

# ORGANISCHE SYNTHESE IM SCHULUNTERRICHT: SCHNELL, EINFACH UND SICHER

Workshop, 6. Chemietage 2018, Graz

Dr. Doris Dallinger  
Universität Graz, Institut für Chemie  
[do.dallinger@uni-graz.at](mailto:do.dallinger@uni-graz.at)

Die Inhalte dieses Skriptums wurden vom Anton Paar *Teaching Guide für Monowave 50* und der Diplomarbeit „*Mikrowellenchemie im Unterricht. Experimente aus der organischen Chemie und deren didaktische Umsetzung*“ von Frau Mag. Ricarda Ringdorfer übernommen und adaptiert.

Für detailliertere Informationen des Teaching Guides (v.a. mehr Experimente) besuchen Sie die Anton Paar Webpage oder kontaktieren Sie Anton Paar.

Anton Paar GmbH  
Anton-Paar-Str. 20  
A-8054 Graz / Austria – Europe



Tel: +43 (0) 316 257-0  
Fax: +43 316 (0) 257-257

E-Mail: [asc\\_synthesis@anton-paar.com](mailto:asc_synthesis@anton-paar.com)  
Web: [www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com)

## Theoretical Background

1. History .....	1
1.1 Known for More Than 100 Years: the Reflux Condenser .....	1
1.2 Reflux Heating – the Perfect Technology? .....	1
2. How Can We Accelerate Chemical Transformations? .....	1
2.1 Activation Energy and the Arrhenius Law .....	1
3. Superheating in Closed Vessels .....	3
3.1 Intelligent Process Control and Safety .....	3

## The Monowave 50 Synthesis Reactor

1. What is Monowave 50? .....	4
2. Specifications .....	5
3. Handling: It's That Simple! .....	5

## Experimente

1. Sicherheit und praktische Tipps .....	6
2. Acetylsalicylsäure (Aspirin®) .....	7
2.1 Synthese von Aspirin® .....	7
2.2 Isolierung von Acetylsalicylsäure aus einer Aspirin® Tablette .....	8
2.3 Nachweis der Phenolgruppe .....	8
2.4 Stärkenachweis .....	9
3. Synthese von Salicylsäuremethylester (Wintergreen) .....	11
3.1 Synthese aus Salicylsäure .....	11
3.2 Synthese aus Aspirin .....	12
4. Synthese von Biodiesel .....	14
5.1 Säurekatalysierte Synthese .....	14
5.2 Basenkatalysierte Synthese .....	15
5. Synthese von Zimtsäure .....	17

## Anhang

1. Benötigte Geräte .....	19
---------------------------	----

## 1. History

### 1.1 Known for More Than 100 Years: the Reflux Condenser

Among the first things that chemistry students notice about organic chemistry is that many organic reactions would proceed rather slowly without additional heating. What further complicates things is that heating of volatile, highly flammable organic solvents in open vessels does not only generate a safety risk, but will also very quickly lead to dry-off of the reaction batch. The historical solution to this problem still in use today is the reflux heating methodology utilizing water-cooled glass condensers to prevent solvent escaping into the open atmosphere.

### 1.2 Reflux Heating – the Perfect Technology?

Reflux condensers belong to the standard inventory of most labs and can still be considered the synthetic “workhorse”.

However, the time in educational institutions is usually limited, which makes it difficult - sometimes even impossible – for students to perform common chemical reactions that usually take several hours or even days. Furthermore, environmental issues have to be considered, since reflux experiments waste a lot of water and also chemicals due to commonly used comparably large reaction flasks.

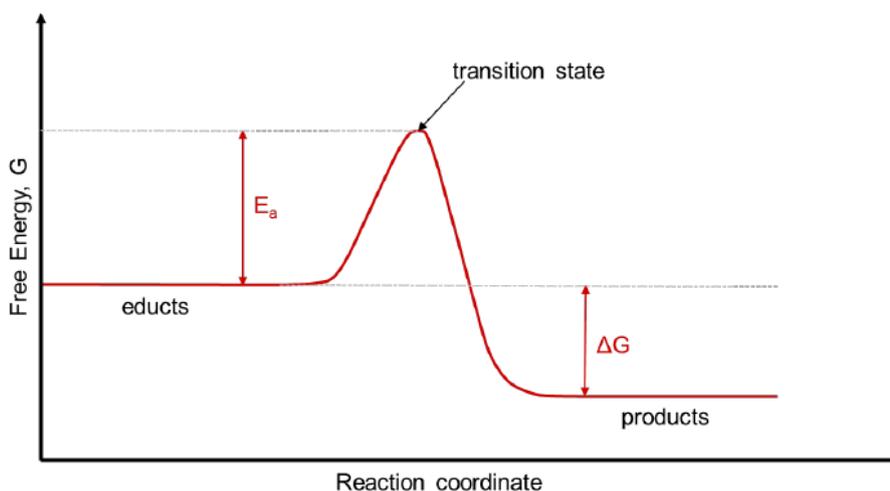
A particular weakness of the widely used reflux heating methodology is undoubtedly the accessible temperature range (being dependent on the solvent's boiling point). Thereby, the solvent choice also co-determines the reaction temperature. A mostly unavoidable consequence of using the reflux heating method is that very long reaction times of between hours and days have to be accepted.

Furthermore, reflux experiments bear some additional risks. Pressure fluctuations in the cooling water supply and/or improperly fixed equipment (an issue encountered especially when students are involved) could lead to water leakage.

## 2. How Can We Accelerate Chemical Transformations?

### 2.1 Activation Energy and the Arrhenius Law

Figure 1.1 shows an energy diagram of a chemical reaction. **G** is the free energy of a given substance. If the free energy of the products is lower than the free energy of the educts, the reaction is energetically favored meaning that this reaction will take place spontaneously if the activation energy barrier can be overcome. **E<sub>a</sub>**, the activation energy, can be seen as an energetic barrier which needs to be overcome in order for the reaction to proceed. Therefore, some chemical reactions need to be heated in order to take place.



## Theoretical Background

There is a relationship between the reaction rate constant **k** and the reaction temperature. The Arrhenius Law describes this relationship.

$$k = A \times e^{-E_a/RT}$$

**k** = rate constant (quantifies the speed of a chemical reaction)

**A** = pre-exponential factor

**E<sub>a</sub>** = activation energy

**R** = universal gas constant

**T** = reaction temperature

**E<sub>a</sub>** and **k** are different for every chemical reaction and this is the reason why some reactions already take place at room temperature or even temperatures below 0 °C whereas others need to be heated to high temperatures. Reaction times can be calculated as a function of the reaction temperature using a simplified version of the Arrhenius equation.



### Keep in mind:

Rule of Thumb: 10 °C temperature increase = 2-fold rate acceleration

### Example:

If a reaction would take 8 hours at 80 °C, heating to 90 °C would reduce the reaction time by 50 % to 4 hours. Upon further heating, the reaction time can be further reduced, so that at 140 °C, it takes only 8 minutes to complete this reaction.

Temperature	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C
Time	8 h	4 h	2 h	1 h	30 min	15 min	8 min

### 3. Superheating in Closed Vessels

Why and how are we able to shorten the reaction times and increase our efficiency using Monowave 50? In fact, Monowave 50 works under sealed vessel conditions. If the reaction vessels are sealed, the reaction mixture can reach temperatures far above the boiling point of the used solvent(s), which leads to dramatically reduced reaction times (from several hours down to a few minutes!).

According to the Arrhenius law the simplest way of increasing the rate of a reaction is to increase the temperature, a strategy that is usually limited by the boiling point of the used solvent. If, however, a reaction mixture is heated inside a sealed reaction vessel, no solvent vapor can escape and theoretically, any reaction temperature can be realized. This method is often referred to as "superheating" of a solvent and requires the use of reinforced reaction vessels because of the built-up pressure. In a closed vessel, the pressure of the trapped liquid heated to a temperature above the boiling point equals the vapor pressure.



#### Keep in mind:

Only closed vessel systems provide reaction enhancement due to superheating above the boiling point of the used solvent(s).

If a solvent is heated above its boiling point, pressures higher than atmospheric pressure will be reached and this requires closed vessels.

As an example, water is heated to about 120 °C inside a domestic pressure cooker used in many households to achieve a faster cooking process. At this temperature, the vapor pressure of water of around 2 bar is acting on the vessel walls. Because of this pressure buildup, reactors which allow high pressures need to be specifically equipped to fulfill the necessary safety requirements.

#### 3.1 Intelligent Process Control and Safety

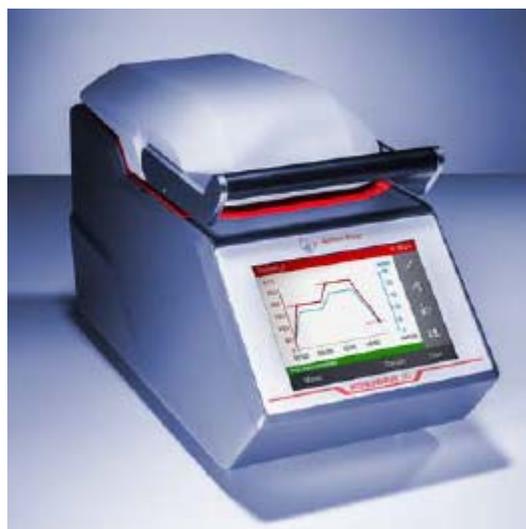
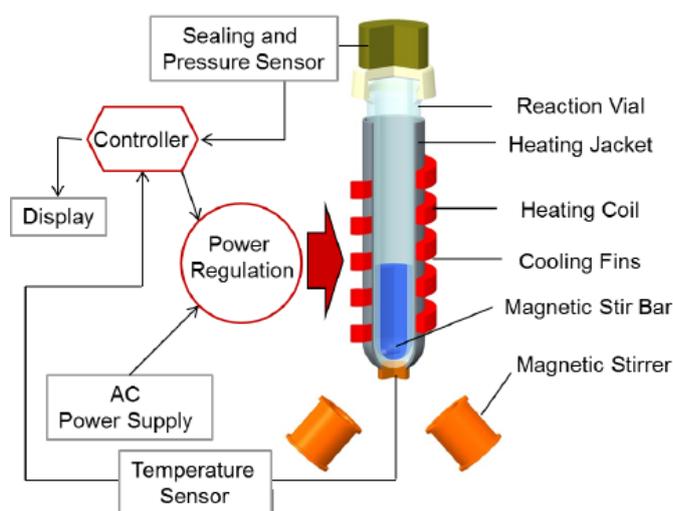
Monowave 50 is able to perform all necessary monitoring and control steps automatically. The reactions are not only temperature-controlled and stopped automatically after a set time, they are also automatically terminated in case of e.g. sudden pressure drop or rise (vessel over-pressurization, burst or leak) and other incidents which can be handled by the instrument without the user needing to be present. While the experiment is running, the safety lock of Monowave 50 prevents from opening the instrument cover. Whereas a stirred reflux set-up immersed in an oil bath would continue to heat and deliver water to a broken reflux setup, Monowave 50 would automatically stop heating, immediately cool the reactor cavity and display a description of the incident on the screen.

# The Monowave 50 Synthesis Reactor

## 1. What is Monowave 50?

Monowave™ 50 is the first conventional heating synthesis reactor made by Anton Paar and is especially designed for educational labs and standard experimental chemistry.

The reactor is able to heat any kind of solvents and to perform chemical reactions up to 250 °C and 20 bar. A contact sensor placed at the bottom of the cavity allows accurate temperature control during the whole experiment.



The 10 mL borosilicate glass vials are easily closed with silicone caps. After placing the vial into the reactor cavity, the system is hermetically sealed and the experiment can be started in a few steps via its intuitive capacitive touchscreen.

When a run is finished and the vial has been cooled down to a safe temperature, the cover is opened manually: while opening, any pressure generated during the reaction is safely released into the exhaust channel of Monowave. Hence, the handling risk for the user is minimized. After the system has been opened the processed reaction mixture is easily and safely accessible and no handling of pressurized vials is required.

The integrated overpressure controller allows reactions up to 20 bar to be processed safely. That means that if the pressure limit is reached during the reaction the power is reduced to maintain the reaction below the pressure limit.

Stirring efficiency, a crucial feature in chemical synthesis, is ensured by the installed magnetic stirrer which allows stirring speeds between 300 rpm and 1200 rpm.

Simplicity has been considered for Monowave 50 even in terms of cleaning and maintenance. Only vials and caps have to be cleaned after the reaction. This simplifies the laboratory work and saves time. In the unlikely event of a vessel rupture, cleaning can be performed straightforwardly.

# The Monowave 50 Synthesis Reactor

## 2. Specifications

Max. filling volume	6 mL
Max. operation pressure	20 bar
Max. temperature	250°C
Max. power	315 W
Vial material	Borosilicate glass
Cap material	Silicone
Seal material	PTFE

## 3. Handling: It's That Simple!



### Keep in mind:

Before using Monowave 50, read the Monowave 50 Instruction Manual carefully and observe all mentioned safety instructions!

Typically, doing an experiment in Monowave 50 involves the following steps:

1. Fill the G10 vial and close it with a silicone septum
2. Introduce the vial into the reactor cavity
3. Close the reactor
4. Select or create a method or program the experiment in the Quick Settings

A Monowave 50 experiment consists of **three phases**: the **heating phase** (as fast as possible (AFAP)) or with a defined time to heat to the target temperature), the **hold phase** (the target temperature is maintained for a given time) and the **cool down phase** (to reach a safe handling temperature). The latter one does automatically take place as soon as the set heating time of an experiment has elapsed.

5. Start your experiment

## 1. Sicherheit und praktische Tipps

Es sollten die generellen Sicherheitsrichtlinien für Arbeiten im Labor befolgt werden:

- Kein Essen und Trinken im Labor!
- Trage Schutzkleidung im Labor (Schutzbrillen, Labormantel, Handschuhe, geschlossene Schuhe)
- Falls erforderlich, führe eine Risikoanalyse durch, bevor ein Experiment durchgeführt wird. Die Gefahrenhinweise für die hier verwendeten Chemikalien sind nach jedem Experiment aufgelistet.
- Falls ein Reaktionsgefäß (-vial) Sprünge aufweist, informiere Deinen Lehrer/Betreuer
- Gefährde weder dich noch jemand anderen. Arbeite sauber (wenn etwas daneben geht, wische es gleich weg). Wenn du dir doch etwas auf die Hände getropft hast, wasche deine Hände sofort mit Wasser.
- Falls nicht anders unterwiesen, wiege zuerst Feststoffe ein und füge dann die entsprechenden Flüssigkeiten hinzu. Idealweise sollte das Lösungsmittel dazu verwendet werden, um Rückstände an der Gefäßwand runterzuspülen. Stelle sicher, dass der oberste cm des Gefäßes sauber ist, sodass die Verschlusskappe nicht kontaminiert ist und dicht schließt.
- Da Monowave 50 ein Autoklavreaktor ist, kann das Gerät sicher auch außerhalb des Abzugs verwendet werden. Alle anderen Schritte (z.B. Aufarbeitung) sollten jedoch, wenn möglich, im Abzug durchgeführt werden.
- Wähle immer eine Abkühltemperatur (Cooling temperature), die niedriger als der Siedepunkt des Lösungsmittels ist, um einen Siedeverzug beim Öffnen des Vials zu verhindern.
- Falls die Reaktionsmischung anfänglich nicht homogen sein sollte, wird empfohlen die Rühreffizienz auf einem Magnetrührer zu testen.
- Nachdem das Experiment beendet ist, entsorge alle Chemikalien in die entsprechenden Abfallkanister.

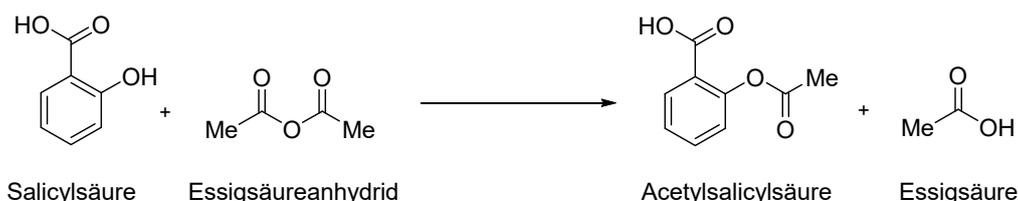
## 2. Acetylsalicylsäure (Aspirin®)

**Hintergrund** | Acetylsalicylsäure, der Wirkstoff in Aspirin®, wurde erstmals 1897 von Felix Hoffmann in chemisch reiner Form synthetisiert. 1899 wurde Aspirin® als Markenname von der Bayer AG eingetragen und 1977 von der WHO als unentbehrliches Arzneimittel eingestuft.

Schon lange war die schmerzlindernde Wirkung der in der Weidenrinde vorkommenden Salicylsäure bekannt. Da Salicylsäure jedoch einen unangenehmen Geschmack und eine hautlösende Wirkung aufweist, wurde durch Acylierung der Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid Acetylsalicylsäure hergestellt, das mittlerweile eines der am häufigsten eingesetzten schmerzstillenden, fiebersenkenden, entzündungs- und blutgerinnungshemmenden Medikamente ist.

Das Standardverfahren zur Synthese von Acetylsalicylsäure, beschrieben im Lehrbuch Organikum, würde 2 h auf einem kochenden Wasserbad benötigen.<sup>1</sup>

### 2.1 Synthese von Aspirin®



### Durchführung

Chemikalien	mmol	g	ml
Salicylsäure	10	1.38	
Essigsäureanhydrid	12.6		1.2
Wasser dest + Eis	Aufarbeitung		

In ein 10 mL Glasvial (G10), in dem sich bereits ein Rührknochen befindet, werden Salicylsäure und Essigsäureanhydrid gegeben. Das Glasvial wird mit der dazugehörigen Verschlusskappe geschlossen und folgende Bedingungen in den Quick Settings eingegeben.

Step Type	Target Temperature	Hold Time
AFAP	140 °C	5 min



In Ausnahmefällen kann es aufgrund der Exothermie der Reaktion zu leichten Temperaturüberschreitungen kommen. Diese nehmen allerdings keinen Einfluss auf die Synthese.

## Aufarbeitung

Nachdem das Reaktionsgemisch auf 55 °C abgekühlt ist, wird es in einen 25 mL Erlenmeyerkolben überführt, dessen Boden mit Eis bedeckt ist. Um die Ausbeute zu erhöhen, wird das Vial mit 5 bis 10 mL kaltem Wasser gewaschen. Das Reaktionsgemisch wird danach für 30 Minuten gerührt. Danach wird der Niederschlag in einer Fritte oder mittels Büchnertrichter abgesaugt. Eventuell kann mit kaltem Wasser nachwaschen werden. Die in der Fritte zurückbleibenden weißen Kristalle werden bei 50 °C über Nacht oder an der Luft getrocknet. Acetylsalicylsäure wird in 78% Ausbeute (1.4 g) erhalten.

## 2.2 Isolierung von Acetylsalicylsäure aus einer Aspirin® Tablette

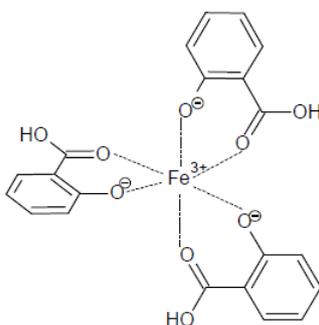
### Durchführung

Chemikalien	Stück	mL
<b>Aspirin-tablette (500 mg)</b>	1	
<b>Wasser dest</b>		5
<b>Wasser dest + Eis</b>	Aufarbeitung	

Eine zerkleinerte Tablette wird in einem Reagenzglas mit Wasser unter Erhitzen und leichtem Schütteln gelöst. Acetylsalicylsäure lässt sich in heißem Wasser, in kaltem fällt es jedoch wieder aus. Die sichtbare Trübung ist auf die in der Tablette enthaltenen Füllstoffe zurückzuführen, die nicht in Lösung gehen. Diese werden in einem vorgewärmten Büchnertrichter abgesaugt, um ein Ausfallen der Acetylsalicylsäure im Trichter zu vermeiden. Soll eine Ausbeutebestimmung erfolgen, so ist es sinnvoll, Rückstände der Acetylsalicylsäure an den Gefäßen mit heißem Wasser zu lösen. Das in der Mutterlauge gelöste Reinprodukt wird anschließend für 15 Minuten im Eisbad gekühlt. Die gebildeten Kristalle werden wieder abgesaugt (Nachwaschen mit kaltem Wasser) und getrocknet.

## 2.3 Nachweis der Phenolgruppe

Für alle Phenole gibt es eine Reihe von Reaktionen, bei denen charakteristische Farbänderungen auftreten. Phenole bilden mit Eisen(III)-Salzen farbige Komplexe. Diese zeigen charakteristische blaue, violette, grüne oder sogar schwarze Farben. Im Fall der Salicylsäure kommt die Färbung durch einen Chelatkomplex zustande, den Eisen(III) mit den Phenolgruppen bzw. den Carboxylgruppen bildet.



# Experimente

## Durchführung

Chemikalien	g	ml
Salicylsäure	Spatelspitze	
Acetylsalicylsäure synth	Spatelspitze	
Acetylsalicylsäure isoliert	Spatelspitze	
Aspirin-tablette gepulvert	Spatelspitze	
2.5 %-ige Eisen(III)chlorid-Lösung		3-5 Tropfen
Wasser dest		1

Salicylsäure, Acetylsalicylsäure (synthetisiert und isoliert), sowie die gepulverte Aspirin-tablette werden in Epprouvetten gefüllt und mit einer 2.5 %-igen Eisen(III)chlorid-Lösung und 1 mL Wasser versetzt.

Salicylsäure färbt sich dunkelviolet. Das synthetisierte Produkt kann eine leichte Violett-färbung zeigen. Dies lässt auf eine geringe Anwesenheit von Salicylsäure auch im Syntheseprodukt schließen und würde auf eine nicht vollständige Reaktion hinweisen. Die Aspirin-tablette, sowie die isolierte Acetylsalicylsäure sollten keine Färbung zeigen, diese Proben sollten demnach keine Salicylsäure enthalten. Allerdings kann bei alten, nicht korrekt gelagerten, Aspirin<sup>®</sup> Tabletten eine Violett-färbung beobachtet werden, da Acetylsalicylsäure bei höheren Temperaturen und in Anwesenheit von Wasser hydrolysiert. Dabei werden Salicylsäure und Essigsäure gebildet.

## 2.4 Stärkenachweis

Eine Aspirin-tablette enthält, je nach Hersteller, neben 500 mg des Wirkstoffs Acetylsalicylsäure noch Lactose, Mais- oder Kartoffelstärke, Siliziumdioxid und Glycerinmonostereat. Die in den Tabletten enthaltene Stärke kann mit Iod nachgewiesen werden, welches sich als Polyiodidionen in der Helixstruktur der Stärke anlagert und blaue Charge-Transfer-Komplexe bildet.

## Durchführung

Chemikalien	g	ml
Salicylsäure	Spatelspitze	
Acetylsalicylsäure synth	Spatelspitze	
Acetylsalicylsäure isoliert	Spatelspitze	
Aspirin-tablette gepulvert	Spatelspitze	
Iodlösung (KI + I <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O)		5 Tropfen

Salicylsäure, Acetylsalicylsäure (synthetisiert und isoliert), sowie die gepulverte Aspirin-tablette werden in Epprouvetten gefüllt und mit der Iodlösung versetzt.

Nach kurzem Schütteln färbt sich die Aspirinprobe im Gegensatz zu den übrigen Proben dunkelblau.

## Analyse

- o **mp.** 131–133 °C<sup>2</sup>

Die **Schmelzpunktbestimmung** ist mit dem isolierten Reinprodukt und dem Syntheseprodukt durchzuführen. In beiden Fällen können leichte Abweichungen des Schmelzpunktes vom Literaturwert auf die Anwesenheit von Salicylsäure zurückgeführt werden, da Acetylsalicylsäure mit Wasser bei Hitze zu Salicylsäure hydrolysiert.

- o Für das **DC** werden isoliertes Reinprodukt, synthetisiertes Produkt und Salicylsäure in wenig Aceton gelöst und auf eine Kieselgelfolie aufgetragen. Als Laufmittel dient Petrolether : Essigsäure (4:1). Die Spots sind im UV-Licht bei 254 nm sichtbar.

R<sub>f</sub> = 0.20: Acetylsalicylsäure

R<sub>f</sub> = 0.45: Salicylsäure

- o **<sup>1</sup>H NMR** (360 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 13.1 (brs, 1H), 7.93 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.63 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.37 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 2.20 (s, 3H).<sup>2</sup>

## Literatur

[1] "Organikum", 23. ed., K. Schwetlick, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, p. 483.

[2] "Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists - Strategies, Instruments, and Protocols", C. O. Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree, **2009**, Wiley-VCH, Weinheim.

## Sicherheit (weitere Details finden sich in den Sicherheitsdatenblättern)

**Salicylsäure** | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Verursacht schwere Augenschäden.

**Essigsäureanhydrid** | Flüssigkeit und Dampf entzündbar. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken und Einatmen. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

**Eisen(III)chlorid** | Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Verursacht Hautreizungen. Kann allergische Hautreaktionen verursachen. Verursacht schwere Augenschäden.

**Iod** | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Einatmen und Hautkontakt. Verursacht Hautreizungen und schwere Augenreizung. Kann die Atemwege reizen. Schädigt die Organe (Schilddrüse) bei längerer oder wiederholter Exposition (bei Verschlucken). Sehr giftig für Wasserorganismen.

**Petrolether** | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. Verursacht Hautreizungen. Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

**Essigsäure** | Flüssigkeit und Dampf entzündbar. Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

## 3. Synthese von Salicylsäuremethylester (Wintergreen)

**Hintergrund** | Geschmack und Geruch von Früchten sind auf ihre Fruchtaromen zurückzuführen, die sich in der Reifungsphase entwickeln. Die in den Früchten enthaltenen Aromastoffe sind meist flüchtige organische Verbindungen und bestehen aus einer Vielzahl verschiedener Stoffe wie z.B. Lactone, Alkohole, Carbonsäuren und Ester.

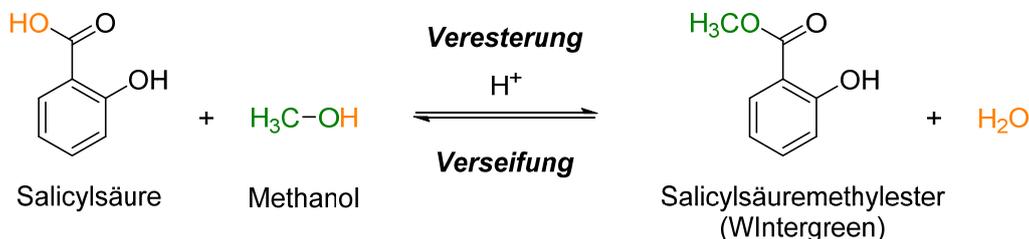
Die angenehm riechenden Fruchtester entstehen durch Reaktion eines Alkohols mit einer meist mittel- bis kurzkettigen Carbonsäure (Veresterung). In der Lebensmittelindustrie werden Fruchtester diversen Produkten als künstliche Aromastoffe hinzugefügt und sind auf der Verpackung lediglich als sogenanntes Aroma zu deklarieren.

Salicylsäuremethylester bzw. Wintergreen besitzt einen minzartigen Geruch. In diesem Experiment werden 2 Synthesewege zu dessen Herstellung vorgestellt:

1. Die klassische Veresterung von Salicylsäure mit Methanol
2. Umesterung/Veresterung von Acetylsalicylsäure (Aspirin) mit Methanol

Variante 2 stellt einen Konnex zur Aspirinsynthese her. Das in Kapitel 2.1 synthetisierte Aspirin kann hier weiterverwendet werden. Der charakteristische Geruch von Wintergreen ist schon direkt nach der Synthese wahrnehmbar, kann aber durch den Überschuß an Alkohol überdeckt werden. Deshalb wird zur Aufarbeitung extrahiert.

### 3.1 Synthese aus Salicylsäure



### Durchführung

Chemikalien	mmol	g	mL
<b>Salicylsäure</b>	10	1.38	
<b>Methanol</b>	74		3
<b>Schefelsäure konz</b>	4.7		0.25
<b>ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung</b>			5

In ein 10 mL Glasvial (G10) mit Rührknochen wird die Salicylsäure in Methanol aufgelöst und unter Rühren konz Schwefelsäure zugetropft. Das Glasvial wird mit der dazugehörigen Verschlusskappe geschlossen und folgende Bedingungen in den Quick Settings eingegeben.

Step Type	Target Temperature	Hold Time
AFAP	160 °C	3 min



## Analyse

- **Geruch:** scharf, Minze

Der charakteristische Geruch ist schon direkt nach der Synthese wahrnehmbar, man jedoch einige Tropfen des isolierten Esters auf ein Filterpapier geben, dadurch intensiviert sich der Geruch.

- **$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.78 (s, 1H), 7.86 (dd,  $J = 8.0, 1.6$  Hz, 1H), 7.55 – 7.38 (m, 1H), 7.06 – 6.95 (m, 1H), 6.94 – 6.85 (m, 1H), 3.97 (s, 3H).<sup>1</sup>

## Literatur

[1] Diplomarbeit R. Ringdorfer, **2015**.

## Sicherheit (weitere Details finden sich in den Sicherheitsdatenblättern)

**Salicylsäure** | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Verursacht schwere Augenschäden.

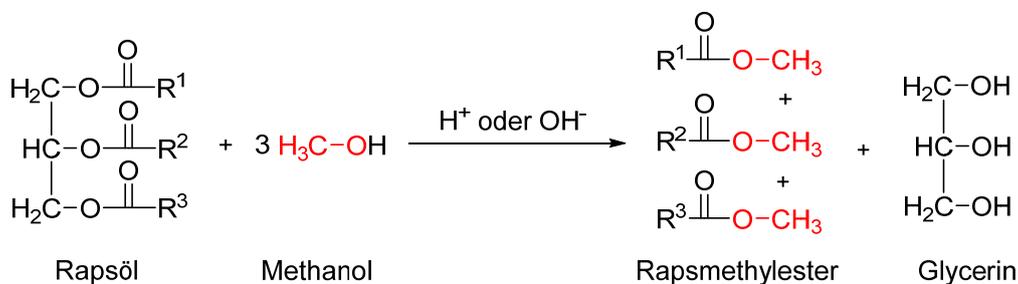
**Methanol** | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Giftig bei Verschlucken, bei Hautkontakt und bei Einatmen. Schädigt die Organe (Auge).

**Schwefelsäure** | Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

## 4. Synthese von Biodiesel

**Hintergrund** | Biodiesel, genau genommen Raps(öl)methylester (RME), ist als Produkt nachwachsender Rohstoffe ein Ersatzmittel für herkömmlichen Dieseltreibstoff und zählt zu den sogenannten „erneuerbaren Energieträgern“. Durch die im Vergleich zu herkömmlichen Dieselölen geringeren Emissionen bei der Verbrennung von Biodiesel bringt dieser aus ökologischer Sicht viele Vorteile mit sich. Die CO<sub>2</sub>-Bilanz ist beispielsweise neutral. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass der Prozess der Biodieselherstellung Energie benötigt, wodurch wiederum CO<sub>2</sub> freigesetzt wird. Dieser Wert für die Biodieselherstellung ist im Vergleich zur Produktion von herkömmlichem Dieselöl jedoch geringer.

Rapsmethylester wird durch Umesterung von Rapsöl mit Methanol hergestellt. Rapsöl besteht aus einem Triglycerid, in dem drei Fettsäurereste über Esterbindungen an einen Glycerinrest gebunden sind. Zu den im Rapsöl vorkommenden Fettsäuren zählen ungesättigte Fettsäuren wie Erucasäure (C22:1), Eicosensäure (C20:1), α-Linolensäure (C18:3), Linolsäure (C18:2) und Ölsäure (C18:1). Die Synthese von Biodiesel kann sowohl säure- als auch basenkatalysiert ablaufen, beide Varianten sind hier beschrieben.



### Durchführung

Chemikalien	mL
Rapsöl	2
Methanol	1
Schwefelsäure konz	0.1
Natriummethanolat (NaOH + MeOH)	1
Wasser dest	Aufarbeitung

#### 4.1 Säurekatalysierte Synthese

In ein 10 mL Glasvial (G10) wird ein passender Rührknochen gegeben. Danach werden Rapsöl und Methanol zugegeben. Unter Rühren wird konzentrierte Schwefelsäure zugetropft. Das Glasvial wird mit der dazugehörigen Verschlusskappe geschlossen und folgende Bedingungen in den Quick Settings eingegeben.

Step Type	Target Temperature	Ramp Time	Hold Time
Ramp	120 °C	1.5 min	5 min

## 4.2 Basenkatalysierte Synthese

Für die Natriummethanolat-Lösung werden 0.3 g NaOH Plätzchen in 100 mL MeOH gelöst. In ein 10 mL Glasvial (G10) wird ein passender Rührknochen gegeben. Analog zur säurekatalysierten Versuchsbeschreibung wird 1 mL dieser Lösung unter Rühren zu 2 mL Rapsöl getropft. Das Glasvial wird mit der dazugehörigen Verschlusskappe geschlossen und folgende Bedingungen in den Quick Settings eingegeben.

Step Type	Target Temperature	Hold Time
AFAP	120 °C	5 min

## Aufarbeitung

Die Aufarbeitung ist sowohl für die säurekatalysierte als auch für die basenkatalysierte Variante der Biodieselsynthese ident.

Nachdem das Reaktionsgemisch auf 55 °C abgekühlt ist, wird es in ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas geleert. Nach vorsichtigem Schütteln ist eine Phasentrennung zu beobachten. Das gelbe Produkt wird mit einer Pipette abgenommen und für weitere Versuche aufgehoben (siehe Analyse).

Bei der säurekatalysierten Versuchsvariante sollte die Phasentrennung bereits nach dem Heizvorgang gut sichtbar sein, weshalb das Produkt auch ohne weitere Aufarbeitung mit einer Pipette abgenommen werden kann.

## Analyse

- o **Fließgeschwindigkeit** | Auf einer Glasplatte oder andere flache Oberfläche werden jeweils 1 Tropfen Rapsöl und 1 Tropfen des synthetisierten Biodiesels (Rapsmethylester) auf gleicher Höhe aufgetragen. Anschließend wird die Platte senkrecht aufgestellt und das Fließverhalten der beiden Substanzen beobachtet. Biodiesel fließt im Vergleich zu Rapsöl schneller und hat somit eine niedrigere Viskosität.<sup>1</sup>

Viskosität von Rapsöl = 72.3 mm<sup>2</sup>/s (20 °C)

Viskosität von Biodiesel = 7.5 mm<sup>2</sup>/s (20 °C)

Formal betrachtet handelt es sich sowohl bei Biodiesel als auch bei Rapsöl um Ester. Rapsmethylester (Biodiesel) ist aufgrund des Methanols niedermolekularer bzw. in ihrer Struktur linearer als das Triglycerid Rapsöl. Methanol besitzt im Vergleich zu Glycerin eine niedrigere Viskosität, was sich auch auf die Viskosität und Fließgeschwindigkeit seiner Ester auswirkt.

- o **Brennbarkeit** | Die Kerze eines Teelichts wird aus der Aluform genommen und der Docht vorsichtig herausgelöst. Man befreit den Docht von Wachsresten und stellt ihn in die Mitte der leeren Aluform. Anschließend fügt man als Brennstoff einmal Biodiesel und einmal Mineralöldiesel in die Form und entzündet den Docht. Während bei der mit Mineralöldiesel gefüllten Kerze eine stark rußende Flamme zu erkennen ist, verbrennt Biodiesel ohne Rußentwicklung. Sowohl Biodiesel als auch Mineralöldiesel verbrennen unter Freisetzung von CO<sub>2</sub>, Biodiesel verbrennt dabei jedoch vollständiger, während durch die Rußbildung bei der Verbrennung von Mineralöldiesel auch die Feinstaubbelastung ansteigt.

Dieser Versuch bestätigt somit die eingangs angeführten Anmerkungen über Biodiesel und seine geringeren Emissionen gegenüber Mineralöldiesel. Vergleicht man die

## Experimente

Flammen der beiden Brennstoffe, so stellt man fest, dass Biodiesel mit viel kleinerer Flamme verbrennt als Mineralöldiesel. Bei einer Wachskerze brennt bekanntlich nicht das Wachs selbst, es brennen seine Dämpfe. In unserem Fall ist die verminderte Flammengröße also auf die geringere Flüchtigkeit von Biodiesel zurückzuführen.

### Literatur

[1]<http://www.schulbiologiezentrum.info/Arbeitsbl%20ter%20Raps%20Raps%20F6l%20Biodiesel%20Me210212.pdf> (3.4.2018)

### Sicherheit (weitere Details finden sich in den Sicherheitsdatenblättern)

**Methanol** | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Giftig bei Verschlucken, bei Hautkontakt und bei Einatmen. Schädigt die Organe (Auge).

**Schwefelsäure** | Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

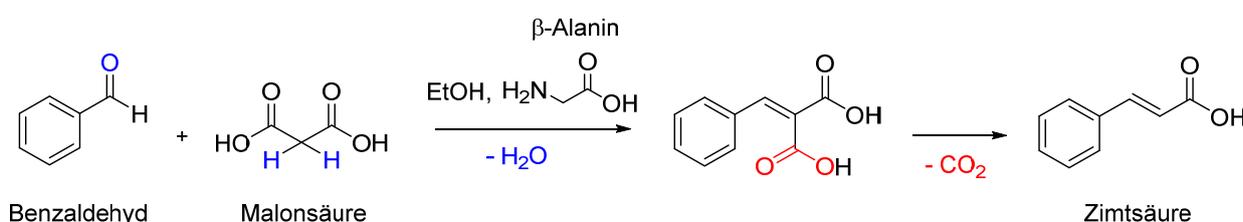
**Natriumhydroxid** | Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

## 5. Synthese von Zimtsäure

**Hintergrund** | Zimtsäure zählt zu den aromatischen ungesättigten Monocarbonsäuren und repräsentiert eine wichtige Klasse der Naturstoffe (Phenylpropanoide). Zimtsäure spielt bei der Bildung von Aromen in Früchten eine zentrale Rolle, indem sie und ihre Derivate (z.B. Kaffeesäure) als Ausgangssubstrate bzw. Vorläufersubstanzen fungieren.

Reaktionen von Aldehyden oder Ketonen mit unterschiedlichsten C-H-aciden Verbindungen unter dem Einfluss schwacher Basen (meist Aminbasen) werden als Knoevenagel Kondensationen bezeichnet. Aus diesen C-H-aciden Verbindungen kann sehr leicht das Carbanion generiert werden, das als Nukleophil die Carbonylgruppe angreift, dabei wird Wasser abgespalten.

Bei der Synthese von Zimtsäure reagiert Malonsäure als C-H-acide Verbindung mit Benzaldehyd, und  $\beta$ -Alanin wirkt als schwache Base. Zusätzlich wird hier noch 1 Äquivalent  $\text{CO}_2$  freigesetzt (Doebner Variante der Knoevenagel Kondensation), was zu einem Druckanstieg im Reaktionsgefäß führt. Dies läßt sich sehr gut am Display des Monowave 50 verfolgen und dient quasi als Indikator des Reaktionsfortschrittes.



### Durchführung

Chemikalien	mmol	mg	ml
<b>Benzaldehyd</b>	3		0.3
<b>Malonsäure</b>	4.5	470	
<b><math>\beta</math>-Alanin</b>	1.5	134	
<b>Ethanol</b>			1
<b>Salzsäure, 1M</b>		Aufarbeitung	
<b>Wasser dest</b>		Aufarbeitung	

In ein 10 mL Glasvial (G10) wird ein passender Rührknochen gegeben. Danach werden Malonsäure,  $\beta$ -Alanin, Benzaldehyd und Ethanol zugegeben. Das Glasvial wird mit der dazugehörigen Verschlusskappe geschlossen und folgende Bedingungen in den Quick Settings eingegeben.

Step Type	Target Temperature	Ramp Time	Hold Time
Ramp	140 °C	3 min	5 min



### Keep in mind:

Das bei der Decarboxylierung frei werdende  $\text{CO}_2$  bewirkt eine Druckerhöhung während der Reaktion. Dies muss bei der Ansatzgröße berücksichtigt werden, um nicht das Drucklimit von 20 bar des Geräts zu überschreiten. Bei der hier gewählten Ansatzgröße wird ein Überdruck von ca. 15-18 bar erwartet, der sicher beim Öffnen des Gerätedeckels abgelassen wird. Eine Aufheizrampe wird hier empfohlen.

### Aufarbeitung

Nachdem das Reaktionsgemisch auf 55 °C abgekühlt ist, wird es in einen Erlenmeyerkolben, der mit 10 mL Wasser gefüllt ist, überführt. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 1 M HCl angesäuert (ca. 6 mL), woraufhin sich ein weißer Niederschlag bildet. Es wird nun weitere 25-30 min im Eisbad gekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Wasser (ca. 5 mL) nachgewaschen. Das Produkt wird im Trockenschrank bei 50 °C über Nacht getrocknet. Zimtsäure wird in 78% Ausbeute (352 mg) erhalten.

### Analyse

- o **mp.** 136-137 °C<sup>1</sup>
- o Für das **DC** werden isoliertes Reinprodukt, eine Zimtsäure-Referenz und Benzaldehyd in wenig Aceton gelöst und auf eine Kieselgelfolie aufgetragen. Als Laufmittel dient Petrolether : Essigsäure (4:1). Die Spots sind im UV-Licht bei 254 nm sichtbar.  
  
R<sub>f</sub> = 0.57: Zimtsäure  
R<sub>f</sub> = 0.62: Benzaldehyd
- o **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12.42 (brs, 1H), 7.70 – 7.67 (m, 2H), 7.60 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 7.43 – 7.39 (dd, *J* = 6.6, 3.7 Hz, 3H), 6.54 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H).<sup>1</sup>

### Literatur

[1] "Design and Performance Validation of a Conductively-Heated Sealed-Vessel Reactor for Organic Synthesis" D. Obermayer, D. Znidar, G. Glotz, A. Stadler, D. Dallinger, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11788.

### Sicherheit (weitere Details finden sich in den Sicherheitsdatenblättern)

**Benzaldehyd** | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

**Malonsäure** | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Verursacht schwere Augenschäden.

**Ethanol** | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Verursacht schwere Augenreizung

**Salzsäure** | Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. Kann die Atemwege reizen.

**Petrolether** | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. Verursacht Hautreizungen. Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

**Essigsäure** | Flüssigkeit und Dampf entzündbar. Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

## 1. Benötigte Geräte

Für jedes Experiment wird ein G10 Vial, ein entsprechender Rührknochen und eine Verschlusskappe benötigt. Das Füllvolumen von 2-6 mL für das G10 Vial ist zu beachten. Zusätzlich wird speziell für die Synthese-Experimente noch eine Waage benötigt.

Experiment	Geräte
2.1 Synthese von Aspirin	25 mL Erlenmeyerkolben, Becherglas, Saugflasche, Gummikonus, Fritte/Büchnertrichter, Pipette, ev. Trockenschrank, DC Kammer und Folie
2.2 Isolierung von Acetylsalicylsäure aus einer Aspirin® Tablette	Eprobvette, Mörser, Pistill, Bunsenbrenner, Eprobvettenhalter, Gummikonus, Fritte/Büchnertrichter, Pipette, ev. Trockenschrank, DC Kammer und Folie
2.3 Nachweis der Phenolgruppe	Reagenzgläser
2.4 Stärkenachweis	Reagenzgläser
3.1 Synthese von Wintergreen aus Salicylsäure	Eprobvetten, Pipetten, ev. Schütteltrichter
3.1 Synthese von Wintergreen aus Aspirin	Eprobvetten, Pipetten, ev. Schütteltrichter
4.1 Säurekatalysierte Biodieselsynthese	Pipette, Eprobvette, ev. Glasplatte, 2 Teelichter, Feuerzeug
4.2 Basenkatalysierte Biodieselsynthese	Pipette, Eprobvette, ev. Glasplatte, 2 Teelichter, Feuerzeug
5. Synthese von Zimtsäure	25 mL Erlenmeyerkolben, Becherglas, Saugflasche, Gummikonus, Fritte/Büchnertrichter, Pipette, ev. Trockenschrank, DC Kammer und Folie