

**Neue Synthesestrategien als Thema des Chemieunterrichts –
Experimente zur Kombinatorischen Chemie**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Patricia Pustowka
aus Teschen

Frankfurt 2010
(D 30)

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der

Johann Wolfgang Goethe - Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:

Gutachter:

Datum der Disputation:

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof Dr. H.J. Bader für die Möglichkeit diese Arbeit anfertigen zu können, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, des Themas sowie die Übernahme der fachlichen Betreuung.

Ebenso möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Abteilung Didaktik der Chemie für die fachliche und menschliche Unterstützung bedanken. Danke für das entgegengebrachte Vertrauen und die Freundschaft während dieser Zeit.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mit viel Geduld meinen Werdegang unterstützt haben.

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung.....	1
1.1.	Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.2.	Aufbau der Arbeit.....	3
2.	Fachdidaktische Aspekte.....	4
2.1.	Didaktische Grundlagen des Chemieunterrichts an Gymnasien.....	4
2.1.1.	Aufgaben und Inhalte des gymnasialen Chemieunterrichts.....	5
2.1.2.	Das Experiment im Chemieunterricht.....	9
2.2.	Begründung des Themas „Kombinatorische Chemie“ als Inhalt des Chemieunterrichts	11
2.3.	Hochbegabung und Chemieunterricht.....	13
2.3.1.	Was ist Hochbegabung?.....	14
2.3.2.	Hochbegabtenidentifikation und Hochbegabtenförderung.....	16
2.3.3.	Naturwissenschaftliche Hochbegabung.....	18
2.3.4.	Umsetzung des Themas „Kombinatorische Chemie“ in der Hochbegabtenförderung....	20
3.	Grundlagen der Kombinatorischen Chemie.....	22
3.1.	Einleitung.....	22
3.2.	Festphasensynthese.....	23
3.3.	Parallelsynthese.....	26
3.3.1.	Spot-Methode.....	26
3.3.2.	Pin-Methode.....	27
3.3.3.	Photolithographische Festphasensynthese.....	28
3.4.	Split and Combine-Synthese.....	29
3.5.	Codierung und Dekonvolution.....	31
3.5.1.	Teabag-Methode.....	31
3.5.2.	Codierung mit Radiofrequenz.....	32
3.5.3.	Codierung mit Lasern.....	32
3.5.4.	Chemische Codierung.....	33
3.5.5.	Dekonvolution.....	33
4.	Grundlagen der Farbstoffe.....	36
4.1.	Azofarbstoffe.....	36
4.2.	Fluoreszenzfarbstoffe.....	38

4.3.	Oxidationsfarbstoffe	41
5.	Experimentelle Entwicklung	44
5.1.	Azofarbstoffe	44
5.1.1.	Parallelsynthese von Azofarbstoffen	47
5.1.2.	Split and Combine-Synthese	58
5.1.3.	Teabag-Methode, „Schnipselmethode“ und gefäßcodierte Methode	61
5.2.	Fluoreszenzfarbstoffe	63
5.2.1.	Pyridin-Reihe	63
5.2.2.	Fluoreszenzfarbstoffe der Pyrylium-Reihe	68
5.3.	Oxidationsfarbstoffe	73
5.3.1.	Oxidationsfarbstoffe	73
5.3.2.	Schiff'sche Basen	77
5.4.	Sonstige Farbstoffe	79
6.	Experimenteller Zugang – Experimentiervorschriften	81
6.1.	Azofarbstoffe	81
6.2.	Fluoreszenzfarbstoffe	138
6.3.	Oxidationsfarbstoffe	158
6.4.	Sonstige Farbsysteme	172
7.	Umsetzung des Themas und Ergebnisse	177
7.1.	Praktische Erfahrungen	177
7.1.1.	Internatsschule Schloß Hansenberg	178
7.1.2.	Science Camp	179
7.2.	Diskussion und Bewertung	180
8.	Zusammenfassung und Ausblick	183
9.	Anhang	185
9.1.	Abbildungsverzeichnis	185
9.2.	Tabellenverzeichnis	189
9.3.	Versuchverzeichnis	190
9.4.	Literatur	192

1. Einführung

1.1. Einleitung und Zielsetzung

Die Naturwissenschaft Chemie entwickelt sich in allen ihren Teilbereichen, so etwa bei der Erforschung neuer Wirkstoffe oder neuer Materialien, aber auch in den Methoden ständig weiter. Bei der Suche nach neuen Wirkstoffen mit definierter Struktur war man in der Vergangenheit bestrebt, einzelne Zielverbindungen möglichst selektiv und in hohen Ausbeuten zu synthetisieren, um sie dann auf ihre biologischen Aktivitäten zu testen. Mit der Entwicklung neuer Testverfahren in den 1990er wurde man in die Lage versetzt, mehrere zehntausend Verbindungen mittels High-Throughput-Screening (HTS) auf ihre biologischen Aktivitäten zu untersuchen. Heutzutage sind es ca. 200.000 Substanzen pro Tag und man spricht deshalb auch von Ultra-High-Throughput-Screening (UHTS) [1]. Dies stellte die klassische Synthese vor ein Dilemma, denn die Bereitstellung von Substanzen war mit den klassischen Methoden nicht mehr gewährleistet. Das Problem der Bereitstellung einer großen Zahl an Verbindungen in kurzer Zeit konnte allerdings durch einen neuen Ansatz in der Synthesestrategie, der so genannten Kombinatorischen Chemie, gelöst werden. Das Ziel dieser Methode ist die gleichzeitige, parallele oder simultane Herstellung möglichst vieler Verbindungen mit definierter Struktur in sehr kurzer Zeit, um somit die Erfolgswahrscheinlichkeit auf der Suche nach Substanzen mit bestimmten Eigenschaften zu erhöhen. Der Erfolg kombinatorischer Methoden war so hoch, dass sie heute nicht nur als Synthesewerkzeug in der Wirkstoffforschung, sondern auch in der Forschung der Katalyse [2, 3], den Materialwissenschaften [4], der Agrochemie [5] sowie der Komplexchemie [6] fest etabliert sind. Als Pioniere auf dem Gebiet der Kombinatorischen Chemie gelten Arpád Furka, Richard Houghten und H. Mario Geysen.

Diese sowie andere wichtige grundlegende Weiterentwicklungen in den Naturwissenschaften dürfen nicht im Chemieunterricht unbeachtet bleiben und sollten an die Schüler¹ weitergegeben werden, damit der Chemieunterricht nicht Gefahr läuft, ein veraltetes Bild der Chemie zu vermitteln. Darüber hinaus muss der Unterricht so konzipiert werden, dass Bezüge zum Alltag hergestellt werden und allgemeine Grundlagen der Wissenschaften und ihre Bedeutung vermittelt werden [7, 8].

¹ Aufgrund der besseren Lesbarkeit wird in dieser Arbeit bei geschlechtsbezogenen Begriffen nur eine Form verwendet. Es sind aber dennoch immer beide Geschlechter gleichberechtigt angesprochen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Wege gefunden werden, das ohne Zweifel anspruchsvolle Thema Kombinatorische Chemie für den Chemieunterricht zugänglich zu machen. Im Vordergrund stand dabei die Aufgabe, für die Schule geeignete Versuche zu dieser Thematik zu entwickeln. Es sollten Experimente entwickelt werden, die im Chemieunterricht auch als Schülerexperimente eingesetzt werden können und die deshalb auf einfachen und schnell durchführbaren Reaktionen basieren sollten. Die dafür eingesetzten Substanzen sollten so ausgewählt werden, dass von ihnen eine möglichst geringe Gefährdung ausgeht und die entstehenden Produkte optisch gut unterschieden werden können, d. h. eine schnelle visuelle Detektion ohne apparativen Aufwand ermöglichen. Es zeigte sich, dass besonders die Festphasensynthese von Farbstoffen geeignet ist diese Anforderungen zu erfüllen. Hierbei haben sich Azofarbstoffe, Oxidationsfarbstoffe sowie Fluoreszenzfarbstoffe als besonders geeignet erwiesen. Weiterhin sollte zumindest mit zwei ausgesuchten Schülergruppen eine Erprobung stattfinden, um die Praxistauglichkeit der Experimente zu testen. Hierzu sollten Schüler an Projekten mit dem Schwerpunkt Kombinatorische Chemie teilnehmen. Der Wissenszuwachs sollte mit Hilfe von Prä- und Posttest geprüft werden. Die Ziele der vorliegenden Schrift sind somit an dieser Stelle noch einmal zusammengefasst:

- Das Thema Kombinatorische Chemie für den Chemieunterricht zugänglich machen
- Einfache theoretische Darstellung der Thematik für den Chemieunterricht
- Entwicklung von experimentellen Zugängen unter Berücksichtigung schulischer Möglichkeiten der Analytik sowie des Einsatzes nichttoxischer und kostengünstiger Substanzen
- Erprobung der Thematik mit unterschiedlichen Probandengruppen.

1.2. Aufbau der Arbeit

Nach dieser kurzen Einführung werden in Kapitel 2 fachdidaktische Aspekte des Chemieunterrichts und der naturwissenschaftlichen Hochbegabung sowie die Begründung des Themas Kombinatorische Chemie für den Chemieunterricht dargestellt. In diesem Zusammenhang wird begründet, weshalb die Kombinatorische Synthese von Farbstoffen als Zugang für den Chemieunterricht gewählt wurde. Die nachfolgenden Kapitel 3 und 4 beinhalten die fachlichen Grundlagen der Kombinatorischen Chemie und der ausgewählten Farbstoffe. Dabei werden in Kapitel 3 Synthesemethoden der Kombinatorischen Chemie wie z. B. Parallelsynthese und Split and Combine-Synthese behandelt. In Kapitel 4 werden die Grundlagen der Azofarbstoffe, Oxidationsfarbstoffe sowie Fluoreszenzfarbstoffe, die in den entwickelten Versuchen dargestellt wurden, diskutiert. Es werden theoretische Hintergründe wie Geschichte, Verwendung sowie Synthese der einzelnen Farbstoffsysteme ausgearbeitet. Kapitel 5 befasst sich mit der experimentellen Entwicklung der Versuche. Die Experimentiervorschriften sind in Kapitel 6 beschrieben. Hierbei wird am Beispiel von Farbstoffsystemen das Prinzip der Kombinatorischen Chemie gezeigt. Als Farbstoffsysteme kommen Azofarbstoffe, Fluoreszenzfarbstoffe der Pyridin- und Pyrylium-Reihe sowie Oxidationsfarbstoffe zum Einsatz, die in drei Experimentalblöcke eingeteilt werden. Kapitel 7 befasst sich mit der Erprobung der Experimente mit verschiedenen Schülergruppen. Dabei wird die Umsetzung des Themas Kombinatorische Chemie bei hochbegabten Schülern einer Internatsschule und interessierten Schülern aus dem Raum Frankfurt untersucht, mit denen sowohl der theoretische als auch der praktische Teil dieser Thematik erprobt wurde.

2. Fachdidaktische Aspekte

Verfahren der Kombinatorischen Chemie werden heute vielfach in der Forschung bei der Suche nach neuen Wirkstoffen sowie organischen Materialien wie Polymeren oder Katalysatoren genutzt. Trotz dieser hohen Bedeutung wird dieses Thema nicht im Chemieunterricht berücksichtigt. Fachdidaktiker fordern immer wieder einen zeitgemäßen und modernen Chemieunterricht, der die Bedeutung chemischer Sachverhalte und deren Anwendung für die Gegenwart nicht außer acht lässt [9, S.56]. Deshalb ist die Einbeziehung neuer zeitgemäßer Inhalte unerlässlich. Das nachfolgende Kapitel befasst sich ausgehend hiervon mit einer allgemeinen fachdidaktischen Einführung sowie der didaktischen Betrachtungen der schulischen Erschließung des Themas Kombinatorische Chemie. Da bei der Erprobung der Thematik mit Schülergruppen eine Lerngruppe mit hochbegabten Schülern teilnahm, wird auf den Aspekt der Hochbegabung und der Hochbegabtenförderung gesondert eingegangen.

2.1. Didaktische Grundlagen des Chemieunterrichts an Gymnasien

Als Vermittlungsorgan zwischen der Fachwissenschaft Chemie und der Bildungsinstitution Schule hat die Fachdidaktik Chemie die Aufgabe, einen modernen, interessanten und verständlichen Chemieunterricht zu gewährleisten [9]. Dies kann nur durch ständige Weiterentwicklung und Verbesserung auf der Basis der Ergebnisse der fachdidaktischen Forschung erfolgen. Im Interesse der Forschung steht dabei unter anderem die motivierende und effektive Vermittlung des Grundwissens der Fachwissenschaft Chemie an die Schüler. Dabei müssen sich die Fachdidaktiker mit Fragen wie z. B.:

- Welche neuen Inhalte sollen vermittelt werden?
 - Welche Experimente sollen durchgeführt werden?
 - Zu welchem Thema müssen neue Experimente entwickelt werden?
- auseinandersetzen.

2.1.1. Aufgaben und Inhalte des gymnasialen Chemieunterrichts

In allen Bereichen wird das Leben der Gesellschaft von Ergebnissen chemischer Forschung und deren praktischen Umsetzung geprägt und gravierend beeinflusst. Chemie ist überall: Nahrungsmittel, Kosmetika, Medikamente etc. Jeder nutzt täglich bewusst oder unbewusst die Chemie ohne Wissen über die chemischen Hintergründe. Ihre Entwicklungen und Verbesserungen von Produkten und Werkstoffen sowie industrieller Produktionsverfahren führen zu weit reichenden Veränderungen, ohne die unsere moderne Gesellschaft nicht mehr vorstellbar wäre. Der Mensch sollte sich der Bedeutung der Chemie und anderer Naturwissenschaften für die Gesellschaft und deren essentiellen Beitrag zur Verbesserung der Lebensbedingungen bewusst sein, jedoch auch Vor- und Nachteile kritisch sehen. Es ist deshalb wichtig, dass der Mensch seine Alltags- und Lebenswelt auch aus naturwissenschaftlicher Sicht versteht. Dabei muss er nicht jeden einzelnen Sachverhalt genau im Detail erklären können, aber er sollte zumindest über eine naturwissenschaftliche Grundbildung (Scientific Literacy) verfügen, mit der er die wichtigsten Naturphänomene, naturwissenschaftlichen Ereignisse und Entwicklungen nachvollziehen sowie fachgerechte Entscheidungen treffen kann (Abbildung 1) [10].

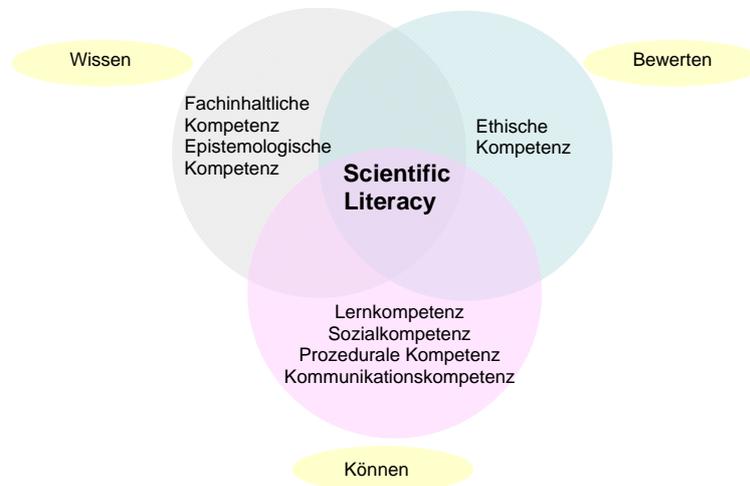


Abbildung 1: Kompetenzmodell Scientific Literacy

Durch die Auseinandersetzung mit der Naturwissenschaft Chemie werden die Schüler zu mündigen, selbständigen und verantwortungsvollen Individuen erzogen, die ihr in der Schule erworbenes naturwissenschaftliches Wissen für individuelle Entscheidungen im Alltag einsetzen und mit denen persönliche Entscheidungen fachgerecht und nachhaltig getroffen werden können [11]. Sie lernen, kritisch zu hinterfragen, denn die Anwendung der Chemie bringt auch Risiken wie z. B. Umweltverschmutzung mit sich, die bewältigt werden müssen.

Die Chemie soll jedoch nicht nur als negativ und risikobehaftet angesehen werden. Ohne Kenntnisse chemischer und naturwissenschaftlicher Sachverhalte in allen Bereichen unserer Gesellschaft kann der Mensch seine Lebenswelt nicht verstehen. Dies kann zu einer lückenhaften oder falschen Auffassung führen und somit zu einer feindlichen Haltung gegenüber der Chemie und anderen Naturwissenschaften. Die dadurch immer größer werdende Wissensdifferenz zwischen Laien und Naturwissenschaftlern führt zu einer Gemeinschaft, bei der die Laien aufgrund fehlenden Verständnisses nicht an Entscheidungsprozessen und somit an der Mitwirkung in der Gesellschaft teilnehmen können.

Das im Chemieunterricht gewonnene Wissen soll in einem verantwortungsvollen und sicherheitsbewussten Umgang mit Stoffen bzw. Chemikalien sowohl in der Schule als auch in ihrer Alltagswelt unter Berücksichtigung von Umweltaspekten führen. Neben der Förderung der chemischen Grundbildung sowie des Verständnisses von naturwissenschaftlichen Denkprinzipien, soll der Chemieunterricht auch einen Beitrag zur beruflichen Orientierung sowie zur Selbständigkeit, Selbstverantwortung und Selbstbestimmung des Schülers leisten.

Als ein naturwissenschaftliches Fach soll Chemie bei den Schülern zum Verständnis ihrer Umwelt und ihres Alltags beitragen und eine positive Einstellung zu den Naturwissenschaften fördern [12]. Dabei soll der Chemieunterricht die Fachwissenschaft Chemie, d. h. ihre Modellvorstellungen von den stofflichen Zusammensetzungen der Materie, chemische Denk- und Arbeitsmethoden, Stoffgruppen und stoffliche Veränderungen in der Natur für den Schüler transparent machen. Er orientiert sich an der Fachwissenschaft und muss die Zusammenhänge zwischen der Fachwissenschaft Chemie und den lebensnahen chemischen Sachverhalten vermitteln und sie an geeigneten Beispielen schülergerecht und altersgerecht aufarbeiten. Dabei muss bei der schülergerechten Aufarbeitung eines fachlichen Inhalts mittels didaktischer Reduktion dennoch dessen fachliche Richtigkeit und Ausbaufähigkeit gewährleistet bleiben.

Nach Klafki können die Ziele des Chemieunterrichts in einer Hierarchie mit sechs Zielebenen angeordnet werden (Abbildung 2): Leitziele, Allgemeine Ziele, Fachbereichsspezifische Ziele, Richtziele, Grobziele und Feinziele [9]. Die ersten drei Ebenen beschäftigen sich mit allgemeinen (formalen) Zielen wie Teamfähigkeit oder psychomotorischen Fertigkeiten, die auch in anderen Schulfächern erreicht werden können. Erst auf der vierten Ebene werden fachspezifische Bildungsziele wie z. B. selbständiges Experimentieren oder fachliche Begründungen für anzuwendende Vorsichtsmaßnahmen während des Experimentierens

genannt. Dabei setzt die Erschließung dieser den Erwerb grundlegender Kompetenzen voraus, die für den naturwissenschaftlichen Unterricht in vier Bereiche gegliedert werden:

- **Fachwissen:** Lebewesen, Phänomene, Begriffe, Prinzipien, Fakten, Gesetzmäßigkeiten kennen und Basiskonzepte anwenden
- **Erkenntnisgewinnung:** Beobachten, vergleichen, experimentieren, Modelle nutzen und Arbeitstechniken anwenden
- **Kommunikation:** Informationen sach- und fachbezogen erschließen und austauschen
- **Bewertung:** naturwissenschaftliche Sachverhalte erkennen und bewerten.

Inhaltlich orientiert sich der Chemieunterricht dabei an Basiskonzepten, die von Schulstufe zu Schulstufe ausgeschöpft und vertieft werden. Diese sind:

- Das Stoff - Teilchen - Konzept
- Das Struktur - Eigenschaft - Konzept
- Das Konzept der chemischen Reaktion
- Das Energiekonzept.

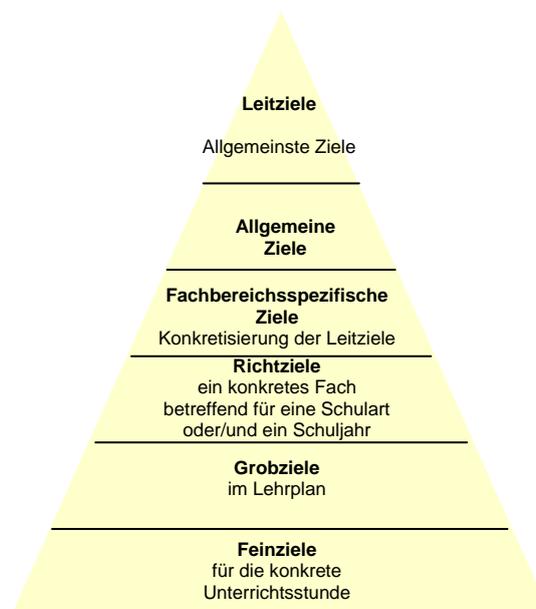


Abbildung 2: Hierarchie von Bildungszielen

Der Besuch eines allgemein bildenden Gymnasiums soll zu einer vertieften Allgemeinbildung, die mit der allgemeinen Hochschulreife abschließt, führen. Daneben soll er den Schülern die Möglichkeit geben, einen Hochschulabschluss anzustreben sowie zu einem guten Einstieg ins Berufsleben auch außerhalb der Hochschule verhelfen [12, 13]. Der gymnasiale Bildungsgang ist von wissenschaftspropädeutischem Arbeiten geprägt, d. h. der Gymnasiast muss sich mit Systematisierung, gezieltem Anwenden von Methoden und Problemlösestrategien auseinandersetzen. Er befasst sich weiterhin selbständig und

eigenverantwortlich mit chemischen Sachverhalten sowie abstrakten Denk- und Arbeitsweisen in komplexeren Zusammenhängen (Abbildung 3). Dabei muss sich der Gymnasiast durch Freude am Lernen, Interesse, geistige Belastbarkeit, hohes Abstraktions- und Konzentrationsvermögen, Verständnis, Entwicklung und Anwendung von Modellvorstellungen, Vernetzung der Fachinhalte und Transferleistungen auszeichnen, um die Hochschulreife zu erreichen.

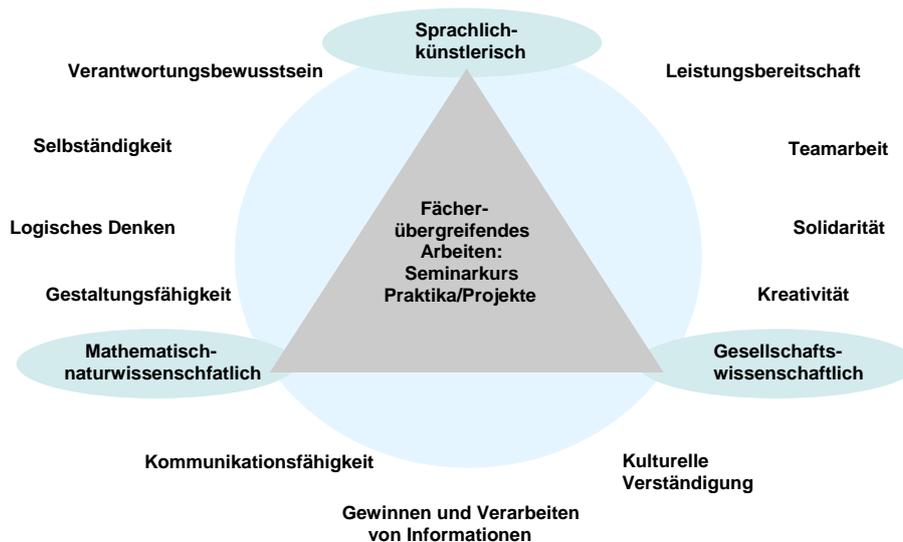


Abbildung 3: Bildungsauftrag des Gymnasiums

Die Unterrichtsgestaltung in der gymnasialen Oberstufe basiert auf den in der Sekundarstufe I erworbenen Erkenntnissen und Fertigkeiten (z. B. Anwendung allgemeiner naturwissenschaftlicher Arbeitstechniken, Erklärung naturwissenschaftlicher Phänomene unter Benutzung von Fachbegriffen), die in der Sekundarstufe II weiter vertieft und erweitert werden. Der gymnasiale Chemieunterricht ist durch fachwissenschaftlich relevante Inhalte und Arbeitsweisen geprägt, thematisiert aber auch Erscheinungen und Problemstellungen aus Industrie, Umwelt sowie Alltag [12, 13].

Der Übertritt in die Sekundarstufe II ist mit der individuellen und selbständigen Gestaltung des Unterrichtsprogramms verbunden [12]. Die Schüler wählen zwei Leistungskurse und Wahlpflicht- sowie Wahlkurse, deren Wahlmöglichkeiten jedoch durch die Oberstufenverordnung eingeschränkt sind, um die Ausbildung in allen Fachbereichen und damit die Allgemeinbildung zu gewährleisten. Nach dem Übergang in die 11. Jahrgangsklasse (G8) bzw. 12. Jahrgangsklasse (G9) der Oberstufe besteht die Möglichkeit, das

Unterrichtsfach Chemie als Leistungskurs oder Grundkurs zu belegen. In beiden Kursniveaus wird dieselbe Thematik, jedoch im unterschiedlichen Umfang, mit unterschiedlicher Intensität sowie Selbständigkeit behandelt. Durch den Besuch eines Grundkurses (Wahlpflichtfach) erlernen die Schüler das selbständige Lösen komplexer Aufgaben mit Hilfe bereits erworbener Erkenntnisse und Fertigkeiten, Anwendung von Modellvorstellungen und Symbolen sowie die Erklärung chemischer bzw. naturwissenschaftlicher Sachverhalte unter Nutzung der Fachsprache. Der Besuch eines Leistungskurses baut ergänzend auf den Themen des Grundkurses auf. Die Schüler befassen sich intensiver und umfangreicher mit den Themen und sie müssen sich wie in der Fachwissenschaft mit Fachartikeln in deutscher oder englischer Sprache auseinandersetzen. Darüber hinaus müssen die Schüler des Leistungskurses mehr Eigeninitiative bei der Durchführung von Experimenten und Anwendung ausgewählter Methoden zeigen.

2.1.2. Das Experiment im Chemieunterricht

Die Naturwissenschaft Chemie und somit auch die chemische Forschung beschäftigen sich dabei mit Stoffen und ihren Veränderungen, die mit dem Werkzeug Experiment untersucht werden. Ein Experiment wird wie folgt definiert [14]: *Ein Experiment (lat.: experimentum = Probe, Beweis) bezeichnet einen willkürlich herbeigeführten natürlichen Vorgang, mit dem man je nach Ausfall eine unbekannte Größe bestimmen oder eine Gesetzmäßigkeit erkennen oder demonstrieren will, die den Ablauf des Vorganges bestimmt.*

Dabei entscheiden die Ergebnisse von Experimenten darüber, ob eine aufgestellte Hypothese oder eine Theorie bestätigt werden kann oder verworfen werden muss. Von diesem Standpunkt aus sollte deshalb das Experiment ein unverzichtbares Werkzeug des Chemieunterrichts sein und eine zentrale Rolle bei der Erkenntnisgewinnung durch die Schüler bilden, denn nur durch das selbständige Experimentieren sind die Schüler am Prozess der Erkenntnisgewinnung über chemische Sachverhalte beteiligt [9, S.293]. Prenzel und Parchmann [15] betonen die Schlüsselrolle des Experiments im Chemieunterricht: „*Ein tieferes Verständnis naturwissenschaftlicher Denk- und Arbeitsweisen wird vor allem dann erwartet, wenn Schüler immer wieder Gelegenheit erhalten, selbst zu experimentieren.*“. Die Erkenntnisgewinnung mit Hilfe eines Experiments kann dabei auf induktivem oder deduktivem Weg erfolgen.

Die im Chemieunterricht eingesetzten Experimente unterscheiden sich von den Experimenten in der Forschung aufgrund anderer Anforderungen bezüglich der Sicherheitsaspekte, Zeit, Materialaufwand etc. Erst wenn die schulischen Randbedingungen erfüllt sind, kann ein Experiment im Chemieunterricht genutzt werden. Bei der Entwicklung neuer Schulexperimente stehen die Sicherheit und die Gesundheit der Schüler im Vordergrund. So muss die Gefährdung der Schüler in Hinblick auf die Verwendung und Handhabung von Chemikalien und Geräten ausgeschlossen werden. Dieses ist per Gesetz [16], Verordnungen [17, 18] und durch Richtlinien [19] geregelt. Dabei sind insbesondere Experimente mit kanzerogenen, mutagenen, stark toxischen Substanzen nicht gestattet. Desweiteren sollte ein durchzuführendes Experiment der Altersstufe der Schüler entsprechen, auf deren Vorkenntnissen aufbauen und deren manuelles Geschick beim Versuchsaufbau sowie der Durchführung nicht überfordern. Ein sehr wichtiges Merkmal eines guten Schulexperiments ist seine hohe Wahrscheinlichkeit des Gelingens, Reproduzierbarkeit sowie Fehlertoleranz bei der Durchführung, wobei der zeitliche Rahmen des Unterrichts nicht gesprengt werden sollte. Als besondere Motivation gelten für Schüler insbesondere Experimente mit einem deutlich erkennbaren und unerwarteten Phänomen.

Das Experiment hat neben der Erweiterung chemischer Kenntnisse die Aufgabe, das gelernte Wissen zu festigen, einzuüben und zu vertiefen, die systematische Untersuchung eines unbekanntes Sachverhaltes zu erlernen, auf dem Vorwissen Hypothesen zu formulieren und diese anhand eines Experimentes zu festigen und damit verbundene Problemlösestrategien anzuwenden sowie die mit Hilfe eines Experimentes gewonnenen Ergebnisse mit Modellvorstellungen in Beziehung zu setzen [9]. Daneben wird der Schüler aufgrund der Verzahnung von Theorie und Praxis auch in seinem genauen Beobachten sowie kausalem und funktionalem Denken gefördert. Er lernt in der Praxis den Umgang mit Chemikalien und Geräten, Geduld, Sorgfalt, Genauigkeit, Konzentration, die Beachtung und das Verständnis von Vorsichtsmaßnahmen, Sicherheitsvorschriften und Umweltschutzgedanken im Labor.

In der heutigen Zeit der Medien könnte man aus Kostengründen das zeitraubende Experimentieren durch Filme, Animationen oder Simulationen von Experimenten ersetzen, doch erst die Realbegegnung führt zu einem positiven Einfluss auf das Interesse, die Motivation sowie die Leistung des Schülers [20-23]. Es liegt jedoch allein in der Entscheidung des Lehrers, inwieweit er mit seiner Schülergruppe experimentell arbeitet und welche Experimente unter welchen Voraussetzungen er seinen Schülern zutraut, da nur er die kognitiven Fähigkeiten und den Wissensstand einer Lerngruppe einschätzen kann. Den Schülern sollte jedoch oft die Möglichkeit geboten werden, Experimente im Chemieunterricht

selbständig zu planen und durchzuführen. Pfeifer formuliert folgende Forderung: [9, S.56] *„Unverzichtbar ist, dass praxisorientierter Chemieunterricht zugleich zeitgemäßer Experimentalunterricht ist, der nicht nur einen Eindruck von der Vielfalt der faszinierenden Welt chemischer Phänomene, sondern auch Grundfertigkeiten im Umgang mit den Stoffen, auch des Alltags, vermittelt.“*

2.2. Begründung des Themas „Kombinatorische Chemie“ als Inhalt des Chemieunterrichts

Werden neue wichtige Entwicklungen sowie ihre Bedeutung in unserer Lebens- und Alltagswelt bei der Auswahl der Unterrichtsinhalte nicht berücksichtigt, besteht die Gefahr, ein mehr und mehr historisches Bild der Chemie darzustellen. In der letzten Zeit wurde sogar die Vermutung geäußert, dass die Vernachlässigung des Neuen mit zur Unbeliebtheit des Chemieunterrichts beitrage: *„In der Schule wird oft tote Wissenschaft präsentiert. ... Wenn die Schüler mitkriegen, was für spannende Sachen in der Wissenschaft passieren, die sie auch selbst betreffen, ist das ungeheuer motivierend“* sagte Pisa-Chef Prenzel [15].

Ohne Zweifel kann und soll jedoch im Chemieunterricht nicht jede Neuentwicklung berücksichtigt werden. Das gilt ganz besonders dann, wenn nicht übergreifende Prinzipien, sondern Kenntnisse über Einzelverbindungen, Details von Reaktionen oder Verfahren zur Diskussion stehen. Grundsätzliche und weit tragende neue Ansätze dürfen aber nicht unberücksichtigt bleiben. Diese Gefahr besteht besonders dann, wenn neue Strategien, Entwicklungen oder Ergebnisse nicht unmittelbar im Alltag sichtbar, gleichwohl aber von hoher Bedeutung in Forschung und Entwicklung sind.

Auch die Vorgehensweisen und grundsätzlichen Strategien chemischen Arbeitens haben sich in den vergangenen Jahrzehnten soweit weiterentwickelt, dass man zu Recht von einem Umbruch sprechen kann. Dieser Umbruch hat sich aber fern der Öffentlichkeit abgespielt. Das Bild, das über chemische Forschung vermittelt wird, und die Realität der Forschung selbst laufen hier besonders Gefahr, auseinanderzudriften. Zumindest an ausgewählten Beispielen sollte deshalb ein Einblick in neue Arbeitsweisen vermittelt werden. Bedenkt man die wenigen naturwissenschaftlichen Konzepte und die geringen chemischen Kenntnisse, die viele Erwachsene aus der Schulzeit in ihrem Berufs- und Alltagsleben vorweisen können, so

muss dieses Ziel äußerst ernst genommen werden. Dabei darf es nicht das Ziel sein, den Unterrichtsstoff auszuweiten. Vielmehr müssen eine Beschränkung des Stoffes und eine Konzentration auf Wesentliches gefordert werden und somit neue Methoden anhand von Themen erarbeitet werden, die Gegenstand der gängigen Lehrpläne sind und auch einen experimentellen Zugang ermöglichen.

Oftmals erscheinen die Möglichkeiten, Fortschritte der Naturwissenschaften im Unterricht zu berücksichtigen, kaum gegeben, da diese als prinzipiell schwer verständlich angesehen werden. Dies mag in einigen Fällen richtig sein, doch eröffnen sich oft Wege, bei entsprechender didaktischer Reduktion auch Neues erfolgreich zu vermitteln.

Das Ziel der Thematik Kombinatorische Chemie im Chemieunterricht ist es, die Grundprinzipien dieser Vorgehensweise bei der Synthese zu verstehen und damit einen Einblick in die heutige Chemie und ihre Arbeitsweisen zu schaffen. Die Prinzipien dieser Arbeitsweise sind nicht kompliziert und auch ohne tief greifende chemische Kenntnisse zu verstehen. Der Zugang zu Synthesekonzepten lässt sich leicht vermitteln, indem man zunächst nur anhand von Buchstaben und Buchstabenkombinationen mögliche Reaktionen darstellt. Den Schülern ist dies, etwa durch die Erarbeitung des chemischen Gleichgewichts, vertraut.

Die Thematik Kombinatorische Chemie lässt sich experimentell am einfachsten mit der Synthese von Farbstoffen als Modellsystem verwirklichen. Dabei sind einige Anforderungen an ein geeignetes Modellsystem zu beachten:

- Die Edukte müssen sich mit preiswerten polymeren Träger verlinken lassen
- Die Reaktionszeiten müssen kurz sein
- Die zugrunde liegenden Reaktionen müssen eine große Variationsbreite mit wenig Aufwand ermöglichen
- Die unterschiedlich gebildeten Produkte müssen leicht detektiert werden können.

Die Bildung von Azofarbstoffen, Oxidationsfarbstoffen und Fluoreszenzfarbstoffen der Pyridin- und Pirylium-Reihe erfüllen diese Anforderungen. Die Reaktionen laufen schnell und komplikationslos ab. Durch die Farbigkeit der gebildeten Verbindungen entfällt eine weitergehende Analytik, denn das Ergebnis ist mit bloßem Auge zu erkennen. Der Chemikalieneinsatz ist gering, wodurch sowohl die Beschaffung preiswert ist als auch keine Entsorgungsprobleme anfallen.

Ein umfassender Wissenserwerb auf dem Gebiet der Farbstoffe ist an dieser Stelle nicht gewollt und so sollte auch weitgehend auf die Verwendung von Nomenklaturbezeichnungen der einzelnen synthetisierten Farbstoffe verzichtet werden. Eine Voraussetzung für die Behandlung des Themas im Chemieunterricht ist das Vorhandensein von Grundkenntnissen

der Organischen Chemie seitens der Schüler. So sollten die Schüler in der Lage sein, einfache organische Grundreaktionen wie z. B. aromatische Substitution aufstellen zu können sowie organische Verbindungen zu erkennen und Kenntnisse der Azokupplung aufweisen.

2.3. Hochbegabung und Chemieunterricht

Die unerwartet negativen Ergebnisse von Studien wie PISA oder IGLU haben eine intensive und kontroverse öffentliche Diskussion sowohl in der Gesellschaft als auch in der Bildungspolitik über den Bildungszustand an deutschen Schulen ausgelöst, denn im Ländervergleich erreichte Deutschland nur ein mittelmäßiges Niveau [24-27]. Als Folgerung dieser Ergebnisse wurden Forderungen nach Elite-Universitäten und Hochbegabtenförderung immer lauter. Ein wichtiger Grund für diese Forderungen ist unter anderem auch in dem Ziel zu sehen, die wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit Deutschlands in der globalen Welt von heute zu erhalten und den damit immer höher werdenden Leistungsanforderungen an den Einzelnen gerecht zu werden. Hierzu gehört auch die Ausbildung hochqualifizierter Spezialisten im wissenschaftlichen, wirtschaftlichen oder kulturellen Bereichen, die zu kompetentem, intelligentem und verantwortungsvollem Handeln und Denken befähigt sind. Um diesem Konkurrenzdruck standhalten zu können, werden in vielen Ländern Programme zur Begabtenförderung etabliert. Um den Anschluss an die Entwicklungen in diesem Bereich der Hochbegabtenförderung nicht zu verlieren, müssen auch in Deutschland Anstrengungen unternommen werden, Begabungen zu entdecken und jedem einzelnen bestmögliche Fördermöglichkeiten durch entsprechende pädagogische Maßnahmen innerhalb und außerhalb der Schule anzubieten. Dazu müssen über die regulären Lernpläne hinausgehende Angebote und Anregungen auch außerhalb der Schule zur Verfügung gestellt werden. Diese Angebote dürfen sich jedoch nicht nur auf die Förderung sportlicher oder musischer Hochbegabung beschränken, für die Institutionen und Einrichtungen existieren, sondern müssen auch auf andere Bereiche wie z. B. naturwissenschaftliche, technische oder sprachliche Hochbegabung ausgeweitet werden. Dabei können verschiedene Bildungseinrichtungen durch Kooperationen entsprechende Förderangebote ausarbeiten und sie zur Verfügung stellen, um somit eine bestmögliche Förderung des Einzelnen zu erreichen. Auf das Thema der Hochbegabungsförderung wird im Kapitel 2.3.2 näher eingegangen.

2.3.1. Was ist Hochbegabung?

Die Durchführung einiger Längsschnittstudien führte zum veränderten Verständnis der Hochbegabung. Wurde früher die Hochbegabung durch die Ein-Faktor-Theorie (Hochbegabung ist Intelligenz) definiert, so tendiert man heute zu dem Drei-Faktoren-Modell nach Heller und Hany, nach dem die Intelligenz ein Teil der Hochbegabung ist. Stern definierte die Intelligenz [28] folgendermaßen: „*Intelligenz ist die allgemeine Fähigkeit eines Individuums, sein Denken bewusst auf neue Forderungen einzustellen; sie ist allgemeine geistige Anpassungsfähigkeit an neue Aufgaben und Bedingungen des Lebens.*“

Das älteste Drei-Faktoren-Hochbegabungsmodell ist das von Renzulli entwickelte Drei-Ringe-Modell [29], in dem die Faktoren Motivation (leistungsorientierte Arbeitshaltung), Kreativität und intellektuelle Fähigkeit (Intelligenz) im Zusammenhang gebracht werden. Erst durch das Zusammenspiel dieser drei Faktoren wird eine Hochbegabung möglich, d. h. überdurchschnittliche intellektuelle Fähigkeiten reichen also nicht aus um als hochbegabt zu gelten. Eine Erweiterung des Drei-Ringe-Modells bildet das von Mönks [30] entwickelte Triadisches Interdependenzmodell, in dem auch das soziale Umfeld (Schule, Familie, Freunde) eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung einer Hochbegabung spielt (Abbildung 4).

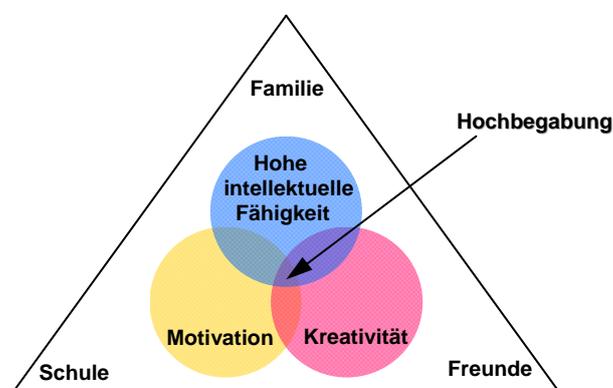


Abbildung 4: Triadisches Interdependenzmodell nach Mönks

Seit den letzten zehn Jahren geht man von dem Münchner Hochbegabungsmodell von Heller und Hany [31, S.12] aus, das auf dem “triadischen Interdependenzmodell” basiert (Abbildung 5). In diesem Modell werden die Fähigkeiten eines einzelnen Individuums in kognitive und nicht-kognitive Komponenten geteilt. Es unterscheidet verschiedene Begabungsfaktoren (Prädikatoren) und Leistungsbereiche (Kriterien). Die Fähigkeiten werden von verschiedenen Faktoren, den Moderatoren (nicht-kognitive Persönlichkeitsmerkmale, Umweltmerkmale), beeinflusst. Somit wird nach dem Münchner Begabungsmodell als Hochbegabung das

Zusammenspiel von individuellen Begabungsfaktoren (intellektuelle und kreative Fähigkeiten, soziale Kompetenzen etc.), nichtkognitiven und sozialen Moderatorvariablen (Stressbewältigung, Leistungsmotivation, Schulklima etc.) und Leistungsbezugsvariablen (Technik, Mathematik, Sport etc.) in einem bestimmten oder in mehreren Bereichen, die nur unter bestimmten Umständen zu Höchstleistungen führen, verstanden. So müssen alle diese Faktoren bei der Identifikation einer Hochbegabung genau untersucht werden, um eine genaue Aussage über die Hochbegabung treffen zu können.

Hochbegabung beschränkt sich nicht nur auf den kognitiven Bereich (hohe Intelligenz), sondern sie kann sich auch in anderen Bereichen wie sportlich-motorischen, musischen oder im künstlerischen Bereich entwickeln. Nach Heller gibt es folgende Fähigkeiten:

- Intellektuelle Fähigkeit (sprachliche, mathematische, technisch-konstruktive, abstrakte, begrifflich-logische Fähigkeiten etc.)
- Sozial-emotionale Fähigkeit
- Musisch-künstlerische Fähigkeit
- Musikalische Fähigkeit
- Kreativität (sprachliche, mathematische, technische, gestalterische Kreativität etc.)
- Psychomotorische Fähigkeit
- Praktische Intelligenz.

Voraussetzung für Hochbegabung ist die angeborene Disposition. Die Entwicklung der Hochbegabung bei einem Kind ist jedoch von seiner Umwelt abhängig, denn nicht jede Hochbegabung führt zwangsläufig zu außergewöhnlichen Leistungen. Nur wenn das hochbegabte Kind Unterstützung durch seine Umwelt (Familie, Kindergarten, Schule, weiteres Umfeld) erfährt und es fördernde, nicht-kognitive Persönlichkeitsmerkmale (z. B. Leistungsmotivation, Konzentration, Stressbewältigungskompetenz, Durchhaltevermögen, Einsatz) besitzt, kann sich die Hochbegabung frei entfalten. Deshalb muss die Identifikation mit der Förderung der Hochbegabung einhergehen. Dabei muss bei der Förderung der Hochbegabung für jeden einzelnen ein angemessener auf die Person bezogener Förderweg unter Berücksichtigung der Persönlichkeitsentwicklung gefunden werden. Denn sowohl zur Entwicklung der sportlichen bzw. musischen Hochbegabung als auch zur Entwicklung der intellektuellen Hochbegabung gehören Struktur, Anregung, Bereitstellung von Materialien und Mitteln sowie Energie und Zeit.

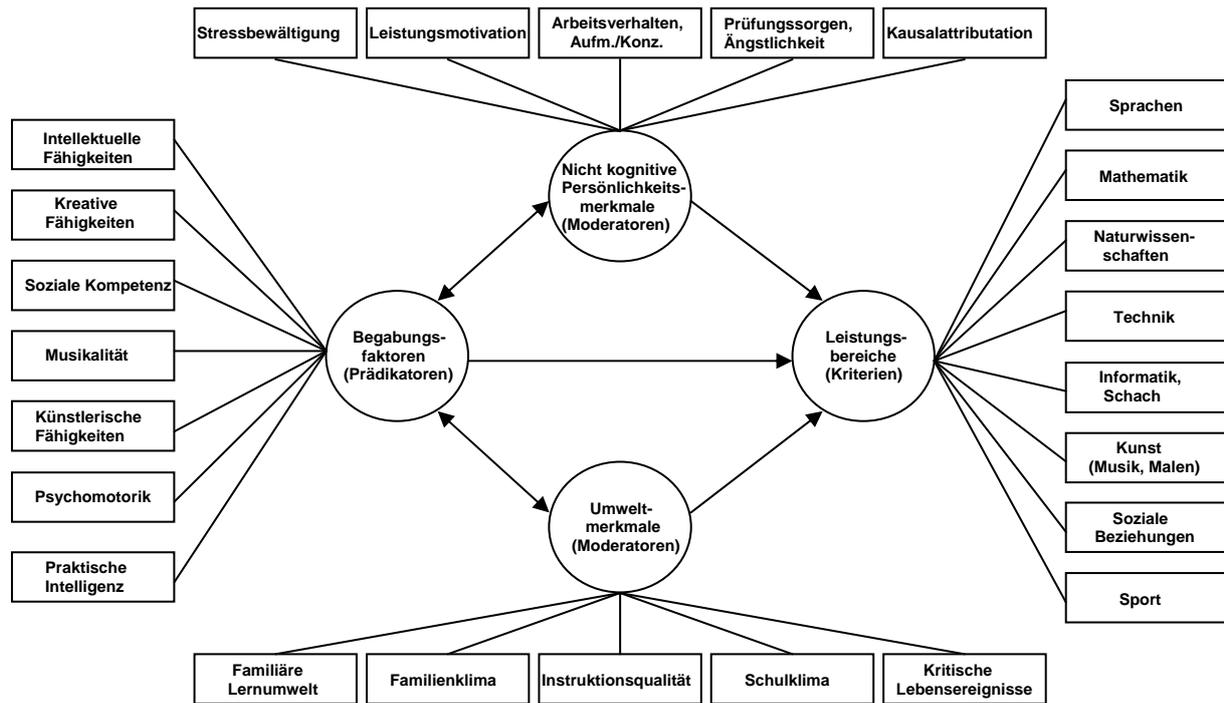


Abbildung 5: Das Münchner (Hoch-)Begabungsmodell

2.3.2. Hochbegabtenidentifikation und Hochbegabtenförderung

Die Identifikation der Hochbegabung ist sehr kompliziert und sollte deshalb nur von erfahrenen und qualifizierten Personen durchgeführt werden. Es werden nicht nur die kognitiven Faktoren wie Begabungsmerkmale und -richtungen (Bestimmung des Intelligenz-Quotienten), sondern auch die nicht-kognitiven Persönlichkeitsmerkmale und Umweltfaktoren durch Befragung von Eltern und Lehrern berücksichtigt. Die so erstellten Gutachten beinhalten neben den eigentlichen Informationen (IQ, Datum, Anlass etc.) auch Angaben über das Verhalten des Kindes während des Tests und schließen mit einer Beurteilung der Begabung durch den Psychologen ab.

Die heute noch oft in der Gesellschaft anzutreffende Definition der Hochbegabung durch den IQ-Test ist eine veraltete und willkürliche von Experten festgesetzte Größe, die zwischen guter, überdurchschnittlicher Begabung, Hoch- und Höchstbegabung abgrenzt. Ein hoher IQ bedeutet nicht gleich alles besser zu können als andere. Vielmehr müssen die im Kapitel 2.3.1. erwähnten Faktoren im Zusammenhang mit dem Resultat des IQ-Tests berücksichtigt werden. Unter Beachtung dieser Faktoren sowie eines IQ von 130 und mehr gelten heutzutage Personen als intellektuell hochbegabt [32]. Dies trifft auf ca. 2% der Bevölkerung zu, d. h.

laut Statistischem Bundesamt sind von 9,2 Mio. Schülern insgesamt 184.000 Schüler hochbegabt (Schülerzahlen in der BRD 2007/2008) [33].

Für die Identifikation der Hochbegabung bei Kindern oder Jugendlichen² wurden einige Tests wie z. B. der KFT 4-12+R (Kognitiver Fähigkeitstest für 4. bis 12. Klassen, Revision) von Heller und Perletz (2009), der BIS-HB (Berliner Intelligenzstrukturtest für Jugendliche: Begabungs- und Hochbegabungsdiagnostik) von Jäger, Süß und Beauducel (2006) oder der HAWIK-IV (Hamburg-Wechsler-Intelligenztest für Kinder) von Petermann und Petermann (2007) entwickelt. Die meisten Testverfahren basieren jedoch auf dem veralteten Ein-Faktor-Modell bzw. auf einer Erhebungsmethode. Eine Ausnahme bildet die Münchner Hochbegabungs-Testbatterie (MHTB) für Schüler der Grund- und Sekundarstufe von Heller und Hany (1986). Das MHTB berücksichtigt nicht nur die kognitiven Leistungsfähigkeiten, sondern auch Kreativität, soziale Kompetenz, Personenmerkmale sowie Umweltmerkmale. Als Erhebungsinstrumente dienen Fragebogen, Leistungstest und Lehrerscreening. Solche Tests sind jedoch erst ab dem 10. Lebensjahr sinnvoll, denn bis zu diesem Lebensalter ist der Entwicklungsstand der Kinder unterschiedlich ausgeprägt und kann somit nichts über die Intelligenz eines Kindes aussagen, sondern nur über den derzeitigen Entwicklungsstand.

Die Förderung eines Kindes sollte unabhängig vom Begabungsstatus schon im frühen Kindesalter erfolgen und sollte idealerweise sowohl in der Schule als auch im häuslichen Bereich stattfinden. Eine anspruchsvolle Freizeitgestaltung wie der Besuch von Museen, Zoos, Tierparks, Planetarien, Botanischen Gärten, Theater mit altersgemäßen Vorstellungen etc., eine gute Auswahl an Kinderliteratur, der Besuch von Kinder-Unis oder Sommerakademien, Mitgliedschaft in Musik- oder Sport-Vereinen sowie die Teilnahme an Fernunterricht oder Internetkursen wirken sich positiv auf die Entwicklung der Hochbegabung bei einem Kind³ aus. Auch pädagogisch wertvolle Spiele können im Bereich der Hochbegabtenförderung eingesetzt werden. Je nach Art des Spiels können das logische Denken, die Konzentrationsfähigkeit, die Kombinationsfähigkeit, das Sprachvermögen, die Vorstellungskraft, die Teamfähigkeit, motorische Fähigkeiten, das Gedächtnis, die Kreativität etc. geschult werden. Heller formulierte die Ziele der schulischen Förderung [34]: *„Ziel der schulischen Förderung ist die Förderung durch Schaffung effektiver Lernumwelten und Erzeugung einer Passung solcher stimulierenden schulischen Lernumgebungen mit hochbegabungs-spezifischen individuellen Lernbedürfnissen“*.

² Definitionen von Kind und Jugendlicher: Nach § 1 des Jugendschutzgesetzes sind Kinder Personen, die noch nicht 14 Jahre sind und Jugendliche sind Personen, die 14, aber noch nicht 18 Jahre alt sind

³ Der Begriff Kind bezieht sich hier auf Kinder ab 10 Jahren

Bei der Förderung der Hochbegabung in der Schule werden zwei Fördermaßnahmen verfolgt: die Akzeleration (Beschleunigung) und das Enrichment (Bereicherung) [35, 36]. Bei der Akzeleration wird das Durchlaufen der Schullaufbahn beschleunigt, das auf dem Weg der Integration oder der Segregation beschritten werden kann. Die Integration kennzeichnet sich durch frühzeitige Einschulung, Überspringen einer Jahrgangsstufe, vorzeitiger Übergang auf weiterführende Schulen oder Teilunterricht in höheren Klassen. Heinbokel stellte fest [37, S.153-170], dass: *„Das Mittel der Akzeleration wird kaum genutzt. Es gibt Vorbehalte bei Lehrkräften, aber kaum Wiederholer nach Überspringen. 83% springen in der Grundschule.“*. Die Bundes-Länder-Kommission kommentierte die Akzeleration folgend: *„Vorzeitiges Einschulen und Überspringen von Klassen sollten Maßnahmen insbesondere für jene Kinder sein, die über eine hohe intellektuelle Begabung verfügen und keine bedeutsamen Defizite in anderen Entwicklungsbereichen aufweisen.“* [38]. Die Segregation kennzeichnet sich dagegen durch Spezialschulen wie z. B. CJD Königswinter, Sächsisches Landesgymnasium St. Afra zu Meißen oder die Internatsschule Schloss Hansenberg, D-Zug Klassen und Spezialklassen oder Profilklassen.

Die Förderung durch das Enrichment basiert auf der Differenzierung von Unterricht und ist stark vom Engagement des Lehrers sowie der Ausstattung der jeweiligen Schule abhängig. Bei dieser Fördermaßnahme verbleibt das hochbegabte Kind in seinem Klassenverband und wird mit entsprechenden, individuellen Arbeitsmaßnahmen wie unterschiedlichen Anforderungsniveaus der Aufgabenstellung (z. B.: Werkstattunterricht, individuelle Tages- und Wochenpläne), Gruppenprojekte auf unterschiedlichem Niveau, Interessensgemeinschaften, Arbeitsgemeinschaften und Extra-Wahlfächer gefördert. Dabei können durch Enrichment-Fördermaßnahmen die Themen oder Fächer des Lernplans vertieft (vertikales Enrichment) oder im normalen Unterrichtsprogramm gar nicht vorgesehen sein (horizontales Enrichment). Die beiden Fördermaßnahmen müssen nicht strikt voneinander getrennt angewendet werden. Eine Kombination aus Enrichment und Akzeleration ist auch möglich und anwendbar: Intensivkurse, altersgemischte Klassen, Sondertagsklassen oder Pull-out-groups.

2.3.3. Naturwissenschaftliche Hochbegabung

Im Fokus der Forschung und Öffentlichkeit standen bisher musisch-künstlerisch oder sprachlich hochbegabte Kinder und Jugendliche. Das Phänomen der naturwissenschaftlichen

Hochbegabung befand sich im Hintergrund, weshalb wenige Studien zu diesem Thema existieren. Die ersten wissenschaftlichen Studien bezüglich der naturwissenschaftlichen Hochbegabung von Kindern wurden von dem Psychologen Krutetski durchgeführt. Seine Untersuchungen zeigten, dass mathematisch-naturwissenschaftlich hochbegabte Kinder sich auszeichnen durch [39]:

- einen hohen IQ und eine sehr hohe analytische Fähigkeit
- ein äußerst flexibles und kreatives Problemlöseverhalten
- müheloses Erfassen von Formalstruktur eines Problems
- logisches und präzises Denken und guter Umgang mit Symbolen
- schnelle Auffassungsgabe von mathematisch-technischen Strukturen und zugrunde liegender Prinzipien
- ein sehr gutes Erinnerungsvermögen für mathematische und naturwissenschaftlich-technische Formeln und Abläufe
- hohes Abstraktionsvermögen
- gute Analogiebildung
- gutes Instruktionsverständnis
- hoher Wissensdrang und Freude an Erkenntnis.

Oft werden mathematisch-naturwissenschaftlich hochbegabte Kinder jedoch nicht als solche erkannt und müssen trotz schnellen Verständnisses für komplexe Sachverhalte sich dem Klassenverband beugen und werden dazu gezwungen, auf dem Niveau der nicht hochbegabten Kinder zu lernen und zu arbeiten [40]. Sie müssen stillhalten, obwohl sie selbst weiter arbeiten möchten. Sie müssen Aufgaben lösen und wiederholen, deren Inhalt sie schon bereits verstanden haben und die sie deshalb als langweilig empfinden, da sie keine Herausforderung mehr darstellen. Infolgedessen werden Frustration, Langeweile und Desinteresse sichtbar, die sich in den Noten negativ widerspiegeln [41]. Es ist deshalb notwendig, mathematisch-naturwissenschaftlich hochbegabte Kinder und Jugendliche zu fördern und ihnen die Möglichkeit zu geben, ihre Begabungen frei zu entfalten, indem man Rahmenbedingungen schafft, die es den Kinder ermöglichen, ihre Fähigkeiten zu erkennen und zu fördern. Da bereits im Kapitel 4.3.2. die Hochbegabtenförderung thematisiert wurde, sollen an dieser Stelle nur einige spezielle Fördermöglichkeiten mit dem Schwerpunkt Naturwissenschaften behandelt werden. So können mathematisch-naturwissenschaftliche Interessens- und Arbeitsgemeinschaften aufgebaut werden, differenzierte und individuell gestaltete Förderstunden, Projektarbeiten basierend auf naturwissenschaftlichen Themen sowie Möglichkeiten für individuelles, eigenständiges

und selbstbestimmtes Lernen und Experimentieren angeboten werden. Möglichkeiten zur Förderung hochbegabter Kinder und Jugendlicher durch das Fach Chemie wurden von V. Wiskamp aufgezeigt [42]. So wurden folgende Projekte von ihm realisiert:

- Gründung einer virtuellen Chemie-Firma – ein Projekt hochbegabter Jugendlicher
- Industrielle Chemie – Wissenschaft, Anwendung und Kommunikation
- Kulturwissenschaft Chemie
- Chemie und Fantasie
- Biochemie einmal anders
- Chemie und Ungarisch – oder: Chemie im Kochtopf

Um eine qualitativ gute Förderung von Hochbegabung in der Schule zu gewährleisten, müssen sowohl eine Ausbildung als auch eine stetige Fortbildung der Lehrer auf dem Gebiet der Hochbegabtenpädagogik stattfinden. Aus diesem Grunde sind die Universitäten als Ausbilder in der Pflicht, die Thematik Hochbegabtenpädagogik in die Ausbildungspläne aufzunehmen.

2.3.4. Umsetzung des The mas „Kombinatorische Chemie“ in der Hochbegabtenförderung

Im Hessischen Lehrplan Chemie ist die Thematik Kombinatorische Chemie bis heute nicht im Unterricht und auch nicht in der naturwissenschaftlichen Hochbegabtenförderung berücksichtigt [12]. Die Einführung dieser Thematik ist erst ab der Jahrgangsstufe 11 möglich, denn erst in der Sekundarstufe II wird das benötigte fachliche Grundwissen der Organischen Chemie vermittelt. Nach dem aktuellen Hessischen Lehrplan Chemie für den Gymnasialer Bildungsgang 7G bis 12G sind für die Jahrgangsstufe 11 und 12 der Sekundarstufe II folgende verbindliche Unterrichtsinhalte vorgesehen [12]:

Jahrgangsstufe 11

- Kohlenstoffchemie 1: Kohlenstoffverbindungen und funktionelle Gruppen
 - Eigenschaften und Reaktionen von Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen
 - Alkanole
 - Carbonylverbindungen
 - Alkansäuren und ihre Derivate
 - Aromatische Kohlenwasserstoffe

	<ul style="list-style-type: none"> • Kohlenstoffchemie 2: Technische und biologisch wichtige Kohlenstoffverbindungen • Naturstoffe: Fette, Kohlenhydrate, Aminosäuren, Peptide und Polypeptide • Synthetische Makromoleküle • Identifizierung von Kohlenstoffverbindungen
Jahrgangsstufe 12	<ul style="list-style-type: none"> • Antrieb und Steuerung chemischer Reaktionen • Wahlthema: Angewandte Chemie • Wahlthema: Elektrochemie • Wahlthema: Komplexchemie

Die Möglichkeiten der Einführung der Thematik Kombinatorische Chemie in der Sekundarstufe II beschränken sich auf eine phänomenologische Darstellung, da hier die Voraussetzungen für die tiefere Thematisierung auf der Grundlage des Lehrplans nicht gewährleistet sind. Den Schülern fehlt es an fachlichem Vorwissen bezüglich der Organischen Chemie, da sie nur die Grundlagen dieses Fachgebiets vermittelt bekommen. Ein weiteres Gegenargument ist der straffe Lehrplan des neu eingeführten Gymnasium G8, der verkürzten gymnasialen Schullaufbahn auf 8 Jahre, wodurch der Lehrer keine bzw. nur sehr wenige Möglichkeiten hat, weitere Themen außerhalb des Lehrplans zu behandeln. Es ist zu wünschen, dass zukünftige Lehrpläne das Thema Kombinatorische Chemie berücksichtigen. Bei den derzeitigen Voraussetzungen ist es in der Regelschule nur außerhalb des normalen Unterrichts, etwa in Arbeitsgemeinschaften, zu erarbeiten.

In der Hochbegabtenförderung wird über den Lehrplan hinaus Wissen vermittelt. Somit kann eine Grundlage für die tiefere Behandlung dieser Thematik geschaffen werden. So lässt sich die Thematik Kombinatorische Chemie in der Jahrgangsstufe 11 der Hochbegabtenförderung nach der Einführung in die Kohlenstoffchemie 2 als ergänzender Unterrichtsinhalt bei dem Thema „Naturstoffe: Aminosäuren, Peptide, Polypeptide“ ausarbeiten. Hier kann es als ein Beispiel für eine schnelle und effektive Synthese von Peptiden oder auch Oligonucleotiden in der Forschung dienen. Die Schüler lernen die Historie der Kombinatorischen Chemie kennen und wie sie sich zu einem alltäglichen und erfolgreichen Werkzeug auf der Suche nach neuen Wirk- und Werkstoffen in der pharmazeutischen sowie chemischen Industrie etabliert hat. Die Behandlung dieser Thematik beschränkt sich dabei nicht nur auf die phänomenologische Ebene, sondern die Schüler setzen sich fachwissenschaftlich mit den durchgeführten Experimenten auseinander. Sie lernen die Synthese sowie mögliche Analyse der experimentell behandelten organischen Farbstoffe kennen.

3. Grundlagen der Kombinatorischen Chemie

3.1. Einleitung

Eines der wesentlichen Ziele chemischer Forschung ist es, nach Substanzen mit bestimmten Eigenschaftsprofilen zu suchen. Die Spannweite der gewünschten Profile ist unüberschaubar groß und reicht von Weichmachern für Kunststoffe über Anti-Graffiti-Beschichtungen bis zu pharmazeutischen Wirkstoffen. Wirft man einen Blick in die Geschichte der Chemie, so zeigt sich, dass in einer ganzen Reihe von Fällen nicht die gezielte Suche, sondern die geschickte Auswertung unerwarteter Ergebnisse Fortschritte erbracht haben.

Mit der Zunahme des theoretischen und praktischen Wissens in der Chemie ist nicht nur die Synthese der meisten Zielmoleküle möglich geworden, sondern auch die Zusammenhänge zwischen Molekülstrukturen und makroskopischen Stoffeigenschaften wurden besser erkannt. In diesem Zusammenhang bekommen theoretische Ansätze, bei denen es das Ziel ist, ein Molekül mit definierten Eigenschaften zunächst am Computer zu entwickeln (Molecular Modelling) eine steigende Bedeutung. Allerdings haben sich die Hoffnungen bisher nicht erfüllt, alleine auf der Basis von Berechnungen ein vollständiges „Design“ von Stoffen zu erreichen und etwa die genauen Eigenschaften eines neuen pharmazeutischen Wirkstoffes vorauszusagen.

Es führt somit kein Weg daran vorbei, einzelne Substanzen zu synthetisieren und sie dann auf ihre Eigenschaften zu überprüfen. Um diese Prozesse sowohl vom Aufwand als auch vom Zeitbedarf zu optimieren, sind Strategien notwendig, bei denen die Struktur systematisch variiert ist. Die Pharmaforschung muss also nach optimierten Strategien suchen, die den raschen Zugang zu einer großen Anzahl an Verbindungen mit geringem Aufwand in kurzer Zeit ermöglichen. Aber auch auf vielen anderen Gebieten der Chemie ist es von großem Interesse, neue Wege zu Substanzen mit gewünschten Eigenschaftsprofilen zu finden. Ziel muss es dabei sein, gegenüber konventionellen Strategien, die Entwicklung von Materialien und Wirkstoffen zu beschleunigen und somit die klassische zeitaufwendige Synthese abzulösen. Vor allem das letztgenannte Ziel soll hier betont werden, da die Reinigungs- und Trennverfahren meist weitaus aufwendiger durchzuführen sind als die eigentlichen chemischen Reaktionen.

3.2. Festphasensynthese

Bei einer klassischen Synthese liefert die Reaktion zwischen einer Substanz A und einer Substanz B im Idealfall eine einzige Verbindung AB. Dieser Syntheseschritt wird aber noch von aufwendigen Isolierungs- und Reinigungsschritten begleitet. In der Kombinatorischen Chemie werden dagegen so viele unterschiedliche Verbindungen aus den Substanzen A_x und B_y nach dem gleichen Verfahren in möglichst kurzer Zeit synthetisiert und auf bestimmte Eigenschaften getestet, d. h. dem so genannten Screening unterzogen (Abbildung 6). Durch Variation der Synthesebausteine zielt man auf eine Gruppe von Verbindungen, die sich in der Anordnung der Bausteine unterscheiden, ohne dabei eine klassische schrittweise und damit zeitaufwendige Reaktionssequenz zu verfolgen. Dabei werden Reagenzien und Sätze von strukturell unterschiedlichen Synthesebausteinen mit gleichen funktionellen Gruppen wiederholt genutzt und unterschiedlich verknüpft. Sie müssen jedoch so gewählt werden, dass alle Kombinationen zuverlässig reagieren. Die Synthese der Verbindungen erfolgt parallel und man erhält Produktmatrizen, so genannte Bibliotheken. Die Verbindungen einer Bibliothek weisen ein gemeinsames Baugerüst mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf. Der Aufbau einer solchen Bibliothek erfolgt in drei Schritten: Synthese, Screening der Eigenschaften und Analyse der Struktur [43-45]. Die Kombinatorische Chemie wird heute in zwei Bereiche, auf die später genauer eingegangen wird, eingeteilt: Parallelsynthese (Synthese von Einzelverbindungen) und Multiple Synthese (Synthese von Gemischen). Die Anwendung der Kombinatorischen Chemie findet sich in der biomedizinischen Forschung, Arzneimittelentwicklung, Suche und Optimierung von z. B. Katalysatoren [2, 3, 46, 47], Zeolithen [48], Supraleitern [49] und anorganischen Lumineszenzmaterialien [50]. Auch die Kombinatorische Synthese von Eptilon-A-Analoga, die eine cytotoxische Wirkung gegen taxolresistente Tumorzelllinien zeigen, verlief in der Vergangenheit erfolgreich [51].

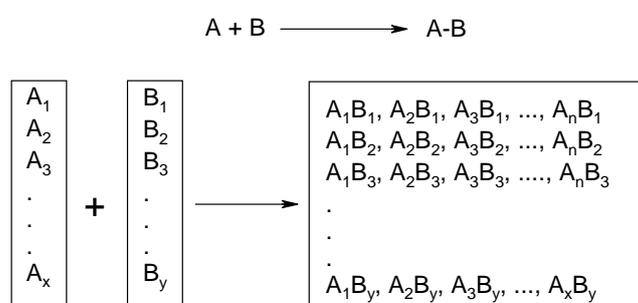


Abbildung 6: Synthese einer Bibliothek

Erfolgt die Multiple Synthese in Lösung, so müssen wie bei der klassischen Synthese Isolierungs- und Reinigungsschritte durchgeführt werden. Bereits bei einer Bibliothek mäßiger Größe wäre dies so aufwendig, dass eine getrennte Synthese von Einzelverbindungen vorteilhaft ist. Einen Ansatz zum Lösen dieser Problematik stellte die Festphasensynthese dar. Diese wurde 1960 von R.B. Merrifield für die Synthese von Peptiden entwickelt und bildet die Grundlage der Kombinatorischen Chemie [52, 53]. Das Produkt wird dabei während der Synthese schrittweise an einen polymeren Träger gekuppelt. Der polymere Träger muss mechanisch stabil, chemisch inert und quellfähig sein. Letztes ist wichtig, da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Diffusion der Reaktionspartner und Reagenzien in die Poren des polymeren Trägers abhängig ist und somit von der Quellfähigkeit. Üblicherweise werden mit 1-2 % Divinylbenzol quervernetzte Polystyrole, Polyethylene sowie Hexamethyldiaminpolyacrylate, die einen Linker (engl. to link = binden) aufweisen, verwendet [54-56]. Dieser bildet das Bindeglied zwischen der synthetisierten Verbindung und dem polymeren Träger, der die Anknüpfung und Abspaltung der Verbindungen ermöglicht. Um eine bessere Zugänglichkeit der Reagenzien und somit Reaktivität gewährleisten zu können, weisen einige polymere Träger ein weiteres Bindeglied auf, den so genannten Spacer. Die bekanntesten polymeren Träger sind z. B. das Merrifield-Harz oder das Wang-Harz (Abbildung 7).

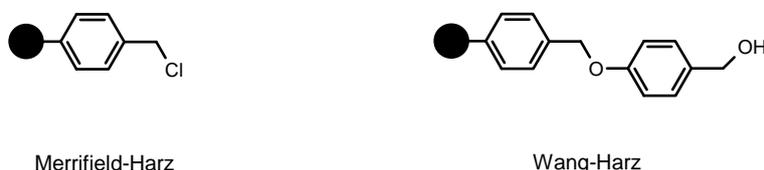


Abbildung 7: Bekannte Harze für die Festphasensynthese

Die Festphasensynthese setzt sich aus drei Schritten zusammen: Kupplung, Synthese und Abspaltung. An die Linkergruppe des Ionenaustauschers wird der erste Reaktionsbaustein geknüpft, modifiziert z. B. durch Schutzgruppenentfernung und mit dem nächsten Reaktionsbaustein verbunden. Die Reaktionsfolge kann beliebig oft wiederholt werden bis man die gewünschte Substanzsequenz erhält und diese durch ein geeignetes Spaltungsreagenz vom Träger freisetzen kann. Der Einsatz der Reaktionsbausteine kann im großen Überschuss erfolgen, denn nach beendeter Reaktion können sie durch einfache Filtration und Waschen abgetrennt werden und es wird ein nahezu quantitativer Umsatz erreicht. In Abbildung 8 ist die Festphasensynthese eines Peptids dargestellt. Hierzu wird die erste Aminosäure mit ihrer Carboxygruppe über eine Ankergruppe an die Festphase reversibel gebunden. Um

unerwünschte Reaktionen der α -Aminosäuregruppen und anderer funktioneller Gruppen der Seitenketten der Aminosäure zu vermeiden, müssen diese vorher reversibel geschützt werden. Im nächsten Schritt erfolgt die Entschützung der α -Aminosäuregruppe sowie die Kupplung der zweiten Aminosäure, deren α -Aminosäuregruppe und andere funktionelle Gruppen ebenfalls geschützt sind. Nach beendeter Peptidsynthese wird das Peptid durch geeignete Spaltungsreagenzien vom Träger abgespalten und alle Schutzgruppen entfernt.

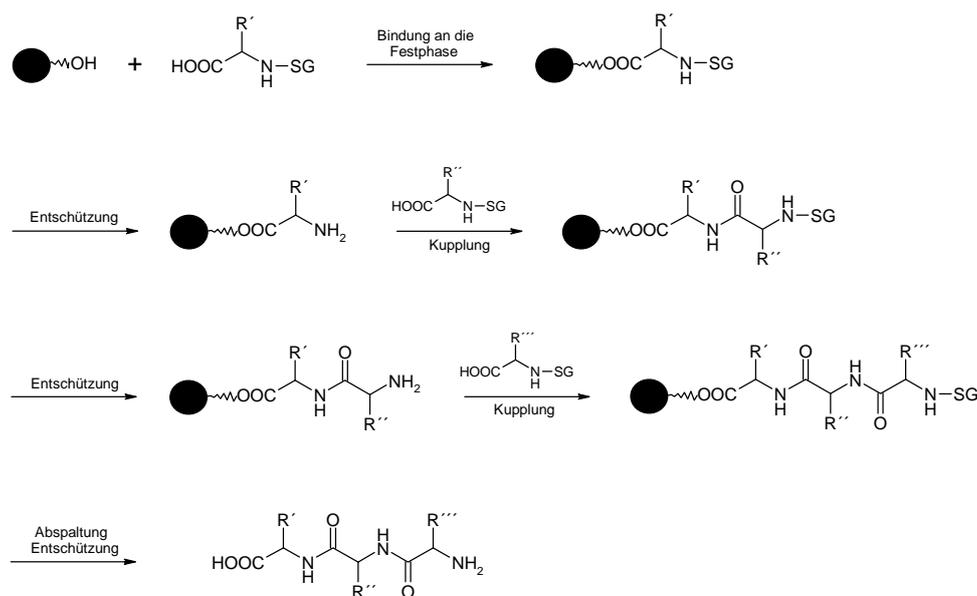


Abbildung 8: Peptidsynthese nach Merrifield (SG: Schutzgruppe)

Der Vorteil dieser Synthesemethode liegt in der Vereinfachung und Beschleunigung der Syntheseschritte, denn die komplizierten Isolierungs- und Reinigungsschritte (Umkristallisation, Destillation, Chromatographie) werden durch simple Wasch- und Filtrationsschritte ersetzt. Durch den Einsatz von Überschüssen an Reaktanden kann eine hohe Ausbeute mit erhöhter Reinheit des erwünschten Produktes erreicht sowie eine schnellere Charakterisierung und Prüfung auf deren Wirksamkeit realisiert werden. Weiterhin wird eine Automatisierung der Synthese und somit eine Erhöhung der Probenanzahlen für die Wirkstoffsuche ermöglicht. So viel versprechend diese Synthesemethode auch klingt, weist diese auch Nachteile auf. Nicht jede in der Flüssigchemie durchgeführte Reaktion lässt sich auf die Festphasenchemie übertragen. Die Reaktionsparameter (Temperatur, Lösungsmittel, Reaktionsdauer, Konzentrationen etc.) müssen an die organische Synthese auf der Festphase angepasst werden, um eine hohe Ausbeute mit einem hohen Reinheitsgrad zu erreichen, was mit einem großen Zeitaufwand verbunden ist.

3.3. Parallelsynthese

Die Synthese einer Substanz auf einem polymeren Träger erlaubt eine Parallelisierung der Syntheseschritte. Hierbei werden mehrere Substanzen gleichzeitig in räumlich getrennten Reaktionsgefäßen synthetisiert. In jedem Reaktionsgefäß kommen andere Bausteine zum Einsatz. Die gezielte Zugabe der einzelnen Synthesebausteine in bestimmte Reaktionsgefäße erleichtert die Identifikation der einzelnen synthetisierten Verbindungen.

Ein Beispiel soll die Arbeitsweise verdeutlichen. Die Portionen des polymeren Trägers werden mit den Substanzen A, B und C gekuppelt und auf je drei Gefäße aufgeteilt. Je eine Portion wird mit D, E und F umgesetzt, erneut aufgeteilt und mit G, H und I umgesetzt. Auf diese Weise erhält man insgesamt 27 Verbindungen.

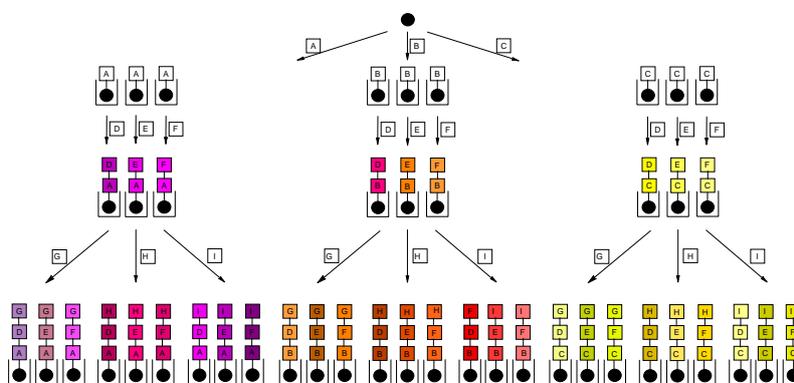


Abbildung 9: Parallelsynthese an der festen Phase

Obwohl die Parallelsynthese im Vergleich zur Split and Combine-Synthese zu der apparativ aufwendigeren Methode der Kombinatorischen Chemie zählt, ist sie die einfachste, präziseste und schnellste Methode und ermöglicht eine Automatisierung mit manuell betriebenen, teil- oder vollautomatisierten Syntheserobotern. Dabei können alle möglichen Variationen der eingesetzten Synthesebausteine gleichzeitig umgesetzt werden. Die Parallelsynthese wird vorwiegend für die Synthese einer großen Anzahl von Einzelverbindungen (< 1000) mit gleichem Grundgerüst in Milligramm-Mengen eingesetzt. Zur Parallelsynthese zählen Synthesemethoden wie beispielsweise die Spot-Methode, die Pin-Methode und die Photolithographische Festphasensynthese, die in nachfolgenden Kapiteln vorgestellt werden.

3.3.1. Spot-Methode

Frank et al. beschrieben 1992 erstmalig die Spot-Methode (engl. Spot = Fleck, Punkt) für die Synthese von Peptiden [57]. Bei dieser Synthesemethode kommen aminofunktionalisierte

Zellulose-Membranen in Form spezieller Filterpapiere als Festphase zur Anwendung. Die Reagenzien werden manuell oder mit Hilfe von Pipettierrobotern punktgenau an exakt definierten Positionen ohne Überlappung pipettiert, wodurch die Entschlüsselung des strukturellen Aufbaus der einzelnen Verbindung erleichtert wird. Die Größe der Punkte (Spot) und gleichzeitig die Anzahl synthetisierter Verbindungen auf einer Membran wird durch das pipettierte Volumen, der Benetzbarkeit der Membran sowie der Flüchtigkeit des Lösungsmittels beschränkt. Die nachfolgenden Wasch- und Deblockierungsschritte werden durch Eintauchen der gesamten Papierbögen in entsprechende Lösungen durchgeführt. Abschließende Schutzgruppenentfernung erfolgt ohne Lösen der Peptide vom Papierbogen, sodass diese für immunologische Untersuchungen eingesetzt werden können. Auf diese Weise können mehrere Hundert Verbindungen auf einem einzigen Papierbogen der Größe einer DIN-A4-Seite hergestellt werden [43].

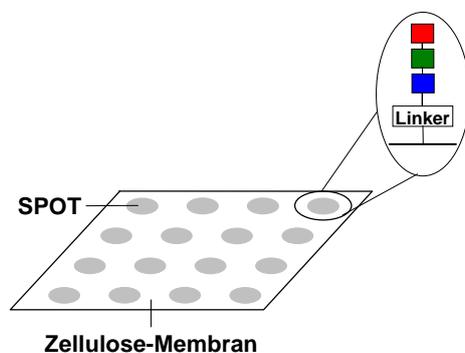


Abbildung 10: Spot-Methode

3.3.2. Pin-Methode

Die Pin-Methode (engl. Pin = Stift, Nadel) wurde 1984 von Geysen et al. für die Synthese von Peptiden vorgestellt und hat in der Immunologie für Antikörperbindungstests an großer Bedeutung gewonnen [58]. Bei dieser Synthesemethode werden mit einer aminofunktionalisierten Festphase beschichtete Polyethylenstäbchen verwendet, die in Reihen im ELISA-Format (Enzyme-Linked-Immuno-Sorbent-Assay) auf einer Platte angeordnet sind und so genau in eine Mikrotiterplatte passen. Die nach jedem Reaktionsschritt durchzuführenden Wasch- und Deblockierungsschritte erfolgen in großen Wannen. Die Position der synthetisierten Produkte an den entsprechenden Pins ist zu jedem Zeitpunkt der Synthese genau definiert, wodurch Codierungs- und Decodierungsschritte entfallen. Durch die Automatisierung dieser Synthesemethode ist eine schnelle Parallelsynthese von

Einzelverbindungen realisierbar. Eine modifizierte Variante setzt Stäbchen mit abnehmbaren Köpfchen ein, wodurch die Blöcke wieder verwendbar sind.

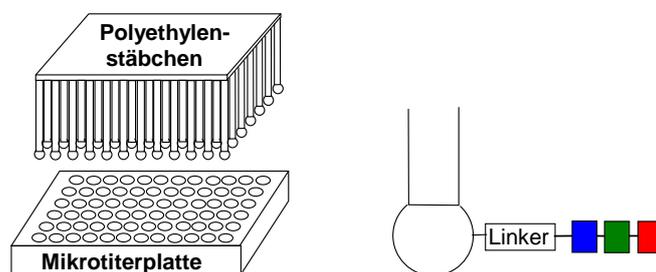


Abbildung 11: Pin-Methode

3.3.3. Photolithographische Festphasensynthese

Im Jahre 1991 entwickelten Fodor et al. die lichtgesteuerte parallele Festphasensynthese („Light directed spatially addressable parallel chemical synthesis“) von Peptiden und Oligomeren auf funktionalisierten Glasplättchen [59]. Diese Methode arbeitet mit Photolithographiemasken und photolabilen Schutzgruppen. Mit geeigneten Masken wird ein bestimmter Bereich des Glasplättchens abgedeckt, so dass nur ein kleiner unmaskierter Bereich verbleibt, der mit Hilfe von Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt wird (Abbildung 12). Hierdurch kommt es zur Abspaltung der Aminoschutzgruppe und im nächsten Schritt zur Kupplung mit der aminogeschützten Substanz A in dem vorher unmaskierten Bereich. Erneute Maskierung, Bestrahlung und Umsetzung mit einer weiteren Substanz führt zur Kupplung in einem weiteren Bereich oder zur Kettenverlängerung im gleichen Bereich.

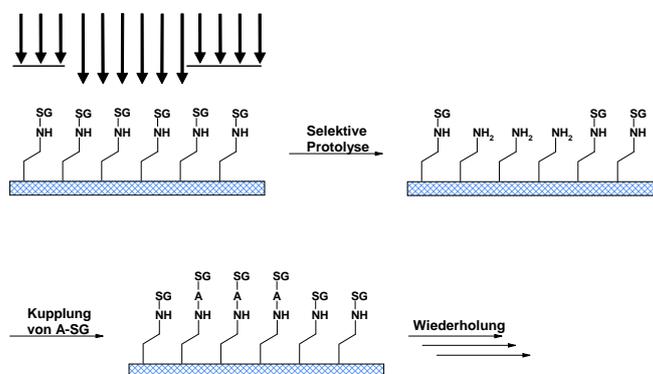


Abbildung 12: Prinzip der photolithographischen Synthese auf einer Festphase

Die Position der synthetisierten Verbindung wird durch das Muster der verwendeten Masken und der Abfolge der Synthesebausteine vorgegeben. Nach erfolgter Synthese und Entschützung wird die Bibliothek einem Screening nach aktiven Verbindungen unterzogen und diese nach ihrer Positionierung identifiziert. Auf einem Quadratcentimeter können bis zu 40.000 Sequenzen synthetisiert werden.

3.4. Split and Combine-Synthese

Eine Erweiterung der Parallelsynthese ist die von Furka entwickelte Split and Combine-Synthese, auch Multiple Synthese genannt [60, 61]. Hierbei kommt es zu einer enormen Verringerung der Arbeitsschritte, indem mehrere Verbindungen auf einem polymeren Träger in einem einzigen Gefäß synthetisiert werden. Dabei werden die Synthesebausteine und Produkte aus unterschiedlichen Gefäßen gemischt und zur Reaktion gebracht. Diese Synthese ist mit einem geringen präparativen Aufwand aber auch mit dem Problem der Isolierung und Reinigung sowie der Identifizierung der Reaktionsprodukte aus dem „komplexen“ Gemisch verbunden.

Ein Beispiel soll die Arbeitsweise der Split and Combine-Synthese verdeutlichen (Abbildung 13). Der polymere Träger wird in Aliquote aufgeteilt und mit drei Bausteinen A, B und C gekuppelt, gemischt und für den nächsten Reaktionsschritt auf drei Gefäße aufgeteilt. Die an den polymeren Träger gebundenen Bausteine sind in den Aliquoten statistisch verteilt. Jedes dieser Gefäße wird mit den Bausteinen D, E und F umgesetzt. Ein weiterer Synthesecyclus mit den Bausteinen G, H und I liefert insgesamt 27 Verbindungen, je neun in jedem Gefäß. Auf jeder Harzkugel ist nur eine einzige Verbindung gekoppelt, jedoch in vielfacher Kopie („one-bead-one-compound“) [62]. Die erhaltene Bibliothek enthält äquimolare Mischungen aller Komponenten. Die Anzahl der Harzkugeln sollte viermal so groß sein wie die Anzahl der Bibliotheksverbindungen, damit mindestens 99 % der gewünschten Verbindungen mindestens einmal in der Bibliothek vorkommen [63].

Diese Vorgehensweise ermöglicht eine schnelle und effiziente Synthese einer sehr großen Bibliothek in kürzester Zeit. Theoretisch können Bibliotheken mit über 10.000 verschiedenen Verbindungen mit weniger als einem Gramm Träger realisiert werden [64]. Nach Abschluss der Synthese einer Substanzbibliothek müssen die gewonnenen Verbindungen auf ihre Eigenschaften geprüft und identifiziert werden. Hierbei werden die Produktgemische zuerst einem High-Throughput-Screening (HTS), dem automatischen Screening von über 1000

Proben pro Tag auf bestimmte Eigenschaften, unterworfen. So werden beispielsweise in der Wirkstoffsuche die Produktgemische mit Hilfe von biologischen Tests auf ihre Bioaktivität untersucht. Ist ein Produktgemisch biologisch aktiv, so wird nur dieses weiter untersucht. Hierbei hat sich das Dekonvolutionsverfahren durchgesetzt [65, 66]. Es ist eine Nachsynthese der Einzelverbindungen mit wiederholter Testung, bis man schließlich eine einzige Verbindung erhält.

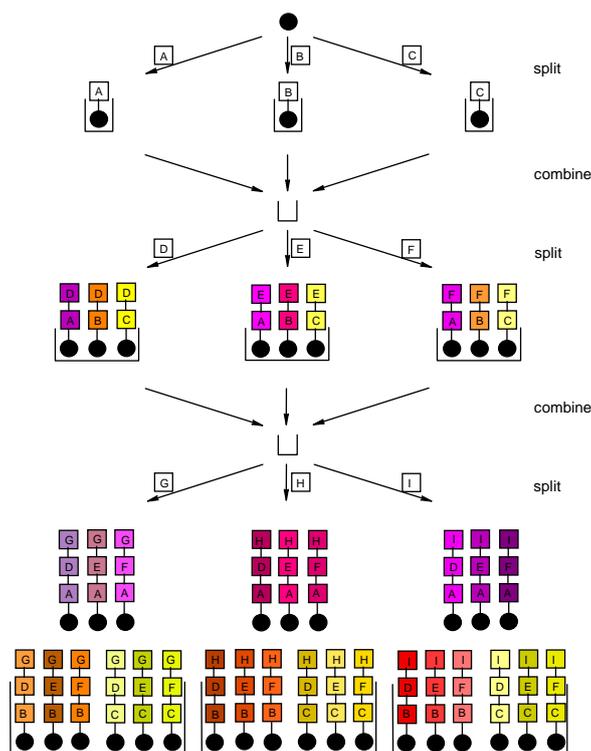


Abbildung 13: Split and Combine-Synthese

Die Größe einer solchen Bibliothek wächst linear mit der Zahl der eingesetzten Bausteine und exponentiell mit der Zahl der Reaktionsschritte. Allgemein gilt für die Anzahl der synthetisierten Verbindungen:

$$p = m_1 \cdot m_2 \cdot m_3 \dots \cdot m_n$$

p: Anzahl der synthetisierten Verbindungen; m: Anzahl von Bausteinen im jeweiligen Bausteinsatz; n: Anzahl der Bausteinsätze (Reaktionsschritte).

Für Reaktionen mit gleicher Anzahl der Bausteine in jedem Reaktionsschritt gilt: $p = m^n$

Das Wachstum einer Bibliothek verdeutlicht Tabelle 1:

Klassische Synthese:	1 Edukt · 1 Edukt = 1 Produkt
Kombinatorische Einstufensynthese:	10 Edukte · 10 Edukte = 100 Produkte
Kombinatorische Mehrstufensynthese:	10 Edukte · 10 Edukte · 10 Edukte = 1000 Produkte

Tabelle 1: Wachstum einer Bibliothek

3.5. Codierung und Dekonvolution

Bei der Synthese von Substanzbibliotheken, insbesondere der Bibliotheken basierend auf Produktgemischen, entsteht das Problem der Identifizierung aktiver Verbindungen aus einer Vielzahl anderer Verbindungen. Um dieses Problem zu umgehen, wurden verschiedene chemische und physikalische Codierungsmethoden entwickelt. Hierbei hat jede Verbindung ihren eigenen spezifischen Code, der eine schnelle Zuordnung der Struktur erlaubt. Die bekanntesten Codierungsmethoden wie z. B. die Codierung mit Radiofrequenz oder Laser werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert. Eine weitere Strategie zur Strukturaufklärung bildet die Dekonvolutionstechnik, die auf der Synthese von Teilbibliotheken beruht und im Kapitel 3.5.4 vorgestellt wird.

3.5.1. Teabag-Methode

Werden Verbindungen mit der klassischen Split and Combine-Synthese synthetisiert, so liegen in den einzelnen Gefäßen Gemische mit Verbindungen vor, deren Herkunft unbekannt ist. Eine Lösung bieten kleine Polypropylnetze, die mit der Festphase gefüllt („Teabag-Methode“), codiert (Markierung mit Radiofrequenz, Laser, Beschriftung etc.) und der Split and Combine-Synthese unterworfen werden [67] [68]. Die Teabags werden dabei wie einzelne Trägerkörner im Rahmen der one-bead-one-compound-Strategie angesehen. Die Polypropylnetze sind nur für Reagenzien durchlässig, jedoch nicht für die Perlen. Schritte wie Schutzgruppenentfernung können mit allen Teabags gleichzeitig durchgeführt werden. Nach der Synthese enthält jeder Teabag Trägermaterial mit einer einzigen Verbindung, deren struktureller Aufbau aufgrund der Markierung der Teabags bekannt ist.

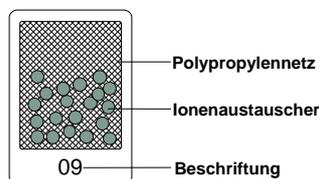


Abbildung 14: Teabag-Methode

3.5.2. Codierung mit Radiofrequenz

Die im Jahr 1995 von Nicolaou und Xiao entwickelte radioverschlüsselte Kombinatorische Chemie (Radiofrequency encoded combinatorial Chemistry, REC-Chemie) bedient sich der Radiofrequenzen als Codierungswerkzeug [69]. Hierzu werden Mikroreaktoren aus einem Halbleiter-Speicher-Mikrochip sowie dem polymeren Träger mit einer porösen Ummantelung eingesetzt (Abbildung 15a). Die Radiofrequenzsignale werden von dem Mikrochip empfangen, gespeichert und gesendet. Jeder Mikroreaktor wird zwischen den Split and Combine-Syntheseschritten gescannt und für jeden Syntheseschritt wird ein bestimmtes Radiofrequenzsignal gespeichert. Somit kann der strukturelle Aufbau der synthetisierten Verbindung anhand der Radiofrequenzsignale entschlüsselt werden. Heutzutage werden so genannte IRORI-Kapseln aus porösen Polypropylen mit einem Transponderchip von IRORI eingesetzt (Abbildung 15b), die analog der Teabag-Methode eingesetzt werden. Mit Hilfe dieser Codierungsart gelang es Nicolaou et al. eine Peptidbibliothek von 24 Verbindungen zu synthetisieren.



Abbildung 15: a) Mikroreaktor und
b) Codierung von Polypropylenkapseln mit Radiofrequenz (IRORI-Kapsel)

3.5.3. Codierung mit Lasern

Laseroptische Synthesenchips („Laser optical synthesis Chips“) wurden erstmals 1997 von Xiao et al. für die Kombinatorische Synthese verwendet und haben sich insbesondere für die Synthese von Oligomeren, Peptiden sowie niedermolekularen organischen Verbindungen als erfolgreich erwiesen [70]. Hierbei kommen chemisch inerte, keramische Grundkörper mit einem Polypropylen-Polystyrol-Polymer als Träger zur Anwendung. Die Codierung erfolgt mittels Strichcodes, die mit Hilfe von CO₂-Lasern auf dem keramischen Grundkörper eingebrannt werden. Diese eingebrannten Strichcodes werden mit einer Kamera und einer Mustererkennungssoftware abgelesen und entschlüsselt, wodurch eine genaue Vorhersage der Struktur der synthetisierten Verbindung erfolgen kann. Die Größe der keramischen Körper

beeinflusst die Größe der Bibliothek, weshalb diese Methode nur bei kleinen Bibliotheken zum Einsatz kommt.

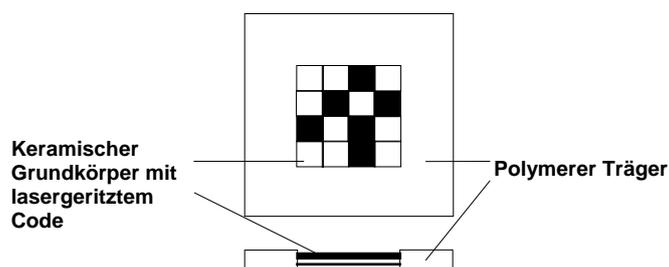


Abbildung 16: Parallelsynthese auf laseroptischen Synthesechip

3.5.4. Chemische Codierung

Die Codierung einer Verbindung in einer Bibliothek kann auch durch die Einführung von Tags (engl. tag = Etikett, Kennzeichen) erfolgen [71]. Als Tags dienen Nucleotide, Aminosäuren bzw. Peptide und Halogenkohlenwasserstoffe. Die Kupplung der Tags erfolgt in jedem Reaktionsschritt am selben polymeren Träger wie die Synthese der Substanz, deshalb darf keine wechselseitige Beeinflussung stattfinden. Dabei verrät die Struktur die Position und die Art der Synthesebausteine in der Verbindung. Nach beendeter Synthese werden die Tags selektiv vom polymeren Träger abgespalten und z. B. gaschromatographisch untersucht.

Die Analyse der Tags erlaubt eine leichte Identifizierung der aktiven Substanzen, jedoch ist diese Art der Codierung synthetisch sehr aufwendig [72]. Die chemische Codierung wird in drei Gebiete unterteilt: 1. Direkte Codierung: Jede Kupplung eines Synthesebausteins wird durch eine sequentielle Kupplung eines entsprechenden Tags codiert, 2. Binäre Codierung: die Codierung erfolgt über die Anwesenheit und Abwesenheit der Tags [71, 73, 74] und 3. Isotopenmarkierte Aminosäuretags [75].

3.5.5. Dekonvolution

Bei der Split and Combine-Synthese ohne Codierung erweist sich die Analyse und Identifizierung der hergestellten Verbindungen als kompliziert. Hier muss man aus einem Gemisch die aktiven Verbindungen identifizieren und deren Struktur analysieren. Hierbei nutzt man die Dekonvolutionsstrategie, bei der eine schrittweise Retrosynthese von Teilbibliotheken bis zur Einzelverbindung durchgeführt wird. Es existieren drei

Dekonvolutionsstrategien für ein Gemisch mit einer biologisch aktiven Substanz: 1. Iterative Dekonvolution [66], 2. Parallele Dekonvolution [76, 77] und 3. Orthogonale Dekonvolution [78-80].

Bei der iterativen Dekonvolutionsstrategie wird die interessanteste Verbindung durch wiederholte Synthese und Screening von Teilbibliotheken schrittweise entschlüsselt (Abbildung 17). Das Screening einer ersten Bibliothek, deren Verbindung sich in einer definierten Position unterscheiden, liefert ein aktives Gemisch. Auf der Basis dieses Gemisches werden erneut Teilbibliotheken synthetisiert und das interessanteste Gemisch selektiert. Wiederholtes Vorgehen liefert am Ende eine einzige Verbindung.

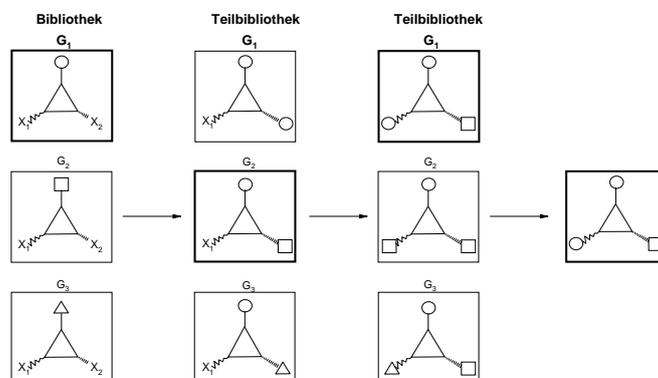


Abbildung 17: Iterative Dekonvolution (G: Gemisch; X: Mixposition)

Die parallele Dekonvolution basiert auf der gleichzeitigen Synthese und Entschlüsselung aller Teilbibliotheken (Abbildung 18). Um jede Position einer Verbindung zu entschlüsseln, werden Teilbibliotheken synthetisiert, die an der zu bestimmenden Position eine definierte Gruppe tragen. Anschließende parallele Entschlüsselung der aktivsten Einzelbausteine mit Hilfe von Screenings führt im Idealfall zur aktiven Verbindung.

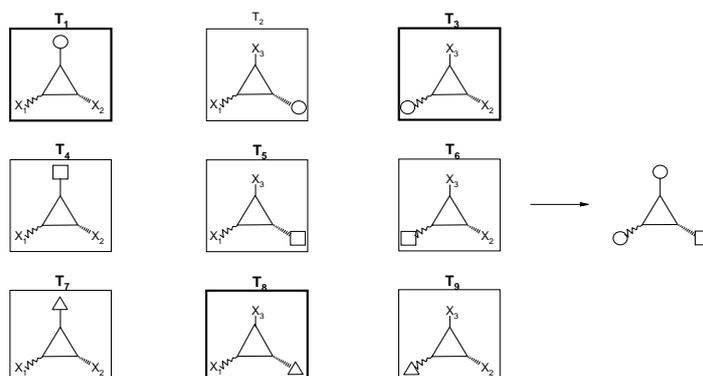


Abbildung 18: Parallele Dekonvolution (T: Teilbibliothek; X: Mixposition)

Bei der Umsetzung der orthogonalen Dekonvolution werden orthogonale Teilbibliotheken der Einzelbausteine, deren aktivste Einzelsubstanz sich aus der Schnittstelle der aktivsten Teilbibliotheken ergibt, eingesetzt (Abbildung 19). Um beispielsweise eine Verbindung zu bestimmen, werden vierzehn Teilbibliotheken A_{1-7} und B_{1-7} mit insgesamt 49 Verbindungen benötigt. Für die Synthese der Teilbibliothek A_{1-7} wird eine fest gewählte Substanz A_x mit einer Mischung der Substanzen B_{1-7} umgesetzt und umgekehrt. Anschließendes Screening aller Teilbibliotheken führt zur Entschlüsselung der aktivsten Verbindung, da sich eine aktive Verbindung in der aktivsten Teilbibliothek A und eine aktive Verbindung in der aktivsten Teilbibliothek B befindet.

	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	B ₇
A ₁	A ₁ B ₁	A ₁ B ₂	A ₁ B ₃	A ₁ B ₄	A ₁ B ₅	A ₁ B ₆	A ₁ B ₇
A ₂	A ₂ B ₁	A ₂ B ₂	A ₂ B ₃	A ₂ B ₄	A ₂ B ₅	A ₂ B ₆	A ₂ B ₇
A ₃	A ₃ B ₁	A ₃ B ₂	A ₃ B ₃	A ₃ B ₄	A ₃ B ₅	A ₃ B ₆	A ₃ B ₇
A ₄	A ₄ B ₁	A ₄ B ₂	A ₄ B ₃	A ₄ B ₄	A ₄ B ₅	A ₄ B ₆	A ₄ B ₇
A ₅	A ₅ B ₁	A ₅ B ₂	A ₅ B ₃	A ₅ B ₄	A ₅ B ₅	A ₅ B ₆	A ₅ B ₇
A ₆	A ₆ B ₁	A ₆ B ₂	A ₆ B ₃	A ₆ B ₄	A ₆ B ₅	A ₆ B ₆	A ₆ B ₇
A ₇	A ₇ B ₁	A ₇ B ₂	A ₇ B ₃	A ₇ B ₄	A ₇ B ₅	A ₇ B ₆	A ₇ B ₇

Abbildung 19: Orthogonale Dekonvolution

4. Grundlagen der Farbstoffe

Farbstoffe sind Verbindungen, die in der Lage sind, andere Stoffe z. B. Textilien dauerhaft zu färben [14]. Sie sind in Lösungsmitteln und/oder Bindemitteln lösliche Färbemittel. Sie werden nach der Herkunft in natürliche und synthetische Farbstoffe eingeteilt. Die Anfänge der synthetischen Farbstoffe findet man im 19. Jahrhundert. Mit dem Beginn der Industrialisierung wurden die ersten synthetischen Farbstoffe entwickelt und dann auch industriell produziert. Die Farbstoffchemie findet ihren Ursprung in der Teerchemie. Aus dem Abfallprodukt Teer, der bei der Verkokung von Steinkohle anfiel, wurden die Edukte Phenol, Anilin etc. gewonnen und weiter zu Farbstoffen umgesetzt. Der erste auf dieser Basis erzeugte Farbstoff wurde von dem deutschen Chemiker Friedlieb Ferdinand Runge hergestellt und unter dem Namen Anilinschwarz bekannt.

4.1. Azofarbstoffe

Azofarbstoffe bilden die größte und wirtschaftlich bedeutendste Klasse der industriell hergestellten Farben auf der Welt [81]. 70% aller weltweit produzierten Farbstoffe gehören hierzu. Heutzutage werden ca. 100.000 unterschiedliche Azofarbstoffen weltweit produziert und in allen möglichen Zweigen der Industrie eingesetzt. So werden Azofarbstoffe zum Färben von Wolle, Baumwolle, Zellwolle, Seide, Leinen, Hanf, Kunstseide, Jute, Ölen, Fetten, Wachsen, Stroh, Holz, Papier etc. verwendet. Der Gebrauch als Lebensmittelfarbstoff ist in jüngster Zeit aufgrund der toxischen und kanzerogenen Eigenschaften einiger Vertreter dieser Farbstoffklasse zurückgegangen. Bestimmte Verbindungen wie z. B. Methylorange oder Methylrot finden im Labor aufgrund ihrer pH-abhängigen Farbbildung als Säure-Base-Indikatoren Verwendung.

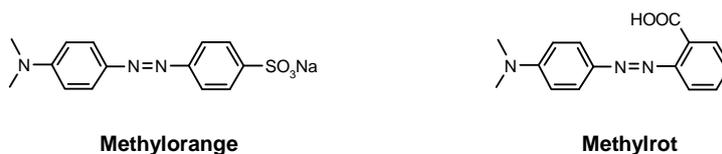


Abbildung 20: Säure-Base-Indikatoren

Der erste Monoazofarbstoff wurde im Jahre 1861 synthetisiert und wurde unter dem Namen „Anilingelb“ (p-Amino-azobenzol) gehandelt. Der erste Bisazofarbstoff wurde 1884 hergestellt und bekam den Namen „Kongorot“ (3,3'-(Biphenyl-4,4'-diylbisazo)bis(4-amino-1-naphthalinsulfonsäure)-Dinatriumsalz) (Abbildung 21).

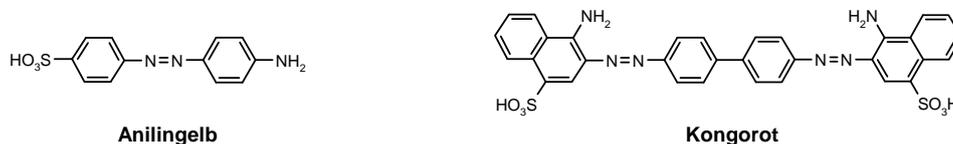


Abbildung 21: Anilingelb und Kongorot

Die Klasse der Azofarbstoffe enthält mindestens eine Azogruppe und weist die allgemeine Formel $R-N=N-R'$ auf. Die Reste R können gleich, verschieden, aliphatisch oder aromatisch sein. Je nach der Anzahl der Azogruppen werden sie in Monoazofarbstoffe, Bisazofarbstoffe, Trisazofarbstoffe etc. unterteilt. Der aromatische Kern ist ein Benzol-, Naphthalin-, Anthracen- sowie ein heterocyclisches Derivat mit einem breit gefächertem Substituentenmuster (Alkoxy-, Carboxy-, Sulfo-, Nitro-, Alkyl-, Aryl-Gruppen). Die unterschiedlichen Kupplungs- und Azokomponenten können in allen möglichen Variationen eingesetzt werden, so dass sich eine große Bandbreite an Azofarbstoffen ergibt, die durch die Einführung mehrere Azogruppen erhöht wird. Das Einwirken von Metallsalzen auf Azofarbstoffe führt zur Gruppe der so genannte Azopigmente. Hierbei werden die Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen mit Metallionen umgesetzt, so dass unlösliche Salze entstehen (Verlackung). Auch die Einführung löslichkeitsherabsetzender Substituenten wie z. B. Carbonsäureamidgruppen führt zur Bildung von Pigmenten.

Die gebräuchteste Synthese von Azofarbstoffen basiert auf der Kupplungsreaktion zwischen einer Kupplungskomponente und einer Azokomponente. Als Kupplungskomponenten werden Phenole und Naphthole im schwach alkalischen Medium sowie Amine im schwach sauren Medium eingesetzt. Dabei verläuft die Kupplungsreaktion bei den Phenolen schneller als bei den Aminen. Die Einführung von weiteren elektronengebenden Substituenten in das Substituentenmuster der Kupplungskomponente und elektronenziehenden Substituenten in das Substituentenmuster der Azokomponente erleichtert die Reaktion.

Die Farbstoffbildung erfolgt in zwei Schritten und wird am Beispiel der Reaktion zwischen Phenol als Kupplungskomponente und Anilin als Azokomponente erläutert (Abbildung 22):

1. Diazotierung: Aus Salzsäure und Natriumnitrit bildet sich ein Nitrosylkation (NO^+), das den negativ polarisierten Stickstoff des Anilins elektrophil angreift. Die Abspaltung eines Protons und anschließende Umlagerung führt zur Bildung des

Phenyldiazohydroxids. Anschließende Abspaltung eines Hydroxidions liefert ein Phenyldiazoniumion.

- Azokupplung: Elektrophile Substitution am Phenol, die durch Substituenten mit +M-Effekt begünstigt wird. Die Ausbildung der Azobindung erfolgt bevorzugt in para-Stellung zum Erstsubstituenten.

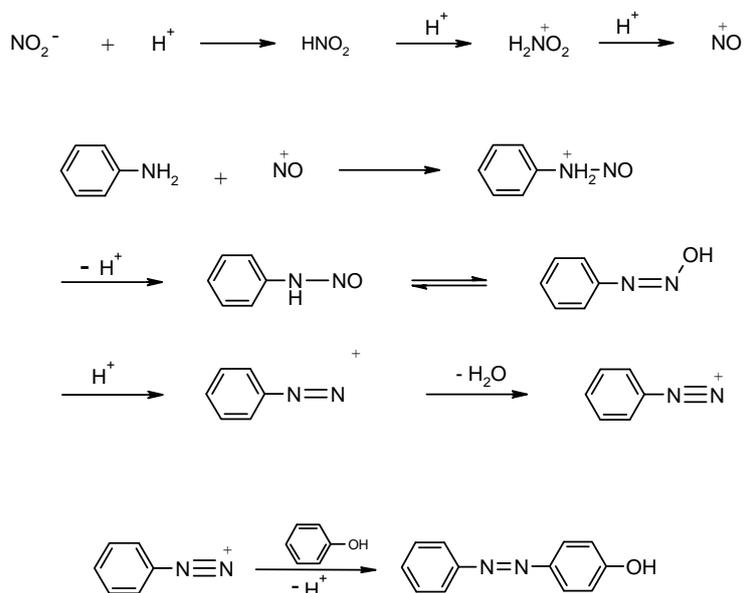


Abbildung 22: Synthese durch Diazotierung

4.2. Fluoreszenzfarbstoffe

Der Begriff Fluoreszenz ist vom fluoreszierenden Mineral Fluorit (Flussspat, Calciumfluorid, CaF_2) abgeleitet und ist auch der Namensgeber des Elements Fluor [82, 83]. Die Erscheinung Fluoreszenz bezeichnet eine Form der Lumineszenz, einer spontanen Emission von Licht. Die Fluoreszenzstrahlung ist auf die Absorption von Licht (Photonen) zurückzuführen. Durch die Anregung des Lichtes werden die Moleküle aus dem elektronischen Grundzustand in Schwingungszustände des angeregten elektronischen Singluettzustandes S_1 mit $v = 0, 1, 2, \dots$ versetzt. In diesem angeregten Zustand S_1 erfolgt durch Stöße zwischen den Molekülen ein strahlungsloser Zerfall in den unteren angeregten Singluettzustand S_1 ($v = 0$). Dabei wird ein Teil der Schwingungsenergie an die Umgebung abgegeben (Schwingungsrelaxation). Zur Fluoreszenzstrahlung kommt es beim Übergang in den Singluettzustand S_0 , d. h. bei einem Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen angeregten Zustands in den Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands. Es kommt zu einem vertikalen

elektronischen Übergang nach unten nach dem Franck-Condon-Prinzip. Die Fluoreszenzstrahlung besitzt deshalb eine niedrigere Frequenz als das eingestrahlte Licht; sie ist gegenüber der absorbierten Strahlung in den längeren Wellenbereich verschoben (Stokes-Regel). Die Lebensdauer τ des angeregten elektronischen Zustandes beträgt 10^{-9} bis 10^{-7} s und ist der Reziprokwert der Geschwindigkeitskonstante. Somit hat die Fluoreszenz eine kürzere Lebensdauer als die Phosphoreszenz und tritt zeitgleich mit der Anregung auf. Die Darstellung der einzelnen Übergänge bei der Fluoreszenz liefert das Jablonski-Termschema (Abbildung 23).

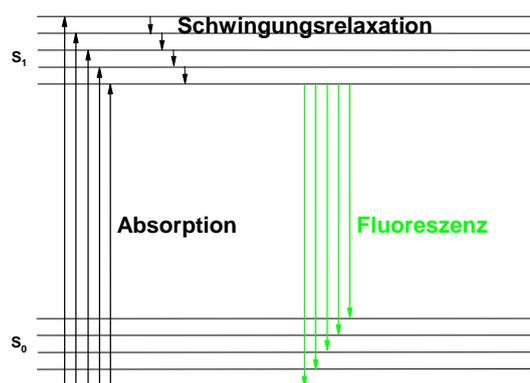


Abbildung 23: Jablonski-Termschema

Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung einer Substanz wird durch das verwendete Lösungsmittel, d. h. der Energie seiner elektronischen Niveaus und Schwingungsniveaus, beeinflusst. Weisen die Lösungsmittelmoleküle Schwingungsniveaus mit großen Abständen auf, so kann es aufgrund der Aufnahme des großen Energiebetrags der elektronischen Übergänge der Substanz zur Fluoreszenzlöschung kommen. Für die Fluoreszenzintensität F_k einer stark verdünnten Lösung gilt nach den Lambert-Beerschen-Gesetz:

$$F_k \approx I_0 \cdot \Phi \cdot 2,303 \cdot \epsilon_k \cdot c \cdot d$$

I_0 = Intensität des eingestrahnten Lichts; Φ = Fluoreszenzausbeute; ϵ_k = molarer Absorptionskoeffizient der Substanz; c = Konzentration; d = Schichtdicke.

Die Zahl der organischen Fluoreszenzfarbstoffe übersteigt die der anorganischen. Bei den organischen Fluoreszenzfarbstoffen handelt es sich vor allem um kondensierte Ringsysteme oder Heterozyklen, deren Fluoreszenzstrahlung durch Substituenten beeinflusst werden kann. So führt die Einführung einer Nitrogruppe zum Verlust der Fluoreszenz, Alkylgruppen dagegen verstärken die Fluoreszenz aufgrund der bathochromen Verschiebung. Zu den bekanntesten Vertretern dieser Farbstoffklasse zählen die Xanthenfarbstoffe Fluoreszein und Rhodamine B oder Cumarin-Derivate wie Cumarin 120 (Abbildung 24).



Abbildung 24: Fluoreszenzfarbstoffe

Molekülstrukturen von Fluoreszenzfarbstoffen sind genauso vielfältig wie ihre Synthesen. Deshalb wird an dieser Stelle nur die Synthese der im experimentellen Teil der Arbeit eingesetzten Farbstoffe der Pyridin- und Pyrylium-Reihe vorgestellt. Die Grundlage der Synthese ist die Knoevenagel-Reaktion, eine Kondensationsreaktion zwischen einem Aldehyd oder Keton und einer methylenaktiven Verbindung. Als Katalysator werden schwache Base wie z. B. tertiäre Amine verwendet (Abbildung 25). Bei der Synthese der Pyridin- bzw. Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffe werden Pyridin- bzw. Pyryliumsalze als methylenaktive Verbindungen eingesetzt.

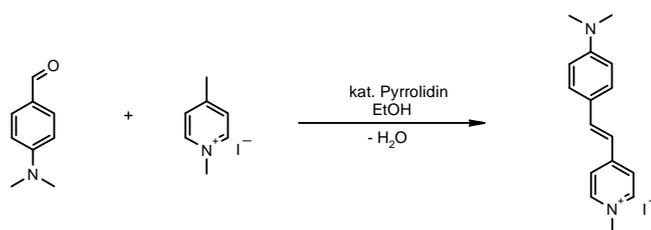


Abbildung 25: Fluoreszenzfarbstoff der Pyridin-Reihe durch Knoevenagel-Kondensation

Das Einsatzgebiet der Fluoreszenzfarbstoffe in der Industrie und Forschung ist sehr vielfältig. Fluoreszenzfarbstoffe werden zur Herstellung fluoreszierender Briefmarken, von Reklamedrucken im Siebdruckverfahren, zum Anfärben von Kunststoffen und Lacken eingesetzt. Auch die Textil- und Papierindustrie nutzt die Eigenschaften von Fluoreszenzfarbstoffen als optische Aufheller. Darüber hinaus werden sie auch in der Fluoreszenzspektroskopie für qualitative und quantitative Bestimmungen sowie Strukturuntersuchungen in der Chemie, in den Biowissenschaften und der Medizin verwendet.

4.3. Oxidationsfarbstoffe

Haarfärbemittel werden aus unterschiedlichen Gründen eingesetzt z. B. zur Kaschierung grauer Haare, als Ausgleich des Gelbstichs bei grauen oder blondierten Haaren sowie als modisches Accessoire. Dabei werden sie nicht nur zum Färben vom menschlichen Haar sondern auch zum Färben von Pelzen verwendet. Das Färben von Haaren hat eine lange Tradition und wurde schon in der Antike praktiziert [84]. Damals wurde vor allem auf pflanzlicher Basis hergestellte Färbemittel wie z. B. Henna (2-Hydroxy-1,4-naphthochinon) [85], Kamille (Trihydroxyflavon) [86], Indigo sowie Safran (Crocin) eingesetzt.

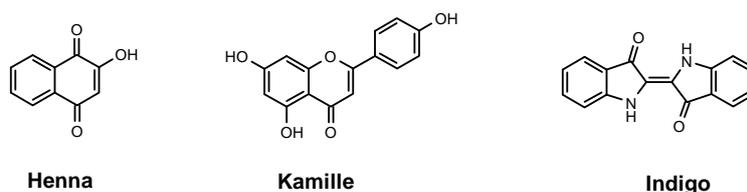


Abbildung 26: Pflanzliche Haarfärbemittel

Erst Ende des 19. Jahrhunderts wurden die ersten synthetischen Färbemittel entwickelt und angewendet. 1854 synthetisierte A.W. Hoffmann das Oxidationshaarfärbemittel para-Phenylendiamin („Para“). Para wurde zu dem bekanntesten Haarfärbemittel der damaligen Zeit. 1883 wurde das französische und 1888 das deutsche Patent über Para erteilt. Die Struktur dieser Verbindung wurde 1894 von Bandrowski geklärt, weshalb diese Verbindung auch als Bandrowski Base (2,5-Diamino-1,4-benzochinon-bis[4-amino-phenylimin]) bezeichnet wird [87].

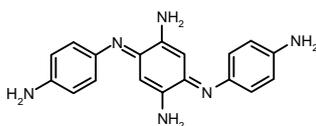


Abbildung 27: Bandrowski Base

Haarfärbemittel müssen leicht auswaschbar, abrieb- und lichtbeständig sein sowie gegen Witterungseinflüsse beständig sein. Die Eindringtiefe und Platzierung der Farbstoffmoleküle beeinflusst die Beständigkeit eines Haarfärbemittels [88]. Sie werden deshalb nach ihrer Haltbarkeit in drei Gruppen eingeteilt: Temporäre Färbemittel (Tönungsfestiger; wasserlösliche Färbemittel; Direktfarbstoffe mit großer Molmasse), Semipermanente Färbemittel (Tönungen; Metallsalzlösungen und pflanzliche Haarfärbemittel; kationische und anionische Farbstoffe und nicht-ionische Direktfarbstoffe mit geringer Molmasse) und

Permanente Färbemittel (Oxidationshaarfarben). Temporäre Färbemittel weisen eine geringe Affinität zum Haarkeratin auf und verbleiben somit auf der Haaroberfläche (Kutikula), wodurch die Farbe durch einmaliges Haare waschen wieder entfernt wird. Semipermanente Färbemittel weisen eine höhere Keratinaffinität auf und dringen aufgrund der geringeren Molekülmasse in die Kutikula des Haares ein, was eine erhöhte Waschechtheit hervorruft. Sie sind über mehreren Haarwäschen beständig. Die temporären und semipermanenten Haarfärbemittel werden auch „direktziehende Farbmittel“ genannt, da der Farbstoff in endgültiger Form vorliegt und nur auf das Haar aufgetragen wird. Permanente Farbstoffe diffundieren in das Haarinnere (Cortex) und bilden sich erst dort. Dadurch sind sie gegen Licht und Haarwäsche beständig und werden nur durch den natürlichen Haarwuchs beeinflusst. Der Marktanteil an permanenten Färbemitteln liegt bei 80%.

Oxidationshaarfarben setzen sich aus mehreren Komponenten zusammen: Entwickler (Oxidationsbasen), Kuppler (Nuancierer), Ammoniak oder Mono- bzw. Triethanolamin (Alkalisierungsmittel) und Wasserstoffperoxid (Oxidationsmittel). Sie bilden die so genannten farblosen Vorstufen. Als Entwickler werden aromatische und heteroaromatische Verbindungen mit mindestens zwei Elektronendonorsubstituenten (Amino-, Hydroxygruppen) in ortho- oder para-Stellung verwendet (p-/o-Phenylendiamin, p-/o-Aminophenol), da diese das Redoxpotential herabsenken und die Verbindung leicht oxidierbar machen. Als Kuppler werden aromatische Verbindungen mit Amin- oder Hydroxygruppen in m-Stellung (m-Phenylendiamin, m-Aminophenol, m-Dihydroxybenzol) und deren Derivate eingesetzt. Das benötigte Oxidationsmittel hat zwei Aufgaben: es startet die Farbstoffbildung und zerstört die Melaninpigmente, wodurch eine aufhellende Färbung ermöglicht wird. Das Alkalisierungsmittel führt zu einem optimalen pH-Bereich von 9,5 und zur Verbesserung der Penetration. Durch Kombination verschiedener Kuppler und Entwickler lassen sich fast alle Farben herstellen. Zur Farbstoffbildung kommt es aufgrund von Oxidations- und Kupplungsreaktionen zwischen den einzelnen Komponenten. Die Farbstoffbildung erfolgt in drei Schritten [89-98] und wird am Beispiel der Reaktion zwischen p-Phenylenamin als Entwickler und m-Phenylenamin als Kuppler erläutert:

1. Oxidation des p-Phenylendiamins (Entwickler) mit Wasserstoffperoxid zum Chinodiimin. Dieses liegt mit seiner protonierten Form im Gleichgewicht.
2. Das protonierte Diimin wird von einem nucleophilen Kuppler angegriffen. Es bildet sich ein Leukofarbstoff (Triaminophenylamin).
3. Eine zweite Oxidation durch ein Chinodiimin (CDI) liefert den Indaminfarbstoff (Chinoiminfarbstoff).

Ein Überschuss an Entwicklerlösung kann eine Polymerisation zur Folge haben.

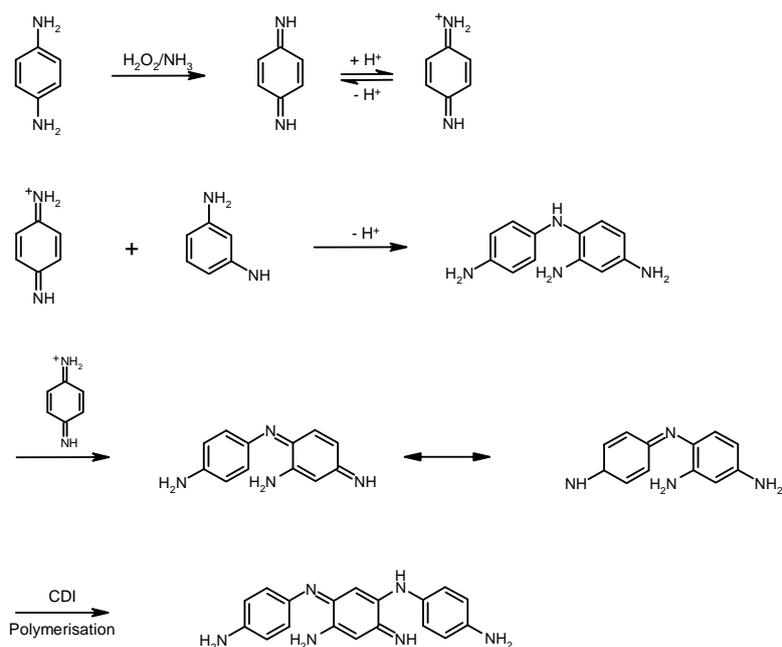


Abbildung 28: Mechanismus der Farbstoffbildung

In den letzten Jahren wurden von den Firmen L`Oreal und Henkel auch Haarfarben auf der Basis von Schiff'schen Basen (Azomethin) entwickelt. Es sind Kondensationsprodukte aus Carbonylverbindungen und primären Aminen. Die ersten Patente basierten auf der Kondensationsreaktion zwischen Isatin und verschiedenen aromatischen Aminen [99-102], die zu gelben, orangen und roten Haarfarben führten. Dieses System wurde dann auch auf andere Carbonylsysteme wie Ninhydrinderivate, Isobarbitursäure, Alloxan und Chinisatinderivate mit Erfolg erweitert [103, 104].

5. Experimentelle Entwicklung

Wie bereits einführend dargestellt kann bei Modellexperimenten zur Kombinatorischen Chemie kein System gewählt werden, das eine aufwendige Detektion der einzelnen Substanzen notwendig macht. Insofern erfolgte die Konzentration auf die drei bereits in Kapitel 4 erwähnten Farbstoffsysteme. Ausschlaggebend für die Auswahl der einzelnen Farbstoffe war dabei der einfache synthetische Zugang (schnell und überwiegend bei Raumtemperatur ablaufende Reaktionen), die ein Ergebnis in einem Reaktionsschritt liefern, die einfache Zugänglichkeit der Edukte sowie die Möglichkeit ein Ergebnis mit bloßem Auge zu sehen. Letzteres Argument spielt bei Azofarbstoffe eine große Rolle, da hier leicht zugängliche Systeme überwiegend Gelb-, Orange und Rottöne ergeben, die oftmals nur feine Nuancierungen zeigen, was für den Schulversuch problematisch ist. Nicht zu vergessen ist gerade bei Azofarbstoffen das Problem, mit Edukten zu arbeiten, die eine möglichst geringe Toxizität haben.

Aufgrund ihrer Vielfalt an Farben sowie ihrer leichten Synthese bilden Azofarbstoffe, Fluoreszenzfarbstoffe basierend auf der Knoevenagel-Reaktion sowie Oxidationsfarbstoffe gute Modellsysteme für das Aufzeigen der Funktionsweise der Kombinatorischen Chemie.

5.1. Azofarbstoffe

Um Azofarbstoffe auf einer Festphase zu synthetisieren, kann entweder der Vorläufer des Diazoniumsalzes oder die Kupplungskomponente auf den Träger gekoppelt werden. Beides setzt entsprechende Substituenten bei den Edukten voraus. Da für die Schulversuche teure Festphasen nicht in Frage kommen, wurde in einem ersten Schritt in Vorversuchen käufliche Ionenaustauscher auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Belegung eines sauren Ionenaustauscher mit einer Diazoniumkomponente zwar gelingt, nach Diazotierung und Kupplung ein Teil des entstehenden Farbstoffs jedoch wieder von der Festphase abgelöst wird, bedingt durch das alkalische Kupplungsmedium. Erfolgreich ist es dagegen basische Ionenaustauscher zu verwenden und diese zunächst mit der Kupplungskomponente zu belegen. Nach eingehenden Versuchen haben sich schwach

basische Ionenaustauscher, wie sie auch für die Wasseraufbereitung verwendet werden, bewährt.

Die Synthese von Azofarbstoffen basiert auf der Azokupplung zwischen einer Kupplungskomponente und einer Azokomponente [14]. Hierzu wird die Azokomponente, ein aromatisches Amin, durch Reaktion mit Natriumnitrit in saurer Lösung in ein Diazoniumsalz überführt. Anschließend wird die Diazoniumsalzlösung mit der Kupplungskomponente, Phenol oder Naphthol, in alkalischer Lösung vereinigt, so dass sich infolge einer elektrophilen Substitution ein Azofarbstoff bildet (Abbildung 29)⁴.

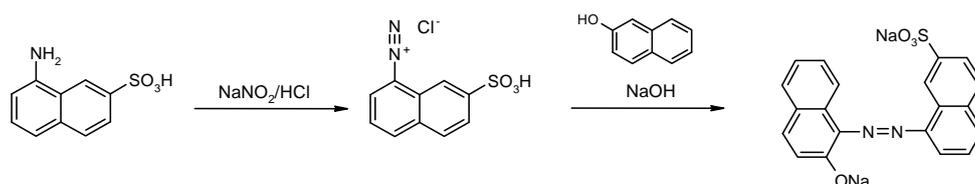


Abbildung 29: Synthese eines Azofarbstoffs aus Naphthylamin-7-sulfonsäure und 2-Naphthol

Für die Durchführung der Festphasensynthese werden schwach basische Ionenaustauscher eingesetzt. Diese sind aus einem Polystyrolgerüst mit einer tertiären Aminogruppe sowie einem Hydroxidion als Gegenion aufgebaut (Abbildung 30). Dieses Hydroxidion kann innerhalb kurzer Zeit gegen ein anderes Anion ausgetauscht werden. Das Phenol/Naphthol wird als Phenolat/Naphtholat gebunden (Abbildung 31). Da die Reagenzien im Überschuss eingesetzt werden, kommt es zu einem vollständigen Ionenaustausch und das überschüssige Reagenz kann durch simple Filtration und Waschen mit destilliertem Wasser entfernt werden. In einem weiteren Schritt wird die Bildung des Azofarbstoffs durch Umsetzung mit dem Diazoniumsalz vollendet. Die Synthese des Azofarbstoffs erfolgt ausschließlich auf dem Ionenaustauscher, was an der Färbung des Ionenaustauschers sowie der Farblosigkeit der Lösung erkennbar ist.

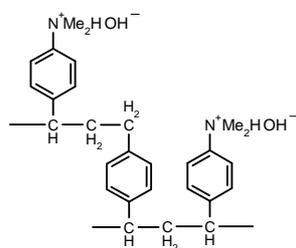


Abbildung 30: Schwach basischer Ionenaustauscher

⁴ Da die Synthesestrategien im Vordergrund stehen werden im Folgenden zwar alle Strukturformeln der gebildeten Farbstoffe aufgeführt, jedoch wird auf die Nomenklaturbezeichnung verzichtet.

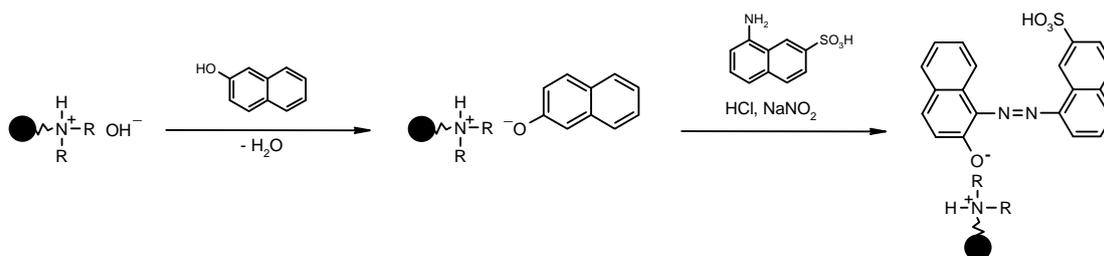


Abbildung 31: Festphasensynthese eines Monoazofarbstoffs

Der entstandene Azofarbstoff kann durch Einwirkung einer Mischung aus Ethanol und Natronlauge durch Ionenaustausch von den Perlen entfernt werden (Abbildung 32). Die Ablösung des Farbstoffes von der Festphase ist nach ca. einer Stunde abgeschlossen. Werden stark basische Ionenaustauscher verwendet, so kann der auf der Festphase synthetisierte Farbstoff nicht vom Träger gelöst werden.

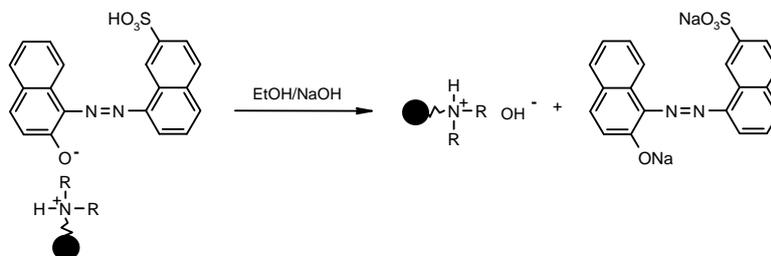


Abbildung 32: Gewinnung des Azofarbstoffs

Die Erschließung kombinatorischer Mehrstufensynthesen kann durch den Umsatz kupplungsfähiger Azofarbstoffe mit einem weiteren Diazoniumsalz verwirklicht werden. Die so entstandenen Azofarbstoffe werden als Bisazofarbstoffe bezeichnet (Abbildung 33).

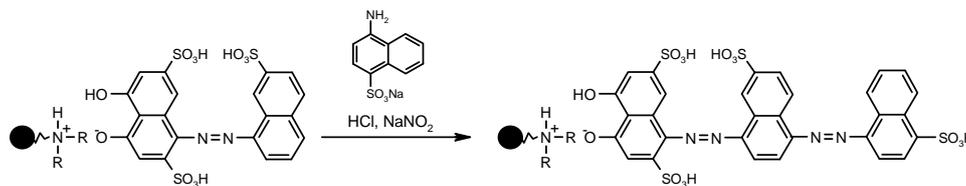


Abbildung 33: Beispiel einer Synthese eines Bisazofarbstoffs

Ein weiteres Beispiel für eine mehrstufige Synthese bilden die verlackten Azofarbstoffe. Hierbei werden die Monoazofarbstoffe mit Metallionen (hier Kupferionen) in Salze der freien Säure überführt (Abbildung 34).

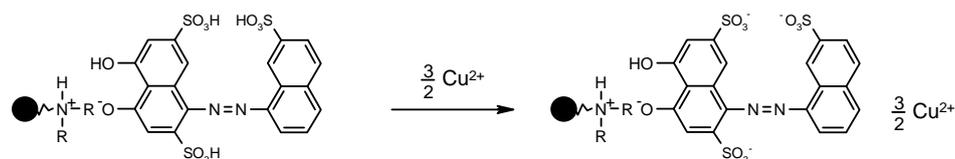


Abbildung 34: Verlackung eines Azofarbstoffs am Beispiel der Bildung des Kupfersalzes

5.1.1. Parallelsynthese von Azofarbstoffen

Die Parallelsynthese von Azofarbstoffen kann mit folgenden Methoden durchgeführt werden:

- Synthese auf Tüpfelplatten
- Synthese mit Overheadfolie
- Spot-Methode
- Pin-Methode

Hierbei stellt die Synthese auf Tüpfelplatten die einfachste Variante der Parallelsynthese dar, da diese handlich sind und eine einfache Durchführung erlauben. In jeder Mulde der Tüpfelplatte wird auf wenigen Ionenaustauscherperlen ein einziger Farbstoff synthetisiert. Hierzu werden in die Mulden der Tüpfelplatte der Ionenaustauscher und die Kupplungskomponenten gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit werden die überschüssigen Lösungen entfernt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die senkrechten Reihen werden mit den Diazoniumsalzlösungen versetzt. Die in Überschuss eingesetzten Reagenzien sowie das Washwasser der Perlen werden mit einer Pasteurpipette entfernt. Auch die Durchführung dieser Synthese in Reaktionsgläsern ist möglich, jedoch ist dieses mit einem größeren Aufwand beim Entfernen der überschüssigen Reagenzien sowie beim Waschen verbunden.

Mit Hilfe von Overheadfolien kann eine weitere Variante der Parallelsynthese aufgezeigt werden. Der Ionenaustauscher wird mit einem Klebefilm auf der Folie fixiert, so dass eine einlagige Schicht des Ionenaustauschers entsteht. Zuschneiden der präparierten Folie in gleich große Streifen erlaubt eine Handhabung wie Teststreifen, so dass diese in die Reaktionslösung getaucht werden können (Abbildung 35). Zunächst werden die beschichteten Folienstreifen in die jeweilige Kupplungskomponente getaucht und nach einer kurzen Einwirkzeit mit destilliertem Wasser gewaschen. Im nächsten Schritt werden diese in die entsprechende Diazoniumsalzlösung getaucht und ebenfalls mit destilliertem Wasser gewaschen. Werden für

diesen Versuch große Reagenzgläser verwendet, so eignet sich dieser Versuch besonders gut für Demonstrationen.

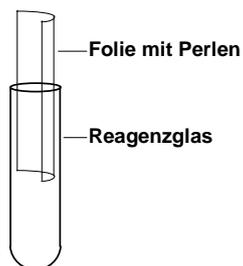


Abbildung 35: Parallelsynthese mit Folie im Reagenzglas (Versuchsaufbau)

Bei der Pin-Methode werden mit der Festphase beschichtete Polyethylenstäbchen verwendet, die in Reihen auf einer Platte angeordnet sind (Abbildung 36). Im Chemieunterricht werden halbierte Wattestäbchen als Pins eingesetzt, die in vorgebohrte Löcher eines Holzbrettchens oder einer Styroporplatte geklebt und mit Ionenaustauschern beschichtet werden. Die Position der synthetisierten Produkte an den entsprechenden Pins ist zu jedem Zeitpunkt der Synthese genau definiert.

Die Reagenzgläser mit den Kupplungskomponenten werden nebeneinander in das Reagenzglasgestell gestellt. Nacheinander wird jede Reihe der Pins in einem Schritt in die Kupplungskomponentenlösungen (hier: A, B und C) getaucht und nach einer kurzen Einwirkzeit mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Reagenzgläser mit den Diazoniumsalzlösungen werden ebenfalls nebeneinander in das Reagenzglasgestell gesteckt. Die Pins werden gegenüber der ersten Vorgehensweise um 90° gedreht und die oben dargestellte Arbeitsoperation sinngemäß wiederholt. Die Pins mit der gleichen Kupplungskomponente werden gleichzeitig mit den Diazoniumsalzlösungen (hier: D, E und F) umgesetzt und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen.

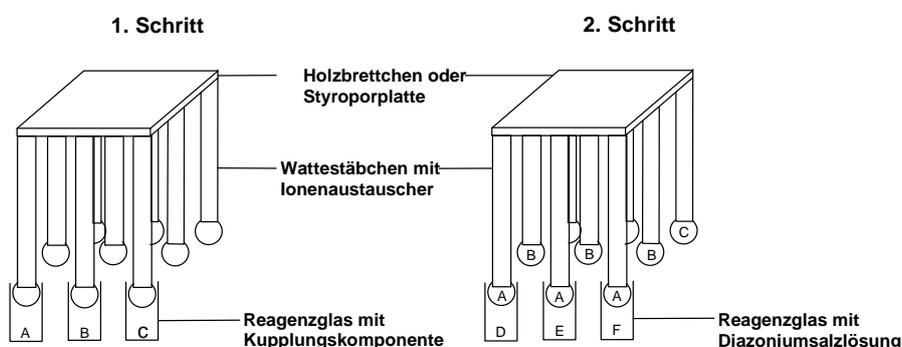


Abbildung 36: Pin-Synthese

Eine weitere Möglichkeit der parallelen Synthese bildet die Spot-Methode (Abbildung 37). Hierzu wird eine gewöhnliche Overheadfolie mit einem doppelseitigen Klebefilm beklebt, auf dem wiederum der Ionenaustauscher fixiert wird. Auf dem Klebefilm entsteht eine geschlossene einlagige Schicht Ionenaustauscher als Festphase. Die Farbstoffe werden durch punktgenaues Pipettieren der einzelnen Substanzlösungen sowie des Waschwassers an genau definierten Positionen synthetisiert. Die Lösungen werden mit einer Pasteurpipette auf die Folie aufgetragen. Von jeder der Lösungen werden nebeneinander mit etwa 2 cm Abstand Proben auf die Folie aufgetragen. Man erhält waagerechte Reihen mit Tropfen der gleichen Kupplungskomponente. Nach einer kurzen Einwirkzeit werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette entfernt. Anschließend wird jede senkrechte Reihe mit der gleichen Diazoniumsalzlösung versetzt und nach einer kurzen Einwirkzeit werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette entfernt.

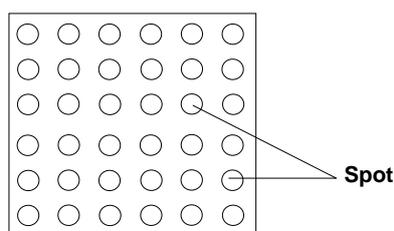
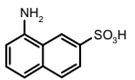
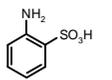
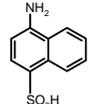
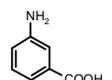
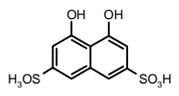
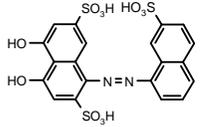
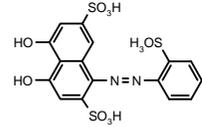
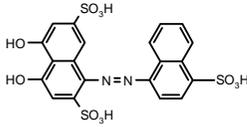
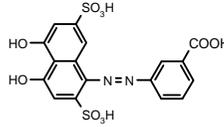
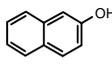
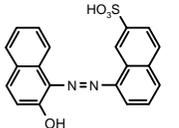
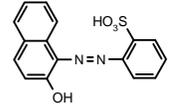
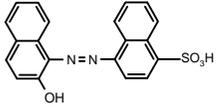
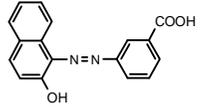
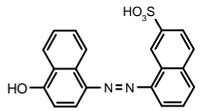
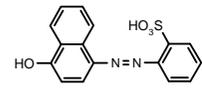
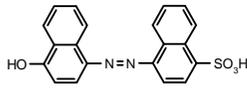
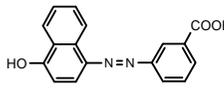
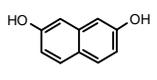
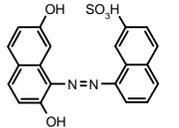
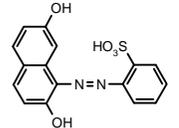
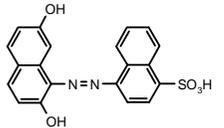
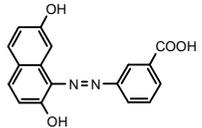
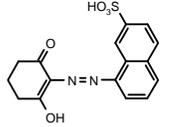
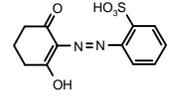
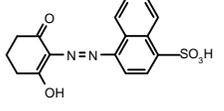
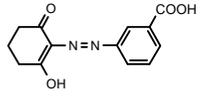


Abbildung 37. Spot-Methode

In den nachfolgenden Tabellen sind die im Kapitel 6 durch Parallelsynthese hergestellten Azofarbstoffe dargestellt sowie die durch Parallelsynthese realisierbaren Systeme aufgelistet.

<p>Azokomponente</p> <p>Kuppler</p>	 Naphthylamin-7-sulfonsäure	 Anilin-2-sulfonsäure	 Naphthionsäure	 3-Aminobenzoesäure
 Chromotropsäure	 lila	 rosa	 violett	 lila
 2-Naphthol	 rosa	 orange	 rosa	 orange
 1-Naphthol	 rosa	 orange	 rosa	 orange
 2,7-Dihydroxynaphthalin	 rosa	 orange	 rosa	 orange
 1,3-Cyclohexandion	 gelb	 hellgelb	 gelb	 gelb

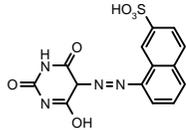
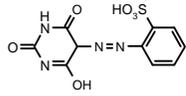
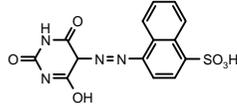
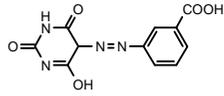
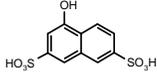
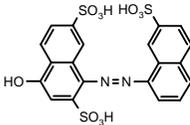
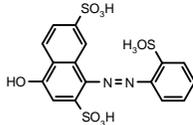
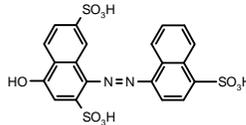
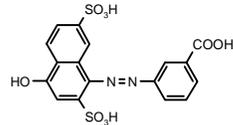
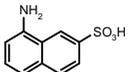
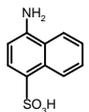
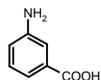
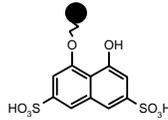
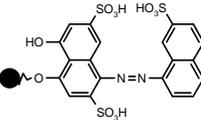
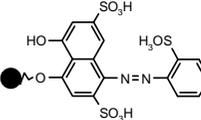
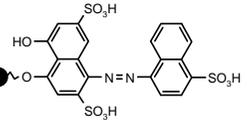
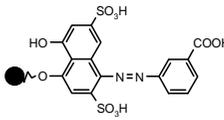
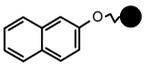
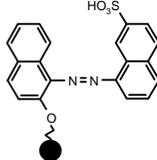
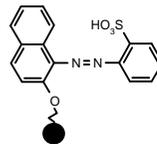
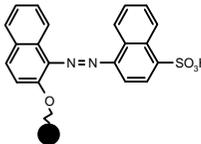
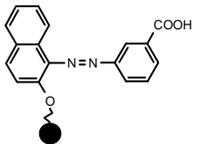
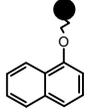
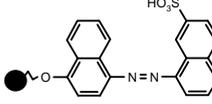
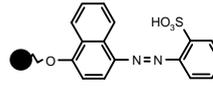
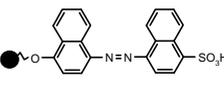
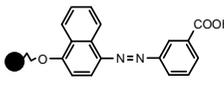
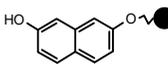
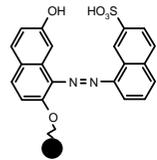
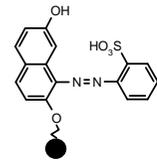
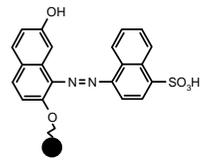
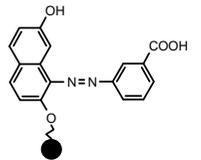
 <p>Barbitursäure</p>	 <p>gelb</p>	 <p>gelb</p>	 <p>gelb</p>	 <p>gelb</p>
 <p>1-Naphthol-3,6-Disulfonsäure</p>	 <p>lila</p>	 <p>rosa</p>	 <p>violett</p>	 <p>lila</p>

Tabelle 2: Azofarbstoffe

<p>Azokomponente</p> <p>Kuppler</p>	 <p>Naphthylamin-7-sulfonsäure</p>	 <p>Anilin-2-sulfonsäure</p>	 <p>Naphthionsäure</p>	 <p>3-Aminobenzoesäure</p>
 <p>Chromotropensäure</p>	 <p>lila</p>	 <p>rosa</p>	 <p>violett</p>	 <p>lila</p>
 <p>2-Naphthol</p>	 <p>rosa</p>	 <p>orange</p>	 <p>rosa</p>	 <p>orange</p>
 <p>1-Naphthol</p>	 <p>rosa</p>	 <p>orange</p>	 <p>rosa</p>	 <p>orange</p>
 <p>2,7-Dihydroxynaphthalin</p>	 <p>rosa</p>	 <p>orange</p>	 <p>rosa</p>	 <p>orange</p>

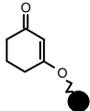
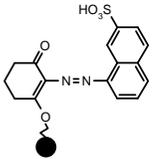
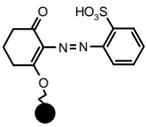
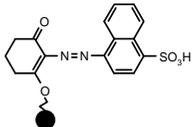
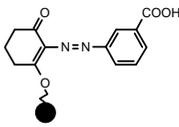
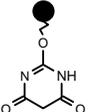
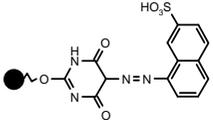
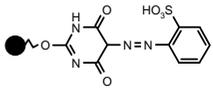
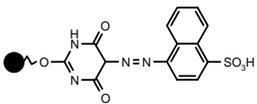
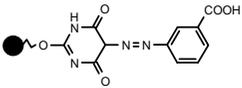
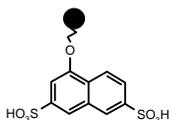
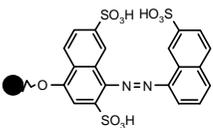
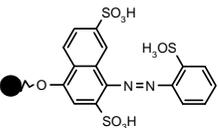
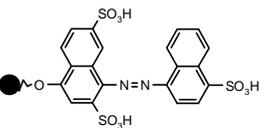
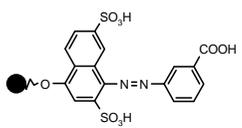
 <p>1,3-Cyclohexandion</p>	 <p>gelb</p>	 <p>hellgelb</p>	 <p>gelb</p>	 <p>gelb</p>
 <p>Barbitursäure</p>	 <p>gelb</p>	 <p>gelb</p>	 <p>gelb</p>	 <p>gelb</p>
 <p>1-Naphthol-3,6-Disulfonsäure</p>	 <p>lila</p>	 <p>rosa</p>	 <p>violett</p>	 <p>lila</p>

Tabelle 3: Festphasengebundene Azofarbstoffe

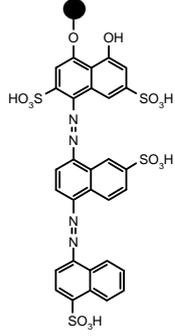
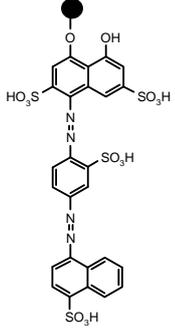
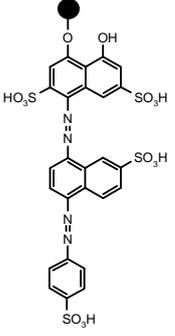
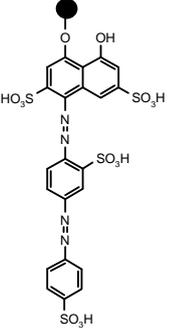
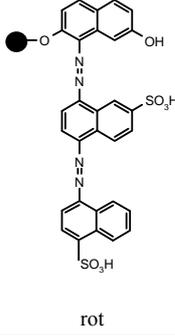
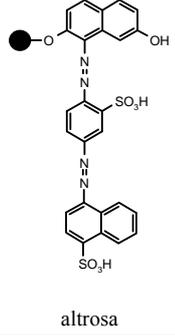
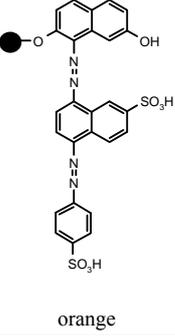
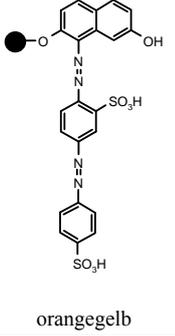
 <p>blauviolett</p>	 <p>violett</p>	 <p>flieder</p>	 <p>rosa</p>
 <p>rot</p>	 <p>altrosa</p>	 <p>orange</p>	 <p>orangegelb</p>

Tabelle 4: Festphasengebundene Bisazofarbstoffe

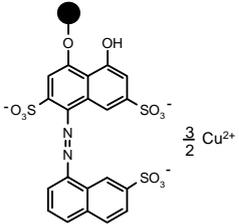
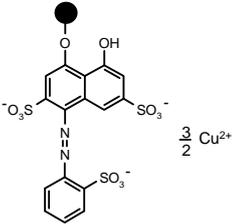
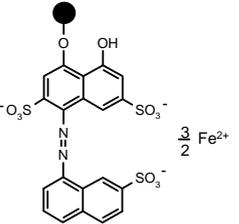
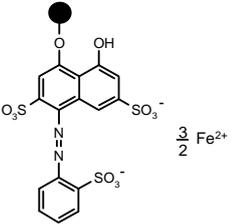
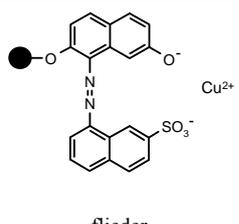
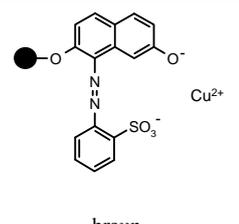
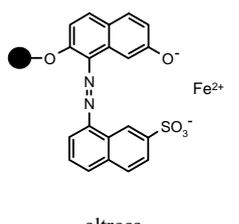
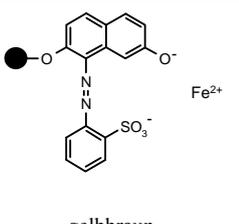
 <p>flieder</p>	 <p>rosa</p>	 <p>blau</p>	 <p>flieder</p>
 <p>flieder</p>	 <p>braun</p>	 <p>altrosa</p>	 <p>gelbbraun</p>

Tabelle 5: Festphasengebundene verlackte Azofarbstoffe

System	1. Komponente	2. Komponente	3. Komponente
2 × 2	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 2-Naphthol	Naphthylamin-7-sulfonsäure Anilin-2-sulfonsäure oder Naphthionsäure Natriumsalz Anilin-2-sulfonsäure Als Ersatz für Anilin-2-sulfonsäure kann Sulfanilsäure oder 3-Aminobenzoessäure dienen.	-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz		-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 1,3-Cyclohexandion		-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 2,7-Dihydroxynaphthalin		-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 1-Naphthol-4-sulfonsäure Natriumsalz		-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat Barbitursäure		-

3 × 3	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 2-Naphthol 1,3-Cyclohexandion	Naphthylamin-7-sulfonsäure Ailin-2-sulfonsäure Naphthionsäure Natriumsalz oder Naphthylamin-7-sulfonsäure Anilin-2-sulfonsäure 3-Aminobenzoessäure Als Ersatz für Anilin-2-sulfonsäure kann Sulfanilsäure dienen.	-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 2,7-Dihydroxynaphthalin 1,3-Cyclohexandion		-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz 1,3-Cyclohexandion		-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 1-Naphthol-4-sulfonsäure Natriumsalz 1,3-Cyclohexandion		-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 2,7-Dihydroxynaphthalin 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure Natriumsalz		
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 1-Naphthol Barbitursäure		

4 × 4	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 1-Naphthol 1,3-Cyclohexandion 2,7-Dihydroxynaphthalin	Naphthylamin-7-sulfonsäure Anilin-2-sulfonsäure Naphthionsäure Natriumsalz 3-Aminobenzoessäure	-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 2,7-Dihydroxynaphthalin 1,3-Cyclohexandion 2-Naphthol		-
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 2,7-Dihydroxynaphthalin 1,3-Cyclohexandion 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz		-
5 × 5	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 1-Naphthol 1,3-Cyclohexandion 2,7-Dihydroxynaphthalin 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz	Naphthylamin-7-sulfonsäure Anilin-2-sulfonsäure Naphthionsäure Natriumsalz 3-Aminobenzoessäure Sulfanilsäure	-
2 × 2 × 2	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 2,7-Dihydroxynaphthalin	Naphthylamin-7-sulfonsäure Anilin-2-sulfonsäure	Naphthionsäure Natriumsalz Sulfanilsäure
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 2,7-Dihydroxynaphthalin		Eisen-(II)-sulfat Kupfersulfat-Pentahydrat
	Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat 1-Naphthol-3,6-diulfonsäure Natriumsalz		

Tabelle 6: Übersicht kombinatorischer Systeme der Azofarbstoffe

5.1.2. Split and Combine-Synthese

Die einfachste Variante der Split and Combine-Synthese stellt das 2×2 -System dar, wobei zwei Kupplungskomponenten mit zwei Azokomponenten kombiniert werden. Die nachstehende Abbildung 38 zeigt das Prinzip⁵ am Beispiel der Umsetzung von Chromotropsäure Dinatriumsalz und 2-Naphthol als Kupplungskomponenten sowie Naphthylamin-7-sulfonsäure und Anilin-2-sulfonsäure als Azokomponenten. Die Kupplungskomponentenlösungen werden jeweils in einem Reagenzglas mit dem Ionenaustauscher versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend werden die Perlen in einem Becherglas gemischt und auf zwei neue Reagenzgläser verteilt. Je eine der Diazoniumsalzlösungen wird in je eines der Reagenzgläser mit vorbereitetem Ionenaustauscher gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit werden die überschüssigen Lösungen abfiltriert und die Perlen gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen.

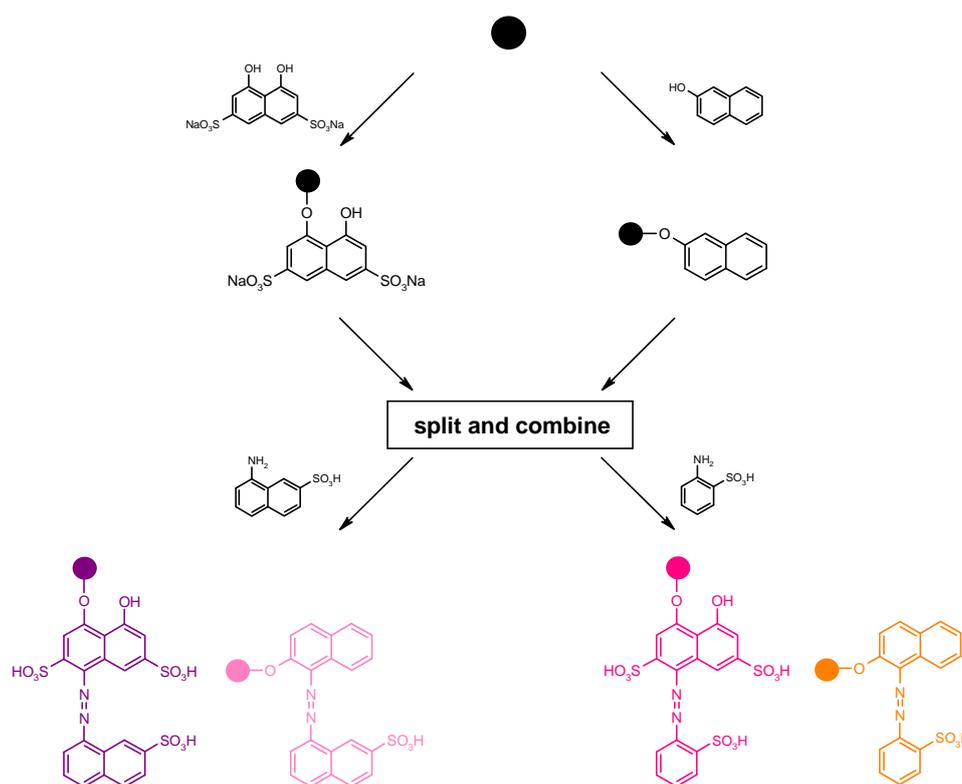


Abbildung 38: Split and Combine-Synthese – 2×2 -System (Reaktionsschema)

Die Split and Combine-Synthese kann auf verschiedene Systeme angewendet werden (Tabelle 6) und kann nicht nur für Azofarbstoffe sondern auch für verlackte Azofarbstoffe sowie Bisazofarbstoffe angewendet werden, deren Formelschemata in den nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 39- Abbildung 40) wiedergegeben sind.

⁵ In den Formelschemata wird die Bindung zum Ionenaustauscher nur abgekürzt dargestellt.

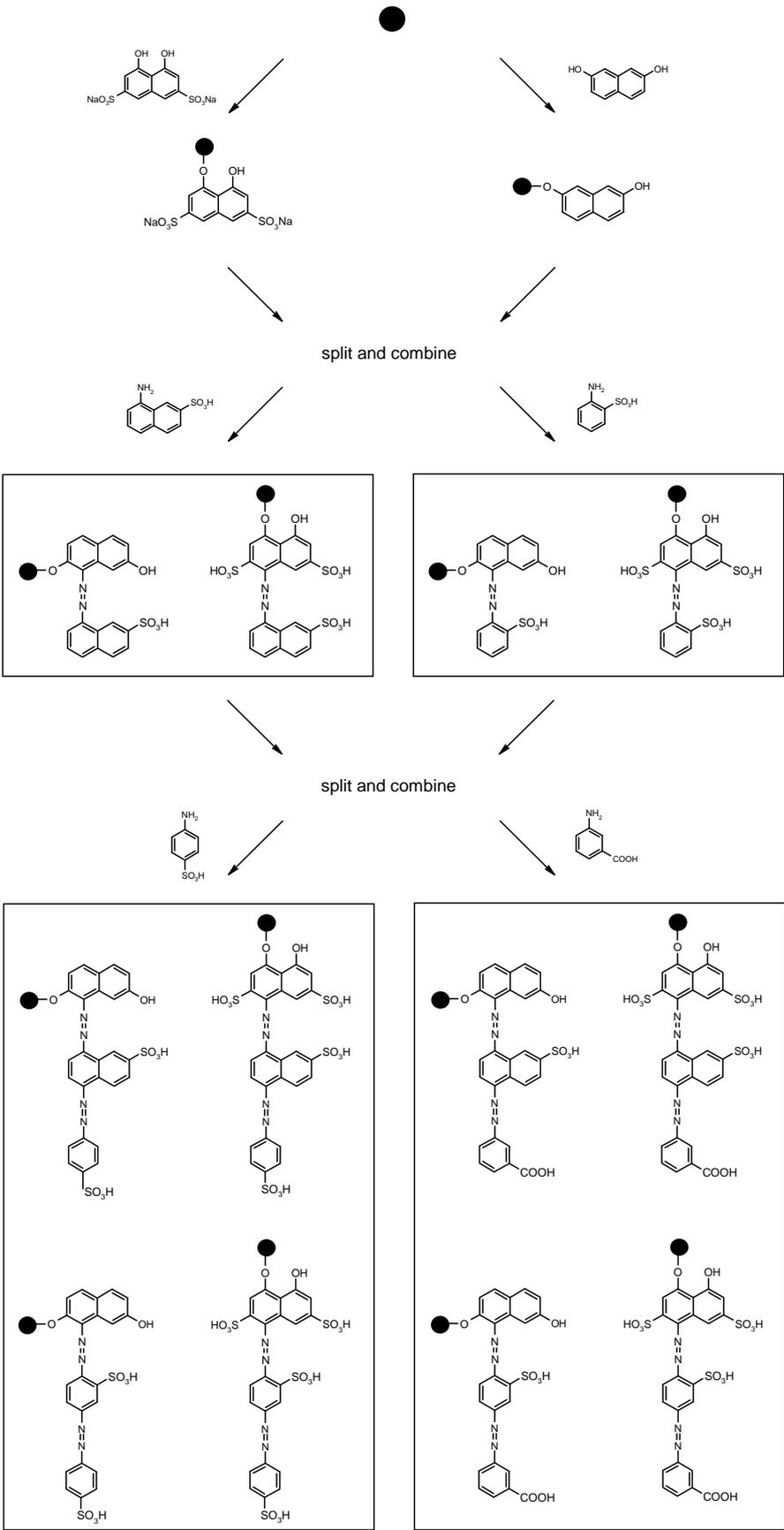


Abbildung 39: Split and Combine-Synthese – $2 \times 2 \times 2$ -System von Bisazofarbstoffen (Reaktionsschema)

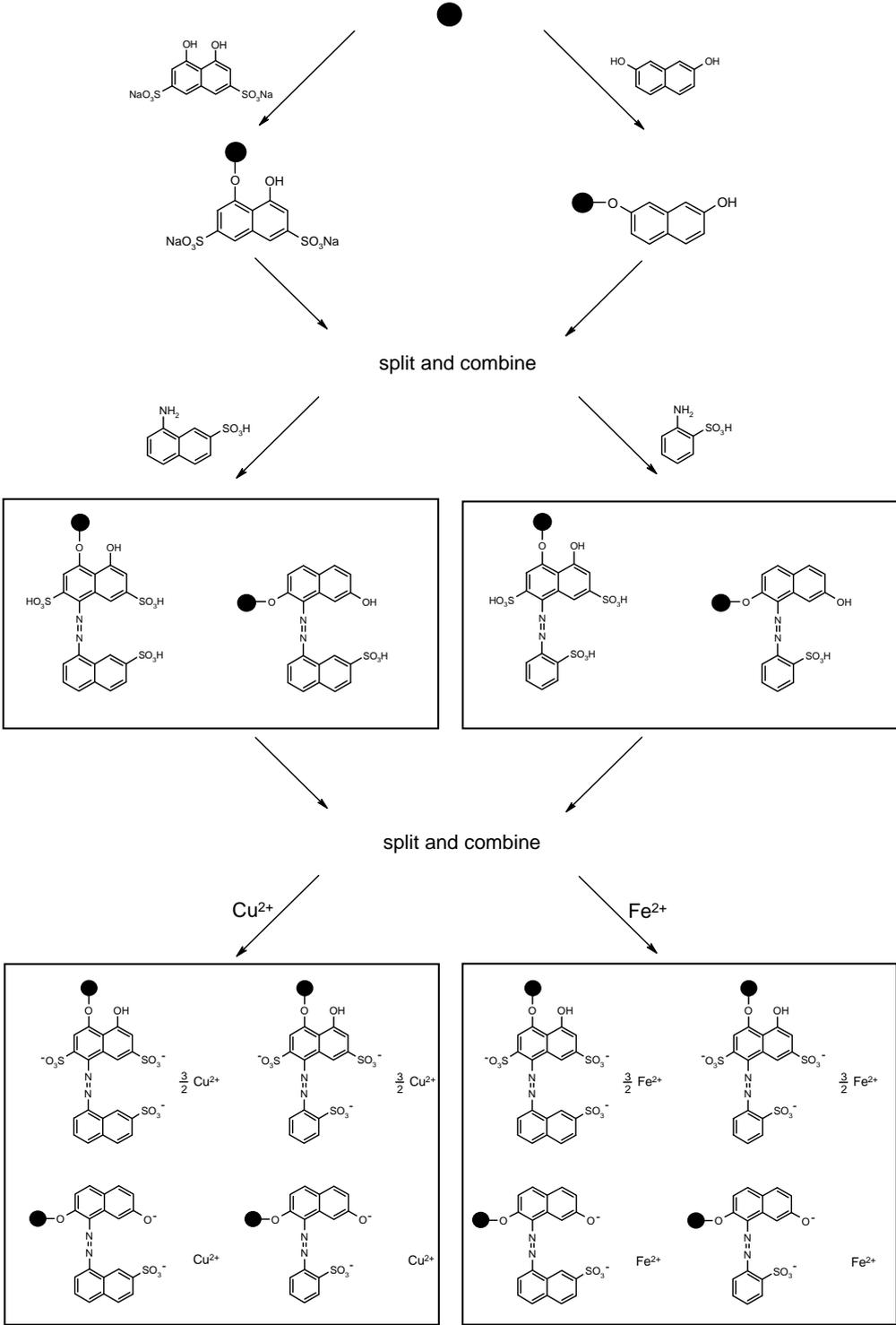


Abbildung 40: Split and Combine-Synthese – 2×2 -System von verlackten Azofarbstoffen (Reaktionsschema)

5.1.3. Teabag-Methode, „Schnipselmethode“ und gefäßcodierte Methode

Eine Erweiterung der Split and Combine-Synthese stellen die Teabag-Methode, die von uns entwickelte Schnipselmethode sowie die gefäßcodierte Methode dar. Die mit diesen Methoden realisierbaren Systeme sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Bei der Durchführung der Teabag-Methode finden im Schulversuch herkömmliche Teebeutel, die mit Ionenaustauschern gefüllt sind, sowie Bechergläser als Reaktionsgefäße Anwendung (Abbildung 41). Die weitere Vorgehensweise entspricht der klassischen Split and Combine-Synthese. Da die Teebeutel überschüssige Reagenzien zurückhalten, müssen die Waschvorgänge sehr gründlich durchgeführt werden. Zum besseren Erkennen der entstandenen Farbstoffe auf dem Ionenaustauscher sollten die Teebeutel geöffnet werden.

Die Teebeutel A werden in die Kupplungskomponentenlösung A getaucht, die Teebeutel B in die Kupplungskomponentenlösung B, die Teebeutel C in die Kupplungskomponentenlösung C. Anschließend werden die Teebeutel aus den Lösungen genommen und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. In jede der Diazoniumsalzlösungen wird jeweils ein Teebeutel mit der Beschriftung A, B und C getaucht. Nach einer kurzen Einwirkzeit werden die Teebeutel aus den Lösungen entfernt und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen.

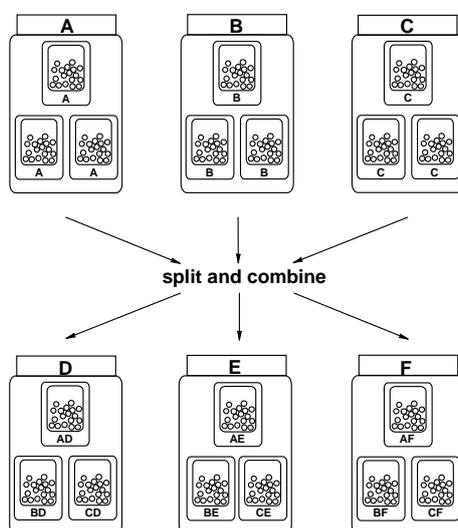


Abbildung 41: Teabag-Methode

Um die Schnipselmethode durchführen zu können, werden aus einer gewöhnlichen Overheadfolie unterschiedliche Formen wie Dreiecke, Rechtecke und Kreise ausgeschnitten, wodurch eine Formcodierung erreicht wird (Abbildung 42). Diese werden dann auf einer Seite mit einem doppelseitigen Klebefilm präpariert, auf dem der Ionenaustauscher fixiert

wird. Anschließend geht man nach der klassischen Split and Combine-Synthese vor, d. h. die Dreiecke werden mit Substanz A, die Rechtecke mit Substanz B usw. zur Reaktion gebracht. Nach ca. 2 min Einwirkzeit werden die Folienstücke mit einer Pinzette aus den Lösungen genommen und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. In nächsten Schritt werden in jede der Diazoniumsalzlösungen jeweils ein Rechteck, ein Dreieck und ein Quadrat getaucht. Nach ca. 1 min Einwirkzeit werden die Overheadfolien mit der Pinzette aus den Lösungen entnommen und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen.

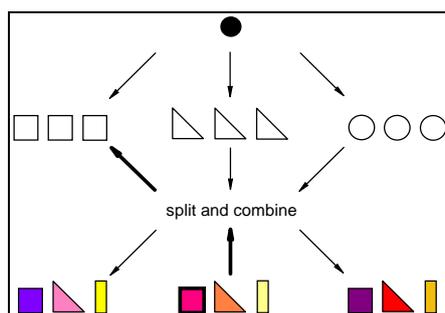


Abbildung 42: Schnipselmethode

Zur Durchführung der gefäßcodierten Synthesemethode macht man sich die Farbigkeit von Gefäßen und deren Deckeln zu nutze. Jede Farbe eines einzelnen Deckels oder Gefäßes codiert ein bestimmtes Reagenz. Auch chemisch inerte Glaskugeln unterschiedlicher Farben können zur Codierung verwendet werden. Sie werden einfach in das Reaktionsgefäß hineingelegt, wobei jede Farbe einem bestimmten Reagenz zugeordnet ist. In den hier entwickelten Experimenten werden farbige Reaktionstubes sowie farbige Aufkleber für die Deckel eingesetzt. Die weitere Vorgehensweise entspricht der klassischen Split and Combine-Synthese. In jedes Reaktionsgefäß wird der Ionenaustauscher gegeben. In die roten Gefäße wird die Lösung der Kupplungskomponente A, in die grünen die Lösung der Kupplungskomponente B und in die blauen die Lösung der Kupplungskomponente C gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit wird die überschüssige Reaktionslösung mit einer Pasteurpipette entfernt und die Perlen mit destilliertem Wasser mit Hilfe einer Pasteurpipette gewaschen. Je ein rotes, blaues und grünes Gefäß wird mit einem roten Aufkleber, weitere drei mit einem grünen und letzten drei mit einem blauen Aufkleber versehen. Die Gefäße mit den roten Aufklebern werden mit der Diazoniumsalzlösung D, die mit dem grünen Aufkleber mit der Diazoniumsalzlösung E und die mit dem blauen Aufkleber mit der Diazoniumsalzlösung F versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit wird die überschüssige Reaktionslösung entfernt und die Perlen mit destilliertem Wasser gewaschen.

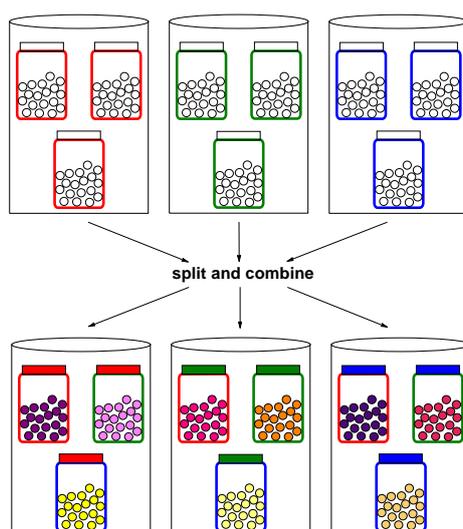


Abbildung 43: Gefäßcodierte Methode

5.2. Fluoreszenzfarbstoffe

5.2.1. Pyridin-Reihe

Fluoreszenzfarbstoffe der Pyridin-Reihe bilden ebenfalls ein gutes Modellsystem zur Einführung in die Kombinatorischen Chemie [105]. Ihre Bildung basiert auf der Knoevenagel-Kondensation, einer durch Pyrrolidin katalysierte Kondensation zwischen einem Aldehyd und einer methylenaktiven Verbindung (Abbildung 44). In dieser Arbeit wurden Benzaldehyd sowie Pyridiniumsalze zur Reaktion gebracht.

Als einführender Versuch wird zunächst ein Fluoreszenzfarbstoff in Lösung synthetisiert. Hierzu werden die Reaktanden in einem Mikrowellenofen 4 min bei 120 W bzw. auf einer Heizplatte 6 min erwärmt. Der Farbstoff wird nicht isoliert. Die Farbstoffbildung wird im UV-Bereich sichtbar.

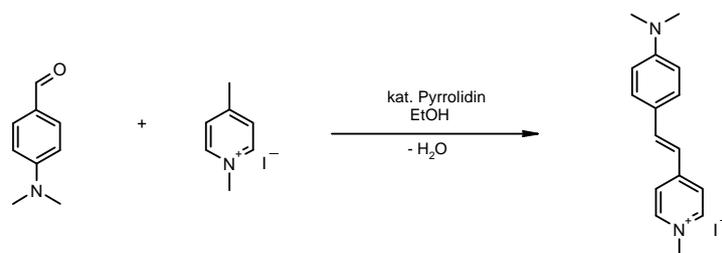


Abbildung 44: Synthese eines Pyridin-Fluoreszenzfarbstoff

Um diese Fluoreszenzfarbstoffe auf einer Festphase synthetisieren zu können, werden stark saure Anionenaustauscher verwendet. Sie sind aus einem vernetzten Polystyrol mit einer Sulfonsäuregruppe als funktionelle Gruppe sowie Natriumionen als Gegenionen aufgebaut (Abbildung 45).

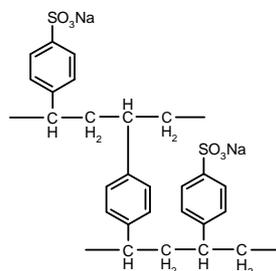


Abbildung 45: Stark saurer Anionenaustauscher

Im ersten Schritt wird die Natrium-Form des Ionenaustauschers mit dem Pyridiniumsalz beladen (Abbildung 46). Der Überschuss an eingesetztem Pyridiniumsalz kann durch Filtration und Waschen entfernt werden. Im zweiten Schritt erfolgt nach Zugabe eines Benzaldehyds, hier: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, sowie des Katalysators Pyrrolidin unter Wärmeentwicklung (Heizplatte: 6 min am Rückfluss erhitzen; Mikrowellenofen: 5 min bei 120 W erhitzen) die Kondensation und damit die Bildung des Fluoreszenzfarbstoffs.

Die Ablösung des Fluoreszenzfarbstoffs von der Festphase verlief mit herkömmlichen Lösungsmitteln sowie Chemikalien (Salzsäure, Natriumchloridlösung, Natriumcarbonatlösung in unterschiedlichen Konzentrationen) ergebnislos. Dies ist ein deutlicher Nachteil dieses Systems aus Sicht der Schulchemie, erscheint aber vor dem Hintergrund der eindrucksvollen fixierten Farbstoffe tolerabel.

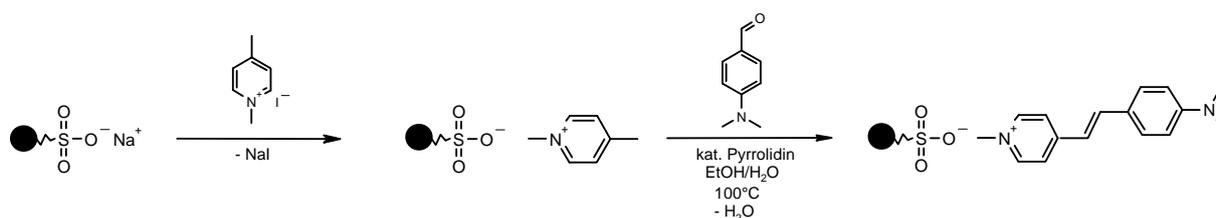


Abbildung 46: Festphasensynthese eines Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffs

Für die Parallelsynthese von Fluoreszenzfarbstoffen der Pyridin-Reihe in Lösung als auch auf der Festphase werden Heizplatten und Mikrowellenöfen verwendet. Als Reaktionsgefäße kommen Schnappdeckelgläser sowie Erlenmeyerkolben zum Einsatz. Bei der Benutzung eines Mikrowellenofens wird Glaswolle zum Verschließen der Reaktionsgefäße verwendet, um ein

Verdampfen der Reaktionslösungen zu vermeiden. Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Formeln der in Lösung sowie auf der Festphase entstandenen Fluoreszenzfarbstoffe (Tabelle 7- Tabelle 8).

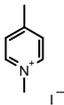
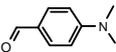
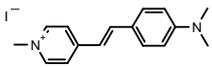
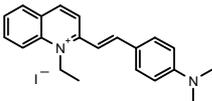
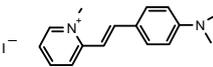
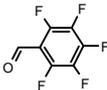
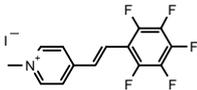
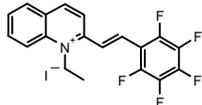
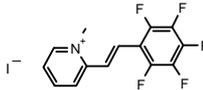
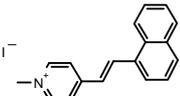
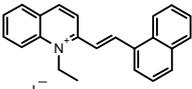
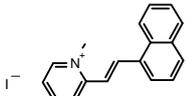
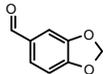
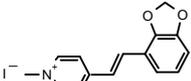
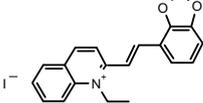
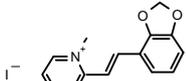
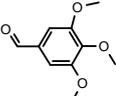
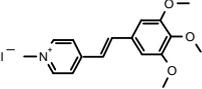
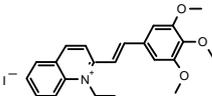
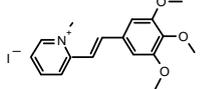
<div style="text-align: center;">Benzaldehyd</div> <div style="text-align: right;">Pyridin</div>	 1,4-Dimethylpyridiniumiodid	 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid	 1,2-Dimethyl-pyridiniumiodid
 4-Dimethylaminobenzaldehyd	 rotorange	 rot	 rotorange
 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzaldehyd	 gelbgrün	 orange	 gelbgrün
 1-Naphthaldehyd	 gelbgrün	 blaugrün	 gelbgrün
 Piperonal	 blaugrün	 gelb	 blaugrün
 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd	 gelbgrün	 gelb	 gelbgrün

Tabelle 7: Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen

Benzaldehyd			
Pyridin	1,4-Dimethylpyridiniumiodid	1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid	1,2-Dimethyl-pyridiniumiodid
4-Dimethylaminobenzaldehyd	rotorange	rot	rotorange
2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd	gelbgrün	orange	gelbgrün
1-Naphthaldehyd	gelbgrün	blaugrün	gelbgrün
Piperonal	blaugrün	gelb	blaugrün
3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd	gelbgrün	gelb	gelbgrün

Tabelle 8: Festphasen-Parallelsynthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen

Auch bei den Fluoreszenzfarbstoffen gelingt die Synthese mit der Split and Combine-Synthese sowie der Teabag-Methode. Die klassische Split and Combine-Synthese hat sich mit einem 2×2 -System in einem Erlenmeyerkolben auf einer Heizplatte bzw. in einem Mikrowellenofen bewährt. Als Benzaldehyde werden 4-Dimethylaminobenzaldehyd sowie 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd und als methylenaktive Verbindungen 1,4-Dimethylpyridiniumiodid sowie 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid verwendet (Abbildung 47). Das gleiche 2×2 -System kann ebenfalls für die Durchführung der Teabag-Methode angewendet werden. Auch hier kommen gewöhnliche Teebeutel zum Einsatz.

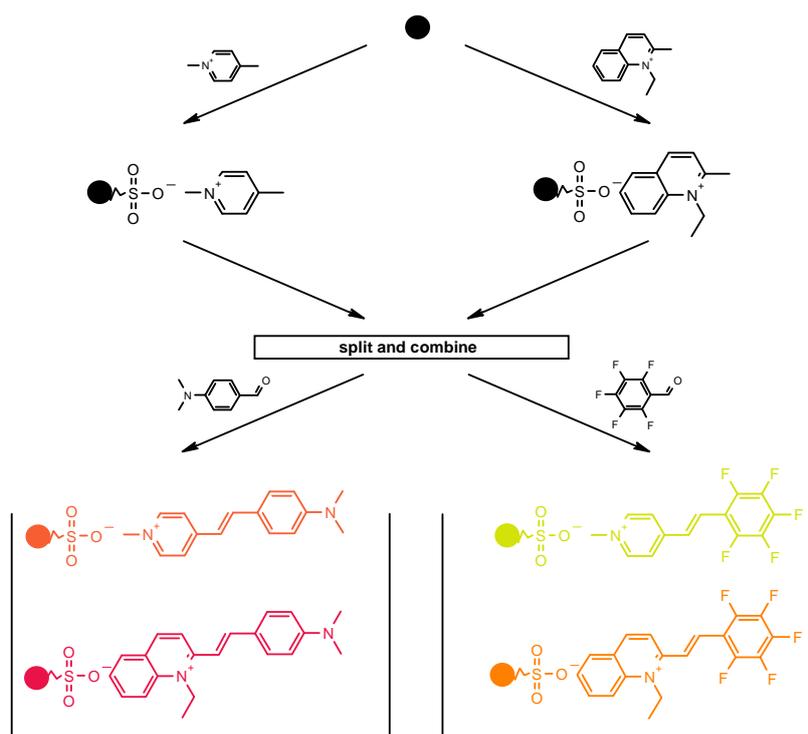


Abbildung 47: Split and Combine-Synthese (Reaktionsschema)

Aus der nachfolgenden Tabelle 9 sind die realisierbaren kombinatorischen Systeme der Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffe zu entnehmen.

System	1. Komponente	2. Komponente
Parallelsynthese 2×2	4-Dimethylaminobenzaldehyd 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd	1,4-Dimethylpyridiniumiodid 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid
	4-Dimethylaminobenzaldehyd 1-Naphthaldehyd	Als Ersatz für 1,4-Dimethylpyridiniumiodid kann 1,2-Dimethylpyridiniumiodid dienen.
	Piperonal 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd	
	3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd	
Split and Combine-Synthese 2×2	2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd 4-Dimethylaminobenzaldehyd	1,4-Dimethylpyridiniumiodid 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid
Teabag-Synthese 2×2	2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd 4-Dimethylaminobenzaldehyd	1,4-Dimethylpyridiniumiodid 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid

Tabelle 9: Übersicht kombinatorischer Systeme der Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffe

5.2.2. Fluoreszenzfarbstoffe der Pyrylium-Reihe

Basierend auf einer Kondensation zwischen einem Aldehyd (hier: Benzaldehyd) und einer aktivierten Methylenverbindung (hier: Pyryliumsalz) können Fluoreszenzfarbstoffe der Pyrylium-Reihe sehr schnell und mit wenig Aufwand synthetisiert werden (Abbildung 48) [106]. Eine zusätzliche Wärmezufuhr ist nicht notwendig. Wie Tabelle 10 zeigt, können zum Teil die gleichen Benzaldehyde eingesetzt werden wie bei den Fluoreszenzfarbstoffen der Pyridin-Reihe.

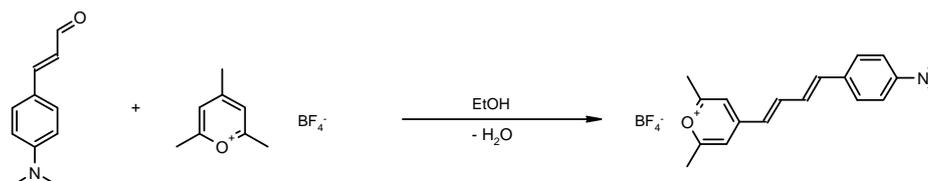


Abbildung 48: Synthese eines Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs

Um die Durchführbarkeit der Reaktion zu testen, wurden zunächst die in Tabelle 10 aufgeführten Fluoreszenzfarbstoffe in Lösung dargestellt. Da hinsichtlich des Einsatzes in der Schule lediglich die Bildung eines Farbstoffes im Vordergrund stand, wurde auf die Isolierung und Charakterisierung verzichtet.

Die Festphasensynthese dieser Fluoreszenzfarbstoffe erfolgt auf schwach sauren Kationenaustauschern. Diese bestehen aus einem vernetzten Polystyrol mit einer Carboxylgruppe als funktionelle Gruppe.

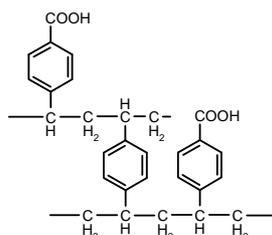


Abbildung 49: Schwach saurer Kationenaustauscher

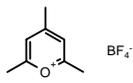
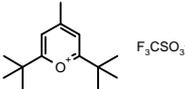
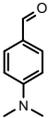
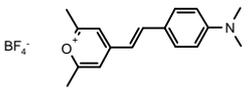
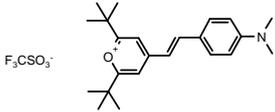
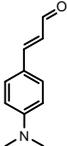
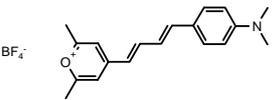
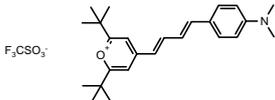
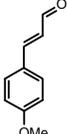
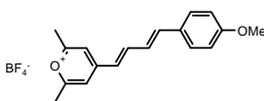
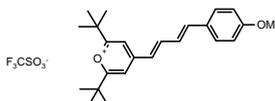
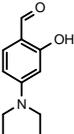
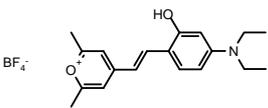
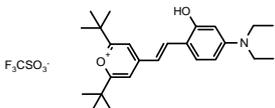
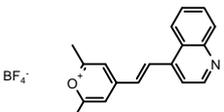
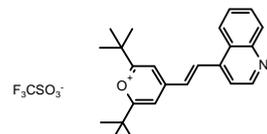
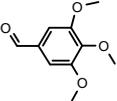
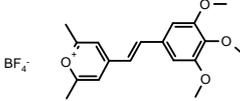
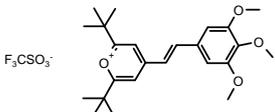
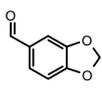
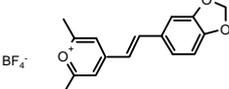
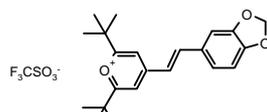
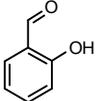
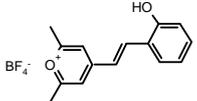
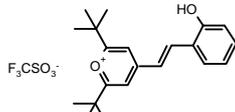
<p>Pyryliumsalz</p> <p>Benzaldehyd</p>	 <p>2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluorborat</p>	 <p>2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoromethansulfonat</p>
 <p>4-Dimethylaminobenzaldehyd</p>	 <p>blau (20 min)</p>	 <p>blau (20 min)</p>
 <p>4-Dimethylaminocinnamaldehyd</p>	 <p>grün (15 min)</p>	 <p>grün (15 min)</p>
 <p>4-Methoxycinnamaldehyd</p>	 <p>rot (10 min)</p>	 <p>rot (10 min)</p>
 <p>4-(Diethylamino-)salicylaldehyd</p>	 <p>blau (20 min)</p>	 <p>blau (20 min)</p>
 <p>Chinolincarboxaldehyd</p>	 <p>rot (10 min)</p>	 <p>rot (10 min)</p>
 <p>3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd</p>	 <p>gelb (10 min)</p>	 <p>gelb (10 min)</p>
 <p>Piperonal</p>	 <p>gelb (10 min)</p>	 <p>gelb (10 min)</p>
 <p>Salicylaldehyd</p>	 <p>rot (15 min)</p>	 <p>rot (15 min)</p>

Tabelle 10: Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffe (In den Klammern sind die Reaktionszeiten eingetragen)

Die Austauschreaktion ist nach wenigen Minuten beendet und die überschüssige Pyryliumsalzlösung wird durch Filtration und Waschen entfernt. Zur Farbstoffbildung kommt es im zweiten Schritt, wenn das festphasengebundene Pyryliumsalz mit dem Benzaldehyd zur Reaktion gebracht wird. Im Überschuss eingesetztes Reagenz wird wie üblich durch Filtration und Waschen mit destilliertem Wasser entfernt.

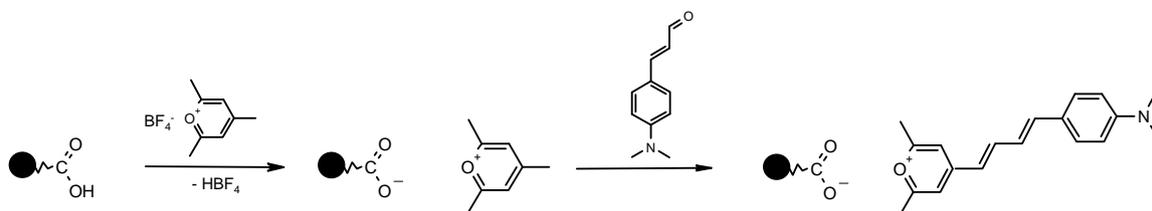


Abbildung 50: Festphasensynthese eines Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs

Die Ablösung des Fluoreszenzfarbstoffs von der Festphase erfolgt durch erneute Austauschreaktion mit einer Mischung aus Ethanol und Salzsäure. Die Reaktion verläuft sehr langsam und dauert bis zu vier Stunden (Abbildung 51). Dies ist ein deutlicher Nachteil der hier beschriebenen Systeme aus Sicht der Schulchemie, erscheint aber vor dem Hintergrund der eindrucksvollen fixierten Farbstoffe tolerabel.

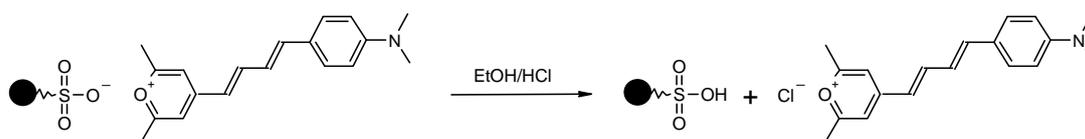


Abbildung 51: Gewinnung des Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs

Analog zu der Kombinatorischen Synthese der Azofarbstoffe können auch für die Synthese von Fluoreszenzfarbstoffen die gefäßcodierte Methode, die Teabag-Methode sowie die Parallelsynthese auf Tüpfelplatten eingesetzt werden. Alle auf diese Weise dargestellten Farbstoffe sowie die möglichen kombinatorischen Systeme sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 aufgeführt.

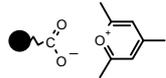
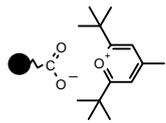
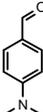
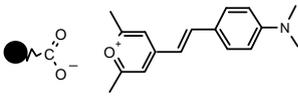
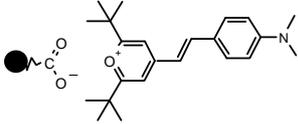
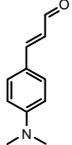
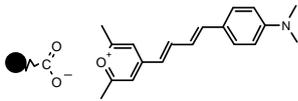
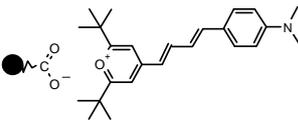
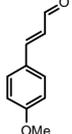
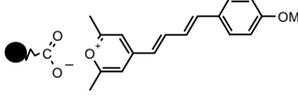
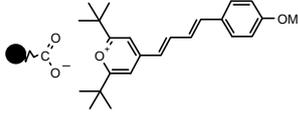
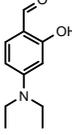
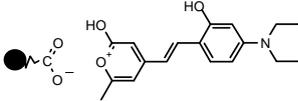
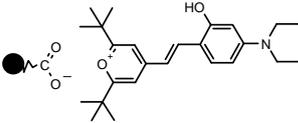
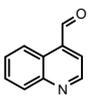
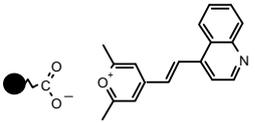
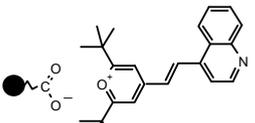
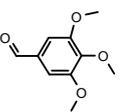
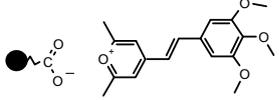
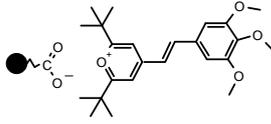
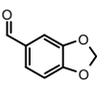
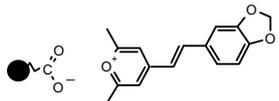
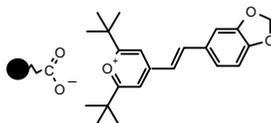
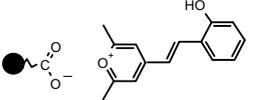
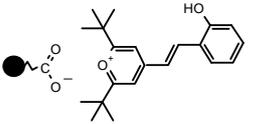
<p>Pyryliumsalz</p> <p>Benzaldehyd</p>	 <p>2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat</p>	 <p>2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoromethansulfonat</p>
 <p>4-Dimethylaminobenzaldehyd</p>	 <p>blau (20 min)</p>	 <p>blau (20 min)</p>
 <p>4-Dimethylaminocinnamaldehyd</p>	 <p>grün (15 min)</p>	 <p>grün (15 min)</p>
 <p>4-Methoxycinnamaldehyd</p>	 <p>rot (10 min)</p>	 <p>rot (10 min)</p>
 <p>4-(Diethylamino)salicylaldehyd</p>	 <p>blau (20 min)</p>	 <p>blau (20 min)</p>
 <p>Chinolincarboxaldehyd</p>	 <p>rot (10 min)</p>	 <p>rot (10 min)</p>
 <p>3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd</p>	 <p>gelb (10 min)</p>	 <p>gelb (10 min)</p>
 <p>Piperonal</p>	 <p>gelb (10 min)</p>	 <p>gelb (10 min)</p>
 <p>Salicylaldehyd</p>	 <p>rot (15 min)</p>	 <p>rot (15 min)</p>

Tabelle 11: Festphasengebundene Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen

System	1. Komponente	2. Komponente
Parallelsynthese in Lösung 2×3	4-Dimethylaminobenzaldehyd 4-Dimethylaminocinnamaldehyd 4-Methoxycinnamaldehyd Als Ersatz für 4-Methoxycinnamaldehyd können 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd, Piperonal sowie 3,4,5- Trimethoxybenzaldehyd dienen	2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluorborat 2,6-Ditert.-butyl-4-methyl- pyryliumtrifluoromethansulfonat
Festphasen- gebundene Parallelsynthese 2×5	4-Dimethylaminocinnamaldehyd 4-Dimethylaminobenzaldehyd 4-Methoxycinnamaldehyd 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd Piperonal	2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluorborat 2,6-Ditert.-butyl-4-methyl- pyryliumtrifluoromethansulfonat
Teabag-Synthese 2×2	4-Dimethylaminobenzaldehyd 4-Methoxycinnamaldehyd	2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluorborat 2,6-Ditert.-butyl-4-methyl- pyryliumtrifluoromethansulfonat
Gefäßcodierte Split and Combine- Synthese 2×2	4-Dimethylaminobenzaldehyd 4-Methoxycinnamaldehyd	2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluorborat 2,6-Ditert.-butyl-4-methyl- pyryliumtrifluoromethansulfonat

Tabelle 12: Übersicht kombinatorischer Systeme der Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffe

5.3. Oxidationsfarbstoffe

5.3.1. Oxidationsfarbstoffe

Ein weiteres sehr gutes Modellsystem zum Erarbeiten des Prinzips der Kombinatorischen Chemie anhand von Experimenten stellen die Oxidationsfarbstoffe dar, die zum Färben von Haaren verwendet werden [86, 107]. Diese kennen die Schüler oftmals aus ihrem Alltag und sie sind auf schnelle und einfache Weise darstellbar.

Infolge von Oxidations- und Kupplungsreaktionen zwischen einem Entwickler (hier: 4-Aminophenol) und einem Kuppler (3-Hydroxyanilin) kommt es zur Farbstoffbildung (Abbildung 52). Da die genauen Reaktionsschritte bereits im Kapitel 4 erläutert wurden, wird hier nur eine zusammengefasste Reaktionsgleichung dargestellt.

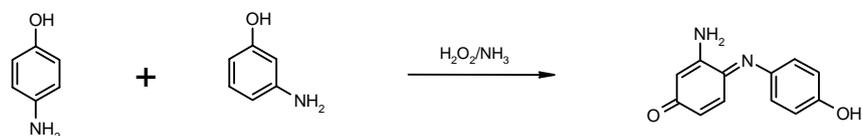


Abbildung 52: Synthese einer Oxidationsfarbe (Reaktionsgleichung)

Die Festphasensynthese erfolgt auf einem stark basischen Anionenaustauscher, der ein vernetztes Polystyrol mit einer quartären Aminogruppe als funktionelle Basengruppe sowie Chloridionen als Gegenionen aufweist (Abbildung 53). Innerhalb weniger Minuten ist das Beladen abgeschlossen und das im Überschuss eingesetzte aromatische Amin kann durch Filtration und Waschen entfernt werden. Im nächsten Schritt wird der festphasengebundene Kuppler mit dem Entwickler in Gegenwart eines Wasserstoffperoxid/Ammoniak-Gemisches zum Oxidationsfarbstoff umgesetzt (Abbildung 54).

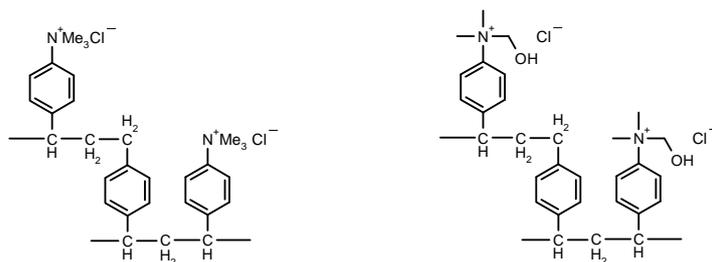


Abbildung 53: Stark basische Anionenaustauscher

Die Ablösung der Oxidationsfarbstoffe von der Festphase mit herkömmlichen Lösungsmitteln sowie Chemikalien (Natronlauge, Natronlauge/Ethanol-Gemisch) brachte keine positiven Ergebnisse.

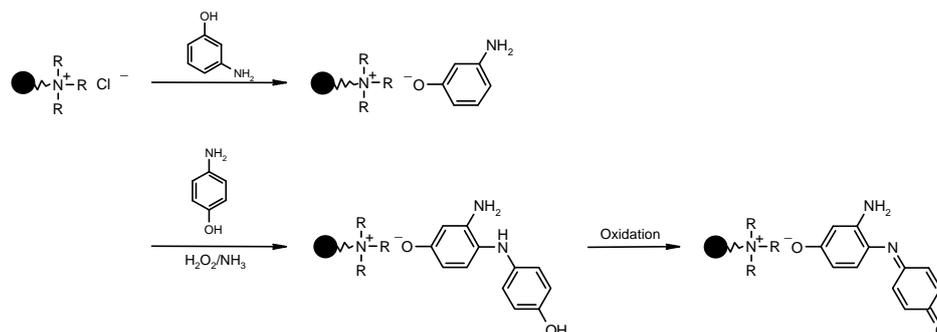


Abbildung 54: Festphasensynthese einer Oxidationshaarfärbung

In den folgenden Tabellen sind die Formeln der im Kapitel 6 hergestellten Oxidationsfarbstoffe in Lösung (Tabelle 13) sowie auf der Festphase (Tabelle 14) abgebildet.

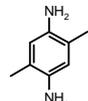
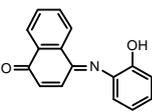
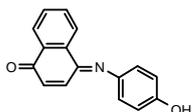
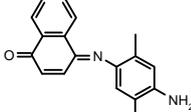
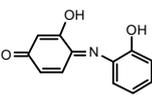
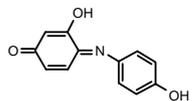
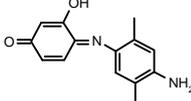
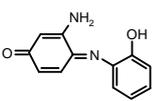
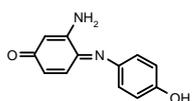
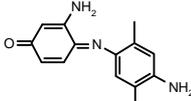
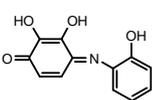
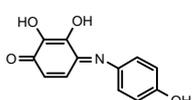
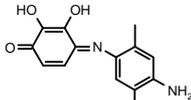
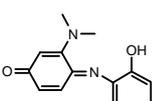
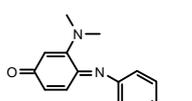
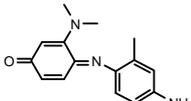
Entwickler	 2-Aminophenol	 4-Aminophenol	 2,5-Dimethyl-p-phenyldiamin
 1-Naphthol	 hellgelb	 rot	 gelb
 Resorcin	 hellgelb	 braun	 hellbraun
 3-Hydroxyanilin	 hellgelb	 marine	 flieder
 Pyrogallol	 gelb	 orange	 orange
 3-Dimethylaminophenol	 hellgelb	 marine	 flieder

Tabelle 13: Oxidationsfarbstoffe

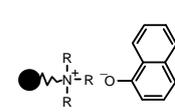
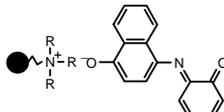
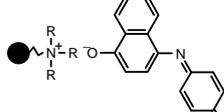
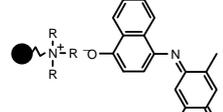
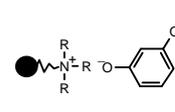
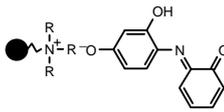
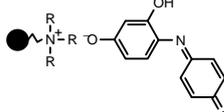
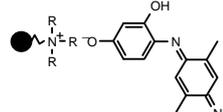
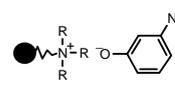
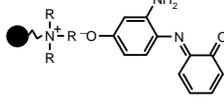
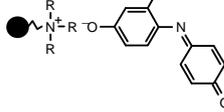
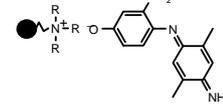
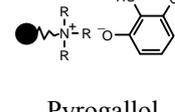
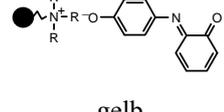
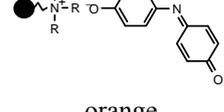
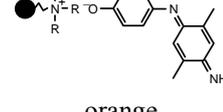
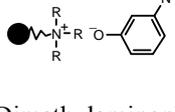
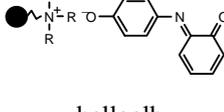
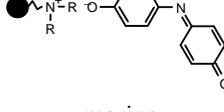
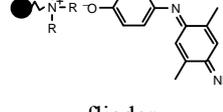
<div style="text-align: right;">Entwickler</div> <div style="text-align: left;">Kuppler</div>	 2-Aminophenol	 4-Aminophenol	 2,5-Dimethyl-p-phenyldiamin
 1-Naphthol	 hellgelb	 rot	 gelb
 Resorcin	 hellgelb	 braun	 hellbraun
 3-Hydroxyanilin	 hellgelb	 marine	 flieder
 Pyrogallol	 gelb	 orange	 orange
 3-Dimethylaminophenol	 hellgelb	 marine	 flieder

Tabelle 14: Festphasengebundene Oxidationsfarbstoffe

Entsprechend der Split and Combine-Synthese und Teabag-Methode der Azofarbstoffe können diese auch mit den Oxidationsfarbstoffen durchgeführt werden. Das dazugehörige Formelschemata ist in Abbildung 55 dargestellt.

Die nachfolgende (Tabelle 15) verschafft einen Überblick über die möglichen kombinatorischen Systeme der Oxidationsfarbstoffe.

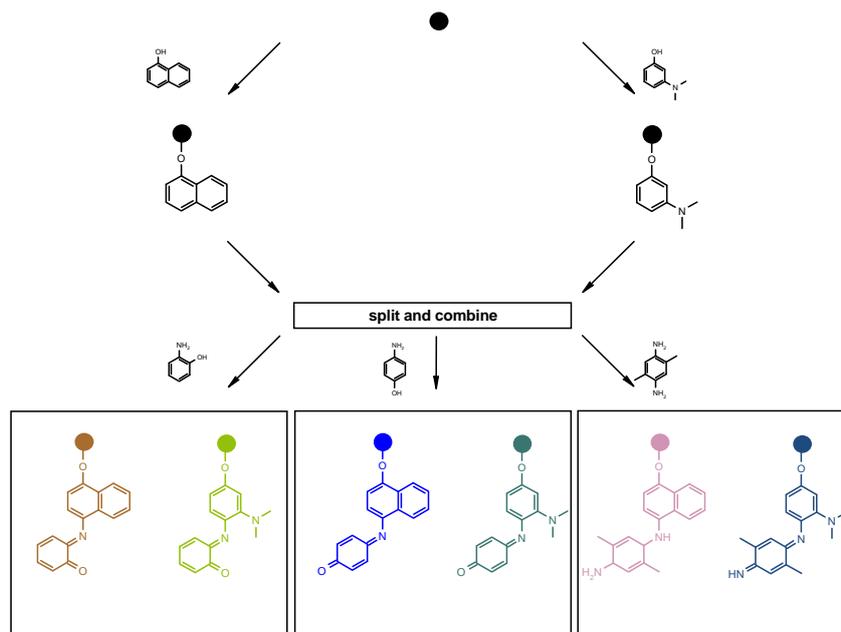


Abbildung 55: Split and Combine-Synthese (Reaktionsschema)

System	1. Komponente	2. Komponente
Parallelsynthese in Lösung 2 × 3	1-Naphthol 3-Hydroxyanilin Resorcin Als Kuppler können auch folgende Substanzen eingesetzt werden: 2,3-Dihydroxynaphthalen, Pyrogallol und 3-Dimethylaminophenol	2-Aminophenol 4-Aminophenol 2,5-Dimethyl-p-phenylenediamin
Festphasengebundene Parallelsynthese 3 × 3	1-Naphthol Resorcin 3-Dimethylaminophenol Als Kuppler können auch folgende Substanzen eingesetzt werden: 2,3-Dihydroxynaphthalen, Pyrogallol und 3-Dimethylaminophenol	2-Aminophenol 4-Aminophenol 2,5-Dimethyl-p-phenylenediamin
Split and Combine-Synthese 2 × 3	1-Naphthol 3-Dimethylaminophenol	2-Aminophenol 4-Aminophenol 2,5-Dimethyl-p-phenylenediamin
Teabag-Synthese 3 × 3	1-Naphthol Resorcin 3-Dimethylaminophenol	2-Aminophenol 4-Aminophenol 2,5-Dimethyl-p-phenylenediamin

Tabelle 15: Übersicht kombinatorischer Systeme der Oxidationsfarbstoffe

5.3.2. Schiff'sche Basen

Für diese Farbstoffklasse wurde die Festphasensynthese nach Merrifield sowie die Parallelsynthese in Lösung und Festphase als Experimente für den Chemieunterricht entwickelt. Die Bildung einer Schiff'schen Base basiert auf der Reaktion zwischen einem Keton/Aldehyd und einem Amin. Hierbei entsteht ein Halbaminal, der unter Wasserabspaltung zu einem Imin, der so genannten Schiff'schen Base reagiert. Als einführender Versuch wird zunächst 4-Dimethylaminocinnamaldehyd und Naphtionsäure zur Reaktion gebracht (Abbildung 56).

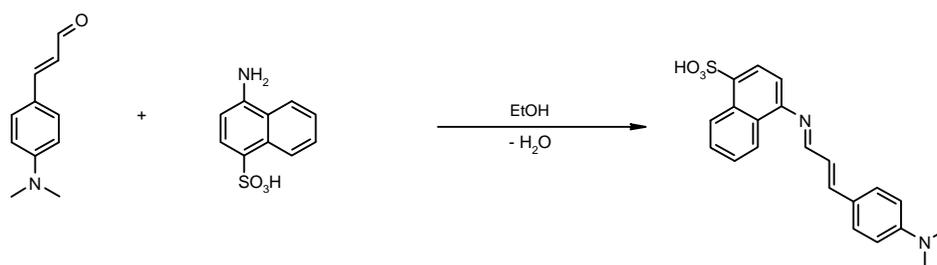


Abbildung 56: Synthese einer Schiff'schen Base

Die Festphasensynthese erfolgt auf einem stark basischen Ionenaustauscher, der sich aus einem vernetzten Polystyrolgerüst mit einer quartären Amingruppe als funktionelle Gruppe und Chloridionen als Gegenionen zusammensetzt (Abbildung 53). Die Kupplungsreaktion verläuft schnell und das im Überschuss eingesetzte aromatische Amin kann durch Filtration und Waschen entfernt werden. Durch Zugabe des Benzaldehyds erfolgt die Farbstoffbildung (Abbildung 57).

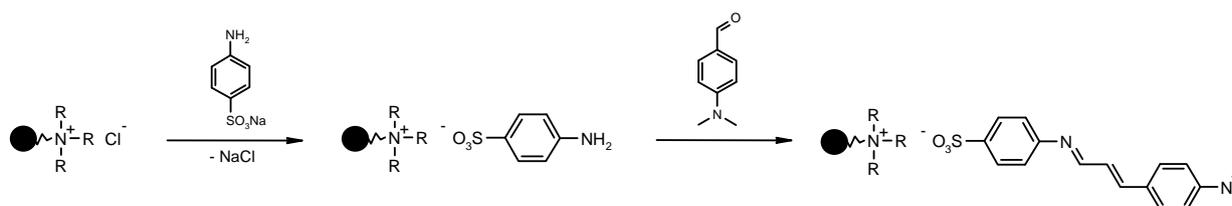


Abbildung 57: Festphasensynthese einer Schiff'schen Base

Die Parallelsynthese der Schiff'schen Base erfolgt gemäß der Parallelsynthese der Azofarbstoffe auf Tüpfelplatten. Die Molekülformeln der entstandenen Farbstoffe können den Tabelle 16 und Tabelle 17 entnommen werden.

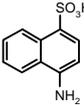
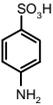
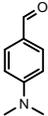
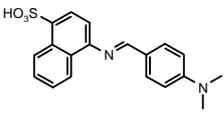
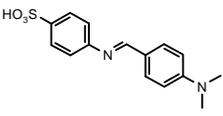
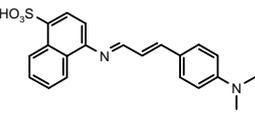
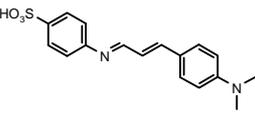
Amin	 Naphthionsäure	 Sulfanilsäure	
Benzaldehyd	 4-Dimethylaminobenzaldehyd	 pink	 gelb
4-Dimethylaminocinnamaldehyd	 pink	 gelb	

Tabelle 16: Schiff'schen Basen

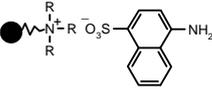
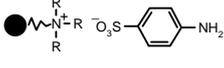
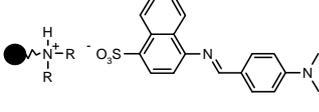
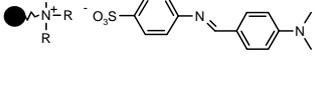
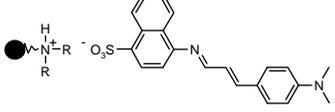
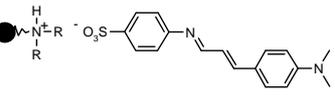
Amin	 Naphthionsäure	 Sulfanilsäure
Benzaldehyd	 pink	 gelb
4-Dimethylaminocinnamaldehyd	 pink	 gelb

Tabelle 17: Festphasengebundene Schiff'schen Base

5.4. Sonstige Farbstoffe

Nachfolgend werden zwei Farbstoffsysteme für das Aufzeigen der Merrifield-Festphasensynthese in Schulversuchen vorgestellt.

Primäre Amine reagieren mit 1,2-Naphthochinonnatriumsulfonat unter Eliminierung der Sulfogruppe zu gefärbten chinoiden Verbindungen (Abbildung 58) [14].

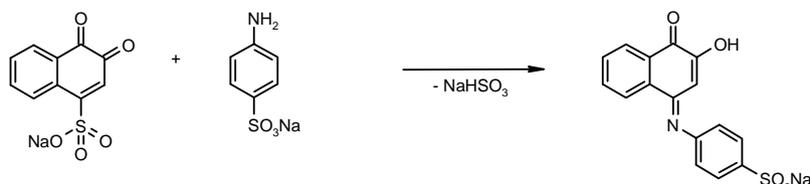


Abbildung 58: Synthese eines Azomethins mit Folins-Reagenz

Die Synthese des Azomethins erfolgt ausschließlich auf dem Ionenaustauscher. Der Träger ist ein vernetztes Polystyrol mit einer quartären Amingruppe als funktionelle Basengruppe und zählt zu den stark basischen Anionenaustauschern. Als Gegenionen dienen Chloridionen.

Die Reaktion dauert wenige Minuten. Das im Überschuss eingesetzte aromatische Amin kann durch Filtration und Waschen entfernt werden. Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Farbstoffbildung. Hierbei wird der mit dem Amin gekuppelte Träger mit Folins-Reagenz (1,2-Naphtochinon Natriumsulfonat) umgesetzt (Abbildung 59).

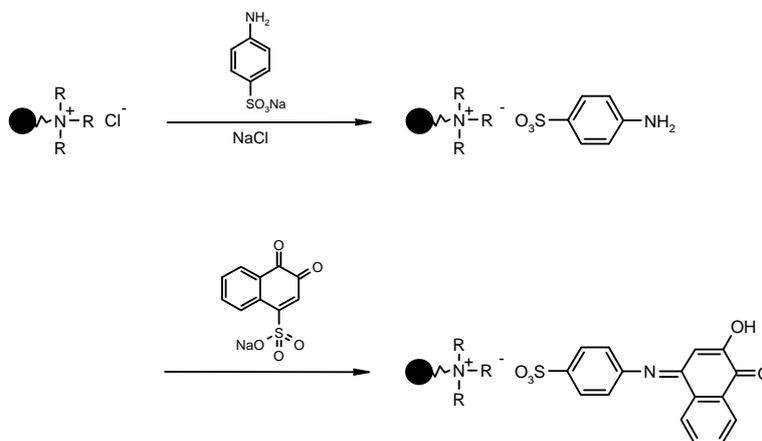


Abbildung 59: Festphasensynthese eines Azomethins mit Folins-Reagenz

Bei der Reaktion zwischen 3-Hydroxyanilin und 4-Aminoantipyrin entsteht in Gegenwart des Oxidationsmittels Kaliumhexacyanoferrat(III) ein Indophenol [108, 109]. Es handelt sich hierbei um eine oxidative Kupplungsreaktion. Die Reaktion ist unter dem Namen Emerson-Reaktion bekannt und dient als Phenol-Nachweis (Abbildung 60).

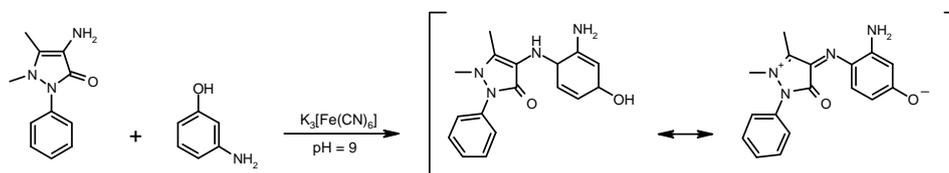


Abbildung 60: Synthese eines Indophenols nach Emerson (Reaktionsgleichung)

Für die Festphasensynthese wird ein vernetztes Polystyrol mit einer quartären Amingruppe als funktionelle Basengruppe als Träger eingesetzt. Die Synthese des Indophenols erfolgt ausschließlich auf dem stark basischen Anionenaustauschern und dauert wenige Minuten. Das im überschüssige Phenol kann durch Filtration und Waschen entfernt werden. Anschließend erfolgt die Farbstoffbildung. Hierbei wird der mit dem Phenol gekuppelte Träger mit dem Aminoantipyrin umgesetzt (Abbildung 61).

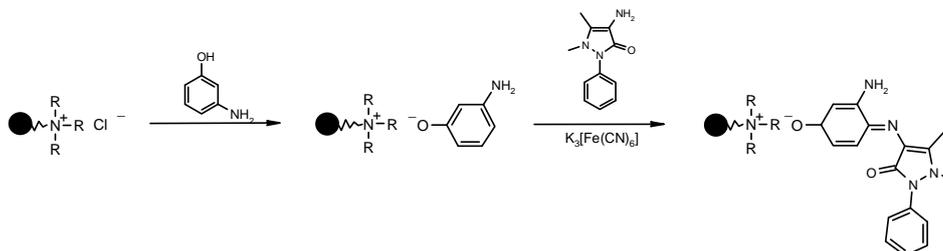


Abbildung 61: Festphasensynthese eines Indophenols nach Emerson

6. Experimenteller Zugang – Experimentiervorschriften

6.1. Azofarbstoffe

Versuch 1: Synthese eines Monoazofarbstoffs

Geräte

Zwei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel

Chemikalien

2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Natronlauge (c = 2 mol/L) (ätzend C), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser

Durchführung

Ein Mikrospatel 2-Naphthol wird in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit ca. 0,5 mL Natronlauge versetzt. In einem zweiten Reagenzglas wird ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die entstandene Diazoniumsalzlösung färbt sich dabei gelbbraun. Die Kupplungskomponente wird mit der Diazoniumsalzlösung versetzt.

Beobachtung

Die Lösung färbt sich sofort rosarot.

Deutung

Die Azokomponente reagiert mit der Salzsäure und der Natriumnitritlösung zu einer Diazoniumverbindung. Durch Einwirkung der Diazoniumverbindung auf eine Kupplungskomponente entsteht ein Azofarbstoff (Abbildung 29).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer : 10 min

Versuch 2: Festphasensynthese eines Monoazofarbstoffs**Geräte**

Drei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Filterpapier, Trichter, Erlenmeyerkolben, Pasteurpipette

Chemikalien

2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Ein Mikrospatel 2-Naphthol wird in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und fünf Mikrospatel Ionenaustauscher hinzugegeben. Das Reagenzglas wird einige Male geschwenkt. Nach 1-2 min Einwirkzeit wird die Flüssigkeit abfiltriert. Die Perlen werden auf dem Filter zwei Mal mit etwa 3 – 5 mL dest. Wasser gewaschen und wieder in ein sauberes Reagenzglas überführt.

In einem weiteren Reagenzglas wird ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die entstandene gelbbraune Lösung wird zu dem Ionenaustauscher gegeben. Nach ca. 1 min wird die überschüssige Lösung entfernt und der Ionenaustauscher mehrmals mit dest. Wasser gewaschen

Beobachtung

Die Perlen verfärben sich sofort rosa. Die Lösung bleibt farblos (Abbildung 62).



Abbildung 62: Festphasensynthese eines Azofarbstoffs

Deutung

Die Synthese des Azofarbstoffs erfolgt ausschließlich auf dem Ionenaustauscher und nicht in der Lösung. Der Träger ist ein vernetztes Polystyrol mit einer tertiären Amingruppe als funktionelle Basengruppe und zählt zu den schwach basischen Anionenaustauschern. Als Gegenionen dienen Hydroxidionen (Abbildung 31).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 10 min

Als Kupplungskomponente können Derivate des Phenols und Naphthols sowie methylenaktive Verbindungen wie z. B. 1,3-Cyclohexandion oder Acetessigsäureamid eingesetzt werden.

Versuch 3: Gewinnung des Azofarbstoffs

Geräte

Spatel, Becherglas (50 mL)

Chemikalien

Monoazofarbstoff auf Ionenaustauscherharz aus Versuch „Festphasensynthese eines Monoazofarbstoffs“ (Naphthylamin-7-sulfonsäure \rightarrow 2-Naphthol), Natronlauge ($c = 3 \text{ mol/L}$) (ätzend C), Ethanol (leichtentzündlich F)

Durchführung

In einem Becherglas werden 25 mL Natronlauge und 25 mL Ethanol gemischt. Ein Spatel des hergestellten Azofarbstoffs aus Versuch „Festphasensynthese eines Monoazofarbstoffs“ wird hinzugegeben.

Beobachtung

Die Lösung färbt sich rosarot. Nach etwa vier Stunden hat der Ionenaustauscher wieder seine ursprüngliche Farbe (Abbildung 63).

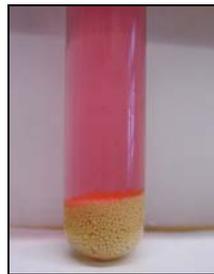


Abbildung 63: Von der Festphase abgelöster Azofarbstoff

Deutung

Der schwach basische Ionenaustauscher besteht aus einem vernetzten Polystyrol mit einem tertiären Amin als Linker. Bei schwach basischen Ionenaustauschern ist die Bindungsfestigkeit von der Wertigkeit, des Durchmessers des hydratisierten Ions (effektive Größe), der Stärke der dem Ion entsprechenden Säure und der Ionenstruktur abhängig (Abbildung 32).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 10 min + 4 Stunden Wartezeit

Versuch 4: Parallelsynthese von Azofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte

Geräte

Tüpfelplatte (3×3), sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Pasteurpipette

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexandion, Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser

Durchführung

Ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A), 2-Naphthol (B) und 1,3-Cyclohexandion (C) werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). In die Mulden der ersten waagerechten Reihe werden einigen Tropfen der Lösung A, der zweiten Reihe der Lösung B und der dritten Reihe der Lösung C gegeben.

In drei weiteren Reagenzgläsern wird jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (D), Anilin-2-sulfonsäure (E) und Naphthionsäure Natriumsalz (F) in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die drei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die erste senkrechte Reihe wird mit der Diazoniumsalzlösung D, die zweite senkrechte Reihe mit der Diazoniumsalzlösung E und die dritte senkrechte Reihe mit der Diazoniumsalzlösung F versetzt.

Beobachtung

Die Lösungen haben sich unterschiedlich gefärbt.

AD: lila	AE: rosa	AF: violett
BD: rosa	BE: orange	BF: rosa
CD: gelb	CE: hellgelb	CF: gelb

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese sind aus drei Kupplungskomponenten und drei Azokomponenten in sehr kurzer Zeit neun verschiedene Kombinationen der sechs Ausgangsstoffe entstanden. Um die reinen Farbstoffe zu erhalten, müssten sie jetzt aufwendig aufgereinigt werden (Tabelle 2).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 15 min

Als Alternativen können die in Tabelle 6 aufgelisteten 2×2-, 3×3, 4×4- sowie 5×5-Systeme eingesetzt werden.

Versuch 5: Festphasen-Parallelsynthese von Azofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte

Geräte

Tüpfelplatte (3×3), sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Pasteurpipette

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexandion, Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A), 2-Naphthol (B) und 1,3-Cyclohexandion (C) werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). In die Mulden der Tüpfelplatte werden jeweils zwei Mikrospatel des Ionenaustauschers gegeben. In der ersten waagerechten Reihe werden die Ionenaustauscherperlen mit einigen Tropfen der Lösung A, in der zweiten Reihe mit Lösung B und in der dritten Reihe mit Lösung C versetzt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette entfernt. Die Perlen werden mit einigen Tropfen dest. Wasser versetzt und dieses mit einer Pasteurpipette entfernt. Das Waschen mit dest. Wasser wird zwei Mal durchgeführt.

In drei weiteren Reagenzgläsern wird jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (D), Anilin-2-sulfonsäure (E) und Naphthionsäure Natriumsalz (F) in 5 mL dest. Wasser

gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die drei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die erste senkrechte Reihe wird mit 1 mL der Diazoniumsalzlösung D, die zweite senkrechte Reihe mit der Diazoniumsalzlösung E und die dritte senkrechte Reihe mit der Diazoniumsalzlösung F versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette entfernt. Das Waschen mit dest. Wasser wird zwei Mal durchgeführt.

Beobachtung

Die Perlen verfärben sich sofort. Man erkennt neun verschiedene Farben (Abbildung 64).



Abbildung 64: Festphasen-Parallelsynthese auf einer Tüpfelplatte

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese sind aus drei Kupplungskomponenten und drei Azokomponenten in sehr kurzer Zeit neun verschiedene Kombinationen der sechs Ausgangsstoffe entstanden, die keiner aufwendigen Reinigung benötigen (Tabelle 3).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Als Alternativen können die in Tabelle 6 aufgelisteten 2×2-, 3×3, 4×4- sowie 5×5-Systeme eingesetzt werden.

Versuch 6: Parallelsynthese von Bisazofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte**Geräte**

Tüpfelplatte (4×2), sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Pasteurpipette

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Sulfanilsäure (reizend Xi), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). In die erste waagerechte Reihe der Tüpfelplatte werden mit einer Pasteurpipette jeweils in jede der vier Vertiefungen einige Tropfen der Lösung A gegeben, in die zweite Reihe der Lösung B.

In zwei weiteren Reagenzgläsern wird jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Zu den zwei Lösungen werden jeweils ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung gegeben. Die erste und dritte senkrechte Reihe wird mit 1 mL der Lösung C, die zweite und vierte senkrechte Reihe mit der Lösung D versetzt.

In zwei weiteren Reagenzgläsern wird jeweils ein Mikrospatel Naphthionsäure Natriumsalz (E) und Sulfanilsäure (F) in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Zu den zwei Lösungen werden jeweils ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung gegeben. Die erste und zweite senkrechte Reihe wird mit der Lösung E, die dritte und vierte senkrechte Reihe mit der Lösung F versetzt.

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung im ersten Schritt auf. Man kann vier unterschiedliche Farben erkennen:

AC: lila	AD: rosa
BC: rosa	BD: orange

Bei der Umsetzung mit den zweiten Diazoniumsalzen tritt eine Farbveränderung auf. Man kann acht Farben erkennen:

ACE: blauviolett	ADE: violett	ACF: flieder	ADF: rosa
BCE: rot	BDE: altrosa	BCF: orange	BDF: orangegelb

Deutung

Im ersten Schritt sind aus den zwei Kupplungskomponenten und zwei Azokomponenten vier unterschiedliche Monoazofarbstoffe entstanden (AC, AD, BC, BD). Im zweiten Schritt wurden die Monoazofarbstoffe mit einer zweiten Azokomponente zu Bisazofarbstoffen umgesetzt. Man erhält insgesamt acht Farbstoffe. Um die reinen Farbstoffe zu erhalten, müssten sie jetzt aufwendig aufgereinigt werden

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Versuch 7: Festphasen-Parallelsynthese von Bisazofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte

Geräte

Tüpfelplatte (4×2), sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, Pasteurpipette

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Sulfanilsäure (reizend Xi), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). In die Mulden der Tüpfelplatte werden jeweils zwei Mikrospatel des Ionenaustauschers gegeben. In die erste waagerechte Reihe der Tüpfelplatte werden mit einer Pasteurpipette jeweils in jede der vier Vertiefungen einige Tropfen der Lösung A gegeben, in die zweite Reihe der Lösung B. Nach einer Einwirkzeit von 5 min, wird die überschüssige Lösung mit einer Pasteurpipette abgesaugt. Die Perlen werden mit einigen Tropfen dest. Wasser versetzt und dieses wiederum mit einer Pasteurpipette abgesaugt. Das Waschen mit dest. Wasser wird zwei Mal durchgeführt.

In zwei weiteren Reagenzgläsern wird jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die erste und dritte senkrechte Reihe wird mit 1 mL der Diazoniumsalzlösung C, die zweite und vierte senkrechte Reihe mit der Diazoniumsalzlösung D versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette abgesaugt. Die Perlen werden mit einigen Tropfen dest. Wasser versetzt und dieses wiederum mit einer Pasteurpipette entfernt. Das Waschen mit dest. Wasser wird zwei Mal durchgeführt.

In zwei weiteren Reagenzgläsern wird jeweils ein Mikrospatel Naphthionsäure Natriumsalz (E) und Sulfanilsäure (F) in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die erste und zweite senkrechte Reihe wird mit 1 mL der Diazoniumsalzlösung E, die dritte und vierte senkrechte Reihe mit der Diazoniumsalzlösung F versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette abgesaugt. Die Perlen werden mit einigen Tropfen dest. Wasser versetzt und dieses wiederum mit einer Pasteurpipette entfernt. Das Waschen mit dest. Wasser wird zwei Mal durchgeführt.

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung der Perlen im ersten Schritt auf. Man kann vier unterschiedliche Farben erkennen:

AC: lila	AD: rosa
BC: rosa	BD: orange

Bei der Umsetzung mit den zweiten Diazoniumsalzlösungen tritt eine Farbvertiefung auf. Man kann acht Farben erkennen (Abbildung 65):

ACE: blauviolett	ADE: violett	ACF: flieder	ADF: rosa
BCE: rot	BDE: altrosa	BCF: orange	BDF: orangegelb



Abbildung 65: Festphasen-Parallelsynthese von Bisazofarbstoffen

Deutung

Im ersten Schritt sind aus den zwei Kupplungskomponenten und zwei Azokomponenten vier unterschiedliche Monoazofarbstoffe entstanden (AC, AD, BC, BD). Im zweiten Schritt wurden die Monoazofarbstoffe mit einer zweiten Azokomponente zu einem Bisazofarbstoff umgesetzt. Man erhält insgesamt acht Farbstoffe. Die Formelschemata der Farbstoffe kann man der Tabelle 4 entnehmen.

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 25 min

Versuch 8: Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte

Geräte

Tüpfelplatte (4×2), sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, Pasteurpipette

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), Eisen(II)-sulfat (gesundheitsschädlich Xn), Kupfersulfat-Pentahydrat (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), dest. Wasser

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). In die erste waagerechte Reihe der Tüpfelplatte werden mit einer Pasteurpipette jeweils in jede der vier Vertiefungen einige Tropfen der Lösung A gegeben, in die zweite Reihe der Lösung B.

In zwei weiteren Reagenzgläsern wird jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Zu den zwei Lösungen werden jeweils ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung gegeben. Die erste und dritte senkrechte Reihe wird mit 1 mL der Lösung C, die zweite und vierte senkrechte Reihe mit der Lösung D versetzt.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein kleiner Spatel Kupfersulfat-Pentahydrat und Eisen(II)-sulfat in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die erste und zweite senkrechte Reihe wird mit 1 mL der Eisen(II)-sulfatlösung, die dritte und vierte senkrechte Reihe mit der Kupfersulfat-Pentahydratlösung versetzt.

Beobachtung

Im ersten Reaktionsschritt bilden sich vier unterschiedlich gefärbte Lösungen:

AC: lila	AD: rosa
BC: rosa	BD: orange

Bei der Umsetzung mit den Metallsalzlösungen (Verlackung) tritt eine weitere Farbveränderung auf. Man kann acht Farben erkennen:

ACE: flieder	ADE: rosa	ACF: blau	ADF: flieder
BCE: flieder	BDE: braun	BCF: altrosa	BDF: gelbbraun

Deutung

Im ersten Schritt sind aus den zwei Kupplungskomponenten und zwei Azokomponenten vier unterschiedliche Monoazofarbstoffe entstanden (AC, AD, BC, BD). Im zweiten Schritt wurden die Monoazofarbstoffe parallel mit Eisen- und Kupferionen verlackt. Man erhält insgesamt acht Farbstoffe. Um die reinen Farbstoffe zu erhalten, müssten sie jetzt aufwendig aufgereinigt werden.

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 25 min

Versuch 9: Festphasen-Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte**Geräte**

Tüpfelplatte (4×2), sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, Pasteurpipette

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), Eisen(II)-sulfat (gesundheitsschädlich Xn), Kupfersulfat-Pentahydrat (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). In die Mulden der Tüpfelplatte werden

jeweils zwei Mikrospatel des Ionenaustauschers gegeben. In die erste waagerechte Reihe der Tüpfelplatte werden mit einer Pasteurpipette jeweils in jede der vier Vertiefungen einige Tropfen der Lösung A gegeben, in die zweite Reihe der Lösung B. Nach einer Einwirkzeit von 5 min, wird die überschüssige Lösung mit einer Pasteurpipette abgesaugt. Die Perlen werden mit einigen Tropfen dest. Wasser versetzt und dieses wiederum mit einer Pasteurpipette abgesaugt. Das Waschen mit dest. Wasser wird zwei Mal durchgeführt.

In zwei weiteren Reagenzgläsern wird jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die erste und dritte senkrechte Reihe wird mit 1 mL der Diazoniumsalzlösung C, die zweite und vierte senkrechte Reihe mit der Diazoniumsalzlösung D versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette abgesaugt. Die Perlen werden mit einigen Tropfen dest. Wasser versetzt und dieses wiederum mit einer Pasteurpipette entfernt. Das Waschen mit dest. Wasser wird zwei Mal durchgeführt.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein kleiner Spatel Kupfersulfat-Pentahydrat und Eisen(II)-sulfat in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die senkrechten Tüpfelreihen werden jetzt mit 1 mL der hergestellten Metallsalzlösungen versetzt. Die erste und zweite senkrechte Reihe wird mit der Eisen(II)-sulfatlösung, die dritte und vierte senkrechte Reihe mit der Kupfersulfat-Pentahydratlösung versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) wird die überschüssige Lösung mit einer Pasteurpipette abgesaugt. Die Perlen werden mit einigen Tropfen dest. Wasser versetzt und dieses wiederum mit einer Pasteurpipette abgesaugt. Das Waschen mit dest. Wasser wird zwei Mal durchgeführt.

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung der Perlen im ersten Schritt auf. Man kann vier unterschiedliche Farben erkennen:

AC: lila	AD: rosa
BC: rosa	BD: orange

Bei der Umsetzung mit den Metallsalzlösungen (Verlackung) tritt eine Farbveränderung auf. Man kann acht Farben erkennen (Abbildung 66):

ACE: flieder	ADE: rosa	ACF: blau	ADF: flieder
BCE: flieder	BDE: braun	BCF: altrosa	BDF: gelbbraun



Abbildung 66: Festphasen-Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen

Deutung

Im ersten Schritt sind aus den zwei Kupplungskomponenten und zwei Azokomponenten vier unterschiedliche Monoazofarbstoffe entstanden (AC, AD, BC, BD). Im zweiten Schritt wurden die Monoazofarbstoffe parallel mit Eisen- und Kupferionen verlackt. Man erhält insgesamt acht Farbstoffe. Abbildung 34 zeigt ein Beispiel einer Verlackung eines Monoazofarbstoffs. Die Formeln der entstandenen Farbstoffe kann aus der Tabelle 5 entnommen werden.

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 25 min

Versuch 10: Parallelsynthese von Azofarbstoffen auf einer Overheadfolie

Geräte

Sechs Demonstrationsreagenzgläser (\varnothing 3cm), Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, Schere, Overheadfolie, doppelseitiges Klebefilm (transparent, scotch®-Film)

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexandion, Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), 3-Aminobenzoesäure (reizend Xi), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL

Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Aus einer Overheadfolie werden drei Streifen (25 × 6 cm) ausgeschnitten. Auf die Streifen wird an einem Ende ein 3 cm langes Stück des doppelseitigen Klebefilms aufgebracht. Die Klebeschicht wird mit Ionenaustauscherperlen bestreut. Diese werden kurz mit einem Spatel angedrückt, die dann noch losen Perlen abgeschüttelt. Auf dem Klebefilm hinterbleibt eine geschlossene einlagige Schicht Ionenaustauscher.

Zwei Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A), 2-Naphthol (B) und 1,3-Cyclohexandion (C) werden jeweils in einem Reagenzglas in 20 mL dest. Wasser gelöst. In jedes Reagenzglas wird einer der beschichteten Folienstreifen getaucht (Folienstreifen rund biegen!). Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) entfernt man die Folienstreifen aus den Lösungen und wäscht sie mit dest. Wasser. Anschließend werden sie jeweils längs in drei Streifen geschnitten.

In drei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (D), Anilin-2-sulfonsäure (E) und 3-Aminobenzoesäure (F) in 15 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die drei Lösungen werden jeweils mit ca. 5 mL Salzsäure und 5 mL Natriumnitritlösung versetzt. Je ein Streifen mit der Kupplungskomponente A wird in eine der Diazoniumsalzlösung D, E und F getaucht. Analog verfährt man mit den B-Streifen und C-Streifen. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Folienstreifen aus den Lösungen entfernt und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

Beobachtung

Man erhält insgesamt neun unterschiedlich gefärbte Folienstreifen (Abbildung 67):

AD: lila	AE: rosa	AF: violett
BD: rosa	BE: orange	BF: rosa
CD: gelb	CE: hellgelb	CF: gelb



Abbildung 67: Parallelsynthese auf einer Overheadfolie

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese sind aus drei Kupplungskomponenten und drei Azokomponenten neun Azofarbstoffe entstanden (Tabelle 3).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle gegeben, die Feststoffe getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Als Alternativen können die in Tabelle 6 aufgelisteten 2×2-, 3×3-, 4×4- sowie 5×5-Systeme eingesetzt werden.

Versuch 11: Parallelsynthese von Bisazofarbstoffen auf einer Overheadfolie

Geräte

Sechs Demonstrationsreagenzgläser (\varnothing 3 cm), Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, Schere, Overheadfolie, doppelseitiger Klebefilm (transparent, scotch®-Film)

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Sulfanilsäure (reizend Xi), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in

10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Aus einer Overheadfolie werden zwei Streifen (25×8 cm) ausgeschnitten. Auf die Streifen wird auf 3 cm eines Endes doppelseitiger Klebefilm aufgebracht. Die Klebeschicht wird mit Ionenaustauscherperlen bestreut. Diese werden kurz mit einem Spatel angedrückt, die dann noch losen Perlen abgeschüttelt. Auf dem Klebefilm hinterbleibt eine geschlossene einlagige Schicht Ionenaustauscher.

Ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden jeweils in einem Demonstrationsreagenzglas in 20 mL dest. Wasser gelöst. In jedes Reagenzglas wird einer der Folienstreifen getaucht (Folienstreifen rund biegen!). Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Folienstreifen aus den Lösungen entfernt, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und in jeweils zwei Streifen geschnitten.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 15 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 5 mL Salzsäure und 5 mL Natriumnitritlösung versetzt. Je ein Streifen des mit Kupplungskomponente A beladenen Ionenaustauschers wird in die Diazoniumsalzlösung C und die Diazoniumsalzlösung D getaucht. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Folienstreifen aus den Lösungen entnommen, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und wiederum in zwei Streifen geschnitten. Analog verfährt man mit den Folienstreifen der Kupplungskomponente B.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthionsäure Natriumsalz (E) und Sulfanilsäure (F) in 15 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 5 mL Salzsäure und 5 mL Natriumnitritlösung versetzt. Ein Streifen mit der Verbindung AC wird in die Diazoniumsalzlösung E, der andere in die Diazoniumsalzlösung F getaucht. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Folienstreifen aus den Lösungen entfernt und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Analog verfährt man mit den anderen Streifen (AD, BC, BD).

Beobachtung

Im ersten Reaktionsschritt färbt sich der Ionenaustauscher:

AC: lila	AD: rosa
BC: rosa	BD: orange

Erneute Reaktion mit einem zweiten Diazoniumsalz führt zu Farbveränderung. Man erhält insgesamt acht unterschiedliche Farbstoffe:

ACE: blauviolett	ADE: violett	ACF: flieder	ADF: rosa
BCE: rot	BDE: altrosa	BCF: orange	BDF: orangegelb

Deutung

Im ersten Schritt sind aus den zwei Kupplungskomponenten und zwei Azokomponenten vier unterschiedliche Monoazofarbstoffe entstanden. Im zweiten Schritt wurden die Monoazofarbstoffe parallel mit zwei weiteren Azokomponenten zu Bisazofarbstoffen umgesetzt. Man erkennt insgesamt acht Farbstoffe (Tabelle 4).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Versuch 12: Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen auf einer Overheadfolie

Geräte

Sechs Demonstrationsreagenzgläser (\emptyset 3cm), Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, Schere, Overheadfolie, doppelseitiges Klebefilm (transparent, scotch®-Film)

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend C), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 ml dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), Eisen-(II)-sulfat

(gesundheitsschädlich Xn), Kupfersulfat-Pentahydrat (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Aus einer Overheadfolie werden zwei Streifen (25 × 8 cm) ausgeschnitten. Auf die Streifen wird auf 3 cm eines Endes doppelseitiger Klebefilm aufgebracht. Die Klebeschicht wird mit Ionenaustauscherperlen bestreut. Diese werden kurz mit einem Spatel angedrückt, die dann noch losen Perlen abgeschüttelt. Auf dem Klebefilm hinterbleibt eine geschlossene einlagige Schicht Ionenaustauscher.

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden jeweils in einem Demonstrationsreagenzglas in 20 mL dest. Wasser gelöst. In jedes Reagenzglas wird ein Folienstreifen getaucht (Folienstreifen rund biegen!). Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Folienstreifen aus den Lösungen entnommen, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und in jeweils zwei Streifen geschnitten.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 15 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 5 mL Salzsäure und 5 mL Natriumnitritlösung versetzt. Je ein Streifen des mit Kupplungskomponente A beladenen Ionenaustauschers wird in die Diazoniumsalzlösung C und die Diazoniumsalzlösung D getaucht. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Folienstreifen aus den Lösungen entnommen, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und wiederum in zwei Streifen geschnitten. Analog verfährt man mit den Folienstreifen der Kupplungskomponente B.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden ein Mikrospatel Eisen(II)-sulfat (E) bzw. Kupfersulfat-Pentahydrat (F) in 20 mL dest. Wasser gelöst. Ein Streifen mit der Verbindung AC wird in die Eisen(II)-sulfatlösung, der andere in die Kupfersulfat-Pentahydratlösung getaucht. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Folienstreifen aus den Lösungen entnommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Analog verfährt man mit den anderen Streifen (AD, BC, BD).

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung der Perlen im ersten Reaktionsschritt auf. Man kann vier unterschiedliche Farben erkennen:

AC: lila	AD: rosa
BC: rosa	BD: orange

Bei der Umsetzung mit den Metallsalzlösungen (Verlackung) tritt eine weitere Farbveränderung auf. Man kann acht Farben erkennen:

ACE: flieder	ADE: rosa	ACF: blau	ADF: flieder
BCE: flieder	BDE: braun	BCF: altrosa	BDF: gelbbraun

Deutung

Im ersten Schritt sind aus den zwei Kupplungskomponenten und zwei Azokomponenten vier unterschiedliche Monoazofarbstoffe entstanden (AC, AD, BC, BD). Im zweiten Schritt wurden die Monoazofarbstoffe parallel mit Eisen- und Kupferionen verlackt. Man erhält insgesamt acht Farbstoffe (Tabelle 5).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Versuch 13: Parallelsynthese von Azofarbstoffen mit der Pin-Methode

Geräte

Neun Wattestäbchen, wasserunlöslicher Kleber (z. B. UHU), sechs Reagenzgläser (9,5 cm lang), Reagenzglasständer, quadratisches Holzbrettchen oder Styroporplatte mit einer Kantenlänge von etwa 8 cm, Mikrospatel, Messzylinder

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexandion, Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w =

25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

In das Holzbrettchen/Styroporplatte werden drei Reihen à drei Löcher (Durchmesser 0,25 cm) gebohrt. Der Abstand der Pins auf der Platte soll so gewählt werden, dass man problemlos diese in die Reagenzgläser tauchen kann. Von neun Wattestäbchen wird auf einer Seite das Ende mit der Watte abgeschnitten und verworfen. Die Watte der so vorbereiteten Pins wird vollständig mit Flüssigkleber bestrichen und sofort in eine Schale mit Ionenaustauscherperlen getaucht. Die beschichteten Wattestäbchen werden in die Löcher des Holzbrettchens (Array) gesteckt. Sie müssen dort fest klemmen.

Ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A), 2-Naphthol (B) bzw. 1,3-Cyclohexandion (C) wird jeweils in einem Reagenzglas in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die Reagenzgläser werden nebeneinander in das Reagenzglasgestell gestellt. Wie die Abbildung 36 zeigt, wird eine Reihe der auf dem Holzbrettchen befestigten Pins in einem Schritt in die Lösungen A, B und C getaucht. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Pins aus den Lösungen gezogen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Analog verfährt man mit den zwei weiteren Reihen, sodass drei Pins mit A, drei mit B und drei mit C zur Reaktion gebracht wurden.

In drei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein kleiner Spatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (D), Anilin-2-sulfonsäure (E) und Naphthionsäure Natriumsalz (F) in 7 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die drei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die Reagenzgläser werden nebeneinander in das Reagenzglasgestell gesteckt. Das Holzbrettchen wird gegenüber der ersten Vorgehensweise um 90° gedreht und die oben dargestellte Arbeitsoperation sinngemäß wiederholt. Je drei Pins mit der gleichen Kupplungskomponente werden gleichzeitig mit den Diazoniumsalzlösungen D, E und F zur Reaktion gebracht. Nach einer Einwirkzeit von 0,5 min werden die Pins heraus genommen und gründlich mit det. Wasser gewaschen.

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung der Pins auf. Man erhält insgesamt neun unterschiedliche Farbstoffe (Abbildung 68).



Abbildung 68: Pin-Synthese von Azofarbstoffen

Deutung

Mit Hilfe der Pin-Methode sind aus drei Kupplungskomponenten und drei Azokomponenten neun verschiedene Kombinationen der sechs Ausgangsstoffe entstanden (Tabelle 3).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle gegeben, die Feststoffe getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Die Wattestäbchen müssen vollständig mit Kleber bedeckt sein, da sich sonst die Watte mit den Reaktionslösungen voll saugt und sich dadurch Farbstoffe nicht nur auf den Festphasen bilden.

Als Alternativen können die in Tabelle 6 aufgelisteten 2×2-, 3×3, 4×4- sowie 5×5-Systeme eingesetzt werden.

Versuch 14: Parallelsynthese von Bisazofarbstoffen mit der Pin-Methode

Geräte

Acht Wattestäbchen, wasserunlöslicher Kleber (z. B. UHU), sechs Reagenzgläser (9,5 cm lang), Reagenzglasständer, quadratisches Holztablett oder Styroporplatte mit einer Kantenlänge von etwa 8 cm, Mikrospatel, Messzylinder

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend C), Naphthionsäure Natriumsalz, Sulfanilsäure (reizend Xi), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

In das Holzbrettchen/Styroporplatte werden zwei Reihen à vier Löcher (Durchmesser 0,25 cm) in einem Abstand von 3 cm gebohrt. Von acht Wattestäbchen wird auf einer Seite das Ende mit der Watte abgeschnitten und verworfen. Die Watte der so vorbereiteten Pins wird mit Flüssigkleber bestrichen und sofort in eine Schale mit Ionenaustauscherperlen getaucht. Die beschichteten Wattestäbchen werden in die Löcher des Holzbrettchens (Array) gesteckt. Sie müssen dort fest klemmen.

Je ein kleiner Spatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) bzw. 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden in einem Reagenzglas in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die Reagenzgläser werden nebeneinander in das Reagenzglasgestell gesteckt. Je zwei Pins werden gleichzeitig in die zwei Kupplungskomponenten getaucht (Abbildung 69). Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Pins aus den Lösungen gezogen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Analog verfährt man mit den drei weiteren Reihen, so dass vier Pins mit A und vier mit B beladen wurden.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die Reagenzgläser werden nebeneinander in das Reagenzglasgestell gesteckt.

Das Holzbrettchen wird gegenüber der ersten Vorgehensweise um 90° gedreht und die oben dargestellte Arbeitsoperation sinngemäß wiederholt. Je zwei Pins mit der gleichen Kupplungskomponente werden gleichzeitig mit den Diazoniumsalzlösungen C und D zur Reaktion gebracht. Nach einer Einwirkzeit von 0,5 min werden die Pins heraus genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Nachdem die Arbeitsoperation abgeschlossen ist, erhält man zwei identische Sätze von jeweils vier Farbstoffen.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthionsäure Natriumsalz (E) und Sulfanilsäure (F) in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die zwei Lösungen werden mit ca. 2

mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die Reagenzgläser werden gemäß der Abbildung 69 in das Reagenzglasgestell gesteckt. Je zwei Pins mit dem gleichen Monoazofarbstoff werden gleichzeitig mit den Diazoniumsalzlösungen E und F zur Reaktion gebracht. Nach einer Einwirkzeit von 0,5 min werden die Pins heraus genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Der Vorgang wird sinngemäß mit den anderen Pins wiederholt.

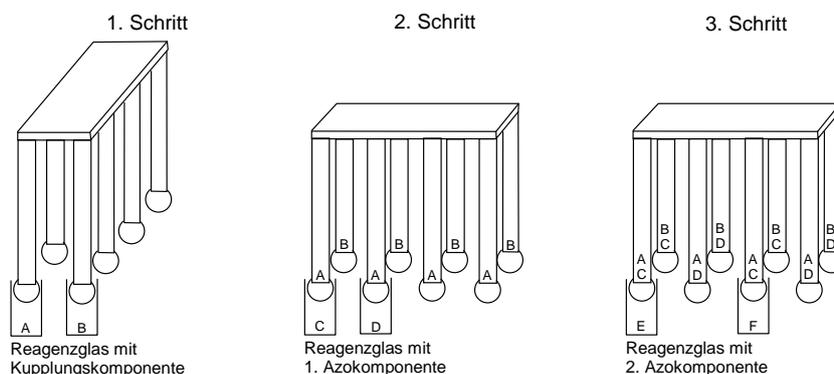


Abbildung 69: Pin-Synthese von Bisazofarbstoffen

Beobachtung

Im ersten Reaktionsschritt tritt eine sofortige Färbung der Pins auf:

AC: lila	AD: rosa
BC: rosa	BD: orange

Im zweiten Reaktionsschritt kommt es zu einer Farbveränderung, so dass man schließlich acht Farben erhält:

ACE: blauviolett	ADE: violett	ACF: flieder	ADF: rosa
BCE: rot	BDE: altrosa	BCF: orange	BDF: orangegelb

Deutung

Mit Hilfe der Pin-Methode sind aus zwei Kupplungskomponenten und vier Azokomponenten acht verschiedene Kombinationen der sechs Ausgangsstoffe entstanden (Tabelle 4).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Die Wattestäbchen müssen vollständig mit Kleber bedeckt sein, da sich sonst die Watte mit den Reaktionslösungen voll saugt und sich dadurch Farbstoffe nicht nur auf den Festphasen bilden.

Versuch 15: Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen mit der Pin-Methode**Geräte**

Acht Wattestäbchen, flüssiger Kleber (z. B. UHU), sechs Reagenzgläser (9,5 cm lang), Reagenzglasständer, quadratisches Holzbrettchen oder Styroporplatte mit einer Kantenlänge von etwa 8 cm, Mikrospatel, Messzylinder

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend C), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), Eisen(II)-sulfat (gesundheitsschädlich Xn), Kupfersulfat-Pentahydrat (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

In das Holzbrettchen/Styroporplatte werden zwei Reihen  vier Löcher (Durchmesser 0,25 cm) in einem Abstand von 3 cm gebohrt. Von acht Wattestäbchen wird auf einer Seite das Ende mit der Watte abgeschnitten und verworfen. Die Watte der so vorbereiteten Pins wird mit Flüssigkleber bestrichen und sofort in eine Schale mit Ionenaustauscherperlen getaucht. Die beschichteten Wattestäbchen werden in die Löcher des Holzbrettchens (Array) gesteckt. Sie müssen dort fest klemmen.

Je ein kleiner Spatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) bzw. 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden in einem Reagenzglas in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die Reagenzgläser werden nebeneinander in das Reagenzglasgestell gesteckt. Je zwei Pins werden gleichzeitig in die zwei Kupplungskomponenten getaucht (Abbildung 69). Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Pins aus den Lösungen gezogen und gründlich mit dest.

Wasser gewaschen. Analog verfährt man mit den drei weiteren Reihen, sodass vier Pins mit A und vier mit B beladen wurden.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die Reagenzgläser werden nebeneinander in das Reagenzglasgestell gesteckt.

Das Holzbrettchen wird gegenüber der ersten Vorgehensweise um 90° gedreht und die oben dargestellte Arbeitsoperation sinngemäß wiederholt. Je zwei Pins mit der gleichen Kupplungskomponente werden gleichzeitig mit den Diazoniumsalzlösungen C und D zur Reaktion gebracht. Nach einer Einwirkzeit von 0,5 min werden die Pins heraus genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Eisen(II)-sulfat (E) und Kupfersulfat-Pentahydratlösung (F) in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die Reagenzgläser werden gemäß der Abbildung 69 in das Reagenzglasgestell gesteckt. Je zwei Pins mit dem gleichen Monoazofarbstoff werden gleichzeitig mit den Metallsalzlösungen E und F zur Reaktion gebracht. Nach einer Einwirkzeit von 0,5 min werden die Pins heraus genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Der Vorgang wird sinngemäß mit den anderen Pins wiederholt.

Beobachtung

Im ersten Reaktionsschritt tritt eine sofortige Färbung der Pins auf:

AC: lila	AD: rosa
BC: rosa	BD: orange

Im zweiten Reaktionsschritt kommt es zu einer Farbveränderung, so dass man schließlich acht Farben erhält:

ACE: flieder	ADE: rosa	ACF: blau	ADF: flieder
BCE: flieder	BDE: braun	BCF: altrosa	BDF: gelbbraun

Deutung

Mit Hilfe der Pin-Methode sind aus zwei Kupplungskomponenten und vier Azokomponenten acht verschiedene Kombinationen der sechs Ausgangsstoffe entstanden (Tabelle 5).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Die Wattestäbchen müssen vollständig mit Kleber bedeckt sein, da sich sonst die Watte mit den Reaktionslösungen voll saugt und sich dadurch Farbstoffe nicht nur auf den Festphasen bilden.

Versuch 16: Parallelsynthese von Azofarbstoffen mit der Spot-Methode**Geräte**

Sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, sechs Pasteurpipetten, Messzylinder, Overheadfolie, Schere, doppelseitiges Klebefilm (transparent, scotch®-Film)

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexandion, Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 7080)

Durchführung

Aus der Overheadfolie wird ein 6×8 cm großes Rechteck ausgeschnitten. Dieses wird auf einer Seite vollständig mit dem Klebefilm beklebt. Die Klebeschicht wird mit Ionenaustauscherperlen bestreut. Diese werden kurz mit einem Spatel angedrückt, die dann noch losen Perlen abgeschüttelt. Auf dem Klebefilm hinterbleibt eine geschlossene einlagige Schicht Ionenaustauscherperlen.

Ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A), 2-Naphthol (B) und 1,3-Cyclohexandion (C) werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst. Die Lösungen werden mit einer Pasteurpipette auf die Folie aufgetragen. Von jeder der Lösungen

werden nebeneinander mit etwa 2 cm Abstand drei Proben auf die Folie aufgetragen (Menge: 1 Tropfen). Man erhält drei waagerechte Reihen mit jeweils drei Tropfen der gleichen Kupplungskomponente. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette entfernt.

In drei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (D), Anilin-2-sulfonsäure (E) und Naphtionsäure Natriumsalz (F) in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die drei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die erste senkrechte Reihe wird mit der Diazoniumsalzlösung D, die zweite senkrechte Reihe mit der Diazoniumsalzlösung E und die dritte senkrechte Reihe mit der Diazoniumsalzlösung F versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette entfernt.

Beobachtung

Man erhält neun unterschiedlich gefärbte Substanzen auf der Folie (Abbildung 70).

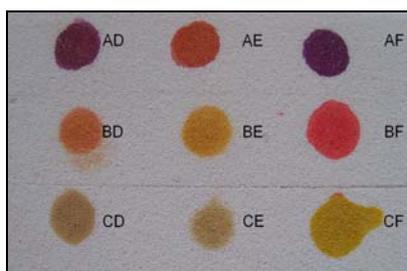


Abbildung 70: Spot-Methode

Deutung

Mit der Spot-Methode lässt sich eine einfache und schnelle Synthese der gewünschten Produkte durchführen. Es entstehen neun Azofarbstoffe (Tabelle 3).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Als Alternativen können die in Tabelle 6 aufgelisteten 2×2-, 3×3, 4×4- sowie 5×5-Systeme eingesetzt werden.

Versuch 17: Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen mit der Spot-Methode**Geräte**

Sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, sechs Pasteurpipetten, Messzylinder, Overheadfolie, Schere, doppelseitiges Klebefilm (transparent, scotch®-Film)

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend C), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 7080), Eisen-(II)-sulfat (gesundheitsschädlich Xn), Kupfersulfat-Pentahydrat (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N)

Durchführung

Aus der Overheadfolie wird ein 8×10 cm großes Rechteck ausgeschnitten. Dieses wird auf einer Seite vollständig mit dem Klebefilm beklebt. Die Klebeschicht wird mit Ionenaustauscherperlen bestreut. Diese werden kurz mit einem Spatel angedrückt, die dann noch losen Perlen abgeschüttelt. Auf dem Klebefilm hinterbleibt eine geschlossene einlagige Schicht Ionenaustauscherperlen.

Ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst. Die Lösungen werden mit einer Pasteurpipette auf die Folie aufgetragen. Von jeder der Lösungen werden nebeneinander mit etwa 2 cm Abstand gemäß Abbildung 71 Proben auf die Folie aufgetragen (Menge: 1 Tropfen). Man erhält zwei waagerechte Reihen mit jeweils vier Tropfen der gleichen Kupplungskomponente. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) wird die überschüssige Lösung mit einer Pasteurpipette entfernt.

In zwei weiteren Reagenzgläsern wird jeweils ein kleiner Spatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die erste und dritte senkrechte Reihe wird mit der Diazoniumsalzlösung C versetzt. Die zweite und vierte senkrechte Reihe wird mit der Diazoniumsalzlösung D versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) wird die überschüssige Lösung mit einer Pasteurpipette entfernt.

Je ein Mikrospatel Eisen-(II)-sulfat und Kupfersulfat-Pentahydrat werden in 5 mL dest. Wasser gelöst. Die erste waagerechte Reihe wird mit der Eisen-(II)-sulfatlösung und die zweite Reihe wird mit der Kupfersulfat-Pentahydratlösung versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) wird die überschüssige Lösung mit einer Pasteurpipette entfernt.

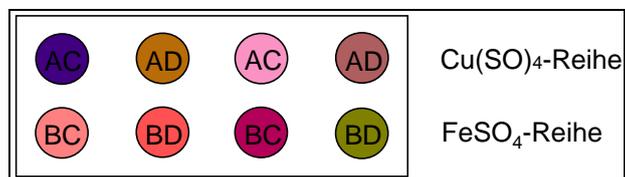


Abbildung 71: Spot-Methode mit Verlackung

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung der Perlen im ersten Schritt auf. Man kann sechs unterschiedliche Farben erkennen. Bei der Umsetzung mit den Metallsalzlösungen (Verlackung) tritt eine Farbveränderung auf. Man kann zwölf Farben erkennen.

Deutung

Im ersten Schritt sind aus zwei Kupplungskomponenten und zwei Azokomponenten vier unterschiedliche Monoazofarbstoffe entstanden. Im zweiten Schritt wurden die Monoazofarbstoffe parallel mit Eisen- und Kupferionen verlackt. Man erhält im zweiten Schritt insgesamt zwölf verlackte Farbstoffe (Tabelle 5).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 15 min

Versuch 18: Synthese einer 3×3-Azofarbstoff-Bibliothek in Lösung

Geräte

Vier Demonstrationsreagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexandion, Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Natriumnitritlösung (ein Mikroskopel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser

Durchführung

Ein Mikroskopel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol und 1,3-Cyclohexandion werden in einem Reagenzglas in 15 mL dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird mit ca. 2 mL Natronlauge versetzt. In drei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikroskopel Naphthylamin-7-sulfonsäure, Anilin-2-sulfonsäure und Naphthionsäure Natriumsalz in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die Azokomponenten werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die Lösung mit den Kupplungskomponenten wird nacheinander mit den Diazoniumsalzlösungen versetzt.

Beobachtung

Die Lösung färbt sich dunkel.

Deutung

Es ist ein Gemisch aus verschiedenen Azofarbstoffen entstanden. Man kann die einzelnen Farbstoffe bezüglich ihrer Farben nicht unterscheiden. Eine Trennung und Reinigung der einzelnen Farbstoffe ist sehr aufwendig. Eine mögliche Auftrennung der Farbstoffe bildet die Dünnschichtchromatographie.

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 10 min

Versuch 19: Split and Combine-Synthese – 2×2-System**Geräte**

Vier Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Becherglas (50 mL), Mikrospatel, Messzylinder, Filterpapier, Erlenmeyerkolben, Trichter, Pasteurpipette

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Natriumnitritlösung (ein kleiner Spatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat und 2-Naphthol werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit fünf Mikrospatel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (5 min) werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend mischt man die Perlen in einem Becherglas und verteilt sie auf zwei Reagenzgläser.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure und Anilin-2-sulfonsäure in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden jeweils mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Je eine der Diazoniumsalzlösungen wird in je eines der Reagenzgläser mit vorbereitetem Ionenaustauscher gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssige Lösungen abfiltriert und die Perlen gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Farbveränderung der Perlen auf. In jedem Reagenzglas entstehen zwei Farbstoffe (Abbildung 72):

Reagenzglas 1	lila, rosa
Reagenzglas 2	rosa, orange



Abbildung 72: Split and Combine-Synthese – 2×2-System

Deutung

Die ablaufenden Reaktionen sind in Abbildung 72 dargestellt. Mit der Split and Combine-Synthese lässt sich in sehr kurzer Zeit mit sehr wenig Aufwand eine Vielzahl an Verbindungen synthetisieren. Für die Synthese von vier Verbindungen wurden nur zwei Reaktionsschritte (ohne Beladungsschritt) benötigt (Abbildung 38).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle gegeben, die Feststoffe getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 15 min

Für die 2×2-Split and Combine Synthese können die in Tabelle 6 aufgelisteten Systeme eingesetzt werden.

Versuch 20: Split and Combine-Synthese – 3×3-System

Geräte

Sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Becherglas (50mL), Mikrospatel, Messzylinder, Filterpapier, Trichter

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexandion, Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in

5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol und 1,3-Cyclohexandion werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit fünf Mikrospatel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (5 min) werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend mischt man die Perlen in einem Becherglas und verteilt sie auf drei Reagenzgläser.

In drei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure, Anilin-2-sulfonsäure und Naphthionsäure Natriumsalz in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die drei Lösungen werden jeweils mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Je eine der Diazoniumsalzlösungen wird in je eines der Reagenzgläser mit vorbereitetem Ionenaustauscher gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssige Lösungen abfiltriert und die Perlen gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

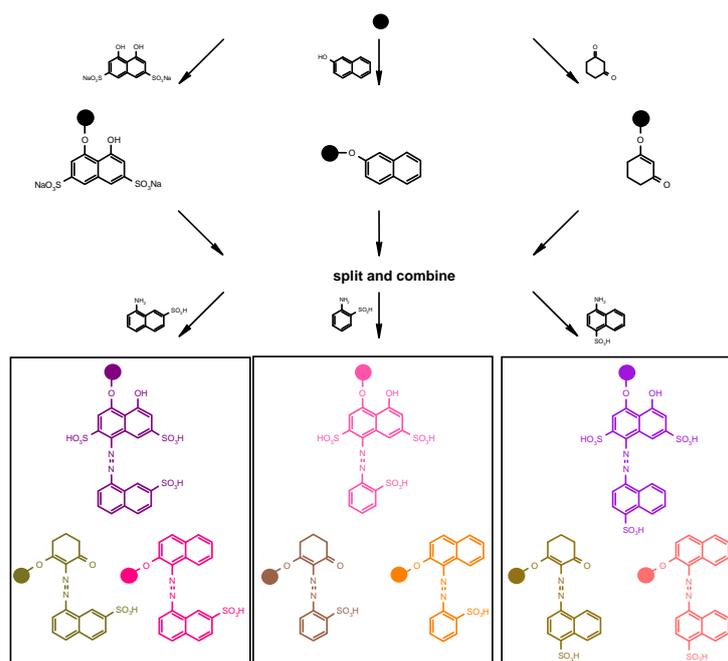
Beobachtung:

Es tritt eine sofortige Färbung der Perlen auf. In jedem Reagenzglas entstehen drei Farbstoffe (Abbildung 73):

Reagenzglas 1	lila, rosa, gelb
Reagenzglas 2	rosa, orange, gelb
Reagenzglas 3	violett, rosa, hellorange



Abbildung 73: Split and Combine-Synthese – 3×3-System

Deutung**Abbildung 74: Split and Combine-Synthese – 3×3-System (Reaktionsschema)**

Mit der Split and Combine-Synthese lässt sich in sehr kurzer Zeit mit sehr wenig Aufwand eine Vielzahl an Verbindungen synthetisieren. Für die Synthese von neun Verbindungen wurden nur sechs Reaktionsschritte (inkl. Beladung) benötigt (Abbildung 74).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 15 min

Für die 3×3-Split and Combine Synthese können die in Tabelle 6 aufgelisteten Systeme eingesetzt werden.

Versuch 21: Split and Combine-Synthese – 4×4-System**Geräte**

Acht Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Becherglas (50 mL) Mikrospatel, Messzylinder, Filterpapier, Trichter

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 1-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexandion, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, 3-Aminobenzoessäure (reizend Xi), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 1-Naphthol, 1,3-Cyclohexandion und 2,7-Dihydroxynaphthalin werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit fünf Mikrospatel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (5 min) werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend mischt man die Perlen in einem Becherglas und verteilt sie auf vier Reagenzgläser.

In vier weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure, Anilin-2-sulfonsäure, Naphthionsäure Natriumsalz und 3-Aminobenzoessäure in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die drei Lösungen werden jeweils mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Je eine der Diazoniumsalzlösungen wird in je eines der Reagenzgläser mit vorbereitetem Ionenaustauscher gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssige Lösungen abfiltriert und die Perlen gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung der Perlen auf. In jedem Reagenzglas entstehen vier Farbstoffe (Abbildung 75):

Reagenzglas 1	lila, rosa, gelb, rosalila
Reagenzglas 2	rosa, orange, gelb, orange
Reagenzglas 3	violett, rosa, gelb, hellorange
Reagenzglas 4	lila, orange, sonnenblumengelb, rosa



Abbildung 75: Split and Combine-Synthese – 4×4-System

Deutung

Mit der Split and Combine-Synthese lässt sich in sehr kurzer Zeit mit sehr wenig Aufwand eine Vielzahl an Verbindungen synthetisieren. Für die Synthese von 16 Verbindungen wurden nur acht Reaktionsschritte benötigt (Abbildung 76).

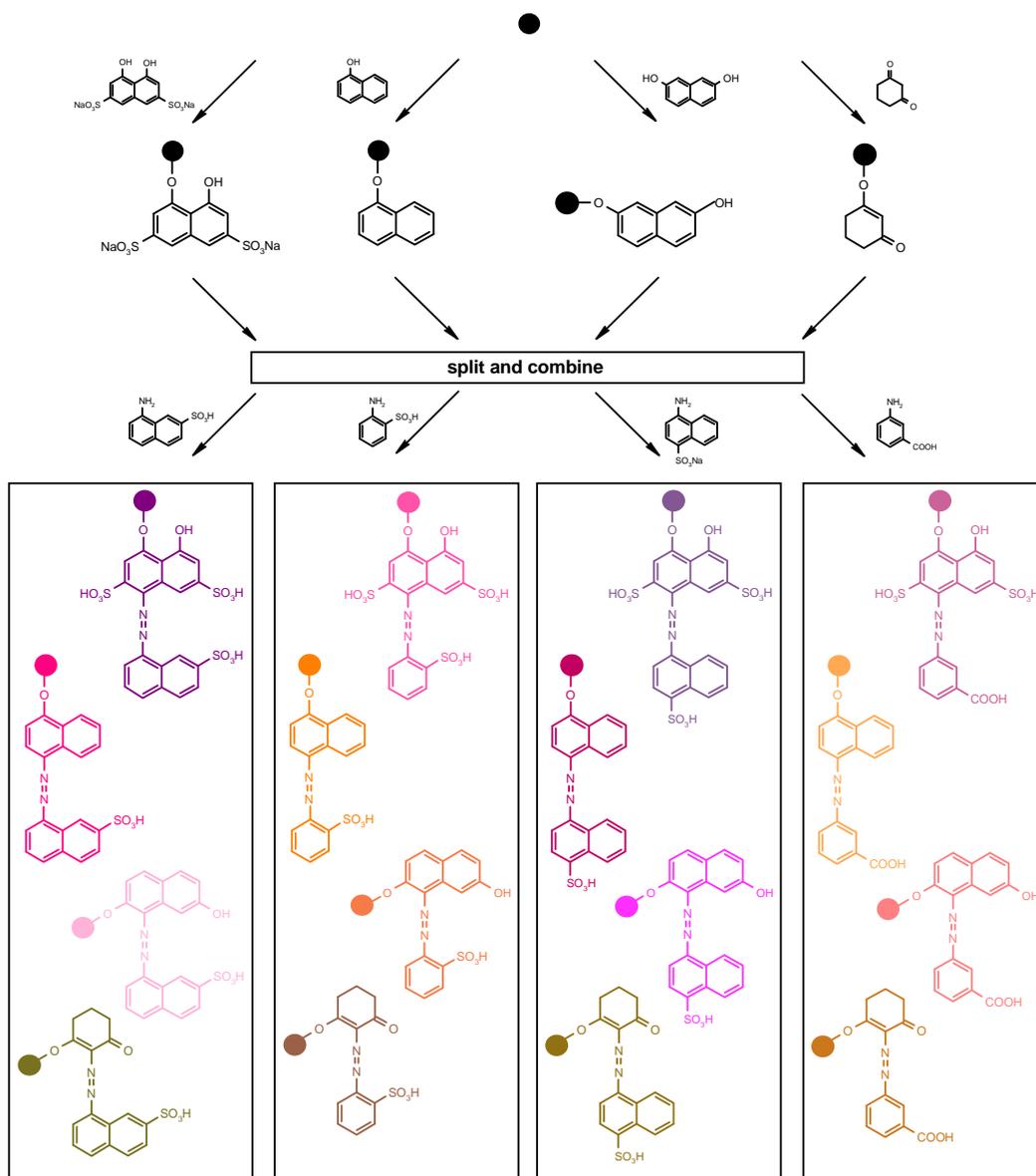


Abbildung 76: Split and Combine-Synthese – 4×4-System (Reaktionsschema)

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 15 min

Für die 4×4-Split and Combine Synthese können die in Tabelle 6 aufgelisteten Systeme eingesetzt werden.

Versuch 22: Split and Combine-Synthese – 5×5-System**Geräte**

Zehn Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Becherglas (50 mL), Mikrospatel, Messzylinder, Filterpapier, Trichter

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 1-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexandion, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure Dinatriumsalz, Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, 3-Aminobenzoessäure, Sulfanilsäure (reizend Xi), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 1-Naphthol, 1,3-Cyclohexandion, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit fünf Mikrospatel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (5 min) werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend mischt man die Perlen in einem Becherglas und verteilt sie auf fünf Reagenzgläser.

In fünf weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure, Anilin-2-sulfonsäure, Naphthionsäure Natriumsalz und 3-Aminobenzoessäure in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die drei Lösungen werden jeweils mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Je eine der Diazoniumsalzlösungen wird in je eines der Reagenzgläser mit vorbereitetem Ionenaustauscher gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssige Lösungen abfiltriert und die Perlen gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung der Perlen auf. In jedem Reagenzglas entstehen fünf Farbstoffe (Abbildung 77):

Reagenzglas 1	lila, rosa, gelb, rosalila, rosé
Reagenzglas 2	pink, orange, gelb, orange, gelbbraun
Reagenzglas 3	violett, rosa, gelb, hellorange, rosa
Reagenzglas 4	lila, orange, sonnenblumengelb, rosa, gelb
Reagenzglas 5	lila, orange, sonnenblumengelb, rosa, gelbbraun



Abbildung 77: Split and Combine-Synthese – 5×5-System

Deutung

Mit der Split and Combine-Synthese lässt sich in sehr kurzer Zeit mit sehr wenig Aufwand eine Vielzahl an Verbindungen synthetisieren. Für die Synthese von 25 Verbindungen wurden nur zehn Reaktionsschritte benötigt (Abbildung 78).

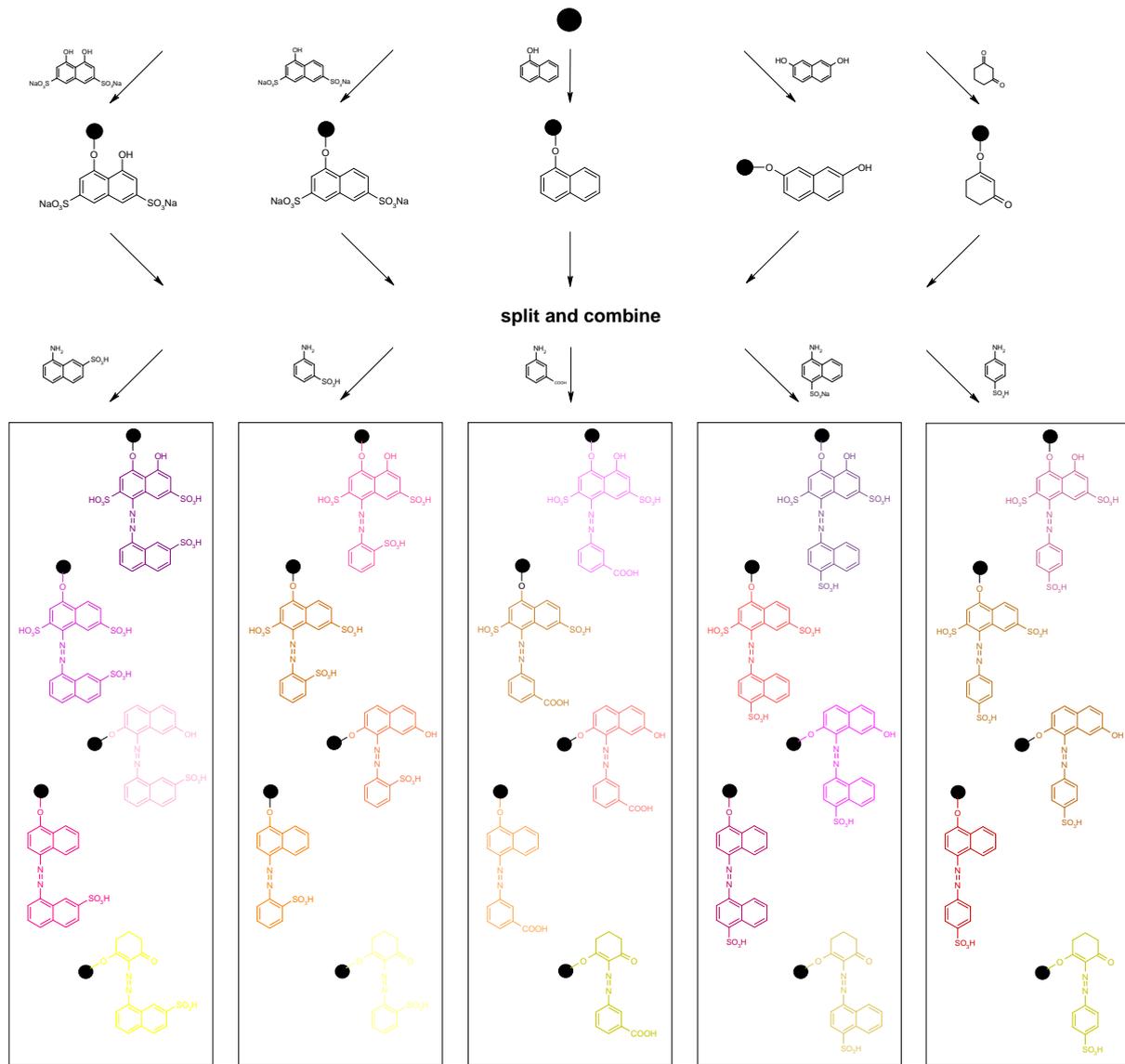


Abbildung 78: Split and Combine-Synthese – 5×5-System (Reaktionsschema)

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 15 min

Versuch 23: Split and Combine-Synthese von Bisazofarbstoffen**Geräte**

Acht Reagenzgläser, Reagenzglasständer, zwei Becherglas (50 mL) Mikrospatel, Löffel, Filterpapier, Trichter, Pasteurpipette

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend C), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Naphthionsäure Natriumsalz, (reizend Xi), Sulfanilsäure (reizend Xi), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). In jedes Reagenzglas werden fünf Mikrospatel Ionenaustauscherperlen hinein gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (5 min) werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend mischt man die Perlen in einem Becherglas und verteilt sie auf zwei Reagenzgläser.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 5 mL dest Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Je eine der Diazoniumsalzlösungen wird in je eines der Reagenzgläser mit vorbereitetem Ionenaustauscher gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssige Lösungen abfiltriert und die Perlen gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Die Perlen werden erneut in einem Becherglas vermischt und wieder auf zwei Reagenzgläser verteilt.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthionsäure Natriumsalz (E) und Sulfanilsäure (F) in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Je eine der Diazoniumsalzlösungen wird in je eines der Reagenzgläser mit vorbereitetem Monoazofarbstoff-Ionenaustauscher gegeben. Nach einer

kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssige Lösungen abfiltriert und die Perlen gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

Beobachtung

Nach dem ersten Reaktionsschritt erhält man je zwei Farbstoffe in jedem Reaktionsgefäß. In jedem Gefäß sind vier Bisazofarbstoffe entstanden (Abbildung 79):

	1. Reaktionsschritt	2. Reaktionsschritt
Reagenzglas 1	violett, rosa	blauviolett, violett, rot, altrosa
Reagenzglas 2	rosa, orange	flieder, rosa, orange, orangegelb



Abbildung 79: Split and Combine-Synthese von Bisazofarbstoffen

Deutung

Mit der Split and Combine-Synthese lässt sich in sehr kurzer Zeit mit sehr wenig Aufwand eine Vielzahl an Verbindungen synthetisieren. Für die Synthese von acht Verbindungen wurden nur vier Reaktionsschritte benötigt (Abbildung 39).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Versuch 24: Split and Combine-Synthese von verlackten Azofarbstoffen**Geräte**

Acht Reagenzgläser, Reagenzglasständer, zwei Bechergläser (50 mL), Mikrospatel, Löffel, Filterpapier, Trichter, Pasteurpipette

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend C), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), Eisen(II)-sulfat (gesundheitsschädlich Xn), Kupfersulfat-Pentahydrat (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat und 2,7-Dihydroxynaphthalin werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst. In jedes Reagenzglas werden fünf Mikrospatel Ionenaustauscherperlen hinein gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (5 min) werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend mischt man die Perlen in einem Becherglas und verteilt sie auf zwei Reagenzgläser.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure und Anilin-2-sulfonsäure in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Je eine der Diazoniumsalzlösungen wird in je eines der Reagenzgläser mit vorbereitetem Ionenaustauscher gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssigen Lösungen abfiltriert und die Perlen gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Die Perlen werden erneut in einem Becherglas vermischt und wieder auf zwei Reagenzgläser verteilt.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils eine Mikrospatel Eisen(II)-sulfat und Kupfersulfat-Pentahydrat in 5 mL dest. Wasser gelöst. Je eine der Lösungen wird in je eines der Reagenzgläser mit vorbereitetem Ionenaustauscher gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die überschüssigen Lösung abfiltriert und die Perlen gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung der Perlen im ersten Schritt auf. Man kann vier unterschiedliche Farben erkennen. Bei der Umsetzung mit den Metallsalzlösungen (Verlackung) tritt eine weitere Farbveränderung auf. Man kann acht Farben erkennen (Abbildung 80):

	1. Reaktionsschritt	2. Reaktionsschritt
Reagenzglas 1	violett, rosa	flieder, rosa, flieder, braun
Reagenzglas 2	rosa, orange	blau, flieder, altrosa, gelbbraun



Abbildung 80: Split and Combine-Synthese von verlackten Azofarbstoffen

Deutung

Im ersten Reaktionsschritt sind aus zwei Kupplungskomponenten und zwei Azokomponenten vier unterschiedliche Monoazofarbstoffe entstanden. Im zweiten Reaktionsschritt wurden die Monoazofarbstoffe parallel mit Eisen- und Kupferionen verlackt. Man erhält insgesamt acht Farbstoffe (Abbildung 40).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Das folgende System kann als Alternative eingesetzt werden:

- Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 1-Naphthol-3,6-diulfonsäure Natriumsalz, Anilin-2-sulfonsäure, Naphthylamin-7-sulfonsäure

Versuch 25: Synthese von Azofarbstoffen mit der Teabag-Methode

Geräte

Neun leere Teebeutel, sechs Bechergläser (50 mL), Mikrospatel, Löffel, Messzylinder, Bleistift, Tacker

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexadion, Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A), 2-Naphthol (B) und 1,3-Cyclohexandion (C) werden jeweils in einem Becherglas in 20 mL dest. Wasser gelöst. Die leeren Teebeutel werden mit je einem Löffel Ionenaustauscher befüllt, mit einem Tacker wieder verschlossen und je drei Teebeutel mit A, B und C beschriftet (Bleistift). Die Teebeutel A werden in die Kupplungskomponente A getaucht, die Teebeutel B in die Kupplungskomponente B, die Teebeutel C in die Kupplungskomponente C. Nach ca. 5 min Einwirkzeit werden die Teebeutel aus den Lösungen genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

In drei weiteren Bechergläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (D), Anilin-2-sulfonsäure (E) und Naphthionsäure Natriumsalz (F) in 15 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die drei Lösungen werden mit ca. 4 mL Salzsäure und 4 mL Natriumnitritlösung versetzt. In jede der Lösungen wird jeweils ein Teebeutel mit der Beschriftung A, B und C getaucht (Vorher sinngemäß mit D, E, F kennzeichnen!) und gelegentlich gerührt. Nach ca. 1 min Einwirkzeit werden die Teebeutel aus den Lösungen entfernt und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Öffnen der Teebeutel gibt man die Inhalte auf Filterpapier oder in kleine Schälchen.

Beobachtung

In jedem einzelнем Teebeutel ist ein anderer Azofarbstoff mit den folgenden Farben entstanden:

AD: lila	AE: rosa	AF: violett
BD: rosa	BE: orange	BF: rosa
CD: gelb	CE: hellgelb	CF: dunkelgelb

Deutung

Anhand der Beschriftung (Codierung) lässt sich der Syntheseweg der Verbindung zurückverfolgen (Tabelle 3).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Als Alternativen können die in Tabelle 6 aufgelisteten 3×3-Systeme eingesetzt werden.

Die Teabag-Methode kann ebenfalls auf die 2×2-, 4×4- sowie 5×5-Systeme der Split and Combine-Synthese angewendet werden (Tabelle 6).

Versuch 26: Synthese von Bisazofarbstoffen mit der Teabag-Methode

Geräte

Acht leere Teebeutel, sechs Bechergläser (50 mL), Mikrospatel, Löffel, Messzylinder, Bleistift, Tacker

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend C), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Naphthionsäure Natriumsalz, (reizend Xi), Sulfanilsäure (reizend Xi), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden jeweils in einem Becherglas in 20 mL dest. Wasser gelöst. Die leeren Teebeutel werden mit je einem Löffel Ionenaustauscher befüllt und mit einem Tacker wieder verschlossen. Je vier Teebeutel werden mit A und B beschriftet. Die Teebeutel A werden in die Kupplungskomponente A getaucht, die Teebeutel B in die Kupplungskomponente B. Nach ca. 5 min Einwirkzeit werden die Teebeutel aus den Lösungen genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

In zwei weiteren Bechergläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 15 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 3 mL Salzsäure und 3 mL Natriumnitritlösung versetzt. In jede Diazoniumsalzlösung werden jeweils zwei Teebeutel A und B hineingetaucht (Die Teebeutel für die Diazoniumsalzlösung C werden vorab mit C und die Teebeutel für die Diazoniumsalzlösung D mit D gekennzeichnet). Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Teebeutel aus den Lösungen genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

In zwei weiteren Bechergläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthionsäure Natriumsalz (E) und Sulfanilsäure (F) in 15 mL dest. Wasser gelöst. Je ein Teebeutel AC wird in die Naphthionsäurelösung und Sulfanilsäurelösung getaucht (Die Teebeutel für die Naphthionsäurelösung werden vorab mit E und die Teebeutel für die Sulfanilsäurelösung mit F gekennzeichnet). Entsprechend verfährt man mit den Teebeuteln AD, BC und BD. Nach ca. 1 min werden die Teebeutel aus den Lösungen herausgeholt und mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Öffnen der Teebeutel gibt man die Inhalte auf Filterpapier oder in kleine Schälchen.

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung der Perlen im ersten Schritt auf. Nach dem zweiten Reaktionsschritt kommt es zur Farbveränderung. Nach dem Öffnen der Teebeutel kann man acht Farben erkennen. In jedem Teebeutel befindet sich eine Sorte verlackten Monoazofarbstoff:

ACE: blauviolett	ADE: violett	ACF: flieder	ADF: rosa
BCE: rot	BDE: altrosa	BCF: orange	BDF: orangegelb

Deutung

Mit Hilfe der Beschriftung (Codierung) lässt sich die Synthese der Verbindungen zurückverfolgen. So setzt sich die Verbindung ACE aus Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, Naphthylamin-7-sulfonsäure und Naphthionsäure Natriumsalz zusammen (Abbildung 40).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Versuch 27: Synthese von verlackten Azofarbstoffen mit der Teabag-Methode**Geräte**

Acht leere Teebeutel, sechs Bechergläser (50 mL), Mikrospatel, Löffel, Messzylinder, Bleistift, Tacker

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend C), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), Eisen(II)-sulfat (gesundheitsschädlich Xn), Kupfersulfat-Pentahydrat (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) werden jeweils in einem Becherglas in 20 mL dest. Wasser gelöst. Die leeren Teebeutel werden mit je einem Löffel Ionenaustauscher befüllt und mit einem Tacker wieder verschlossen. Je vier Teebeutel werden mit A und B beschriftet. Die Teebeutel A werden in die Kupplungskomponente A getaucht, die Teebeutel B in die

Kupplungskomponente B. Nach ca. 5 min Einwirkzeit werden die Teebeutel aus den Lösungen genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

In zwei weiteren Bechergläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 15 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 3 mL Salzsäure und 3 mL Natriumnitritlösung versetzt. In jede Diazoniumsalzlösung werden jeweils zwei Teebeutel A und B hineingetaucht (Die Teebeutel für die Diazoniumsalzlösung C werden vorab mit C und die Teebeutel für die Diazoniumsalzlösung D mit D gekennzeichnet). Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) werden die Teebeutel aus den Lösungen genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

In zwei weiteren Bechergläsern werden jeweils ein Mikrospatel Eisen(II)-sulfat (E) und Kupfersulfat-Pentahydrat (F) in 15 mL dest. Wasser gelöst. Je ein Teebeutel AC wird in die Eisen(II)-sulfatlösung und Kupfersulfat-Pentahydratlösung getaucht (Die Teebeutel für die Eisen(II)-sulfatlösung werden vorab mit E und die Teebeutel für die Kupfersulfat-Pentahydratlösung mit F gekennzeichnet). Entsprechend verfährt man mit den Teebeuteln AD, BC und BD. Nach ca. 1 min werden die Teebeutel aus den Lösungen herausgeholt und mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Öffnen der Teebeutel gibt man die Inhalte auf Filterpapier oder in kleine Schälchen.

Beobachtung

Es tritt eine sofortige Färbung der Perlen im ersten Schritt auf. Bei der Umsetzung mit den Metallsalzlösungen (Verlackung) tritt eine weitere Farbveränderung auf. Nach dem Öffnen der Teebeutel kann man acht Farben erkennen. In jedem Teebeutel befindet sich eine Sorte verlackten Monoazofarbstoff:

ACE: flieder	ADE: rosa	ACF: blau	ADF: flieder
BCE: flieder	BDE: braun	BCF: altrosa	BDF: gelbbraun

Deutung

Mit Hilfe der Beschriftung (Codierung) lässt sich die Synthese der Verbindungen zurückverfolgen. So setzt sich die Verbindung ACE aus 1-Naphthol, Naphthylamin-7-sulfonsäure und Kupferionen zusammen (Abbildung 40).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Für die 2×2×2-Split and Combine-Synthese von verlackten Azofarbstoffen kann das in Versuch 24 aufgelisteten System eingesetzt werden.

Versuch 28: Formcodierte Split and Combine-Synthese von Azofarbstoffen**Geräte**

Overheadfolie, sechs Bechergläser (50 mL) oder Petrischalen, Mikrospatel, Messzylinder, doppelseitiger Klebefilm (transparent, scotch®), Schere, Pinzette

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 1,3-Cyclohexandion, Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend, C), Naphthionsäure Natriumsalz, Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

Aus der Overheadfolie werden je drei Rechtecke, drei Dreiecke und drei Quadrate ausgeschnitten. Auf jede Form wird ein Stück des Klebefilms geklebt und die freie Klebeschicht mit Ionenaustauscherperlen beschichtet.

Je ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2-Naphthol und 1,3-Cyclohexandion werden jeweils in einem Becherglas oder einer Petrischale in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die Rechtecke werden in die Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydratlösung, die Dreiecke in die 2-Naphthollösung und die Quadrate in die 1,3-Cyclohexandionlösung getaucht. Nach ca. 2 min Einwirkzeit werden die Folienstücke mit einer Pinzette aus den Lösungen genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

In drei weiteren Bechergläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure, Anilin-2-sulfonsäure und Naphthionsäure Natriumsalz in 15 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die drei Lösungen werden mit ca. 3 mL Salzsäure und 3 mL Natriumnitritlösung versetzt. In jede der Lösungen werden jeweils ein Rechteck, ein Dreieck und ein Quadrat getaucht. Nach ca. 1 min Einwirkzeit werden die Overheadfolien mit der Pinzette aus Lösungen entnommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

Beobachtung

Auf jedem Folienstück ist ein Monoazofarbstoff entstanden (Abbildung 81).

Quadrat 1: lila	Quadrat 2: rosa	Quadrat 3: violett
Dreieck 1: rosa	Dreieck 2: orange	Dreieck 3: rosa
Rechteck 1: gelb	Rechteck 2: hellgelb	Rechteck 3: sonnengelb

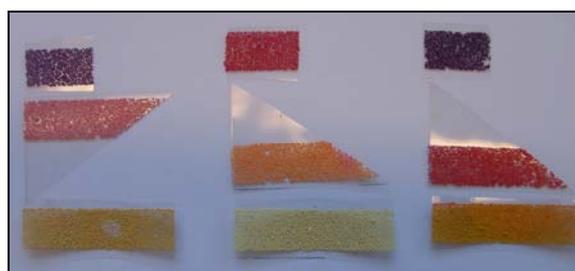


Abbildung 81: Formcodierte Split and Combine-Synthese

Deutung

Die Form der Overheadfolie stellt eine Art Codierung dar, durch die sich die Synthese der Verbindungen zurückverfolgen lässt (Abbildung 42). Die Formeln der entstandenen Verbindungen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Als Alternativen können die in Tabelle 6 aufgelisteten 3×3-Systeme eingesetzt werden.

Die Schipselmethode kann ebenfalls auf die 2×2-, 4×4- sowie 5×5-Systeme der Split and Combine-Synthese angewendet werden (Tabelle 6).

Versuch 29: Gefäßcodierte Split and Combine-Synthese von Bisazofarbstoffen**Geräte**

Acht Reaktionstubes (4 x gelb, 4 x rosa), Styroporplatte (15 cm x 20 cm) mit drei Reihen à acht Löcher (1cm Ø), acht runde Aufkleber (4 x blau, 4 x grün), sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, acht Pasteurpipetten

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend C), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Naphthionsäure Natriumsalz, (reizend Xi), Sulfanilsäure (reizend Xi), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

In die ersten Löcher der Reihe der Styroporplatte werden auf die linke Seite vier rosa Reaktionstubes und auf die rechte Seite vier gelbe gesteckt. In jedes Reaktionstube wird ein Mikrospatel Ionenaustauscher gegeben. Ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) wird jeweils in einem Reagenzglas in 10 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). In die rosa Reaktionstubes wird 1 mL der Lösung A und in die gelben der Lösung B gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (1 min) wird die überschüssige Reaktionslösung mit einer Pasteurpipette entfernt und die Perlen durch Zugabe einiger Tropfen dest. Wasser und absaugen mit einer Pasteurpipette zwei Mal gewaschen. Je zwei rosa Tubes und zwei gelbe Tubes werden in die zweite Reihe auf die linke Seite und auf die rechte Seite gesteckt. Die ersten vier Tubes (2 x rosa, 2 x gelb) werden mit einem grünen Aufkleber versehen, die weiteren vier mit einem blauen Aufkleber.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 10 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die vier Tubes mit dem grünen Aufkleber werden mit 1 mL der Diazoniumsalzlösung C, die vier mit dem blauen Aufkleber mit der Diazoniumsalzlösung D versehen. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) wird die überschüssige Reaktionslösung mit einer Pasteurpipette entfernt und die Perlen durch Zugabe einiger Tropfen dest. Wasser

und absaugen mit einer Pasteurpipette zwei Mal gewaschen. Je zwei Tubes mit grünen Aufklebern und zwei mit blauen werden in die dritte Reihe auf die linke Seite und auf die rechte Seite gesteckt. Die vier linken Tubes werden mit einem Kreuz und die vier rechten Tubes mit einem Strich auf dem Aufkleber markiert.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthionsäure Natriumsalz (E) und Sulfanilsäure (F) in 10 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die linken vier Tubes werden mit 1 mL der Diazoniumsalzlösung E, die rechten vier mit der Diazoniumsalzlösung F versehen. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) wird die überschüssige Reaktionslösung mit einer Pasteurpipette entfernt und die Perlen durch Zugabe einiger Tropfen dest. Wasser und absaugen mit einer Pasteurpipette zwei Mal gewaschen.

Beobachtung

In jeder codierter Reaktionstube ist ein anderer Bisazofarbstoff entstanden (Tabelle 4).

	Tube – rosa	Tube – gelb	Tube – rosa	Tube – gelb
	Kreuz		Strich	
Aufkleber – grün	blauviolett	rot	flieger	orange
Aufkleber – blau	violett	altrosa	rosa	orange gelb

Deutung

Die Farbe der Reaktionstubes und des Aufklebers stellt eine Codierung dar, durch die sich die Entstehung der Verbindungen zurückverfolgen lässt.

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Die gefäßcodierte Split-and Combine Synthese kann auch auf die in der Tabelle 6 aufgelisteten Systeme angewendet werden.

Versuch 30: Gefäßcodierte Split and Combine-Synthese von verlackten Azofarbstoffen**Geräte**

Acht Reaktionstubes (4 x blau, 4 x grün), Styroporplatte (15 cm x 20 cm) mit drei Reihen à acht Löcher (1cm Ø), acht runde Aufkleber (4 x rosa, 4 x gelb), sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, acht Pasteurpipetten

Chemikalien

Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat, 2,7-Dihydroxynaphthalin (reizend Xi), Anilin-2-sulfonsäure (ätzend C), Naphthylamin-7-sulfonsäure (ätzend C), Natriumnitritlösung (ein Mikrospatel in 5 mL dest. Wasser gelöst) (giftig T, umweltgefährlich N), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst) (ätzend C), Eisen-(II)-sulfat (gesundheitsschädlich Xn), Kupfersulfat-Pentahydrat (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), dest. Wasser, schwach basischer Ionenaustauscher (Lewatit MP 62)

Durchführung

In die ersten Löcher der Reihe der Styroporplatte werden auf die linke Seite vier grüne Reaktionstubes und auf die rechte Seite vier blaue gesteckt. In jedes Reaktionstube wird ein Mikrospatel Ionenaustauscher gegeben.

Ein Mikrospatel Chromotropsäure Dinatriumsalz Dihydrat (A) und 2,7-Dihydroxynaphthalin (B) wird jeweils in einem Reagenzglas in 10 mL dest Wasser gelöst (von evtl. nicht gelöster Substanz abdekantieren). In die grünen Reaktionstubes wird 1 mL der Lösung A und in die blauen der Lösung B gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit (1 min) wird die überschüssige Reaktionslösung mit einer Pasteurpipette entfernt und die Perlen durch Zugabe einiger Tropfen dest. Wasser und absaugen mit einer Pasteurpipette zwei Mal gewaschen. Je zwei grüne Tubes und zwei blaue Tubes werden in die zweite Reihe auf die linke Seite und auf die rechte Seite gesteckt. Die ersten vier Tubes (2 x grün, 2 x blau) werden mit einem roten Aufkleber versehen, die letzten vier mit einem gelben Aufkleber.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Naphthylamin-7-sulfonsäure (C) und Anilin-2-sulfonsäure (D) in 10 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die zwei Lösungen werden mit ca. 2 mL Salzsäure und 2 mL Natriumnitritlösung versetzt. Die vier Tubes mit dem roten Aufkleber werden mit 1 mL der Diazoniumsalzlösung C, die vier mit dem gelben Aufkleber mit der Diazoniumsalzlösung D versehen. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) wird die überschüssige Reaktionslösung mit einer Pasteurpipette entfernt und die Perlen durch Zugabe einiger Tropfen dest. Wasser

und absaugen mit einer Pasteurpipette zwei Mal gewaschen. Je zwei Tubes mit roten Aufklebern und zwei mit gelben werden in die dritte Reihe auf die linke Seite und auf die rechte Seite gesteckt. Die vier linken Tubes werden mit einem Kreuz und die vier rechten Tubes mit einem Strich auf dem Aufkleber markiert.

In zwei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein Mikrospatel Eisen-(II)-sulfat und Kupfersulfat-Pentahydrat in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die ersten vier Tubes in der dritten Reihe werden mit Eisen-(II)-sulfatlösung, die letzten vier mit Kupfersulfat-Pentahydratlösung versehen. Nach einer kurzen Einwirkzeit (0,5 min) wird die überschüssige Reaktionslösung mit einer Pasteurpipette entfernt und die Perlen durch Zugabe einiger Tropfen dest. Wasser und absaugen mit einer Pasteurpipette zwei Mal gewaschen.

Beobachtung

In jeder codierter Reaktionstube ist ein anderer verlackter Monoazofarbstoff entstanden (Tabelle 5).

	Tube – grün	Tube – blau	Tube – grün	Tube – blau
	Kreuz		Strich	
Aufkleber – rot	flieder	flieder	blau	altrosa
Aufkleber – gelb	rosa	braun	flieder	gelbbraun

Deutung

Die Farbe der Reaktionstubes und des Aufklebers stellt eine Codierung dar, durch die sich die Entstehung der Verbindungen zurückverfolgen lässt.

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

6.2. Fluoreszenzfarbstoffe

Versuch 31: Synthese eines Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffs

Geräte

Erlenmeyerkolben mit Schliff NS 29 (50 mL), Quickfit NS 29, Glasrohr als Rückflusskühler, Rührfisch, Heizplatte, Messzylinder, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

4-Dimethylaminobenzaldehyd (leichtentzündlich F, reizend Xi) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, gelöst in Ethanol), 1,4-Dimethylpyridiniumiodid (reizend Xi) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, gelöst in Ethanol), Pyrrolidin (leichtentzündlich F, ätzend C), Ethanol (leichtentzündlich F)

Durchführung

In einem Erlenmeyerkolben mit einem Rührfisch werden 10 mL Ethanol vorgelegt. Die Lösung wird mit 2 mL 4-Dimethylaminobenzaldehydlösung, 2 mL 1,4-Dimethylpyridiniumiodidlösung und 0,1 mL Pyrrolidin versetzt. Der Erlenmeyerkolben wird mit dem Quickfit mit Glasrohr (Rückflusskühler) versehen. Die Lösung wird unter starkem Rühren 6 min am Sieden gehalten und anschließend abgekühlt. 2 mL der Lösung werden mit 5 mL Ethanol versetzt und mit dem Licht einer UV-Lampe (366 nm) bestrahlt.

Beobachtung

Die entstandene Lösung fluoresziert orange (Abbildung 82).

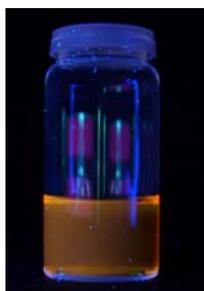


Abbildung 82: Pyridin-Fluoreszenzfarbstoff

Deutung

Es findet eine Kondensation zwischen einem Aldehyd und einem Pyridiniumsalz statt, die durch Pyrrolidin katalysiert wird (Abbildung 44).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 10 min

Die Synthese dieses Fluoreszenzfarbstoffs kann auch in einem Mikrowellenofen durchgeführt werden. Als Lösungsmittel wird Ethylenglykol und als Reaktionsgefäß ein Erlenmeyerkolben (100 mL), der mit Glaswolle verschlossen wird, verwendet. Die Reaktion wird bei 120 W durchgeführt, die Reaktionszeit beträgt 4 min.

Es können folgende Benzaldehyde und Pyridiniumsalze eingesetzt werden: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 1-Naphthaldehyd, 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd, Piperonal, 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, 1,2-Dimethylpyridiniumiodid, 1-Ethyl-2-methylquinoliniodid.

Versuch 32: Parallelsynthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen

Geräte

Vier Schnappdeckelgläser (\varnothing 3 cm), Glaswolle, Messzylinder, Mikrowellenofen, 4 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

4-Dimethylaminobenzaldehyd (leichtentzündlich F, reizend Xi) ($c = 0,1$ mol/L, in Ethanol gelöst), 1-Naphthaldehyd (gesundheitsschädlich Xn) ($c = 0,1$ mol/L, in Ethanol gelöst), 1,4-Dimethylpyridiniumiodid (reizend Xi) ($c = 0,1$ mol/L, in Ethanol gelöst), 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid (reizend Xi) ($c = 0,1$ mol/L, in Ethanol gelöst), Pyrrolidin (leichtentzündlich F, ätzend C), Ethylenglykol (ätzend C, gesundheitsschädlich Xn), Ethanol (leichtentzündlich F), dest. Wasser

Durchführung

Vier Schnappdeckelgläser werden am Boden mit 1, 2, 3 und 4 beschriftet und mit jeweils 5 mL Ethylenglykol gefüllt. In die Schnappdeckelgläser 1 und 2 werden jeweils 1 mL 1,4-Dimethylpyridiniumiodidlösung (A), in 3 und 4 1 mL 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodidlösung (B) zugegeben. Die Schnappdeckelgläser 1 und 3 werden mit 1 ml der 4-Dimethylaminobenzaldehydlösung (C), 2 und 4 mit 1 mL 1-Naphthaldehydlösung (D)

versetzt. Anschließend werden 0,5 mL Tropfen Pyrrolidin hinzugegeben. Man verschließt mit Glaswolle und erhitzt 6 min bei 120 W im Mikrowellenofen. Nach dem Abkühlen werden jeweils 2 mL der Lösungen in einem Reagenzglas mit 5 mL Ethanol versetzt und mit dem Licht einer UV-Lampe (366 nm) bestrahlt.

Beobachtung

Die vier Lösungen fluoreszieren mit unterschiedlichen Farben (Abbildung 83).

Schnappdeckelglas AC	orange
Schnappdeckelglas BC	helllila
Schnappdeckelglas AD	gelbgrün
Schnappdeckelglas BD	blaugrün



Abbildung 83: Parallelsynthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese sind aus zwei Aldehyden und zwei Pyridiniumsalzen in sehr kurzer Zeit vier verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe entstanden (Tabelle 7).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Es können u. a. folgende Benzaldehyde eingesetzt werden: 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd, Piperonal und 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd.

Versuch 33: Festphasensynthese eines Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffs

Geräte

Reagenzglas, Reagenzglasständer, Erlenmeyerkolben mit Schliff NS 29 (50 mL), Quickfit NS 29, Glasrohr als Rückflusskühler, Mikrospatel, Messzylinder, Trichter, Filterpapier, Rührfisch, Heizplatte, zwei Pasteurpipetten, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

4-Dimethylaminobenzaldehyd (leichtentzündlich F, reizend Xi) (c = 0,1 mol/L, gelöst in Ethanol), 1,4-Dimethylpyridiniumiodid (reizend Xi), Pyrrolidin (leichtentzündlich F, ätzend C), Ethanol (leichtentzündlich F), stark saurer Ionenaustauscher (Amberlite IR-120 Na-Form), Aceton (leichtentzündlich F, reizend Xi), dest. Wasser

Durchführung

In einem Reagenzglas wird ein Mikrospatel 1,4-Dimethylpyridiniumiodid in 10 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit fünf Mikrospatel Ionenaustauscher versetzt (gelegentlich rühren!). Nach einer Einwirkzeit von 10 min werden die Perlen abfiltriert und mehrmals gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Die Perlen werden in einen Erlenmeyerkolben überführt und mit 10 mL dest. Wasser, 2 mL 4-Dimethylaminobenzaldehyd und 5 Tropfen Pyrrolidin versetzt. Der Erlenmeyerkolben wird mit dem Quickfit mit Glasrohr (Rückflusskühler) und einem Rührfisch versehen. Die Lösung wird unter starkem Rühren 6 min am Rückfluss erhitzt und anschließend abgekühlt. Die Perlen werden abfiltriert mehrmals gründlich mit dest. Wasser und einmal mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen bestrahlt man die Perlen mit einer UV-Lampe (366 nm).

Beobachtung

Die Perlen fluoreszieren orange (Abbildung 84).



Abbildung 84: Festphasensynthese eines Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffs

Deutung

Die Synthese des Fluoreszenzfarbstoffs erfolgt ausschließlich auf dem Ionenaustauscher und nicht in der Lösung. Der Träger ist ein vernetztes Polystyrol mit einer Sulfonsäuregruppe als funktionelle Basengruppe und zählt zu den stark sauren Kationenaustauschern. Als Gegenionen dienen Natriumionen (Abbildung 46).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 30 min

Die Festphasensynthese dieses Fluoreszenzfarbstoffs kann auch in einem Mikrowellenofen durchgeführt werden. Als Lösungsmittel wird Ethylenglykol und als Reaktionsgefäß ein Erlenmeyerkolben (100 mL), der mit Glaswolle verschlossen wird, verwendet. Die Reaktion wird bei 120 W durchgeführt, die Reaktionszeit beträgt 5 min.

Es können folgende Benzaldehyde und Pyridiniumsalze eingesetzt werden: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 1-Naphthaldehyd, 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd, Piperonal, 1,2-Dimethylpyridiniumiodid, 1-Ethyl-2-methylquinoliniodid.

Versuch 34: Festphasen-Parallelsynthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen**Geräte**

Zwei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, vier Erlenmeyerkolben (50 mL), Mikrospatel, Messzylinder, Trichter, Filterpapier, Glaswolle, Mikrowellenofen, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

4-Dimethylaminobenzaldehyd (leichtentzündlich F, reizend Xi) (c = 0,1 mol/L, in Ethylenglykol gelöst), 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd (reizend Xi) (c = 0,1 mol/L, in Ethylenglykol gelöst), 1,4-Dimethylpyridiniumiodid (reizend Xi), 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid (reizend Xi), Pyrrolidin (leichtentzündlich F, ätzend C), Ethylenglykol (ätzend C, gesundheitsschädlich Xn), stark saurer Ionenaustauscher (Amberlite IR-120 Na-Form), dest. Wasser

Durchführung

Je ein Mikrospatel 1,4-Dimethylpyridiniumiodid (A) und 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid (B) werden jeweils in einem Reagenzglas in 10 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit fünf Mikrospatel Ionenaustauscher versetzt (gelegentlich rühren!). Nach einer Einwirkzeit von 10 min werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Die vier Erlenmeyerkolben werden mit 1, 2, 3 und 4 beschriftet. In die Erlenmeyerkolben 1 und 3 werden je zwei Mikrospatel des Ionenaustauschers, der mit A gekoppelt ist, in die Erlenmeyerkolben 2 und 4 des Ionenaustauschers, der mit B gekoppelt ist, gegeben.

In die Erlenmeyerkolben 1 und 2 werden je 8 ml dest. Wasser, 2 mL 4-Dimethylaminobenzaldehydlösung (C) und 5 Tropfen Pyrrolidin gegeben. In die Erlenmeyerkolben 3 und 4 werden je 10 ml dest. Wasser, 3 mL 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehydlösung (D) und 5 Tropfen Pyrrolidin gegeben. Alle vier Erlenmeyerkolben werden mit Glaswolle verschlossen und bei 120 W im Mikrowellenofen 10 min erhitzt. Die Perlen werden abfiltriert, mehrmals gründlich mit dest. Wasser und einmal mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen bestrahlt man die Perlen mit einer UV-Lampe (366 nm).

Beobachtung

In jedem Erlenmeyerkolben ist ein anderer Fluoreszenzfarbstoff entstanden (Abbildung 85).

Erlenmeyerkolben 1 (AC)	orange
Erlenmeyerkolben 2 (BC)	rot
Erlenmeyerkolben 3 (AD)	gelb
Erlenmeyerkolben 4 (BD)	orange

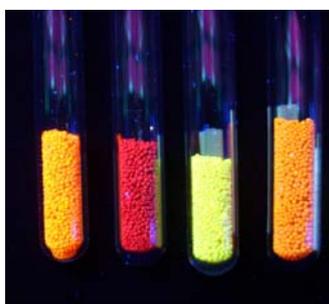


Abbildung 85: Parallelsynthese von vier Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen auf der Festphase

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese auf fester Phase sind aus zwei Aldehyden und zwei Pyridiniumsalzen in sehr kurzer Zeit vier verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe entstanden, die keiner aufwendigen Reinigung und Isolierung benötigen (Tabelle 8).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 30 min

Es können u. a. folgende Benzaldehyde eingesetzt werden: Piperonal, 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd und 1-Naphthaldehyd (Tabelle 9).

Versuch 35: Split and Combine-Synthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen**Geräte**

Zwei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Becherglas (50 mL), zwei Erlenmeyerkolben mit Schliff NS 29 (50 mL), zwei Quickfit NS 29, zwei Glasrohre als Rückflusskühler, zwei Rührfische, zwei Heizplatten, Mikrospatel, Löffel, Filterpapier, Trichter, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd (gesundheitsschädlich Xn) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), 4-Dimethylaminobenzaldehyd (gesundheitsschädlich Xn) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), 1,4-Dimethylpyridiniumiodid (reizend Xi), 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid (reizend Xi), Pyrrolidin (leichtentzündlich F, ätzend C), Ethylenglykol (ätzend C, gesundheitsschädlich Xn), stark saurer Ionenaustauscher (Amberlite IR-120 Na-Form), Aceton (leichtentzündlich F, reizend Xi), dest. Wasser

Durchführung

Je ein Mikrospatel 1,4-Dimethylpyridiniumiodid und 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid werden jeweils in einem Reagenzglas in 10 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten

Substanz abdekantieren) und mit einem Löffel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer Einwirkzeit von 10 min werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Die Perlen werden in ein Becherglas überführt, gemischt und auf zwei Erlenmeyerkolben verteilt. Je 10 mL dest. Wasser, 5 mL der Benzaldehyde und 8 Tropfen Pyrrolidin werden in je einen der Erlenmeyerkolben mit vorbereitetem Ionenaustauscher gegeben. Die Erlenmeyerkolben werden mit je einem Rührfisch und Quickfit mit Glasrohr (Rückflusskühler) versehen und unter starkem Rühren 10 min am Rückfluss erhitzt. Die Perlen werden abfiltriert und mehrmals gründlich mit dest. Wasser und einmal mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen bestrahlt man die Perlen mit einer UV-Lampe (366 nm).

Beobachtung

Es tritt eine Färbung der Perlen auf. In jedem Erlenmeyerkolben entstehen zwei Fluoreszenzfarbstoffe (Abbildung 86):

Erlenmeyerkolben 1	orange, gelbgrün
Erlenmeyerkolben 2	rot, orangerot

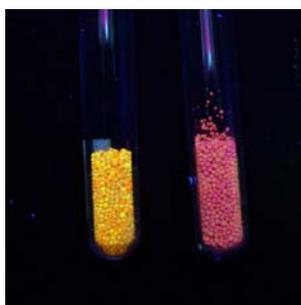


Abbildung 86: Split and Combine-Synthese

Deutung

Mit der Split and Combine-Synthese lässt sich in sehr kurzer Zeit mit sehr wenig Aufwand eine Vielzahl an Verbindungen synthetisieren (Abbildung 47).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 30 min

Dieser Versuch kann auch in einem Mikrowellenofen durchgeführt werden. Als Lösungsmittel wird Ethylenglykol und als Reaktionsgefäß ein Erlenmeyerkolben (100 mL), der mit Glaswolle verschlossen wird, verwendet. Die Reaktion wird bei 120 W durchgeführt, die Reaktionszeit beträgt 10 min.

Versuch 36: Synthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen mit der Teabag-Methode

Geräte

Vier Bechergläser (50 mL), zwei Erlenmeyerkolben mit Schliff NS 29 (50 mL), zwei Quickfit NS 29, zwei Glasrohre als Rückflusskühler, zwei Rührfische, zwei Heizplatten, vier Teebeutel, Mikrospatel, Löffel, Messzylinder, Trichter, Filterpapier, Tacker, zwei Pinzetten, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd (gesundheitsschädlich Xn) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), 4-Dimethylaminobenzaldehyd (gesundheitsschädlich Xn) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid (reizend Xi), 1,4-Dimethylpyridiniumiodid (reizend Xi), Pyrrolidin (entflammbar F, ätzend C), Ethanol (ätzend C, gesundheitsschädlich Xn), stark saurer Ionenaustauscher (Amberlite IR-120 Na), Aceton (leichtentzündlich F, reizend Xi), dest. Wasser

Durchführung

Je ein Mikrospatel 1,4-Dimethylpyridiniumiodid (A) und 1-Ethyl-2-methylquinoliniumiodid (B) werden jeweils in einem Becherglas in 20 mL dest. Wasser gelöst. Die leeren Teebeutel werden mit einem Löffel Ionenaustauscher befüllt und mit einem Tacker verschlossen. Je zwei Teebeutel werden mit A und B beschriftet (Bleistift). Die Teebeutel A werden in die Lösung A getaucht, die Teebeutel B in die Lösung B (gelegentlich rühren!). Nach ca. 10 min Einwirkzeit werden die Teebeutel entnommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

In zwei Erlenmeyerkolben werden jeweils 20 mL dest. Wasser, 10 mL der Benzaldehyde und 0,1 mL Pyrrolidin gegeben. In jede der Lösungen wird jeweils ein Teebeutel mit der Beschriftung A und B getaucht (Vorher sinngemäß mit C (4-Dimethylaminobenzaldehyd) und D (2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd) kennzeichnen!). Die Erlenmeyerkolben werden mit je einem Rührfisch und Quickfit mit Glasrohr versehen und 10 min unter Rückfluss erhitzt

(Kein starkes Rühren, da Teebeutel sonst reißen!). Die Teebeutel werden aus den Lösungen herausgenommen, mit den Pinzetten geöffnet und die Perlen in einem Becherglas mehrmals gründlich mit dest. Wasser und einmal mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen bestrahlt man die Perlen mit einer UV-Lampe (366 nm).

Beobachtung

Es tritt eine Färbung der Perlen auf. In jedem Teebeutel entsteht ein Fluoreszenzfarbstoff.

Teebeutel AC	orange
Teebeutel BC	rot
Teebeutel AD	gelb
Teebeutel BD	orange

Deutung

Mit der Teabag-Methode lässt sich in sehr kurzer Zeit mit sehr wenig Aufwand eine Vielzahl an Verbindungen synthetisieren. Anhand der Beschriftung (Codierung) lässt sich der Syntheseweg der Verbindung zurückverfolgen (Tabelle 8).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 30 min

Versuch 37: Synthese eines Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs**Geräte**

Reagenzglas, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Pasteurpipette, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

4-Dimethylaminocinnamaldehyd (reizend Xi), 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat (reizend Xi), Ethanol (leichtentzündlich F)

Durchführung

In einem Reagenzglas wird ein Mikrospatel 4-Dimethylaminocinnamaldehyd und ein Mikrospatel 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat in 10 mL Ethanol gelöst. Die Lösung wird geschüttelt und mit einer UV-Lampe (366 nm) bestrahlt.

Beobachtung

Die Lösung färbt sich langsam grün und fluoresziert (Abbildung 87).



Abbildung 87: Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoff

Deutung:

Es findet eine Knoevenagel-Kondensation zwischen einem Aldehyd (hier: Benzaldehyd) und einer aktivierten Methylenverbindung (hier: Pyryliumsalz) statt (Abbildung 52).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 10 min

Es können folgende Benzaldehyde und Pyryliumsalze eingesetzt werden: 4-Dimethylaminocinnamaldehyd, 4-Methoxycinnamaldehyd, 4-(Diethylamino)salicylaldehyd, Chinolincarboxaldehyd, 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, Piperonal, Salicylaldehyd, 2,6-Ditert.-

butyl-4-methyl-pyryliumtrifluoromethansulfonat. Die Reaktionszeit und die Intensität der Fluoreszenzstrahlung sind von den verwendeten Ausgangsstoffen abhängig. Die Formeln der entstandenen Fluoreszenzfarbstoffe sind in der Tabelle 10 abgebildet.

Versuch 38: Parallelsynthese von Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen

Geräte

Sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

4-Dimethylaminobenzaldehyd (reizend Xi), 4-Dimethylaminocinnamaldehyd (reizend Xi), 4-Methoxycinnamaldehyd (reizend Xi), 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat (reizend Xi), 2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoromethansulfonat (reizend Xi), Ethanol (leichtentzündlich F), Aceton (leichtentzündlich F, reizend Xi)

Durchführung

Die Reagenzgläser werden mit 1, 2, 3, 4, 5 und 6 beschriftet. In die Reagenzgläser 1, 2 und 3 wird jeweils ein Mikrospatel 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat (A) in 4, 5 und 6 2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoromethansulfonat (B) gegeben. Die Reagenzgläser 1 und 4 werden mit einem Mikrospatel 4-Dimethylaminocinnamaldehyd (C), 2 und 5 mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd (D) und 3 und 6 mit 4-Methoxycinnamaldehyd (E) versetzt. Anschließend werden in jedes der Reagenzgläser 5 mL Ethanol hinzugegeben und in regelmäßigen Abständen geschüttelt. Die Lösungen werden mit einer UV-Lampe (366 nm) bestrahlt.

Beobachtung

Es entstehen sechs unterschiedlich gefärbte Lösungen (Abbildung 88).



Abbildung 88: Parallelsynthese von Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen

Reagenzglas 1	AC	dunkelgrün
Reagenzglas 2	AD	dunkelblau
Reagenzglas 3	AE	rot
Reagenzglas 4	BC	grün
Reagenzglas 5	BD	blau
Reagenzglas 6	BE	gelb

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese sind aus drei Aldehyden und zwei Pyryliumsalzen in sehr kurzer Zeit sechs verschiedene Kombinationen der fünf Ausgangsstoffe entstanden (Tabelle 10).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 10 min + 20 min Wartezeit

Der Versuch kann auch auf einer Tüpfelplatte durchgeführt werden.

Es können u. a. folgende Benzaldehyde eingesetzt werden: 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd, Piperonal und 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd (Tabelle 12).

Versuch 39: Festphasensynthese eines Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs

Geräte

Zwei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, Filter, Trichter, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluorborat (reizend Xi), 4-Dimethylaminocinnamaldehyd (reizend Xi) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), Ethanol (leichtentzündlich F), schwach saurer Ionenaustauscher (Amberlite IRC-50), dest. Wasser

Durchführung

In einem Reagenzglas wird ein Mikrospatel 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat in 10 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit fünf Mikrospatel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer Einwirkzeit von 10 min werden die Perlen abfiltriert, mehrmals gründlich mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Die Perlen werden in ein neues Reagenzglas überführt und mit 4 mL 4-Dimethylaminocinnamaldehydlösung versetzt. Man schüttelt mehrmals und filtriert nach 15 min. Nachdem die Perlen mehrmals gründlich mit dest. Wasser und einmal mit Aceton gewaschen wurden, werden sie getrocknet. Die Perlen werden mit einer UV-Lampe (366 nm) bestrahlt.

Beobachtung

Die Perlen verfärben sich langsam grün und fluoreszieren (Abbildung 89).



Abbildung 89: Festphasensynthese eines Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs

Deutung:

Die Synthese des Fluoreszenzfarbstoffs erfolgt ausschließlich auf dem Ionenaustauscher und nicht in der Lösung. Die Kupplungsreaktion dauert wenige Minuten. Das im Überschuss eingesetzt Pyryliumsalz kann durch Filtration und Waschen entfernt werden. Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Farbstoffbildung. Hierbei reagiert der mit dem Pyryliumsalz gekuppelte Träger mit dem Benzaldehyd (Abbildung 50).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 35 min

Es können folgende Benzaldehyde und Pyryliumsalze eingesetzt werden: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Piperonal, 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, 2,6-

Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoromethansulfonat. Die Reaktionszeit ist von den verwendeten Ausgangsstoffen.

Versuch 40: Gewinnung des Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs

Geräte

Reagenzglas, Reagenzglasständer, Spatel, Messzylinder, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

Pyryliumfarbstoff auf Ionenaustauscher aus dem vorherigen Versuch, Ethanol (leichtentzündlich F), Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$) (ätzend C)

Durchführung

Ein Spatel des hergestellten Pyryliumfarbstoffs aus dem vorherigen Versuch wird in einem Reagenzglas vorgelegt. In einem Becherglas werden 5 mL Salzsäure und 20 mL Ethanol gemischt. Die Perlen werden mit dieser Mischung versetzt.

Beobachtung

Die Lösung färbt sich grün. Nach etwa vier Stunden hat der Ionenaustauscher wieder seine ursprüngliche Farbe.

Deutung

Der schwach saure Ionenaustauscher besteht aus einem vernetzten Polystyrol mit einer Carbonsäure als Linker. Die Zugabe von ethanolischer Salzsäure führt zum Ionenaustausch und somit zur Abkuppung des Farbstoffs (Abbildung 51).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 5 min Durchführung + 4 Stunden Wartezeit

Versuch 41: Festphasen-Parallelsynthese von Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen**Geräte**

Zehn Reagenzglas, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Löffel, Messzylinder, Trichter, Filterpapier, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

4-Dimethylaminocinnamaldehyd (reizend Xi) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Ethanol gelöst), 4-Dimethylaminobenzaldehyd (gesundheitsschädlich Xn) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Ethanol gelöst), 4-Methoxycinnamaldehyd (reizend Xi) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Ethanol gelöst), 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd (reizend Xi) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Ethanol gelöst), Piperonal (reizend Xi) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Ethanol gelöst), 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat (reizend Xi), 2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoromethansulfonat (reizend Xi), Ethanol (leichtentzündlich F), schwach saurer Ionenaustauscher (Amberlite IRC-50), dest. Wasser

Durchführung

Je ein Mikrospatel 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat (A) und 2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoromethansulfonat (B) werden jeweils in einem Becherglas in 15 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit zwei Löffeln Ionenaustauscher versetzt. Nach einer Einwirkzeit von 10 min werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Die zehn Reagenzgläser werden mit 1 bis 10 beschriftet. In die Reagenzgläser 1 - 5 wird je ein Spatel des mit A beladenen Ionenaustauschers, in die Reagenzgläser 5 - 10 des mit B beladenen Ionenaustauschers. In die Reagenzgläser 1 und 6 fügt man 3 mL 4-Dimethylaminocinnamaldehyd, in 2 und 7 4-Dimethylaminobenzaldehyd, in 3 und 8 4-Methoxybenzaldehyd, 4 und 9 Piperonal und 5 und 10 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd zu. Die Reagenzgläser werden geschüttelt. Nach ca. 20 min werden die Perlen abfiltriert, mehrmals gründlich mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Mit einer UV-Lampe (366 nm) werden die Lösungen zur Fluoreszenz gebracht.

Beobachtung

Die Perlen verfärben sich langsam. Die zu beobachtenden Farben sind in Abbildung 90 zu sehen.

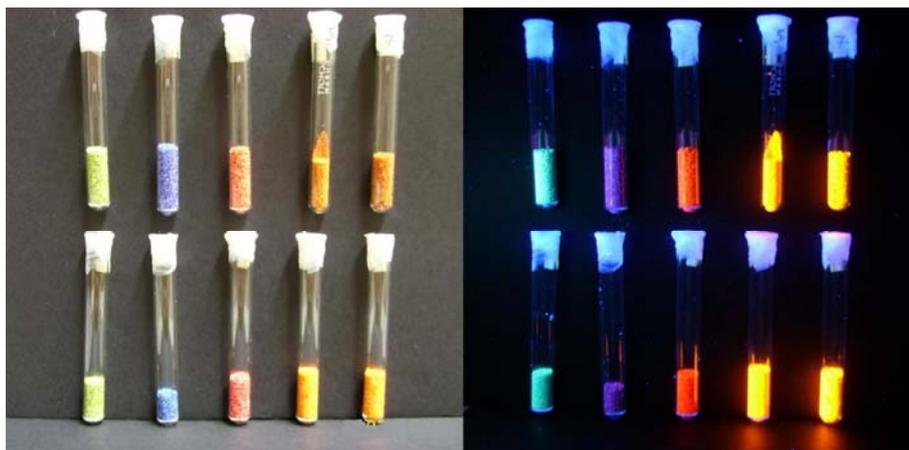


Abbildung 90: Festphasen-Parallelsynthese von zehn Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese auf fester Phase sind aus fünf Aldehyden und zwei Pyryliumsalzen in sehr kurzer Zeit zehn verschiedene Kombinationen der sieben Ausgangsstoffe entstanden. Die Formelschemata sind im Allgemeinen Teil zu finden (Tabelle 11).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 15 min + 20 min Wartezeit

Versuch 42: Synthese von Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen mit der Teabag-Methode

Geräte

Vier Bechergläser (50 mL), vier Teebeutel, Mikrospatel, Löffel, Messzylinder, Trichter, Filterpapier, zwei Pinzetten, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

4-Dimethylaminobenzaldehyd (gesundheitsschädlich Xn) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Ethanol gelöst), 4-Methoxycinnamaldehyd (reizend Xi) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Ethanol gelöst), 2,4,6-Tri-methylpyryliumtetrafluoroborat (reizend Xi), 2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoro-

methansulfonat (reizend Xi), Ethanol (leichtentzündlich F), schwach saurer Ionenaustauscher (Amberlite IRC-50), dest. Wasser

Durchführung

Je ein Mikrospatel 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat (A) und 2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoromethansulfonat (B) werden jeweils in einem Becherglas in 20 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die leeren Teebeutel werden mit einem Löffel Ionenaustauscher befüllt und mit einem Tacker verschlossen. Je zwei Teebeutel werden mit A und B beschriftet (Bleistift). Die Teebeutel A werden in die Lösung A getaucht, die Teebeutel B in die Lösung B. Nach ca. 10 min Einwirkzeit entnimmt man die Teebeutel aus den Lösungen und spült sie gründlich mit dest. Wasser.

In zwei Bechergläser werden jeweils 15 mL dest. Wasser, 10 mL der Benzaldehyde und 5 mL Ethanol gegeben. In jede der Lösungen wird jeweils ein Teebeutel mit der Beschriftung A und B getaucht (Vorher sinngemäß mit C, D kennzeichnen!). Die Teebeutel werden gelegentlich vorsichtig gerührt (Vorsicht: Teebeutel können reißen). Nach 20-30 min werden die Teebeutel aus den Bechergläsern genommen, mit den Pinzetten geöffnet und die Perlen in einem Becherglas mehrmals gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bestrahlt man die Perlen mit einer UV-Lampe (366 nm).

Beobachtung

In jedem Teebeutel ist auf dem Ionenaustauscher ein anderer Farbstoff entstanden.

Deutung

Mit der Teabag-Methode können mit zwei Reaktionsschritten vier Farbstoffe getrennt auf der Festphase hergestellt werden:

Teebeutel A	dunkelblau
Teebeutel B	rot
Teebeutel C	blau
Teebeutel D	pink

Das Formelschema ist in Kapitel 4 zu finden (Tabelle 11).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min + 30 min Wartezeit

Die Teebeutel müssen sehr gründlich gewaschen werden, da sonst der Farbstoff auch in der Lösung entsteht.

Versuch 43: Gefäßcodierte Split and Combine-Synthese von Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen

Geräte

Vier Reaktionstubes (2 x gelb, 2 x rosa), Styroporplatte (15 cm x 20 cm) mit 12 Löchern à 1cm Ø (3 Reihen à 4 Löcher), vier runde Aufkleber (2 x blau, 2 x grün), Mikrospatel, Messzylinder, vier Pasteurpipetten, UV-Lampe (366 nm)

Chemikalien

4-Dimethylaminobenzaldehyd (gesundheitsschädlich Xn) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), 4-Methoxycinnamaldehyd (reizend Xi) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat (reizend Xi) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), 2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoromethansulfonat (reizend Xi) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), Ethanol (leichtentzündlich F), schwach saurer Ionenaustauscher (Amberlite IRC-50), dest. Wasser

Durchführung

In die ersten Löcher der Reihe der Styroporplatte werden auf die linke Seite zwei rosa Reaktionstubes und auf die rechte Seite zwei gelben gesteckt. In jedes Reaktionstube wird ein Mikrospatel Ionenaustauscher gegeben. In die rosa Reaktionstubes wird 1 mL 2,4,6-Trimethylpyryliumtetrafluoroborat A und in die gelben 2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyryliumtrifluoromethansulfonat B gegeben. Nach 5 min wird die überschüssige Reaktionslösung mit einer Pasteurpipette entfernt und die Perlen durch Zugabe einiger Tropfen dest. Wasser und absaugen mit einer Pasteurpipette zwei Mal gewaschen. Je ein rosa

Tube und ein gelber Tube werden in die zweite Reihe auf die linke Seite und auf die rechte Seite gesteckt. Die ersten zwei Tubes (1 x rosa, 1 x gelb) werden mit einem blauen Aufkleber, die letzten zwei mit einem grünen Aufkleber versehen.

Die zwei Tubes mit dem blauen Aufkleber werden mit 1 mL der 4-Dimethylaminobenzaldehydlösung C, die zwei mit dem grünen Aufkleber mit der 4-Methoxybenzaldehydlösung D versehen. Nach einer Einwirkzeit von 15 min wird die überschüssige Reaktionslösung mit einer Pasteurpipette entfernt und die Perlen durch Zugabe einiger Tropfen dest. Wasser und absaugen mit einer Pasteurpipette zwei Mal gewaschen. Nach dem Trocknen bestrahlt man die Perlen mit einer UV-Lampe (366 nm).

Beobachtung

In jedem codierten Reaktionstube ist ein anderer Pyryliumfarbstoff entstanden:

	Tube - rosa	Tube - gelb
Aufkleber - blau	hellblau	blau
Aufkleber - grün	rosa	pink

Deutung

Die Farbe der Reaktionstubes und des Aufklebers stellt eine Art Codierung dar, durch die sich die Entstehung der Verbindungen zurückverfolgen lässt (Tabelle 11).

Entsorgung:

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 30 min

6.3. Oxidationsfarbstoffe

Versuch 44: Synthese einer Oxidationshaarfarbe

Geräte

Zwei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder

Chemikalien

3-Hydroxyanilin (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 4-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), Wasserstoffperoxid (brandfördernd O, ätzend C) (10 %ig), halbkonzentrierte Ammoniaklösung (umweltgefährlich N, ätzend C), dest. Wasser, Ethanol (leichtentzündlich F)

Durchführung

In einem Reagenzglas wird ein Mikrospatel 4-Aminophenol (Entwickler) in 2 mL Ethanol und 2 mL dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 2 mL eines $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ -Gemisches (1:1) versetzt. In einem zweiten Reagenzglas wird ein Mikrospatel 3-Hydroxyanilin (Kuppler) in 2 mL dest. Wasser und 2 mL Ethanol gelöst. Der Kuppler wird mit der Entwicklerlösung vereinigt.

Beobachtung

Die Lösung färbt sich blau.



Abbildung 91: Oxidationsfarbstoff

Deutung

Eine Oxidationshaarfarbe besteht aus einem Farbstoffentwickler (4-Aminophenol) und einem Farbstoffkuppler (3-Hydroxyanilin). Die Farbbildung erfolgt aber erst in Gegenwart eines Oxidationsmittels ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$). Es handelt sich hierbei um eine oxidative Kupplungsreaktion (Abbildung 52).

Entsorgung

Die Lösungen lässt man an Licht stehen (3 h), um das überschüssige Wasserstoffperoxid zu zersetzen, und entsorgt sie in den organischen Abfällen.

Hinweis

Versuchsdauer: 10 min

Versuch 45: Parallelsynthese von Oxidationshaarfärbemitteln**Geräte**

Tüpfelplatte (3 × 3), sechs Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Pasteurpipetten, Mikrospatel, Messzylinder

Chemikalien

1-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn), 3-Hydroxyanilin (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), Resorcin (gesundheitsschädlich Xn), 2-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn), 4-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin (gesundheitsschädlich Xn), Wasserstoffperoxid (brandfördernd O, ätzend C) (10 %ig), halbkonzentrierte Ammoniaklösung (umweltgefährlich N, ätzend C), dest. Wasser, Ethanol (leichtentzündlich F)

Durchführung

Ein Mikrospatel 1-Naphthol (A), Resorcin (B) und 3-Hydroxyanilin (C) werden jeweils in einem Reagenzglas in 3 mL dest. Wasser und 2 ml Ethanol gelöst. In die Mulden der Tüpfelplatte werden in die erste waagerechte Reihe einigen Tropfen der Lösung A, in die zweite Reihe der Lösung B und in die dritte Reihe der Lösung C gegeben.

In drei weiteren Reagenzgläsern wird jeweils ein Mikrospatel des Entwicklers 2-Aminophenol (D), 4-Aminophenol (E) und 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin (F) in 3 mL dest. Wasser und 2 mL Ethanol gelöst. Die drei Lösungen werden mit ca. 1 mL eines H₂O₂/NH₃-Gemisches (1:1) versetzt. Die erste senkrechte Reihe wird mit der Lösung D, die zweite senkrechte Reihe mit der Lösung E und die dritte senkrechte Reihe mit der Lösung F versetzt.

Beobachtung

Es kommt zu einer langsamen Farbstoffbildung. Es entstehen neun verschiedene Farbstoffe.

AD: hellgelb	AE: rot	AF: gelb
BD: hellgelb	BE: braun	BF: hellbraun
CD: hellgelb	CE: marine	CF: flieder

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese sind aus drei Kupplern und drei Entwicklern in sehr kurzer Zeit neun verschiedene Kombinationen der sechs Ausgangsstoffe entstanden (Tabelle 13).

Entsorgung

Die Lösungen lässt man an Licht stehen (3 h), damit sich das überschüssige Wasserstoffperoxid zersetzt, und entsorgt sie in den organischen Abfällen.

Hinweis

Versuchsdauer: 15 min

Als Kuppler können auch folgende Substanzen eingesetzt werden: 2,3-Dihydroxynaphthalen, Pyrogallol und 3-Dimethylaminophenol (Tabelle 15).

Versuch 46: Festphasensynthese einer Oxidationshaarfärbung**Geräte**

Drei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder, Trichter, Filterpapier

Chemikalien

3-Hydroxyanilin (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 4-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), Wasserstoffperoxid (brandfördernd O, ätzend C) (10 %ig), halbkonzentrierte Ammoniaklösung (umweltgefährlich N, ätzend C), stark basischer Ionenaustauscher (Amberlite IRA 410), dest. Wasser, Ethanol (leichtentzündlich F)

Durchführung

In einem Reagenzglas wird ein Mikrospatel 3-Hydroxyanilin in 5 mL dest. Wasser und 5 ml Ethanol gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit fünf Mikrospatel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min werden die Perlen abfiltriert, mehrmals gründlich mit dest. Wasser gewaschen und in ein zweites Reagenzglas überführt. In einem weiteren Reagenzglas wird ein Mikrospatel 4-Aminophehol (Entwickler) in 3 mL Ethanol und 3 mL Wasser gelöst und mit 2 mL eines $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ -Gemisches (1:1) versetzt. Die Perlen werden mit der Entwicklerlösung versetzt und in regelmäßigen Abständen geschüttelt (Reagenzglas aufgrund der Gasentwicklung nicht verschließen!). Nach 10 min werden die Perlen solange gründlich mit dest. Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist.

Beobachtung

Die Perlen färben sich blau (Abbildung 92).

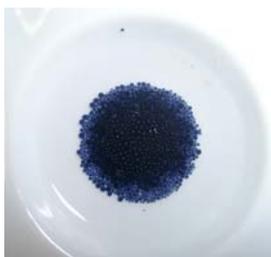


Abbildung 92: Festphasensynthese einer Oxidationshaarfarbe

Deutung

Die Synthese des Oxidationshaarfarbstoffs erfolgt ausschließlich auf dem Ionenaustauscher und nicht in der Lösung. Die Kupplungsreaktion dauert wenige Minuten. Der im Überschuss eingesetzt Kuppler kann durch Filtration und Waschen entfernt werden. Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Farbstoffbildung. Hierbei wird der mit dem Kuppler gekuppelte Träger mit dem Entwickler umgesetzt (Abbildung 54).

Entsorgung

Die Lösungen lässt man an Licht stehen (3 h), um das überschüssige Wasserstoffperoxid zu zersetzen, und entsorgt sie in den organischen Abfällen. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Dauer: 25 min

Man kann auch den Ionenaustauscher Lewatit M 500 verwenden.

Versuch 47: Festphasen-Parallelsynthese von Oxidationshaarfarben**Geräte**

Tüpfelplatte (3 × 3), vier Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Pasteurpipetten, Mikrospatel

Chemikalien

1-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn) (c = 0,1 mol/L, in Wasser gelöst), Resorcin (gesundheitsschädlich Xn) (c = 0,1 mol/L, in Wasser gelöst), 3-Dimethylaminophenol (gesundheitsschädlich Xn) (c = 0,1 mol/L, in Wasser gelöst), 2-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn), 4-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin (gesundheitsschädlich Xn), Wasserstoffperoxid (brandfördernd O, ätzend C) (10 %ig), halbkonzentrierte Ammoniaklösung (umweltgefährlich N, ätzend C), stark basischer Ionenaustauscher (Amberlite IRA 410), dest. Wasser

Durchführung

In die Mulden der Tüpfelplatte werden jeweils fünf Mikrospatel des Ionenaustauschers gegeben. In der ersten waagerechten Reihe werden die Ionenaustauscherperlen mit einigen Tropfen der 1-Naphthollösung (A), in der zweiten Reihe mit Resorcinlösung (B) und in der dritten Reihe mit 3-Dimethylaminophenollösung (C) versetzt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette entfernt. Die Perlen werden zwei Mal mit einigen Tropfen dest. Wasser versetzt und dieses wiederum mit einer Pasteurpipette entfernt.

In drei Reagenzgläsern wird jeweils ein Mikrospatel des Entwicklers 2-Aminophenol (D), 4-Aminophenol (E) und 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin (F) in 2 mL dest Wasser und 2 mL Ethanol gelöst. Die drei Lösungen werden mit ca. 1 mL eines H₂O₂/NH₃-Gemisches (1:1) versetzt. Die erste senkrechte Reihe wird mit der Lösung D, die zweite senkrechte Reihe mit der Lösung E und die dritte senkrechte Reihe mit der Lösung F versetzt (Reagenzgläser aufgrund der Gasentwicklung nicht verschließen!). Nach einer Einwirkzeit von 10-15 min werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette entfernt. Das Waschen mit dest. Wasser erfolgt so lang bis das Waschwasser nicht mehr basisch ist.

Beobachtung

Die Perlen färben sich unterschiedlich schnell, wobei folgende Farbtöne sichtbar werden (Abbildung 93):

AD: rot	AE: marine	AF: lila
BD: grün	BE: schwarzbraun	BF: rotbraun
CD: gelbgrün	CE: blau	CF: dunkelblau



Abbildung 93: Festphasen-Parallelsynthese von Oxidationshaarfärbungen

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese auf fester Phase sind aus drei Kupplern und drei Entwicklern in sehr kurzer Zeit neun verschiedene Haarfärbstoffe entstanden (Tabelle 14).

Entsorgung

Die Lösungen lässt man an Licht stehen (3 h), um das überschüssige Wasserstoffperoxid zu zersetzen, und entsorgt sie in den organischen Abfällen. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 30 min

Als Kuppler können auch folgende Substanzen eingesetzt werden: 2,3-Dihydroxynaphthalen, Pyrogallol und 3-Dimethylaminophenol (Tabelle 15).

Man kann auch den Ionenaustauscher Lewatit M 500 verwenden.

Versuch 48: Split and Combine-Synthese von Oxidationshaarfärbungen

Geräte

Acht Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Löffel, drei Pasteurpipetten, Filterpapier, Trichter, Becherglas

Chemikalien

1-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn), 3-Dimethylaminophenol (gesundheitsschädlich Xn), 2-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn), 4-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin (gesundheitsschädlich Xn), Wasserstoffperoxid (brandfördernd O, ätzend C) (10 %ig), halbkonzentrierte Ammoniaklösung (umweltgefährlich N, ätzend C), stark basischer Ionenaustauscher (Amberlite IRA 410), dest. Wasser

Durchführung

Je ein Mikrospatel 1-Naphthol und 3-Dimethylaminophenol werden jeweils in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit einem Löffel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer kurzen Einwirkzeit (5min) werden die Perlen getrennt filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend mischt man die Perlen in einem Becherglas und verteilt sie auf drei Reagenzgläser.

In drei weiteren Reagenzgläsern werden jeweils ein kleiner Spatel 2-Aminophenol, 4-Aminophenol und 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin in je 3 mL dest. Wasser und 3 mL Ethanol gelöst. Die drei Lösungen werden jeweils mit ca. 2 mL eine $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ -Gemisches (1:1) versetzt und geschüttelt. Je eine der Entwicklerlösungen wird in je eines der Reagenzgläser mit vorbereitetem Ionenaustauscher gegeben und in regelmäßigen Abständen geschüttelt. Nach einer Einwirkzeit von 15 min werden die überschüssige Lösungen abfiltriert und die Perlen gründlich mit dest. Wasser gewaschen bis das Waschwasser neutral ist.

Beobachtung

In jedem Reagenzglas entstehen zwei Farbstoffe (Abbildung 94):

Reagenzglas 1	rot, grün
Reagenzglas 2	marine, blau
Reagenzglas 3	lila, blau

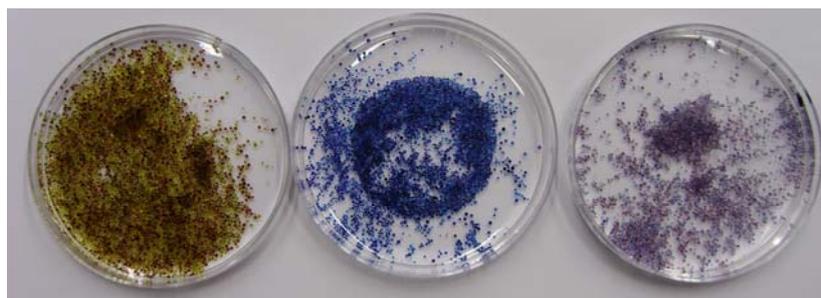


Abbildung 94: Split and Combine-Synthese von Oxidationshaarfärbungen

Deutung

Mit der Split and Combine-Synthese lässt sich in sehr kurzer Zeit mit sehr wenig Aufwand eine Vielzahl an Verbindungen synthetisieren. Für die Synthese von sechs Verbindungen wurden nur sechs Reaktionsschritte (inkl. Beladung) benötigt (Abbildung 55).

Entsorgung

Die Lösungen lässt man an Licht stehen (3 h), um das überschüssige Wasserstoffperoxid zu zersetzen, und entsorgt sie in den organischen Abfällen. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 30 min

Man kann auch den Ionenaustauscher Lewatit M 500 verwenden.

Versuch 49: Synthese von Oxidationshaarfärbemitteln mit der Teabag-Methode**Geräte**

Sechs Bechergläser (50 mL), neun Teebeutel, Mikrospatel, Löffel, Pasteurpipette, Bleistift, Tacker

Chemikalien

1-Naphthol (gesundheitsschädlich Xn), Resorcin (gesundheitsschädlich Xn, reizend Xi), 3-Dimethylaminophenol (gesundheitsschädlich Xn), 2-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn), 4-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin (gesundheitsschädlich Xn), Wasserstoffperoxid (brandfördernd O, ätzend C) (10 %ig), halbkonzentrierte Ammoniaklösung (umweltgefährlich N, ätzend C), stark basischer Ionenaustauscher (Amberlite IRA 410), dest. Wasser

Durchführung

Je ein Mikrospatel der Kuppler 1-Naphthol (A), Resorcin (B) und 3-Dimethylaminophenol (C) werden jeweils in einem Becherglas in 30 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die leeren Teebeutel werden mit einem Löffel Ionenaustauscher befüllt und mit einem Tacker wieder verschlossen. Je drei Teebeutel werden mit A, B und C

beschriftet (Bleistift). Die Teebeutel A werden in die Lösung A, die Teebeutel B in die Lösung B und die Teebeutel C in die Lösung C getaucht. Nach ca. 10 min Einwirkzeit werden die Teebeutel aus den Lösungen genommen und gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

In drei weiteren Bechergläsern wird jeweils ein Spatel der Entwickler in 10 mL dest. Wasser und 10 mL Ethanol gelöst. Jede Lösung wird mit 8 mL des $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ -Gemisches (1:1) versetzt. In jede der Lösungen wird jeweils ein Teebeutel mit der Beschriftung A, B und C getaucht (Vorher sinngemäß mit D, E und F kennzeichnen!) und gelegentlich gerührt (Vorsicht: Teebeutel können reißen). Nach 20 min werden die Teebeutel aus den Bechergläsern genommen. Man überführt die Perlen in Bechergläser und wäscht sie mehrmals gründlich mit dest. Wasser bis das Waschwasser neutral ist.

Beobachtung

Es tritt eine Färbung der Perlen auf. In jedem Teebeutel entsteht ein Oxidationsfarbstoff mit folgenden Farben:

AD: rot	AE: marine	AF: lila
BD: grün	BE: schwarzbraun	BF: rotbraun
CD: gelbgrün	CE: blau	CF: dunkelblau

Deutung

Anhand der Beschriftung (Codierung) lässt sich der Syntheseweg der Verbindung zurückverfolgen. In Tabelle 14 sind die Formeln der hergestellten Farbstoffe dargestellt.

Entsorgung

Die Lösungen lässt man an Licht stehen (3 h), um das überschüssige Wasserstoffperoxid zu zersetzen, und entsorgt sie in den organischen Abfällen. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 40 min

Man kann auch den Ionenaustauscher Lewatit M 500 verwenden.

Versuch 50: Synthese einer Schiff'schen Base**Geräte**

Zwei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Mikrospatel, Messzylinder

Chemikalien

4-Dimethylaminocinnamaldehyd (reizend Xi), Naphthionsäure (ätzend C), Ethanol (leichtentzündlich F)

Durchführung

Ein Mikrospatel Naphthionsäure wird in einem Reagenzglas in 5 mL dest. Wasser gelöst. In einem zweiten Reagenzglas wird ein Mikrospatel 4-Dimethylaminocinnamaldehyd in 5 mL Ethanol gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt.

Beobachtung

Die Lösung färbt sich sofort pinkrosa (Abbildung 95).



Abbildung 95: Synthese einer Schiff'schen Base

Deutung

Die Reaktion zwischen einem Keton/Aldehyd mit einem Amin führt zu Halbaminen, die unter Wasserabspaltung zu Iminen, den so genannten Schiff'schen Base reagieren (Tabelle 16).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 10 min

Versuch 51: Parallelsynthese von Schiff'schen Basen auf einer Tüpfelplatte**Geräte**

Tüpfelplatte (2×2), Mikrospatel, Messzylinder

Chemikalien

4-Dimethylaminobenzaldehyd (gesundheitsschädlich Xn) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Ethanol gelöst),
4-Dimethylaminocinnamaldehyd (reizend Xi) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Ethanol gelöst),
Naphthionsäure (ätzend C) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Wasser gelöst), Sulfanilsäure (reizend Xi) ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Wasser gelöst)

Durchführung

In die Mulden der ersten waagerechten Reihen der Tüpfelplatte werden jeweils ein 1 mL der Aldehydlösungen gegeben. In die erste Reihe wird je 1 mL der 4-Dimethylaminobenzaldehydlösung, in die zweite Reihe 4-Dimethylaminocinnamaldehydlösung gegeben. Die erste senkrechte Reihe wird mit je 1 mL der Naphthionsäurelösung, die zweite senkrechte Reihe mit je 1 mL der Sulfanilsäurelösung versetzt.

Beobachtung

Die Lösungen verfärben sich sofort (Abbildung 96).

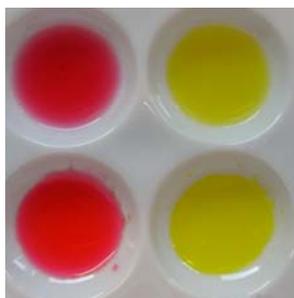


Abbildung 96: Parallelsynthese von Schiff'schen Basen

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese sind aus zwei Aldehyden und zwei Aminen in sehr kurzer Zeit vier Schiff'sche Basen entstanden (Tabelle 16).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 10 min

Versuch 52: Festphasensynthese einer Schiff'schen Basen**Geräte**

Zwei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Messzylinder, Filterpapier, Trichter, Mikrospatel

Chemikalien

4-Dimethylaminocinnamaldehyd (reizend Xi), Naphthionsäure Natriumsalz ($c = 0,1 \text{ mol/L}$, in Wasser gelöst), Ethanol (leichtentzündlich F), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure ($w = 25 \%$) in 10 mL dest. Wasser gelöst), stark basischer Ionenaustauscher (IRA 410), dest. Wasser

Durchführung

In einem Reagenzglas wird ein Mikrospatel Naphthionsäure in 10 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren) und mit fünf Mikrospatel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min werden die Perlen abfiltriert und mehrmals gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Die Perlen werden in ein neues Reagenzglas überführt und mit 5 mL Ethanol und einem Mikrospatel 4-Dimethylaminocinnamaldehyd versetzt. Nach 5 min werden die Perlen abfiltriert, mehrmals gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Die Perlen werden mit 2 mL Salzsäure versetzt, abfiltriert, einmal mit Aceton gewaschen und getrocknet.

Beobachtung

Die gelben Perlen verfärben sich nach der Salzsäurezugabe pinkrosa (Abbildung 97).



Abbildung 97: Festphasensynthese einer Schiff'schen Base

Deutung

Die Synthese der Schiff'schen Base erfolgt ausschließlich auf dem Ionenaustauscher und nicht in der Lösung. Die Kupplungsreaktion dauert wenige Minuten. Das im Überschuss eingesetzt aromatische Amin kann durch Filtration und Waschen entfernt werden. Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Farbstoffbildung. Hierbei wird der mit dem Amin gekuppelte Träger mit dem Benzaldehyd umgesetzt (Abbildung 97).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Der Einsatz des Ionenaustauschers Lewatit M 500 liefert hellere Farben.

Versuch 53: Festphasen-Parallelsynthese von Schiff'schen Basen**Geräte**

Tüpfelplatte (2 × 2), vier Pasteurpipetten, Mikrospatel, Messzylinder

Chemikalien

4-Dimethylaminobenzaldehyd (gesundheitsschädlich Xn) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), 4-Dimethylaminocinnamaldehyd (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), Naphthionsäure Natriumsalz (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), Sulfanilsäure Natriumsalz (reizend Xi) (c = 0,1 mol/L, in Ethanol gelöst), Ethanol (leichtentzündlich F), stark saurer Ionenaustauscher (IRA 410), Salzsäure (ca. 2 mL Salzsäure (w = 25 %) in 10 mL dest. Wasser gelöst), dest. Wasser

Durchführung

In die Mulden der Tüpfelplatte wird jeweils ein Spatel des Ionenaustauschers gegeben. In der ersten waagerechten Reihe werden die Ionenaustauscherperlen mit einigen Tropfen der Naphthionsäurelösung und in der zweiten Reihe mit Sulfanilsäurelösung versetzt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min werden die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette entfernt.

Die Perlen werden mit einigen Tropfen dest. Wasser versetzt und dieses mit einer Pasteurpipette entfernt. Der Vorgang wird vier Mal wiederholt.

Der Ionenaustauscher in der ersten senkrechten Reihe wird mit 2 mL der 4-Dimethylaminobenzaldehydlösung und der in der zweiten senkrechten Reihe mit der 4-Dimethylaminocinnamaldehydlösung versetzt. Man rührt gelegentlich mit einem Glasstab und entfernt nach einer Einwirkzeit von 5 min die überschüssigen Lösungen mit einer Pasteurpipette. Nach mehrmaligem gründlichen waschen mit dest. Wasser werden die Perlen mit 2 mL Salzsäure versetzt, filtriert und einmal mit Aceton gewaschen.

Beobachtung

Die Perlen färben sich wie folgt (Abbildung 98):



Abbildung 98: Parallelsynthese von Schiff'schen Basen

Deutung

Mit Hilfe der Parallelsynthese auf fester Phase sind aus zwei Aldehyden und zwei Aminen in sehr kurzer Zeit Schiff'sche Basen entstanden. Die Formelschemata sind in Kapitel 5 zu finden (Tabelle 17).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

6.4. Sonstige Farbsysteme

Versuch 54: Synthese eines Azomethins mit Folins-Reagenz

Geräte

Zwei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, zwei Pasteurpipetten, Mikrospatel

Chemikalien

Sulfanilsäure Natriumsalz (reizend Xi), 1,2-Naphthochinonnatriumsulfonat (Folins-Reagenz) (reizend Xi), dest. Wasser

Durchführung

In einem Reagenzglas wird ein Mikrospatel Sulfanilsäure Natriumsalz in 3 mL dest Wasser gelöst. In einem zweiten Reagenzglas wird ein Mikrospatel Folins-Reagenz in 4 mL Wasser gelöst. Die Sulfanilsäurelösung wird mit 1 mL des Folins-Reagenz versetzt.

Beobachtung

Die Lösung färbt sich rot.

Deutung

Primäre Amine reagieren mit 1,2-Naphthochinonnatriumsulfonat unter Eliminierung der Sulfogruppe zu gefärbten chinoiden Verbindungen (Abbildung 58).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 5 min

Versuch 55: Festphasensynthese eines Azomethins mit Folins-Reagenz**Geräte**

Zwei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Pasteurpipetten, Mikrospatel, Messzylinder, Trichter, Filterpapier

Chemikalien

Sulfanilsäure Natriumsalz (reizend Xi), 1,2-Naphthochinonnatriumsulfonat (Folins-Reagenz) (reizend Xi), stark basischer Ionenaustauscher (Amberlite IRA 410), dest. Wasser

Durchführung

In einem Reagenzglas wird ein Mikrospatel Sulfanilsäure Natriumsalz in 10 mL dest. Wasser gelöst und mit einem Spatel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min werden die Perlen abfiltriert, mehrmals gründlich mit dest. Wasser gewaschen und in ein zweites Reagenzglas überführt. In einem neuen Reagenzglas wird ein Mikrospatel Folins-Reagenz in 4 mL Wasser gelöst und der Ionenaustauscher zugefügt. Man schüttelt in regelmäßigen Abständen, filtriert die Perlen nach 5 min ab und wäscht sie gründlich mit dest. Wasser.

Beobachtung

Die Perlen verfärben sich rot.

Deutung

Die Reaktion dauert wenige Minuten. Das im Überschuss eingesetzte aromatische Amin kann durch Filtration und Waschen entfernt werden. Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Farbstoffbildung. Hierbei wird der mit dem Amin gekuppelte Träger mit dem Folins-Reagenz umgesetzt (Abbildung 59).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle gegeben, die Feststoffe getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 20 min

Versuch 56: Indophenol-Synthese aus Phenol und 4-Aminoantipyrin**Geräte**

Zwei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, zwei Pasteurpipetten, Mikrospatel, Messzylinder

Chemikalien

3-Hydroxyanilin (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 4-Aminoantipyrin (gesundheitsschädlich Xn) ($c = 0,5 \text{ mol/L}$, in Wasser gelöst), Natriumhydrogencarbonatlösung ($c = 2 \text{ mol/L}$), Kaliumhexacyanoferrat-(III)-lösung ($c = 0,5 \text{ mol/L}$, in Wasser gelöst), dest. Wasser

Durchführung

In einem Reagenzglas wird ein Mikrospatel 3-Hydroxyanilin in 2 mL dest. Wasser gelöst (von evtl. nicht gelösten Substanz abdekantieren). Die Lösung wird mit 2 mL Natriumhydrogencarbonatlösung, 0,5 mL Kaliumhexacyanoferrat-(III)-lösung und 2 mL 4-Aminoantipyrinlösung versetzt und geschüttelt.

Beobachtung

Die Lösung färbt sich rotbraun.

Deutung

Aus 3-Hydroxyanilin und 4-Aminoantipyrin ist ein Indophenol entstanden. Kaliumhexacyanoferrat-(III) dient als Oxidationsmittel. Es handelt sich hierbei um eine oxidative Kupplungsreaktion. Die Reaktion ist unter dem Namen Emerson-Reaktion bekannt und dient als Phenol-Nachweis (Abbildung 60).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 10 min

Versuch 57: Indophenol-Festphasensynthese aus Phenol und 4-Aminoantipyrin**Geräte**

Drei Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Pasteurpipetten, Mikrospatel, Messzylinder, Trichter, Filterpapier

Chemikalien

3-Hydroxyanilin (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), 4-Aminophenol (gesundheitsschädlich Xn, umweltgefährlich N), Wasserstoffperoxid (brandfördernd O, ätzend C) (10 %ig), halbkonzentrierte Ammoniaklösung (umweltgefährlich N, ätzend C), stark basischer Ionenaustauscher (Amberlite IRA 410), dest. Wasser

Durchführung

In einem Reagenzglas wird ein Mikrospatel 3-Hydroxyanilin in 10 mL dest. Wasser gelöst und mit einem Spatel Ionenaustauscher versetzt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min werden die Perlen filtriert, mehrmals gründlich mit dest. Wasser gewaschen und in ein zweites Reagenzglas überführt. In einem neuen Reagenzglas wird ein Mikrospatel 4-Aminophenol in 3 mL Ethanol und 3 mL Wasser gelöst und mit 2 mL eines $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ -Gemisches (1:1) versetzt. Die Perlen werden mit dieser Lösung vereinigt und in regelmäßigen Abständen geschüttelt (Reagenzglas aufgrund der Gasentwicklung nicht verschließen!). Nach 10 min werden die Perlen abfiltriert und solange gründlich mit dest. Wasser gewaschen bis das Waschwasser neutral ist.

Beobachtung

Die Perlen verfärben sich blau.

Deutung

Die Synthese des Indophenols erfolgt ausschließlich auf dem stark basischen Anionenaustauschern. Die Kupplungsreaktion dauert wenige Minuten. Das im Überschuss eingesetzt Phenol kann durch Filtration und Waschen entfernt werden. Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Farbstoffbildung. Hierbei wird der mit dem Phenol gekuppelte Träger mit dem Aminoantipyrin umgesetzt (Abbildung 61).

Entsorgung

Die Lösungen werden in die organischen Abfälle entsorgt. Die Feststoffe werden getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Hinweis

Versuchsdauer: 25 min

7. Umsetzung des Themas und Ergebnisse

7.1. Praktische Erfahrungen

Eine Beurteilung neuer Inhalte und Schulexperimente ist nur möglich, wenn eine praktische Erprobung im Chemieunterricht stattgefunden hat, da lediglich auf diese Weise ersichtlich wird, ob ein neu erarbeitetes Thema mit seinen Experimenten durchführbar und von schulischem Interesse ist. Darüber hinaus können Schwierigkeiten und Probleme bei der Durchführung der Experimente erkannt und Änderungen vorgenommen werden. Im vorliegenden Fall – der Umsetzung eines sehr ambitionierten Themenbereichs – war es jedoch problematisch, die Gelegenheit für eine erste Erprobung in einer Regelschule zu erhalten. Besonders vor dem Hintergrund des neuen Zentralabiturs in Hessen sehen Lehrkräfte die Integration neuer Inhalte in ihren Unterricht zunächst skeptisch und wären allenfalls bereit, Teilaspekte zu erproben. Da uns jedoch daran gelegen war, die gesamte Konzeption in die Praxis umzusetzen, wurde nach Alternativen gesucht. Hier boten sich zwei Möglichkeiten:

- Bereits bestehende Kontakte zur Internatsschule Schloß Hansenberg konnten genutzt werden, um die Thematik Kombinatorische Chemie zu erproben. Zielgruppe waren hier Schüler, die einen Leistungskurs Chemie besuchen. Im Rahmen von Projektwochen nehmen die Schüler der 13. Jahrgangsstufe an individuell wählbaren Kursen mit unterschiedlichen Schwerpunkten teil. Die naturwissenschaftlich geprägte Internatsschule zeichnet sich insbesondere durch die Förderung von Hochbegabung aus. Die Aufnahme eines Schülers in die Internatsschule setzt gute Noten in den Kernfächer sowie eine Durchschnittsnote von mindestens 2,0 in allen Fächern, einen IQ-Test mit einem Wert von mindestens 130 sowie im Regelfall das Überspringen der zehnten Klasse voraus.
- Für interessierte Schüler werden deutschlandweit sowohl von staatlichen als auch von wirtschaftlichen Institutionen so genannte Science Camps angeboten. Hierbei erhalten die Schüler die Möglichkeit, in Einzelarbeit oder Gruppen Experimente selbständig durchzuführen sowie an Werksführungen oder Diskussionsforen teilzunehmen. Einige Science Camps richten sich speziell an Schülerinnen, um Ihnen die Naturwissenschaften sowie technische Berufe nahe zu bringen und die Schülerinnen zu motivieren diese zu ergreifen. Dabei beschränken sich die Science Camps nicht nur auf chemische Themen sondern befassen sich auch mit mathematischen, physikalischen oder biologischen Inhalten. Auch das Schülerlabor der Johann Wolfgang Goethe-Universität veranstaltet regelmäßig in den Schulferien Science Camps. Eingeladen hierzu werden Schüler aus dem Raum

Frankfurt und Umgebung. Die teilnehmenden Schüler kommen somit freiwillig, womit von einer für die Naturwissenschaften motivierten Gruppe ausgegangen werden kann. Allerdings ist das Vorwissen bezogen auf die Chemie heterogen, da zum einen Schüler unterschiedlicher Jahrgänge teilnehmen, zum anderen die Teilnahme nicht an Noten gebunden ist.

Das Thema Kombinatorische Chemie konnte somit mit zwei sehr unterschiedlichen Schülergruppen praktisch erprobt werden. Eine begleitende Evaluation mittels eines Fragebogens sollte dabei den Wissenszuwachs beider Schülergruppen überprüfen.

7.1.1. Internatsschule Schloß Hansenberg

An einer ersten Erprobung im Frühjahr 2008 nahmen sieben Schüler der naturwissenschaftlich geprägten Internatsschule Schloß Hansenberg teil. Die teilnehmende Schülergruppe der 12. Jahrgangsstufe besuchte einen Chemie-Leistungskurs. Innerhalb von vier Tagen wurden die theoretischen Hintergründe des Themas Kombinatorische Chemie sowie die praktische Durchführung einer Auswahl der neu entwickelten Experimente mit den Schülern erarbeitet. Das Projekt lief über sechs Stunden pro Tag. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über das Programm.

Tag	Inhalt /Thema – Theorie und Praxis
1	Theoretische Grundlagen der Kombinatorischen Chemie und Kombinatorische Synthese von Azofarbstoffen
2	Theoretische Grundlage und Kombinatorische Synthese von Fluoreszenzfarbstoffen
3	Theoretische Grundlage und Kombinatorische Synthese von Haarfärbemitteln
4	Powerpoint-Präsentation und Leistungskontrolle

Tabelle 18: Programm an der Internatsschule Schloß Hansenberg

Am ersten Tag erfolgte eine anderthalbstündige Einführung in die theoretischen Grundlagen der Kombinatorischen Chemie sowie der Azofarbstoffe. Anschließend erprobten die Schüler die Experimente zu Thema „Kombinatorische Synthese von Azofarbstoffen“. Am zweiten Tag bekamen die Schüler nach einer kurzen Einführung in die Theorie der Fluoreszenzfarbstoffe die Möglichkeit, diese kombinatorisch zu synthetisieren. Am dritten

Tag wurde mit den Schülern die Theorie der Haarfärbemittel erarbeitet, die sie dann kombinatorisch synthetisieren konnten. Am vierten und letzten Tag wurde der Wissenszuwachs in Form eines Fragebogens überprüft sowie von jedem Schüler eine 10-minütige Powerpointpräsentation über ein durchgeführtes Experiment erstellt. Die Präsentation beinhaltete die Vorgehensweise und das Reaktionsschema mit Reaktionsgleichung sowie Fotos der kombinatorisch hergestellten Farbstoffe.

7.1.2. Science Camp

Für den Kurs des Science Camps standen lediglich drei Tage zur Verfügung, allerdings mit acht Stunden pro Tag. Auch wenn so rechnerisch ein direkter Vergleich mit dem Kurs an Schloß Hansenberg möglich ist, müssen doch hier Abstriche gemacht werden. Schülern ist es oft nicht möglich, sich acht Stunden am Tag zu konzentrieren, so dass in diesem Fall mit einer geringeren Lernleistung gerechnet werden muss. Die Auswahl an Experimenten entsprach den, die bereits im Kurs an Schloß Hansenberg eingesetzt worden waren. Dagegen entfiel die abschließende Aufgabe des Erstellens einer Powerpointpräsentation. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über das Programm des Projekts.

Tag	Inhalt /Thema – Theorie und Praxis
1	Theoretische Grundlage der Kombinatorische Chemie und Kombinatorische Synthese von Azofarbstoffen
2	Theoretische Grundlage und Kombinatorische Synthese von Fluoreszenzfarbstoffen
3	Theoretische Grundlage und Kombinatorische Synthese von Haarfärbemitteln Leistungskontrolle

Tabelle 19: Programm von Science Camp „Chemische Cocktails – Kombinatorische Chemie“

Im Rahmen dieses Projekts mit dem Thema „Chemische Cocktails – Kombinatorische Chemie“ nahmen im Sommer 2008 dreizehn Schüler aus dem Raum Frankfurt teil. Die teilnehmende Schülergruppe setzte sich aus Schülern folgender Jahrgänge zusammen: vier Schüler besuchten die 10. Jahrgangsstufe, sechs Schüler die 11. Jahrgangsstufe und drei Schüler die 12. Jahrgangsstufe. Davon hat nur ein Schüler einen Chemie-Leistungskurs besucht.

7.2. Diskussion und Bewertung

Ein direkter Vergleich hinsichtlich des gewonnenen Wissens beider Gruppen ist aufgrund unterschiedlichen schulischer Hintergründe nicht möglich gewesen, deshalb können nur Eindrücke und eine kurze Auswertung dieser geschildert werden.

Es wurde eine Leistungskontrolle mit Hilfe eines Fragenbogens durchgeführt. Dabei stand der Wissenserwerb bezüglich des behandelten Themas innerhalb der Gruppen im Vordergrund der Untersuchung, wobei vorwiegend auf Reproduktion Wert gelegt wurde.

Da die Thematik bei beiden Schülergruppen nicht im Chemieunterricht erschlossen wurde, war eine Vergleichbarkeit in dieser Hinsicht gegeben. Folgende Fragen wurden im Prätest und Posttest gestellt:

- Was bedeutet der Begriff „Kombinatorische Chemie“ bzw. „Kombinatorische Synthese“?
- Wer entwickelte die Festphasensynthese?
- Wofür wurde die Festphasensynthese entwickelt?
- Zeichnen Sie das Schema der Festphasensynthese
- Welche Vorteile hat man bei der Festphasensynthese im Vergleich zur klassischen Synthese?
- Was wird als Festphase verwendet?
- Was ist die Split and Combine-Methode? Zeichnen Sie das Schema.
- Was ist der Unterschied zwischen der Parallelsynthese und der Split and Combine-Synthese?
- Welche drei Synthesemethoden gibt es bei der Parallelsynthese?
- Was ist die Teabag-Methode?
- Was versteht man unter dem Begriff Screening?

Vor der Einführung in die Thematik konnten im Durchschnitt 3,85 Fragen (36%) durch die Schüler der Internatsschule Schloß Hansenberg richtig beantwortet werden (Tabelle 20). Am Ende der Veranstaltung wurden im Durchschnitt 8,71 Fragen (72%) korrekt beantwortet. Die Auswertung des Prätests und Posttests der Schüler des Science Camps zeigte, dass durchschnittlich nur 0,21 Fragen (2%) vor der Einführung der Thematik und 3,81 Fragen (35%) danach richtig beantwortet werden konnten.

Trotz der nicht chemischen Fragestellungen hatte die Schülergruppe des Science Camps größere Schwierigkeiten diese zu beantworten. Die Ursache könnte in der Quantität des neu

erworbenen Wissens liegen und der fehlenden Verknüpfung der Thematik mit der bekannten Schulchemie, insbesondere bei den Schülern der Sekundarstufe I. Die Schüler des Science Camps hatten größtenteils keinen Background bezüglich der Organischen Chemie und somit teilweise Schwierigkeiten mit Fachbegriffen z. B. Leitstruktur, Wirkstoffe etc. umzugehen. Sie waren mit der Übertragung der bekannten Schulchemie auf die Chemie in der Industrie und Pharmazie überfordert. Sie empfanden die theoretische Einführung sowohl der Kombinatorischen Chemie als auch der Farbstoffsynthese als kompliziert und erdrückend. Vor allem die Schüler der Oberstufe, die organische Grundkenntnisse aufwiesen, haben sich auch für die Chemie der Farbstoffe interessiert. Jedoch hatten auch sie Schwierigkeiten diese zu verstehen.

Die Schüler der Internatsschule schnitten wesentlich besser ab als die des Science Camps, doch diesem Unterschied darf keine große Gewichtung beigemessen werden, da die Schüler der Internatsschule Kenntnisse der Organische Chemie aufweisen konnten und sich somit nur mit der neuen Thematik der Kombinatorischen Chemie befassen mussten. Die Schüler des Science Camps haben sowohl die Organische Chemie als auch die Kombinatorische Chemie zum ersten Mal aufgezeigt bekommen. Bei beiden Schülergruppen ist jedoch ein prozentual gleichwertiger Wissenszuwachs über die Thematik ersichtlich.

	Schloß Hansenberg		Science Camp	
	Prätest	Posttest	Prätest	Posttest
Fragen Ø	3,85	8,71	0,21	3,81
Prozentsatz	36%	72%	11%	35%

Tabelle 20: Ergebnis des Wissenserwerbs

Nach meinen Eindrücken und mündliche Mitteilung der Schüler war die Motivation diese beiden Projekte zu besuchen, bei beiden Gruppen gleich, aber unterschiedlichen Ursprungs. Bei den Schülern der Internatsschule stand nicht nur das Experimentieren im Vordergrund, sondern auch das theoretische Grundwissen sowohl der Kombinatorische Chemie als auch der Farbstoffe (Synthese, Verwendung etc.) zu erlernen. Die Schüler der Gruppe des Science Camps waren primär am Experimentieren interessiert.

Keiner der Schüler beider Gruppen ist dem Thema Kombinatorische Chemie weder in der Schule noch außerhalb der Schule begegnet und sie haben deshalb während dieser Projekte sehr viel Neues gelernt. Die Thematik wurde als interessant, aber auch als kompliziert empfunden, was insbesondere die Schülergruppe des Science Camps betraf. Beide Schülergruppen empfanden die Vielfalt an Experimenten als sehr positiv und motivierend.

Die Theorie wurde von der hochbegabten Schülergruppe als sehr gut bis gut verständlich angegeben, im Gegensatz dazu hat die normal begabte Schülergruppe die Theorie eher als mittelmäßig verständlich bezeichnet.

Um die Meinung der Schüler beider Gruppen bezüglich des Schwierigkeitsgrades, Zeitaufwandes sowie Interesses der einzelnen Versuchsblöcke zu analysieren, wurde von diesen am Ende des letzten Tages ein Meinungsbogen ausgefüllt. Hierbei konnten die Versuchsblöcke in sechs verschiedene Grade des Interesses, der Schwierigkeit sowie des Zeitaufwandes eingestuft werden.

Die Versuche zum Thema Kombinatorische Chemie wurden insgesamt von den Schülern der Internatsschule als zeitintensiv und schwer bis leicht eingeordnet. Das Praktikum inkl. Theorie wurde als sehr interessant empfunden. Die einzelnen Versuchsblöcke wurden wie folgt eingestuft:

- Der Versuche zum Thema Kombinatorische Synthese von Azofarbstoffe wurden als leicht sowie zeitintensiv eingestuft.
- Die Versuche zum Thema Kombinatorische Synthese von Fluoreszenzfarbstoffe wurden ebenfalls als leicht und zeitintensiv eingeordnet.
- Der Versuchsblock zum Thema Kombinatorische Synthese von Fluoreszenzfarbstoffe wurde als schwer sowie zeitintensiv wahr genommen.

Bei der hochbegabten Schülergruppe wurden alle drei Versuchsblöcke gleichermaßen bewertet. Es ist keine unterschiedliche Tendenz bezüglich des Schwierigkeitsgrades oder der Zeitintensität zwischen den einzelnen Versuchsblöcken ersichtlich.

Die Schüler des Science Camps haben die Versuche zum Thema Kombinatorische Chemie insgesamt als sehr zeitintensiv bis überhaupt nicht zeitintensiv und sehr schwer bis sehr leicht eingestuft. Es ist keine allgemeine Tendenz sichtbar. Das Praktikum inkl. Theorie wurde als interessant empfunden. Die einzelnen Versuchsblöcke wurden wie folgt eingestuft:

- Bei den Versuchen zum Thema Kombinatorische Synthese von Azofarbstoffe ist keine Präferenz bezüglich des Schwierigkeitsgrads sichtbar. Der Versuchsblock wurde sowohl als sehr schwer als auch als sehr leicht empfunden. Hierbei war die Meinung sehr breit gefächert. Darüber hinaus wurde er als zeitintensiv wahrgenommen.
- Die Versuche zum Thema Kombinatorische Synthese von Fluoreszenzfarbstoffe wurden tendenziell als leicht sowie sehr zeitintensiv empfunden.
- Der Versuchsblock zum Thema Kombinatorische Synthese von Oxidationsfarbstoffen wurde als schwer und sehr zeitintensiv eingestuft.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wurde die experimentelle Umsetzung der Thematik Kombinatorische Chemie für den Chemieunterricht in der Sekundarstufe II ausgearbeitet. Dazu wurden geeignete Experimente erarbeitet, die einen Einblick in die Kombinatorische Chemie und somit in die neuen Arbeitmethoden der heutigen Chemie schaffen. Mit deren Hilfe gängige Synthesemethoden wie die Split and Combine-Synthese, Teabag-Methode, Spot-Methode und Pin-Methode aufgezeigt werden können und von den Schülern selbst durchgeführt werden.

Als ein vorteilhaftes Modell zum Aufzeigen der Arbeitsweise der Kombinatorischen Chemie haben sich Farbstoffe erwiesen, da sie schnell darstellbar sind und keiner aufwendigen Detektion der entstandenen Produkte bedürfen. Als erstes Farbstoffsystem wurden Azofarbstoffe ausgewählt, da sie auch im fakultativen Themenbereich „Farben“ im Chemieunterricht thematisiert werden. Die Übertragung der normalerweise in Lösung hergestellten Azofarbstoffe auf die Festphasenchemie musste zuerst eine geeignete und kostengünstige Festphase gefunden werden. Hierbei haben sich im Handel erhältliche Ionenaustauscher (Harze ohne Linker), die auch zur Wasseraufbereitung verwendet werden, als geeignet herausgestellt. Die erforderlichen Reaktionsbedingungen der Lösungsreaktionen wurden erprobt, optimiert und auf die Festphasenchemie übertragen. Eine Übertragung der Syntheseprinzipien auf drei weitere Farbstoffsysteme wie der Fluoreszenzfarbstoffe der Pyridin- und Pyrylium-Reihe sowie der Oxidationsfarbstoffe schloß sich an.

Nunmehr stehen für den schulischen Einsatz, aber auch für die Ausbildung, einfache Systeme zur Verfügung, die anhand schnell und problemlos durchzuführender Experimente einen Zugang zu unterschiedlichen Methoden der Kombinatorischen Chemie vermitteln können. Dabei bieten die Experimente Anregungen für weitere Arbeiten.

Als problematisch stellte sich jedoch der Zugang zu mehrstufigen kombinatorischen Synthesen auf dem Gebiet der Farbstoffe dar. Hier stößt man mit den aus didaktischen Überlegungen sehr einfach gewählten Beispielen an eine Grenze.

Ergänzend wurde die Thematik Kombinatorische Chemie mit hochbegabten Schülern der Internatsschule Schloß Hansenberg und interessierten Schülern aus dem Raum Frankfurt, die an dem Projekt Science Camp teilnahmen, erprobt und das Verständnis für diese Thematik mittels eines Fragebogens untersucht. Ein direkter Vergleich beider Schülergruppen konnte aufgrund unterschiedlicher schulischer Bildung nicht vorgenommen werden, weshalb die Auswertung lediglich erste Eindrücke vermittelt.

Danach ist das bisher ausgearbeitete Konzept in Lerngruppen mit hochbegabten Schülern gut einsetzbar. Ein Vergleich mit durchschnittlich leistungsstarken Lerngruppen steht noch aus. Eine wünschenswerte Erweiterung und ein Ausbau der Thematik aus Sicht der Schulchemie sollte anorganische Systeme mit einbeziehen und Strategien der Dekonvolution.

9. Anhang

9.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kompetenzmodell Scientific Literacy	5
Abbildung 2: Hierarchie von Bildungszielen	7
Abbildung 3: Bildungsauftrag des Gymnasiums	8
Abbildung 4: Triadisches Interdependenzmodell nach Mönks	14
Abbildung 5: Das Münchner (Hoch-)Begabungsmodell	16
Abbildung 6: Synthese einer Bibliothek	23
Abbildung 7: Bekannte Harze für die Festphasensynthese	24
Abbildung 8: Peptidsynthese nach Merrifield (SG: Schutzgruppe)	25
Abbildung 9: Parallelsynthese an der festen Phase	26
Abbildung 10: Spot-Methode	27
Abbildung 11: Pin-Methode	28
Abbildung 12: Prinzip der photolithographischen Synthese auf einer Festphase	28
Abbildung 13: Split and Combine-Synthese	30
Abbildung 14: Teabag-Methode	31
Abbildung 15: a) Mikroreaktor und	32
Abbildung 16: Parallelsynthese auf laseroptischen Synthesechip	33
Abbildung 17: Iterative Dekonvolution (G: Gemisch; X: Mixposition)	34
Abbildung 18: Parallele Dekonvolution (T: Teilbibliothek; X: Mixposition)	34
Abbildung 19: Orthogonale Dekonvolution	35
Abbildung 20: Säure-Base-Indikatoren	36
Abbildung 21: Anilingelb und Kongorot	37
Abbildung 22: Synthese durch Diazotierung	38
Abbildung 23: Jablonski-Termschema	39
Abbildung 24: Fluoreszenzfarbstoffe	40
Abbildung 25: Fluoreszenzfarbstoff der Pyridin-Reihe durch Knoevenagel-Kondensation ...	40
Abbildung 26: Pflanzliche Haarfärbemittel	41
Abbildung 27: Bandrowski Base	41
Abbildung 28: Mechanismus der Farbstoffbildung	43
Abbildung 29: Synthese eines Azofarbstoffs aus Naphthylamin-7-sulfonsäure und 2-Naphthol	45

Abbildung 30: Schwach basischer Ionenaustauscher.....	45
Abbildung 31: Festphasensynthese eines Monoazofarbstoffs	46
Abbildung 32: Gewinnung des Azofarbstoffs.....	46
Abbildung 33: Beispiel einer Synthese eines Bisazofarbstoffs.....	46
Abbildung 34: Verlackung eines Azofarbstoffs am Beispiel der Bildung des Kupfersalzes...	47
Abbildung 35: Parallelsynthese mit Folie im Reagenzglas (Versuchsaufbau)	48
Abbildung 36: Pin-Synthese.....	48
Abbildung 37: Spot-Methode.....	49
Abbildung 38: Split and Combine-Synthese – 2×2-System (Reaktionsschema).....	58
Abbildung 39: Split and Combine-Synthese – 2×2×2-System von Bisazofarbstoffen (Reaktionsschema)	59
Abbildung 40: Split and Combine-Synthese – 2×2×2-System von verlackten Azofarbstoffen (Reaktionsschema)	60
Abbildung 41: Teabag-Methode	61
Abbildung 42: Schnipselmethode	62
Abbildung 43: Gefäßcodierte Methode.....	63
Abbildung 44: Synthese eines Pyridin-Fluoreszenzfarbstoff.....	63
Abbildung 45: Stark saurer Anionenaustauscher	64
Abbildung 46: Festphasensynthese eines Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffs	64
Abbildung 47: Split and Combine-Synthese (Reaktionsschema)	67
Abbildung 48: Synthese eines Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs	68
Abbildung 49: Schwach saurer Kationenaustauscher	68
Abbildung 50: Festphasensynthese eines Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs.....	70
Abbildung 51: Gewinnung des Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs.....	70
Abbildung 52: Synthese einer Oxidationsfarbe (Reaktionsgleichung)	73
Abbildung 53: Stark basische Anionenaustauscher	73
Abbildung 54: Festphasensynthese einer Oxidationshaarfarbe	74
Abbildung 55: Split and Combine-Synthese (Reaktionsschema)	76
Abbildung 56: Synthese einer Schiff'schen Base	77
Abbildung 57: Festphasensynthese einer Schiff'schen Base	77
Abbildung 58: Synthese eines Azomethins mit Folins-Reagenz	79
Abbildung 59: Festphasensynthese eines Azomethins mit Folins-Reagenz	79
Abbildung 60: Synthese eines Indophenols nach Emerson (Reaktionsgleichung).....	80
Abbildung 61: Festphasensynthese eines Indophenols nach Emerson	80

Abbildung 62: Festphasensynthese eines Azofarbstoffs	83
Abbildung 63: Von der Festphase abgelöster Azofarbstoff	84
Abbildung 64: Festphasen-Parallelsynthese auf einer Tüpfelplatte	87
Abbildung 65: Festphasen-Parallelsynthese von Bisazofarbstoffen	91
Abbildung 66: Festphasen-Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen	95
Abbildung 67: Parallelsynthese auf einer Overheadfolie	97
Abbildung 68: Pin-Synthese von Azofarbstoffen	103
Abbildung 69: Pin-Synthese von Bisazofarbstoffen	105
Abbildung 70: Spot-Methode	109
Abbildung 71: Spot-Methode mit Verlackung	111
Abbildung 72: Split and Combine-Synthese – 2×2-System	114
Abbildung 73: Split and Combine-Synthese – 3×3-System	115
Abbildung 74: Split and Combine-Synthese – 3×3-System (Reaktionsschema)	116
Abbildung 75: Split and Combine-Synthese – 4×4-System	118
Abbildung 76: Split and Combine-Synthese – 4×4-System (Reaktionsschema)	119
Abbildung 77: Split and Combine-Synthese – 5×5-System	121
Abbildung 78: Split and Combine-Synthese – 5×5-System (Reaktionsschema)	122
Abbildung 79: Split and Combine-Synthese von Bisazofarbstoffen	124
Abbildung 80: Split and Combine-Synthese von verlackten Azofarbstoffen	126
Abbildung 81: Formcodierte Split and Combine-Synthese	133
Abbildung 82: Pyridin-Fluoreszenzfarbstoff	138
Abbildung 83: Parallelsynthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen	140
Abbildung 84: Festphasensynthese eines Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffs	141
Abbildung 85: Parallelsynthese von vier Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen auf der Festphase	143
Abbildung 86: Split and Combine-Synthese	145
Abbildung 87: Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoff	148
Abbildung 88: Parallelsynthese von Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen	149
Abbildung 89: Festphasensynthese eines Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs	151
Abbildung 90: Festphasen-Parallelsynthese von zehn Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen	154
Abbildung 91: Oxidationsfarbstoff	158
Abbildung 92: Festphasensynthese einer Oxidationshaarfarbe	161
Abbildung 93: Festphasen-Parallelsynthese von Oxidationshaarfarben	163
Abbildung 94: Split and Combine-Synthese von Oxidationshaarfarben	164
Abbildung 95: Synthese einer Schiff'schen Base	167

Abbildung 96: Parallelsynthese von Schiff'schen Basen.....	168
Abbildung 97: Festphasensynthese einer Schiff'schen Base	169
Abbildung 98: Parallelsynthese von Schiff'schen Basen.....	171

9.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wachstum einer Bibliothek.....	30
Tabelle 2: Azofarbstoffe.....	51
Tabelle 3: Festphasengebundene Azofarbstoffe	53
Tabelle 4: Festphasengebundene Bisazofarbstoffe	54
Tabelle 5: Festphasengebundene verlackte Azofarbstoffe.....	54
Tabelle 6: Übersicht kombinatorischer Systeme der Azofarbstoffe	57
Tabelle 7: Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen.....	65
Tabelle 8: Festphasen-Parallelsynthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen.....	66
Tabelle 9: Übersicht kombinatorischer Systeme der Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffe.....	67
Tabelle 10: Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffe (In den Klammern sind die Reaktionszeiten eingetragen).....	69
Tabelle 11: Festphasengebundene Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen.....	71
Tabelle 12: Übersicht kombinatorischer Systeme der Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffe	72
Tabelle 13: Oxidationsfarbstoffe.....	74
Tabelle 14: Festphasengebundene Oxidtionsfarbstoffe	75
Tabelle 15: Übersicht kombinatorischer Systeme der Oxidationsfarbstoffe	76
Tabelle 16: Schiff'schen Basen.....	78
Tabelle 17: Festphasengebundene Schiff'schen Base.....	78
Tabelle 18: Programm an der Internatsschule Schloß Hansenberg.....	178
Tabelle 19: Programm von Science Camp "Chemische Cocktails – Kombinatorische Chemie"	179
Tabelle 20: Ergebnis des Wissenserwerbs	181

9.3. Versuchverzeichnis

Versuch 1: Synthese eines Monoazofarbstoffs	81
Versuch 2: Festphasensynthese eines Monoazofarbstoffs	82
Versuch 3: Gewinnung des Azofarbstoffs	83
Versuch 4: Parallelsynthese von Azofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte.....	85
Versuch 5: Festphasen-Parallelsynthese von Azofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte.....	86
Versuch 6: Parallelsynthese von Bisazofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte	88
Versuch 7: Festphasen-Parallelsynthese von Bisazofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte	89
Versuch 8: Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte	91
Versuch 9: Festphasen-Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen auf einer Tüpfelplatte	93
Versuch 10: Parallelsynthese von Azofarbstoffen auf einer Overheadfolie	95
Versuch 11: Parallelsynthese von Bisazofarbstoffen auf einer Overheadfolie	97
Versuch 12: Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen auf einer Overheadfolie.....	99
Versuch 13: Parallelsynthese von Azofarbstoffen mit der Pin-Methode.....	101
Versuch 14: Parallelsynthese von Bisazofarbstoffen mit der Pin-Methode.....	103
Versuch 15: Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen mit der Pin-Methode	106
Versuch 16: Parallelsynthese von Azofarbstoffen mit der Spot-Methode.....	108
Versuch 17: Parallelsynthese von verlackten Azofarbstoffen mit der Spot-Methode	110
Versuch 18: Synthese einer 3×3-Azofarbstoff-Bibliothek in Lösung.....	111
Versuch 19: Split and Combine-Synthese – 2×2-System	113
Versuch 20: Split and Combine-Synthese – 3×3-System	114
Versuch 21: Split and Combine-Synthese – 4×4-System	116
Versuch 22: Split and Combine-Synthese – 5×5-System	120
Versuch 23: Split and Combine-Synthese von Bisazofarbstoffen	123
Versuch 24: Split and Combine-Synthese von verlackten Azofarbstoffen.....	125
Versuch 25: Synthese von Azofarbstoffen mit der Teabag-Methode	127
Versuch 26: Synthese von Bisazofarbstoffen mit der Teabag-Methode.....	128
Versuch 27: Synthese von verlackten Azofarbstoffen mit der Teabag-Methode	130
Versuch 28: Formcodierte Split and Combine-Synthese von Azofarbstoffen.....	132
Versuch 29: Gefäßcodierte Split and Combine-Synthese von Bisazofarbstoffen.....	134
Versuch 30: Gefäßcodierte Split and Combine-Synthese von verlackten Azofarbstoffen	136
Versuch 31: Synthese eines Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffs	138
Versuch 32: Parallelsynthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen	139

Versuch 33: Festphasensynthese eines Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffs	141
Versuch 34: Festphasen-Parallelsynthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen	142
Versuch 35: Split and Combine-Synthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen.....	144
Versuch 36: Synthese von Pyridin-Fluoreszenzfarbstoffen mit der Teabag-Methode	146
Versuch 37: Synthese eines Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs	148
Versuch 38: Parallelsynthese von Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen	149
Versuch 39: Festphasensynthese eines Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs	150
Versuch 40: Gewinnung des Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffs.....	152
Versuch 41: Festphasen-Parallelsynthese von Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen	153
Versuch 42: Synthese von Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen mit der Teabag-Methode	154
Versuch 43: Gefäßcodierte Split and Combine-Synthese von Pyrylium-Fluoreszenzfarbstoffen	156
Versuch 44: Synthese einer Oxidationshaarfarbe	158
Versuch 45: Parallelsynthese von Oxidationshaarfarben.....	159
Versuch 46: Festphasensynthese einer Oxidationshaarfarbe	160
Versuch 47: Festphasen-Parallelsynthese von Oxidationshaarfarben.....	162
Versuch 48: Split and Combine-Synthese von Oxidationshaarfarben.....	163
Versuch 49: Synthese von Oxidationshaarfarben mit der Teabag-Methode.....	165
Versuch 50: Synthese einer Schiff'schen Base	167
Versuch 51: Parallelsynthese von Schiff'schen Basen auf einer Tüpfelplatte.....	168
Versuch 52: Festphasensynthese einer Schiff'schen Basen.....	169
Versuch 53: Festphasen-Parallelsynthese von Schiff'schen Basen	170
Versuch 54: Synthese eines Azomethins mit Folins-Reagenz	172
Versuch 55: Festphasensynthese eines Azomethins mit Folins-Reagenz.....	173
Versuch 56: Indophenol-Synthese aus Phenol und 4-Aminoantipyrin	174
Versuch 57: Indophenol-Festphasensynthese aus Phenol und 4-Aminoantipyrin.....	175

9.4. Literatur

- [1] J. Hüser, S. Mundt, C. Allin, F.-J. Meyer-Almes, M. Meininghaus, M. Bechem, Schnelle Wirkstofffindung mit automatisierter 1536-Loch Screening Technologie, *Biospektrum* (2002) 301-306.
- [2] B. Jandeleit, D.J. Schaeffer, T.S. Powers, W. Turner; Howard, W.H. Weinberg, Kombinatorische Materialforschung und Katalyse, *Angewandte Chemie* 111 (1999) 2648-2689.
- [3] B.M. Cole, K.D. Shimizu, C.A. Krueger, J.P.A. Harrity, M.L. Snapper, A.H. Hoveyda, Entwicklung von chiralen Katalysatoren durch kombinatorische Ligandenvariationen - Ti-katalysierte enantioselektive Addition von TMSCN an meso-Epoxide, *Angewandte Chemie* 108 (1996) 1776-1779.
- [4] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W.G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P.G. Schultz, A Combinatorial Approach to Materials Discovery, *Science* 268 (1995) 1738-1740.
- [5] J.J. Parlow, J.E. Normansell, Discovery of a herbicidal lead using polymer-bound activated esters in generating a combinatorial library of amides and esters, *Molecular Diversity* 1 (1995) 271-274.
- [6] M.B. Francis, N.S. Finney, E.N. Jacobsen, Combinatorial Approach to the Discovery of Novel Coordination Complexes, *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 8983-8984.
- [7] H.-J. Becker, W. Glöckner, F. Hoffmann, G. Jüngel, *Fachdidaktik Chemie*, Aulis Verlag, Köln, 1992.
- [8] Empfehlungen zur Gestaltung von Chemielehrplänen. Schriftenreihe des deutschen Vereins zur Förderung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts, MNU/GDCh, 1989, Vol. 43.

- [9] P. Pfeifer, B. Lutz, H.J. Bader, (Eds.), *Konkrete Fachdidaktik Chemie*, Oldenbourg Schulbuchverlag, München, 2002.
- [10] M.A. Anton, *Chemieunterricht zwischen Inhalt und Methode*, GDCh-Veranstaltungen der Universität Duisburg-Essen. Chemische Kolloquien, Duisburg-Essen, 2004.
- [11] B. Ralle, I. Eilks, (Eds.), *Research in chemical education - What does this mean?*, Shaker, Aachen, 2002.
- [12] *Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang 7G bis 12G*, Hessisches Kultusministerium, 2008.
- [13] *Richtlinien und Lehrpläne für die Sekundarstufe II - Gymnasium/Gesamtschule in Nordrhein-Westfalen (Chemie)*, Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, 1999.
- [14] J. Falbe, M. Regitz, Römpp, Thieme, New York - Berlin - Wien, 2001.
- [15] M. Prenzel, I. Parchmann, *Kompetenz entwickeln - Vom naturwissenschaftlichen Arbeiten zum naturwissenschaftlichen Denken im Chemieunterricht*, *Naturwissenschaften im Unterricht - Chemie* 14/76 (2003) 15-21.
- [16] *Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen*, in: *Bundesgesetzbuch (Ed.)*, Vol. BGBl I 1980, 1718.
- [17] Hessisches Kultusministerium: *Richtlinien für Sicherheitsmaßnahmen beim Experimentieren und bei praktischen Arbeiten im Unterricht*. Anlage 2 der *Verordnung über die Aufsicht über Schülerinnen und Schüler*, Vol. *Abl.* 10/97 S. 574 ff., zuletzt geändert durch *Änderung der AufsichtsVO vom 14. September 1998*. *Abl.* 10/98 S. 683 f.

- [18] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S 3758), geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S 3855).
- [19] KMK-Arbeitsgruppe „Richtlinien zur Sicherheit im Unterricht“ (Ed.): Richtlinien zur Sicherheit im Unterricht - Empfehlungen der Kultusministerkonferenz. Bundesverband der Unfallkassen, München 2003.
- [20] K. Häusler, Anregung zur Einführung in den Chemieunterricht, *Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht* 37 (1986).
- [21] R. Otto, J. Grabe, Einstellung zum naturwissenschaftlichen Unterrichtsfach Chemie. Teil 1: Eine dimensionsanalytische Untersuchung, *Chimica didactica* 2 (1976) 215.
- [22] K.H. Geaertner, R. Nathow, Einstellungs- und Interessensmessung bei der Entwicklung des IPN-Curriculum-Chemie für die Orientierungsstufe, *Der Chemieunterricht* 2 (1971) 26.
- [23] H.J. Bader, Auswirkungen der Thematik Recycling auf die Einstellung der Schüler auf den Chemieunterricht, zur Chemie und zu Umwelt- und Energieproblemen, *Chimica didactica* 12 (1986) 65.
- [24] Deutsches PISA-Konsortium (Hrsg.), (Ed.), PISA 2000, Basiskompetenzen von Schülerinnen und Schülern im internationalen Vergleich, Opladen 2001.
- [25] M. Prenzel, (Ed.), PISA 2003. Ergebnisse des zweiten internationalen Vergleichs. Deutsches PISA-Konsortium. Zusammenfassung, Leibniz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften, Kiel, 2004.
- [26] M.H. Prenzel, (Ed.), PISA 2006. Die Ergebnisse der dritten internationalen Vergleichsstudie, Waxmann, Münster, 2007.

- [27] W. Bos, L. E.M., M. Prenzel, K. Schwippert, G. Walther, R. Valtin, (Eds.), Erste Ergebnisse aus IGLU. Schülerleistungen am Ende der vierten Jahrgangsstufe im internationalen Vergleich, Waxmann, Münster, 2003.
- [28] K.A. Heller, Begabungsdagnostik in der Schul- und Erziehungsberatung, Huber, Bern, 1991.
- [29] J.S. Renzulli, What makes giftedness? Reexamining a definition, Phi Delta Kappan 60 (1978) 180-184.
- [30] E.A. Hany, H. Nickel, (Eds.), Begabung und Hochbegabung. Theoretische Konzepte - Empirische Befunde - Praktische Konsequenzen, Huber, Bern, 1992.
- [31] K.A. Heller, C. Perleth, (Eds.), Münchner Hochbegabungstestbatterie (MHBT), Hogrefen, Göttingen, 2000.
- [32] D. H. Rost, (Ed.), Hochbegabte und hochleistende Jugendliche, Waxmann, Münster, 2000.
- [33] Statistisches Bundesamt Deutschland, Pressemitteilung Nr. 075, http://www.destatis.de/jetspeed/portal/cms/Sites/destatis/Internet/DE/Presse/pm/2008/02/PD08__075_211,templateId=renderPrint.psml, 2008.
- [34] K.A. Heller, Hochbegabung im Kindes- und Jugendalter, Hogrefe Verlag für Psychologie, Göttingen, 2001.
- [35] K.A. Heller, Hochbegabtenförderung im Lichte der aktuellen Hochbegabungs- und Expertiseforschung: Pädagogische und bildungspolitische Erfordernisse - Teil 1, Labyrinth (2006) 4-11.
- [36] K.A. Heller, Hochbegabtenförderung im Lichte der aktuellen Hochbegabungs- und Expertiseforschung: Pädagogische und bildungspolitische Erfordernisse - Teil 2, Labyrinth (2006) 4-11.

- [37] H. Wagner, (Ed.), *Begabung und Leistung in der Schule. Modelle der Begabtenförderung in Theorie und Praxis.*, Karl Heinrich Bock, Bad Honnef, 2000.
- [38] Bund - Länder - Komision für Bildungsplanung und Forschungsförderung. *Begabtenförderung - ein Beitrag zur Förderung von Chancengleichheit in Schulen.* Heft 91.
- [39] V.A. Kruteski, *The Psychology of Mathematical Abilities in Schoolchildren*, University of Chicago Press (1976).
- [40] G. Brand, *Höchstbegabte Naturwissenschaftler - Herkunft und Persönlichkeit. Anmerkungen zu dem Opus ultimum von Abraham Pais „The Genius of Science“*, Labyrinth (2001) 10-15.
- [41] K.A. Heller, *Begabungsdagnostik in der Schul- und Erziehungsberatung*, Huber, Bern, 2000.
- [42] V. Wiskamp, *Chemie-Kurse für Hochbegabte*, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt a. M., 2004.
- [43] A. Beck-Sickinger, P. Weber, *Kombinatorische Methoden in Chemie und Biologie*, Spektrum Akademischer Verlag, 1999.
- [44] A. Diefenbach, *Kombinatorische Chemie*, *Naturwissenschaftliche Rundschau* 53 (2000) 621-623.
- [45] J. Eichler, *Kombinatorische Chemie. Konzepte und Strategien*, Teubner, Stuttgart - Leipzig - Wiesbaden, 2003.
- [46] S. Senkan, *Kombinatorische heterogene Katalyse - Ein neuer Weg in einem alten Gebiet*, *Angewandte Chemie* 113 (2001) 323-341.

- [47] M.L. Stanton, J.A. Holcombe, Array-based split-pool combinatorial screening of potential catalysts, *Journal of Combinatorial Chemistry* 9 (2007) 359-365.
- [48] D.E. Akporiaye, I.M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, Combinatorial approach to the hydrothermal synthesis of zeolites, *Angewandte Chemie. International Edition in English*. 37 (1998) 609-611.
- [49] J.K. Borchardt, Combinatorial Chemistry: Not just for pharmaceuticals, *Today's Chemist at Work* 7 (1998) 34-35, 37, 39, 41.
- [50] E. Danielson, J.H. Golden, E.W. McFarland, C.M. Reaves, W.H. Weinberg, X.D. Wu, A combinatorial approach to the discovery and optimization of luminescent materials, *Nature* 389 (1997) 944-948.
- [51] K.C. Nicolaou, D. Vourloumis, T. Li, J. Pastor, N. Wissinger, Y. He, S. Ninkovic, F. Sarabia, H. Vallberg, F. Roschangar, N.P. King, M.R.V. Finlay, P. Ginnakakou, P. Verdier-Pinard, E. Hamel, Gezielt entworfene Epothilone: kombinatorische Synthese, Induktion der Tubulin-Polymerisation und cytotoxische Wirkung gegen taxolresistente Tumorzellen, *Angewandte Chemie* 109 (1997) 2181-2187.
- [52] R.B. Merrifield, Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptid, *Journal of the American Chemical Society* 85 (1963) 2149-2154.
- [53] R.B. Merrifield, Solid Phase Synthesis, *Angewandte Chemie. International Edition in English*. 24 (1985) 799-810.
- [54] J.S. Früchtel, G. Jung, Organische Chemie an fester Phase, *Angewandte Chemie* 108 (1996) 19-46.
- [55] I.W. James, Linkers for solid phase organic synthesis, *Tetrahedron* 55 (1999) 4855-4946.

- [56] F. Guillier, D. Orain, M. Bradley, Linkers and Cleavage Strategies in Solid-Phase Organic Synthesis and Combinatorial Chemistry, *Chemical Reviews* 100 (2000) 2091-2157.
- [57] R. Frank, Spot-Synthesis: an easy technique for positionally addressable, parallel chemical synthesis on a membrane support, *Tetrahedron* 48 (1992) 9217-9232.
- [58] H.M. Geysen, R.H. Meloen, S.J. Barteling, Use of peptide synthesis to probe viral antigens for epitopes to a resolution of a single amino acid, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 81 (1984) 3998-4002.
- [59] S.P.A. Fodor, J.L. Read, M.C. Pirrung, L. Stryer, A.T. Lu, D. Solas, Light-directed, spatially addressable parallel chemical synthesis, *Science* 251 (1991) 767-773.
- [60] Á. Furka, F. Sebestyén, M. Asgedom, G. Dibó, More Peptides by less labour, Budapest, 1988, Vol. *Proceedings of the 10th International Symposium of Medicinal Chemistry*, p. 288.
- [61] Á. Furka, F. Sebestyén, M. Asgedom, G. Dibó, Cornucopia of peptides by synthesis, 14th International Congress of Biochemistry, Prag, 1988, Vol. 5, p. 47.
- [62] M. Lebl, Parallel Personal Comments on "Classical" Papers in Combinatorial Chemistry, *Journal of Combinatorial Chemistry* 1 (1999) 3-24.
- [63] G. Jung, (Ed.), *Combinatorial Peptide and Non-Peptide Libraries*, Verlag Chemie, Weinheim, 1996.
- [64] K. Burgess, A.I. Liaw, N. Wang, Combinatorial technologies involving Reiterative Division/Coupling/Recombination: Statistical consideration, *Journal of Medicinal Chemistry* 37 (1994) 2985-2987.
- [65] H.M. Geysen, S.J. Rodde, T.J. Mason, A priori delineation of peptide which mimics a discontinuous antigen determinant, *Molecular Immunology* 23 (1986) 709-715.

- [66] R.A. Houghten, C. Pinilla, S.E. Blondelle, J.R. Appel, C.T. Dooley, J.H. Cuervo, Generation and use of synthetic peptide combinatorial libraries for basic research and drug discovery, *Nature* 354 (1991) 84-86.
- [67] R.A. Houghten, General method for the rapid solid-phase synthesis of large numbers of peptides: Specificity of antigen-antibody interaction at the level of individual amino acids, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 82 (1985) 5131-5135.
- [68] E.J. Moran, S. Sarshar, J.F. Cargill, M.M. Shahbaz, A. Lio, A.M.M. Mjalli, A.R. W., Radio frequency tag encoded combinatorial library method for the discovery of tripeptide-substituted cinnamic acid inhibitors of the protein tyrosine phosphatase PTP1B, *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995) 10787-10788.
- [69] K.C. Nicolaou, X.-Y. Xiao, P. Zahra, A. Senyei, M.P. Nova, Radiofrequenz-verschlüsselte kombinatorische Chemie, *Angewandte Chemie* 107 (1995) 2476-2479.
- [70] X.-Y. Xiao, C. Zhao, H. Potash, M.P. Nova, Lasercodierung in der Kombinatorischen Chemie, *Angewandte Chemie* 109 (1997) 799-801.
- [71] P.H. Nestler, P.A. Barlett, W.C. Still, A general method for molecular tagging of encoded combinatorial chemistry libraries, *Journal of Organic Chemistry* 59 (1994) 4723-4724.
- [72] M.A. Gallop, R.W. Barrett, W.J. Dower, S.P.A. Fodor, E.M. Gordon, Applications of combinatorial technologies to drug discovery. 1. Background and peptide combinatorial libraries, *Journal of Medicinal Chemistry* 37 (1994) 1233-1251.
- [73] M.H.J. Ohlmeyer, R.N. Swanson, L.W. Dillard, J.C. Reader, G. Asouline, R. Kobayashi, M. Wigler, W.C. Still, Complex synthetic chemical libraries indexed with molecular tags, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 90 (1993) 10922-10926.

- [74] A. Borchardt, W.C. Still, Synthetic receptor binding elucidated with an encoded combinatorial library, *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994) 373-374.
- [75] H.M. Geysen, C.D. Wagner, W.M. Bodnar, C.J. Markworth, F.J.S. Parke, F. J., D.S. Wagner, D.S. Kinder, Isotope or mass encoding of combinatorial libraries, *Chemistry and Biology (Current Biology)* 3 (1996) 679-688.
- [76] C. Pinilla, J.R. Appel, P. Blanc, R.A. Houghten, Rapid identification of high affinity peptide ligands using positional scanning synthetic peptide combinatorial libraries, *Biotechniques* 13 (1992) 901-905.
- [77] G. Jung, A.G. Beck-Sickinger, Methoden der multiplen Peptidsynthese und ihre Anwendungen, *Angewandte Chemie* 104 (1992) 375-391.
- [78] B. Déprez, X. Williard, L. Bourel, H. Coste, F. Hyafil, A. Tartar, Orthogonal combinatorial chemical libraries, *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995) 5405-5406.
- [79] M.C. Pirrung, J. Chem, Preparation and screening against acetylcholinesterase of a nonpeptide indexed combinatorial library, *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995) 1240-1245.
- [80] P.W. Smith, J.Y.Q. Lai, A.R. Whittington, B. Cox, J.G. Houston, C.H. Stylli, M.N. Banks, P.R. Tiller, Synthesis and biological evaluation of a library containing potentially 1600 amides/esters. A strategy for a rapid compound generation and screening., *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 4 (1994) 2821-2824.
- [81] N. Welsch, C.C. Liebman, *Farben. Natur, Technik, Kunst*, Elsevier. Spektrum Akademischer Verlag, 2004.
- [82] P.W. Atkins, J.d. Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [83] g. Wedler, *Lehrbuch der Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

- [84] J. Stolzenberg, *Parfümerie und Kosmetik* 75 (1994) 332-335.
- [85] K.C. Brown, *Hair coloring, Hair coloring cosmetic science and technology series* 17 (1997) 191-215.
- [86] C. Zwiak, *The Science of Hair Care*, Marcel Dekker Inc. New York, 1986.
- [87] E. Bandrowski, *Über die Oxidation des Paraphenylendiamins*, *Bericht* 27 (1894) 480-486.
- [88] S.K. Han, Y.K. Kamath, H.-D. Weigmann, *Diffusion of semipermanent dyestuffs in human hair*, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 36 (1985) 1-16.
- [89] J.F. Corbett, *Benzoquinone Imines. Part 2. Hydrolysis of p-benzoquinone monoimine and p-benzoquinone diimine*, *Journal of the Chemical Society B* (1963) 213-216.
- [90] J.F. Corbett, *Benzoquinone Imines. Part 4. Mechanism and kinetics of the formation of Brandowski's Base.*, *Journal of the Chemical Society B* (1963) 81-822.
- [91] J.F. Corbett, *Benzoquinone Imines. Part 1. p-Phenylenediamine-Ferricyanide and p-Aminophenol-Ferricyanide Redox Systems*, *Journal of the Chemical Society B* (1969) 207-212.
- [92] J.F. Corbett, *Benzoquinone Imines. Part 5. Mechanism and kinetics of the reaction of p-benzoquinone monoimines with m-phenylenediamines*, *Journal of the Chemical Society B* (1969) 823-826.
- [93] J.F. Corbett, *Benzoquinone Imines. Part 6. Mechanism and kinetics of the reaction of p-benzoquinone diimines with m-phenylenediamines*, *Journal of the Chemical Society B* 827-825 (1969).
- [94] J.F. Corbett, *Benzoquinone Imines. Part 7. Mechanism and kinetics of the reaction of p-benzoquinone monoimines with monohydric phenols and the ultraviolet, infrared,*

- and nuclear magnetic resonance spectra of the resulting indoanilines, *Journal of the Chemical Society B* (1970) 1418-1427.
- [95] J.F. Corbett, Benzoquinone Imines. Part 8. Mechanism and kinetics of the reaction of p-benzoquinone monoimines with monohydric phenols, *Journal of the Chemical Society B* (1970) 1502-1509.
- [96] J.F. Corbett, Benzoquinone Imines. Part 9. Mechanism and kinetics of the reaction of p-benzoquinone diimines with m-aminophenols, *Journal of the Chemical Society. Perkin 2* (1972) 539-548.
- [97] J.F. Corbett, Benzoquinone Imines. Part 10. Mechanism and kinetics of the reaction of p-benzoquinone diimines and p-benzoquinone monoimine with C-methoxy-m-diamines p-methoxy- and p-chloro-phenols, *Journal of the Chemical Society. Perkin 2* (1972) 999-1005.
- [98] J.F. Corbett, Benzoquinone Imines. Part 11. Mechanism and kinetics of the reaction of p-benzoquinone diimines with aniline and its derivatives, *Journal of the Chemical Society. Perkin 2* (1972) 1531-1537.
- [99] Henkel, 1992, Vol. DE 4211450 A1 Patent.
- [100] L'Oreal, 1992, Vol. 0502783 A1 Patent.
- [101] L'Oreal, 1992, Vol. 0497697 A1 Patent.
- [102] L'Oreal, 1992, Vol. 0502784 A1 Patent.
- [103] Henkel, 1993, Vol. DE 4317855 A1 Patent.
- [104] Henkel, 1993, Vol. DE 4317850 A1 Patent.

- [105] G.R. Rosania, J.W. Lee, L. Ding, H.-S. Yoon, Y.-T. Chang, Combinatorial approach to organelle-targeted fluorescent library based on styryl scaffold, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 1130-1131.
- [106] B.K. Höfelschweiger, *Pyrylium Farbstoffe: Eine neue Klasse von Biomarkern. Synthese, Spektrale Eigenschaften und Anwendung als Marker und in Protein Assay*, Naturwissenschaftliche Fakultät IV - Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, Regensburg, 2005, p. 144.
- [107] W. Groß, *Synthese, Anwendung und Charakterisierung neuartiger Haarfarbstoffe*, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, 2000, p. 174.
- [108] E. Eisenstaedt, The condensation of amoniantipyrine with aromatic amines in the presence of oxidizing agents, *The Journal of Organic Chemsitry* 3 (1938) 153-165.
- [109] K.H. Müller, B. Christ, M. Schneider, Die Reaktion von 4-Aminoantipyrin mit einigen para-substituierten Phenolen, *Archiv der Pharmazie* 65 (1960) 567-568.

Lebenslauf

■ Persönliche Daten

■ Hochschulausbildung

■ Berufliche Tätigkeiten

■ Publikationen

Pustowka, P.; Bader, H. J.: Kombinatorische Chemie oder: Wie kann man den Aufwand bei der Suche nach neuen Wirkstoffen verringern?, Chemkon 2007, 14 (4), 176-184

Pustowka, P.; Bader, H. J.: Synthese von Substanzbibliotheken, MNU 2008, 61 (2), 90-100

Pustowka, P.; Bader, H. J.: Fluoreszierende Kombinatorik: Experimente zu modernen Synthesestrategien, Chemie und Schule, 2008, 23 (1), 14-20

Pustowka, P.; Bader, H. J.: Fluoreszierende Kombinatorik: Experimente zu modernen Synthesestrategien, CLB Chemie in Labor und Biotechnik 2008, 59 (11), 408-415

Pustowka, P.; Bader, Hans J.: Kombinatorische Synthese - Eine haarige Angelegenheit, MNU 2010, 63 (4), 216-223

■ Poster

Pustowka, P.; Bader, H. J.: Fluoreszierende Kombinatorik - Ein einfacher experimenteller Zugang für die Schule, 24. Fortbildungs- und Vortragstagung, GDCh Fachgruppe Chemieunterricht, Ulm 2007

■ Vorträge

Pustowka, P.; Bader, H. J.: Fluoreszierende Kombinatorik – Ein einfacher experimenteller Zugang für die Schule, 23. Fortbildungs- und Vortragstagung, GDCh Fachgruppe Chemieunterricht, Rostock 2006

Pustowka, P.; Bader, H. J.: Neue Synthesestrategien im Chemieunterricht – Experimente zur Kombinatorischen Chemie, 13. Stuttgarter Chemietage, Stuttgart 2007

Erklärung

Ich erkläre hiermit,
dass ich die Dissertation selbständig verfasst
und keine anderen als die angegebenen Quellen
und Hilfsmittel benutzt habe

Oberursel, den 30.09.2010