

Analyse eines Dreistoffgemisches

Gemischeigenschaften und Substanztrennung

Das Analysengemisch bestand aus zwei Phasen, einer braunen, stechend riechenden Flüssigkeit und gelbbraunen kleinen Kristallen (Plättchen/Schuppen).

Der Feststoff (A1) wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die nur noch leicht gelblichen Kristalle, die unter erheblichem Substanzverlust auch farblos gewaschen werden konnten, schmolzen nach dem Trocknen bei 114 °C. Die Substanz war gut in Alkohol, Chloroform und Ether, hingegen schlecht in Wasser löslich und reagierte neutral.

Das Filtrat konnte destillativ aufgetrennt werden: Bei ca. 107-109 °C wurde eine farblose stechend riechende Flüssigkeit (A2), die sich mit der Zeit leicht gelb verfärbte, und bei ca. 196-198 °C eine weitere farblose Flüssigkeit (A3) gewonnen. Die Flüssigkeiten waren gut in Alkohol, Chloroform und Ether löslich. A3 war nicht, A2 gut in Wasser löslich und reagierte leicht sauer. Mit Silbernitrat bildete A2 einen Niederschlag, der sich beim Trocknen explosionsartig zersetzte (Hinweis auf ein Alkin).

Alle experimentell bestimmten physikalischen Daten sind in Tabelle 1 festgehalten.

Tab. 1 Experimentell bestimmte Eigenschaften der Analysesubstanzen.

Eigenschaft	A1	A2	A3
Schmelzpunkt, Fp :	114 °C	–	–
Siedepunkt, Kp_{760} :	–	107-109°C	196-198 °C
Farbe:	farblos	farblos	farblos
Brechungsindex, n_D^{20} :	–	1,42	1,51
Dichte, d_4^{20} :	–	~ 0,9	~ 1,8
Sonstiges:	explosives Silbersalz	stechender Geruch	–

Nachweise

Brenn- und Glühprobe

Die Brennprobe kann zur ersten Unterscheidung von ungesättigten, besonders aromatischen Verbindungen (starke Rußentwicklung) und stark sauerstoffhaltigen Verbindungen (leuchtende Flamme) herangezogen werden.

Eine geringe Substanzmenge wird mit der Gasflamme erhitzt bzw. direkt entzündet.

A1 war schwer entflammbar und verkohlte unter starker Rußentwicklung, was ein Hinweis auf eine ungesättigte Verbindung ist; A2 und A3 brannten mit leuchtender Flamme.

Halogenid-Nachweis mittels Beilstein-Probe

Die BEILSTEIN-Probe gibt einen Hinweis auf das Vorhandensein von Halogenen; die sich in der Gasflamme aus elementarem Kupfer und den in der zu untersuchenden Substanz befindlichen Halogenen bildenden Kupferhalogenide fluoreszieren intensiv grün.

Ein ausgeglühter Kupferdraht wird mit etwas Substanz versehen in die nichtleuchtende Gasflamme gehalten.

A1 und A2 zeigten keine, A3 eine eindeutig grüne Flammenfärbung.

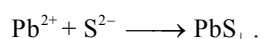
Natrium-Aufschluss

Um die in einer unbekanntem Substanz vorkommenden Elemente nachweisen zu können, werden sie durch einen Aufschluss mit metallischem Natrium in eine wasserlösliche Form überführt:



In einem Glühröhrchen wird eine geringe Substanzmenge mit flüssigem Natrium zusammengebracht und bis zur Rotglut erhitzt. Das noch heiße Glühröhrchen wird in einem Becherglas in 5 mL destilliertem Wasser gesprengt. Nach Abfiltrieren der Glassplitter wird die wässrige Lösung auf das Vorhandensein von Schwefel-, Stickstoff- und Halogen-Verbindungen untersucht.

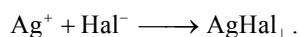
Schwefel wird als schwarzer Bleisulfid-Niederschlag in essigsaurer Aufschluss-Lösung durch Zugabe von Bleiacetat nachgewiesen:



Stickstoff wird als Berliner Blau nachgewiesen; dazu wird zu etwas Aufschluss-Lösung Eisen(II)-sulfat gegeben, 2 min gekocht und hernach mit Eisen(III)-chlorid versetzt:



Halogene werden als Silberhalogenid-Niederschlag durch Zugabe von Silbernitrat zur salpetersauren Aufschluss-Lösung nachgewiesen:

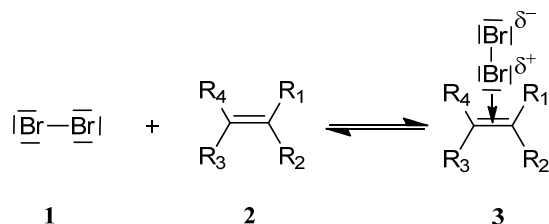


A1 und A2 zeigten keine positive Reaktion. A3 zeigte einen positiven Halogenachweis.

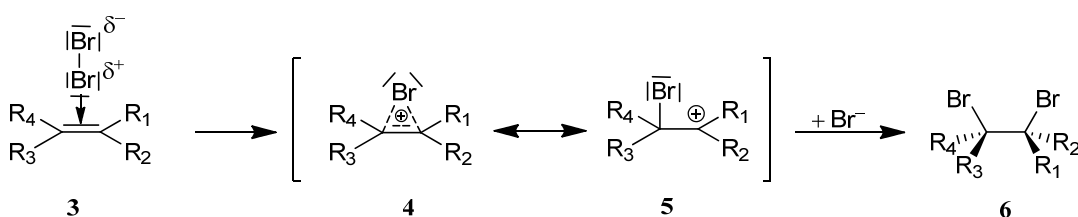
Hinweis auf ungesättigte Verbindungen

Die Entfärbung einer Brom-haltigen ethanolschen Lösung der unbekanntem Substanz lässt eine ungesättigte Verbindung vermuten. Die Entfärbung ist auf die elektrophile Addition des elementaren Broms an eine ungesättigte, aber nicht aromatische Bindung zurückzuführen. Bei der Annäherung des Brommoleküls **1** an die unge-

sättigte Verbindung **2** kommt es aufgrund der Basizität der Doppelbindung zu einer Polarisation des Brommoleküls und zur reversiblen Ausbildung eines *charge-transfer*-Komplexes (π -Komplex) **3**.



Dieser Komplex geht in einen σ -Komplex (Bromonium-Ion) **4** über, welcher im Gleichgewicht mit einem Carbenium-Ion **5** steht. Durch Rückseitenangriff eines Brom-Anions entsteht das Produkt **6**.

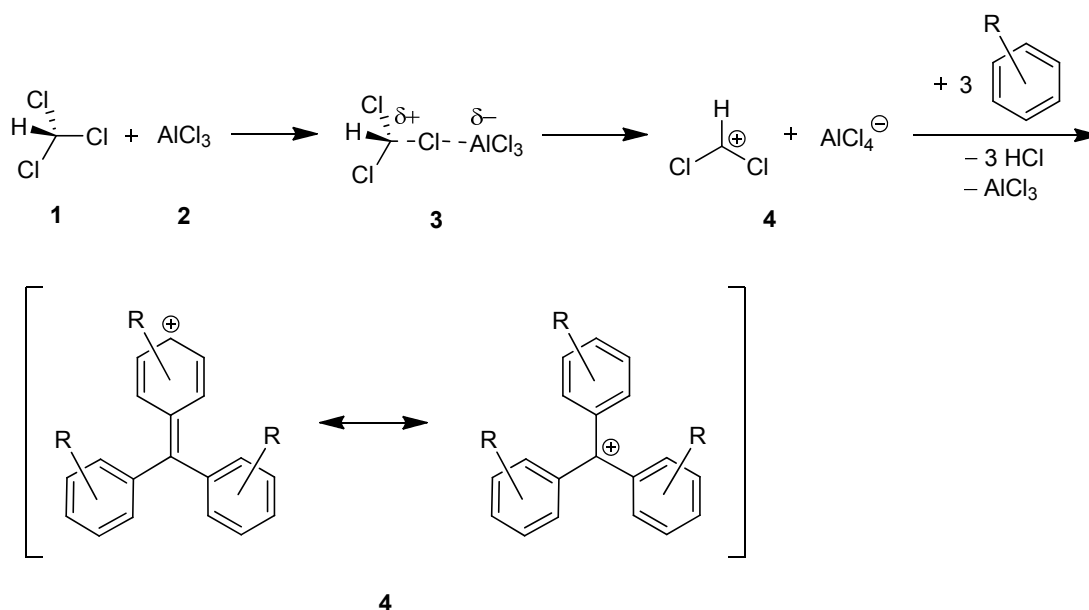


Etwas Analysesubstanz wird, gegebenenfalls in Ethanol gelöst, mit einigen Tropfen Brom versehen.

A1 und A3 zeigen keine, A2 eine eindeutige Entfärbung.

Hinweis auf Aromaten

Die Umsetzung der unbekanntes Substanz mit Chloroform und Aluminiumtrichlorid kann durch das Auftreten einer Färbung einen Hinweis auf aromatische Gruppen ergeben. Das durch eine FRIEDEL-CRAFT-Alkylierung von Chloroform **1** in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid **2** (Katalysator) entstehende resonanzstabilisierte Triphenylmethyl-Ion **4** ist abhängig von den Substituenten R meist gelb, rot oder blau gefärbt.

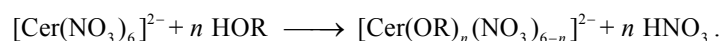


Zu einer Lösung der zu untersuchenden Substanz in Chloroform wird etwas Aluminiumchlorid gegeben.

A2 und A3 zeigten keine, A1 eine leichte Färbung (gelb), die im Vergleich mit einer Blindprobe als positiver Nachweis gewertet wurde.

Hinweis auf Alkohole

Cer(IV)-nitratsalze eignen sich zum Nachweis von Verbindungen mit einer Hydroxy-Gruppe. Durch eine Ligandenaustausch-Reaktion entstehen meist orange bis braun gefärbte Komplexe:



Eine wässrige salpetersaure Lösung der Analysensubstanz wird mit Ammonium-cer(IV)-nitrat versetzt.

A1 und A3 zeigten keine, A2 eine Verfärbung (orange), die im Vergleich mit einer Blindprobe als positiver Nachweis gewertet wurde.

Hinweise auf Aldehyde oder Ketone

Aldehyde und Ketone können als feste, meist gelb bis rot gefärbte Hydrazone nachgewiesen werden, zum Reaktionsmechanismus siehe Derivat auf Terephthalaldehyd.

Eine ethanolische Lösung der Analysensubstanz wird mit einer essigsäuren Lösung von Phenylhydrazin versetzt und einige Zeit leicht erwärmt.

A2 und A3 zeigten keinen, A1 einen gelben Niederschlag.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse aller durchgeführten Nachweise zusammengefasst.

Tab. 2 Übersicht über die durchgeführten Nachweisreaktionen.

Nachweis	A1	A2	A3
Elemente			
Schwefel	negativ	negativ	negativ
Stickstoff	negativ	negativ	negativ
Halogene	negativ	negativ	Brom
ungesättigte Verbindung	negativ	positiv	negativ
Aromat	positiv	negativ	negativ
Alkohol	negativ	positiv	negativ
Aldehyd/Keton	positiv	negativ	negativ

Tabelle 1 und 2 waren Grundlage für die jeweilige Vermutung zur Substanzidentität; zur Literaturrecherche wurde die Datenbank CrossFire/Beilstein verwendet. Die Literatureigenschaften der Analysensubstanzen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tab. 3 Literatureigenschaften der Analysensubstanzen [1].

Eigenschaft	Terephthalaldehyd (A1)	3-Butin-2-ol (A2)	1,4-Dibrombutan (A3)
Schmelzpunkt, Fp :	113-115 °C	–	–20 °C
Siedepunkt, Kp_{760} :	245-248 °C	106-109°C	197-198 °C
Farbe:	farblos	farblos	farblos
Brechungsindex, n_D^{20} :	–	1,426	1,519
Dichte, d_4^{20} :	–	0,885	1,83

Derivate

Derivat auf Terephthalaldehyd (A1)

Durchführung:

Eine ethanolische Lösung des Aldehyds wird mit einer essigsauren Lösung Phenylhydrazin versetzt, wobei sich beide möglichen Hydrazone, Mono- und Bis-Phenylhydrazon, bilden. Der Niederschlag wird abfiltriert und in kochenden Ether gegeben, in dem sich nur das Monophenylhydrazon löst. Nach Filtrieren der warmen Lösung kristallisiert das gelb-orange Monophenylhydrazon aus dem Filtrat aus, wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Reaktionsmechanismus:

Die Addition von Stickstoffbasen an Carbonyl-Verbindungen kann säurekatalysiert durchgeführt werden. Nach Protonierung der Carbonyl-Verbindung **1** lagert sich dabei die Base an das mesomeriestabilisierte Carbenium-Ion **2** unter Ausbildung eines protonierten Halbaminals **3** an. Dieses geht unter Umprotonierung und Wasserabspaltung in ein Carbinonium-Ion **5** über, welches durch Deprotonierung das stabile Azomethin, hier das Phenylhydrazon **6**, bildet.

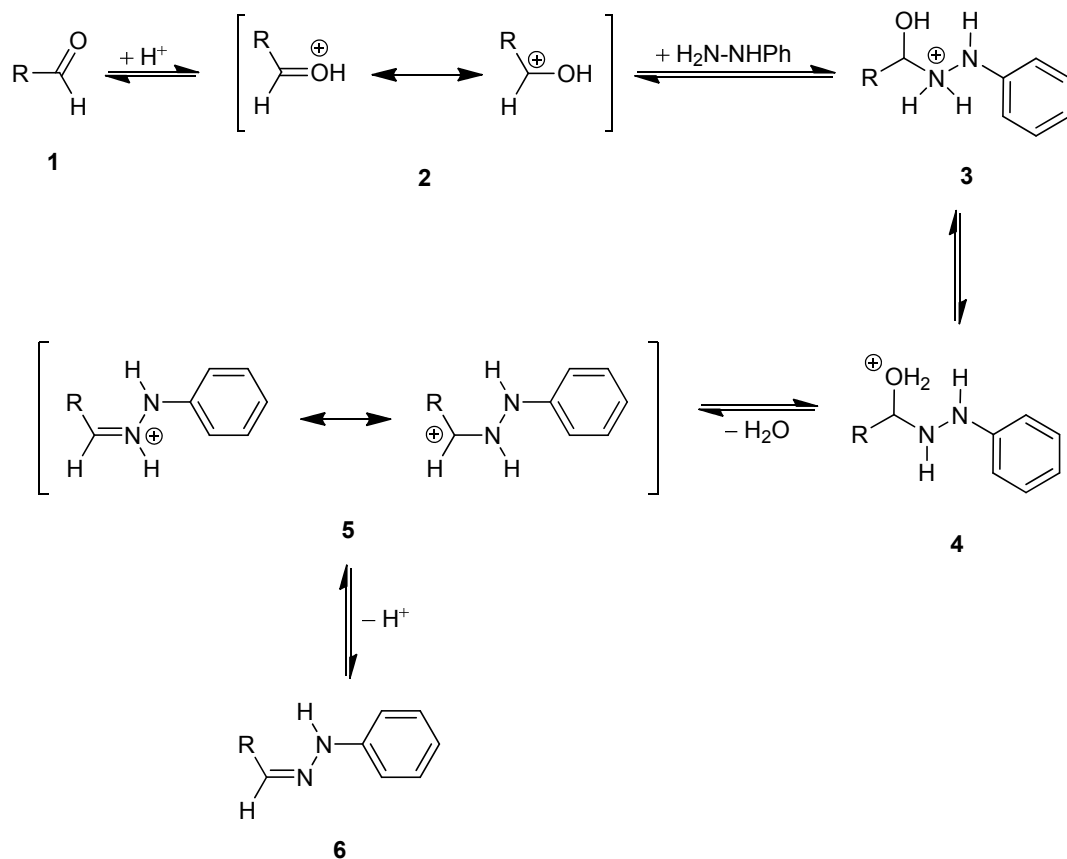


Abb. 1. Reaktionsmechanismus. – Säurekatalysierte Addition von Phenylhydrazin an einen Aldehyd.

Produkteigenschaften:

Tab. 4 Schmelzpunkt von Terephthalaldehydhydrazon.

Literaturschmelzpunkt [2]:	152-154 °C
experimenteller Schmelzpunkt, <i>Fp</i> :	153 °C

Derivat auf 3-Butin-2-ol

Durchführung:

Zu einer Lösung von 0,5 g (7,5 mmol) Alkohol in 15 mL Dimethoxymethan wird zuerst 1,3 g (1,5 mmol) Lithiumbromid und danach 1,4 g (0,75 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktions-Lösung in 20 mL Wasser gegossen und mit Ether (2 x 20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet.

Reaktionsmechanismus:

Dimethoxymethan kann als Quelle für die Methoxymethyl-Gruppe zur Veretherung von Alkoholen dienen. Dabei reagiert der Alkohol **1** in Gegenwart von katalytischen Mengen Lithiumbromid **2** und *p*-Toluolsulfonsäure bei Raumtemperatur mit dem Dimethoxymethan **3**. Intermediär wird ein sechsgliedriger Übergangszustand **4** durchlaufen, bei dem die Alkohol-Hydroxy-Bindung durch eine Brom-Wasserstoff-Wechselwirkung geschwächt wird und das freie Elektronenpaar der Hydroxy-Gruppe räumlich der Methoxymethan-Gruppe nahekommt; die Etherbindung im Dimethoxymethan ihrerseits wird durch Protonierung der Methoxy-Gruppe geschwächt. Neben dem Ether **5** entsteht Methanol **6**, welches ohnehin als Stabilisator im Dimethoxymethan zugegen ist.

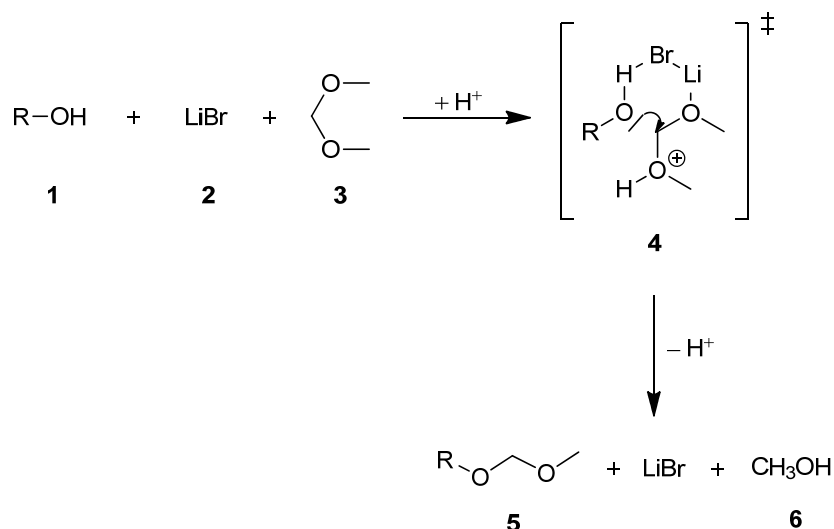


Abb. 2 Reaktionsmechanismus. – Lithiumbromid-katalysierte Veretherung von Alkoholen.

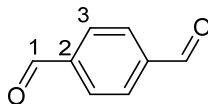
Produkteigenschaften:

Tab. 5 Schmelzpunkt von 3-Butin-2-methoxymethylether.

Literaturschmelzpunkt [3]:	104 °C
experimenteller Schmelzpunkt, <i>Fp</i> :	102 °C

Spektrenauswertung

Terephthalaldehyd



¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, TMS):

δ (in ppm) = 8,06 (s, 4H, H-3), 10,15 (s, 2H, H-1).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃, TMS)

δ (in ppm) = 129,94 (C-3), 139,81 (C-2), 191,20 (C-1).

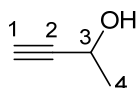
IR-Spektrum (KBr-Pressling)

$\tilde{\nu}$ (in cm⁻¹) = 3974 (s), 3918 (s), 3903 (s), 3748 (s), 3663 (s), 3361 (m), 3088 (s), 2865 (vs), 2805 (s), 2756 (w), 2395 (s), 2057 (s), 1972 (s), 1944 (vs), 1869 (s), 1832 (s), 1694 (vs, C=O), 1497 (vs), 1428 (vs), 1385 (s), 1369 (s), 1337 (w), 1299 (s), 1198 (vs), 1092 (w), 1011 (m), 921 (w), 816 (s), 771 (s), 551 (s), 524 (m), 476 (s).

Massenspektrum (EI)

m/z [%] 135 (M⁺+1, 9), 134 (M⁺, 100), 133 (83), 105 (39), 77 (29), 51 (31), 50 (18).

3-Butin-2-ol



¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, TMS):

δ (in ppm) = 1,48 (d, ³J = 6,6 Hz, 3H, H-4), 2,46 (d, ⁴J = 2,2 Hz, 1H, H-1), 4,54 (qd, ³J = 6,6 Hz, ⁴J = 2,2 Hz, 1H, H-3).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃, TMS)

δ (in ppm) = 24,16 (C-4), 58,05 (C-3), 71,93 (C-1), 85,71 (C-2) ppm.

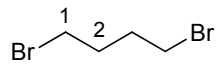
IR-Spektrum (kapillar)

$\tilde{\nu}$ (in cm⁻¹) = 3932 (s), 3297 (vs, O-H), 2986 (s), 2934 (m), 2878 (m), 2687 (s), 2112 (w, CCH), 1707 (s), 1451 (m), 1412 (m), 1372 (s), 1328 (m), 1263 (m), 1233 (w), 1196 (s), 1170 (s), 1113 (vs, C-O), 1079 (s), 1038 (vs), 922 (s), 805 (w), 653 (s).

Massenspektrum (EI, 70 eV)

m/z [%] 70 (M⁺, 93), 69 (52), 61 (11), 55 (10), 53 (81), 52 (100), 51 (26), 50 (30).

1,4-Dibrombutan



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS):

δ (in ppm) = 2,04 (m, 2H, H-2) 3,45 (m, 2H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (100 MHz, CDCl_3 , TMS)

δ (in ppm) = 30,89 (C-2), 32,50 (C-1).

IR-Spektrum (kapillar)

$\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) = 3994 (s), 3970 (s), 3923 (s), 3905 (s), 3857 (s), 3759 (s), 3740 (s), 3676 (s), 3634 (s), 3585 (s), 3526 (s), 3289 (s), 3226 (s), 3004 (m), 2962 (vs), 2909 (s), 2868 (m), 2842 (m), 1775 (w), 1703 (w), 1437 (vs), 1369 (s), 1339 (s), 1299 (vs), 1262 (w), 1231 (w), 1195 (w), 1775 (s), 1168 (w), 1098 (s), 1008 (w), 967 (w), 917 (w), 870 (w), 846 (s), 802 (w), 757 (s), 742 (s), 648 (s), 563 (s).

Massen-Spektrum (EI)

m/z [%] 216 (M^+ , 3), 137 (100), 135 (69), 134 (13), 109 (13), 108 (14).

Anhang

Chemikalien

Tab. 6 Chemikalien.

Aluminium(III)-chlorid	R: 34	S: 7/8, 28.1
Ammoniumcer(IV)-nitrat	R: 8, 36/38	S: 26, 36
Bleiacetat	R: 33, 47, 48/22	S: 45, 53
Brom	R: 26, 35, 50	S: 7/9, 26, 45, 61
Chloroform	R: 20/22, 38, 40, 47, 48	S: 36/37, 53
Chloroform	R: 22, 38, 40, 48/20/22	S: 36/37
Diethylether	R: 12, 19, 22, 66, 67	S: 9, 16, 29, 33
Dimethoxymethan	R: 11, 36/37/38	S: 16, 26, 36/37
Eisen(II)-sulfat	R: 22	S: 24
Eisen(III)-chlorid	R: 22, 38, 41	S: 2, 13, 39
Essigsäure	R: 10, 35	S: 2, 23.2, 26
Ethanol	R: 11	S: 7, 16
Magnesiumsulfat	R: –	S: 22, 24/25
Natrium	R: 14/15, 34	S: 5.2, 8, 43.3
Phenylhydrazin	R: 23/24/25, 36, 40, 50	S: 28, 45, 61
Salpetersäure	R: 8, 35	S: 23.2, 26, 36, 45
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	R: 36/37/38	S: 26, 37

R- und S-Sätze

Tab. 7 R- und S-Sätze.

R 8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R 10	Entzündlich.
R 11	Leichtentzündlich.
R 12	Hochentzündlich.
R 14/15	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R 23	Giftig beim Einatmen.
R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berühren mit der Haut.
R 33	Gefahr kumulativer Wirkungen.
R: 35	Verursacht schwere Verätzungen.
R 36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R 37/38	Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
R 40	Irreversible Schäden möglich.
R 41	Gefahr ernster Augenschäden.
R 48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 16	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.
S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
S 27	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
S 29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
S 30	Niemals Wasser hinzugießen.
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
S 36	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen.
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.
S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

Literatur

- [1] Merk CD-Datenbank ChemDat 2001 '1.
- [2] *Chem. Ber.* **1914**, 47, 471.
- [3] J.-L. Gras *et al.*, *Synthesis* **1985**, 1, 74-75.
- [4] *Organikum*, J. A. Barth Verlag, Heidelberg, **1996**.