

Grundpraktikum

Organische Chemie

Präparat von 10

Kommentar [AM1]: Laufende Nr. des Präparates.

Präparatname nach IUPAC

Kommentar [AM2]: Der Name ist der Literatur zu entnehmen.

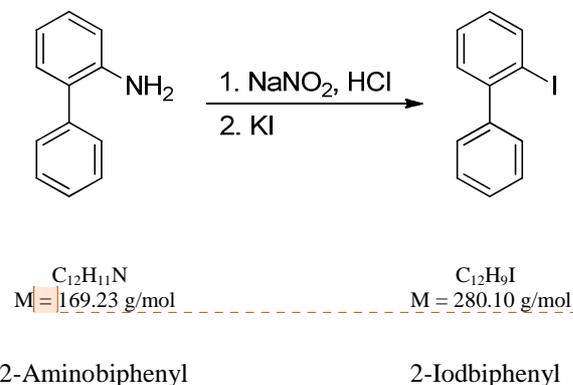
Strukturformel des Produktes

Kommentar [AM3]: Die Strukturformel ist mit dem chemischen Zeichenprogramm „ChemDraw“ zu erstellen. Auf die richtigen **Bindungswinkel** und die **Schriftart** (Arial) ist zu achten. Empfohlen wird die Verwendung des ChemDraw-Templates.

Max Mustermann

Abgabedatum		Unterschrift des Assistenten
1.	<input type="text"/> Datum der Abgabe	
2.		
3.		

Kommentar [AM4]: Das Datum ist selbstständig einzutragen.

1. Reaktionstyp: 1. Diazotierung 2. Sandmeyer-Reaktion

Kommentar [AM5]:
s. Kommentar [AM3].

Kommentar [AM6]:
Leerzeichen vor und nach dem Gleichheitszeichen.

2. Berechnung des Ansatzes:

Es sollten 10.000 g (59.10 mmol) der Unterschusskomponente 2-Aminobiphenyl eingesetzt werden. Die Umrechnung des Literaturansatzes^[1] ergab folgenden Ansatz:

2-Aminobiphenyl	1.0 eq	59.10 mmol	10.000 g	
Salzsäure (2 N)				144.0 ml
Natriumnitrit	1.1 eq	65.01 mmol	4.485 g	
Kaliumiodid	2.0 eq	118.20 mmol	19.621 g	
Wasser				220 ml

Kommentar [AM7]: Angabe ist in hochgestellten Klammern, ohne vorangestelltes Leerzeichen.

Kommentar [AM8]: Tabellen ohne Rahmen!

Kommentar [AM9]: Angaben mit Dezimalpunkt; Leerstelle zwischen Zahl und Einheit.

Kommentar [AM10]: Angaben der Stoffmengen und Massen wie folgt: Bei Stoffmengen ≥ 0.1 mol Angabe der Stoffmenge in mol mit DREI Nachkommastellen und Angabe der Masse in g mit ZWEI Nachkommastellen. Bei Stoffmengen < 0.1 mol Angabe der Stoffmenge in mmol mit ZWEI Nachkommastellen und Angabe der Masse in g mit DREI Nachkommastellen (falls Masse ≥ 1 g) oder in mg OHNE Nachkommastellen (falls Masse < 1 g).

Kommentar [AM11]: Angaben in ml bei Chemikalien mit einer Nachkommastelle, außer Volumen ≤ 5 ml, dann zwei Nachkommastellen.

Kommentar [AM12]: Angaben in einheitlichen Dimensionen in Abhängigkeit von der Unterschusskomponente (hier: Angabe der Stoffmenge des Kaliumiodids in mmol).

Kommentar [AM13]: Angaben von Lösungsmitteln ohne Nachkommastelle.

Kommentar [AM14]: Kein Zeilenumbruch zwischen Zahl und Einheit; Festes Leerzeichen: Strg + SHIFT + Leertaste.

Kommentar [AM15]: IMMER festes Leerzeichen zwischen Zahl und Einheit.

Kommentar [AM16]: NICHT die Vorschrift abschreiben, SONDERN EIGENE Beobachtungen aufschreiben.

3. Durchführung^[2]:

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Tieftemperaturthermometer wurde eine Lösung aus 10.000 g (59.10 mmol) 2-Aminobiphenyl in 144.0 ml 2 N Salzsäure vorgelegt und mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung auf unter 0 °C abgekühlt.

Es wurden 4.485 g (65.01 mmol) Natriumnitrit, gelöst in 20 ml Wasser, zugetropft. Dabei stieg die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 20 °C an und die Lösung färbte sich violett.

Nach vollständiger Zugabe der Natriumnitritlösung wurde die Reaktionslösung noch

45 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in eine Lösung aus 19.621 g (118.20 mmol) Kaliumiodid in 200 ml Wasser gegeben und über Nacht gerührt.

Die Reaktionslösung wurde zunächst mit Diethylether (4 x 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Anschluss mit 3 N Salzsäure (3 x 150 ml), mit gesättigter Natriumcarbonatlösung (1 x 200 ml), mit Wasser (1 x 200 ml), mit 10 %iger Natriumthiosulfatlösung (1 x 200 ml), mit Wasser (1 x 200 ml) und abschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung (1 x 200 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Als Rohprodukt wurden 20.00 g 2-Iodbiphenyl als dunkler Sirup erhalten. Zur Feinreinigung wurde fraktionierend destilliert. Das Produkt wurde bei einer Kopftemperatur von 120-122 °C bei 0.07 mbar als farblose Flüssigkeit erhalten.

Kommentar [AM17]: Es soll im Passiv und in Vergangenheit geschrieben werden! Keine Personalisierungen (ich oder man)!!

Kommentar [AM18]: Standardformulierung, genau wie „aus einem Lösungsmittel umkristallisiert“ wird.

Kommentar [AM19]: Weiße Kristalle sind SEHR selten, meistens sind diese FARBLOS.

4. Ausbeute:

16.554 g (59.10 mmol) = 100 %

15.800 g (56.40 mmol) = 95 % (Lit.^[1]: 85 %)

Kommentar [AM20]: Literaturstellen vor dem Satzzeichen.

5. Physikalische Daten des Produktes:

2-Iodbiphenyl

Siedepunkt

Lit.^[1]: 121-123 °C (0.07 mbar)

Exp.: 120-122 °C (0.07 mbar)

Brechungsindex

Lit.^[2]: $n_D^{20} = 1.3456$

Exp.: $n_D^{24} = 1.3434$

Umger.: $n_D^{20} = 1.3454$

Kommentar [AM21]: Bei Feststoffen ist der Schmelzpunkt anzugeben.

Kommentar [AM22]: Die Formel zur Umrechnung des Brechungsindex bei verschiedenen Temperaturen ist im Organikum zu finden.

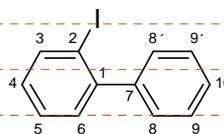
6. Spektrenauswertung:

IR-Spektrum (NaCl, flüssig): $\tilde{\nu} = 3020$ (=C-H-Valenz, Aromat), 1600, 1490 (Ringschwingung, Aromat), 770 (=C-H-Deformation, 1,2-disubstituierte Benzole) cm^{-1}

Kommentar [AM23]: Feststoffe werden so angegeben: (KBr, fest).

Kommentar [AM24]: Punkt nach den jeweiligen Angaben.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.04$ (ddd, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, H-4), 7.32 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz 1 H, H-6), $7.35-7.46$ (m, 6 H, H-5, H-8, H-9, H-10), 7.98 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1 H, H-3) ppm.



Kommentar [AM25]: Kopplungskonstanten werden mit einer, δ -Werte mit zwei Nachkommastellen angegeben!

Kommentar [AM26]: Atome in der Formel sollten nach IUPAC oder einer anderen sinnvollen Nummerierung gekennzeichnet sein.

Kommentar [AM27]: Bei Multipletts wird immer der Bereich des Signals angegeben.

Kommentar [AM28]: Siehe Kommentar 22.

Kommentar [AM29]: δ -Werte werden mit zwei Nachkommastellen angegeben!

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 98.62$ (C-2), 127.63 (C-8, C-8'), 128.09 (C-5), 128.15 (C-10), 128.81 (C-4), 129.33 (C-9, C-9'), 130.10 (C-6), 139.58 (C-3), 144.26 (C-7), 146.71 (C-1) ppm.

7. Mechanismus^[3-5]:

Im ersten Teil der Reaktion erfolgt eine Diazotierung des primären aromatischenamins **1**. Zunächst bildet sich aus Natriumnitrit und Salzsäure das nitrosierende Agens in Form des Nitrosylchlorids, das das primäre Amin 2-Aminobiphenyl **1** am Stickstoffatom unter Abspaltung eines Chloridions elektrophil angreift. Das entstandene Kation **2** stabilisiert sich in der wässrigen Lösung durch Abgabe eines Protons, wobei ein Nitrosamin **3** gebildet wird. In Folge einer intramolekularen Protonenwanderung stellt sich ein Tautomeriegleichgewicht zum entsprechenden Diazohydroxid **4** ein. In der sauren Lösung wird das Diazohydroxid **4** unter Bildung des Diazooxoniumions **5** protoniert. Unter Abspaltung von Wasser resultiert das Diazoniumsalz **6**.

Das Diazoniumkation **6** ist durch den aromatischen Ring mesomeriestabilisiert. Im zweiten Teil der Reaktion erfolgt eine Sandmeyer-Reaktion.

Das Diazoniumkation **6** wird mit Kaliumiodid umgesetzt, wobei zunächst das Diazoradikal **7** sowie ein Iodradikal gebildet werden. Das Iodradikal reagiert mit einem in der Lösung vorhandenen Iodanion zu einem Diiodradikalanion, das in der Radikalkettenreaktion sowohl als Kettenstarter als auch als Kettenträger fungiert.

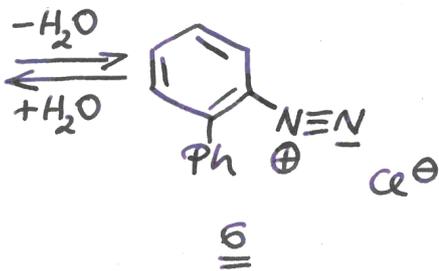
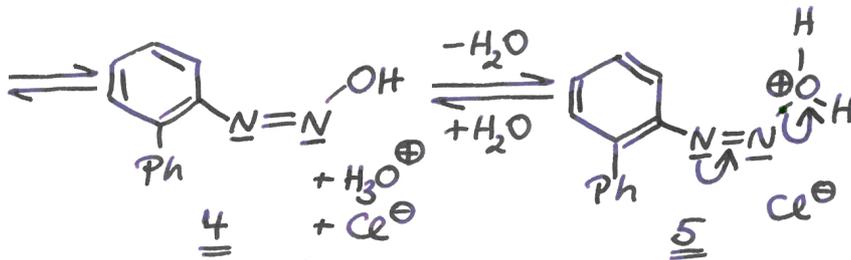
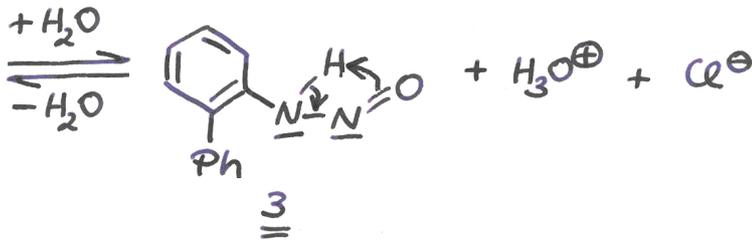
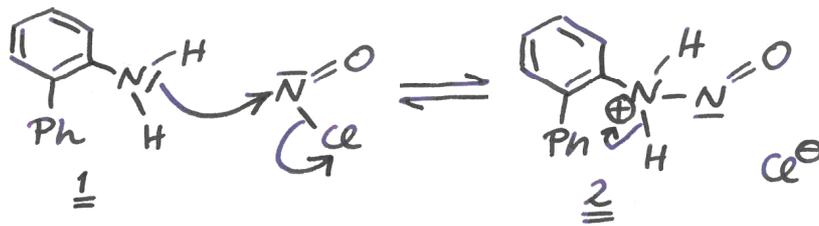
Der Kettenstarter reagiert mit dem Diazoniumkation **6** unter Iodabspaltung zum Diazoradikal **7**, das unter Freisetzung von Stickstoff das Arylradikal **8** bildet. Gleichzeitig reagiert Iod mit einem Iodanion zu einem Triiodidanion, das zusammen mit dem Arylkation das gewünschte Produkt 2-Iodbiphenyl **9** sowie den Kettenträger bildet. Die Radikalkettenreaktion verläuft weiter, bis ein Kettenabbruch durch Kombination zweier Radikale erfolgt.

Kommentar [AM30]: Für den Mechanismus ist die einschlägige Literatur zu verwenden!! Präsenz ist zu verwenden!

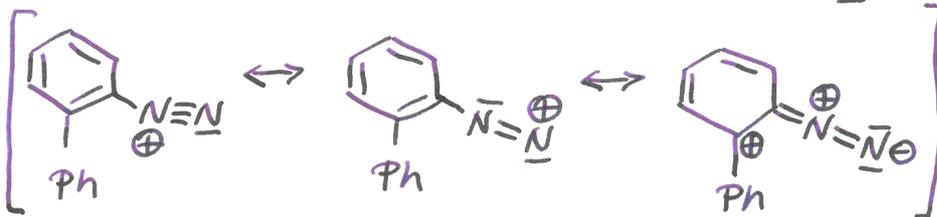
Kommentar [AM31]: Die Strukturformeln sind per Hand ins Protokoll zu zeichnen (separates Blatt)!

Kommentar [AM32]: Nummer der Verbindung FETT.

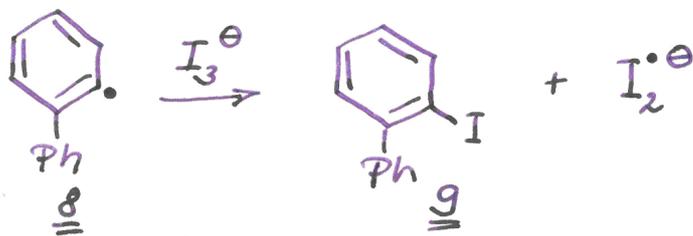
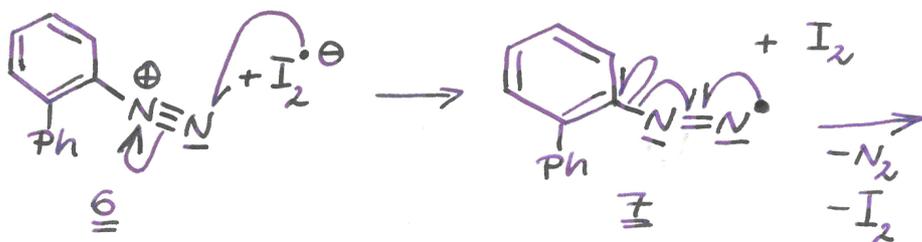
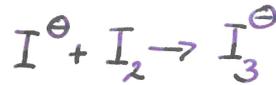
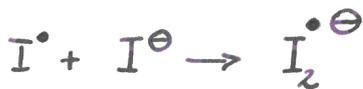
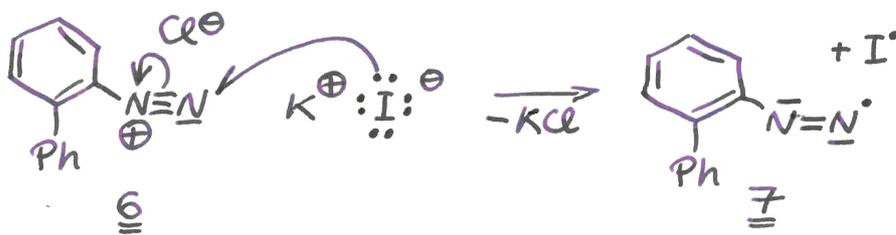
Diazotierung:



Mesomeriestabilisiertes Diazoniumion: 6



Sandmeyer-Reaktion:



8. Abfallentsorgung:

Kommentar [AM33]: Keinen Laborslang!! (z.B. NICHT HKW-Behälter, SONDERN Behälter für halogenierte Kohlenwasserstoffe).

Die nach Extraktion mit Diethylether und die nach Waschen mit Salzsäure verbleibenden wässrigen Phasen wurden im Behälter für saure wässrige Lösungsmittelabfälle entsorgt. Die weiteren Waschlösungen wurden im Behälter für basische wässrige Lösungsmittelabfälle entsorgt. Das Trocknungsmittel wurde in den Feststoffbehälter gegeben. Das mittels Rotationsverdampfers abgetrennte Lösungsmittel wurde in dem Behälter für halogenfreie Kohlenwasserstoffe entsorgt.

9. Literatur:

- [1] R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6906-6921.
- [2] Hausvorschrift.
- [3] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen der organischen Chemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart **1998**, S. 94-96.
- [4] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart **2004**, S. 621-622.
- [5] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Elsevier - Spektrum Akademischer Verlag, München **2004**, S. 247-248.

Kommentar [AM34]: Format für einen verwendeten ARTIKEL; auf FETT- und KURSIVSCHREIBWEISE und auf SATZZEICHEN ist zu achten!

Kommentar [AM35]: Format für ein verwendetes BUCH; auf FETT- und KURSIVSCHREIBWEISE und auf SATZZEICHEN ist zu achten!