

5-12 Reaktionen von Alkoholen mit Säure (1) (2)

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren, Destillation im Membranpumpenvakuum, Wasserdampfdestillation

Geräte: Standardgeräte, "Spinne", Wasserabscheider

Chemikalien:

Teil 1: 1-Pentanol (n-Amylalkohol)(45 g), konz. Schwefelsäure (7 ml),
Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat

Teil 2: 2-Methylbutanol-(2) (t-Amylalkohol) (45 g), konz. Schwefelsäure (7 ml),
Natriumsulfat

Warnhinweise:

Das Produkt in Teil 2 ist leicht flüchtig, leicht entzündlich und hat einen etwas unangenehmen Geruch. Die Eigenschaften von konz. Schwefelsäure sollten Ihnen bereits bekannt sein.

Ausführung:

Vorarbeiten:

Berechnen Sie vor dem Versuch die Menge an Reaktionswasser, die Sie maximal erwarten. Verwenden Sie einen Wasserabscheider, der dazu passend dimensioniert ist.

Teil 1:

In einem 250-ml-Dreihalskolben¹ mit Wasserabscheider und Innenthermometer werden 45 g 1-Pentanol und 7 ml konz. Schwefelsäure innig miteinander vermischt. Der Wasserabscheider wird bis zur Nullmarke der Graduierung mit Wasser und darüber hinaus bis zum Überlauf mit 1-Pentanol beschickt

In der Regel hat der Wasserabscheider keine Graduierung. Gehen Sie dann so vor, dass Sie zunächst mit 10 ml Pentanol versetzen und dann mit einer Pipette so viel Wasser hineingeben, dass das Pentanol gerade bis zum Überlauf reicht. Die erhaltene Phasengrenze im Wasserabscheider ist dann Ihre Nullmarke. Achten Sie auf eine exzellente Isolierung der Destillationsbrücke des Wasserabscheiders!

Heizen Sie im PEG-Bad rasch auf etwa 170 °C Badtemperatur auf und halten Sie so lange die Temperatur, bis sich kein weiteres Wasser mehr abscheidet. Es ist normal, wenn sich die Mischung dabei vollkommen undurchsichtig schwarz einfärbt. Brechen Sie die Reaktion nicht vorzeitig ab – auch wenn die abgeschiedene Menge Wasser zum Schluss größer ist als es den theoretischen Erwartungen entspricht! Rechnen Sie mit einer Dauer von etwa 4 Stunden. Zweckmäßig tragen Sie die abgeschiedene Menge Wasser im Laborjournal gegen die Zeit auf. Es macht überhaupt nichts, wenn Sie wegen der fehlenden Graduierung das tatsächliche Volumen noch gar nicht kennen. Nehmen Sie dann hilfsweise die Höhe der Phasengrenze in Millimetern. Es kommt dabei darauf an, dass Sie ein Gefühl für den Reaktionsverlauf bekommen.² Die Innentemperatur der siedenden Mischung sollte am Ende der Reaktion etwa 150 °C betragen.

¹ Ein kleinerer Kolben ist wegen der Gefahr von Siedeverzügen ungünstig.

² Wie Sie aus der Physikalischen Chemie wissen, wird die Reaktion zu Beginn schnell, zum Schluss nur noch langsam verlaufen.

Die Innentemperatur der Mischung können Sie nicht messen, indem Sie Ihr Schlißthermometer in einen Seitenhals des Dreihalskolbens stecken, da die Quecksilberkugel des Thermometers irgendwo in der Luft hängt und dort nur irgendeine – zu niedrige – Mondtemperatur misst. Zur richtigen Temperaturmessung muss das Thermometer in die Mischung eintauchen. Das können Sie in der Weise realisieren, indem Sie nicht das Schlißthermometer verwenden, sondern das einfache Laborthermometer mit einer Schraubverbindung („Quickfit“) gasdicht einbauen. In der Schraubverbindung ist das Thermometer beweglich und die Eintauchtiefe kann beliebig eingestellt werden. Achten Sie darauf, dass der Magnetrührkern nicht gegen das Thermometer schlägt!

Berücksichtigen Sie für die Berechnung der prozentualen Ausbeute die durch das Reaktionswasser verdrängte Menge an 1-Pentanol!

Nach dem Abkühlen werden Kühler und Wasserabscheider entfernt.

Theoretisch können Sie gleich weiter arbeiten, wenn die Mischung auf 100 °C heruntergekühlt ist. Die neuen Glasaufsätze, die Sie jetzt in den Dreihalskolben stöpseln sollen, sind aber normalerweise kalt und dehnen sich bei Erwärmung aus! Es droht das Festfressen der Schlißverbindungen! Was tun? Die ganz sichere aber sehr umständliche Methode: Die neuen Glasaufsätze vorher in den Trockenschrank legen. Dann sind deren Schliße auch heiß. Etwas genialer: Beim Zusammenstecken der Verbindungen die Schliße mindestens ½ Minute lang bewegen und gängig halten, bis der kalte Schlißkern des neuen Geräts die Temperatur der heißen Schlißhülse des Dreihalskolbens angenommen hat. Wenn Sie den Versuch an dieser Stelle unterbrechen und die Mischung vollkommen abkühlt, haben Sie natürlich keine derartigen Probleme.

Der Reaktionskolben wird an eine einfache Destillationsapparatur angeschlossen und das Produkt durch Wasserdampfdestillation abgeblasen (*Achtung Siedeverzüge! Kräftiges Rühren mindert das Problem!*). Da das Ansatzvolumen hier sehr klein ist, wird dazu kein Wasserdampf in den Kolben eingeleitet, sondern das abdestillierende Wasser aus einem aufgesetzten Tropftrichter fortlaufend ergänzt. Die Destillation ist beendet, wenn nach Wechsel des Vorlagekolbens ein klares und einphasiges Destillat aufgefangen wird. Von den vereinigten Destillaten wird die organische Phase (*Welche ist das?*) im Scheidetrichter abgetrennt, mit 10%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend nochmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet und danach vom Trockenmittel abgesaugt.

Das Rohprodukt enthält in der Regel immer noch Pentanol, welches deshalb zunächst bei Normaldruck abdestilliert wird. Sie können das leider nicht im Vakuum erledigen, weil die Siedepunktdifferenzen zwischen dem Pentanol und dem Produkt im Vakuum viel zu nahe beieinander liegen. Wegen der hohen Siedetemperatur verwenden Sie den Kühler trocken, also ohne Kühlwasser! Brechen Sie die Destillation ab, wenn Sie einen Siedepunkt von 150 °C erreicht haben!³ Lassen Sie dann ausreichend erkalten und destillieren Sie den Rückstand fraktionierend im Membranpumpenvakuum. Weil der Siedepunkt im Vakuum bedeutend niedriger ist, müssen Sie dann natürlich den Kühler ganz normal mit Kühlwasser kühlen. Führen Sie ein Destillationsprotokoll und bestimmen Sie Druck/Siedetemperatur, Ausbeute und Brechungsindex aller erhaltenen Fraktionen.

³ Wenn Sie diese Temperaturen nicht erreichen, kann das folgende Ursachen haben:

- Ihre Schale mit der Heizbadflüssigkeit ist kippelig und hat deshalb nur unzureichenden Kontakt mit dem Magnetrührer. Abhilfe: Schale tauschen (Raum 31.02)
- Ihr Magnetrührer hat ein defektes Thermoelement, was den Rührer zu früh abschaltet. Abhilfe: Magnetrührer tauschen. (Der defekte Magnetrührer gehört in die Reparatur!)

Teil 2:

2-Methylbutanol-(2) (45 g) und konz.Schwefelsäure (7 ml) werden in einem 100-ml-Kolben vollständig durchmischt und an eine kleine Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonnen und mit Eiswasser gekühltem Vorlagekolben angeschlossen⁴. Unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer wird die Reaktionsmischung langsam erwärmt. Die Reaktion setzt im allgemeinen bei einer Badtemperatur von etwa 60 °C ein. Notieren Sie im Laborjournal den Siedebereich der abdestillierenden Substanz! Achten Sie darauf, dass die Siedetemperatur ca. 80 °C nicht überschreitet (*warum?*)

Sofern Sie ein einphasiges Destillat erhalten haben ist die erhaltene Substanz i.a. schon genügend rein (*Wie können Sie dies überprüfen?*) Andernfalls wird vom Destillat die organische Phase abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird nochmals über eine nunmehr gut isolierte Vigreux-Kolonnen destilliert (*Wenn Sie dazu die gleiche Apparatur verwenden wollen, ist diese vorher sorgfältig zu trocknen*) Führen Sie ein Destillationsprotokoll! Informieren Sie sich vor Beginn der Destillation über den zu erwartenden Siedepunkt! Bestimmen Sie Ausbeute und Brechungsindex des erhaltenen Produkts.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismen der durchzuführenden Reaktionen an! Benennen Sie die Produkte korrekt! Welcher Reaktionstyp liegt jeweils vor?
2. Diskutieren Sie die möglichen Umsetzungsprodukte bei der Reaktion von Alkoholen mit Schwefelsäure und begründen Sie, warum die beiden hier eingesetzten Alkohole beim Erhitzen mit Säure unterschiedliche Produkte liefern. Diskutieren Sie die Bildung möglicher Isomere bei der Umsetzung in Teil 2! Durch welche Maßnahmen wird jeweils das Reaktionsgleichgewicht verschoben?
3. Könnte man die Schwefelsäure durch Salzsäure (o.a.) ersetzen? (Antwort begründen!)
4. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

5. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 4!
6. Vergleichen Sie die im Wasserabscheider abgeschiedene Wassermenge mit der erzielten Ausbeute!

Lit.: Organikum

⁴ Die Kolonne wird ausnahmsweise nicht isoliert. Sie können auf diese Weise nämlich das niedrig siedende Produkt durch die Kolonne treiben, wohingegen der höher siedende Rest zurückgehalten wird.