



**Version 1**  
**01.06.04**

[www.LambdaSyn.tk](http://www.LambdaSyn.tk)  
[LambdaSyn@ZipLip.com](mailto:LambdaSyn@ZipLip.com)

# EINLEITUNG

Dieser Synthesammlung soll kein unnötig langes Vorwort vorangestellt sein. Im folgenden werden lediglich jene Informationen vermittelt, die für ein effektives und effizientes Anwenden der hier aufgeführten Informationen hilfreich sind. Daher wird ausdrücklich empfohlen, diese auch zu lesen.

## Zuverlässigkeit

Die hier aufgeführten Synthesen wurde in den allermeisten Fällen der Fachliteratur entnommen. Ist die Quelle deutschsprachig, so wurden Synthesen unverändert übernommen, bei englischsprachigen Quellen ohne beabsichtigte Veränderungen übersetzt. Folgende, sich auf den Inhalt nicht auswirkende Änderungen, wurden jedoch – vor allem aus Gründen der besseren Lesbarkeit und Einheitlichkeit – vorgenommen:

- die Synthesen wurden der neuen deutschen Rechtschreibung angepasst.
- Referenzen und Anmerkungen, die ohne den weiteren Zusammenhang keinen Sinn machen, wurden entfernt.
- Abschnitte am Anfang oder Ende einer Synthese wurden entfernt, falls diese für irrelevant gehalten wurden.
- Vereinheitlichungen; z.B. »50%-ig« anstatt »50proz.« und »konzentriertes« anstatt »konz.«
- Die verwendeten Stoffbezeichnungen wurden an gängige Namen angepasst.
- Das Komma als Dezimaltrennzeichen wurde durch einen Punkt ersetzt.
- Zu jedem Stoff wurde bei seiner erstmaligen Nennung innerhalb einer Synthese seine CAS-Nummer eingefügt.

Obwohl auf größtmögliche Genauigkeit geachtet wurde, ist es natürlich möglich, dass uns Fehler unterlaufen sind. Gerne kann der Leser die Korrektheit selbst überprüfen und uns auf eventuelle Differenzen zwischen diesem Dokument und der angegebenen Quelle aufmerksam machen. Auch wenn es sich dabei nur um einen Tipp- oder Schreibfehler, eine undeutliche Darstellung oder Zweifel an einer be-

schriebenen Synthese handelt, sollten Sie nicht zögern, uns darauf hinzuweisen. Sie tragen damit dazu bei, den Wert dieser Sammlung zu erhöhen. Nähere Informationen unter »Kontakt«.

Quellen werden in kurzer Form am Ende einer Synthese genannt und im Quellenverzeichnis etwas ausführlicher beschrieben. Ist keine Quellenangabe vorhanden, so ist die Synthese als Experimentalprotokoll anzusehen. Es ist davon auszugehen, dass sie bei Einhaltung der Angaben gelingt, mit größtmöglicher Ausbeute ist jedoch nicht zu rechnen.

## **Zum System dieser Sammlung**

In der Überschrift jedes Stoffes wird zuerst die aus unserer Sicht gängigste Bezeichnung eines Stoffs genannt. Weitere gängige Bezeichnungen sind im Index aufgeführt, der sich am Ende der Sammlung befindet. Dabei ist die Bezeichnung, unter der die Synthese im Hauptteil zu finden ist, fett gedruckt; alle anderen Bezeichnungen verweisen auf die gängigste Bezeichnung.

Im Synthesetext befindet sich neben der erstmaligen Nennung jedes Stoffs, der für die Synthese benötigt wird, seine CAS-Nummer bzw. die des dazugehörigen Reinstoffs, die uns die Arbeit beim Hinzufügen neuer Synthesen erleichtert. In letzterem Fall wird der Unterschied zum Reinstoff durch ein Anhängen von »-H<sub>2</sub>O« o.ä. markiert. Die CAS-Nummer befindet sich auch in der Überschrift, gefolgt von einem Buchstaben. Dies ermöglicht es uns, im Text leicht Verweise auf andere Synthesen zu setzen, die Sammlung kann jedoch aus o.g. Grund nicht als Referenz für CAS-Nummern dienen.

Neben der CAS-Nummer befindet sich in der Überschrift auch die Summenformel eines jeden Stoffs.

Stoffe, zu denen in der Sammlung eine Synthese beschrieben wird, sind bei ihrer erstmaligen Nennung innerhalb einer Synthese mit † gekennzeichnet.

## **Eigene Einsendungen**

In Zukunft soll es auch möglich sein, eigene Synthesen einzusenden. Um die Arbeit des Zusammenführens der Synthesen erträglich zu halten, muss unser System

jedoch zuerst überarbeitet werden. Sobald wir Einsendungen akzeptieren geben wir dies auf unserer Website bekannt.

## **Sicherheitstechnische und rechtliche Informationen**

Für Ihre Sicherheit sind allein Sie verantwortlich. Obwohl, wie bereits angesprochen, großer Wert auf Korrektheit gelegt wurde, können wir nicht dafür garantieren, dass die Synthesen fehlerfrei sind. Außerdem sollten Sie die hier beschriebenen Synthesen nicht durchführen, wenn Sie die dafür benötigten Qualifikationen nicht besitzen. Auch eine einfach aussehende Synthese kann Gefahren bergen, die für den Laien erst ersichtlich sind, wenn es bereits zu spät ist.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass Sicherheitswarnungen auf einem absolutem Minimum gehalten wurden. Ist in der Synthese von Stoff A eine Warnung enthalten, in der von Stoff B nicht, so darf daraus keinesfalls geschlossen werden, Stoff B sei weniger gefährlich als Stoff A!

Daher ist es Ihre Aufgabe, sich über die Gefahren aller verwendeten Stoffe, Reaktionsprodukte und Zwischenprodukte genau zu informieren. Außerdem ist vor dem Beginn einer Synthese sorgfältig zu prüfen, ob Sie mit ihrer Durchführung nicht gegen geltende Gesetze verstoßen würden, insbesondere Sprengstoffgesetz, Chemiewaffengesetz und Betäubungsmittelgesetz.

## **Kontakt**

*Sie erreichen uns per E-Mail unter  
LambdaSyn@ZipLip.com*

*Unsere Website ist  
www.LambdaSyn.tk*

Dort wird stets die aktuellste Version zum Download angeboten. Sollten Sie diese Datei von anderer Stelle im Internet erhalten haben, machen Sie uns bitte per E-Mail darauf aufmerksam.

Da unser Postfach nur über sehr wenig Speicherplatz verfügt, müssen wir Sie bitten, vor dem Abschicken von E-Mails mit Anhängen, deren Dateigröße über 200 kB liegt, zuerst bei uns anzufragen. Gerne können Sie diese jedoch vor dem Versenden mit gängigen Kompressionsverfahren (ZIP, RAR, GZIP, BZIP2) verkleinern.

Bitte achten Sie in Ihrem eigenen Interesse auch darauf, dass Sie uns nur solche Informationen unverschlüsselt per E-Mail zusenden, die Ihnen keine rechtlichen Probleme verursachen können. Im Zweifelsfall verwenden Sie bitte unbedingt PGP zum Verschlüsseln Ihrer Nachricht. Unsere Key ID ist 0x7B25E4AD, Fingerprint AD4A 2935 CD95 58D7 8A5E 0538 3E16 6416 7B25 E4AD. Auf unserer Website befindet sich eine kurze Anleitung, die Ihnen die nötigen Schritte erklärt. Sollten Sie uns eine unverschlüsselte E-Mail schicken, deren Inhalt wir für nicht unbedenklich halten, so können wir diese leider nicht beantworten.

# SYNTHESEN

## Acetamid [60-35-5-A]



80 g (1.0 mol) Ammoniumacetat [631-61-8] und 60 ml Eisessig [64-19-7-0H<sub>2</sub>O] (1.0 mol) werden auf dem Drahtnetz in einem kleinen Rundkolben mit aufgesetzter Widmer-Kolonne, Thermometer und absteigendem Kühler 5-6 h lang im gelinden Sieden erhalten. Man achte darauf, dass die Temperatur von 103 °C nur wenig überschritten wird; der Eisessig und das bei der Reaktion gebildete Wasser destillieren langsam ab und werden zur Kontrolle in einem Messzylinder aufgefangen. Wenn etwa 80 ml übergegangen sind, wird stärker erhitzt, bis das Thermometer 140 °C anzeigt. Man lässt etwas abkühlen, gießt die noch warme Schmelze in einen 250-ml-Rundkolben und destilliert fraktionierend im Vakuum. (Vorsicht! Destillat kann im Kühler erstarren). Die bei 85-90 °C / 12 Torr übergehende Hauptmenge wird beim Abkühlen fest. Man saugt auf einer Nutsche scharf ab und trocknet den Rückstand auf Ton im nicht evakuierten Exsikkator. Aus dem Filtrat lässt sich ein weiterer Anteil Acetamid herausdestillieren. Die reine Verbindung siedet bei 223 °C / 760 Torr. Eine kleine Probe soll aus Benzol umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 80 °C. Ausbeute 55 g (über 90%).

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Gattermann [1]

## Acetanilid [103-84-4-A]

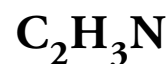


3 g Phenylacetonitril† [140-29-4] werden in 8 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach 6 Stunden gießt man in 50 ml Wasser ein. Das Reaktionsprodukt muss von der mitgebildeten Phenylelessigsäure getrennt werden. Dazu schüttelt man mit Natriumcarbonatlösung [497-19-8]. Acetanilid ist in Natriumcarbonatlösung unlöslich. (Schmelzpunkt 155 °C).

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Simon [8]

## Acetonitril [75-05-8-A]

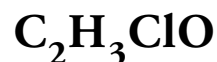


In einem 50-ml-Schliffgrundkolben werden 10 g Phosphorpentoxid [16752-60-6] mit 6 g Acetamid† [60-35-5] durch Schütteln gemischt. Kolben und Reagenzien müssen völlig trocken sein. Ein kurzer Liebigkühler (Mantellänge 300 mm) wird angesetzt. Als Vorlage wird ein Reagenzglas aufgeschoben. Mit kleiner, fächernder, leuchtender Flamme wird der Kolben unmittelbar erhitzt. Unter Aufschäumen setzt die Reaktion ein. Nach einigen Minuten destilliert man das Acetonitril durch etwas stärkeres Erhitzen über.

Das Rohprodukt versetzt man in einem kleinen Tropftrichter mit dem halben Volumen Wasser und gibt so lange Kaliumcarbonat [584-08-7] zu, bis sich nichts mehr in der unteren, wässrigen Schicht auflöst. Diese Schicht wird abgetrennt. Das Acetonitril wird in einen 50-ml-Schliffgrundkolben gegeben, eine Spatelspitze  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  wird zugesetzt und destilliert (Siedepunkt 82 °C). Ausbeute 3 g.

Aufgenommen in Version 1.  
Übernommen aus: Simon [8]

## Acetylchlorid [75-36-5-A]



Für diese Synthese wird dieselbe Destillationsapparatur verwendet wie für die von Diethylether† [60-29-7-A], das Thermometer wird jedoch weggelassen. Am seitlichen Arm der Saugflasche, die auch durch einen 100-ml-Destillierkolben ersetzt werden kann, wird ein mit Baumwolle oder Calciumchlorid gefülltes Rohr angeschlossen, um das Eintreten von Feuchtigkeit in die Apparatur zu verhindern. Der Kolben wird in einem Wasserbad platziert (z.B. einem großen Becherglas oder einem anderen passenden Gefäß). Es ist wichtig, dass die Apparatur vollständig trocken ist, da sowohl Phosphortrichlorid als auch Acetylchlorid durch Wasser zersetzt werden. Die Apparatur sollte unter einem Abzug aufgebaut werden.

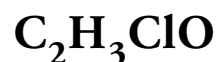
25 g (24 ml) Eisessig [64-19-7-0H<sub>2</sub>O] werden in einen 100- oder 125-ml-Destillierkolben gegeben, 20 g (12.5 ml) Phosphortrichlorid [7719-12-2] in den Tropftrichter. Das Wasserbad wird mit kaltem Wasser gefüllt. Das Phosphortrichlorid wird in kleinen Portionen zur Essigsäure gegeben, während der Kolben von Zeit zu Zeit leicht geschüttelt wird, um sicherzustellen, dass die Substanzen gut durchmischt sind. Nach 15-minütigem Stehen wird das Wasserbad 30 min lang auf 40-45 °C erhitzt. Zu diesem Zeitpunkt entsteht kein weiterer Chlorwasserstoff

mehr, und die Flüssigkeit im Kolben hat sich in zwei Phasen aufgetrennt. Das Wasserbad wird bis zum Sieden erhitzt, sodass die obere Phase (unreines Acetylchlorid) übergeht; dabei ist es von Vorteil, den Kühler während der Destillation mit kaltem Wasser kühl zu halten. Der Kolben wird von dem viskosen Phosphorsäurerückstand befreit, gereinigt und getrocknet.

Das Destillat wird mit zwei Tropfen Eisessig behandelt (um vorhandene Phosphorsäureester zu zersetzen) und in der selben Apparatur wie oben erneut destilliert, wobei der Tropftrichter durch ein Thermometer ersetzt wird. Die bei 50-56 °C siedende Fraktion wird aufgefangen und in einer Flasche mit Glasstopfen gelagert (da Gummi und Kork angegriffen werden). Die Ausbeute beträgt 22 g.

Übernommen in Version 1.  
Übersetzt aus Vogel [14]

## Acetylchlorid [75-36-5-B]



Ein Rückflusskühler wird auf einen 250-ml-Destillierkolben gesteckt. Auf dem Rückflusskühler wird mit einem gerippten Korken ein kleiner Scheidetrichter angebracht. Der seitliche Arm des Destillierkolbens wird mit einem nur teilweise durchbohrten Korken verschlossen. 65 g wasserfreies Natriumacetat† [127-09-3-0H<sub>2</sub>O] werden in den Kolben und 65 g (39 ml) Phosphoroxidtrichlorid [10025-87-3] in den Scheidetrichter gegeben. Das Phosphoroxidtrichlorid wird unter gelegentlichem Schütteln langsam zugegeben; dies sollte etwa 30 Minuten in Anspruch nehmen. Der Scheidetrichter wird entfernt und durch ein mit Baumwolle oder Calciumchlorid gefülltes Rohr ersetzt, dann wird die Mischung 10-12 h stehen gelassen. Anschließend wird im Wasserbad destilliert, bis keine weitere Flüssigkeit mehr übergeht (Kühler verwenden, z.B. Liebig-Kühler; Dauer etwa 3 h; der feste Rückstand im Kolben löst sich leicht in kaltem Wasser). Das Acetylchlorid (39 g) wird erneut aus einem 100-ml-Destillierkolben destilliert, wobei ein mit Baumwolle gefülltes Rohr an die Vorlage (Saugflasche oder Destillierkolben) angebracht wird. Das gesamte Acetylchlorid geht bei 51-52 °C über.

Übernommen in Version 1.  
Übersetzt aus Vogel [14]



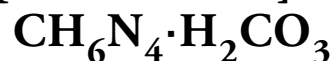
## Adipinsäure [124-04-9-A]



10 g Cyclohexanon [108-94-1] werden in einem Erlenmeyerkolben mit einer Lösung aus 30.5 g Kaliumpermanganat [7722-64-7] in 500 ml Wasser versetzt. 10 ml einer 10%-igen Natronlauge [1310-73-2] werden zugegeben. Es wird durchgerührt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird erhitzt, um die Oxidation zu beenden und das entstandene Mangandioxid zusammenzuballen. Ein Tropfen der Lösung wird auf ein Stück Filtrierpapier gebracht. Bei Anwesenheit von überschüssigem Permanganat ist der dunkle Fleck von einem violetten Ring umgeben. In diesem Fall gibt man tropfenweise Natriumhydrogensulfidlösung [7631-90-5] zu, bis alles Permanganat reduziert ist. Man saugt ab und wäscht gründlich mit Wasser aus. Das Filtrat muss farblos sein. Es wird auf 70 ml eingedampft. Sollte die Lösung nicht klar und farblos sein, wird sie mit etwas Aktivkohle geschüttelt und dann filtriert. Die heiße Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure [7647-01-0] bis zum pH 1-2 angesäuert, dann werden noch 10 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben. Man lässt auskristallisieren. Ausbeute 6.9 g Adipinsäure, Schmelzpunkt 152-153 °C.

Aufgenommen in Version 1.  
Übernommen aus: Simon [8]

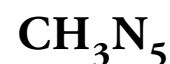
## Aminoguanidinhydrogencarbonat [2582-30-1-A]



In einem 1000-ml-Becherglas wird eine Suspension aus 600 ml destilliertem Wasser, 42 g Nitroguanidin [556-88-7] und 100 g Ammoniumsulfat [7783-20-2] hergestellt. Unter ständigem mechanischen Rühren werden über eine Zeitdauer von einer Stunde 96 g feines Zinkpulver [7440-66-6] kontinuierlich in die Suspension hinzugegeben. Mittels eines Eisbads wird dabei die Temperatur der Lösung zwischen 5-25 °C gehalten. Nach weiteren 60 Minuten ist die Reaktion beendet und man filtriert unlösliche Bestandteile (wie Zink und Zinkoxid) ab. Unter weiterem Rühren werden zu dem klaren Filtrat nacheinander 18.5 ml 25%-iges Ammoniak† [7664-41-7] und 60 g Natriumhydrogencarbonat [144-55-8] gemischt. Dadurch kommt es zu einer Ausscheidung des Aminoguanidinhydrogencarbonats, welches abfiltriert, im Filter mit kaltem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 76-78% der Theorie.

Aufgenommen in Version 1.

## **5-Aminotetrazol [4418-61-5-A]**



In einem 1000-ml-Becherglas werden zu 120 ml destilliertem Wasser 163.3 g (1.2 mol) Aminoguanidinhydrogencarbonat† [2582-30-1] hinzugegeben. Unter ständigem Rühren gießt man langsam (starkes Aufschäumen!) 379.1 g (2.6 mol) 25%-iger Salzsäure [7647-01-0] hinzu. Bei der Säurezugabe darf die Temperatur der Lösung 40 °C nicht übersteigen; ein Kühlbad wird empfohlen. Anschließend werden 321.7 (1.2 mol) g 26%-iger wässriger Natriumnitritlösung [7632-00-0] (82.8 g Natriumnitrit in 239 ml Wasser) tropfenweise dazugegeben. Nachdem man die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen lassen hat, gibt man 48.5 g (1.2 mol) 99% reines Natriumhydroxid [1310-73-2] hinzu. Durch die Natriumhydroxid-Zugabe lässt man die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 85 °C steigen und hält es 3 Stunden bei dieser Temperatur. Nach dieser Zeitspanne wird die Lösung auf 3 °C abgekühlt, was ein Auskristallisieren des 5-Aminotetrazols zur Folge hat. Die abfiltrierten Kristalle (ca. 124 g) werden in 372 ml 85 °C heißem Wasser gelöst. Nach einem Abkühlen der Lösung auf 3 °C filtriert man das nasse kristalline 5-Aminotetrazolhydrat ab (ca. 103.8 g). Bei reduziertem Druck werden die Kristalle eine Stunde lang getrocknet. Die Ausbeute beträgt 97.7 g zu 99.9% reines 5-Aminotetrazolmonohydrat ( $\text{CH}_3\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) mit einem Schmelzpunkt von 207-209 °C, beziehungsweise 72.9% der Theorie.

Aufgenommen in Version 1.

Die Angaben der Synthese beruhen auf einer von einem Autoren dieser Sammlung abgewandelten Version des US-Patents 5,594,146.

## **Ammoniak-Gas [7664-41-7-A]**



In einem 500-ml-Rundkolben (Apparatur: Anschütz-Aufsatz mit Tropftrichter und Gasableitungstück) wird zu 64 g Ammoniumchlorid [12125-02-9] langsam konzentrierte Kalilauge [1310-58-3] (55 g Kaliumhydroxid-Plätzchen in 60 ml Wasser) zugetropft. Das so entwickelte gasförmige Ammoniak wird durch zwei mit Ka-

liumhydroxid-Plätzchen gefüllten Trockentürme in die jeweilige Reaktionsapparatur geleitet.

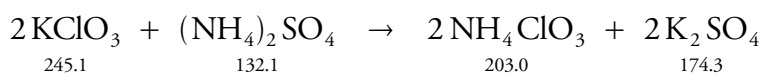
Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Kappeler u. Koch [9]

## **Ammoniumchlorat [10192-29-7-A]      $\text{NH}_4\text{ClO}_3$**

Die Vorschrift findet sich unter Bariumchlorat† [13477-00-4], da Ammoniumchlorat ein Zwischenprodukt zu dessen Darstellung ist. Die vom beigemengten Alkohol befreite Ammoniumchlorat-Lösung wird, wenn Ammoniumchlorat als solches isoliert werden soll, vor der in der genannten Vorschrift geschilderten Bariumhydroxid-Zugabe zur Kristallisation eingedunstet, wenn man es nicht vorzieht – da die so gewonnene Substanz noch  $\text{SO}_4^{2-}$  enthalten kann –, die gesamte, für Bariumchlorat gegebene Vorschrift zu befolgen und dann aus dem bequem rein darzustellenden Bariumchlorat durch Umsetzung mit Ammoniumsulfat [7783-20-2] gemäß 10192-29-7-C das gewünschte Ammoniumchlorat darzustellen.

Reaktionsgleichung:



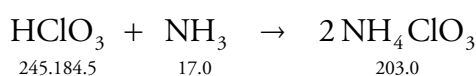
Aufgenommen in Version 1.

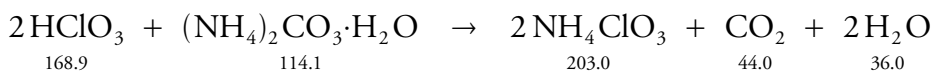
Übernommen aus: Brauer [2]

## **Ammoniumchlorat [10192-29-7-B]      $\text{NH}_4\text{ClO}_3$**

Chlorsäurelösung [7790-93-4] wird mit der stöchiometrisch notwendigen Menge an Ammoniak† [7664-41-7] oder Ammoniumcarbonat [506-87-6] versetzt und die Lösung über Schwefelsäure [7664-93-9] im Exsikkator zur Kristallisation gebracht.

Reaktionsgleichung:



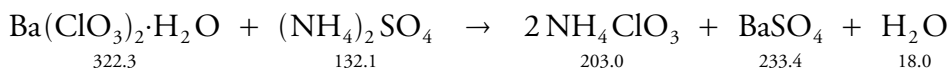


Aufgenommen in Version 1.  
 Übernommen aus: Brauer [2]

## **Ammoniumchlorat [10192-29-7-C]      $\text{NH}_4\text{ClO}_3$**

Konzentrierte Lösungen der Komponenten werden in stöchiometrischen Mengen zusammengegeben; die Lösung wird nach Abfiltrieren des Bariumsulfats [7727-43-7] eingedunstet.

Reaktionsgleichung:

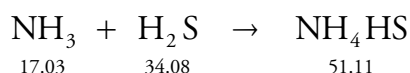


Aufgenommen in Version 1  
 Übernommen aus: Brauer [2], Band 1, S. 323

## **Ammoniumhydrogensulfid [12124-99-1-A]      $\text{NH}_4\text{HS}$**

In einen mit wasserfreiem Diethylether [115-10-6-0H2O] beschickten Zweihalskolben leitet man bei 0 °C abwechselnd sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas† [7664-41-7] und Schwefelwasserstoff [7783-06-4] ein. Der Zutritt von Luftfeuchtigkeit muss vermieden werden, z.B. durch ein Magnesiumperchlorat-Trockenrohr [10034-81-8] oder Ableiten des Gasüberschusses durch eine Etherwaschflasche. Es scheiden sich weiße Kristalle von reinem Ammoniumhydrogensulfid ab. Diese zerfallen bei Zimmertemperatur leicht wieder in Ammoniak und Schwefelwasserstoff und müssen daher sehr rasch abgesaugt und durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von anhaftendem Ether befreit werden. In Glasampullen eingeschmolzen ist Ammoniumhydrogensulfid einige Zeit haltbar.

Reaktionsgleichung:



Aufgenommen in Version 1.  
 Übernommen aus: Brauer [2]

## Ammoniumpikrat [131-74-8-A]

CNHO

In einem 500-ml-Becherglas werden 20 g Pikrinsäure [88-89-1] in 400 ml kochendem, destilliertem Wasser gelöst. In die 90 °C heiße Lösung werden unter ständigem Rühren 5 g Ammoniumcarbonat [506-87-6] oder 8 g Ammoniumhydrogencarbonat [506-87-6] vorsichtig (starkes Aufschäumen!) hinzugegeben. Um die Ausscheidung an Ammoniumpikrat geringfügig zu erhöhen und Ammoniakreste, die durch zuviel Ammoniumcarbonat beziehungsweise Ammoniumhydrogencarbonat entstanden sind zu entfernen, wird die Lösung auf ein Volumen von 150 ml eingedampft. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheiden sich Ammoniumpikrat-Kristalle aus der Lösung ab, welche abfiltriert werden. Die Ausbeute beträgt 20.2 g Ammoniumpikrat bzw. 94% der Theorie.

**Beschreibung:** In einem 500-ml-Becherglas werden 20 g Pikrinsäure [88-89-1] in 400 ml kochendem, destilliertem Wasser gelöst. In die 90 °C heiße Lösung werden unter ständigem Rühren 5 g Ammoniumcarbonat [506-87-6] oder 8 g Ammoniumhydrogencarbonat [506-87-6] vorsichtig (starkes Aufschäumen!) hinzugegeben. Um die Ausscheidung an Ammoniumpikrat geringfügig zu erhöhen und Ammoniakreste, die durch zuviel Ammoniumcarbonat beziehungsweise Ammoniumhydrogencarbonat entstanden sind zu entfernen, wird die Lösung auf ein Volumen von 150 ml eingedampft. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheiden sich Ammoniumpikrat-Kristalle aus der Lösung ab, welche abfiltriert werden. Die Ausbeute beträgt 20.2 g Ammoniumpikrat, beziehungsweise 94% der Theorie.

**Beschreibung:** Ammoniumpikrat bildet gelbe, bitter schmeckende Schuppen und orthorhombische Kristalle. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 265-271 °C, wobei sich das Ammoniumpikrat jedoch bereits zersetzt. Es verpufft beim Erhitzen auf 320 °C und ist wenig löslich in Wasser (1 g pro 100 ml bei 20 °C), Ethanol (0.85 g pro 100 ml bei 20 °C) und Aceton. In Diethylether ist es praktisch unlöslich. Während des Ersten und Zweiten Weltkriegs fand Ammoniumpikrat als panzerbrechender Sprengstoff Verwendung. Physikalische Daten: 7150 m/s Detonationsgeschwindigkeit bei  $d=1.6 \text{ g/cm}^3$ , 280 cm<sup>3</sup>/10 g Bleiblockausbauchung. Bei der Synthese aus Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) und konzentriertem Ammoniak entsteht zunächst eine rote Form, welche in Gegenwart von Wasserdampf, bei längerer Lagerung, beim Erhitzen auf 150 °C oder durch Umkristallisieren aus Wasser in die gelbe Form übergeht. Entscheidend für die Farbe der Kristalle ist der pH-Wert der Lösung, in der die Pikrinsäurelösung neutralisiert wird. Je höher der pH-

Wert ist, desto leichter entsteht die rote Form. Wird bei der Synthese anstatt Ammoniak Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat verwendet, so entsteht nur die gelbe Form.

Als Salz der Pikrinsäure ist es ähnlich giftig wie diese. Die letale Dosis beträgt 5-50 mg pro kg Lebendgewicht beim Menschen. Es kann über die Haut aufgenommen werden und die Salzlösung färbt tierische Fasern und andere Eiweißstoffe ebenfalls stark gelb.

Aufgenommen in Version 1

Die Synthese wurde von einem Autoren dieser Sammlung ausgearbeitet. Die Richtigkeit der Angaben wurde experimentell bestätigt.

Angaben der Beschreibung: Explosivstoffe [3], S. 20, Urbanski [4], Band I, Haas [18], The Merck-Index [12], Davis [17]

## ***n*-Amylalkohol [71-41-0-A]**

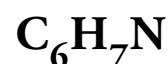


An den mittleren Arm eines 1-l-Dreihalskolbens wird ein gut funktionierender Kühler mit doppeltem Mantel angebracht. Die zwei seitlichen Arme werden mit Korkstopfen verschlossen. Alternativ dazu können auch ein Rundkolben und ein Y-Rohrstück verwendet werden. Die Apparatur muss absolut trocken sein. 52 g (59.5 ml) Ethyl-*n*-valerat [539-82-2] und 800 ml absolut wasserfreies Ethanol [64-17-5-0H<sub>2</sub>O] werden in den Kolben gegeben. 95 g reines Natrium [7440-23-5] werden nun langsam in kleinen Stückchen so hinzugegeben, dass ein kräftiger Rückfluss aufrecht erhalten wird (20-30 min). Die Mischung wird nun eine Stunde lang in einem Ölbad auf Rückflusstemperatur gekocht um sicherzustellen, dass das Natrium vollständig aufgelöst ist. Der Rückflusskühler wird dann durch eine gut funktionierende Rückflusskolonne ersetzt (z.B. eine Hempel- oder modifizierte Widmerkolonne oder eine Duftkolonne, die ganz aus Glas besteht). Die Mischung wird dann durch Erhitzen im Ölbad fraktioniert; etwa 250 ml absolutes Ethanol können zurückgewonnen werden. Der Rückstand, der aus *n*-Amylalkohol und Natriumethoxid besteht, wird mit 330 ml Wasser behandelt und die Destillation im Ölbad bei 110-120 °C fortgesetzt, bis die Temperatur am oberen Ende der Kolonne 83 °C erreicht, was darauf hindeutet, dass praktisch das gesamte Ethanol entfernt wurde. Etwa 600 ml ca. 90%-igen Alkohols werden auf diese Weise zurückgewonnen. Anschließend wird die Fraktionierungskolonnen entfernt und Wasserdampfdestillation betrieben; etwa 200 ml müssen aufgefangen werden,

bis der Alkohol vollständig entfernt wurde. Der unreine Amylalkohol wird isoliert, über wasserfreiem Kaliumcarbonat [584-08-7-0H<sub>2</sub>O] oder wasserfreiem Calciumsulfat [7778-18-9-0H<sub>2</sub>O] getrocknet und in einer kurzen Kolonne destilliert. Die bei 137-139 °C siedende Fraktion wird isoliert. Die Ausbeute an *n*-Amylalkohol beträgt 35 g.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

## **Anilin [62-53-3-A]**



In einen 500-ml-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 25 g (21 ml) Nitrobenzol† [98-95-3] und 45 g granuliertes Zinn† [7440-31-5-GRAN] gegeben. Von 100 ml konzentrierter Salzsäure [76-47-01-0] werden unter ständigem Schütteln des Kolbens 15 ml durch den Kühler eingegossen. Die Mischung wird warm und eine heftige Reaktion tritt ein; bei sehr starkem Sieden kann sie etwas gebremst werden, indem der Kolben kurzzeitig in kaltes Wasser eingetaucht wird. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, werden weitere 15 ml Salzsäure hinzugegeben und der Kolben geschüttelt, um sicherzustellen, dass die Stoffe gut vermischt sind. Im Bedarfsfall kann erneut gekühlt werden, jedoch nicht mehr als nötig, um die Reaktion unter Kontrolle zu halten. Die Flüssigkeit wird durch gelegentliches Schütteln gemischt und das Verfahren wird analog fortgesetzt, bis die 100 ml Salzsäure vollständig zugegeben wurden. Schließlich wird die Mischung auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, bis der Geruch von Nitrobenzol nicht mehr wahrnehmbar ist und einige Tropfen der Reaktionsmischung mit destilliertem Wasser eine vollständig klare Lösung bilden (ca. 30-60 min). Während der Reduktion, besonders während dem Kühlen, kann sich ein Komplex aus Anilin-hydrochlorid und Zinn(IV)-chlorid als weißer oder gelber kristalliner Feststoff abscheiden.

Man kühlt die Mischung auf Zimmertemperatur ab und gibt langsam eine Lösung aus 75 g Natriumhydroxid [1310-73-2] in 125 ml Wasser zu; wenn sie zu sieden beginnt, wird erneut gekühlt. Zinnhydroxid, das zuerst ausfällt, sollte wieder vollständig in Lösung gehen. Letztere ist stark alkalisch und das Anilin scheidet sich in Form eines Öls ab. Der Kolben wird dann zur Wasserdampfdestillation vorbereitet. Heißer Dampf wird in die noch warme Mischung eingeleitet, bis, nachdem keine weitere trübe Flüssigkeit mehr übergeht, weitere 120 ml klare Flüssigkeit überdestilliert sind. Da Anilin in Wasser löslich ist (ca. 3 Prozent), muss es durch Aussal-

zen isoliert werden, indem das Destillat mit Salz gesättigt wird (20 g Kochsalz für 100 ml Flüssigkeit). Das mit Salz gesättigte Destillat wird zusammen mit etwa 40 ml Diethylether† [60-29-7] in einen Scheidetrichter gegeben und geschüttelt, damit wässrige Lösung und Diethylether gut durchmischt sind; sich bildender Druck wird durch gelegentliches Lüften des Stopfens abgebaut (alle Flammen in der Umgebung müssen während der Extraktion gelöscht sein!). Nachdem sich die Flüssigkeit in zwei Phasen aufgetrennt hat, wird die untere, wässrige Schicht in ein Becherglas ablaufen gelassen. Die zurückbleibende Phase wird in einen 200-ml-Kolben gegeben. Die wässrige Lösung wird in den Scheidetrichter zurück gegossen und mit weiteren 40 ml Diethylether extrahiert. Nach analogem Vorgehen zum ersten Durchlauf wird auch die obere Phase in den Kolben gegeben und die etherische Lösung mit einigen Gramm wasserfreiem Kaliumcarbonat [584-08-7-0H<sub>2</sub>O] getrocknet. Calciumchlorid kann nicht verwendet werden, da es sich mit Anilin (und anderen Aminen) verbindet. Das beste Trockenmittel ist Natrium- oder Kaliumhydroxid [1310-73-2 / 1310-58-3] (in Plätzchenform). Der mit einem Stopfen gut verschlossene Kolben wird anschließend mehrere Minuten lang geschüttelt. Alternativ dazu kann der Trockenvorgang auch in einem Scheidetrichter vorgenommen werden. In diesem Fall wird ein Becherglas unter den Trichter gestellt, um die Flüssigkeit aufzufangen, falls der Hahn herausfallen oder undicht sein sollte.

Anschließend wird der Diethylether entfernt. Dazu wird ein Destillierkolben mit 50-75 ml Fassungsvermögen verwendet, auf den ein Tropftrichter und ein Kühler aufgesetzt sind. Die Hälfte der etherischen Lösung, die zuerst durch einen kleinen Faltenfilter gefiltert wurde, wird zusammen mit zwei oder drei Stücken porösen Porzellans in den Kolben, die andere Hälfte in den Tropftrichter gegeben. Da Diethylether leicht flüchtig und hochentzündlich ist, wird der Kolben mit einem Wasserbad erwärmt, wobei das Wasser in einem anderen Teil des Labors erwärmt wird. Als Vorlage dient eine Saugflasche, an deren seitlichen Arm ein Stück Schlauch angeschlossen wurde, das unter den Arbeitstisch führt. Aus dem Tropftrichter wird ungefähr so schnell Flüssigkeit zugetroft, wie aus dem Kolben abdestilliert. Wenn in einem kochenden Wasserbad kein weiterer Diethylether mehr übergeht und die gesamte Flüssigkeit aus dem Tropftrichter zugegeben wurde, ist die Destillation beendet. Das Wasser wird aus dem Kühler entfernt und das Anilin durch direktes Erhitzen über einem Drahtnetz oder besser noch in einem Luftbad erhitzt. Als Vorlage dienen zwei kleine Rundkolben. Am Anfang der Destillation kann ein wenig Diethylether mit übergehen, daher ist es ratsam, zwischen Flamme und Vorlage

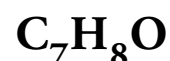


eine Asbestplatte zu stellen. Die bei 180-184 °C siedende Fraktion wird aufgefangen.

Reines Anilin hat einen Siedepunkt von 184 °C. Wenn es frisch destilliert wurde, ist es eine farblose Flüssigkeit, bei längerem Stehen verfärbt es sich jedoch bedingt durch Oxidation, vor allem dann, wenn es Licht ausgesetzt ist. Die Verfärbung kann für gewöhnlich durch Destillieren mit etwas Zinkstaub entfernt werden.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

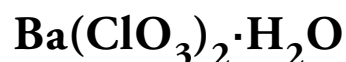
### **Anisol [100-66-3-A]**



Auf die gleiche Weise wie in in Synthese 93-04-9-A werden 28.2g (0.30 mol) Phenol [108-95-2] mit 33.2ml (44.2g; 0.35 mol) Dimethylsulfat [77-78-1] methyliert. Allerdings muss man in diesem Fall zur Vollendung der Reaktion im Anschluss an die Schütteloperation 30 min im Rundkolben unter Rückfluss kochen. Nach dem Abkühlen lässt man die wässrige Phase im Scheidetrichter ab, wäscht die organische mit Wasser, trocknet mit Calciumchlorid [10043-52-4] und destilliert. Bei 154 °C gehen etwa 29g (90%) Anisol als farblose Flüssigkeit über.

Aufgenommen in Version 1.  
Übernommen aus: Gattermann [1]

### **Bariumchlorat [13477-00-4-A]**

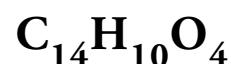


122.6 g Kaliumchlorat [3811-04-9] und 70 g Ammoniumsulfat [7783-20-2] werden zusammen mit 350 ml heißem Wasser in einer Porzellanschale so lange unter ständigem Rühren eingedampft, bis ein dünner Brei entsteht. Nach dem Erkalten wird zu dem Brei die vierfache Menge 80%-igen Ethanol [64-17-5] zugegeben, wodurch das unlösliche Kaliumsulfat [7778-80-5] vom Ammoniumchlorat† [10192-29-7] getrennt wird. Der Kaliumsulfat-Rückstand wird abfiltriert und mehrmals mit Ethanol gewaschen. Das Ethanol wird aus der mit dem Waschalkohol vereinigten Ammoniumchlorat-Lösung abdestilliert und das zurückbleibende Ammoniumchlorat-Konzentrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad mit so viel heißer konzentrierter Lösung von Bariumhydroxid(-Octahydrat) [12230-71-6] (mindestens 160 g Bariumhydroxid(-Octahydrat), die sich in etwa 160 ml heißem

Wasser lösen) versetzt, dass der Ammoniak-Geruch völlig verschwindet und die Lösung zum Schluss deutlich alkalisch reagiert. Sie wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in der fünffachen Menge Wasser gelöst und in die Lösung Kohlenstoffdioxid [124-38-9] bis zum völligen Ausfallen des Bariumcarbonats [513-77-9] eingeleitet. Dieses wird abfiltriert und die Lösung zur Kristallisation eingedunstet.

Aufgenommen in Version 1  
Übernommen aus: Brauer [2], Band 1

## **Benzoylperoxid [94-36-0-A]**

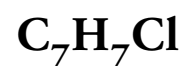


Ein 600-ml-Becherglas, das 50 ml Wasserstoffperoxid mit einer Konzentration von 40 Volumenprozent enthält und mit einem mechanischen Rührgerät ausgestattet ist, wird in ein Eisbad gestellt. Zwei Tropftrichter, von denen der eine 30 ml 4N Natriumhydroxidlösung [1310-73-2] enthält, der andere 30 g (25 ml) frisch destilliertes Benzoylchlorid [98-88-4], werden so angebracht, dass ihre Ablaufrohre in das Becherglas reichen. Die Reagenzien werden im Wechsel tropfenweise zugegeben, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur nicht über 5-8 °C steigt und die Lösung immer leicht alkalisch bleibt. Anschließend wird noch eine halbe Stunde lang weitergerührt; zu diesem Zeitpunkt sollte der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden sein. Die ausfallenden Flocken werden durch Absaugen isoliert, mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen und einem Filterpapier getrocknet. Die Ausbeute beträgt 12 g.

Reinigung: Um das Benzoylperoxid zu reinigen, wird es bei Zimmertemperatur (!) in Chloroform aufgelöst und mit seinem doppelten Eigenvolumen an Methanol versetzt. Es sollte kein heißes Chloroform verwendet werden, da dies zu einer heftigen Explosion führen kann. Die Verbindung schmilzt bei 106 °C unter Zersetzung. Wie alle organischen Peroxide sollte auch Benzoylperoxid mit Vorsicht behandelt werden.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

## Benzylchlorid [100-44-7-A]



Auf einem 500-ml-Dreihalskolben mit einem Thermometer, dessen unteres Ende 2 cm vom Boden des Gefäßes entfernt ist, wird ein Einleitrohr eingeführt, das auf den Boden des Kolbens reicht. Außerdem wird ein Kühler mit doppeltem Mantel angebracht. Für die ganze Apparatur werden nur »alte« Gummistopfen verwendet, da diese weniger leicht angegriffen werden. Ideal wäre es, eine Schliffapparatur zu verwenden, aber auch mit Gummistopfen lassen sich zufriedenstellende Ergebnisse erzielen. Aufgrund der Giftigkeit von Chlorgas sollte die Apparatur unter einem Abzug aufgebaut werden.

Das Ende des Kühlers wird über ein mit Calciumchlorid oder Baumwolle gefülltes Rohr mit zwei Waschflaschen verbunden, die 10%-ige Natriumhydroxidlösung enthalten. Die langen Einleitrohre in den Waschflaschen sollten gerade bis unter die Oberfläche der alkalischen Lösung reichen, um einen Rücklauf der Flüssigkeit zu verhindern. 100 g (115.5 ml) trockenes Toluol [108-88-3] werden zusammen mit einigen Scherben porösen Porzellans in den Kolben gegeben. Das Toluol wird zum leichten Sieden gebracht und Chlor† [7782-50-5] wird aus einer Flasche eingeleitet bis das Thermometer 157-158 °C anzeigt, wobei zwischen Kolben und Flasche eine leere Gaswaschflasche angebracht wird. Alternativ dazu kann auch das Gewicht von Kolben und Toluol bestimmt werden. Bei einer Zunahme um 37 g ist die Reaktion beendet und der Chlorstrom wird abgestellt. Die Reaktionsdauer kann erheblich verkürzt werden, wenn die Mischung hellem Sonnenlicht oder dem Licht einer kleinen Quecksilberdampfampe ausgesetzt wird. Alternativ dazu kann auch eine 200-Watt-Birne in mäßigem Abstand zum Kolben platziert werden.

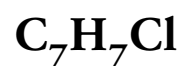
Die Mischung wird dann in einen Claisenkolben gegeben und bei Normaldruck destilliert\*, bis die Temperatur 135-140 °C erreicht. Der Rückstand wird bei Unterdruck destilliert, wobei nur der Teil verwendet wird, der bei 160 mbar zwischen 64 und 69 °C übergeht. Letzterer siedet bei erneuter Destillation hauptsächlich bei 63-65 °C / 160 mbar. Die Ausbeute beträgt 100 g.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

---

\*Das Benzylchlorid kann auch durch Destillation bei Unterdruck isoliert werden. In diesem Fall wird die bei 165-168 °C siedende Fraktion aufgenommen und erneut destilliert. Die Substanz hat einen Siedepunkt von 178-182 °C (reines Benzylchlorid hat einen Siedepunkt von 179 °C), ist also verunreinigt, sofern keine Kolonne zur fraktionierten Destillation verwendet wird.

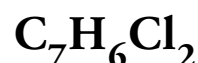
## Benzylchlorid [100-44-7-B]



In einen 500-ml-Rundkolben, auf den ein gut funktionierender Rückflusskühler aufgesetzt wird, gibt man 92 g (106 ml) Toluol [100-88-3], 68 g (41 ml) frisch destilliertes Sulfurylchlorid [7791-25-5] und 1 g Benzoylperoxid† [94-36-0]. Beim Erhitzen unter leichtem Rückfluss findet eine heftige Reaktion statt, die nach 30 min abgeschlossen ist. Das Benzylchlorid wird wie in Synthese 100-44-7-A isoliert. Die Ausbeute beträgt 50 g.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

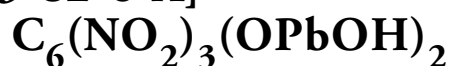
## Benzylidendichlorid [98-87-3-A]



Es wird analog zu Synthese 100-44-7-A vorgegangen, wobei 100 g Toluol verwendet werden und das Einleiten von Chlor so lange durchgeführt wird, bis eine Massenzunahme um 74 g zu verzeichnen ist oder bis die Temperatur auf 187 °C angestiegen ist. Die bei 204-208 °C oder 104-105 °C / 40 mbar siedende Fraktion wird gesammelt. Reines Benzylidendichlorid siedet bei 206 °C.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

## Basisches Bleistypnat [12403-82-6-A]



**Gelbe Form:** In einem 1000-ml-Becherglas wird eine Lösung aus 12.2 g Styphninsäure [82-71-3] und 8 g Natriumhydroxid [1310-73-2] in 750 ml 95-100 °C heißem, destilliertem Wasser hergestellt. In einem 2000-ml-Becherglas löst man 50 g Bleinitrat [10099-74-8] in 1250 ml destilliertem Wasser und gießt anschließend langsam, unter ständigem Rühren, die erste, noch heiße Lösung hinzu. Es scheidet sich gelbes, basisches Bleistypnat in Form von nadelförmigen Kristallen aus. Teilweise bleibt es allerdings auch in Suspension.

**Rote Form:** In einem 500-ml-Becherglas wird eine Lösung aus 12.2 g Styphninsäure [82-71-3] und 8 g Natriumhydroxid [1310-73-2] in 400 ml 60-70 °C heißem, destilliertem Wasser hergestellt. In einem 1000-ml-Becherglas löst man 35 g

Bleinitrat [10099-74-8] in 350 ml destilliertem Wasser. Unter ständigem Rühren wird die erste (noch heiße) Lösung zu der zweiten hinzugegeben. Anfangs muss die erste Lösung langsam hinzugegeben werden. Die erste Ausscheidung von basischem Bleistypnat ist zunächst gelb und amorph. Nach einer gewissen Zeit, in der man die Zugabe der ersten Lösung unterbricht, bilden sich aus der gelben Suspension rote, diamantförmige Kristalle. Anschließend kann die weitere Zugabe schneller erfolgen.

**Beschreibung:** Der Verpuffungspunkt der Kristalle liegt bei 330 °C. Gelbes basisches Bleistypnat läßt sich sehr leicht auf und ist besonders gefährdet, durch elektrostatische Aufladung gezündet zu werden.

Aufgenommen in Version 1.

Die Richtigkeit der Angaben kann nicht gewährleistet werden, da hierzu nur wenig aktuelles Quellenmaterial zur Verfügung steht. Die Synthesen wurden Übersetzt aus dem US Patent 1,942,274 aus dem Jahr 1931. Angaben der Beschreibung aus: MSDS "basic lead styphnate" von Olin Brass and Winchester, Inc.

### **Bernsteinsäureanhydrid [108-30-5-A]      $C_4H_4O_3$**

15 g Bernsteinsäure [110-15-6] und 20 ml Essigsäureanhydrid† [108-24-7] werden in einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem Calciumchlorid-Rohr [10043-52-4] bis zum Sieden erhitzt. Nach 15 Minuten gelindem Sieden kühlt man in Eis ab. Das ausgefallene Bernsteinsäureanhydrid wird im Büchnertrichter abgesaugt. Den Kolben spült man mit wenig Ether aus und wäscht mit diesem Ether† [60-29-7] das Reaktionsprodukt (Ausbeute etwa 11 g).

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Simon [8]

### **Bleiazid [13424-46-9-A]      $Pb(N_3)_2$**

Zur Darstellung von Bleiazid löst man im ersten 50-ml-Becherglas 2.6 g Natriumazid [26628-22-8] in 25 ml destilliertem Wasser und fügt noch etwas Dextrin [9004-53-9] hinzu. Das Dextrin verhindert die Bildung von größeren Kristallen, die beim Zerschlagen explodieren könnten. Im zweiten 50-ml-Becherglas löst man

6.6 g Bleinitrat [10099-74-8] und ebenfalls etwas Dextrin in 25 ml destilliertem Wasser. Beim Zusammenschütten der beiden Lösungen fällt sofort ein weißer Niederschlag von Bleiazid aus. Anschließend gießt man den Inhalt des Becherglases in die mit einem passenden Filterpapier bestückte Filternutsche – im Becherglas verbliebene Rückstände von Bleiazid werden mit ein wenig Wasser nachgespült – und saugt kräftig ab. Der Niederschlag wird auf der Filternutsche zuerst mit wenig Ethanol [64-17-5], anschließend Diethylether† [60-29-7] gewaschen und dann fast bis zur Trockne abgesaugt.

**Beschreibung:** Bleiazid bildet farblose Kristalle mit einem Detonationspunkt von 350 °C. Es ist nahezu unlöslich in Wasser (0.023% bei 18 °C; 0.09% bei 70 °C), Alkohol und Ether. Die Kristalle sind unempfindlich gegen Wärme und Feuchtigkeit, allerdings nicht gegen Kohlenstoffdioxid aus der Luft (Zersetzung unter Angabe von Stickstoffwasserstoffsäure). Bleiazid ist schlagempfindlich (reines Produkt 2,5-4 Nm; techn. Produkt 3-6,5 Nm) und findet Verwendung als Initialsprengstoff, dem zur besseren Entzündbarkeit Bleitrinitroresorcinat beigemischt wird. Als Initiaalladung wirkt es in geringeren Mengen als Knallquecksilber, besitzt eine höhere Auslösungsgeschwindigkeit als dieses und lässt sich nicht wie dieses schon mit geringen Drucken totpressen.

**Hinweis:** Anstatt der 6.6 g Bleinitrat können auch 6.5 g Bleiacetat [301-04-2] verwendet werden\*.

Aufgenommen in Version 1.

Quelle der Synthese: F.R. Kreißl u. O. Krätz [5], S. 111

Angaben d. Beschreibung: Explosivstoffe [3], Römpp Lexikon Chemie [6], Merck [12]

## Bleistyphnat [15245-44-0-A]



In einem 600-ml-Becherglas werden zu 400 ml destilliertem Wasser 24 g Styphninsäure [82-71-3] und 4,5 g Magnesiumoxid [1309-48-4] hinzugegeben. Durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur der Lösung auf 55 °C an. Nach einmaliger Filtration gibt man zu der noch warmen Lösung unter mechanischem Rühren eine Lösung aus 40 g Bleinitrat [10099-74-8] in 125 ml destilliertem Wasser hinzu. Unter fortgesetztem Rühren lässt man die Lösung abkühlen und filtriert an-

---

\*Die Information des Hinweises beruht auf von uns nicht überprüften Erfahrungsberichten.

schließend das ausgefallene Bleistyphnat ab. Im Filter wird dieses mit etwas destilliertem Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 36 g Bleistyphnat (78% der Theorie).

**Beschreibung:** Bleistyphnat bildet orangegelbe bis dunkelbraune, explosive Kristalle mit einer Verpuffungstemperatur von 275-280 °C. Es ist in Wasser fast unlöslich (0.04%), wenig löslich in Aceton und Ethanol, unlöslich in Ether, Chloroform, Benzol und Toluol. Als Initialsprengstoff verwendet man Bleistyphnat überwiegend im Gemisch mit Bleiazid als Aufladung in Sprengstoffkapseln, wozu es sich wegen seiner leichten Zündfähigkeit und geringen Hygroskopizität gut eignet. Ferner ist es der Hauptbestandteil der Sinoxid-Sätze für erosionsfreie Anzündhütchen. Einige physikalische Daten: 2,5-5 Nm Schlagempfindlichkeit, 5200 m/s (bei  $d = 2,9 \text{ g/cm}^3$ ) Detonationsgeschwindigkeit, 130  $\text{cm}^3/10\text{g}$  Bleiblockausbauchung.

Unvermisches Bleistyphnat lädt sich sehr leicht auf und ist gegen elektrostatische Aufladungen extrem zündempfindlich.

Aufgenommen in Version 1.

Synthese: Leicht modifizierte "Troisdorf-Methode" (siehe Urbanski [4], Band III)

Angaben der Beschreibung: Explosivstoffe [3]

## Calciumcyanamid [156-62-7-A]



Reiner, über Calciumchlorid und Phosphorpentoxid getrockneter Cyanwasserstoff [74-90-8] wird in einer tief gekühlten Vorlage kondensiert, (und zwar das Dreifache der stöchiometrisch nötigen Menge, d.h. 6 mol pro 1 mol Calciumcarbonat). Ein durch die Vorlage perlender Stickstoffstrom [7727-37-9] – eine Zumischung von Ammoniakgas† [7664-41-7] erweist sich als sehr förderlich – belädt sich mit Cyanwasserstoff und wird dann über das in einem Porzellanschiffchen und Porzellanrohr befindliche Calciumcarbonat [471-34-1] geleitet. Die gekühlte Cyanwasserstoff-Vorlage wird erst dann auf 18 °C erwärmt, wenn die Reaktionstemperatur von 700 bis 850 °C im Porzellanrohr erreicht ist. Nach dreistündigem Erhitzen wird ein rein weißes Produkt von 99,4% Reinheit (N-Gehalt 34.8%) gewonnen.

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Brauer [2]

## Chlor [7782-50-5-A]



In einem 1000-ml-Rundkolben werden zu 150 g Mangan(IV)oxid [1313-13-9] (86%-iges Handelsprodukt) 600 ml konzentrierte Salzsäure [7647-01-0] aus einem Tropftichter langsam zugetropft. Das so entwickelte Chlor-Gas wird durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche (Entfernung mitgerissener Salzäuredämpfe) und eine mit konzentrierter Schwefelsäure [7664-93-9] gefüllte Waschflasche geleitet (Trocknung).

Aufgenommen in Version 1

Quelle: Kappeler u. Koch [9]

## Chlordioxid [10049-04-4-A]



**Hinweis:** Bei der Darstellung von Chlordioxid nach diesem Verfahren wird es durch gleichzeitig entstehendes Kohlenstoffdioxid [124-38-9] verdünnt, weswegen dieses Verfahren weit gefahrloser ist als Verfahren 10049-04-4-B, bei dem das Chlordioxid unverdünnt anfällt; man muss im letzteren Falle – wegen der Gefahr örtlicher Überhitzung – mit möglichen Explosionen rechnen.

In einem 1500-ml-Schliffkolben werden 122 g Kaliumchlorat [3811-04-9] (etwa 1 mol) mit 100 g reiner Oxalsäure [6153-56-6] ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) (0.8 mol) und einer erkalteten Mischung von 108 g (= 58.7 ml = 1.1 mol) konzentrierter Schwefelsäure [7664-93-9] (d 1,84) und 400 ml  $\text{H}_2\text{O}$  vermengt. Das Reaktionsgemisch wird langsam im Wasserbad erwärmt und der sich gleichmäßig bildende Strom von Chlordioxid und Kohlenstoffdioxid durch ein mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  [16752-60-6] gefülltes Trockenrohr in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Ausfrierfalle geleitet. Wenn sich eine genügende Menge flüssiges Chlordioxid angesammelt hat, schließt man einen zwischen  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Rohr und der Falle befindlichen Hahn, kühlt die Falle auf  $-110^\circ\text{C}$  und pumpt das restliche Kohlenstoffdioxid ab. Die Feinreinigung kann durch Fraktionierung im Vakuum geschehen, wobei nur die Mittelfraktion verwendet wird.

Aufgenommen in Version 1

Übernommen aus: Brauer [2], Band 1



## Chlordioxid [10049-04-4-B]

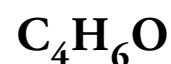


In einem 200-ml-Rundkolben, der mit einem Aufsatz mit Spezialtropftrichter und Gasableitungsrohr versehen ist, werden 20 g Kaliumchlorat [3811-04-9] mit 60 g gewaschenem und ausgeglühtem Sand vermischt, die Mischung wird mit Eis gekühlt und dazu langsam eiskalte konzentrierte Schwefelsäure [7664-93-9] zuge tropft. Das entstehende, mit etwas Chlor† [7782-50-5] verunreinigtes Chlordioxid wird im Wasserstrahlvakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  [16752-60-6] geleitet und durch Kühlen mit flüssiger Luft kondensiert. Zur Reinigung wird es fraktioniert und die Mittelfraktion verwendet.

Aufgenommen in Version 1

Übernommen aus: Brauer [2], Band 1

## Crotonaldehyd [4170-30-3-A]



Ein 1-l-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, mechanischem Rührer und Thermometer ausgestattet ist, wird in einem Salz-Eisbad gekühlt und mit 85 g (109 ml) frisch destilliertem Ethanal befüllt. Wenn die Temperatur auf  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  gefallen ist, werden unter Rühren innerhalb einer Stunde 25 ml 15%-ige Natriumsulfitlösung [7757-83-7] hinzugegeben. Die Temperatur steigt dabei auf ca.  $10\text{ }^\circ\text{C}$  an, Viskosität und Dichte der Flüssigkeit erhöhen sich. Das entstehende Aldol wird zweimal mit je 75 ml Diethylether† [60-29-7] extrahiert, der Diethylether anschließend auf dem Wasserbad entfernt. Der Rückstand wird zusammen mit 0.1 g Iod [7553-56-2] in einen Claisenkolben mit seitlichem Fraktionierungsarm gegeben. Langsam wird die Destillation aufgenommen, wobei zuerst etwas Wasser übergeht, gefolgt von einer konstant bei  $84\text{ }^\circ\text{C}$  siedenden Mischung, die 80% Crotonaldehyd enthält. Die Ausbeute des letzteren beträgt 45 g. Reines Crotonaldehyd siedet bei  $102\text{ }^\circ\text{C}$ .

Aufgenommen in Version 1.

Übersetzt aus: Vogel [14]

## Diazomethan [334-88-3-A]



Achtung! Diazomethan ist äußerst giftig und sollte daher nur unter einem Abzug mit starkem Sog hergestellt werden. Außerdem wird zur Verwendung einer Schutzwand aus Sicherheitsglas geraten.

60 ml 50%-ige wässrige Natriumhydroxidlösung [1310-73-2] und 200 ml reiner Diethylether† [60-29-7] werden in einen 500-ml-Rundkolben gegeben. Die Mischung wird auf 5 °C abgekühlt, dann werden 20.6 g Nitrosomethylharnstoff [684-93-5] unter Schütteln hinzugegeben. Auf den Kolben wird ein Kühler aufgesetzt, an dessen unterem Ende ein Adapter angebracht ist, der durch einen Doppellochgummistopfen gerade bis unter die Oberfläche von 40 ml reinem Diethylether in einem Rundkolben führt. Letzterer befindet sich in einem Salz-Eisbad. Die ausströmenden Gase werden durch eine mit weiteren 40 ml reinem Diethylether gefüllte Gaswaschflasche geleitet, die auf unter 0 °C gekühlt wurde. Der Destillierkolben wird in ein Wasserbad mit einer Temperatur von 50 °C gestellt und unter gelegentlichem Schütteln auf den Siedepunkt von Diethylether erhitzt. Da sich Diazomethan an rauen Oberflächen zersetzt, sollten keine Apparaturen mit Kratzern und auch keine Siedesteine oder poröses Porzellan verwendet werden. Die Destillation wird solange fortgesetzt, bis der Diethylether farblos übergeht. Unter gar keinen Umständen sollte der gesamte Diethylether abdestilliert werden, da dies zu einer Explosion führen könnte. Die etherischen Lösungen aus beiden Auffanggefäßen enthalten 5.4-5.9 g Diazomethan, die für die meisten Einsatzzwecke ausreichend trocken sind.

**Reinigung:** Wird eine wirklich trockene Lösung benötigt, sollte die etherische Lösung 2-3 h lang über Kaliumhydroxidplättchen analysereiner Qualität gestellt werden. Die wasserfreie etherische Lösung kann ein oder zwei Tage aufbewahrt werden, unterliegt aber ständiger Zersetzung unter Gasentwicklung. Der Behälter sollte deshalb im Kühlschrank aufbewahrt und mit einem mit Calciumchlorid oder Baumwolle gefüllten Rohr versehen werden.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

## Diethylether [60-29-7-A]



Ein 500-ml-Rundkolben mit seitlich abgehendem Arm wird mit einem Zweilochstopfen aus Kork versehen, in dem sich ein Tropftrichter und ein Thermometer befinden, das so angebracht wird, dass es 1 cm Abstand vom Boden des Gefäßes hat. Der Stamm des Tropftrichters wird mit einem Rohr verlängert, das dieselbe Größe hat wie der Stamm des Trichters. Die Verbindung wird mit einem Gummischlauch so hergestellt, dass sich die Glasenden berühren, wobei sich der Gummischlauch oberhalb des Arms angebracht wird. Der Arm wird durch den Korkstopfen am oberen Ende eines langen Liebig-Kühlers oder besser noch den eines Kühlers mit doppeltem Mantel hindurch gesteckt. Das untere Ende des Kühlers führt durch einen Adapter in eine Saugflasche, die mit Eis oder Eiswasser gekühlt wird. An der Saugflasche wird ein Stück Gummischlauch befestigt, das unter den Arbeitstisch führt, damit entweichender Diethylether nicht mit der Brennerflamme in Kontakt kommen kann. Es muss sichergestellt werden, dass der Hahn des Tropftrichters gut gefettet ist und dass alle Verbindungen dicht sind.

In den Kolben werden 75 ml 95%-iges Ethanol [64-17-5] gegossen. Anschließend werden vorsichtig 75 ml konzentrierte Schwefelsäure [7664-93-9] hinzugegeben, wobei häufig geschüttelt wird, damit sich die Flüssigkeiten gut mischen. Die Apparatur wird wieder wie oben beschrieben zusammengebaut, wobei darauf geachtet wird, dass die Verlängerung des Tropftrichters und das Thermometer bis unter die Oberfläche der Flüssigkeit reichen. 150 ml 95%-iges Ethanol werden in den Tropftrichter gegeben. Anschließend wird der Kolben erhitzt, bis das Thermometer 140 °C anzeigt, und dann Ethanol mit derselben Geschwindigkeit zugeführt, wie Flüssigkeit abdestilliert. Die Temperatur muss während der Zugabe des Ethanols konstant zwischen 140 und 150 °C bleiben. Wenn der Alkohol ganz zugeführt wurde (nach etwa 90 min), wird das Erhitzen fortgesetzt und die Temperatur zwischen 140 und 145 °C gehalten. Dann wird die Flamme gelöscht.

**Reinigung:** Das Destillat, das aus Ether mit ein wenig Ethanol, Wasser und Schwefelsäure besteht, wird in einen Scheidetrichter gegeben und mit 30 ml 5%-iger Natriumhydroxidlösung [1310-73-2] geschüttelt. Die alkalische Phase (die untere) wird nach ausreichend langem Stehenlassen abgetragen. Der Vorgang des Schüttelns und Abtragens der unteren Schicht wird zuerst mit 25 ml Wasser, dann mit 30 ml 50%-iger Calciumchloridlösung [10043-52-4] wiederholt (um den Großteil des Alkohols zu entfernen). Der Diethylether wird anschließend in einen Erlenmeyerkolben gegossen, der 10-15 g wasserfreies Calciumchlorid enthält (dadurch werden sowohl Wasser als auch der restliche Alkohol entfernt). Die Flüssig-

keit wird mindestens 30 min, am besten jedoch mehrere Stunden stehen gelassen. Währenddessen wird des öfteren umgerührt. Anschließend wird der Diethylether durch einen Faltenfilter in einen 150-ml-Kolben abfiltriert, der einige Stücke poröses Porzellan enthält. Der Rest der Destillationsapparatur ist genau wie im ersten Teil dieser Synthese aufzubauen, wobei der Tropftrichter jedoch weggelassen wird und sich das Thermometer etwas unterhalb der Höhe des seitlichen Arms befindet. Der Kolben wird in einem großen Wasserbad erhitzt; das Wasser sollte vorher schon auf 50-60 °C vorgeheizt worden sein. Der Kolben wird nur so tief eingetaucht, dass der Diethylether langsam übergeht. Die zwischen 33 °C und 38 °C siedende Fraktion wird aufgefangen. Die Ausbeute beträgt 60-65 g. Reiner Diethylether siedet bei 34 °C.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

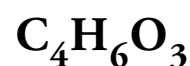
### **Eosin [17372-87-1-A]**



16.5 g gepulvertes Fluorescein† [2321-07-5] werden zusammen mit 80 ml 95%igem Ethanol [64-17-5] (Verwendung von denaturiertem Ethanol möglich) in einen 250-ml-Kolben gegeben. Ein kleiner Tropftrichter, der 36 g (12 ml) Brom [7726-95-6] enthält, wird über dem Kolben angebracht. Vor dem Befüllen muss sichergestellt werden, dass der Hahn des Tropftrichters gut geschmiert ist. Das Brom wird dann tropfenweise innerhalb von etwa 20 min zugegeben. Wenn der Vorgang zur Hälfte abgeschlossen ist und das Fluorescein in Dibromfluorescein umgewandelt wurde, verschwinden die festen Bestandteile für kurze Zeit, weil das Dibromderivat in Ethanol löslich ist. Durch weiteres Zuträufeln von Brom entsteht Tetrabromfluorescein, das in Ethanol nur wenig löslich ist und daher ausfällt. Nach zweistündigem Stehen wird das Eosin abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Die Ausbeute an Eosin, einem orangegefärbten Pulver, beträgt 25 g.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

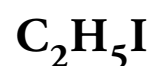
## Essigsäureanhydrid [108-24-7-A]



Eine Destillationsapparatur bestehend aus einem 100- oder 125-ml-Destillierkolben, auf dem sich ein Tropftrichter befindet, dessen Rohr bis unterhalb des seitlichen Arms reicht, wird aufgebaut. Der Kühler wird abwärts gerichtet und führt in einen 50- oder 100-ml-Destillierkolben, der als Vorlage dient. 28 g fein gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat† [127-09-3-0H<sub>2</sub>O] werden in den Kolben gegeben und 20 g (18 ml) Acetylchlorid† [75-36-5] kommen in den Tropftrichter. Die Verbindung zwischen Kühler und Kolben wird unterbrochen, und letzterer wird in kaltes Wasser oder Eiswasser eingetaucht. Tropfen für Tropfen wird die Hälfte des Acetylchlorids hinzugegeben, dann wird der Kolben wieder aus dem Wasserbad entfernt und sein Inhalt durch vorsichtiges Schütteln und Klopfen gegen die Handfläche gut durchmischt. Anschließend wird der Kolben ins Wasserbad zurückgestellt und das restliche Acetylchlorid wird Tropfen für Tropfen hinzugegeben. Dabei muss darauf geachtet werden, dass sich die Mischung nicht bis zum Sieden erwärmt. Danach entfernt man den Tropftrichter und ersetzt ihn durch einen festen Korken, woraufhin der Inhalt des Kolbens wie vorhin gut durchmischt wird. Dann wird der Kolben an Kühler und Vorlage angeschlossen und so angebracht, dass er gut mit dem Bunsenbrenner erhitzt werden kann. Die Flamme des Bunsenbrenners sollte leuchtend und auch rauchend sein und wird unter dem Boden des Kolbens ständig in Bewegung gehalten, um ein gleichmäßiges Erwärmen des letzteren zu gewährleisten und die Wahrscheinlichkeit eines Brechens zu minimieren. Das Erhitzen wird solange fortgesetzt, bis keine weitere Flüssigkeit mehr übergeht. 2-3 g gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat werden dem Destillat hinzugegeben, um jegliches unreaktiertes Acetylchlorid in Essigsäureanhydrid umzuwandeln. Ein Korkstopfen mit Thermometer wird auf den Kolben aufgesetzt, ein Kühler angeschlossen und langsam destilliert. Die bei 135-140 °C siedende Fraktion wird aufgefangen. Die Ausbeute beträgt 20 g.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

## Ethyljodid [75-03-6-A]



In einem 250-ml-Kolben übergießt man 5.0g (0.16 mol) roten Phosphor [7723-14-0] mit 50 ml (0.85 mol) trockenem Ethanol [64-17-5] und fügt unter öfterem Umschütteln im Laufe einer Viertelstunde 50 g (0.39 mol) fein pulveri-

siertes Iod [7553-56-2] allmählich zu, wobei man von Zeit zu Zeit den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser abkühlt. Man setzt dann einen wirksamen Rückflusskühler auf den Kolben, lässt das Reaktionsgemisch unter gelegentlichem Schütteln 2 h stehen und erhitzt noch 2 h auf dem Wasserbad unter Rückfluss. Dann destilliert man das Produkt ab, wobei man zweckmäßig den Kolben in ein lebhaft siedendes Wasserbad taucht. Das durch Iod braun gefärbte Destillat wird zur Entfernung des Ethanols mehrfach im Scheidetrichter mit Wasser, dem man schließlich zur Entfernung des Iods wenig Natriumhydrogensulfit [7631-90-5] und zum Schluss etwas Natronlauge [1310-73-2] hinzugefügt hat, gewaschen. Das farblose Öl wird mit wenig Calciumchlorid [10043-52-4] getrocknet und destilliert.

Bei 72 °C gehen etwa 50g (82%) Ethyliodid über. – Alkyljodide sind in braunen Flaschen aufzubewahren.

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Gattermann [1]

## **Ethylnitrat [625-58-1-A]**



250 ml konz. Salpetersäure [7697-37-2] ( $d = 1.4$ ) werden mit 30g (0.25 mol) Harnstoffnitrat [124-47-0] aufgeköcht. Nach dem Erkalten gießt man die Hälfte der Lösung in einen mit Tropftrichter und absteigendem Kühler versehenen 1-l-Kolben, in dem sich 30 g (0.24 mol) Harnstoffnitrat und 150 ml 95%-igem Ethanol [64-17-5] befinden. Der Kolben wird auf einem Sand- oder in einem Ölbad langsam auf 120-130 °C (Badtemperatur) erhitzt (Schutzbrille!). Nachdem etwa ein Drittel des Inhalts abdestilliert ist, vermischt man die zweite Hälfte der Salpetersäurelösung mit 100 ml 95%-igem Ethanol und lässt diese Mischung durch den Tropftrichter langsam zufließen. Die Operation muss hintereinander ausgeführt werden; die Gemische von Ethanol und Salpetersäure dürfen nicht längere Zeit stehen bleiben. Wenn alles zugetropft und die Flüssigkeit im Kolben bis auf etwa 100 ml abdestilliert ist, schüttelt man das übergegangene Ethylnitrat zur Entfernung des Ethanols 2 Mal mit Wasser, einmal mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung [584-08-7] ( $\text{CO}_2$ -Entwicklung!) und dann nochmals mit Wasser aus (Ethylnitrat ist schwerer als Wasser), trocknet über Calciumchlorid [10043-52-4] und reinigt das Produkt durch Destillation aus dem siedenden Wasserbad (Schutzbrille!), Ausbeute 150-160 g (39-41%) Ethylnitrat mit Siedepunkt 86 °C.

Aufgenommen in Version 1.  
Übernommen aus: Gattermann [1]

## Ethylnitrit [109-95-5-A]



In einem 1-l-Kolben, mit Tropftrichter, Rührer und absteigendem Kühler, der sich in einem Wasserbad von 40-50 °C befindet, werden 69 g (1.0 mol) Natriumnitrit [7632-00-0] in 200 ml Wasser gelöst und mit 110 ml 95%-igem Ethanol [64-17-5] versetzt. Unter Rühren wird innerhalb von 40 min die Lösung von 28 ml konzentrierter Schwefelsäure [7664-93-9] in 100 ml Wasser und 110 ml 95%-igem Ethanol zugetropft. Schon nach wenigen Minuten beginnt das Ethylnitrit überzudestillieren. Um eine vollständige Kondensation des niedrigsiedenden Produkts zu erreichen, speist man den Kühler mit vorgekühltem Leitungswasser und taucht die Vorlage tief in ein Eisbad. Kurz nach Zugabe der Säure ist die Bildung des Ethylnitrits beendet; das blassgelbe Produkt soll dann sauer reagieren. Es ist nach Trocknen über wasserfreiem Kaliumcarbonat [584-08-7-0H<sub>2</sub>O] für die meisten Zwecke genügend rein und muss, da es schon bei 17 °C siedet, in einer dickwandigen Flasche im Kühlschrank aufbewahrt werden. Ausbeute 60-65 g (80-87).

Aufgenommen in Version 1.  
Übernommen aus: Gattermann [1]

## Fluorescein [2321-07-5-A]



15 g Phthalsäureanhydrid [85-44-9] und 22 g Resorcin [108-46-3] werden zueinandergerieben und in einen Rundkolben mit 350 oder 500 ml Fassungsvermögen gegeben. Der Kolben wird in ein Ölbad gestellt und auf 180 °C (Temperatur des Kolbeninhalts) erhitzt. Während dem Erhitzen des Ölbad werden schnell 7 g wasserfreies Zinkchlorid [7646-85-7-0H<sub>2</sub>O] ausgewogen, grob zerkleinert und sofort in ein verschlossenes Reagenzglas gegeben (das Zinkchlorid sollte der Luft nicht länger ausgesetzt werden als unbedingt nötig; wenn es feucht zu sein scheint, wird eine Menge von 10-15 g durch Schmelzen in einer Porzellanschale getrocknet). Das Zinkchlorid wird in kleinen Portionen der Mischung im Kolben zugefügt; währenddessen wird mit dem Thermometer umgerührt. Das Erhitzen auf 180 °C wird fortgesetzt, bis die Viskosität der Lösung so hoch ist, dass ein Umrühren mit dem Thermometer nicht mehr sinnvoll möglich ist (45-90 min). Währenddessen

wird in Intervallen von 2-3 min umgerührt. Die entstehende dunkelrote Masse besteht hauptsächlich aus Fluorescein und Zinkchlorid zusammen mit alkalischen Zinksalzen. Man lässt das Ölbad auf etwa 90 °C abkühlen und gibt 200 ml Wasser und 10 ml konzentrierte Salzsäure [7647-01-0] hinzu, dann erhöht man die Temperatur des Ölbad, bis das Wasser zu kochen beginnt. Von Zeit zu Zeit wird die Mischung umgerührt, wenn die Temperatur des Öls über 110 °C steigt: Es muss sehr darauf geachtet werden, dass die verdünnte Säure nicht überkocht. Das Sieden wird solange fortgesetzt, bis das Fluorescein ausgefallen und die Zinksalze vollständig gelöst sind. Das unlösliche Fluorescein wird abgesaugt, mit Wasser in einem Mörser zerrieben und erneut gefiltert. Nach Trocknen bei 100 °C wiegt die Ausbeute 30 g.

**Anmerkung:** Die Substanz ist rein genug für die Weiterverwendung zur Herstellung von Eosin.

**Reinigung:** Das Fluorescein wird in verdünnter Natriumhydroxidlösung [1310-73-2] aufgelöst (filtrieren falls nötig) und durch Mischen mit seinem Eigenvolumen an verdünnter Salzsäure ausgefällt. Filtern und trocknen.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

## Hexamethylentetramin [100-97-0-A]      $C_6H_{12}N_4$

50 ml 37%-iges Formaldehyd [50-00-0] werden mit 40 ml konzentrierter Ammoniaklösung† [7664-41-7] ( $d = 0.88$ ) in einem 200-ml-Rundkolben versetzt. Auf diesen wird ein Zweilochstopfen aus Kork oder Gummi gesetzt, der eine Kapillare hält, die an ihrem unteren Ende ausgezogen wurde und bis fast auf den Boden des Gefäßes reicht, und auch ein kurzes Rohr, das durch eine Saugflasche an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Der Inhalt des Kolbens wird soweit als möglich auf dem Wasserbad bei Unterdruck verdampft. Weitere 40 ml konzentrierte Ammoniaklösung werden hinzugegeben und das Verdampfen wiederholt. An den Kolben wird dann ein Rückflusskühler angeschlossen und ausreichend absolutes Ethanol [64-17-5] (ca. 100 ml) zum Auflösen des Großteils der Rückstände hinzugegeben. Anschließend wird einige Minuten lang auf Rückflusstemperatur erhitzt und der noch heiße alkoholische Extrakt gefiltert (alle Flammen in der Umgebung müssen zuvor gelöscht worden sein). Nach dem Erkalten wird das Hexamethylentetramin abgefiltert, mit ein wenig absolutem Ethanol gewaschen und an



der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 10 g. Das Filtrat wird mit seinem Eigenvolumen an trockenem Diethylether† [60-29-7] versetzt und in Eis gekühlt. Dadurch fallen weitere 2 g Hexamethylentetramin an.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

### **Isoamylnitrit [110-46-3-A]**



44 g (0.50 mol) Isopentylalkohol [123-51-3] werden zusammen mit der Lösung von 35 g (0.53 mol) Natriumnitrit [7632-00-0] in 70 ml Wasser in einem offenen Gefäß unter mechanischem Rühren im Eis-Kochsalz-Bad auf 0 °C abgekühlt. Zu der weiter gerührten Mischung lässt man aus einem Tropftrichter langsam 44 ml konzentrierte Salzsäure [7647-01-0] ( $d = 1.18$ ) zutropfen, wobei die Temperatur nicht über +5 °C steigen soll. Man wäscht im Scheidetrichter mit Wasser, 2N Natriumcarbonat-Lösung [497-19-8] ( $\text{CO}_2$ -Entwicklung!) und noch einige Male mit Wasser. Nach der Trennung der Schichten klärt und trocknet man das Reaktionsprodukt mit wenig Calciumchlorid [10043-52-4], und destilliert es bei 50-60 Torr in eine gut gekühlte Vorlage. Bei etwa 30 °C gehen etwa 50g (75%) Isoamylnitrit als gelbes Öl über.

Aufgenommen in Version 1.  
Übernommen aus: Gattermann [1]

### **Methylal [109-87-5-A]**



Siehe »Optional« in Synthese 593-51-1-B.

### **Methylamin-hydrochlorid [593-51-1-A] $\text{CH}_6\text{ClN}$**

25 g trockenes Acetamid† [60-35-5] werden in einen 350-ml-Erlenmeyerkolben gegeben. Hinzu kommen 69 g (23 ml) Brom [7726-95-6] (Vorsicht!): Eine dunkelrote Flüssigkeit entsteht. Der Kolben wird in Eiswasser gekühlt und es wird 10%-ige Natriumhydroxidlösung [1310-73-2] (ca. 210 ml) in kleinen Mengen und unter kräftigem Schütteln hinzugegeben, bis die Lösung eine hellgelbe Fär-

bung hat. Nun liegt das Bromacetamid in der alkalischen Lösung vor. Wenn geringe Mengen an Feststoffen auskristallisieren, wird etwas Wasser hinzugegeben.

Nun wird die Destillationsapparatur aufgebaut, die auch in Synthese 60-29-7-A verwendet wurde, wobei ein 1-l-Destillierkolben verwendet wird; die Saugflasche wird durch einen kleinen Trichter ersetzt, der mit einem kurzen Stück Gummischlauch mit dem Kühler verbunden ist. Der Trichter wird ca. 0,5 cm tief unter die Oberfläche in 100 ml verdünnte Salzsäure [7647-01-0] (1 : 1), die sich in einem Becherglas befindet, eingetaucht. Eine Lösung aus 60 g Natriumhydroxid in 150 ml Wasser werden zusammen mit einigen Stücken porösen Porzellans in den Kolben gegeben. Die Bromacetamidlösung kommt in den Scheidetrichter. Die Lösung im Kolben wird dann erhitzt, bis das Thermometer in der Flüssigkeit 60-70 °C anzeigt. Die Bromacetamidlösung wird dann in den Kolben eingeträufelt, wobei die Geschwindigkeit so reguliert wird, dass die Temperatur nicht über 70 °C steigt. Bei der Reaktion wird Wärme frei, und wenn die Temperatur 75 °C übersteigt, sollte der Kolben kurz in ein kaltes Wasserbad eingetaucht werden. Nach vollständigem Hinzugeben der Lösung wird die Temperatur der Mischung im Kolben ca. 15 min lang auf 65-70 °C gehalten. Zu diesem Zeitpunkt sollte die Lösung klar und farblos sein. Anschließend wird sie zum leichten Sieden gebracht, wodurch das Methylamin ausgetrieben und in die verdünnte Salzsäure eingeleitet wird. Sobald das Destillat nicht mehr alkalisch ist (nach ca. 40-60 min), wird die Chlorwasserstofflösung konzentriert, indem man sie in einen 250-ml-Kolben gibt, auf den ein Wasserkühler aufgesetzt ist, und vorsichtig durch Erhitzen in einem Luftbad abdestilliert, bis das Volumen der Flüssigkeit auf 25 ml zurückgegangen ist. Dann wird die Lösung in ein Trockengefäß gegeben, in einem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft und anschließend kurz in einem Heißluftofen auf 100-105 °C erhitzt. Die Ausbeute des trockenen, unreinen Reaktionsprodukts (das mit etwas Ammoniumchlorid verunreinigt ist) beträgt 24 g.

**Reinigung:** Der fein gepulverte, trockene Feststoff wird in einen 250-ml-Rundkolben gegeben, auf den ein Rückflusskühler aufgesetzt ist, an dessen Ende sich ein mit Baumwolle oder Calciumchlorid [10043-52-4] gefülltes Rohr befindet. 120 ml absolutes Ethanol [64-17-5] (die nur das Methylamin-hydrochlorid auflösen) werden hinzu gegeben, woraufhin die Mischung 10 min lang gekocht und in noch heißem Zustand gefiltert wird. Der Rückstand wird mit weiteren 50 ml kochendem, absolutem Ethanol extrahiert und erneut gefiltert. Beim Abkühlen der alkoholischen Extrakte fallen farblose Methylamin-hydrochlorid-kristalle aus. Nach schnellem Absaugen werden die (zerfließenden) Kristalle in eine verschlossene Fla-

sche gegeben. Das Filtrat wird auf etwa ein Drittel seines ursprünglichen Volumens eingedampft, wonach weitere Kristalle ausfallen. Alle Kristalle werden in einem Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 18 g.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

## Methylamin-hydrochlorid [593-51-1-B] $\text{CH}_6\text{ClN}$

250 g Ammoniumchlorid [12125-02-9] und 500 g technische Formaldehydlösung [50-00-0] (35-40%) werden in einen 1-l-Destillierkolben gegeben. Ein Thermometer wird so eingeführt, dass es gut bis unter die Oberfläche der Flüssigkeit reicht, und ein Kühler wird zur Abwärtsdestillation aufgesetzt. Der Kolben wird auf einem Drahtnetz oder in einem Luftbad langsam (!) erhitzt, bis die Temperatur 104 °C erreicht. Die Temperatur wird dann gehalten, bis kein weiteres Destillat mehr übergeht (4-5 h). Das Destillat wiegt etwa 110 g und enthält Methylformat und Methylal.

**Optional:** *Wird es in einen Kolben mit Rückflusskühler gegeben und mit einer Lösung von 25 g Natriumhydroxid [1310-73-2] in 40 ml Wasser versetzt, so wird das Methylformat zu Natriumformat hydrolysiert und das Methylal scheidet sich auf der Oberfläche ab. Letzteres kann entfernt, mit wasserfreiem Calciumchlorid [10043-52-4-0H<sub>2</sub>O] getrocknet und destilliert werden. Auf diese Weise erhält man ca. 30 g Methylal mit einem Siedepunkt von 37-42 °C. Wird die wässrige Schicht bis zur Trockne eingedampft, ergeben sich 25 g Natriumformat.*

Der Inhalt des Kolbens wird schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt, das rasch ausfallende Ammoniumchlorid (ca. 62 g) durch Absaugen entfernt. Das Filtrat wird in einem Wasserbad auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens ankonzentriert, woraufhin beim Abkühlen auf Zimmertemperatur weiteres Ammoniumchlorid (ca. 19 g) ausfällt. Nach erneutem Absaugen wird auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich auf der Oberfläche der Lösung eine Kristallschicht bildet. Nach ausreichendem Abkühlen wird das Methylamin-hydrochlorid (ca. 96 g) abgefiltert. Das Produkt wird am besten durch Zentrifugieren getrocknet; es ist hygroskopisch.

Die Lösung wird erneut im Wasserbad ankonzentriert, was zu weiteren 18 g Methylamin-hydrochlorid führt. Anschließend wird die Mutterlauge in einem Wasserbad so weit wie möglich eingedampft und dann 24 h lang in einem Vakuumexsik-

kator über Natriumhydroxid-Plättchen platziert. Der halb feste Rückstand wird mit Chloroform [67-66-3] versetzt (um Dimethylamin-hydrochlorid zu lösen), das Methylamin-hydrochlorid (ca. 20 g) durch Absaugen isoliert und mit ein wenig Chloroform gewaschen.

**Optional:** *Nach Ankonzentrieren der Chloroformlösung auf die Hälfte der ursprünglichen Menge erhält man etwa 27 g Dimethylamin-hydrochlorid; die Mutterlauge sollte dann verworfen werden.*

**Reinigung:** Das unreine Methylamin-hydrochlorid wird gereinigt, indem man es zu 250 ml absolutem Ethanol [64-17-5] in einen 500-ml-Rundkolben gibt, auf dem sich ein Rückflusskühler mit einem aufgesetzten Rohr befindet, das mit Baumwolle oder Calciumchlorid [10043-52-4] befüllt ist. Die Mischung wird etwa eine halbe Stunde lang gekocht, ungelöste Bestandteile absitzen gelassen und die klare Lösung dekantiert. Beim Abkühlen fällt reines Methylamin-hydrochlorid aus, das abgelfert und wie bereits oben beschrieben am besten zur Zentrifugieren getrocknet wird, das Filtrat für weitere Extraktionen weiterverwendet. Nach vier oder fünf Extraktionen, die nötig sind, um das gesamte Methylamin-hydrochlorid zu erhalten, beträgt die Ausbeute etwa 100 g.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

## Methyliodid [74-88-4-A]



50 g (0.30 mol) Kaliumiodid [7681-11-0] werden in einem 250-ml-Kolben in 50 ml Wasser gelöst. Nach Aufsetzen eines wirksamen Destillationskühlers lässt man unter schwachem Erwärmen 41 g (0.32 mol) Dimethylsulfat [77-78-1], die zuvor bei 74 °C / 12 Torr destilliert wurden, durch einen Tropftrichter im Laufe von 30 min einfließen. Das entstandene Methyliodid destilliert sofort ab und wird in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen. Nach Trocknen mit Calciumchlorid [10043-52-4] ergibt die Rektifikation 35-40 g (82-94%) Produkt mit Siedepunkt 42 °C. – Alkyliodide sind in braunen Flaschen aufzubewahren.

Aufgenommen in Version 1.  
Übernommen aus: Gattermann [1]

## Methyl-2-naphthylether [93-04-9-A] $C_{11}H_{10}O$

43.3 g (0.30 mol) reines 2-Naphthol [135-19-3] werden in einer 500-ml-Glasstöpselflasche in 150 ml 2N Natronlauge [1310-73-2] und 100 ml Wasser gelöst. Unter dem Abzug fügt man von 33.2ml (44.2g; 0.35 mol) Dimethylsulfat [77-78-1] zunächst etwa den dritten Teil hinzu und schüttelt kräftig um, wobei unter Erwärmung die Methylierung einsetzt (Schutzbrille! Zum Druckausgleich lüfte man ab und zu den Stopfen!). Nach 10 min wird das zweite Drittel zugesetzt und geschüttelt, nach weiteren 10 min der Rest. Wenn die milchige Emulsion nicht mehr alkalisch reagiert, gießt man sie in ein 500-ml-Becherglas, spült mit 30 ml 2N Natronlauge nach und erwärmt das mit Uhrglas bedeckte Becherglas unter gelegentlichem Umrühren 2 h auf dem siedenden Wasserbad, wobei sich Methyl-2-naphthylether als untere Phase abscheidet. Nach dem Erkalten saugt man ab und bringt den Kristallkuchen sowie die Nadeln zur Reinigung noch einmal mit 120 ml Wasser auf dem Wasserbad zum Schmelzen. Wiederum wird nach dem Erkalten abgesaugt, wobei man den festen Kuchen auf der Nutsche vorsichtig zerdrückt und mit Wasser nachwäscht. Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure [7664-93-9] liefert 43-44 g Rohprodukt, das aus 100 ml Methanol [67-56-1] umkristallisiert wird. Die Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Kristallbrei, den man mit dem Spatel aufrührt, bei geringem Unterdruck absaugt und mit wenig kaltem Methanol wäscht. Ausbeute 34.5-35.5 g farblose Blättchen des charakteristisch riechenden Methyl-2-naphthylethers mit Schmelzpunkt 70-71 °C. Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte liefert weitere 2.5-3.0 g. Gesamtausbeute 78-81%. – Sollte das Rohprodukt stark gefärbt sein (bei unreinem 2-Naphthol als Ausgangsmaterial), empfiehlt es sich, das Produkt vor dem Umkristallisieren in einem Schwertkolben oder Kugelrohr bei 133-135 °C; 11 Torr zu destillieren.

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Gattermann [1]

## Natriumacetat (wasserfrei) [127-09-3-0H<sub>2</sub>O] $C_2H_3NaO_2$

Kristallines Natriumacetat [127-09-3] ( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ) wird in einer Kasserolle oder in einer flachen Eisen- oder Nickelschale über eine kleine, offene Flamme gehalten. Das Salz wird zuerst flüssig und Dampf entwickelt sich. Sobald der Großteil des Kristallwassers entfernt ist, wird die Masse wieder fest. Um auch das

restliche Wasser zu entfernen, wird der Feststoff vorsichtig auf größerer Flamme erhitzt, wobei der Brenner ständig in Bewegung gehalten wird, bis die Flüssigkeit gerade zu schmelzen beginnt. Es muss darauf geachtet werden, dass das Natriumacetat nicht zu stark erhitzt wird; Anzeichen für Überhitzung sind die Entwicklung brennbarer Gase und Verkohlung der Substanz. Die Schmelze wird erstarren gelassen und in noch warmem Zustand mit einem Messer oder anderen geeigneten Werkzeug aus dem Behälter entfernt. Es wird sofort gepulvert und in einer gut verschlossenen Flasche gelagert.

Wenn gekaufte Natriumacetatbrocken verfügbar sind, sollten diese bis zum Schmelzen erhitzt und einige Minuten auf dieser Temperatur gehalten werden, um während der Lagerung aufgenommenes Wasser zu entfernen.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14].

## **Nitrobenzol [98-95-3-A]**



In einen 500-ml-Rundkolben werden 50 g (35 ml) Salpetersäure [7697-37-2] gegeben, gefolgt von 74 g (40 ml) konzentrierter Schwefelsäure [7664-93-9] in kleinen Portionen. Währenddessen wird die Mischung durch Eintauchen des Kolbens in Wasser auf niedriger Temperatur gehalten. Ein Thermometer wird so angebracht, dass es bis in die Säuremischung hineinreicht. Dann werden 26 g (30 ml) Benzol [71-43-2] in Portionen von 2-3 ml hinzugegeben, wobei jedes Mal kräftig geschüttelt wird, um sicherzustellen, dass die Flüssigkeit gut durchmischt ist. Die Temperatur darf nicht über 55 °C steigen. Falls nötig, kann der Kolben in kaltes Wasser oder Eiswasser eingetaucht werden. Anschließend wird ein Rückflusskühler an den Kolben angebracht und die Mischung 40-45 min lang in einem Wasserbad auf 60 °C (aber nicht viel höher) erhitzt. Von Zeit zu Zeit wird der Kolben aus dem Bad genommen, um seinen Inhalt kräftig zu schütteln. Dieser wird nach der Destillation zu 500 ml kaltem Wasser in einem Becherglas gegossen, gut gerührt, damit soviel Säure wie möglich aus dem Nitrobenzol herausgewaschen wird, und stehen gelassen. Wenn sich letzteres auf dem Boden abgesetzt hat, wird die Säuremischung so gut wie möglich durch Dekantieren entfernt und der Rest in einen Scheidetrichter gegeben. Die untere Phase, Nitrobenzol, wird ablaufen gelassen, die obere wässrige Phase verworfen. Das Nitrobenzol wird erneut in den Scheidetrichter gegeben und mit 50 ml Wasser kräftig geschüttelt. Soviel wie möglich Ni-

nitrobenzol wird in einen kleinen Rundkolben zu 5 g wasserfreiem Calciumchlorid [10043-52-4-0H<sub>2</sub>O] ablaufen gelassen. Wenn es beim Schütteln nicht klar wird (weil Wasser in Form einer Emulsion vorliegt), wird die Mischung kurze Zeit unter Schütteln auf einem Wasserbad erhitzt. Dadurch wird die Trübung bald verschwinden. Die erkaltete Flüssigkeit wird durch einen kleinen Faltenfilter in einen kleinen (50 oder 100 ml) Destillierkolben gegossen, an den ein Luftkühler angeschlossen ist. Der Kolben wird über einem Asbest-Drahtnetz oder besser noch in einem Luftbad erhitzt, wobei die bei 206-211 °C siedende Fraktion aufgefangen wird. Weder darf bis zur Trockne destilliert werden, noch darf die Temperatur 214 °C übersteigen, da aufgrund von Rückständen an *m*-Dinitrobenzol und höheren Nitroverbindungen eine Explosion stattfinden könnte. Die Ausbeute an Nitrobenzol beträgt 35 g. Reines Nitrobenzol ist eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 210 °C.

**Anmerkung:** Nitrobenzol ist, wie viele andere stickstoffhaltige organische Verbindungen, recht giftig, daher sollte verhindert werden, dass seine Dämpfe in die Atemluft im Labor gelangen. Aus diesem Grund sollte das Rohr aus dem Kühler weit bis in die Vorlage reichen. Die Flüssigkeit kann auch durch die Haut aufgenommen werden. Kommt es dennoch versehentlich zum Hautkontakt, sollte das Nitrobenzol zuerst mit denaturiertem Ethanol, dann mit Seife und warmem Wasser abgewaschen werden.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

## Nitromethan [75-52-5-A]



Zu einer Mischung aus 125 g Chloressigsäure [79-11-8] und 125 g zerkleinertem Eis, das sich in einem 1-l-Destillierkolben befindet, wird unter Rühren oder Schütteln ausreichend 40%-ige Natriumhydroxidlösung [1310-73-2] hinzugegeben, damit die Lösung durch Phenolphthalein als leicht alkalisch eingestuft wird. Etwa 90 ml werden benötigt; die Temperatur sollte nicht über 20 °C steigen, ansonsten bildet sich Natriumglykolat. Alternativ kann die Neutralisierung auch mit 75 g fein gepulvertem, wasserfreiem Natriumcarbonat [497-19-8-0H<sub>2</sub>O] herbeigeführt werden, das in kleinen Portionen unter ständigem Schütteln hinzugefügt wird. Anschließend wird eine Lösung aus 73 g Natriumnitrit [7632-00-0] in 100 ml Wasser in den Kolben gegeben. Ein Thermometer, das gut bis unter die Oberfläche der

Flüssigkeit reicht, wird angebracht. Am Kolben wird ein gut funktionierender Kühler angebracht (z.B. ein Kühler mit doppeltem Mantel), der abwärts gerichtet wird. Die Vorlage sollte nach Möglichkeit in Eiswasser gekühlt werden. Die Mischung wird langsam erhitzt, bis sich erste Kohlendioxidbläschen bilden; dies passiert, wenn die Temperatur 80-85 °C erreicht hat. Die Wärmequelle wird daraufhin sofort entfernt. Die Reaktion (Zersetzung von Natriumnitroacetat) setzt unter Wärmeentwicklung ein und die Temperatur steigt ohne weiteres Zuführen weiterer Wärme von außen auf nahezu 100 °C an. Wird Wärme zugeführt, nachdem die Temperatur 85 °C erreicht hat, bilden sich große Mengen Schaum und die Ausbeute an Nitromethan sinkt beträchtlich. Wird die Reaktion zu heftig, kann sie etwas zurückgehalten werden, indem ein nasses Tuch um den Kolben gelegt wird. Während der exothermen Reaktion gehen etwa 30 ml Nitromethan zusammen mit 40 ml Wasser über. Wenn die Temperatur wieder unter 90 °C gesunken ist, wird die Mischung leicht erhitzt, bis die Temperatur wieder auf 110 °C ist. Das Destillat wird in einen Trenntrichter gegeben und dort mindestens 30 min stehen gelassen, um die vollständige Auftrennung in zwei Schichten zu gewährleisten. Das Nitromethan, das sich in der unteren Phase befindet, wird isoliert, mit wasserfreiem Calciumchlorid [10043-52-4-0H<sub>2</sub>O] oder wasserfreiem Calciumsulfat [7778-18-9-0H<sub>2</sub>O] getrocknet und destilliert. Man erhält 30 g Nitromethan mit einem Siedepunkt von 100-102 °C. Die Ausbeute kann durch Mischen der wässrigen Phase mit einem Viertel ihres Eigengewichts an Natriumchlorid, anschließende Destillation und Isolieren des Nitromethans um weitere 3-4 g vergrößert werden.

Aufgenommen in Version 1.  
Übersetzt aus: Vogel [14]

## **Phenylacetonitril [140-29-4-A]**



In einem 500-ml-Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 30 g (0.61 mol) Natriumcyanid [143-33-9] in 35 ml Wasser heiß gelöst und dann mit 50 ml Ethanol [64-17-5] vermischt. Dazu lässt man aus dem Tropftrichter 63.3 g (0.50 mol) reines Benzylchlorid† [100-44-7] im Laufe von 10 min fließen. Nach weiterem fünfständigen Kochen wird das abgekühlte Reaktionsgemisch vom Natriumchlorid abgesaugt und dieses mit wenig Alkohol gewaschen. Man destilliert auf einem Dampfbad den größten Teil des Ethanols ab, trennt die Phasen im Scheidetrichter und destilliert die organische nach kurzem Trocknen mit etwas



Calciumchlorid [10043-52-4] bei 105-109 °C / 12 Torr. Ausbeute etwa 45 g (77%); sie kann durch Destillation von Vor- und Nachlauf erhöht werden. Völlig reines Benzylcyanid siedet bei 232 °C.

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Gattermann [1]

## Pikrinsäure [88-89-1-A]



20 g (0.21 mol) Phenol [108-95-2] werden in einem Becherglas mit 45 ml konzentrierter Schwefelsäure [7664-93-9] gerührt, wobei sich unter Erwärmen eine bräunliche Lösung bildet. Diese Lösung lässt man unter mechanischem Rühren in 100 ml konzentrierte Salpetersäure [7697-37-2] ( $d = 1.41$ ; 1.5 mol) (*Anm.: Dies entspricht einer Konzentration von 68-70%*) eintropfen, die sich in einem 500-ml-Kolben im Ölbad (ohne Heizung) unter dem Abzug befinden. Unter kräftiger Entwicklung nitroser Gase steigt dabei die Temperatur spontan an. Zur Vervollständigung der Reaktion heizt man das Ölbad zunächst auf 100 °C, bis die Gasentwicklung abgeschlossen ist, dann noch einige min bis auf 112 °C. Die schon in der Endphase einsetzende Kristallisation der Pikrinsäure wird durch Eingießen in die sechsfache Menge Eis / Wasser vollständig. Nach kurzem Stehenlassen wird abgesaugt, gut ausgewaschen und noch feucht gesammelt. Ausbeute 35g (72%) Pikrinsäure mit Schmelzpunkt 120-121 °C. Aus Sicherheitsgründen soll das Präparat mit etwa 10% Wassergehalt in einer Flasche ohne Schließstopfen (Explosionsgefahr beim Mahlen der Kristalle) aufbewahrt werden.

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Gattermann [1]

**Reinigung:** 1 g der trockenen Pikrinsäure kann aus 10 ml wässrigem Ethanol (1 Vol. Ethanol, 2 Vol. VE Wasser) zu hellgelben, derben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 122 °C umkristallisiert werden.

**Beschreibung:** Pikrinsäure bildet hellgelbe bis gelbe geruchlose, bitter schmeckende Blättchen. Der Schmelzpunkt reiner Pikrinsäure liegt bei 122.5 °C, wobei die Säure bereits zu sublimieren beginnt. Sie verpufft beim Erhitzen auf über 225 °C. Pikrinsäure ist mäßig löslich in Ethanol, Diethylether und Chloroform, leicht löslich in Benzol und Aceton. In heißem Wasser ist sie gut löslich (7.24 g in 100 g 100 °C heißem Wasser), in kaltem dagegen kaum (0.81 g in 100 g 10 °C kaltem Wasser). Pikrinsäure fand als Sprengstoff im militärischen Bereich breite Verwen-

dung, wird aber nicht mehr verwendet, da sie stark färbt und dazu neigt, mit Metallen stoßempfindliche Pikrate zu bilden. An Sprengkraft übertrifft sie das Trinitrotoluol sowohl hinsichtlich der freiwerdenden Energie als auch der Detonationgeschwindigkeit. Angezündet schmilzt sie und brennt mit rauchender Flamme. Erst unter Einschluss, bei Kontakt mit Metallen (Pikratbildung) oder bei einer großen Anhäufung explodiert brennende Pikrinsäure. Trotz ihrer Gefährlichkeit ist sie heute noch in vielen Laboratorien zu finden. Aus Sicherheitsgründen wird sie mit 10% Wasseranteil gelagert.

Ferner hat Pikrinsäure eine starke Giftwirkung. Die letale Dosis bei Kaninchen beträgt 0.5 g pro 1 kg Lebendgewicht. Leichte Vergiftungen beim Menschen zeigen sich durch eine Gelbfärbung der Haut, der Haare, der Nägel, des Speichels und der Zähne, sowie Bitterkeit im Mund, Appetitlosigkeit, Ohnmacht und Krämpfen. Pikrinsäure kann über die Haut aufgenommen werden. Sie reizt Augen, Haut und Atemwege und zerstört die roten Blutkörperchen.

Die wässrige Lösung reagiert stark sauer ( $pK_a = 0.38$ ) und färbt Seide, Wolle, Leder, die menschliche Haut und andere Eiweißstoffe leuchtend gelb.

Aufgenommen in Version 1.

Quellen: Köhler u. Meyer [3]; Römpp [6]; Urbanski [4]

## **Pikrinsäure [88-89-1-B]**



In einem 250-ml-Becherglas werden 50 g trockene Acetylsalicylsäure [50-78-2] zu 100 ml konzentrierter Schwefelsäure [7664-93-9] gerührt, wobei sich die Lösung gelblich verfärbt. Diese Lösung wird nun 10 min lang auf 90 °C erwärmt. Hierbei kristallisiert Phenolsulfonsäure aus und die Viskosität der Mischung erhöht sich. Man lässt sie abkühlen und gibt sie portionsweise zu 150 ml Salpetersäure [7697-37-2] mit einer Konzentration von 65-70%, die sich in einem 500-ml-Becherglas unter dem Abzug befinden. Bei der Zugabe verfärbt sich die Lösung zuerst orange und dann rötlich, nitrose Gase entweichen in geringem Maße und die Temperatur steigt an. Es sollte vermieden werden, dass die Temperatur 45 °C übersteigt; dazu ist eine Wasserbad-Kühlung erforderlich. Ist das gesamte Phenolsulfonat zu der Säure hinzugegeben, so erwärmt man die rötlich-braune Lösung 45 min lang auf 120 °C, wobei nitrose Gase in großer Menge entstehen und sich die Lösung ocker färbt. Zum Ende des Erhitzens setzt bereits die Pikrinsäure-Kristallisation ein. Die Lösung wird nun in ein mit 1500 ml Eiswasser gefülltes 2000-ml-Be-

cherglas gegossen und die vollständig auskristallisierte Pikrinsäure nach kurzen Stehenlassen abfiltriert. Um Säurereste zu entfernen, müssen die Kristalle im Filter mit kaltem, destilliertem Wasser ausgewaschen werden. Zur Aufbewahrung und Reinigung der Pikrinsäure siehe Synthese 88-89-1-A.

Aufgenommen in Version 1.

### **Pikrinsäure [88-89-1-C]**



Anlog zur Synthese 88-89-1-B, wobei die 50 g Acetylsalicylsäure durch 40 g Salicylsäure [69-72-7] ersetzt werden.

Aufgenommen in Version 1.

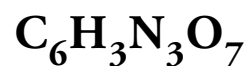
### **Pikrinsäure [88-89-1-D]**



In einem 600-ml-Becherglas werden 50 g trockene Acetylsalicylsäure [50-78-2] zu 250 ml konzentrierter Schwefelsäure [7664-93-9] gerührt, wobei sich die Lösung gelblich verfärbt. Diese Lösung wird nun 10 min lang auf 90 °C erwärmt. Hierbei lösen sich die Acetylsalicylsäure-Kristalle auf und es entsteht eine klare Lösung. Man lässt diese abkühlen und gibt unter dem Abzug portionsweise 87.5 g Kaliumnitrat [7757-79-1] hinzu. Alternativ können auch 74 g trockenes Natriumnitrat [7631-99-4] verwendet werden. Bei der Zugabe des Nitrats verfärbt sich die Lösung über orange hin rötlich, Kohlenstoffdioxid und nitrose Gase entweichen und die Temperatur steigt an. Es sollte vermieden werden, dass die Temperatur 45 °C übersteigt; dazu ist eine Wasserbad-Kühlung erforderlich. Ist das gesamte Nitrat zu der Säure hinzugegeben, so erwärmt man die rötlich-braune Lösung 15 min unter dem Abzug auf 120 °C. Die Lösung wird anschließend in ein mit 1500 Eiswasser gefülltes 2000-ml-Becherglas gegossen und die vollständig auskristallisierte Pikrinsäure nach einem kurzen Stehenlassen abfiltriert. Um Säurereste zu entfernen, müssen die Kristalle im Filter mit kaltem, destilliertem Wasser ausgewaschen werden. Zur Aufbewahrung und Reinigung der Pikrinsäure siehe Synthese 88-89-1-A.

Aufgenommen in Version 1.

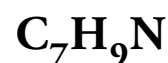
## Pikrinsäure [88-89-1-E]



Anlog zur Synthese 88-89-1-C, wobei die 50 g Acetylsalicylsäure durch 40 g Salicylsäure [69-72-7] ersetzt werden.

Aufgenommen in Version 1.

## *p*-Toluidin [106-49-0-A]

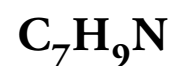


119 g (1.00 g-Atom) feine Zinngranalien† [7440-31-5-GRAN] werden in einem 2-l-Zweihalsrundkolben mit 68.6 g (0.50 mol) *p*-Nitrotoluol [99-99-0] übergossen und in der folgenden Weise durch einen aufgesetzten Tropftrichter mit insgesamt 270 ml (3.15 mol) konzentrierter Salzsäure (d=1,18) versetzt: Man gibt zuerst 30 ml der Salzsäure zu, setzt sofort ein nicht zu enges Steigrohr auf den Kolben und schüttelt um. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Mischung und gerät schließlich in lebhaftes Sieden. Man kühlt von außen mit Leitungswasser, ohne aber die Umsetzung völlig zu unterdrücken und fügt dann nach und nach, so das die Reaktion stets gut in Gang bleibt, unter dauerndem Schütteln die restliche Salzsäure [7647-01-0] zu. Zum Schluss erhitzt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad, versetzt die warme Lösung mit 100 ml Wasser und fügt allmählich eine Lösung von 150 g technischem Natriumhydroxid [1310-73-2] in 200 ml Wasser bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Nun treibt man das Amin mit auf 160-180 °C überhitztem Wasserdampf über, wobei der Kolben in einem Ölbad von 160 °C erwärmt wird. Bei dieser Temperatur braucht man nur 1-1.2 Liter Destillat aufzufangen. Dieses schüttelt man dreimal mit 100 ml Ether aus. Die Etherlösung wird getrocknet und eingedampft. Es bleiben 51-52 g rohes Amin mit Schmelzpunkt 40-42 °C zurück. Umlösen aus wenig Petrolether (Fraktion 30-40 °C) führt zu 44-45 g (82-84%) *p*-Toluidin in Form farbloser Tafeln vom Schmelzpunkt 43 °C. Beim Stehen an Licht und Luft verfärbt sich das Präparat leicht.

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Gattermann [1]

## ***p*-Toluidin [106-49-0-B]**



5.0 g *p*-Nitrotoluol [99-99-0] (40 mmol), welches zuvor aus Methanol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert werden muss (Schmelzpunkt 51.4 °C), gibt man in ein 500 ml fassendes Hydriergefäß. In einem kleinen Messzylinder wird in Wasser aufgeschlämmtes Raney-Nickel mit Methanol [67-56-1] ausgewaschen und nach dem Sedimentieren 5 ml des methanolfeuchten Katalysators abgemessen. Dieser wird zusammen mit 250 ml Methanol zu der zu hydrierenden Substanz gegeben. Die Apparatur wird wie üblich sorgfältig von Luft befreit und mit Wasserstoff [1333-74-0] gefüllt. Bei kräftigem Rühren oder Schütteln werden über 90% des berechneten H<sub>2</sub>-Volumens in etwa 40 min aufgenommen. Die Reaktion ist beendet, wenn über einen längeren Zeitraum (30 min) keine H<sub>2</sub>-Aufnahme mehr feststellbar

ist. Im Durchschnitt beträgt die Gesamtdauer der Hydrierung 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> h. Zum Schluss wird der Katalysator abfiltriert (Vorsicht! [Anm.: Filter nicht trocknen lassen wegen pyrophoren Nickels]), mit Methanol ausgewaschen, das Filtrat zusammen mit dem Wasch-Methanol im Vakuum eingedampft und das verbleibende rohe *p*-Toluidin in einem Säbelkolben oder Kugelrohr destilliert. Siedepunkt 200 °C / 760 Torr; Schmelzpunkt 45 °C; weiße grobkristalline Substanz. Ausbeute 3.1 g (80%).

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Gattermann [1]

## **Zinn (granuliert) [7440-31-5-GRAN]**



Granuliertes Zinn. – Man schmilzt in einem mit Ausguss versehenen eisernen Schöpflöffel vor der Gebläseflamme derbes Zinn und gießt es aus einem Meter Höhe tropfenweise in einen Eimer voll Wasser. Granuliertes Zinn ist auch kommerziell erhältlich.

Aufgenommen in Version 1.

Übernommen aus: Gattermann [1]

# QUELLENVERZEICHNIS

Als Quellen wurden vor allem folgende Publikationen verwendet:

- [1] Gattermann, Ludwig; Wieland, Theodor – Die Praxis des Organischen Chemikers, 43. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin / New York 1982
- [2] Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Band 1-3, Ferdinand Enke, Stuttgart 1975
- [3] Köhler u. Meyer, Explosivstoffe, 9. Aufl., VCH, Weinheim 1998
- [4] Urbanski, Chemie und Technologie der Explosivstoffe Band I-III, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964
- [5] Kreißl, R., Krätz, O., Feuer und Flamme, Schall und Rauch, VCH, Weinheim 1999
- [6] Römpp Lexikon Chemie – Version 2.0, Thieme, Stuttgart / New York 1999
- [7] Leonard, J., Lygo, B., Procter, G. – Praxis der Organischen Chemie, VCH, Weinheim 1996
- [8] Simon, G. – Praktikum der organischen Chemie, Aulis, Köln 1975
- [9] Kappeler u. Koch, Chemische Experimente zur Organischen Chemie, Diesterweg / Sauerländer, Frankfurt a.M. 1981
- [10] Fischer, P., W. Heitzer, R. Thalacker – Präparatives Praktikum, Thieme, Stuttgart / New York 1988
- [11] Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Band 1-2, Enke, Stuttgart 1960
- [12] The Merck-Index, Version 12.3, Merck, Whitehouse Station N.J. 2000
- [13] Fundamental processes of dye chemistry, by Hans Eduard Fierz-David and Louis Blangey. Tr. from the 5th Austrian ed., by Paul W. Vittum. 1949
- [14] Vogel, Arthur I. – A Text-Book of Practical Organic Chemistry, Including Qualitative Organic Analysis, 3. Auflage, Longman, London 1974

- [15] Organic Syntheses, [www.orgsyn.org](http://www.orgsyn.org)
- [16] Omikron-Online, [www.omikron-online.de/cyberchem/](http://www.omikron-online.de/cyberchem/)
- [17] Davis, Tenney L., The Chemistry of Powder and Explosives
- [18] Haas, Dr. Rainer – Stoffdatenblätter wichtiger Explosivstoffe, [www.r-haas.de/v17.html](http://www.r-haas.de/v17.html)
- [19] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2002, Wiley-VCH
- [20] Sartori, Mario, The War Gases, Chemistry and Analysis, Nostrand, New York 1939
- [21] Pschyrembel, klinisches Wörterbuch
- [22] Rhodium Drug Chemistry Archive, [www.rhodium.ws](http://www.rhodium.ws)

# INDEX

- Acetamid** [60-35-5]  
*Acetanhydrid* → *Essigsäureanhydrid*
- Acetanilid** [103-84-4]
- Acetonitril** [75-05-8]
- Acetylchlorid** [75-36-5]  
*Acetylaminobenzol* → *Acetanilid*
- Adipinsäure** [124-04-9]  
*Aminobenzol* → *Anilin*
- Aminoguanidinhydrogencarbonat**  
[2582-30-1]  
*Aminoguanidinbicarbonat* → *Aminoguanidinhydrogencarbonat*
- 5-Aminotetrazol** [4418-61-5]  
*p-Aminotoluol* → *p-Toluidin*
- Ammoniak-Gas** [7664-41-7]
- Ammoniumchlorat** [10192-29-7]
- Ammoniumhydrogensulfid**  
[12124-99-1]  
*Ammoniumkarbazoat* → *Ammoniumpikrat*
- Ammoniumpikrat** [131-74-8]  
*Ammoniumpikronnitrat* → *Ammoniumpikrat*  
*Ammoniumtrinitrophenolat* → *Ammoniumpikrat*
- n-Amylalkohol** [71-41-0]
- Anilin** [62-53-3]
- Anisol** [100-36-3]  
*5-ATZ* → *5-Aminotetrazol*
- Basisches Bleistypnat**  
[12403-82-6-A]  
*Basisches Bleitrinitroresorcinat* → *Basisches Bleistypnat*
- Bariumchlorat** [13477-00-4]
- Benzalchlorid* → *Benzylidendichlorid*
- Benzolacetonnitril* → *Phenylacetonnitril*
- Benzoylperoxid** [94-36-0]
- Benzylchlorid** [100-44-7]  
*Benzylcyanid* → *Phenylacetonnitril*
- Benzylidendichlorid** [98-87-3]
- Bernsteinsäureanhydrid** [108-30-5-A]
- Bleiazid** [13424-46-9]
- Bleistypnat** [15245-44-0]  
*Bleitrucinat* → *Bleistypnat*  
*Bleitrinitroresorcinat* → *Bleistypnat*  
*Bleitrizinat* → *Bleistypnat*
- 2-Butenal* → *Crotonaldehyd*
- Calciumcyanamid** [156-62-7]
- Chlor** [7782-50-5]
- Chlordioxid** [10049-04-4]  
*α-Chlortoluol* → *Benzylchlorid*
- Crotonaldehyd** [4170-30-3]  
*α,α-Dichlortoluol* → *Benzylidendichlorid*
- Diazomethan** [334-88-3]
- Diethylether** [60-29-7]  
*Dimethoxymethan* → *Methylal*
- Eosin** [17372-87-1]  
*Essigsäureamid* → *Acetamid*
- Essigsäureanhydrid** [108-24-7]  
*Essigsäureanilid* → *Acetanilid*  
*Essigsäurechlorid* → *Acetylchlorid*
- Ethyljodid** [75-03-6]
- Ethylnitrat** [625-58-1]
- Ethylnitrit** [109-95-5]
- Flourescein** [2321-07-5]  
*Formaldehyddimethylacetal* → *Methylal*



**Hexamethylentetramin**

[100-97-0]

*Hexamin* → Hexamethylentetramin*Hexandisäure* → Adipinsäure*Iodethan* → Ethyliodid*Iodmethan* → Methyliodid**Isoamylnitrit [110-46-3]***Isopentylalkoholnitrit* → Isoamylnitrit*Isopentylnitrit* → Isoamylnitrit*Methenamin* → Hexamethylentetramin*Methoxybenzol* → Anisol*2-Methoxynaphthalin* → Methyl-2-naphthylether $\beta$ -Methylacrolein → Crotonaldehyd**Methylal [109-87-5]****Methylamin-hydrochlorid**

[593-51-1]

*p-Methylanilin* → *p-Toluidin**3-Methylbutanolnitrit* → Isoamylnitrit*3-Methylbutylnitrit* → Isoamylnitrit*Methylcyanid* → Acetonitril*Methylendimethylether* → Methylal**Methyliodid [78-88-4]****Methyl-2-naphthylether [93-04-9]***Methylphenylether* → Anisol*Monoiodmethan* → Methyliodid*Monomethylamin-hydrochlorid* → Methylamin-hydrochlorid $\beta$ -Naphthol-methylether → Methyl-2-naphthylether**Natriumacetat [127-09-3]***Natriumethanoat* → Natriumacetat*Nerolin* → Methyl-2-naphthylether**Nitrobenzol [98-95-3]****Nitromethan [75-52-5]****3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on**  
[932-64-9]*NTO* → 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on*ONTO* → 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on*Oxynitrotriazol* → 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on*1-Pentanol* → *n-Amylalkohol**n-Pentanol* → *n-Amylalkohol**Phenol-methylether* → Anisol**Phenylacetonitril [140-29-4]***N-Phenylacetamid* → Acetanilid*Phenylamin* → Anilin*Phenyl-methylether* → Anisol**Pikrinsäure [88-89-1]***Pikritsäure* → Ammoniumpikrat*2',4',5',7'-Tetrabromfluorescein-natriumsalz* → Eosin*Tetrahydrofuran-2,5-dion* → Bernsteinsäureanhydrid**p-Toluidin [106-49-0]***2,4,6-Trinitrophenol* → Pikrinsäure*2,4,6-Trinitrophenol Ammoniumsalz* → Ammoniumpikrat*Trizinat* → Bleistypnat*Yara-Nerolin* → Methyl-2-naphthylether*Yara-Yara* → Methyl-2-naphthylether**Zinn (granuliert) [7440-31-5-GRAN]**