

Einführungspraktikum

zu den

Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie

Versuche und Übungen

Kapitel 8: Extraktion

- Extraktion von Crotonsäure oder Malonsäure aus wässrigen Lösungen mit *tert*-Butylmethylether, Toluol oder Essigsäureethylester – Bestimmung der *k*-Werte (Vers. 8.1)
- Mehrfach-Extraktion von Crotonsäure aus einer wässrigen Lösung mit Cyclohexan (Vers. 8.2)
- Extraktive Trennung eines Gemisches aus 4-Methylbenzoesäure und *rac*-Borneol (Vers. 8.3)
- Extraktive Trennung eines Gemisches aus Benzoesäure, 4'-Aminoacetophenon und Naphthalin (Vers. 8.4)
- Extrahierende Umkristallisation von 9,10-Dibromanthracen (Vers. 8.5)
- Isolierung von Trimyristin aus Muskatnuss durch kontinuierliche Extraktion mit dem Soxhlet-Extraktor (Vers. 8.6)

Hinweis: Vor Beginn der Versuche muss das Kapitel 8 in den „Arbeitsmethoden in der organischen Chemie“ durchgearbeitet werden.

Für die Extraktionen in diesem Abschnitt werden folgende Lösungsmittel eingesetzt:

***tert*-Butylmethylether (MTBE) [F]**

Sdp. 55.3 °C, Dampfdruck 268 hPa (20 °C), $d = 0.74$ g/ml,
R 11-66, S 16-23-29-33

Toluol [F, Xn]

Sdp. 110.6 °C, Dampfdruck 29 hPa (20 °C), $d = 0.87$ g/ml;
R 11-20, S 16-25-29-33

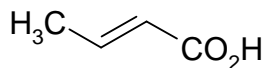
Cyclohexan [F, Xn, N]

Sdp. 81 °C, Dampfdruck 103 hPa (20 °C), $d = 0.78$ g/ml;
R 11-38-50/53-65-67, S 9-16-33-60-61-62

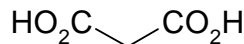
Essigsäureethylester (Ethylacetat) [F, Xn]

Sdp. 77 °C, Dampfdruck 97 hPa (20 °C), $d = 0.90$ g/ml;
R 11-36-66-67, S 16-26-33

Versuch 8.1 Extraktion von Crotonsäure oder Malonsäure aus wässrigen Lösungen mit *tert*-Butylmethylether, Toluol oder Essigsäureethylester – Bestimmung der *k*-Werte



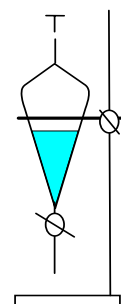
Crotonsäure
Schmp. 72 °C,
Löslichkeit in Wasser (15 °C): 8.28 g/100 ml
[Xi], R 36/37/38, S 22-26



Malonsäure
Schmp. 135 °C (Zers.),
Löslichkeit in Wasser (15 °C): 139 g/100 ml
[Xn], R 22-36, S 22-24

10.0 g Crotonsäure oder Malonsäure werden in 160 ml Wasser gelöst. Jeweils 50 ml dieser wässrigen Lösung werden im Scheidetrichter einmal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether, Toluol oder Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen werden in einen Erlenmeyerkolben überführt.

Je 1 ml der wässrigen Phasen wird mit 0.1 m NaOH gegen Phenolphthalein titriert (jeweils mindestens 2 Titrationen!).



Aus den ermittelten Konzentrationen von Crotonsäure bzw. Malonsäure in den wässrigen Phasen wird die Konzentration in der organischen Phase errechnet und die *k*-Werte (Verteilungskoeffizienten) c_1/c_2 der Carbonsäuren für *tert*-Butylmethylether, Toluol oder Essigsäureethylester berechnet.

Welche Konsequenzen ergeben sich aus den gefundenen Verteilungskoeffizienten für die quantitative Isolierung der Säuren aus ihren wässrigen Lösungen?

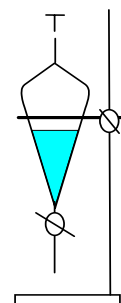
Recycling und Entsorgung:

Die organischen Phasen werden in die jeweiligen Sammelbehälter für organischen Sonderabfall gegeben. Die wässrigen Phasen werden in den wässrigen halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben.

Versuch 8.2 Mehrfach-Extraktion von Crotonsäure aus einer wässrigen Lösung mit Cyclohexan

Eine Lösung von 4.31 g Crotonsäure in 100 ml Wasser wird in einem 250 ml-Scheidetrichter viermal mit je 25 ml Cyclohexan ausgeschüttelt.

Die vereinigten organischen Phasen werden in einem Erlenmeyerkolben gesammelt und über wenig Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird über einen Büchner-Trichter vom Trockenmittel in einen tarierten 250 ml-NS 29-Rundkolben abfiltriert und nochmals mit etwas Cyclohexan nachgewaschen.



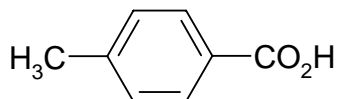
Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zur Entfernung der letzten Cyclohexan-Reste wird der Vorlagekolben gegen einen kleinen, leeren Kolben ausgetauscht und für einige Minuten im Vakuum getrocknet. Die Menge des festen Destillationsrückstands wird bestimmt.

Von der wässrigen Phase werden 3mal je 5 ml mit einer Vollpipette entnommen und jeweils mit 0.1 molarer NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Hieraus lässt sich die in der wässrigen Phase verbliebene Crotonsäure bestimmen. (1 ml NaOH ($c=0.1$ mol/l) entspricht 8.61 mg Crotonsäure)

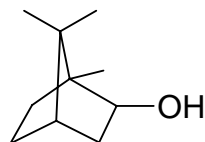
Recycling und Entsorgung:

Das abdestillierte Cyclohexan wird im Behälter für Recycling-Cyclohexan gesammelt. Die wässrigen Phasen werden in den wässrigen, halogenfreien organischen Sonderabfall überführt. Die isolierte feste Crotonsäure wird wieder in die aufgestellten Vorratsflaschen zurückgegeben. Achten Sie darauf, dass keine Verwechslungen auftreten!

Versuch 8.3 Extraktive Trennung eines Gemisches aus 4-Methylbenzoesäure und *rac*-Borneol (Verbundversuch mit 6.3 und 7.2)



4-Methylbenzoesäure
Schmp. 180–183 °C,
Löslichkeit in Wasser (20 °C): 0.03 g/100 ml
[Xn], R 22-36, S —



rac-Borneol
Schmp. 205–208 °C (Subl.),
Löslichkeit in Wasser (15 °C): unlöslich
R —, S —

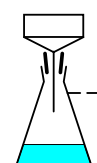
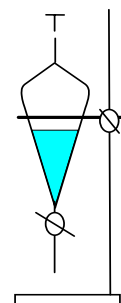
Von der aufstehenden Lösung des Substanzgemisches (jeweils 2.00 g /100 ml Lösung) werden mit einem Messzylinder 100 ml abgemessen und über einen Trichter in einen 250 ml Scheidetrichter gegeben. Anschließend werden 25 ml 2 M Natronlauge hinzu gegeben, der Scheidetrichter mit einem Kunststoffstopfen verschlossen und gut geschüttelt. Man wartet die Phasentrennung ab und trennt die wässrige Phase (untere Phase) in ein 250 ml Becherglas ab. Die im Scheidetrichter verbliebene organische Phase wird nochmals mit 25 ml 2 M Natronlauge extrahiert und die wässrige Phase abgetrennt.

Die organische Phase wird in einen Erlenmeyerkolben abgelassen und mit Natriumsulfat getrocknet. Dazu wird portionsweise solange wasserfreies Natriumsulfat zugegeben bis es beim Umschütteln nicht mehr verklumpt. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Uhrglas abgedeckt, beschriftet und etwa 2 h zum Trocknen beiseite gestellt, gelegentlich wird umgeschüttelt.

Die wässrigen Phasen werden vereinigt und vorsichtig mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert, dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Abscheidung wird etwa 30 Minuten im Eisbad gekühlt, anschließend wird der Niederschlag über einen kleinen Büchnertrichter oder einen Hirschtrichter abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und nochmals gut trocken gesaugt. Der Filtrückstand (die rohe 4-Methylbenzoesäure) wird in eine tarierte Porzellanschale überführt und im Exsikkator über Kieselgel (Orange-Gel) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Von der organischen Phase (sie darf nicht mehr trübe sein) wird mit Hilfe eines *Alihn*'schen Rohrs und Witt'schen Topfes vom Trockenmittel direkt in einen tarierten 250 ml NS29-Rundkolben abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Zur Entfernung von Lösungsmittelresten wird der Destillationskolben mit Hilfe eines Hahn-Aufsatzes direkt an die Vakuumleitung angeschlossen und der Destillationsrückstand etwa 1 h im Vakuum (ca. 16 hPa) getrocknet. Anschließend wird der Kolben zurück gewogen und Masse der erhaltenen Substanz (= rohes Borneol) berechnet.



Bestimmen Sie von den beiden isolierten Substanzen Ausbeute und Schmelzpunkte und beurteilen Sie, ob die Trennung erfolgreich war. Borneol kann in Versuch 7.2 durch Sublimation weiter gereinigt werden, 4-Methylbenzoesäure durch Umkristallisation (Versuch 6.3).

Recycling und Entsorgung:

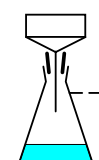
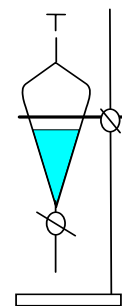
Die isolierten Substanzen werden in die entsprechenden Vorratsbehälter zurückgegeben oder in den Versuchen 6.3 bzw. 7.2 weiter gereinigt. Der am Rotationsverdampfer abdestillierte Ether wird in den Sammelbehälter für Recycling-*tert*-Butylmethylether gegeben. Die wässrigen Filtrate und Lösungen werden in den Sammelbehälter für halogenhaltigen, wässrigen organischen Sonderabfall gegeben.

Versuch 8.4 Extraktive Trennung eines Gemisches aus Benzoesäure, 4'-Aminoacetophenon und Naphthalin

Verbindung	Schmp. [°C]	Gefahrensymbol	Sicherheitsdaten	
Benzoesäure	121–123	Xn	R 22-36	S 24
Naphthalin	80	Xn, N	R 22-50/53	S 36/37-60-61
4'-Aminoacetophenon	103–106	Xn	R 22	S 24/25

Extraktion von 4'-Aminoacetophenon

3.0 g eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen Benzoesäure, 4'-Aminoacetophenon und Naphthalin werden in 50 ml *tert*-Butylmethylether gelöst und in einem Scheidetrichter mit 50 ml 5-proz. wässriger Salzsäure kräftig geschüttelt, wobei der Scheidetrichter zum Druckausgleich öfters belüftet werden muss. Die wässrige Phase wird von der Etherphase abgetrennt und unter Kühlung mit einem Eisbad mit soviel 3 M Natronlauge versetzt (etwa 30 ml), bis die Lösung alkalisch reagiert (Kontrolle mit pH-Papier). Der Niederschlag von 4'-Aminoacetophenon wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute und Schmelzpunkt werden bestimmt.



Extraktion von Benzoesäure:

Die Etherphase wird im Scheidetrichter mit 50 ml 5-proz. wässriger Natronlauge ausgeschüttelt, wobei der Scheidetrichter wiederum öfters belüftet werden muss. Die wässrige Phase wird von der Etherphase abgetrennt und mit soviel halbkonzentrierter Salzsäure versetzt (etwa 30 ml), bis die Lösung sauer reagiert (Kontrolle mit pH-Papier). Der farblose Niederschlag von Benzoesäure wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute und Schmelzpunkt werden bestimmt.

Isolierung von Naphthalin:

Die Etherphase wird im Scheidetrichter mit etwa 50 ml gesättigter wässriger Natriumchloridlösung geschüttelt, die wässrige Phase wird abgetrennt und verworfen. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ und Abfiltrieren des Trockenmittels wird der *tert*-Butylmethylether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der gelbliche feste Rückstand wird aus Ethanol/Wasser 1:1 (etwa 30 ml) umkristallisiert. Das nunmehr farblose Produkt wird getrocknet, gewogen und anhand des Schmelzpunkts als Naphthalin identifiziert.

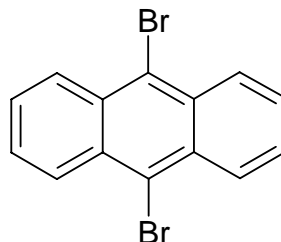


Recycling und Entsorgung:

Die isolierten Substanzen werden in die entsprechenden Vorratsbehälter zurückgegeben. Der am Rotationsverdampfer abdestillierte Ether wird in den Sammelbehälter für Recycling-*tert*-Butylmethylether gegeben. Die wässrigen Filtrate und Lösungen werden in den Sammelbehälter für halogenhaltigen, wässrigen organischen Sonderabfall gegeben.

Versuch 8.5 Extrahierende Umkristallisation von 9,10-Dibromanthracen

9,10-Dibromanthracen
Schmp. 221–222 °C



[Xi] R 36/37/38, S 26-37/39

5-10 g verunreinigtes 9,10-Dibromanthracen werden in die Extraktionshülse eingewogen und mit etwas Glaswolle abgedeckt.

Etwa 100 ml Essigsäureethylester werden zusammen mit einigen Siedesteinen in einen 250 ml NS 29-Rundkolben gegeben und der Heißdampfextraktionsaufsatz aufgesetzt. Die gefüllte Extraktionshülse wird in den Aufsatz eingebracht und ein Rückflusskühler aufgesetzt (eventuell muss ein Übergangsstück verwendet werden).

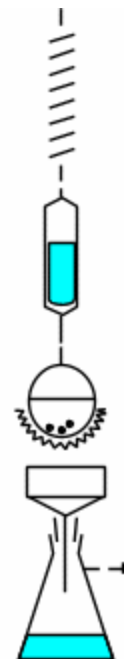
Der Kolben wird mit einem elektrischen Heizmantel („Heizpilz“) erhitzt und 5-7 Stunden extrahiert. Ein Teil des extrahierten Produkts kristallisiert bereits während des Extraktionsvorgangs aus. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt nahezu vollständig in Form gelber Nadeln aus.

Nach dem Abkühlen wird über einen Büchner-Trichter abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet.

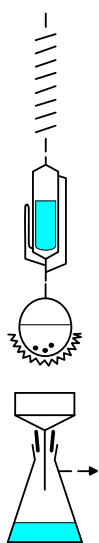
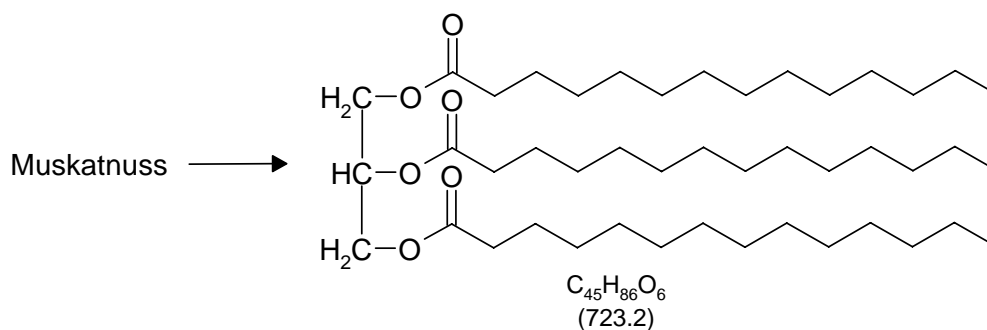
Bestimmen Sie die Ausbeute und den Schmelzpunkt des rohen Ausgangsmaterials und des umkristallisierten Produkts.

Recycling und Entsorgung:

Der nach dem Absaugen anfallende Essigsäureethylester wird in den Sammelbehälter für „Recycling-Essigsäureethylester“ gegeben. Das gereinigte 9,10-Dibromanthracen wird in die Probenflasche zurückgegeben. Die Extraktionshülse lässt man über Nacht im Abzug ausdampfen und gibt sie dann in den Sammelbehälter für organische Feststoffe.



Versuch 8.6 Isolierung von Trimyristin aus Muskatnuss durch kontinuierliche Extraktion mit dem Soxhlet-Extraktor



In einem 250 ml NS29-Rundkolben werden 150 ml *tert*-Butylmethylether zusammen mit einigen Siedsteinen vorgelegt. Der Soxlethaufsatz wird aufgesetzt und in die Extraktionshülse 25 g fein gemahlene Muskatnuss gefüllt und mit Glaswolle abgedeckt. Zuletzt wird ein NS29-Rückflusskühler über ein Reduzierstück aufgesetzt.

Der Rundkolben wird mit einem Heizmantel ("Heizpilz") erhitzt bis das Lösungsmittel am Rückflusskühler kondensiert und 8 Stunden extrahiert (evtl. am Abend ausschalten und am nächsten Tag weiter extrahieren!). Es ist unbedingt darauf zu achten, dass stets eine ausreichende Menge an Lösungsmittel im Kolben verbleibt und die Kühlleistung des Rückflusskühlers ausreichend ist. Der Heizmantel sollte einen Luftspalt zum Kolben haben und nur auf Stufe 1–2 betrieben werden.

Nach Beendigung der Extraktion wird das Extrakt über etwas Natriumsulfat getrocknet, über einen Büchnertrichter vom Trockenmittel abgesaugt. Das Filtrat wird in einen 250 ml NS-29-Rundkolben überführt und der Ether am Rotationsverdampfer bei Normaldruck abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird noch einige Minuten im Vakuum getrocknet.

Der breiartige Rückstand wird mit 25 ml kaltem Ethanol versetzt, mit einem Spatel oder Glasstab gut durchgearbeitet und zur Kristallisation 1–2 Stunden in ein Eisbad oder über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, 2–3-mal mit je 10 ml eiskaltem Ethanol nachgewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet.

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des erhaltenen Produkts. Es sind etwa 5 g reines Trimyristin, Schmp. 54–55 °C zu erwarten.

Recycling und Entsorgung:

Die Filterhülse mit dem Extraktionsrückstand lässt man über Nacht im Abzug ausdampfen, danach kann sie in den normalen Abfall gegeben werden. Das abfiltrierte Trockenmittel wird in den Sammelbehälter für Feststoffe gegeben. Der am Rotationsverdampfer abdestillierte Ether wird in den Sammelbehälter für Recycling-*tert*-Butylmethylether gegeben. Die ethanolschen Filtrate werden in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall gegeben.