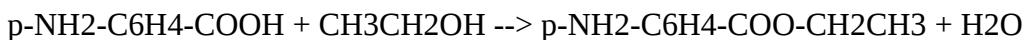


## Benzocain:

Darstellung von Benzocain (p-Aminobenzoësäureethylester in Anlehnung an Organikum 15. Aufl., p. 498 A.



31.8.2008

In einem 250 mL-Rundkolben mit Glasperlen, der in einem Heizpilz fixiert wird, wird 50 mL abs. Ethanol vorgelegt und hierin unter Rühren langsam 8 mL (tats. 15,4g; 0,14 mol für 96%-Säure) konz. Schwefelsäure eingegossen, wobei der Alkohol für Sekundenbruchteile aufsiedet und es werden bald darauf zu der noch heißen Lösung, um Wasseranziehung aus der Atmosphäre zu vermeiden, 0,1 mol PABA (13,7 g tats.) zugegeben, wobei mit 10 mL abs. Ethanol nachgespült wird. Es wird ein Rückflusskühler aufgesetzt und oben auf diesem ein mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr angebracht. Die entstandene milchige Suspension (wie extrem dünner Pfannenkuchenteig) wird auf der niedrigsten Stufe des Heizpilzes erhitzt, wobei die Lösung bald mäßig stark ins Sieden kommt. Man sieht, dass die Opazität der Lösung langsam abnimmt. Nach gut einer 3/4 h ist die Lösung völlig klar und von schwacher hellbräunlicher Färbung. Es lässt hieran der Fortschritt der Reaktion erkennen, denn Benzocain ist anders als PABA zumindest in der Hitze gut alkohollöslich. Nach 4 Stunden Rückfluss wird ein Destillationsaufsatz (Thermometer nicht notwendig,  $\text{CaCl}_2$ -Rohr aber!) an Stelle des Rückflusskühlers angebracht (beim zwischenzeitlichen Abkühlen scheidet sich etwas ab, löst sich dann wieder) und der Alkohol zur Hälfte bis zwei Drittel rapide (Heizpilz Stufe 2) abdestilliert. Es wird nach Auffangen von 36 mL Destillat (ca. 3/5 des Alkohols) das Erhitzen beendet und vor Feuchtigkeit geschützt erkalten gelassen. Es wird zusätzlich mit fließend Wasser gekühlt, wobei der Kolbeninhalt zu einer festen, kristalldurchsetzten, schwach perlmuttglänzenden Masse von schwacher Färbung (off-white bis leicht beige-orange) erstarrt. Der Rückstand wird nachdem Erkalten unter externer Kühlung mit Wasser oder Eis langsam in 170 mL dest. Wasser eingerührt. Der Kolben wird noch mit zwei Portionen Wasser zu je 15 mL nachgespült.

Es resultiert keine Lösung, obwohl der basische Ester naturgemäß ein Salz zu bilden vermag. Erst nach Abkühlen der Lösung wird unter weiterer Kühlung durch sehr langsames Einröhren einer erkaltenen Lösung von 20 g Natriumhydroxid (0,5 mol) in 150 mL dest. Wasser das Produkt umgefällt. Da Einschlüsse zu befürchten sind wird dreimal mit je 50 mL Ether ausgeschüttelt, wobei bei der ersten Extraktion schwerlich alles in Lösung zu bringen ist. Neben einer farblosen wässrigen Phase wird eine gelbliche, klare Etherphase erhalten. Es wird noch mit wenig Ether nachgespült und in einem 250 mL Stehkolben über Nacht mit Natriumsulfat (wasserfrei, etwa ein paar Teelöffel) getrocknet.

7.9.2008

Durch eine recht grobe Glasfilternutsche wird direkt in einen 250 mL Rundkolben filtriert, was auch ohne saugen gut geht. Es wird das Trockenmittel mit zwei Portionen Ether zu je 20 - 25 mL gewaschen, wobei auf gute Durchmischung zu achten ist (das Trockenmittel backt zusammen), hiermit wird auch gleich die Nutsche gewaschen. Es wird dann entweder bei normalem Druck der Ether abdestilliert oder man rotiert ein. Es wird auf ca. 60 - 70 °C erwärmt. Der Kolben wird abgenommen und sobald Verfestigung einsetzt gedreht und geschwenkt, so dass am Ende möglichst nichts an den Wandungen hängt und sich alles zu einem semi-soliden "Knödel" (bair. für "Kloß") zusammenballt (Kristallisation scheint exotherm!). Es wird der Kolben weiter so bewegt wobei mit einer Heißluftpistole gelegentlich Luft durch den Kolben geblasen wird, gelegentlich gelinde von außen geheizt wird (das Benzocain, Smp 88 - 90 °C (Fluka-Katalog) soll nicht schmelzen!). Der schließlich mehr und mehr trockene Knödel zerfällt schließlich zu Kristallen (teils fein, teils grob)

von schwach beiger Färbung. Es wird Luft eingeblasen bis kein Ether mehr wahrgenommen werden kann. Das Produkt wird unter Zuhilfenahme eines Spatels in ein Vorratsgefäß transferiert. Durch auswaschen mit wenigen mL Ether und freiwilliges Verdunstenlassen des selben kann noch  $\leq 0,1$  g Produkt erhalten werden. Gesamtausbeute = 14,4 g; MW (Benzocain) = 165,2  $\Rightarrow$  14,4 g / 165,2 g / mol = 0,0872 mol = 87,2 % d. Th. passt scho!

Die Mischung wird noch einige Minuten sich selbst überlassen, dann wird abgenutscht, wobei mit drei Portionen Wasser zu je 100 mL gewaschen wird (in 400 mL Wasser ist lediglich 0,16 g Ester löslich (und das vermutlich nicht sehr schnell), also keine Angst). Es wird dann gut trockengesaugt und an der Luft getrocknet. Ausbeute g ( mol; % d.Th.). Reinigung evtl. durch Umfällen (oder Umkristallisation, aber woraus?)

### **Bisphenylazonaphthalindiol:**

3-4 Tr. Anilin werden mit überschüssigem NaNO<sub>2</sub> versetzt und beides mit 5 mL HCl 7 % gelöst (Gasentw. + Gelbf.). Es wird sogleich mit 5 mL H<sub>2</sub>O verd. (Gas lässt nach, fast farblos). In einem weiteren Gefäß wird 2,7-Naphthalindiol (Unterschuss, eine Spatelspitze des voluminösen Stoffes und wird mit ca. 6 mL NaOH 11 % + 6 mL H<sub>2</sub>O unter rühren gelöst. Schmutzig gefärbte Lösung. Das Diazoniumsalz wird zum Phenolat gegossen. sofort fällt braunroter Farbstoff aus. Es entweicht Gas. Es wird eine Spatelspitze Harnstoff zugefügt um übersch. HNO<sub>2</sub> zu zerstören. Es entweicht weiter langsam Gas. Es wird stehengelassen. Der Farbstoff löst sich in saurer Lösung mit blassoranger Farbe, in alkalischer mit intensiverer Kirschröter Farbe. Ist aber insgesamt weitgehend wasserunlöslich. Nach 2 Wochen stehen wird abgesaugt und mit reichlich Wasser gewaschen. In org. LSM ist der Farbstoff mit kräftiger roter Färbung löslich.

### **Cyclohexen:**

Synthese von Cyclohexen nach Vogel, Phosphorsäure-Methode

Apparaturen:

500 mL 3-Hals RBF  
Schliffthermometer  
Quickfit mit Thermometer  
Hempelkolonne, 40 cm, vakuumisiert, Braunschweiger Wendeln  
einfache Destillationsbrücke mit Liebigkühler  
Intensivkühler für absteigende Destillation  
Vorlage mit Gashahn (Druckausgleich)

es werden 78 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % vorgelegt und unter Heizen 400 mL (ca. 383 mL, also 3,82 mol) Cyclohexanol binnen 1 1/2 h zugegeben. Keine Destillation, aber c-Hexen (Geruch!). Auch bei Badtemperatur 350 quasi keine Dest. Erst bei 400, aber dann viel zu schnell (T >> 90°). Es erweist sich als unmöglich, eine akzeptable Reaktionsgeschwindigkeit mit den geforderten Werten zu vereinbaren.

31.7.2008

Das Ölbad wird durch Heizpilz ersetzt (Stufe III / III) Es wird daher bei ca. 2 Tropfen Destillat / sec. gearbeitet. Die Temperatur im Sumpf ist dabei recht konstant bei ca. 165 °C (bp Cyclohexanol = 160 - 161 °C). Im Destillat scheidet sich aber neben einer dominierenden oberen Phase kontinuierlich Wasser ab, was auf den gewünschten Fortgang der Reaktion ohnehin hindeutet. Wenn

man die Entwässerung der Phosphorsäure (Theorie  $78 \text{ g} * (100\% - 85\%) = 11,7 \text{ g H}_2\text{O} = 11,7 \text{ mL}$ ) vernachlässigt müsste das Produkt zu MW(H<sub>2</sub>O)/MW(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O) aus Wasser bestehen = 18,02 / 100,2 = ca. 18 %, bzw. bei 3,82 mol = 68,9 mL. Es erscheint ausgesprochen zweifelhaft, wie die Rk. laut Vogel bei 250 g Cyclohexanol in weniger als 3 h durchführbar sein soll. In dieser Zeit (ca.) wurden etwa 250 mL org. Phase (Geruch nach Alken und Alkohol) erhalten, daneben nur ca. 23 mL "Wasser". Nachdem fast alles organische abdestilliert war (T im Sumpf fallend, dunkel-rötlich-honigfarbener Rückstand, fängt an wegen Überhitzung an den Rändern zu rauchen), wird abkühlen gelassen, weiteres Wasser (insgesamt nun 33 mL) abgelassen und der organische Teil (trübe) zurück in den Sumpf gegeben. Es wird erneut zügig destilliert (anfangs erhebliches Stoßen!). Nach einiger Zeit sind neben neuen ca. 200 mL org. Phase nun insgesamt 46 mL "Wasser" erhalten worden. Die Wasserabspaltung scheint also in jedem Fall voranzuschreiten. Auch sinkt die Temperatur von Destillat und Sumpf langsam aber sicher (letzterer nun 150 °C, Destillat geschätzt 110 °C (Thermometer defekt)). Nachdem wieder das "Rauchen" einsetzt wird wieder die Destillation unterbrochen. Inzwischen konnten 61,5 mL "Wasser" abgetrennt werden. Es wird folglich entschlossen, noch eine letzte Destillation aus dem Sumpf durchzuführen, dann aufzuarbeiten und schließlich zu rektifizieren. Während schon beim zweiten Durchgang die Mischbarkeit von Destillat und Sumpf zumindest nicht sehr bereitwillig vor sich ging, so scheint nun eine Mischbarkeit gar nicht mehr gegeben (auch kurzes Magnetrühren hilft nicht viel, die Phosphorsäurephase ist zudem eher viskos), was auch für den Fortschritt der Reaktion spricht (wasserunlösliches Cyclohexen wurde gebildet). Um die nun vermutlich noch schlimmeren Siedeverzüge zu beheben wird ein Glasstab in den dritten Hals eingestellt. Der Heizpilz wird nur noch auf Stufe II / III geheizt. Auch in der Wärme tritt keine hundertprozentige Lösung im Sumpf mehr ein (Trübung). Die Sumpftemperatur beträgt zur Mitte der Destillation nur noch ca. 85 °C. Die Temperatur des Destillats beträgt nur noch ≤ 80 °C. Bp Cyclohexen = 80 - 82 °C. Es dürfte also neben bp-erniedrigendem Wasser ziemlich reines Cyclohexen überdestillieren. Ein vierter Durchlauf ist wohl nicht mehr angebracht, zumal die vorher recht konstante Wasserabscheidung nun deutlich rückläufig ist. Nachdem 250 mL (ca.) org. Destillat erhalten wurden, haben sich insgesamt 70,5 mL "Wasser" abgeschieden, die Temperatur im Sumpf ist zunehmend gestiegen (nun ca. 110 °C schon!), am Kolonnenkopf gleichbleibend. Die theoretische Wasserabscheidung wurde also überschritten! Nachdem noch ca. 110 mL überdestilliert sind liegt T im Sumpf, welcher nun aus rotbrauner, viskoser Säure, und darüber ca. 0,5 cm klare, gelbliche organische Phase besteht, gegen 130 °C. Auch am Kolonnenkopf übersteigt T nun 80 °C. Es wird noch weiterdestilliert bis die Sumpftemperatur ca. 160 °C überschreitet, die Kopftemperatur und Destillationsrate beginnen eh zu fallen. Es geht praktisch kein Destillat mehr über am Ende. Im Sumpf befindet sich die trübe rot-orange (wie Blutorangensaft) Säurephase und darüber ca. 3 mm klare, dunkel-rotbraune org. Phase.. Es wurden schließlich 81 mL Wasser erhalten, in sehr genauer Übereinstimmung mit der Summe aus Reaktions- und Säurewasser. An fast klarem, völlig farblosem Cyclohexen wurden > 350 mL erhalten (am Scheidetrichter gemessen also +/- 10 mL oder so. Das Cyclohexen wird in einen Jodzahlkolben auf ca. 5-8 g Magnesiumsulfat gegossen, letzteres bleibt überwiegend freifließend. Volumen auch laut Kolbenskala ca. 350 mL (MgSO<sub>4</sub> natürlich abzuziehen). Das nun völlig klare und völlig farblose Produkt wird nun verschlossen stehen gelassen. Nach ein paar Tagen stehen ist kein freifließendes Trockenmittel mehr vorhanden. Daher wird noch eine Portion hinzugefügt und unter gelegentlichem Schwenken verschlossen stehen gelassen.

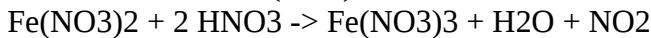
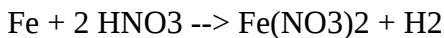
Es wird über Glasfilternutsche abfiltriert und das Produkt als Endprodukt genommen. Völlig klare, farblose, recht leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Ausbeutebestimmung problematisch wegen Waagenlimit. Tara von Flasche + Deckel = 271,0 g.

Inhalt übersteigt auch ohne Deckel (=267,0 g) knapp noch den 500 g Limit. Daher geschätzte Ausbeute 250 g. Dies stimmt auch mit einer Literaturdichte von 0,810 und einem geschätzten Volumen von 320 mL recht gut überein. MW 82,14 => > 3 mol Ausbeute => > 75 % d. Th.. Klingt plausibel. In Vogel Ausbeute ca. 80+%. Klingt also auch plausibel.

Durch Auflösung des Trockenmittels in Wasser konnten noch ca. 10 mL Cyclohexen freigesetzt werden, wovon ca. die Hälfte gefasst wurde. (+ 2-3 % d. Th.)

## Eisen(III)-nitrat:

Darstellung von Eisen(III)-nitrat; eigene Idee



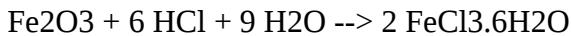
0,30 mol Eisenpulver 1000 Mikron (MW 55,85, sigma 16,9 tats. g) werden mit 80 mL H<sub>2</sub>O auf magnetgerüher (Heizen möglich) werden mit 1,5 mol HNO<sub>3</sub> (MW 63,01, i.e. 94,5 g, sigma 180 g 53%-ige techn. (!) Salpetersäure tropfenweise versetzt. Abgase gehen in Alkali (Sicherheitsflasche). d = ca. 1,265 ==> 142 mL, sigma 150. Abgase problematisch! Mit Schlauch am besten weit nach draussen leiten. Exotherme Rk. Eisen löst sich größtenteils auf, aber viel feiner brauner Schlamm wie Braunstein. Grobes wird abfiltriert (geht mega schlecht, kolloide Lösung bis sehr feine Suspension). Überschüssiges Eisen könnte auch magnetisch entfernt werden! Es wird dann unter Rühren auf der Heizplatte erwärmt. Abgase werden mit Trichter über Schlauch an Pumpe abgesaugt, kein sehr großes Problem. Bald hat sich bei mäßigem Erwärmen praktisch alles gelöst. Es wird erkalten gelassen und die bräunliche Suspension in eine weite Schüssel zum Kristallisieren gegossen. Dies funktioniert aber nicht (hygroskopisch?).

30.11.2008

Nachdem alles über eine Woche staubgeschützt dastand, hat sich außer schwarzem sehr feinen Pulver (Kohle aus Verhüttung bzw. Fe<sub>4</sub>C<sub>3</sub>?) jedoch nichts abgesetzt. Es wird filtriert und ebenfalls in einem offenen Becher eingedampft.

Weiteres Experiment:

Eisenchlorid Hexahydrat, als Outlet für minderwertige 30 % HCl und rotes Eisenoxid



Esv werden 1/2 mol rotes Eisenoxid (MW 159,7 g, also 80 g) mit 3,5 mol techn. 30+% HCl erwärmt (MW 36,45 ==> 127,6 g HCl ==> 425 g Salzsäure; d(30%HCl) = 1,15 g/mL ==> 370 mL techn. HCl) im Heizpilz. Es wird nach 4 h Sieden von recht wenig ungelöstem Oxid (besser länger Sieden oder zusätzlich Rühren) abgegossen und der feste Rückstand (rot-braun unverändertes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit etwas Wasser gewaschen. Es entsteht eine Lösung von nicht ganz 400 mL Volumen und tief-braun-oranger Farbe.

30.11.2008

Nachdem die Lösung staubgeschützt sich selbst überlassen war ist sie in der Kälte au...ffällig viskos geworden und es hat sich wenig halbamorpher Niederschlag abgesetzt. Unter diesen Bedingungen wohl kaum Kristallisation zu erwarten.

Für das Produkt wird folgende Stöchiometrie erwartet:



Da unvollständiger Umsatz besteht und zudem die Dichte von Salzlösungen > 1 ist, dürfte ein Reduktion des Volumens um / auf die Hälfte durchaus adäquat sein. Da HCl-Überschuss besteht, hoffentlich keine Hydrolyse zu erwarten. Es wird folglich unter Rühren auf der Heizplatte eingedampft.

## **GABA:**

5.7.2008

1/10 mol Scale

0,3 mol GABA 30,9 g (tats. 31,7 g, etwas klumpiges 99 % Material)

0,3 mol NaNO<sub>2</sub> 20,7 g - sigma 22 g (tats. 22,7 g 98 % Material)

70 mL H<sub>2</sub>O

Es wird aus obigen Zutaten eine fast Lösung (kaum Bodensatz) erhalten, die schnell geblich wird und wenig schäumt. Es wird unter Eiskühlung ein wenig gerührt, bis eine klare, gelbliche Lösung erhalten wurde.

Dann werden unter kräftigem Rühren 30 mL rauchender HCl tropfenweise zugesetzt (in eisgekühltem 250 mL RBF, mit 100 mL Tropftrichter), ca. 1 Tr / 3 sec. Die Lösung wird trübe, Stickstoff und etwas stickoxide (braun-rot) entwickeln sich. Das Abgas wird über einen Schlauch ins freie geleitet. Da kurz unbeaufsichtigt muss die Reaktionsmischung trotz Rühren, Kühlen und großzügig dimensioniertem Gefäß übergeschäumt sein. Ein bis zwei mL sind im Schlauch verloren, der Rest geht teilweise (20 - 30 mL) in die HCl die braun, warm und schäumend wird. Der Rest der HCl wird nun möglichst rasch zugetropft. Das Eis ist dann verbraucht und es wird einfach rühren gelassen.

6.7.2008

Nach Stehen über Nacht ist eine klare, praktisch kein Gas mehr entwickelte Lösung erhalten worden. Farbe wie heller Urin. Vermutlich NO<sub>x</sub> vorhanden. Es werden Harnstoffperlen in die Mischung geworfen (geschätzt 1 g) und es wird gerührt. Der Tropftrichter wird mit ein paar mL in die Rk.-Mischung gespült und der Schlauchanschluss wird durch einen 40 cm Kugelkühler ersetzt. Der Rührer wird durch einen Heizpilz ersetzt und es wird kräftig geheizt. Weil das Kühlwasser bissel spät angeworfen wird, entweicht ein wenig Destillat (vielleicht eh nicht schlecht). Es wird destilliert bis Salz im Sumpf (gelb, klar) auszufallen beginnt. Das Destillat ist klar und farblos. Nachdem gut 70 mL Destillat erhalten wurden, wird das Sieden stoßartig weil Salz ausfällt - in Übereinstimmung mit der Literatur bzgl. des Volumens. Nach Erkalten wird der Kühler noch mit 5 mL H<sub>2</sub>O gespült. Die so erhaltenen gut 75 mL Destillat werden angenommen 100 g / L zu enthalten (auf 70 mL ber., Lacton, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, MW = 4 \* 12,01 + 6 \* 1,001 + 2 \* 16 = 48,04 + 6,01 + 32 = 86,05 g / mol), folglich sollten 7 / 86,05 mol enthalten sein, entsprechend 81 mmol. Es werden 40,5 mmol Pottasche, sigma da ungiftig 45 mmol (MW 138,2), also 6,22 g, sigma 6,3 g zugefügt zum Destillat und dieses in offener Schale eingedampft. Es wird eine gelbe Flüssigkeit erhalten, bis zum Schluss klar, schließlich Kristallhaut und Blasenwurf. Nachdem viel festes sich abgeschieden hat und praktisch keine Blasen mehr geworfen werden, wird aus Angst vor Zersetzung erhitzt aufgehört. Es wird eine 'off-white' bis sehr hell-beige sehr zähe Paste (Schmierseife!) erhalten. Ausbeute 10,3 g. Theorie: C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>K. - MW = 142,15 g/mol => 11,5 g = 90 % d. Th.. sehr unsichere Berechnung und sicher Wassergehalt. Daher Ausbeute vermutlich 70 - 80 % d. Th..

## **Hydrazinsulfat:**

Darstellung von Hydrazinsulfat nach ...

Es soll die Verwendung von DanKlorix als sehr billige Chlorquelle geprüft werden.

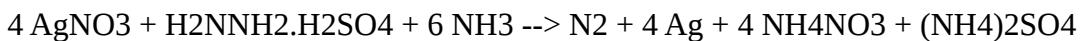
Enthält 2,8 g NaOCl (MW = ca. 23 + 16 + 34,5 = 73,5 g/mol) auf 100 g, wegen Zersetzung (Flasche

ist etwas älter, etc.) wird trotz wohl erhöhter Dichte als 2,8 g / 100 mL gerechnet. 1000 mL enthalten demnach 28 g bzw. 0,38 mol. Ideal wären eher 1 mol. Wegen Zersetzung ist Konzentration nicht möglich. Leider kein Chlorat etc. zur Verfügung. Verstärkung wäre mit Hypobromit möglich.

Apparatur: 2000 mL Rundkolben mit Tropfenfänger

In 1000 mL Danklorix (blaue Sorte) werden 47 g NaOH techn. unter Wasserkühlung gelöst. Es wird gekühlt bis Klärung eintritt. Nebenbei wird eine Lösung von 1 g Gelatine und 30 g Harnstoff in 50 mL dest. Wasser durch Erwärmen bereitet und die noch warme Lösung zum Chlor gegeben. Es tritt sofort starke Trübung auf, die als 4 cm dicke feine Schaumschicht an die Oberfläche tritt. Die Gasentwicklung lässt bald nach, die Lösung hat sich geringfügig erwärmt. Es wird dann unter Rühren im Ölbad geheizt, jedoch nicht bis zum Sieden. Ab ca. 40 - 60 °C setzt zunehmend Gasentwicklung ein. Sie bleibt aber sehr feinperlig, es entsteht kein Schaum mehr. Nach ca. 2 h Heizröhren ist die Reaktionsmischung entfärbt (fast völlig) und es entsteht praktisch kein Gas mehr. Es wird über Nacht erkalten gelassen.

Unter Kühlung wird mit verd. Schwefelsäure (ca. 40 %) neutralisiert (Vorsicht!) und sauer gestellt. Es werden 47 g / 40 (g / mol) = 1,175 mol H<sup>+</sup> für die Lauge, sowie 2 \* 30 g / 60 (g / mol) = 1 mol H<sup>+</sup> für Harnstoff bzw. Hydrazin benötigt. Es werden also ca. 1,1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> benötigt, also ca. 1,1 \* 98 g = 108 g. Als 96 %-Säure 112 g. Für d = 1,84 sind dass 61 mL. Da Überschuss nicht schadet werden 70 mL zugegeben. Nach geringfügigem Abdampfen und Erkalten und zufügen eines Impfkristalls (durch Eindampfen eines aliquots zu erhalten) wird eine erste Fraktion recht schöner, bis mehrere mm großer Kristalle (überwiegend rechteckige Tafeln) erhalten. Bruttogewicht 12,1 g (Tara 5,2g), Netto 6,9 g. Durch Gasentwicklung / Silberspiegel mit AgNO<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O ist Hydrazingehalt nachgewiesen:



Durch weiteres Eindampfen wird eine etwas weniger schön, aber immer noch recht gut kristallisierte Fraktion erhalten. Brutto 16,7 g, Netto 11,1g. Durch Stehenlassen wird noch eine undeutlich kristallisierte Fraktion erhalten, brutto

Die beiden ersten Fraktionen (minus aliquot für obigen Nachweis), zus. 17,7 g werden in einem 50 mL Rundkolben mit 18 g grob zermörsertem KOH zusammengebracht. Die Reaktion setzt allzu plötzlich ein, sogar vor H<sub>2</sub>O-Zugabe! Hierdurch geht wohl ein bisschen Produkt "in Rauch auf". Es wird eine einfache Destillationsapparatur konstruiert, etwas Wasser zugegeben und sofort das Thermometer aufgesetzt. Es wird dann mit dem Spiritusbrenner erhitzt. Bei einem Temperaturintervall von 106 - 113 ° gehen 6,4 g verd. Hydrazinhydrat als klare, farblose, betäubend fischig riechende Flüssigkeit über. Es wird durch auseaschen des Kühlers noch wenig sehr verd. Produkt erhalten. Sogar das verd. Produkt gibt mit überschüssiger 10%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine reichliche farblose Fällung, die dem vorhin erhaltenen Hydrazinsulfat durchaus ähnelt.

Wird das Produkt als reines Hydrazinhydrat berechnet so ergibt sich eine maximale Ausbeute von: MW(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) = ca. 50 g / mol ==> 6,4 g / 50 g / mol = 0,128 mol bzw. 34 % auf Danclorix berechnet bzw.

MW(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = ca. 130 g / mol ==> 17,7 g / 130 g / mol = 0,136 mol d.h. fast quantitativ (hahahaha)

Idee p-Toluolsulfonsäurehydrazid Schotten-Baumann-Style

- hätte den Vorteil, dass kein Hydrazin als Hydrochlorid verloren geht
- überschüssiges Tosylchlorid (auch dieses, um ja kein Hydrazin zu vergeuden) dürfte zu gut wasserlöslichem Alkalitosylat zersetzt werden

Plan:

0,5 g "Hydrazinhydrat" eigentlich 10 mmol (eher weniger!) werden mit 15 mmol Tosylchlorid (ca. 2,8 g) in 6 mL THF gelöst und es wird eine Lösung von 17 mmol KOH (MW = 56,1; Gehalt als 85 % angenommen) ==> 1,1 g; sigma 1,2 g in 2 mL H<sub>2</sub>O zugegeben und mit etwas THF nachgespült. Am Ende 0,9 g N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O + 4,2 g TsCl + 1,9 g KOH + 3,9 mL H<sub>2</sub>O + m14 mL THF umgesetzt. Die wässrige Lazge wird unter Kühlen und Schwenken mit den restl. Reaktanden zusammengebracht. Es setzt sich eine gelbliche untere Phase ab und bald entsteht ein farbloses Kristallisat (es bildet sich auch ein recht großer schwarzer Partikel zusammensetzung unbekanntP????), nachdem sich die Lösung zeitweilig merklich erwärmt hat. Nach einigen Tagen hat sich neben einem recht voluminösen, grobkristallinen farblosen Niederschlag eine einheitliche farblose flüssige Phase gebildet. Unerwarteterweise reagiert die Lösung sauer?!

### **Menthon:**

Darstellung von Menthon aus natürlichem (?) Menthol durch Oxidation mit Kaliumdichromat nach OrgSyn

In einem 500 mL Iodzahlkolben werden statt 60 g Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,2 mol 59 g) techn. Kaliumdichromat (MW 294,2; tats. 59,7 g) vorgelegt und erst mit 300 mL H<sub>2</sub>O (tats. erst 260 mL und dann der Rest zum Nachspülen von Messzylinder, etc.) und dann mit 27 ccm conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (etwas weniger als 1/2 mol) versetzt. Es wird geschwenkt und mit dem Magnetrührer gerührt, bis alles in Lösung gegangen ist. Dann wird 45 g Menthol (tats. 45,1 g) in zwei Portionen zugegeben. Es wird die Temperatur gelegentlich mit dem Thermometer in der Lösung geprüft. Erst nach Zugabe beider Portionen steigt sie deutlich an. Durch gelindes Erwärmen mit der Heizpistole wird die Reaktion richtig angestoßen und bei Eintauchen des Thermometers können bis zu 60 °C verzeichnet werden. Es wird noch 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung ist dann nur noch lauwarm. Das Menthol ist dann über einen dunklen schmierigen Teer in ein bräunliches trübes, wenig zähes Öl übergegangen, welches auf der sehr dunklen, fast schwarzen wässrigen Phase schwimmt. Auch der scharfe Geruch des Menthols ist einem immer noch minzigen, aber süßlicherem und weit milderem Geruch gewichen. Es werden ca. 150 mL Diethylether (trocken, aus Phenylhydrazinsynthese abrotiert; Annahme: evtl. vorh. PhNHNH<sub>2</sub> wird von der sauren wässrigen Lsg. aufgenommen) zugegeben und im Scheidetrichter von der wässrigen Phase (Sondermüll!) abgetrennt. Die etherische Lösung wird dreimal mit je ca. 60 mL ca. 5 % Natronlauge ausgeschüttelt. Schon nach der ersten Ausschüttelung ist die braune Farbe fast verschwunden. Am Ende ist die Lösung klar und erscheint dem unbewaffneten Auge praktisch farblos. Es wird einrotiert und der klare beinahe farblose Rückstand unter Nachwaschen mit etwas Ether in einen 100 mL Rundkolben mit kurzer Vigreuxkolonne und Mikrodestille mit ca. 10 cm Liebigkühler überführt. Es wird mit einem Heizpilz geheizt (Regelung der Heizung durch Höhenverstellung von Apparatur oder Heizpilz) und bei Normaldruck destilliert. Erst wird der Ether abdestilliert (langsam, Schäumen tritt auf, aber nicht exzessiv). Leider wurde der Beginn der Menthondestillation verpasst, so dass die erste Fraktion redistilliert werden müssen wird. Es werden aber 28,8 g eines farblosen, charakteristisch riechenden (süß, minzig, etwas aromatisch bis fruchtig), kaum viskosen Öls erhalten. Siedebeginn bei 204 °C, das meiste um 207 °C, am Ende wenig bis 209 °C (Lit. 204 - 207 °C).

26.10.2008

In der gleichen Apparatur (wurde nicht demontiert) wird der "Vorlauf" nochmal fraktioniert.

## **Oxafentanyl:**

23.10.2008  
[deleted]

## **PEP:**

PEP-Synthesis by Dieckmann-Condensation with a elemental sodium as condensing agent.

25.8.2008

A sodium dispersion is prepared in a 2 L RBF, equipped with a calcium chloride drying tube, from 1,2 mol of sodium (27,6 g; tats. <=28 g, > 10 % excess) and 500 mL of toluene. Again the dispersion is not too good, because it is too coarse. Some of the sodium takes on a copperish tinge?! The dispersion was allowed to cool over night.

The drying tube is then replaced with a two neck adapter. The side one of the necks is fitted with a dropping funnel (100 or 250 mL), the main neck is fitted with an effective reflux condenser (there should be no boiling during the reaction, but the hydrogen evolved will carry a lot of toluene away unless cooled as much as possible) and the drying tube is placed on top of this. If a two neck RBF is available, the side neck (stoppered before) is fitted with a thermometer to measure the reaction mixtures temperature. Alternatively the thermometer may be attached to the reflux condensers glass coil with the aid of some steel, aluminium or copper wire (burn or strip away any isolating plastic, this will dissolve and contaminate your goods otherwise!!!), but this will require a good deal of patience and dexterity.

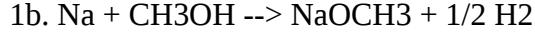
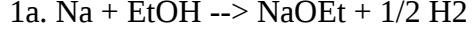
Depending on the model of hotplate-stirrer the heating is set to < 100 °C after an initial heat up, because the reaction is exothermic and little external heat is required. There is added portion- or dropwise with stirring 305 g of the bisester (1,04 mol), the temperature is best kept around 75 - 85 °C. At this temperature the mixture rapidly turns brown and dark and a steady evolution of gas (hydrogen! flammable!) is observed. To ensure a smooth start of the reaction, the dropping funnel is best prefilled with 1.5 mL of absolute ethanol and then one third of the bis-ester is added to the dropping funnel. When this mixture is added to the reaction, the ethanol will etch the sodium and in the form of the ethanolate-ion will serve as basic catalyst. Then the remaining two thirds of the bis-ester are placed in the dropping funnel and added to the reaction mixture. Compared to the NaH-method, the gas is evolved as comparatively large bubbles, so not much foaming ensues. It takes about two hours to completely add the bis-ester. The bis-ester is rinsed into the reaction mixture with two 10 mL portions of toluene. After ca. one more hour T has fallen to ca. 70 °C. Therefore the heating is set to < 150 °C. This serves to keep the reaction mixture at 80 - 85 °C. At this point the brown color has been replaced by a dirty brownish green not observed the last time. There is still vigorously evolved hydrogen around the sodium pieces which are still around. Stirring could be dispensed with at this point because the sodium lumps whirling around nicely agitate the mixture, although it does have the advantage that the mixture doesn't froth at all. After 3 - 4 more hours of stirring at 75 - 80 °C the evolution of gas has practically ceased and no more sodium is visible. On standing the mixture separates into a clear liquid (greenish brown) and a fine solid.

30.8.2008

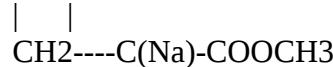
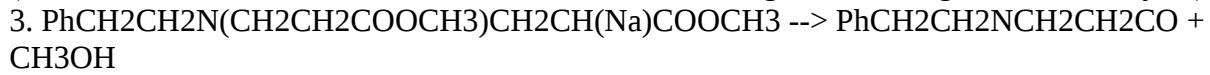
After standing for half a week the liquid is still almost clear (less than before) but has taken on a reddish orange color. The precipitate is moderately voluminous and seems to be more or less colorless. Stirring is resumed and the stir-bar is barely able to get started (some shaking or manual stirring might be necessary) and there results a yellowish-beigish suspension that looks close to

homogenous. There is then added quite rapidly (within 2 or 3 minutes) 100 mL of distilled water. There is no exothermic reaction or development of gas. After about half the amount has been added, the mixture gradually clears up to a brown solution. The last chunks of yellow stuff dissolve very reluctantly, so stirring is continued. There sets in a slight warming but this completely harmless (T remains < 35 °C) and a little gas is evolved. This may be due to traces of unreacted sodium.

The following overall reactions are proposed:

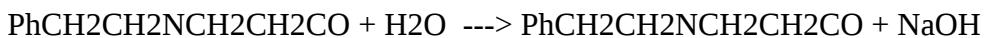


(the EtOH formed reacts with more sodium metal according to 1., leading to a reaction cycle)

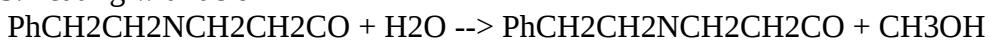


(the methanol formed also reacts according to 1.)

4. water is added:



5. heating with acid



6.  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CO} + \text{CO}_2$



Required total: 700 mL distilled water; 350 mL hydrochloric acid

After a few minutes most of the mixture has set to light-beighish-yellow cake with some yellow toluene and turbid white water above it (if the sodium has reacted completely it would perhaps be the best to quenche the mixture with 100 mL of water and then rapidly transfer it to a beaker before it solidifies and to rest of the work in the more easily accessible beaker). With the aid of swirling shaking and 600 more mL of dist. water the mixture is transferred to a 3L beaker as completely as possible. There it is stirred with the aid of a glass rod and while cooled with water slowly treated with 350 mL of conc. HCl. The mixture separates into a weakly yellowish toluene phase and a turbid orange aqueous phase. Even after addition of seed crystals of Carbomethoxy-PEP HCl no considerable crystallization occurs, although the crystals don't dissolve either. This causes concern, but at least separation in the sep funnel is easy. There remains the toluene and some semi-amorphous solids. In the aqueous phase only a weak crystallization occurs where the glass walls have been scratched. The aqueous phase is transferred back to the 2 L RBF and the toluene further extracted with 100 mL H<sub>2</sub>O + 60 mL HCl conc. and finally with 25 mL H<sub>2</sub>O + 10 mL HCl conc.. These aqueous extracts are used to rinse the beaker (scratch the crystals from the wall) and then also transferred to the RBF. The turbid orange acid solution, containing colorless crystals (as more acid is added and it cools, these become quite copious, which is relieving because it seems more normal), and still smelling of toluene is heated in an oil bath (the hotplate is set to ca. 180 °C). First for distillation, to remove the toluene. It is tried to keep the boiling very light, so that one drop distils every few seconds. Under these circumstances running water through the condenser can be

dispensed with. Unlike in previous runs the solid rapidly dissolves to form a clear not very dark brownish-red solution. After boiling for 2 h the solution is allowed to cool overnight (this serves no purpose; it is simply time to retire and go to bed for today;-) it is very bad practice to have electrical devices, particularly heating devices, turned on unattended!). There is obtained a distillate (maybe 30 mL, containing ca. 10 mL toluene) which is discarded (properly!).

[deleted]

### **PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:**

25.8.2008

Bereitung des Bisesters aus 2-Phenethylamin und Methylacrylat

#### 1. Versuch - Recycling:

Apparatur: 2 L RBF (2-hälsig) mit Intensivkühler und Tropftrichter (250 mL), Ölbad und Magnetheizrührer

Die abgezogenen 'volatiles' eines früheren Experiments (dunkel gelagert, klar und farblos), ca. 600 mL werden mit 4 mol Methylacrylat = 86,09 g \* 4 = 344,36 g = 360,6 mL angereichert, sigma 400 mL (tats.). Es werden unter Rühren im Ölbad binnen 5 min, 2 mol Phenethylamin = 121,18 g \* 2 = 242,36 g (oder = 252 mL) zugegeben, tats. 242,6 g. Das Messgefäß und Trichter etc. wurden gleich darauf mit ca. 20 MeOH nachgespült. Das Ölbad wird sofort zu Reaktionsbeginn geheizt. Während der Aminzugabe nimmt das Öl die Reaktionswärme auf, so dass ein Aufsieden leicht vermieden wird, um kurz darauf mit Hilfe der Heizung Rückfluss zu bewirken. Es wird unter Rühren 5 h refluxiert, über Nacht erkalten gelassen und nochmals 2 h refluxiert und gerührt. Dann wird die Hitzezufuhr ein paar Minuten unterbrochen, auf absteigenden Kühler umgestellt und weiter gerührt und geheizt (nun kräftiger). Es destilliert ein klares, farbloses Destillat, anfangs recht konstant bei 62 °C. Bis 66 °C sind ca. 500 mL übergegangen. Bis über 70 °C geht noch eine gewisse Menge über, dann fällt das Thermometer. Es wird dann im Wasserstrahlvakuum weitererhitzt, wobei nur noch wenig übergeht. Es wird im Vakuum weitererhitzt, bis die Temperatur im Sumpf (geschätzt) 100 °C deutlich überschreitet. Es wird erkalten gelassen und das Rohprodukt als klares, recht zähes (mehr als Speiseöl) schwach gelbliches (in 1cm Schicht fast farbloses) Öl erhalten. Da keine genaue Waage zur Verfügung stand, wurde auf eine Ausbeutebestimmung verzichtet. Erfahrungsgemäß verläuft die Reaktion mehr als quantitativ (um 101% Ausbeute), da alles Edukt umgesetzt wird und wenige "Volatiles" überbleiben. Das Produkt riecht, wenn auch ziemlich schwach nur, nach Methylacrylat, das vorige bestätigend. Theoretische Ausbeute 587 g. Tatsächlich dürften es um die 595 g sein, abzgl. eines Restes der im Kolben mechanisch verloren geht.

### **PhCOCOOR:**

13.8.2008

Darstellung von Phenylglyoxylsäurederivat (?) nach Organic Syntheses

1/5 Maßstab

In einem 3 L Becherglas werden 75,3 g (Theorie 75 g) DL-Mandelsäure vorgelegt und 100 mL dest. Wasser zugefügt. Es tritt wenig Lösung ein. Es wird nebenbei ein Lösung von 23,7 g techn. NaOH (Theorie 23 g?) in 100 mL dest. Wasser bereitet und auf RT abgekühlt. Es wird ins Becherglas

gegossen und mit einem Quirl gerührt, bis auf eine renitente Mandelsäureflocke alles gelöst ist. Klare ganz schwach gelbliche minimal viskose Lösung. Es wird mit Wasser gekühlt, dann weiterhin mit Eis und ins Becherglas werden 410 g Eiswürfel gegeben. Nach wenigen min werden portionsweise 56 g KMnO<sub>4</sub> (Th. 55g; mit dem Spatel zerkleinert) zugegeben, wobei T < 2°C zu bleiben hat (sonst erhebliche Bildung von Benzoesäure). Die Lösung ist anfangs violett geht aber über blaugrün dauerhaft in ein tief-türkisblau über (bald fast schwarz). Während der KMnO<sub>4</sub>-Zugabe wird weiteres zerhämmeres Eis zugegeben, insgesamt ca. 700 g (grob geschätzt). Die Zugabe erfordert mehr als eine halbe Stunde (da Eis nicht zerkleinert???), T ist etwas zu hoch aber stets <= 0 °C, lediglich für eine äußerst kurze Zeit. Zumeist bei -1 °C. Nach ca. 45 min. Zugabe und ca. 1 1/4 h Rühren, wobei T am Ende recht konstant bei -1 °C liegt (die letzte 3/4 h) wird die Reaktion durch Zugabe von 27 mL Spiritus (EtOH 94 %) beendet. Nach weiteren 5 min Rühren wird der Rührer abgestellt. Das Volumen beträgt ca. 1300 mL. Theorie (100 + 100 + 400 + 1000) mL = 1600 mL. Wegen der externen Kühlung war wohl weniger nötig. Diese erweist sich als ein zweischneidiges Schwert, da sie eine Temperatur von 0 °C hat und damit einerseits "heizend", andererseits isolierend / moderierend wirkt. Der Effekt lässt sich daran erkennen, dass sich um das Becherglas eine Eisschicht gebildet hat (ca. 1/2 cm dick!). Nur Innenkühlung mit guter Styropor- oder ähnlicher Isolierung dürfte fast zweckmäßiger sein. Aber da die anvisierte Temperatur nur ganz minimal überschritten wurde, leidet die Ausbeute hoffentlich kaum?

+++ Anm.:

- das Thermometer wird nur gelegentlich zum Messen in die Mischung gehalten um eine mechanische Beschädigung zu vermeiden
- die Reaktionsmischung rumpelt und pumpelt ganz ordentlich (im Akustischen wie mechanischen Sinne); um ALLZU exzessives Spritzen zu vermeiden sollte der Quirl nur sehr wenig in die Mischung eintauchen (anders als beim Sahneschlagen spritzt es so deutlich weniger); im Rahmen der Eiszugabe wird er entsprechend nach oben versetzt
- es sollte definitiv auf der niedrigsten Stufe gerührt bzw. gequirlt werden; bei den meisten Geräten ist selbst diese zu schnell

+++

Es wird 1/2 h stehengelassen, damit sich der Braunstein koagulieren kann, dann wird abgesaugt über eine Glasfilternutsche, was befürchtetermaßen sehr problematisch wird. Schon am Anfang ist der Durchfluss sehr gering, was mit der Zeit nur schlimmer wird. Es wird daher vom Schlamm (ca. 3 cm hoch) abgegossen und dieser verworfen (verm. gehen hierbei 2-3 Phenylglyoxylsäure verloren). Die Nutsche wird gut gereinigt und das abgegossene samt der restlichen Reaktionsmischung durchgesaugt, was dauert aber einigermaßen funktioniert nun. Die zurückbleibende Schlammschicht (ähnlich viel), wird nun zweimal mit je geschätzt 50 - 80 mL dest. Wasser gewaschen (mit Spatel gut aufrühren). Der immer noch sehr dunkel gefärbte Rückstand wird erneut durch die erneut gereinigte Nutsche (erst mechanisch, dann mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / AcOH reinigen, hierbei entsteht lösliches Mn(II)) filtriert. Die Lösung ist praktische klar, aber (durch "koloiden" Braunstein immer noch wie halbwegs gebrauchtes Bongwasser gefärbt). Es wird über Nacht stehen gelassen. Bei der Reinigung des Becherglases zeigt sich, dass am Boden unreaktiertes KMnO<sub>4</sub> noch klebt. Menge schwer einzuschätzen, könnte aber ausreichen, um unvollständige Oxidation zu bewirken. In Zukunft sollte man wohl definitiv mit einem Spatel ein paar Mal nach beendeter Zugabe den Boden abschaben, damit alles in Lösung geht. Das Permanganat wird wohl durch den niederfallenden Braunstein mitgerissen.

Wie auch immer, am nächsten Tag wird das klare Filtrat in eine Kristallisierschale von circa 18,5 cm Ø und 9 cm Höhe gegeben. Diese wird unter mäßig schnellem Rühren mit einem großen Rührstab auf einem Magnetheizrührer recht kräftig geheizt. Das Arbeiten im Abzug vertreibt einerseits den lästigen Dampf und andererseits wird die Entfernung des Wassers beschleunigt.

## Phtalimid:

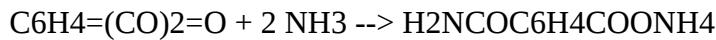
9.8.2008

Synthese von Phtalimid aus Phtalsäureanhydrid und Ammoniaklösung nach Vogel, 3rd ed., p. 771, 'method 1'

2 x Ansatz

200 g Phtalsäureanhydrid (= 1,35 mol; tats. 201,1 g, da Produkt nur purum) werden in 2L Rundkolben vorgelegt und mit 250 mL (tats. 251 mL) 25 % NH<sub>3</sub> übergossen (verlangt wird 210 mL NH<sub>3</sub>-Lsg. von d = 0,88; dies entspricht 28 %-Lsg.; daher würden theoretisch grob 235-240 mL der 25%igen Lösung benötigt werden; 25%-ige Lsg. (d = 0,91) ist etwa 13M, daher enthalten 250 mL etwa 3,25 mol, benötigt werden nach der unten stehenden Gleichung 1,35 mol \* 2 = 2,7 mol; es besteht also ein mäßiger Überschuss, der durch Verdampfungsverluste sicher gerechtfertigt ist), welches zum Spülen von Wägegefäß und Trichter verwendet wird. Bald setzt eine exotherme Reaktion ein, die durch Schwenken des Kolbens noch deutlich verstärkt wird. Es entweicht nicht wenig Ammoniak (unterm Abzug gerade so zu ertragen) und die Mischung wird am Ende sehr heiß (geschätzte 80 °C, bei Ansätzen mit mehr als 2-3 mol Anhydrid könnte die Sache ins Sieden kommen!). Sobald die Temperatur wieder fällt (und damit der Druck) wird ein Stopfen aufgesetzt und über Nacht stehen gelassen. Dass in unregelmäßigen flachen Stücken vorliegende C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> ist einem mäßig feinen, eher amorphen Kristallisat gewichen, darüber steht ca. 1 cm klare, farblose Flüssigkeit.

Reaktion möglicherweise:



Es würde sich folglich das Ammoniumsalz der Phtalamidsäure bilden. Aus diesem muss dann noch Wasser und Ammoniak abgespalten werden:



Es wird ein absteigender Kühler mit Thermometer dass zur Hälfte in den Reaktionskolben hineinreicht angebracht und mit der unteren Zone eines Heizpilzes recht kräftig geheizt. Bald kommt die Rk. wieder in Gang es werden riesige Blasen geworfen Wasser / Ammoniak destilliert Temperatur im Gasraum pendelt sich erst mal bei 95 °C ca. ein. Es entweicht etwas Ammoniak aus Kühler / Vorlage, aber die Menge bleibt sehr erträglich. Das Destillat dürfte am Ende neben organischen Verunreinigungen 3,25 mol - 1,35 mol - x mol = (1,90 - x) mol Ammoniak enthalten. Wobei x für den Verdampfungsverlust steht. Bei größeren Ansätzen könnte man also das Ammoniak recyceln. Im normalen Labormaßstab könnte man damit immerhin Abwässer neutralisieren. Nachdem sehr grob geschätzt 30 mL destilliert sind (T ca. 97 °C) ist die Schmelze halbwegs klar; die Gas

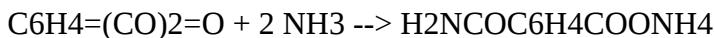
9.8.2008  
Synthese von Phtalimid aus Phtalsäureanhydrid und Ammoniaklösung nach Vogel, 3rd ed., p. 771, 'method 1'

2 x Ansatz

200 g Phtalsäureanhydrid (= 1,35 mol; tats. 201,1 g, da Produkt nur purum) werden in 2L Rundkolben vorgelegt und mit 250 mL (tats. 251 mL) 25 % NH<sub>3</sub> übergossen (verlangt wird 210 mL NH<sub>3</sub>-Lsg. von d = 0,88; dies entspricht 28 %-Lsg.; daher würden theoretisch grob 235-240 mL der

25%igen Lösung benötigt werden; 25%-ige Lsg. ( $d = 0,91$ ) ist etwa 13M, daher enthalten 250 mL etwa 3,25 mol, benötigt werden nach der unten stehenden Gleichung  $1,35 \text{ mol} * 2 = 2,7 \text{ mol}$ ; es besteht also ein mäßiger Überschuss, der durch Verdampfungsverluste sicher gerechtfertigt ist), welches zum Spülen von Wägegefäß und Trichter verwendet wird. Bald setzt eine exotherme Reaktion ein, die durch Schwenken des Kolbens noch deutlich verstärkt wird. Es entweicht nicht wenig Ammoniak (unterm Abzug gerade so zu ertragen) und die Mischung wird am Ende sehr heiß (geschätzte 80 °C, bei Ansätzen mit mehr als 2-3 mol Anhydrid könnte die Sache ins Sieden kommen!). Sobald die Temperatur wieder fällt (und damit der Druck) wird ein Stopfen aufgesetzt und über Nacht stehen gelassen. Dass in unregelmäßigen flachen Stücken vorliegende C8H4O3 ist einem mäßig feinen, eher amorphen Kristallisat gewichen, darüber steht ca. 1 cm klare, farblose Flüssigkeit.

Reaktion möglicherweise:



Es würde sich folglich das Ammoniumsalz der Phtalamidsäure bilden. Aus diesem muss dann noch Wasser und Ammoniak abgespalten werden:



Es wird ein absteigender Kühler mit Thermometer dass zur Hälfte in den Reaktionskolben hineinreicht angebracht und mit der unteren Zone eines Heizpilzes recht kräftig geheizt. Bald kommt die Rk. wieder in Gang es werden riesige Blasen geworfen Wasser / Ammoniak destilliert Temperatur im Gasraum pendelt sich erst mal bei 95 °C ca. ein. Es entweicht etwas Ammoniak aus Kühler / Vorlage, aber die Menge bleibt sehr erträglich. Das Destillat dürfte am Ende neben organischen Verunreinigungen 3,25 mol - 1,35 mol - x mol = (1,90 - x) mol Ammoniak enthalten. Wobei x für den Verdampfungsverlust steht. Bei größeren Ansätzen könnte man also das Ammoniak recyceln. Im normalen Labormaßstab könnte man damit immerhin Abwässer neutralisieren. Nachdem sehr grob geschätzt 30 mL destilliert sind (T ca. 97 °C) ist die Schmelze halbwegs klar; die Gasentwicklung verläuft ruhiger. Nachdem (recht exakt) 40 mL destilliert sind wird die Schmelze wieder trüber (Optik wie das männliche Geschlechtsprodukt ;-)) und das Sieden wieder unregelmäßiger. Um die Reaktion zu beschleunigen wird noch die obere Heizzone aktiviert und voll geheizt. Die Reaktion wird bald plötzlich sehr heftig, so dass etwas Material sublimiert. Dieses wird Vorsichtshalber über den Thermometerschliff weggestoßen. Die Reaktion ist weiter kräftig (ca. 2 Tropfen / Sek.) und T = 110 °C ca., wird aber wieder gleichmäßiger und die Sublimation hört fast auf. Es sind inzwischen nach gut 1 1/4 h 115 mL Destillat erhalten. Wenig später schon 140 mL. Es wird nochmal der Kühler gereinigt (das Sublimat setzt sich am meisten unmittelbar vor der Kühloberfläche fest). Nach ca. 1 1/2 h sind 200 mL Destillat aufgefangen. Die Destillationsgeschwindigkeit geht langsam zurück, v.A. sublimiert immer mehr Material, welches von oben und von der Seite nach unten bzw. zurück geschoben wird. Nach ca. 205+ mL ist ein weißer Block der im Sumpf zunehmend zusammengeschmolzen ist ganz einer klaren Schmelze gewichen. Auch die Wandungen an der unteren Kolbenhälfte sind nun klar. Die Destillation geht stark zurück. Die Schmelze (Phtalimid ?!) kommt schließlich ins Sieden und "frisst" das Sublimat weg. Nachdem die Siedefront fast den Kolbenhalsrand erreicht hat und die Schmelze beginnt sich gelb zu färben (T = 310 °C) wird die Hitze sofort abgestellt. Es wird ein Stück weit (ca. 10 min) erkalten gelassen, wobei sich schon einiges verfestigt hat. Es wird nochmal umgeschwenkt (reicht nicht um mehr zu schmelzen) und auf einen Teller gegossen. Es raucht und sublimiert und es bildet sich ein feiner Überzug aus Sublimat über der eigentlichen Masse, die sehr rasch erstarrt. Der erste Teil sofort, der Rest binnen 1-2 min. Aus dieser Masse (farbloses Sublimat, neben off-white (leicht beige, schwach) shards) sowie aus einem guten Teil des erstarrten Kolbeninhalts werden

180,3 g Produkt gewonnen; fast geruchlos, in der Wärme eine schwache Andeutung von Benzaldehyd. Aus dem Kühler kann etwas weniger reines Produkt erhalten werden (etwas stärker verfärbt und zusammengeballt, schwacher NH3-Geruch), insgesamt 7 g (noch 2 oder so wären möglich). Es wurden also soweit  $187 \text{ g} = 1,27 \text{ mol}$  (MW 147,1 g/mol) = 94 % d. Th. erhalten. Laut Vogel wohl recht rein. Der Rest der zu erwartenden 90+% dürfte im Kolben zu finden sein, aus welchem ohnehin schon sehr mühevoll gut 40 g entnommen wurden. Hier muss noch eine sinnvollere Methode gefunden werden. Entwicklung verläuft ruhiger. Nachdem (recht exakt) 40 mL destilliert sind wird die Schmelze wieder trüber (Optik wie das männliche Geschlechtsprodukt ;-)) und das Sieden wieder unregelmäßiger. Um die Reaktion zu beschleunigen wird noch die obere Heizzone aktiviert und voll geheizt. Die Reaktion wird bald plötzlich sehr heftig, so dass etwas Material sublimiert. Dieses wird Vorsichtshalber über den Thermometerschliff weggestoßen. Die Reaktion ist weiter kräftig (ca. 2 Tropfen / Sek.) und  $T = 110 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ca., wird aber wieder gleichmäßiger und die Sublimation hört fast auf. Es sind inzwischen nach gut 1 1/4 h 115 mL Destillat erhalten. Wenig später schon 140 mL. Es wird nochmal der Kühler gereinigt (das Sublimat setzt sich am meisten unmittelbar vor der Kühlzone fest. Nach ca. 1 1/2 h sind 200 mL Destillat aufgefangen. Die Destillationsgeschwindigkeit geht langsam zurück, v.A. sublimiert immer mehr Material, welches von oben und von der Seite nach unten bzw. zurück geschoben wird. Nach ca. 205+ mL ist ein weißer Block der im Sumpf zunehmend zusammengeschmolzen ist ganz einer klaren Schmelze gewichen. Auch die Wandungen an der unteren Kolbenhälfte sind nun klar. Die Destillation geht stark zurück. Die Schmelze (Phtalimid ?!) kommt schließlich ins Sieden und "frisst" das Sublimat weg. Nach ca. 210 ml ist die Destillation quasi beendet.  $T$  im Dampfraum  $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ !. Rk. so gut wie beendet! Nachdem die Siedefront fast den Kolbenhalsrand erreicht hat und die Schmelze beginnt sich gelb zu färben ( $T = 310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wird die Hitze sofort abgestellt. Es wird ein Stück weit (ca. 10 min) erkalten gelassen, wobei sich schon einiges verfestigt hat. Es wird nochmal umgeschwenkt (reicht nicht um mehr zu schmelzen) und auf einen Teller gegossen. Es raucht und sublimiert und es bildet sich ein feiner Überzug aus Sublimat über der eigentlichen Masse, die sehr rasch erstarrt. Der erste Teil sofort, der Rest binnen 1-2 min. Aus dieser Masse (farbloses Sublimat, neben off-white (leicht beige, schwach) shards) sowie aus einem guten Teil des erstarrten Kolbeninhalts werden 180,3 g Produkt gewonnen; fast geruchlos, in der Wärme eine schwache Andeutung von Benzaldehyd. Aus dem Kühler kann etwas weniger reines Produkt erhalten werden (etwas stärker verfärbt und zusammengeballt, schwacher NH3-Geruch), insgesamt 7 g (noch 2 oder so wären möglich). Es wurden also soweit  $187 \text{ g} = 1,27 \text{ mol}$  (MW 147,1 g/mol) = 94 % d. Th. erhalten. Laut Vogel wohl recht rein. Der Rest der zu erwartenden 90+% dürfte im Kolben zu finden sein, aus welchem ohnehin schon sehr mühevoll gut 40 g entnommen wurden. Hier muss noch eine sinnvollere Methode gefunden werden.

## Quecksilber:

Darstellung von Quecksilber(II)-verbindungen nach ZyGoat  
([www.erowid.org/archive/rhodium/chemistry/mercurychloride...](http://www.erowid.org/archive/rhodium/chemistry/mercurychloride...))

Äußerste Vorsicht im Umgang mit Quecksilbermetall! Die geruchlosen und unsichtbaren Dämpfe sind extrem giftig, daher für gute Belüftung sorgen! Der Arbeitsplatz ist unbedingt so zu gestalten, dass keine Quecksilbertropfen bei verspritzen sich in irgenwelchen Ritzen oder anderen Hohlräumen verkriechen können, wo sie auf lange Zeit die Raumluft verpesten würden. Vorsicht auch mit Quecksilberverbindungen! Insbesondere Hg(II)-Verbindungen (und die wollen wir machen!) sind extrem toxisch. Eine orale Aufnahme ist unbedingt zu vermeiden, bereits mg-Mengen, können tödlich wirken! Auch ist eine Berührung zu vermeiden. Falls Hände, Kleidung oder Laboreinrichtung mit Quecksilbersalzen verunreinigt werden sollten, ist für ein sorgfältiges und gründliches Abwaschen Sorge zu tragen!

Anmerkung: Die für den MAGnetheizrührer angegebenen Temperaturen sind abhängig von Hersteller und Modell des Heizrührers (in meinem Fall isopad (c)); dies ist zu bedenken! Die Heizung ist stets der Heftigkeit der Reaktion anzupassen!

Theorie:

- 1)  $\text{Hg} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2$  (giftiges Gas!) +  $2 \text{H}_2\text{O}$ ; bei der Reaktion entsteht folglich 1 mol Wasser = 18 g bzw. mL
- 2)  $\text{HgSO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{HgO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{HgO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{HgCl}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{HgCl}_4]$ ; bei Salzsäureüberschuss Bildung eines löslichen Komplexes!

31.8.2008

In einem 500 mL Iodzahlkolben, der am Vakuumanschluss eines Destillationsaufsatzes (um Wasser zu kondensieren und die Abgase zu kühlen, ein 100 mL Rundkolben fängt das Destillat auf) über eine Sicherheitsgaswaschflasche mit einer möglichst nicht zu kleinen Waschflasche, welche mit Natronlauge (50 g; 1,25 mol (125% d. Th.) werden in 240 mL dest. Wasser gelöst) befüllt ist, zu verbinden ist, werden 100,3 g elementares Quecksilber vorgelegt (0,500 mol; lediglich etwas weniger als 8 mL! Tats. ca. 100,2 g) und 100 mL (tats.) konz. (etwas weniger als 2 mol) zugegeben. Es wird ein Rührfisch hineingegeben und nach Aufsetzen des Destillationsaufsatzes der Iodzahlkolben auf einem Magnetrührer fixiert. Es wird dann gerührt und die Heizung wird auf 200 °C gestellt. Nach ca. 1/2 h Heizen wird auf 300 °C erhöht. Hier setzt langsam eine Reaktion ein, die bald sehr heftig wird. Die Heizung wird dann auf 275 °C reduziert. Es entweicht Schwefeldioxid an der Phasengrenze, welches in der Lauge absorbiert wird (es sieht zwar nur bedingt so aus, aber aus der Apparatur entweicht (so gut wie) kein Gas) und es scheiden nach einiger Zeit sich  $\text{HgSO}_4$ -Kristalle ab. Nach ca. 2/3 h Gasentwicklung ist kein Metall mehr sichtbar, stattdessen sind reichlich off-white Kristalle vorhanden. Es wird weiter erhitzt, da sich noch Gas entwickelt, und schnell gerührt, was inzwischen gut klappt. Leider versagt schließlich der Rührer (da leichter als das gealterte  $\text{HgSO}_4$ !), während noch ein kleiner Rest Metall verbleibt (am Boden sichtbar + Gas). Es wird zumindest durch den Rührer die Apparatur in Vibration versetzt und die Temperatur der Heizplatte auf 325 °C gesteigert. Es ist soweit sehr wenig destilliert (in der Vorlage 2 Tropfen + Tröpfchen im Kühler; zus. max. 1 mL). Die letzten Reste sind nach einer weiteren Stunde und gelegentlichem Anheben und Schwenken der Apparatur bis auf ein paar winzige Tröpfchen abreakiert. Nachdem erneut angehoben und wieder abgesetzt wurde entsteht plötzlich ein heftiger Unterdruck und die Lauge wird großenteils in die Destillationsvorlage gesaugt. Ursache unbekannt. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird die Heizung auf volle Kraft gestellt, dies bedingt eine steigende Gasentwicklung. Während das Destillationsthermometer die ganze Zeit um die 50 °C lag (so heiß war wohl das  $\text{SO}_2$ ), steigt es nun schnell auf über 110 °C, wobei wenige mL Wasser destillieren. Nach 15 solchen Erhitzens ist kein Metall beim Anheben der Apparatur mehr zu sehen. Die Apparatur wird über der Heizplatte belassen (ein paar cm darüber) und die Heizung abgestellt, so dass alles erkalten kann. Es strömt rasch Luft in die Apparatur ein. Während der Reaktion haben sich die Laugen beträchtlich aber nicht bedrohlich erwärmt (max. 40 - 45 °C). Es fällt auf das beim Erkalten die Kristalle (die schon vorher gut 2/3 des Säurevolumens durchsetzen) mengenmäßig noch zunehmen und sich verfestigen.

Die Säure wird abdekantiert (und verworfen, neutralisieren!) und die Kristalle werden mit Wasser versetzt und in einer Glasfilternutsche mit weiterem Wasser und etwas Schwefelsäure (zur Lösung sehr wichtig! Am besten gleich alles auflösen und nicht nachwaschen! Am Ende > 3 L Filtrat. Aus diesem schieden sich (sehr rasch) ca. 4 g einer feinen prächtig Cadmiumgelben Substanz ab, die abfiltriert wurde (möglicherweise teilweise hydrolysiertes  $\text{HgSO}_4$ , durch das gebildete  $\text{HgO}$  schön gefärbt?). Es bleiben ca. 50 g rohes Quecksilbersulfat zurück. Dieses wird mit etwas Wasser

gewaschen, trockengesaugt und an der Luft getrocknet und als Präparat aufgehoben. Es wird als schweres feinkristallines, aber sich zusammenballendes fast farbloses Pulver erhalten. Ausbeute 48 g. Das Filtrat wird mit festem NaOH unter Rühren versetzt bis pH >> 7. Es fällt schlammiges mittelbraunes HgO an. Dieses muss durch eine sehr feinporige Nutsche oder besser Büchner mit Papier gesaugt werden. Da ein zu grobporige Nutsche verwendet wurde, musste die Filtration wiederholt werden. Das schlammige, sehr feine HgO wurde mit reichlich Wasser gewaschen, gut trockengesaugt und über Blaugel einige Tage getrocknet. Mittelbraune (wie heller Snuff aussehend) erstarre "Schlammbrocken", die sich zu einem fast freifließendem Pulver / Granulat zerkleinern ließen. Schüttdichte > 2,5 g / cbm. Ausbeute exakt 50 g. Die Nutschen lassen sich durch starke (53 %) Salpetersäure reinigen (einwirken lassen, mit verd. Säure nachwaschen, dann mit Wasser). Es bleiben reichlich Hg-haltige Filtrate zurück. Diese ließen sich theoretisch durch Schwefelwasserstoff und anschließende Filtration und Neutralisation Hg-frei machen und im Abfluss entsorgen. Sonst Sondermüll!

Gesamtausbeute: 48 g / 296,7 g / mol + 50 g / 216,6 g / mol = 0,162 mol + 0,231 mol = 0,393 mol = 78,6 % d. Th.

### Tolylethylamin:

Es wurde ein Grignard-Reagenz bereitet aus 0,25 mol Benzylchlorid = 31,65 g (d = 1,10 => 28,77 mL, also 29 mL, tats. 27 3/4 mL), gelöst in 50 mL trockenem Äther und 0,275 mol Magnesiumspänen (6,68 g, tats. 6,7 g) und 80 mL Äther. Es wurden zuerst ca. 1/8 der BnCl-Lsg. zugegeben. Erst kein Start, dann nach ein Körnchen Iod sehr heftig. Wasserkühlung. Dann unter gelinder Wasserkühlung rasches Zutropfen möglich, bei kräftiger Reaktion. Nachdem alles zugetropft wurde, wurde noch 1 1/3 h in Luftbad (leichtes Sieden) unter weiterem Rühren erwärmt (natürlich noch Bodenkörper). Nach Abkühlung auf RT wurden dann 0,24 mol Acetonitril (41,05 g / mol; leichter Überschuss dürfte nicht schaden! folglich 9,85 g; d = 0,782 ==> 12,6 mL, tats. ca. <= 13 mL) relativ rasch (binnen 10 min) zugetropft unter kräftigem Rühren; aus der schwärzlichen Lösung des Grignard-Reagenzes (nebst Mg) scheidet sich bei Zutropfen des Nitrils unterkräftigem Aufsieden ein weißlicher Niederschlag ab, so dass die Lösung bald dunkel-, schließlich hellgrau (wie Moltofill) erscheint, wobei sich zunehmend auch eine grünliche Tönung einstellt (an Cyclohexenylacetonitrilreduktion mit LiAlH4 erinnernd!). Durch das Rühren wird der Nd. genügend zerteilt. Es wird dann nach abklingen des Siedens noch 15 min gerührt, wobei sich doch der Bodensatz verfestigt. Es wird dann durch den Seitenhals, wo der Tropftrichter sich befand 150 mL Methanol zugegeben, portionsweise, jedoch Luftzutritt möglichst vermeidend. Es kommt wieder zu kräftigem Aufsieden, wobei der Bodensatz großenteils in Lösung geht. Schließlich wird (wieder möglichst rasch, aber cave exotherm!) der Bodensatz mit einem Glasstab vorsichtig aufgestochert / gerührt, wobei schließlich mit Unterstützung des Magnetrührers unter Aufsieden (kräftig!) eine fast klare neongrüne Lösung resultiert. Es wird etwas erkalten gelassen und dann portionsweise 13,5 g Natriumborhydrid unter weiterem Rühren zugegeben. Mäßig kräftige Reaktion, kaum Schäumen. Gegen Ende löst sich das Hydrid nur noch zögerlich, dann wird unter weiterem Rühren der ganze Rest des Boranats zugegeben. Es wird (Sieden + Gasentwicklung mäßig) noch 1/2 h gerührt (besser mehrere h!).

26.10.2008

Es hat sich neben wenig überstehender klarer Lösung in der noch NaBH4-Flocken schwimmen, reichlich weißer Bodensatz ausgeschieden. Durch refluxieren im Luftbad, bald auch Magnetröhren, kann die Suspension einigermaßen homogenisiert werden und das restliche Boranat großenteils in Lösung gebracht werden (ca. 1 h). Dann wird einrotiert (unter Nachspülen mit Methanol in Birnenkolben o.ä. überführen). Es verbleibt ein grünlicher, teils weißlicher granulärer, recht

voluminöser semi-fester Rückstand. Dieser wird nach erkalten mit insgesamt ca. 400 mL Wasser (basische Aufschlämmung riecht sehr nach rohem Cyclohexenylethylamin!) + 120 mL konz. HCl versetzt. Der Bodensatz löst sich trotz Erwärmung durch die Neutralisation und Schwenken nur zögerlich. Es resultiert eine gelbliche Lösung in der schmierige grünliche Kristalle sich nicht lösen wollen. Es wird folglich einfach abgekühlt und die Suspension mit 60 mL Dichlormethan im Scheidtrichter ausgeschüttelt. Dabei geht der grüne Feststoff in Lösung und gibt der DCM-Phase (klar) eine Eisteebraune Färbung. Die wässrige Epiphase erinnert dagegen in Farbe und Trübung an Weissbier. Geruch entfernt nach Suppe, Glutamat o.ä. (Pyrazinderivate o.ä.????). Das DCM wird abgelassen, außerdem werden wenige mL geopfert, die eine schwarze amorphe Ausscheidung enthalten (an ANPP-Aufarbeitung erinnernd). Es wird dann nochmal mit 40 mL DCM behandelt, diese ist jedoch nur noch schwach gelblich gefärbt (weniger als die überstehende Lösung). Vermutlich war die Verfärbung mit den grünen Kristallen zusammenhängend (möglicherweise sym.-Diphenylethan? Was sonst?). Dann wird mit 25 % NaOH (reichlich 100 mL) alkalisch gestellt (möglicherweise sollte erst DCM hinzugefügt werden, bzw. nur mäßig alkalisch gestellt werden, um Fällung von  $Mg(OH)_2 \cdot xH_2O$  zu vermeiden), worauf ein gelartiger bis granulärer Feststoff, neben wenig dunklem Öl ausfällt. Durch Schütteln mit 60 mL DCM kann die wässr. Phase einigermaßen dispergiert werden; es empfiehlt sich lediglich einige Minuten zu warten damit sich die Phasen vernünftig trennen, evtl. schenken / kippen. Die DCM-Phase hat eine hell-bräunliche Farbe. Es wird noch 2 x mit je 60 mL, dann mit 1 x 40 mL DCM ausgeschüttelt, wobei sich die Extrakte immer mehr der Farblosigkeit annähern. Es wird über  $MgSO_4$  [...]

### Veronal:

nach Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie (K. Winterfeld, 3. Aufl. 1950 p. 87 f.

12.10.2008

1/3 Ansatz (ca.)

[ Es werden in einem Rundkolben mit senkrechtem Liebighüler und  $CaCl_2$ -Rohr statt Na (3,07 g ca. 0,13 mol) + EtOH (50 mL) vorgelegt: 0,160 mol 30 % NaOMe-Lsg. in MeOH (ca. 5,4 M): 30 mL + 30 mL MeOH + 10,7 g Diethylmalonat (= Ang., tats. +/-). Dann werden (durch RF-Kühler) 27 g (Th., tats 33 g, da so grad Flasche leer + vollst. Alkylierung) Iodaethyl (über Cu gelagert, etwas CuI-Bildung, hoffentlich Wurst) ( $d = 1,93 \Rightarrow 27 \text{ g} = 14 \text{ mL}$ ) zugegeben (Magnetröhren). ]

Tats. Durchführung Reihenfolge:

Erst NaOMe-Lsg., dann Malonester  $\Rightarrow$  Trübung  
dann MeOH  $\Rightarrow$  klar, leicht warm  
das Iodid wird binnen 2-3 min zugegeben (immer noch Röhren), kurz. danach Aufsieden (Kühlwasser! es wurde durch zu spätes Kühlen vielleicht 1 mL verloren (doofe Vorschrift)); die Reaktion hält lebhaft an für einige Minuten, hierbei leichte Gelbfärbung und sieden. Nach einigen Minuten kein Sieden mehr aber sehr langsame Abkühlung. Nach ca. 1 1/2 h Röhren wird unter Feuchtigkeitsauschluss zwei Tage stehen gelassen.

14.10.2008

Mischung äußerlich unverändert. Leider wurde aus Hast versäumt den Alkohol abzudestillieren. Es wird folgende Alternativstrategie gewählt. Hinzufügen von 60 mL  $H_2O$  (weniger unzureichend) und 5 x ausäthern mit je 30 mL. Trocken des Äthers mit  $MgSO_4$  und einrotieren. Der Rückstand

(fast farblos und zweiphasig) wird mit etwas Wasser versetzt und der schwerere Ester wird abgelassen. 9,6 g, enthält noch etwas Wasser, riecht schwach malonesterähnlich.

MW Diethylmalonester = ca. 216 g/mol

Der so erhaltene Rückstand (als reines Malonat berechnet:  $9,6 / 216 = 0,0444$  mol  $\Rightarrow$  theoretisch 0,09 mol Alkoxid) wird mit 0,3 mol 30 % Methanolatlösung = 55 mL, sagma 40 mL versetzt und 40 mL abs. Ethanol werden zugefügt sowie gut 6 g gepulverter Harnstoff (Theorie ca. 6,8 g, tats. ca. 6,5). Es wird, den Kolben tief eintauchend im Ölbad unter Rühren erhitzt, wobei ein Destillationsaufsatz aufgesetzt wird, der ein Thermometer trägt, welches mit Hilfe von Quickfit in die Flüssigkeit eintaucht. Es wird langsam erhitzt, wobei die Temperatur (wie erforderlich) länger etwas unter 80° bleibt, das Destillat (Methanol / Ethanol) reagiert schwach alkalisch (pH ca. 9):



Da aber nicht wesentlich mehr als 1 g Wasser vorhanden sein sollte, müsste der Verlust an Harnstoff erträglich sein, zumal mittelbar 1 mol Harnstoff 2 mol Wasser bindet, dies entspricht ca. 3 / 5 der Gewichtsmenge ( $2 \times 18 = 36 / 60$ )

Das Thermometer steigt binnen insg. 2 h auf 100 °C, wobei ca. 65 - 70 mL abdestilliert wurden, nach Übergang von ca. 75 mL ist die Mischung (farblos) mehr oder weniger mikrokristallin erstarrt, wodurch eine vernünftige Temperaturmessung verunmöglich wird (Rührer wird auch abgestellt, da sinnlos). Es wird einfach die Heizeinstellung (ca. 260 °C) am Heizrührer beibehalten, wobei der letzte Alkohol langsam überdestilliert und keine Überhitzung festzustellen ist.

Das erkaltete Produkt wird (nächster Fehler!) erst mit 20 mL conc. NaCl-Lsg. aufgenommen (unlöslich!), dann wird 60 mL H2O zugefügt worauf unter Rühren Lösung eintritt (vollständig). Es wird mit HCl konz. vorsichtig ganz schwach sauer (ph-Papier, pH = ca. 5) gestellt, wobei reichlich CO2 entweicht. Es wird dann unter Umrühren in einem 200 mL Becherglas auf ca. 50 mL eingedampft wobei sich ein gelbes, zähes Öl abscheidet. Riecht nach Malonester.

21.10.2008

Nach 1 Woche stehen ist das Öl glücklicherweise zu einer festen Kristallmasse (bald farblos, jedoch mit gelblichen Klumpen durchsetzt) erstarrt. Diese wird möglichst zerkleinert und dann abgesaugt, wobei 2 x mit sehr wenig (< 10 mL) H2O nachgespült wird und gleichzeitig die Kristalle gewaschen. Diese werden gut trockengesaugt und in etwas mehr als 25 mL Wasser im gleichen Becherglas erwärmt. Diese Menge scheint gerade zu reichen um die Kristalle (so gut wie, ganz wenig wohlausgebildete Kristalle lösen sich gerade nicht) etwas unterhalb des Siedpunkts zu lösen. Beim ungestörten Erkalten kristallisieren recht rasch (ohne Ölbildung) großenteils 2-4 mm große Kristalle aus, welche beinahe farblos sind und schön glänzen. Die wohldefiniertesten Kristalle sind gut als dünne rechteckige Tafeln zu erkennen. Größere Aggregate werden mit dem Spatel zerteilt und die Kristalle werden abgesaugt und 2 x mit wenig Wasser (welches auch zum Ausspülen des Becherglases dient) gewaschen und gut trockengesaugt (was wegen der Größe der Kristalle gut funktioniert). Sie werden in einem kleinen PE-Schälchen an der Luft getrocknet, wobei sie nach wenigen Stunden sich vollkommen trocken anfühlen und praktisch geruchlos sind (nahezu geschmacklos, aber säuerlich schmeckend; dies steht offensichtlich in Einklang mit den physikalischen Eigenschaften, würde aber andererseits auch auf Malonsäure(derivate) passen; diese dürften aber wohl eine größere Löslichkeit haben). Es werden ca. 2,1 g (0,0114 mol) Produkt in nahezu farblosen groben Kristallen erhalten, ganz schwacher Malonestergeruch. Bezogen auf 0,044 mol Edukt ergibt sich eine Ausbeute von 25 % d.Th..

Anfang - Mitte November 2008

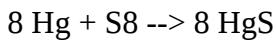
Die gelbliche, stark riechende Mutterlauge wird zusammen mit dem Filtrat des Rohprodukts im gleichen Becherglase eingedampft. Bis V = ca. 75 mL kristallisiert nichts. Bei V = ca. 50 mL hat sich neben einem anscheinend organischen Produkt aber bereits reichlich Kochsalz abgeschieden. Es wird wieder auf ca. 80 mL aufgefüllt und fast zum Sieden erhitzt, wobei alles in Lösung geht. Es wird in Ruhe erkalten gelassen. Es scheidet sich neben wenig Öl wieder ein nach Malonester riechender, etwas stärker gelblicher Feststoff ab. Nach absaugen unter waschen mit wenig Wasser wird wiederum ein bald farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Es wird wieder einige Tage an der Luft getrocknet.

30.11.2008

**Zinnober:**

Okt/Nov 2008

Nach Zimmermann: Pharmazeutische Übungspräparate, 2. Aufl. (1944), p. 114f.



Hg Th. 30; tats. 33,2 g - schlecht zu messen

S8 Th. urspr. 11,4 g

11,4 g \* 33,2 g / 30 g = 12,616; sagen wir 12,6 g

tats.

werden in einer flachen Schale mit dem Pistill gut verrieben (dauert lange!) bis praktische keine Hg-Tropfen mehr zu finden sind. Dann wird das ganze mit Hilfe von 45 mL H<sub>2</sub>O (gut einteilen!) in einen 100 mL Rundkolben (ohne Schliff) überführt und 8,5 g KOH werden unter Schwenken in der Suspension gelöst. Es wird unter gelgentlichem Umschwenken 2 h im Ölbad erhitzt (Einstellung der Heizplatte ~100 °C), wobei nach und nach eine opaleszierende orange-rote Lösung entsteht, es bleibt aber schwarzer Bodensatz.

9.11.2008

Nach 1+ Woche stehen (weitgehender Luftabschluss) keine große Veränderung, außer dass sich noch gutausgebildete gelbliche Kristalle abgeschieden haben (K<sub>2</sub>S[n] \* x H<sub>2</sub>O ?). Es wird wieder erwärmt, diesmal Einstellung ~ 125 °C, Kolben gut eintauchend. Gelegentlich schwenken. Nach gut 2h ist der Bodensatz überwiegend rot geworden. Es wird zur Vervollständigung der Rk. ein Rührfisch zugesetzt und unter Rühren weiter bei gut +~125 °C geheizt.