

## 6-12 Sandmeyer-Reaktion

Arbeitstechniken und Methoden: Standardmethoden, Wasserdampfdestillation

Geräte: Standardgeräte, Wasserdampftopf

Chemikalien:

o-Nitroanilin (13,8 g), Natriumnitrit (6,9 g), Natriumdisulfit (4,8 g), Natriumhydroxid (2 g), Kupfer-II-sulfat-pentahydrat (25 g), Natriumchlorid (8,8 g), konz. Salzsäure (90 ml), Ether (ca. 200 ml), verd. Natronlauge (ca. 100 ml)

Warnhinweise:

Das Verschlucken von *Kupfersulfat* ist in Mengen ab 5 g tödlich. *Natriumdisulfit* ist ein Reizstoff. *Natriumnitrit* ist giftig und brandfördernd. *o-Nitroanilin* ist hautreizend und giftig (Gefahr der Hautresorption). Die *Endprodukte* sind leicht entzündlich, hautreizend und giftig. Die Eigenschaften von Salzsäure sollten Ihnen bereits bekannt sein.

*Diazoniumsalze* sind im trockenen Zustand explosiv und detonieren häufig auch ohne erkennbare Ursache.

Hinweise:

- Es ist zweckmäßig, die nachfolgende Darstellung des Katalysators gleich in dem zur Wasserdampfdestillation benötigten Rundkolben vorzunehmen. Der Katalysator ist frisch dargestellt einzusetzen.
- Konzentrierte Salzsäure ist 36 %ig!

### Ausführung:

25 g Kupfer-(II)-sulfat-pentahydrat werden in 80 ml Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 8,8 g Natriumchlorid (*Technisches Salz aus dem Eisraum*) versetzt. Zu dieser Lösung wird langsam unter Rühren eine Lösung von 4,8 g Natriumdisulfit und 2 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser hinzugegossen. (*Was beobachten Sie?*) Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag durch Dekantieren mit Wasser gereinigt und in 40 ml konz. Salzsäure gut verschlossen (*warum?*) bis zur Weiterverarbeitung aufbewahrt.

In einem Kolben oder Becherglas werden 13,8 g o-Nitroanilin in 50 ml konz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst und anschließend mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die erhaltene Lösung wird in einer Eis/Kochsalzmischung auf 0 °C gekühlt. Es schadet nichts, wenn die Substanz dabei teilweise wieder ausfällt. In diese Mischung werden unter gutem Rühren (!) und Kühlen bei einer Temperatur unter 5 °C 40 ml einer wässrigen 2,5 m Natriumnitritlösung langsam zugegossen.

Die Diazoniumsalzlösung wird sofort sehr vorsichtig bei 0 °C unter Rühren in die zuvor hergestellte Kupfersalzlösung eingetragen. Vorsicht: Die Lösung kann bereits bei dieser Temperatur heftig aufschäumen! (*Welches Gas entweicht?*) Nach dem Abklingen der Reaktion oder wenn diese nicht spontan eintritt, wird auf dem PEG-Bad langsam erwärmt. Nach beendeter Gasentwicklung wird mit Wasserdampf destilliert.

Entsorgungshinweis:

Der stark saure Destillationsrückstand wird - zu Beginn sehr vorsichtig - mit Natriumhydrogencarbonatlösung bis zum Abklingen des anfangs heftigen Aufschäumens versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und in das Abfallgefäß für

*Kupfersalze* gegeben. Das Filtrat kann - auch wenn es noch schwach gefärbt ist - in das Abwasser gegeben werden. **Geben Sie keine unbehandelten kupferhaltigen Lösungen ins Abwasser!**

Das Destillat wird mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit verd. Natronlauge (*Warum?*) und anschließend mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird der Ether in einem tarierten Kolben abgezogen. Berechnen Sie im Laborjournal die Rohausbeute.

Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren gereinigt. Beachten Sie, dass das Produkt einen sehr tiefen Schmelzpunkt hat. Das verursacht folgende Probleme:

- Wenn die Substanz aus einer Lösung auskristallisieren soll, die noch heißer ist als der Schmelzpunkt, wird die Substanz nicht auskristallisieren sondern ausölen.
- Wenn Sie zum Trocknen der Substanz erwärmen, werden die Kristalle wieder aufschmelzen.

Hilfen finden Sie unter:

[http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis\\_webinfos/umkristallisieren/](http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis_webinfos/umkristallisieren/)

Versuchen Sie als Lösungsmittel zunächst Ethanol oder Ethanol/Wasser! Fertigen Sie **vor dem Umkristallisieren** ein Dünnschichtchromatogramm an: Wenn Sie dort noch größere Mengen an Edukt erkennen können, können Sie dessen Löslichkeit erhöhen, indem Sie statt Wasser eine verdünnte Salzsäurelösung verwenden.

Bitte beachten Sie, dass das Produkt giftig ist, weshalb die Erleichterung der Kennzeichnungsverpflichtung nach Anhang I § 1.5.1 der CLP-Verordnung nicht gilt und die Substanz neben dem Warnsymbol vollständig mit R- und S-Sätzen gekennzeichnet werden muss. Die Substanz gehört zu den wenigen Stoffen, die zwar eine nationale Einstufung des krebserzeugenden und reproduktionstoxischen Potentials hat, aber keine harmonisch eingestufte Substanz im Sinne der CLP-Verordnung ist. Die in der TRGS 905 festgelegte Einstufung ist: K3 bzw. R<sub>3</sub>. Bitte beachten Sie, dass der AGS derzeit noch die Einstufungen nach der Richtlinie 67/548/EWG verwendet.

### Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus aller durchzuführenden Reaktionen an! Warum ist eine Nitrosierung des aromatischen Kerns nur bei sehr reaktionsfähigen Aromaten möglich?
2. Als Konkurrenzreaktionen gegenüber der SANDMEYER-Reaktion können Phenole, Diaryle oder Azoverbindungen auftreten. Formulieren Sie deren Bildung! Schätzen Sie ab, ob Sie im vorliegenden Fall mit diesen Nebenreaktionen zu rechnen haben! Werden bestimmte Nebenprodukte bei der Aufarbeitung abgetrennt? Wenn ja, an welcher Stelle?
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit des Produkts und zu dessen Struktursicherung! Wenn Sie ein NMR-Spektrum auswerten sollen: Das Spektrum ist nicht ganz trivial. Tipp: Simulieren Sie das NMR-Spektrum am Praktikumsrechner und vergleichen Sie.

### Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 3!

Lit.: Organikum