 13 mL (18.2 mmol) 65 %ige HNO_3 eingefüllt und anschließend unter Rühren (Magnetrührer) über einen Zeitraum von 2 min zu dem vorgelegten Benzoin getropft. Der Tropftrichter wird entfernt, und die Suspension wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt (ca 110 °C). Anschließend wird das Heizbad entfernt und ein Pressluftschlauch mit einem NS14.5-Gasableitungsrohr an den Reaktionskolben angeschlossen. **Vorsichtig** wird ein schwacher Pressluftstrom eingestellt, um die nitrosen Gase zu entfernen. Danach verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 20-30 mL Wasser, kühlt ab, saugt den Niederschlag auf einem Büchnertrichter ab und wäscht mehrmals mit Wasser nach. Das Rohprodukt wird getrocknet und aus ca. 30 mL Ethanol umkristallisiert. Man löst dafür das Benzil durch Erhitzen in Ethanol und gibt in der Siedehitze solange dest. Wasser zu (2-6 mL), bis eine leichte Trübung entsteht. Die Lösung läßt man über Nacht langsam im Ölbad auskristallisieren und filtriert am nächsten Tag ab. Das hellgelbe Produkt wird anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:

3.30 g (15.7 mmol, 92 %)

Schmelzpunkt: 91 °C (Lit-Fp = 95 °C)

Literatur:

1. L.Gattermann „Die Praxis des Organischen Chemikers“, Walter de Gruyter, Berlin, **1952**, S. 194.
2. K. L. Williamson „Macroscale and Microscale Organic Experiments“, D. C. Heath and Company, Lexington, Massachusetts, Toronto, **1994**, S. 496-497

Handversuche zur Oxidation und Reduktion

Durchzuführen sind die Versuche A und B. Protokollieren Sie die Versuche und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

A *Fehlingsche Lösung*

Zu je einer wäßrigen Lösung von einigen Tropfen Formalin-Lösung und Glucose fügt man etwas ausstehende Fehlingsche Lösung (1:1 -Gemisch aus Fehling I und II).

Fehling I: 6.92 g $\text{CuSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in 100 mL Wasser

Fehling II: 34.6 g Kalium-natriumtartrat (Seignette-Salz) und 14 g NaOH in 100 mL Wasser.

B *Autoxidation von Benzaldehyd*

Einige Tropfen Benzaldehyd lasse man 1 h lang auf einem Uhrglas an der Luft stehen. Bestimmen Sie den Schmelzpunkt des Produktes und erklären Sie die Beobachtung und Befund.

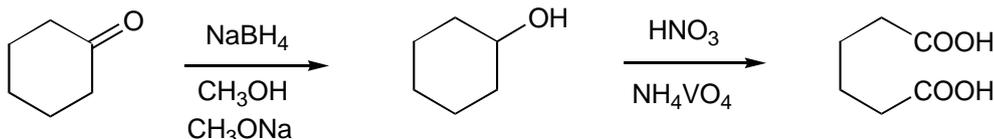
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Die Assistenten entscheiden, welcher Student den Versuch 2.10A bzw. den Versuch 2.10B durchführt.

Versuch 2.10A

Herstellung und Oxidation von Cyclohexanol

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Cyclohexanol:

In einem Erlenmeyer-Kolben werden 130 mg Natrium zu 15 mL Methanol gegeben. Nachdem die Natriumalkoholat-Bildung beendet ist, gibt man 0.6 g NaBH_4 hinzu und rührt, bis sich alles gelöst hat. Anschließend füllt man diese Reduktionslösung in einen Tropftrichter. In einen 100 mL-Zweihalskolben mit Rückflußkühler gibt man 4.91 g (50 mmol) Cyclohexanon und 13 mL Methanol und tropft die oben dargestellte Reduktionslösung unter Rühren langsam zu (die Reaktion ist stark exotherm). Nach Beendigung der Zugabe (Tropftrichter mit wenig Methanol ausspülen) rührt man noch 20 min bei Raumtemperatur. Danach werden 50 mL kalte verdünnte Salzsäure über den Tropftrichter langsam zugegeben. Die so erhaltene wässrige Lösung wird in einen Scheidetrichter gegeben und dreimal mit je 50 mL tert-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Der Ether wird am Rotationsverdampfer entfernt (**Achtung:** Ether kalt abrotieren, sonst Ausbeuteverlust).

Ausbeute an Cyclohexanol:

4.64 g (81 %)

Adipinsäure:

In einen Zweihals-Kolben gibt man 0.2 g Ammoniumvanadat, 0.7 g destilliertes Wasser und 3.08 g konz. HNO_3 . Die Waschflasche wird mit einer wässrigen KOH -Lösung gefüllt und über das Gasableitungsrohr mit dem Tropftrichter mit Gasausgleich verbunden. (Man achte beim Aufbau der Apparatur darauf, daß sich das Ölbad leicht gegen ein Eisbad austauschen läßt.) Zu der auf 90°C erwärmten Lösung tropft man vorsichtig **einen** Tropfen von 2 g (20 mmol) Cyclohexanol aus dem Tropftrichter und beobachtet den Verlauf der Reaktion. **Vorsicht:** Sollte eine Gasentwicklung (Nitrose Gase!!) zu beobachten sein, so wartet man vor der weiteren Zugabe des Cyclohexanols deren Abklingen ab. Anschließend tropft man ohne weiter zu erhitzen bei etwa 60°C das restliche Cyclohexanol langsam, Tropfen für Tropfen, zu. Bei zu heftiger Reaktion kühlt man mit dem Eisbad. Nach einer halben Stunde wird die nun olivfarbene Suspension auf 0°C gekühlt. Die Kristalle werden abgesaugt, mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das Eluat farblos ist. Die Kristalle werden aus Wasser umkristallisiert und getrocknet.

Ausbeute an Adipinsäure:

1.68 g (58 %)

Schmelzpunkt: $151 - 152^\circ\text{C}$

Literatur:

Mayo, Pike, Trumper, *Microscale Organic Laboratory*, 3rd. Ed., Wiley & Sons, New York, 1994, 156-159.

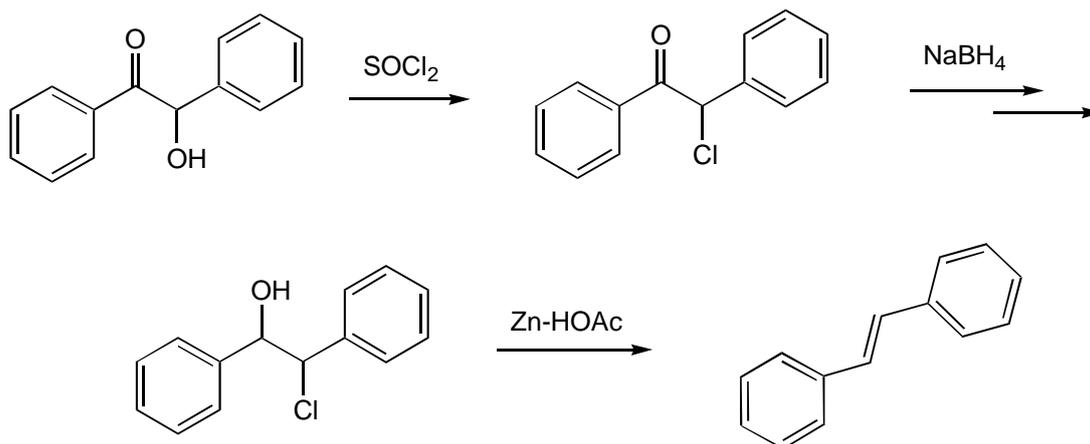
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Die Assistenten entscheiden, welcher Student den Versuch 2.10A bzw. den Versuch 2.10B durchführt.

Versuch 2.10B

Darstellung von *trans*-Stilben ((*E*)-1,2-Diphenylethen)

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

5 g (23.6 mmol) Benzoin (gemörsert zu einem Puder) werden in einen 250 mL-Rundkolben mit Rückflußkühler und Rührfisch gegeben und mit 2.5 mL Thionylchlorid übergossen. Es wird langsam auf 80 °C erhitzt, bis alles gelöst ist; dann steigert man die Temperatur für 5 min. auf 100 °C. Man läßt abkühlen, zieht im Vakuum restliches Thionylchlorid ab (Kühlfalle!), kocht zweimal mit je 30 mL Petrolether auf und zieht dieses wieder ab. Dabei wird aus dem gelben Öl ein hellgelber Feststoff.

Ausbeute an Desylchlorid:

5.4 g (23.5 mmol, 99 %)

Schmelzpunkt: 62-63 °C

Man löst 5 g (21.7 mmol) Desylchlorid unter Erwärmen in 50 mL Ethanol, kühlt dann im Eisbad ab. Zu dieser gekühlten Lösung addiert man vorsichtig 0.45 g NaBH₄ (Eisbad vorher wegnehmen!) und rührt 10 min nach (exotherme Reaktion). Dann gibt man 2.5 g Zink-Staub und 5 mL Essigsäure zur Reaktionslösung und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Man kühlt ab, wobei die überstehende Lösung trübe wird, gibt 60 mL Methyl-tert-butylether zum Lösen des Niederschlags zu und dekantiert vom Zink ab in einen Scheidetrichter (Zn mit MTBE spülen!). Die Lösung wird zweimal mit ca. 50 mL 5 %iger HCl gewaschen, dann abwechselnd je zweimal mit je 50 mL Natriumcarbonat- und Natriumchloridlösung (Waschwässer auserthern!). Man trocknet die organische Phase über MgSO₄, filtriert ab, addiert 50 mL Methanol und zieht den Ether am Rotationsverdampfer ab. Dabei fällt schon weißes Produkt aus. Ein Restvolumen von 50 mL läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen, wobei weiteres Produkt in schillernden Plättchen ausfällt. Man saugt ab und trocknet im Vakuum.

Ausbeute an trans-Stilben:

2.07 g (11.5 mmol, 53 %)

Schmelzpunkt: 121-122 °C (Lit-Fp = 122-124 °C)

Literatur.

L. F. Fieser, *J. Chem. Ed.* **1954**, 31, 291.

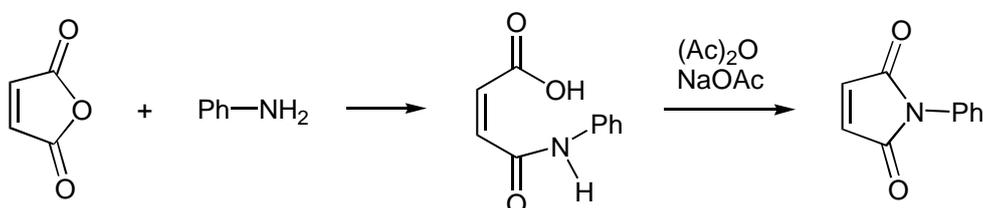
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Alle Lehramtsstudenten führen Versuch 2.11B durch. Die Studenten der Fachrichtung Chemie/Diplom führen den Versuch 2.11A als doppelten Ansatz durch. Anschließend setzt jeder Student die gesamte Menge an erhaltenem Maleinsäureanilid für den zweiten Teil der Reaktion in entsprechenden Molverhältnissen ein.

Versuch 11A

Herstellung von N-Phenylmaleimid

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Maleinsäureanilid:

9.8 g (0.1 mol) Maleinsäureanhydrid werden in 110 mL Methyl-tert-butyl-ether vorgelegt und 9.3 g (0.1 mol) Anilin in 10 mL MTBE zügig unter Rühren zugetropft. Die dicke Suspension wird noch 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt, im Eisbad abgekühlt und das Produkt abgesaugt.

Ausbeute an Maleinsäureanilid:

18.6 g (97 %)

Schmelzpunkt: 201-202 °C (cremefarbenes Pulver)

N-Phenylmaleimid:

33.5 mL Essigsäureanhydrid und 3.25 g wasserfreies Natriumacetat werden im Kolben vorgelegt und 15.8 g Maleinsäureanilid unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird 30 min bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in 65 mL Eiswasser gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, dreimal mit je 25 mL Eiswasser und einmal mit 25 mL Petrolether gewaschen. Trocknen im Vakuum und Umkristallisieren aus Cyclohexan liefert das Produkt in gelben Nadeln.

Ausbeute an N-Phenylmaleimid:

10 g (70 %)

Schmelzpunkt: 89 °C

Literatur:

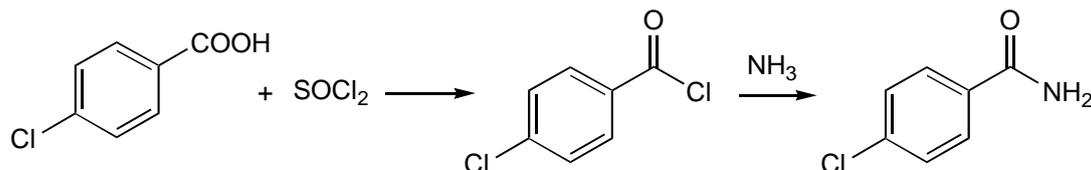
M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, M. J. Mitchell, *Org. Syntheses, Coll. Vol 5*, **1973**, 944.

Alle Lehramtsstudenten führen Versuch 2.11B als doppelten Ansatz durch. Die Studenten der Fachrichtung Chemie/Diplom führen den Versuch 2.11A durch.

Versuch 2.11B

Herstellung von 4-Chlorbenzamid

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

1) 4-Chlorbenzoylchlorid:

In einem 100 mL-Rundkolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 3.00 g (19.0 mmol) 4-Chlorbenzoesäure und 5 mL (68.5 mmol) Thionylchlorid bei einer Badtemperatur von ca. 100 °C etwa 1 h bis zur vollständigen Auflösung der Carbonsäure zum Rückfluß erhitzt (Abzug, Entwicklung von SO₂ und HCl!). Das überschüssige Thionylchlorid wird bei Normaldruck abdestilliert.

2) 4-Chlorbenzamid:

Man löst den Rückstand in 60 mL Dioxan, überführt die Lösung in einen 250 mL-Rundkolben, versetzt mit 20 mL konz. Ammoniaklösung und rührt 10 min bei Raumtemperatur. Danach gießt man die Reaktionsmischung in 200 mL Eiswasser, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser neutral.

Ausbeute an 4-Chlorbenzamid:

1.60 g (54 %, bez. auf 4-Chlorbenzoesäure)

Schmelzpunkt. 179-180 °C

Literatur:

T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1993**, S. 193.

Handversuche zur Reaktivität von Carbonylverbindungen I

Durchzuführen sind die Handversuche A oder B sowie C und D. Protokollieren Sie die Versuche und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

A) *2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetophenons*

Bereitung der 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung

1.0 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin löst man in 12 g 95 %iger Phosphorsäure in der Wärme (Wasserbad). Nach dem Erkalten fügt man 9 mL Ethanol hinzu.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetophenons

Zu 0.25 mL Acetophenon in 5 mL Ethanol fügt man 5 mL 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung und erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen kristallisiert das bei 250 °C schmelzende Derivat. Wird dieser Schmelzpunkt nicht erreicht, kristallisiert man aus Ethanol um.

B) *Herstellung von Cyclohexanonoxim*

In einem 100 mL-Zweihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer werden 5.21 g (75 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 4.9 g (60 mmol) Natriumacetat in 20 mL Wasser gelöst und in einem Ölbad auf 60 °C erwärmt. Unter Rühren tropft man nun 4.9 g (50 mmol) Cyclohexanon ein, rührt dann noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur, kühlt auf 0 °C und saugt das abgeschiedene Oxim ab. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit Methyl-tert-butyl-ether extrahiert. Das feste Oxim trocknet man im Vakuumexsikkator, die etherische Lösung über Natriumsulfat. Dann wird der Ether abdestilliert, das feste Oxim zum Rückstand gegeben und beides im Vakuum destilliert. Man erhält 5.66 g (70 %) Cyclohexanonoxim (Siedepunkt: $K_p^{12} = 104$ °C) [1].

C) *Reaktivität von Benzoylchlorid*

Je 1 Reagenzglas füllt man 2 cm hoch mit Wasser, verd. Natronlauge und konz. Ammoniak-Lösung. Nun fügt man mit einer Pipette vorsichtig (bei NH_3 heftige Reaktion!) je 0.25 mL Benzoylchlorid zu und beobachtet die Reaktion. Nach beendeter Umsetzung saugt man die Benzoesäure und das Benzamid ab, trocknet im Exsikkator über CaCl_2 und bestimmt die Schmelzpunkte. Protokollieren Sie Ihre Beobachtungen.

D) *Benzaldehyd-Natriumhydrogensulfit-Additionsverbindung*

Eine Lösung von 3.0 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in 6.0 mL Wasser versetzt man mit 1.0 mL (10 mmol) Benzaldehyd und schüttelt kräftig durch. Nach kurzer Zeit beginnt sich ein flockiger Niederschlag abzuscheiden; man schüttelt solange, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden und der Inhalt des Reagenzglases fast völlig erstarrt ist. Die Hydrogensulfit-Additionsverbindung wird abgesaugt, mit 0.5 mL Wasser, dann mit etwas Methyl-tert-butylether gewaschen und getrocknet. Man erhält 1.8 g (86 %) der Benzaldehyd-Natriumhydrogensulfit-Additionsverbindung.

Literatur:

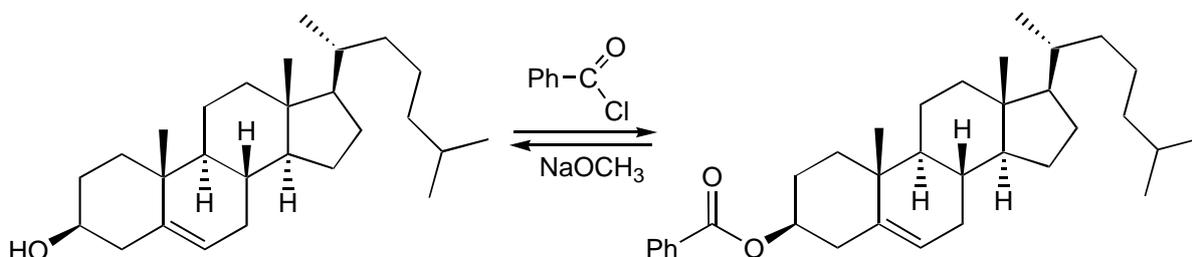
[1] *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986, S. 577.

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Die Assistenten entscheiden, welcher Student 2.12A, 2.12B bzw. 2.12C durchführt.
Versuch 2.12A

Herstellung und Verseifung von Cholesterylbenzoat

Reaktionsgleichung:



Durchführung

Herstellung von Cholesterylbenzoat:

1.29 g (3.3 mmol) Cholesterol werden mit ca. 3 mL Pyridin versetzt. Man gibt 0.71 g Benzoylchlorid zu und rührt 30 min unter Rückfluß (Ölbadtemperatur 125 °C). Die Lösung wird auf Eiswasser gegossen und das ausfallende Produkt mit etwas HCl_{conc} angesäuert. Man filtriert ab, wäscht mit Hydrogencarbonat-Lösung und kristallisiert in Ether/Methanol um. Dazu löst man das Produkt zunächst in der Siedehitze in Ether (ca. 30 mL) und gibt dann Methanol hinzu, bis sich erste Kristalle abscheiden. Der Kolben wird über Nacht in den Kühlschrank gestellt.

Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und ca. 1 Stunde im Vakuum getrocknet^[1].

Ausbeute an Cholesterylbenzoat:

1.47 g (91 %)

Schmelzpunkt: 155 °C (Lit.: 155 °C)^[2]

Verseifung von Cholesterylbenzoat zum Cholesterol:

0.8 g Cholesterylbenzoat werden in der Siedehitze in 40 mL Ether vollständig gelöst. Das Heizbad wird entfernt. Zur nicht mehr siedenden Cholesterylbenzoatlösung tropft man unter Rühren eine Methanolatlösung aus 43 mg Natrium in 30 mL Methanol zu. Der Reaktionsansatz wird solange gerührt, bis kein Cholesterylbenzoat mehr nachweisbar ist. Das Ende der Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie bestimmt. (Das Dünnschichtchromatogramm wird in einem Petrolether/Essigester 3:1 Gemisch aufgenommen. Als Anfärbereagenz dient KMnO_4 -Lösung. Neben dem Reaktionsgemisch werden Cholesterylbenzoat und Cholesterin als Vergleichssubstanzen aufgetragen.) Anschließend wird der Reaktionsansatz abgekühlt und mit ca. 50-70 mL kaltem Wasser versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser und anschließend mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und trocken gesaugt. Man trocknet über Nacht im Vakuumexsikkator über KOH.

Ausbeute an Cholesterol:

0.62 g (1.6 mmol, 99 %)

Schmelzpunkt: 150 °C^[3]

Literatur:

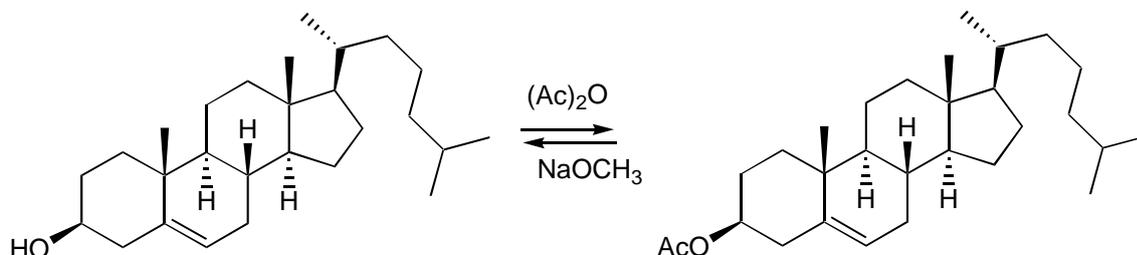
- [1] *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S. 405.
- [2] A. Windaus, C. Resau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, *48*, 851.
- [3] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1993**, S. 64;89.

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Die Assistenten entscheiden, welcher Student 2.12A, 2.12B bzw. 2.12C durchführt.
Versuch 2.12B

Herstellung und Verseifung von Cholesterylacetat

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Cholesterylacetat:

5.0 g (50 mmol) Acetanhydrid und 3.69 g (10 mmol) Cholesterol werden in einem 50 mL Rundkolben mit Rückflußkühler und Calciumchloridrohr mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Sobald die exotherme Reaktion nachläßt, erwärmt man noch 1.5 Stunden im Ölbad bei 100 °C. Nach dem Abkühlen wird in 20 mL Eiswasser geschüttet. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Methyl-tert-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Sodalösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann rotiert man das Lösungsmittel ab und reinigt den Ester durch Umkristallisieren aus Ethanol. Das Produkt wird über Nacht im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute an Cholesterylacetat:

2.70 g (63 %)

Schmelzpunkt: 115 °C (Lit-Fp = 115 °C)

Verseifung von Cholesterylacetat zum Cholesterol:

2,7 g (6.3 mmol) Cholesterylacetat werden in der Siedehitze in 50 mL Methanol vollständig gelöst. Das Heizbad wird entfernt. Zur nicht mehr siedenden Cholesterylacetatlösung tropft man eine MethanolatLösung aus 290 mg (12.6 mmol) Natrium in 20 mL Methanol zu (**Vorsicht** bei der Methanolatherstellung: Entstehung von Wasserstoff!).

Die Reaktionslösung wird 45 min gerührt. Das Ende der Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie bestimmt. (Das Dünnschichtchromatogramm wird in einem Petrolether / Essigester 3:1 Gemisch aufgenommen. Als Anfärbereagenz dient $KMnO_4$ -Lösung. Neben dem Reaktionsgemisch werden Cholesterylacetat und Cholesterin als Vergleichssubstanzen aufgetragen.). Der Ansatz wird auf die Hälfte seines Volumens im Vakuum eingengt. Anschließend wird der Reaktionsansatz abgekühlt und mit ca. 40 mL kaltem Wasser versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser und anschließend mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und trocken gesaugt. Man trocknet über Nacht im Vakuumexsikkator über KOH.

Ausbeute an Cholesterol:

2.33 g (96 %)

Schmelzpunkt: 150 °C^[2]

Literatur:

[1] *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, S. 405.

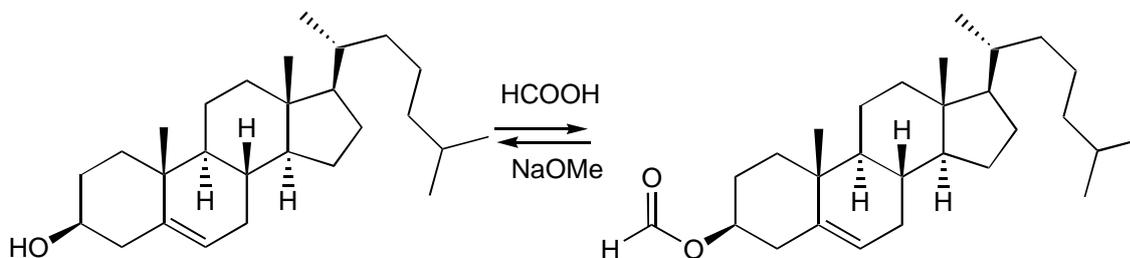
[2] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1993**, S. 64; 89.

Die Assistenten entscheiden, welcher Student 2.12A, 2.12B bzw. 2.12C durchführt.

Versuch 2.12C

Herstellung und Verseifung von Cholesterylformiat

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Cholesterylformiat:

In einem 50 mL–Weithalskolben werden 3.87 g (10 mmol) Cholesterol und 2.88 g (60 mmol) Ameisensäure erhitzt. Sobald das Gemisch flüssig wird, gibt man einen Tropfen conc. H₂SO₄ zu, bestückt den Kolben mit einem Rückflußkühler und Trockenrohr und rührt eine Stunde bei 100 °C. Das Produkt wird aus 20 mL Ethanol umkristallisiert, abgesaugt und mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen. Man trocknet im Vakuumexsikkator über Nacht.

Ausbeute an Cholesterylformiat:

2.90 g (70 %)

Schmelzpunkt: 96 °C (Lit-Fp = 96.5 °C^[1])

Verseifung von Cholesterylformiat zum Cholesterol:

In einem 100 mL–Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 1.66 g (4 mmol) Cholesterylformiat in 75 mL Methanol in der Siedehitze gelöst. Dazu wird eine Lösung von 0.15 g (6 mmol) Natrium in 30 mL Methanol zugetropft. Man rührt noch eine Stunde nach. Das Ende der Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie (Petrolether : Essigester = 3:1, Anfärbereagenz: KMnO₄-Lösung) bestimmt. Die Reaktionslösung wird abgekühlt und das Produkt mit 50-70 mL kaltem Wasser ausgefällt, mit Wasser und wenig eiskaltem Methanol gewaschen und trocken gesaugt. Man trocknet anschließend im Vakuumexsikkator über KOH.

Ausbeute an Cholesterol:

1.40 g (90 %)

Schmelzpunkt: 150 °C^[2]

Literatur:

[1] Jaeger, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1906**, 25, 334.

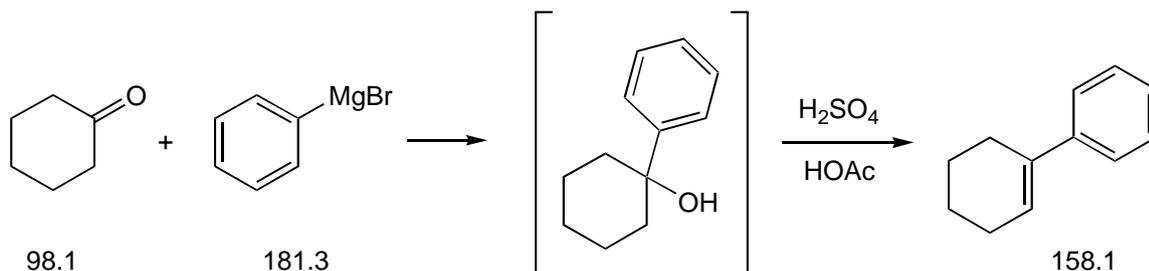
[2] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1993**, S. 64; 89.

Beachten Sie, daß Sie sich für die Grignardreaktion absoluten Diethylether herstellen und alle Glasgeräte und Lösungsmittel trocken sein müssen!

Versuch 2.13

Herstellung von 1-Phenylcyclohex-1-en

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

0.76 g (31.2 mmol) Magnesiumspäne werden mit 2 mL absolutem Diethylether und 1.5 mL einer Lösung von 4.90 g (31.2 mmol) Brombenzol (über Molsieb getrocknet) in 13 mL absolutem Diethylether versetzt. Man gibt ein Körnchen Iod zu, wartet das Anspringen der Reaktion ab (eventuell etwas erwärmen) und tropft dann unter Rühren die restliche Brombenzollösung so zu, daß das Reaktionsgemisch gelinde siedet. Nach beendeter Zugabe wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der so bereiteten Lösung von Phenylmagnesiumbromid tropft man unter Rühren eine Lösung von 3.06 g (31.2 mmol) Cyclohexanon in 3 mL absolutem Diethylether so zu, daß das Reaktionsgemisch gelinde siedet. Nach beendeter Zugabe erhitzt man weitere 30 min unter Rückfluß. Man kühlt die Reaktionslösung im Eisbad ab und tropft (anfangs langsam) 25 mL einer gesättigten NH_4Cl -Lösung von 0 °C unter intensivem Rühren zu. Danach wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 10 mL Methyl-tert-butylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Man filtriert vom Trockenmittel und rotiert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der schwach gelbliche Rückstand wird 30 min mit einer Mischung aus 1.25 mL konz. H_2SO_4 und 5 mL Eisessig bei 50 °C gerührt und dann in eine Mischung aus 20 mL Methyl-tert-butylether und 30 mL Wasser eingegossen. Die Etherphase wird abgetrennt, mit insgesamt 25 mL ges. wäßriger NaHCO_3 -Lösung in mehreren Portionen gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute:

4.5 g (92 %)

Siedepunkt: $K_p^{12} = 115 \text{ °C}$

$n_D^{20} = 1.5665$

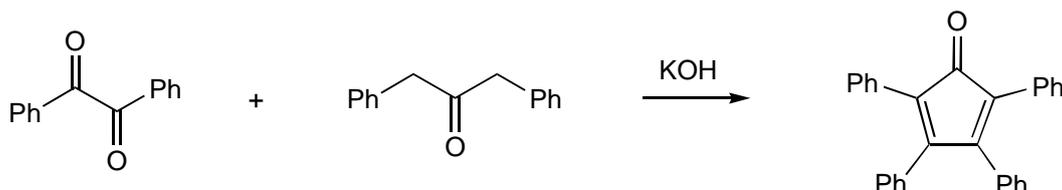
Literatur:

T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1993, S. 226.

Handversuche zu Carbonylreaktionen II

Durchzuführen sind alle Handversuche. Protokollieren Sie die Versuche.

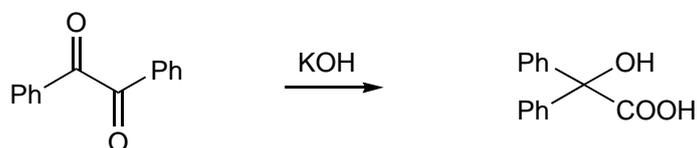
Herstellung von Tetraphenylcyclopentadienon: Bitte doppelten Ansatz durchführen!



Durchführung:

Zu 1.5 g Dibenzylketon und 1.5 g Benzil in 11 mL Ethanol werden 0.214 g KOH in 1 mL heißem Ethanol gelöst zugegeben. Es wird 15 min unter Rückfluß und Rühren gekocht. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt. Die Kristalle werden abgesaugt und dreimal mit 3-4 mL kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2.6 g (98 %) Tetraphenylcyclopentadienon (Schmelzpunkt: 219 °C, Lit-Fp: 218-220 °C).^[1]

Herstellung von Benzilsäure



Durchführung:

In einem 25 mL-Kolben mit Rückflußkühler und Rührfisch werden 1.5 g (7.2 mmol) Benzil mit 5 mL Ethanol und einer Lösung von 1.5 g (26.8 mmol) KOH in 3 mL Wasser 10 min unter Rückfluß erhitzt. Man läßt die Lösung im Eisbad abkühlen. Der Niederschlag wird auf dem Büchnertrichter abgesaugt und mit möglichst wenig Ethanol gewaschen, bis das Ethanol farblos abfließt. Der gewaschene, möglichst trockene Rückstand wird in 10 mL Wasser gelöst und filtriert. In der Siedehitze fällt man die freie Säure mit ca. 5 mL verd. Schwefelsäure (3 Teile Wasser, 1 Teil konz. Schwefelsäure) aus, saugt den Niederschlag heiß ab, wäscht mit heißem Wasser und trocknet das Produkt im Vakuum. Man erhält 1.36 g (84 %) Benzilsäure (Schmelzpunkt: 150 °C).^[2]

Literatur:

[1] J. R. Johnson, O. Grummitt, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 3* **1955**, 806.

[2] Gattermann, Wieland, 43. Aufl., **1982**, 384.

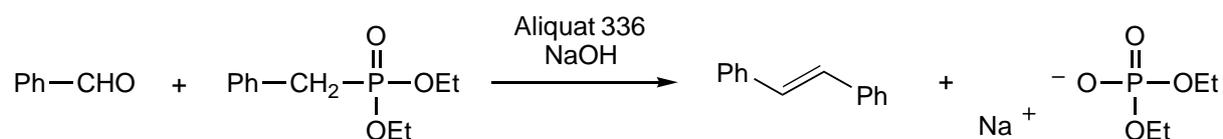
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Die Studenten, die den Versuch 2.10A durchgeführt haben, führen Versuch 2.14A durch. Die Studenten, die den Versuch 2.10B durchgeführt haben, führen Versuch 2.14B durch.

Versuch 2.14A

Herstellung von *trans*-Stilben ((E)-Diphenylethen)

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

Zu 1.87 g (17.6 mmol) Benzaldehyd, 3.8 g (16.7 mmol) Benzyl-diethylphosphonat und 1.58 g Aliquat 336 in einem 100 mL-Kolben werden 36 mL n-Hexan und 14.4 g NaOH in 36 mL Wasser addiert. Anschließend erhitzt man die Mischung unter heftigem Rühren für 1 h auf 100 °C (Ölbadtemperatur). Nach dem Abkühlen scheiden sich an der Phasengrenzfläche bereits perlmuttfarbene Kristalle ab. Diese werden durch Zugabe von 30-40 mL Methyl-tert-butylether in Lösung gebracht und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit je 20 mL H₂O gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und anschließend am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Die Kristalle werden abgesaugt und mit eiskaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:

1.84 g (10.2 mmol, 61 %)

Schmelzpunkt: 120 °C

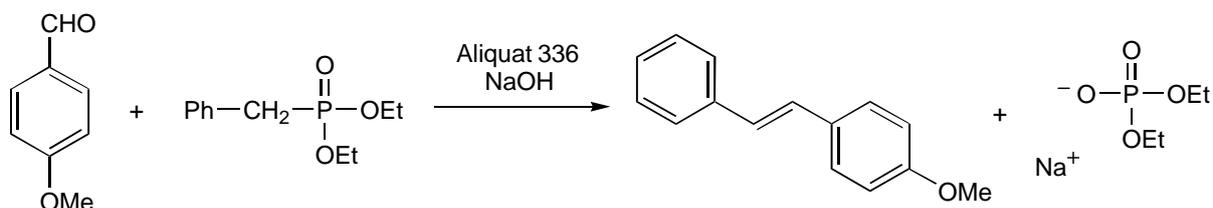
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen – Grundpraktikum –

Die Studenten, die den Versuch 2.10B durchgeführt haben, führen Versuch 2.14B durch. Die Studenten, die den Versuch 2.10A durchgeführt haben, führen Versuch 2.14A durch.

Versuch 2.14B

Herstellung von (E)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-ethen

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

2.39 g (17.6 mmol) p-Methoxybenzaldehyd, 3.81 g (16.7 mmol) Benzyl-diethyl-phosphonat und 1.58 g Aliquat 336 werden in 36 mL n-Pentan gelöst. 14.4 g NaOH in 36 mL Wasser werden dann zugefügt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch eine Stunde unter heftigem Rühren auf 110 °C Ölbadtemperatur. Das Produkt läßt man abkühlen und löst es in ca. 70 mL Methyl-tert-butylether. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase wird zweimal mit NaCl-Lösung gewaschen. Man trocknet die organische Phase über Na₂SO₄, filtriert das Trockenmittel ab und rotiert die verbleibende Lösung ein. Der Rückstand wird aus 30 mL Ethanol umkristallisiert und mit ca. 30 mL eiskaltem Ethanol gewaschen.

Ausbeute:

1.78 g (51 %)

Schmelzpunkt: 132 °C, Lit-Fp = 134 – 135 °C

Literatur:

Friedrich, Henning, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2944.