

Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Beate Abé

Name: Johannes Hergt

Datum: 14.2.2011

Gruppe 12: Farb-, Spreng- und Wirkstoffe

Versuch: Eisen(III)-Komplex-Bildung der Salicylsäure

Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

Beteiligte Moleküle

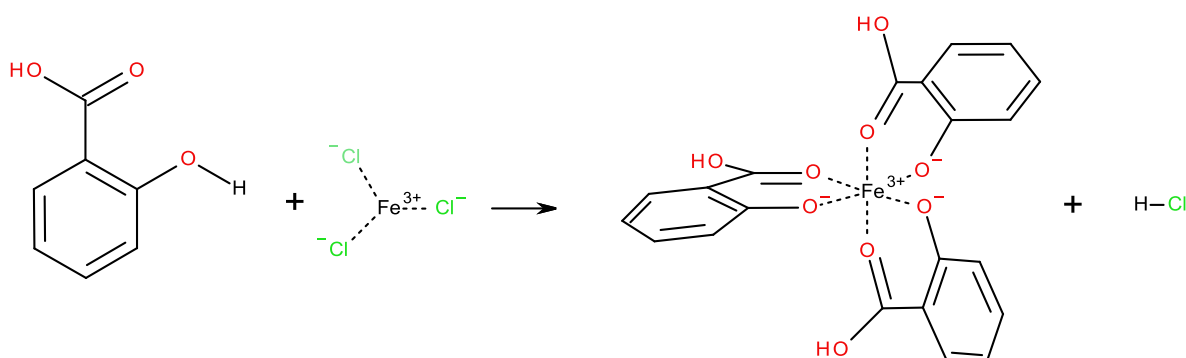


Abb. 1: Komplexbildung der Salicylsäure mit Eisen(III)chlorid.

Chemikalien [2]

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schul-einsatz
Aspirin®-Granulat (Acetylsalicylsäure)	C ₉ H ₈ O _{4(s)}	2 Spatelspitzen	(22)		(Xn)	S1
Salicylsäure	C ₇ H ₆ O _{3(s)}	Spatelspitze	22-41	22-24-26-39	Xn	S1
Natronlauge (c = 2 mol/L)	NaOH _(aq)	3 Tropfen	35	26-36/37/39-45	C	S1
Salzsäure (c = 1 mol/L)	HCl _(aq)	3 Tropfen				S1
Eisen(III)chlorid	FeCl _{3(s)}	Spatelspitze	22-38-41	26-39	Xn	S1
Wasser	H ₂ O	50 mL				S1

Geräte

- 3 Reagenzgläser
- Reagenzglashalter
- Spatel
- Becherglas (250 mL)
- Bunsenbrenner
- Reagenzglasklammer
- pH-Indikatorpapier

Aufbau

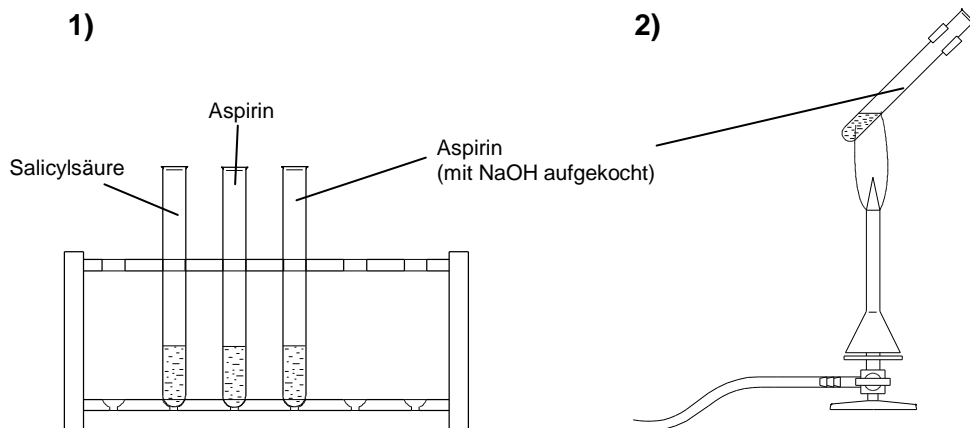


Abb. 2: Versuchsaufbau.

Durchführung

Das Ansetzen einer Eisen(III)chlorid-Lösung erfolgt durch die Zugabe einer Spatelspitze Eisen(III)chlorid zu 50 mL Wasser.

Nun werden drei Reagenzgläser vorbereitet. In das erste wird eine Spatelspitze Salicylsäure, in das zweite und dritte je eine Spatelspitze Aspirin-Granulat gegeben. Sodann folgt das Auffüllen der ersten beiden Reagenzgläser mit Eisen(III)chloridlösung (bis das Reagenzglas zu $\frac{3}{4}$ voll ist). Durch anschließendes Schütteln lösen sich die Substanzen rascher. Das Aspirin-Granulat im dritten Reagenzglas wird zunächst mit zwei Pipetten Wasser und drei Tropfen Natronlauge ($c = 2 \text{ mol/L}$) versetzt. Das Schütteln erfolgt wieder so lange, bis sich die Substanz gelöst hat. Die Lösung wird über dem Bunsenbrenner vorsichtig (Abzug, da Spritzgefahr!) bis zum Sieden erhitzt (siehe Abb. 2 - 2). Nach dem Abkühlen erfolgt eine tropfenweise Zugabe von Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/L}$) bis ein pH von 7 vorliegt. Anschließend wird der Lösung ebenfalls Eisen(III)chloridlösung zugeführt.

Beobachtung

Das Aspirin-Granulat hat eine regelmäßigere und weniger kristallartige Struktur als die „spitzen“ und vergleichsweise kleinen Salicylsäure-Kristalle.



Abb. 3: Aspirin-Granulat (links) und Salicylsäure (rechts).

Die Eisen(III)chlorid-Lösung besitzt eine tiefgelbe Farbe.



Abb. 4: Eisen(III)chlorid-Lösung

Wird sie der Salicylsäure zugeführt, tritt sofort eine violette Färbung ein. Bei der Zugabe zum Aspirin, bleibt die gelbe Farbe hingegen bestehen. Wird Eisen(III)chlorid-Lösung jedoch zur mit Natronlauge aufgekochten und anschließend neutralisierten Aspirinlösung gegeben, tritt ebenfalls eine violette Färbung ein.

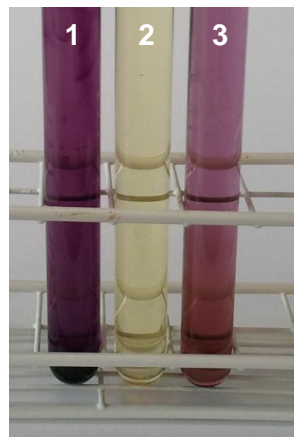


Abb. 5: Salicylsäure 1, Aspirin 2 und Aspirin mit Natronlauge aufgeköcht 3.

Entsorgung

Die Lösungen werden im Sammelbehälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse ^[3-7]

Komplexbildung der Salicylsäure mit Eisen(III)ionen

Die im Versuch beobachtete violette Farbe ist auf die Bildung eines Tri-Salicylat-Eisen(III)-Komplexes zurückzuführen. Bei der Säure-Basen-Reaktion von Salicylsäure mit Eisenchlorid fällt als weiteres Produkt Salzsäure an.

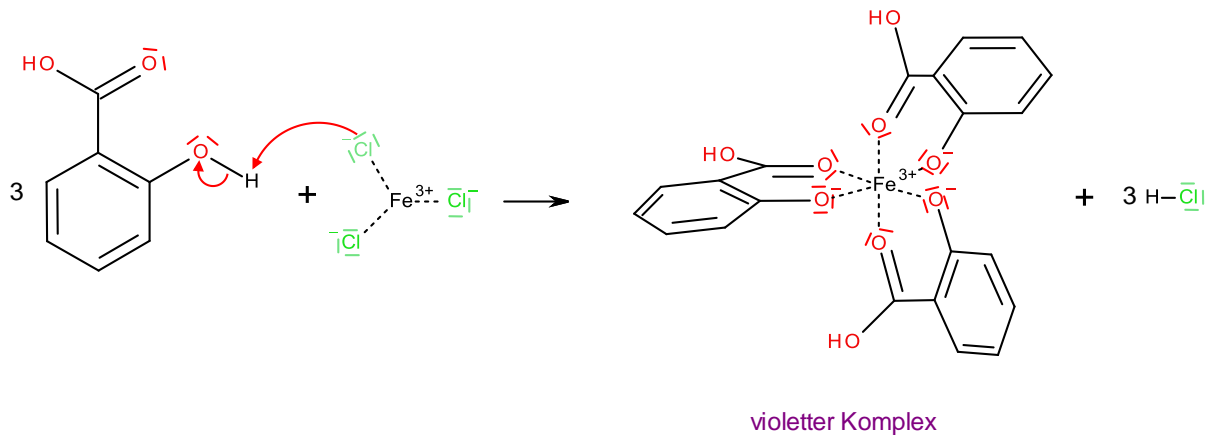


Abb. 6: Bildung des violetten Tri-Salicylat-Eisen(III)-Komplexes.

Mit der Acetylsalicylsäure, dem Hauptwirkstoff des Aspirins, ist die Bildung eines derartigen Komplexes nicht möglich, da die Enol-Carboxyl-Gruppe durch eine zusätzlich vorliegende Estergruppe (siehe Abb. 7) dafür nicht frei zur Verfügung steht. Aus diesem Grund ist im Versuch keine violette Färbung bei der Zuführung von Eisen(III)chlorid zur Salicylsäure zu beobachten.

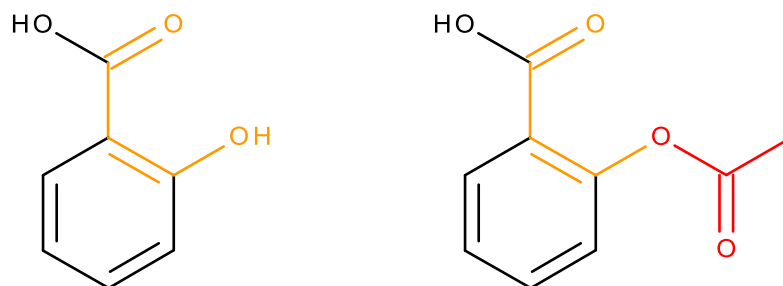


Abb. 7: Salicylsäure (links) und Acetylsalicylsäure (rechts). Orange: Enol-Carboxylgruppe für Komplexbildung. Rot: Estergruppe.

Durch Esterhydrolyse kann jedoch die Acetylsalicylsäure in die Salicylsäure überführt werden. Dieser Prozess findet bei der Umsetzung von Acetylsalicylsäure mit Natronlauge statt. Dabei erfolgt zunächst ein nukleophiler Angriff des Hydroxidions am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe, der zur Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe führt.

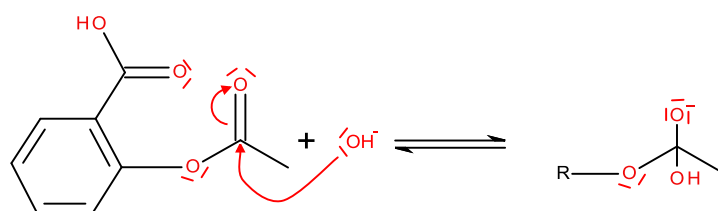


Abb. 8: Nukleophiler Angriff des Hydroxidions am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe.

Die tetraedrische Zwischenstufe zerfällt zum Salz der Salicylsäure und zur Essigsäure.

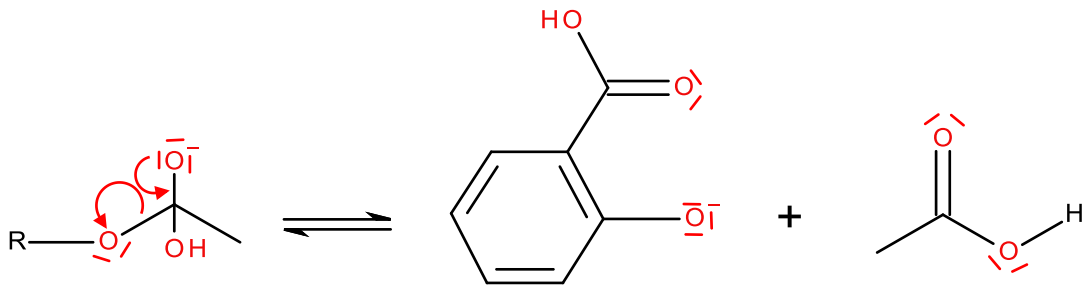


Abb. 9: Bildung des Salicylats und Essigsäure.

In einem letzten Schritt erfolgt in einer Säure-Base-Reaktion die Bildung der Salicylsäure und Natriumacetats.

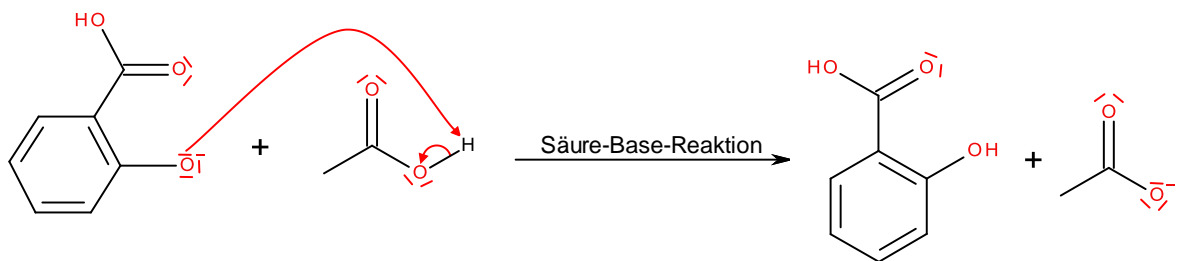


Abb. 10: Bildung der Salicylsäure.

Die Salicylsäure kann nun nach Abb. 6 zum Tri-Salicylat-Eisen(III)-Komplex reagieren. Aus diesem Grund tritt im Fall des Aspirin-Hydrolysat (Abb. 5 - 3) ebenfalls eine violette Färbung ein.

Mit dem durchgeführten Versuch kann daher nachgewiesen werden, dass die Acetylsalicylsäure (als Hauptwirkstoff des Aspirins) aus dem gleichen „Grundgerüst“ wie das der Salicylsäure bestehen muss, da sie durch Hydrolyse in jene überführt werden kann.

Wie wirkt Acetylsalicylsäure als Schmerzmittel?

Körperliche Schmerzen, wie z.B. Kopf- oder Rückenschmerzen oder Verspannungen, können auf sog. Prostaglandine zurückzuführen sein. Diese sind Gewebshormone, die u.a. durch Enzyme, den sog. Cyclooxygenasen, aus der sog. Arachidonsäure gebildet werden.

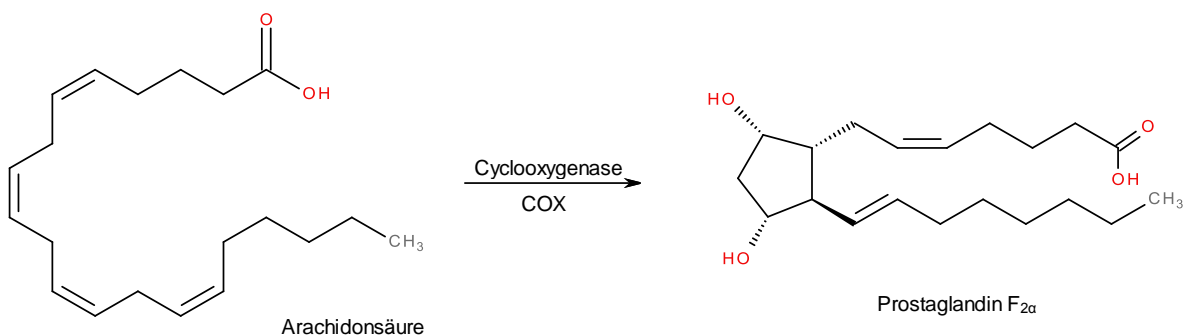
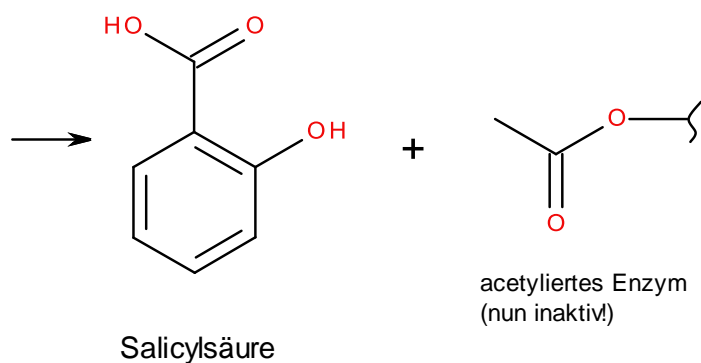
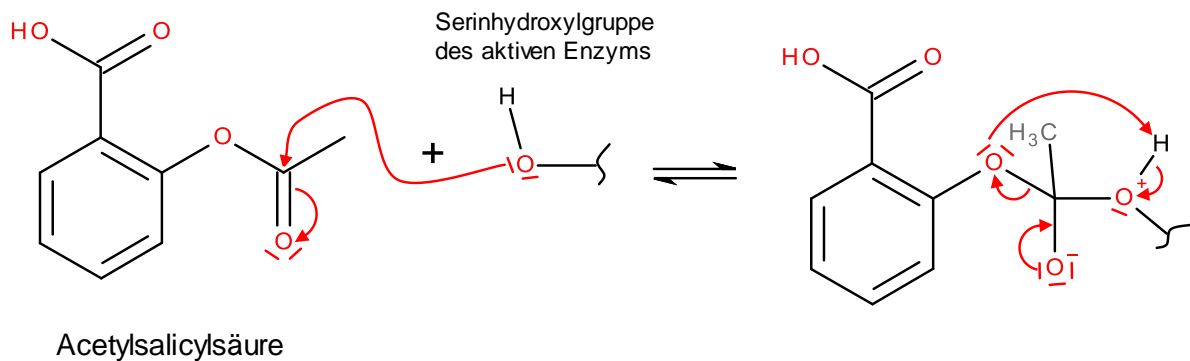


Abb. 11: Enzymatische Umwandlung der Arachidonsäure zu Prostaglandin F_{2alpha} (Beispiel).

Die Acetylsalicylsäure kann durch Umesterung eine Inaktivierung der Cyclooxygenase bewirken und so die Bildung von Prostaglandinen unterbinden. Der dabei stattfindende Prozess ist dem der Esterhydrolyse sehr ähnlich. Im Fall einer Umesterung fungiert jedoch eine Hydroxygruppe als Nukleophil und nicht ein Hydroxidion.

Die „sensible Stelle“ der Cyclooxygenase bildet dabei eine Hydroxygruppe, die Teil der im Protein integrierten Aminosäure Serin ist (Enzyme = Proteine = Polypeptide).



Durch die Acetylierung verliert das gesamte Enzym seine Funktion. Eine Schmerzlinderung ist die Folge 😊.

Da aus der Arachidonsäure auch Hormone gebildet werden, welche die Gerinnung des Bluts bewirken (z.B. Thromboxan A₂), besitzt Acetylsalicylsäure neben einer schmerzlindernden auch eine gerinnungshemmende Wirkung. Aus diesem Grund findet Aspirin auch als „blutverdünnendes“ Mittel Verwendung. So wird zur Vorbeugung von Herzinfarkt oder Schlaganfall oft Acetylsalicylsäure (in geringen Dosen) verschrieben.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung^[8]

Laut hessischem Lehrplan ist die Untersuchung und Wirkungsweise von Arzneistoffen ein Wahlthema der Qualifikationsphase 4 (zweites Halbjahr der zwölften Klasse). Unter dem Gesamthema „Großtechnische Verfahren“ findet Aspirin dabei explizit Erwähnung.

Der Versuch eignet sich sehr gut als Einstieg in das Thema, da die Grundstruktur der Acetylsalicylsäure aufgeklärt wird. Gleichzeitig dient der Versuch der Wiederholung und Festigung bereits erworbenen Wissens, da die Verseifung/Hydrolyse bereits Thema in vorangegangenen Qualifikationsphasen gewesen sein sollte.

2 Aufwand

Der Versuch kann aufgrund des geringen zeitlichen Aufwands als „Handversuch“ bezeichnet werden. Die verwendeten Chemikalien sind zudem nicht teuer, sodass sie auch in größeren Mengen verwendet werden können. Vorsicht ist bei der Hydrolyse der Acetylsalicylsäure geboten! Es sollte unbedingt im Abzug gearbeitet werden.

3 Durchführung

Aufgrund der Verwendung ungiftiger Chemikalien ist der Versuch hervorragend als Schülerversuch geeignet. Es bietet sich an, den Versuch als Stationsversuch einer Reihe an Versuchen zum Thema Aspirin und evtl. anderer Wirkstoffe (z.B. Paracetamol oder Ibuprofen) durchzuführen. Weitere Station könnten z.B. das Messen des pH-Werts einer aufgeschlammten Aspirin-Tablette oder die Synthese von Aspirin sein.

Aufgrund des sehr guten Alltagsbezugs sollten die Schüler leicht zu motivieren sein. Diese wollen wahrscheinlich wissen, wie Aspirin, ein Medikament, welches die meisten sicherlich schon einmal eingenommen haben, tatsächlich im Körper wirkt. Intrinsisches Lernen, also selbstmotiviertes Lernen, gilt im Allgemeinen als die nachhaltigste Form des Lernens.

Der Lehrer sollte die Schüler dabei selbst forschen lassen und nur dann eingreifen, wenn Hilfe benötigt wird. Wird der Versuch als Teil verschiedener Versuchsstation angeboten, bieten sich zudem Theoriestationen und gestufte Lernhilfen an.

4 Fazit

Aufgrund der guten Einordnung in den Lehrplan, kostengünstiger und ungiftiger Chemikalien, schöner visueller Eindrücke und einem sehr guten Alltagsbezug ist der Versuch sehr gut als Schülerversuch geeignet.

Quellenverzeichnis

- [1] Versuchsquelle: Autorenkollektiv: Chemie Heute - Sekundarbereich II. Schrödel Verlag. Braunschweig 1998. S. 409.
- [2] HessGISS - GUV-Regel Umgang mit Gefahrenstoffen im Unterricht Ausgabe Januar 1998 (Aktualisierte Fassung Juni 2004)
- [3] Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: *Organische Chemie*. Vierte Auflage. Wiley-VCH Verlag. Weinheim **2005**. S. 1001 f.
- [4] Bruice, Paula Y.: *Organische Chemie*, 5. Aktualisierte Auflage, Pearson Studium, München **2007**, S. 855
- [5] Reinhard Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, **2007**, S. 291.
- [6] <http://www.chemie.de/lexikon/Salicyls%C3%A4ure.html>
Titel: Salicylsäure
Urheber: Chemie Service GmbH
Zugriff am: 21. Februar 2011
- [7] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/12/thr/vlu_thr/aspirin_5_coxhemmung.vlu/Page/vsc/de/ch/12/thr/wirkstoffe/aspirin/a4_5_cox_hemmung/cox_hemmung.vscml.html
Titel: Hemmung der Cyclooxygenase durch Aspirin
Urheber: Dr. Carsten Biele, Prof. Dr. Gregor Fels
Zugriff am: 21. Februar 2011
- [8] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 21. Februar 2011)