

10-18 Synthese eines Merocyaninfarbstoffes:

Reaktionstyp: Nucleophile Substitution, Additionsreaktion an einer Carbonylverbindung

Chemikalien:

Teil 1: 4-Methylpyridin (4-Picolin; 6,5 g), Iodmethan (4 ml), 2-Propanol (7 ml) Natriumalkoholat-lösung (Raum 31.05)

Teil 2: 4-Hydroxybenzaldehyd (4,8 g), Piperidin (3,4 g), Ethanol (50 ml), Kaliumhydroxid

Geräte: Standardgeräte, Plastischüssel, Küvetten

Warnhinweise:

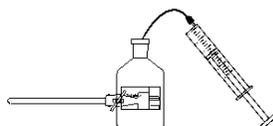
4-Picolin ist gesundheitsschädlich und stark geruchsbelästigend. Die Substanz ist schleimhautreizend und wird auch durch die Haut resorbiert.

4-Hydroxybenzaldehyd ist hautreizend.

Piperidin ist eine sehr unangenehm riechende, leicht entzündliche und die Haut reizende Substanz. Sie wird im Magen-Darm-Trakt sehr schnell resorbiert und kann in schweren Fällen zur aufsteigenden Lähmung bis zur Atemlähmung führen.

Iodmethan ist die bei weitem gefährlichste Chemikalie in diesem Versuch. Es ist giftig und carcinogenverdächtig. Es entwickelt giftige Dämpfe und ist auch leicht durch die Haut resorbierbar. Der Dampfdruck beträgt bei Raumtemperatur bereits 440 mbar, bei offenem Umgang werden also erhebliche Mengen dieses Stoffes in der Luft freigesetzt!

- Führen Sie die Reaktion in Teil 1 in einem gut ziehenden Abzug im Stinkraum aus! Sorgen Sie dafür, dass der Abzug sauber ist und insbesondere die Arbeitsfläche völlig leer und trocken ist! Befestigen Sie den anliegenden Warnhinweis an der Fronseite des Abzuges!
- Sowohl Latex- als auch Nitrilhandschuhe bieten bei Kontakt nur einen kurzzeitigen Schutz vor der Substanz. Gut geschützt sind Sie, wenn Sie unter die üblichen Schutzhandschuhe zusätzlich Einmalhandschuhe anziehen und im Falle des Kontakts die äußeren Handschuhe zügig, aber ohne Hast ablegen und nach dem Ablüften verwerfen.
- Setzen Sie sich beim Arbeiten auf einen Hocker! Sie erhalten so eine günstigere Arbeitsposition, bei der sich der Frontschieber etwas tiefer absenken lässt!
- Messen Sie die benötigte Menge mit einer Spritze ab! Verwenden Sie eine lange Kanüle und tauchen Sie beim Abmessen nur die Kanüle in das Vorratsgefäß und niemals die gesamte Spritze! Verwenden Sie die Spritze wie folgt:
 - Flasche einspannen, damit sie nicht umkippen kann,
 - Kanüle so fest wie möglich auf die Spritze stecken,
 - Iodmethan auf die Spritze aufziehen (etwas mehr als notwendig),
 - Spritze gemäß Abbildung nach unten drehen, dabei Kanüle in der Flasche lassen¹,
 - Luft aus der Spritze herausdrücken,
 - überschüssige Flüssigkeit so weit herausdrücken, bis sich die gewünschte Menge in der Spritze befindet,
 - Beim Entleeren der Spritze nicht zu stark auf den Kolben drücken, weil sonst die nur aufgesteckte Kanüle wegspringt und die Flüssigkeit verspritzt.



¹ Keine Angst: Die Kanüle ist biegsam! Beachten Sie dass der Anschlussstutzen für die Kanüle nicht mittig sondern seitlich versetzt ist. Wenn Sie die Spritze richtig drehen, sitzt der Stutzen oben und beim Herausdrücken wird tatsächlich als erstes die Luft aus der Spritze gedrückt.

Wenden Sie sich an einen Assistenten, wenn die Kanüle zu kurz ist, um die Oberfläche der Flüssigkeit zu erreichen!!

- Achten Sie sorgfältig darauf, die angegebenen Mengen der Reaktanden exakt einzuhalten! Liegt bei einem Fehlansatz das Iodmethan im Überschuss vor, so enthält die Reaktionsmischung auch nach der Umsetzung noch die giftige Substanz!
- Die heikelste Operation ist das Zufügen des Iodmethans in den Reaktionskolben, da es durch Reaktion mit dem vorgelegten 4-Methylpyridin innerhalb von ca 1 Minute zu einer deutlichen Wärmetönung kommt, die die Reaktionsmischung aufsieden lassen kann.**
 - ⇒ Bauen Sie als erstes die Apparatur komplett inklusive Gasableitung auf! Legen Sie dann das Picolin vor! Vergessen Sie nicht das Magnetrührstäbchen!
 - ⇒ Spritzen Sie dann das Iodmethan zügig - aber nicht hastig durch einen Seitenhals in den Reaktionskolben. Legen Sie anschließend die Spritze zunächst einmal beiseite und verschließen Sie als erstes den Kolbenhals mit einem Stopfen.
- Reinigen Sie als nächstes die Spritze! Ziehen Sie dazu etwas Natriumalkoholatlösung auf die Spritze und spülen Sie damit gut durch! (*Diese Lösung ist beim Saalassistenten erhältlich. Welche Reaktion läuft dabei mit dem noch anhaftenden Iodmethan ab?*) Anschließend wird mit Wasser gut ausgespült. Die Spritze ist danach i.a. uneingeschränkt weiter verwendungsfähig.
- Sollten noch andere Geräte mit dem Iodmethan in Kontakt gekommen sein, so dekontaminieren Sie sie auf die gleiche Weise, oder lassen Sie im Abzug ablüften, bis die Geräte zuverlässig schadstofffrei sind! Verteilen Sie solche Geräte nicht überall im Abzug sondern besorgen Sie sich eine Plastischüssel, in die Sie alle diese Geräte hineinlegen.

Zur Vernichtung überschüssiger Substanz wird ebenfalls mit Natriumalkoholatlösung versetzt. Die abreagierte Mischung kann zu den Lösungsmittelabfällen gegeben werden. Im Falle des Verschüttens schließen Sie sofort den Frontschieber und warten Sie ab, bis alles verdunstet ist. Handelt es sich um größere Mengen, so verständigen Sie augenblicklich den Saalassistenten! Wird die Substanz außerhalb des Abzuges verschüttet, so ist der betreffende Raum augenblicklich zu räumen und zu bewachen, bis das Iodmethan beseitigt oder abgedampft ist. Auch hier ist sofort der Saalassistent zu verständigen.

- Sie werden diesen Versuch wahrscheinlich als einen der letzten in diesem Praktikum durchführen. Werden Sie wegen des nahenden Praktikumsendes nicht leichtsinnig! Iodmethan ist ein Gefahrstoff mit hohem Risikopotenzial! Reservieren Sie eine ausreichende Zeit für den Versuch! Der wichtigste Sicherheitsfaktor beim Arbeiten mit derartigen Substanzen ist es, mit Ruhe und ohne Zeit-Stress zu arbeiten! Auch das Arbeiten ohne Angst ist wichtig. Fühlen Sie sich unsicher oder haben Sie gar Panik, so scheuen Sie nicht den Weg zum Assistenten, der Ihnen beim Abmessen der Substanz auch gerne über die Schulter sieht!**
- Wenn Sie alles so machen wie beschrieben, brauchen Sie den Umgang mit dem Iodmethan nicht zu fürchten. Sie werden weder den Dämpfen ausgesetzt sein, noch etwas auf die Haut bekommen. Noch einmal: Ruhe und Zeit sind die wichtigsten Sicherheitsmaßnahmen!**

Hinweis:

Ist das 4-Picolin tiefrot gefärbt, muss es vor der Verwendung bei Normaldruck destilliert werden.

Ausführung:1. Umsetzung von 4-Methylpyridin mit Iodmethan:

In einem 3-Hals-Kolben mit Magnetrührern, aufgesetztem Rückflusskühler mit einer Gasableitung aus PVC-Schlauch bis in den Abzugschacht wird eine kalte Lösung von 4-Methylpyridin (6,5 g) in 2-Propanol (7 ml) unter Rühren mit Iodmethan (4 ml) versetzt. (*Befolgen Sie exakt die Sicherheitshinweise!*) Nach dem Abklingen der Reaktion ist die Reaktionsmischung meist schon erstarrt. Es wird für etwa 1-2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei so bald als möglich gerührt wird. Beim langsamen Abkühlen fällt das Produkt wieder kristallin aus. Die auf 0 °C abgekühlte Mischung wird abgesaugt und mit wenig kaltem 2-Propanol nachgewaschen.

- *Achten Sie darauf, dass die Auspuffleitung der Pumpe in den Abzugschacht gelegt ist. Sonst kann die Pumpe giftige Dämpfe in die Raumluft drücken!*

Zum Schluss wird 10 Min scharf abgesaugt, um das Rohprodukt zuverlässig frei von Iodmethan zu erhalten.

Vorsicht!

*Die Mischung, bzw die Mutterlauge kann möglicherweise noch Iodmethan enthalten! Stellen Sie sicher, dass die Mutterlauge nicht von der Pumpe angesaugt wird! Ist dies der Fall, so müssen Schläuche, Falle etc. gereinigt bzw. gewechselt werden. Sie sind dafür **verantwortlich**, dass die Pumpe anschließend von anderen ohne Gefährdung normal benutzt werden kann! Geben Sie etwas Natriumalkoholatlösung in die abfiltrierte Mutterlauge und lassen Sie für 30 Minuten stehen. Anschließend kann die Mischung zu den Lösungsmittelabfällen gegeben werden.*

Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal. Es wird aus 2-Propanol umkristallisiert.

Bestimmen Sie die reinausbeute.

Bewahren Sie eine kleine Probe zur Abgabe bei Ihrem Assistenten auf und setzen Sie den Rest nach erfolgter Struktursicherung weiter um!

2. Umsetzung mit 4-Hydroxybenzaldehyd:

In einem 250-ml-Kolben (*verwenden Sie keinen kleineren Kolben, da die Mischung bei der Reaktion sehr zum Stoßen neigt!*) werden die in Teil 1 hergestellte Substanz (9,5 g), 4-Hydroxybenzaldehyd (4,8 g), und Piperidin (3,4 g) in Ethanol (50 ml; *möglichst wasserfrei*) über Nacht unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Die Reaktion setzt in der Regel schon beim Erwärmen ein (*tiefe Rotfärbung*). Nach der Reaktion lässt man langsam abkühlen, saugt den Niederschlag ab und suspendiert ihn darauf unter Rühren in einer Lösung von Kaliumhydroxid (3 g) in Wasser (250 ml). Beim Erwärmen auf 70 °C (*nicht kochen!*) wird eine dunkelrote Lösung erhalten, aus der sich beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur Kristallplättchen abscheiden, die abgesaugt werden. Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal. Kristallisieren Sie aus Wasser um! Das Produkt wird über Kaliumhydroxid getrocknet. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

Handversuche:

Lösen Sie die erhaltene Substanz in leicht alkalischem Wasser, sowie in einigen Ihnen zur Verfügung stehenden nicht zu unpolaren Lösungsmitteln! Protokollieren Sie Ihre Beobachtungen! Nehmen Sie von allen Lösungen qualitative UV-VIS-Spektren auf und versuchen Sie, eine Erklärung für die beobachteten Effekte zu geben! Säuern Sie die wässrige Lösung langsam an, bis Sie eine Änderung feststellen! Notieren Sie den pH-Wert, bei dem diese Änderung auftritt!

Geben Sie weiter Säure zu der Lösung, bis Sie keine Änderung mehr feststellen und nehmen Sie auch von dieser Lösung ein Spektrum auf!

Stellen Sie die erhaltenen Ergebnisse (*pH-Wert, Absorptionsmaxima, visueller Farbeindruck*) übersichtlich - am besten in Form einer Tabelle dar!

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Warum sind die Wasserstoffatome der Methylgruppe des 4-Picolins acide?
2. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion an! Benennen Sie die Produkte korrekt! Wozu dient der Zusatz von Piperidin?
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 3!
5. Geben Sie eine Erklärung für Ihre Beobachtungen bei den Handversuchen! Welchen Namen hat der von Ihnen untersuchte Effekt?
6. Warum lässt sich das UV-VIS-Spektrum der sauren wässrigen Lösung nur mit der basischen wässrigen Lösung, nicht aber mit den anderen Lösungsmitteln vergleichen? Wie nennt man Substanzen, welche in Wasser die hier beobachtete Eigenschaft zeigen?

Weiterführende Frage:

7. Nennen Sie Verwendungsmöglichkeiten für die von Ihnen hergestellte Substanz

- Lit.: 1) M.J.Minch, S.S.Shah; J.Chem.Educ. 54,709(1977)
 2) L.F.Tietze, T.Eicher:Reaktionen und Synthesen, Thieme Verlag Stuttgart
 3) H.Langhals, Angew.Chem. 94, 739(1982)

Vorsicht!

In diesem Abzug wird mit Iodmethan gearbeitet.

(Versuch 10-18)

Iodmethan entwickelt sehr leicht giftige Dämpfe und ist möglicherweise krebserzeugend!

In diesem Abzug darf keine andere Apparatur aufgebaut werden.

Name:

Raum:

Datum: