

Trennung eines Reaktionsgemisches

1. Methode

Disproportionierung eines aromatischen Aldehyds, unter dem Einfluss von Alkalien, in einen Alkohol und eine Carbonsäure. Trennung des Reaktionsgemisches durch einen chemischen Trennungsgang.

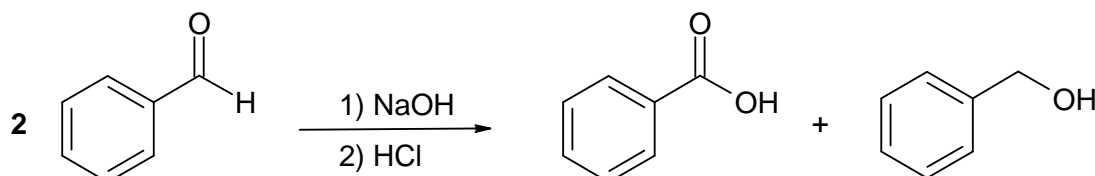
2. Einleitung

Benzaldehyd wird nach der Cannizzaro-Reaktion in die Benzoesäure und in den Benzylalkohol überführt. Die beiden Produkte werden mittels Extraktion getrennt und die Säure mittels Umkristallisation gereinigt. Die Reinheit der gereinigten Säure wird mittels Schmelzpunkt und Dünnschichtchromatographie kontrolliert.

Verlangt werden:

- Synthese-Protokoll
- Rohprodukte und Reinprodukt in g und %
- Schmelzpunkt Reinprodukt
- Auswertung DC (Kopie der DC-Platte im Syntheseprotokoll)
- DC-Platte abgepackt (Kunststoffbeutel ist am Arbeitsplatz)
- Reinprodukt (Säure) und Rohprodukt (Alkohol) abgefüllt und beschriftet (Fläschchen mit Etikette sind am Arbeitsplatz)

3. Cannizzaro-Reaktion



4. Reagenzien

- | | |
|---|--------------------|
| - Benzaldehyd, p.a. | (Fluka Nr. 12010) |
| - Natriumhydroxidlösung in Wasser w(NaOH) = 0.5 | (Lösung liegt auf) |
| - Diethylether, p.a. | (Merck Nr. 100921) |
| - gesättigte Natriumchloridlösung | (Lösung liegt auf) |
| - Natriumsulfat Trocknungsmittel | (Merck Nr. 6639) |
| - konz. Salzsäure (32 %) | (Merck Nr. 100319) |
| - Ethanol absolut | (Merck Nr. 100983) |

5. Sicherheit / Ökologie

Es sind die geeigneten Sicherheitsmassnahmen zu treffen und alle Arbeitsschritte in der Kapelle durchzuführen.

6. Arbeitsvorschrift

Der Benzaldehyd (75 mmol) wird in einem Erlenmeyer mit 10 mL Natriumhydroxidlösung $w(\text{NaOH}) = 0.5$ versetzt und gelegentlich während 30 Minuten mit einem Thermometer gut durchmischt.

Das Reaktionsgemisch wird anschliessend in 100 mL Eis/Wasser aufgenommen und zweimal mit Diethylether (80 mL / 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 25 mL) extrahiert und mit gesättigter Natriumchloridlösung (25 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden anschliessend mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vollständig vom Diethylether befreit. Als Rückstand erhält man den rohen Benzylalkohol.

Die drei vereinigten wässrigen Phasen werden mit der konzentrierten Salzsäure auf ca. pH 1 gestellt. Das ausgefallene Produkt wird mit Diethylether extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt (Temperatur Bad max. 55 °C). Als Rückstand erhält man die rohe Benzoesäure.

Die rohe Benzoesäure wird mit Ethanol : Wasser (1 : 9 / 70 mL) umkristallisiert und das Reinprodukt am Rotationsverdampfer getrocknet (Temperatur Bad max. 55 °C).

7. Identifikation

Vom getrockneten Reinprodukt wird der Schmelzpunkt bestimmt. Es wird eine DC-Kontrolle (inkl. beider Rohprodukte und Mutterlauge der Umkristallisation) durchgeführt.

stationäre Phase	: Merck Kieselgel 60 F ₂₅₄ (5 x 7.5 cm)
mobile Phase	: 50 Hexan : 45 Ethylacetat : 5 Ameisensäure (Lösung liegt auf)
DC-Lösungen	: 5 % in Ethanol
Auftragsvolumen	: 4 – 6 µL
Nachweis	: in Iodkammer (bereits vorbereitet im Zwischenraum)

Expertenblatt

Ansatz

7.96 g 75 mmol Benzaldehyd
10 mL Natriumhydroxidlösung $w(\text{NaOH}) = 0.5 = 0.5 \text{ g NaOH in } 1 \text{ g Lösung}$

Theoretische Ausbeute

4.06 g 37.5 mmol Benzylalkohol
4.58 g 37.5 mmol Benzoesäure

Edukte / Produkte

Benzaldehyd

Mr = 106.12, gesundheitsschädlich, nach bitteren Mandeln riechende, ölige Flüssigkeit, Sdp. = 179 °C, in Wasser wenig löslich, mit Alkohol und Ether beliebig mischbar

Natriumhydroxid

Mr = 40.0, ätzend, bei 20 °C 109 g in 100 g Wasser löslich

Benzylalkohol

Mr = 108.14, gesundheitsschädlich, Sdp. = 205 °C, in Wasser mässig, in Alkohol und Ether leicht löslich

Benzoessäure

Mr = 122.12, Smp. = 122 °C, Sdp. = 249 °C, in kaltem Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in siedendem Wasser und in organischen Lösungsmitteln

Benzoessäure sublimiert, Temperatur beim Einengen und bei der Trocknung nicht über 55 °C!

Bemerkungen

Die Umsetzung ist exotherm, die Innentemperatur steigt auf 70 bis 80 °C an. Startet die Reaktion nicht spontan, so wird das Reaktionsgemisch, nach ca. 5 Minuten, auf 75 bis 80 °C erwärmt.

Verbrauch konz. HCl (32 %) ca. 16 mL

Resultate

Rohprodukt Benzylalkohol

Aspekt : gelbliche, klare, leicht ölige Flüssigkeit
Ausbeute : 3.7 bis 3.9 g (ca. 91 bis 97 %)
DC R_F-Wert : 0.48

Rohprodukt Benzoessäure

Aspekt : weisses Pulver
Ausbeute : 4.4 bis 4.9 g (ca. 96 bis 108 %, noch feucht)
DC R_F-Wert : 0.57

Reinprodukt Benzoessäure

Aspekt : weisse, glänzende Kristalle
Ausbeute : 4.0 bis 4.2 g (ca. 87 bis 92 %)
Smp : 121.8 bis 122.8 °C
DC R_F-Wert : 0.57

DC R_F-Wert vom Benzaldehyd = 0.61

Arbeitszeit: 4 ½ h inkl. Protokoll

Expertenblatt für Note Arbeitstechnik

Bewertungskriterien	Sollvorgabe für die Note 6		Note
	welche Punkte wurden nicht erfüllt		
Sauberkeit und Ordnung	<ul style="list-style-type: none"> • Sauberes Einwiegen, Dosieren, Filtrieren und Umfüllen • Saubere Ordnung in Kapelle und im Labor, Behälter beschriftet 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Sicherheit und Umwelt	<ul style="list-style-type: none"> • Brille, Schurz, Handschuhe beim Umgang mit Natriumhydroxidlg., konz. HCl und bei der Extraktion mit Scheidetrichter. Arbeiten in der Kapelle, Peroxidtest • Diethylether in LM-Abfälle und wässrige Phasen in Säureabfälle entsorgen • LM-Verbrauch bei DC (DC-Lösungen) und Umkristallisation 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Einhalten der Vorschrift (Zeit und Temp.)	<ul style="list-style-type: none"> • 30 min ohne Kühlung gut durchmischen (immer wieder) • Einengen und Trocknung der Benzoesäure bei max. 55 °C (Sublimationsgefahr) 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Methodik: Freisetzung / Extraktion	<ul style="list-style-type: none"> • In 100 mL H₂O aufnehmen, Extraktion nach 3-Scheidetrichter Verfahren, 2 x mit Ether (80/50 mL), 2 x mit H₂O (25 mL), 1 x mit ges. NaCl (25 mL) • Temp.-, pH-Kontrolle und Kühlung bei Zugabe der konz. Salzsäure (ca. 16 mL) • mind. 2 - 3 x mit 25 - 50 mL Ether extrahieren 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Methodik: Umkristallisation	<ul style="list-style-type: none"> • 70 mL LM abmessen, heiss lösen Temp.-Bad max 100°C, ev. heiss filtrieren oder heiss umfüllen, langsam abkühlen, bei RT filtrieren, mit ML überführen, trocken saugen, 2-3 x mit kaltem LM waschen 		1 bis 6
nicht erfüllte Punkte:			
Ansatzberechnung	7.96 g = 75 mmol Benzaldehyd	Berechnung korrekt ?	Ja oder Nein
Materialnachbezug	Benzaldehyd		Ja oder Nein
zusätzliche Bemerkungen			

- Benotungsschlüssel:

sehr gut	6	alle Punkte erfüllt
gut	5	1 Punkt nicht erfüllt
genügend	4	2 Punkte nicht erfüllt
ungenügend	3	3 – 4 Punkte nicht erfüllt
schwach/unbrauchbar	2	mehr als 4 Punkte nicht erfüllt
nicht durchgeführt	1	
- Note Arbeitstechnik = gerundet auf 0.5
- Kann ein Bewertungskriterium nicht bewertet werden, so bleibt er leer (z.B. nicht gesehen)
- DC wird nur in der Resultat- und Protokollnote bewertet
- Ansatzberechnung vor Beginn kontrollieren
- Das Expertenteam soll falsche Ansatzberechnung oder Materialnachbezug im Bewertungsprotokoll klar vermerken (Ja / Nein) aber keine Notenabzüge bei der Arbeitstechnik machen. Diese Abzüge werden bei der endgültigen Auswertung gemacht.
- Abzüge in der Note Arbeitstechnik:
 - 0.5 Note für falsche Ansatzberechnung
 - 1.0 Note für Materialnachbezug (Edukt)
- Gewichtung: Arbeitstechnik 40 % / Resultat 30 % / Protokoll 30 %

Materialliste für 20 Kandidatinnen und Kandidaten

Praktikumsinventar

Pfanne mit Öl gefüllt

Prüfungsmaterial (Zusatzmaterial)

Material / Geräte	Wer
pH-Papier,	Prüfungsmaterial
Pasteurpipetten	Prüfungsmaterial
Smp-Apparatur inkl. Smp-Röhrchen	Uni Bern
Peroxid-Test (Teststäbchen für den Diethylether) Merck Nr. 1.10011.0001	Uni Bern
Eis	Uni Bern
Rotavapor	Uni Bern
2 oder 5uL Mikropipetten für DC	Uni Bern
20 Glasfiliertiegel P4 oder Porzellannutschen mit Filterpapier	Prüfungsmaterial
Watte für Filtration	Uni Bern
Merck Kieselgel 60 F254 (5 x 7.5cm) 40 Stk. (4 Pack)	Kurzo
4 Iodkammer mit Iod	Kurzo
Kunststoffbeutel ev. 2 (DC und Fläschchen)	Kurzo
2 Fläschchen mit Etikette	Kurzo
transparentes Millimeterpapier für DC	Kurzo

Chemikalien/Reagenzien

Produkt	Theo. Verbrauch	Vorbereiten (inkl. Reserve)	Wer
Benzaldehyd p. a. Fluka Nr. 12010	160 g	6 x 50 g	Kurzo
Natriumhydroxidlsg w(NaOH) = 0.5	200 mL	6 x 50 mL	Kurzo
konz. Salzsäure (32 %) Merck Nr. 100319	400 mL	4 x 250 mL	Uni Bern
Ethanol absolut Merck Nr. 100983	500 mL	2 x 1000 mL	Uni Bern
Diethylether p. a. Merck Nr. 100921	6000 mL	8 x 1000 mL	Uni Bern
gesättigte Natriumchloridlsg.	500 mL	4 x 250 mL	Kurzo
Natriumsulfat Trocknungsmittel Merck Nr. 6639	250 g	2 x 250 g	Uni Bern
DC-Laufmittel 50 Hexan, 45 EtAc, 5 Ameisensäure	500 mL	2 x 500 mL	Kurzo
Referenz Benzylalkohol	2 g	6 x 1 g	Kurzo
Referenz Benzoesäure	2 g	6 x 1 g	Kurzo