

6-13 Arbeiten mit einer Kernschutzgruppe

Reaktionstyp: Elektrophile Substitution

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren, Wasserdampfdestillation

Geräte: Standardgeräte, Wasserdampftopf, Mörser

Chemikalien:

Resorcin (11 g), konz.Schwefelsäure (61 ml), rauchende Salpetersäure (100 %ig; d=1,52) (8 ml), Diethylether

Warnhinweise:

Resorcin ist hautreizend.

Hochkonzentrierte *Salpetersäure* ist ein starkes Oxidationsmittel, welches mit vielen organischen Stoffen unter Explosion oder Selbstentzündung reagiert. Dies gilt auch beim Aufnehmen verschütteter Säure mit Fließpapier o.ä.!

Die aus der konz.Salpetersäure leicht entweichenden *nitrosen Gase* sind extrem giftig! Bereits wenige Atemzüge genügen zur Bildung eines tödlichen Lungenödems! Arbeiten Sie in einem gut ziehenden Abzug! Hochkonzentrierte *Salpetersäure* ist ein starkes Oxidationsmittel, welches mit vielen organischen Stoffen unter Explosion oder Selbstentzündung reagiert. Verschüttete Säure deshalb niemals mit Fließpapier o.ä. aufnehmen, sondern mit reichlich Wasser verdünnen und mit Natriumcarbonat abstumpfen. Einmalhandschuhe bieten gar keinen, Haushaltshandschuhe nur einen sekundenlangen Schutz. Salpetersäure reagiert mit Nitril wie mit Latex sofort unter starker Hitzeentwicklung, bei größeren Mengen sogar unter Entzündung der Handschuhe! Helfen kann nur sofortiges Ablegen der Handschuhe bzw. das Verdünnen mit Wasser. Sorgen Sie also für einen augenblicklich erreichbaren Wasserhahn oder wenigstens für eine wassergefüllte Plastiktüte, in die Sie einen benetzten Handschuh eintauchen können. Tragen Sie unter den Haushaltshandschuhen zusätzlich Einmalhandschuhe.

Bringen Sie die *Nitriersäure* keinesfalls in Kontakt mit Glycerin (z.B. durch Schmierungen eines KPG-Rührers mit Glycerin.). Auch Polyethylenglycol und andere oxidierbare Badflüssigkeiten sind fernzuhalten.

Messen Sie die beiden Säuren mit einem fest eingespannten Messzylinder mit aufgesetztem Trichter ab. Legen Sie die Vorratsflasche beim Gießen auf den Trichter auf! Entnehmen Sie weitere Anweisungen zum Umfüllen der WEB-Seite:

<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/unterweisung/giessen.html>

Beim Gießen Hände weg vom Messzylinder! Zum Abmessen der Salpetersäure müssen Sie sich einen kleineren Messzylinder aus der Materialverwaltung ausleihen.

Hinweise:

- Halten Sie sich genau an die vorgeschriebenen Konzentrationen zur Herstellung der Nitriersäure! Verwenden Sie nur Salpetersäure der vorgegebenen Konzentration! Sie erhalten sonst nicht das gewünschte Produkt.
- Unabdingbare Voraussetzung für das Gelingen des Versuchs ist das Verreiben des Resorcins zu einem feinen Pulver! Verwenden Sie einen Mörser!
- Das Produkt ist in der Nitriersäure nicht haltbar. Sie müssen also am gleichen Tage abdestillieren!

Ausführung:

In einem 300-ml-Becherglas wird feingepulvertes Resorcin (11 g) vorgelegt und unter Rühren mit einem Glasstab mit konz.Schwefelsäure (50 ml) versetzt. In der Regel erwärmt sich die Lösung von selbst und es fällt ein farblos-breitartiger Niederschlag aus. (*Worum handelt es sich? Wenn der „Brei“ nicht klumpchenfrei ist, haben Sie das Resorcin nicht fein genug verrieben! Das Versuchsergebnis ist dann in Frage gestellt!*) Falls diese Temperatur nicht von selbst erreicht wird, wird auf dem Wasserbad (**KEIN PEG-Bad verwenden**) auf 60 - 65 °C erwärmt. Danach wird 15 Min. bei dieser Temperatur gehalten und anschließend im Eis/Kochsalz-Bad auf 0 - 10 °C abgekühlt. Zu dieser Mischung wird sehr vorsichtig und tropfenweise und unter Rühren ein auf die gleiche Temperatur gekühltes Gemisch aus rauchender Salpetersäure (100 %ig, d=1,52) (8 ml) und konz.Schwefelsäure (11 ml) gegeben (*Vorsicht beim Vermischen der beiden Säuren! Verwenden Sie zum Ansetzen der Nitriersäure ebenfalls ein Eis/Wasser-Bad!*). Bei der Zugabe der Nitriersäure darf die Temperatur der Lösung 20 °C nicht übersteigen (*Warum?*). Während der Zugabe wird die sich gelb färbende Lösung dünnflüssiger. Nach der Zugabe wird 15 Min im Eisbad stehen gelassen und darauf mit Eis (30 g) versetzt. Nachdem sich das Eis aufgelöst hat, wird in einen 500-ml-Kolben überführt und sofort im Siliconbad mit Wasserdampf destilliert, wobei das Produkt in prächtig rot-oranger Farbe zusammen mit dem Wasser übergeht¹. Die Destillation wird abgebrochen, wenn statt des roten Feststoffes eine nur noch hellgelbe Mischung abdestilliert (*Manchmal treten dabei auch hellgelbe Kristallnadeln auf. Dieses Nebenprodukt hat einen Schmelzpunkt von 215 °C: Worum handelt es sich?*) Wenn der Kühler zu verstopfen droht, wird das Produkt durch vorübergehendes Abschalten des Kühlwasserstroms in den Vorlagekolben gespült.

Entsorgungshinweis:

Aus dem Destillationsrückstand werden noch enthaltene organische Bestandteile mit einem möglichst gebrauchten Lösungsmittel extrahiert. Verwenden Sie vorzugsweise mit Wasser wenig mischbare Lösungsmittel mit einer niedrigen Wassergefährdungskategorie, z.B. Hexan - keinesfalls aber Ether. (*Warum?*) Geben Sie die organische Phase zu den Lösungsmittelabfällen und die wässrige Phase in den Abfluss.

Das Destillat wird mehrmals ausgeethert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach dem Filtrieren abgedampft. (*Vermeiden Sie thermische Belastungen für das leicht zersetzliche Produkt! Arbeiten Sie bei niedrigen Drücken! Wie ist das Trockenmittel zu entsorgen?*) Überführen Sie beim Einengen in einen kleinen tarierten Kolben und berechnen Sie im Laborjournal die Rohausbeute!

Das Rohprodukt wird aus wenig Ether umkristallisiert.

Bestimmen Sie Reinausbeute und Schmelzpunkt.

¹ Bereiten Sie rechtzeitig die Wasserdampfkanne vor! Es ist sehr wichtig, dass die Säurekonzentration der Reaktionsmischung stimmt. Nur dann destilliert das Produkt rasch, d.h. meist innerhalb von 10 Minuten ab. Ist die Säurekonzentration zu gering, so wird nur die nicht gewünschte Substanz erhalten. Reduzieren Sie in diesem Fall die Dampfmenge (**Vorsicht! Es darf nichts in die Kanne zurücksteigen!**) und destillieren Sie überschüssiges Wasser ab. Achten Sie andererseits darauf, die Reaktionsmischung nicht „trockenzukochen“. Wechseln Sie möglichst den Vorlagekolben, wenn schließlich das orange-rote Produkt abdestilliert. Destilliert das Produkt in der gewünschten Weise ab, so muss die Beheizung von Dampfkanne und Reaktionskolben so aufeinander abgestimmt werden, dass die Flüssigkeitsmenge im Kolben konstant bleibt. (*Was ist also zu tun, wenn der Flüssigkeitsstand im Reaktionskolben ansteigt?*)

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichungen und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion an! Bezeichnen Sie das erwartete Produkt und auch die im Laufe der Reaktion entstehenden Zwischen- und Nebenprodukte korrekt!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit des Produkts und zu dessen Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 2!
4. Für Benzol, Nitrobenzol und Resorcin sind der Literatur die folgenden Absorptionswerte zu entnehmen (Lösungsmittel: Ethanol):

	λ_{\max}	$\lg \epsilon$
Benzol	256	2,4
Nitrobenzol	260	3,91
Resorcin	276	3,33

Die Einführung der Nitrogruppe verschiebt also das Absorptionsmaximum des Aromaten bathochrom um 4 nm. Die beiden Hydroxylgruppen des Resorcins verschieben es in gleicher Weise um 20 nm. Verhielten sich die Verschiebungen additiv, wäre bei Ihrem Produkt ein Absorptionsmaximum bei 280 nm zu erwarten. Nehmen Sie von Ihrem Produkt ein quant. UV-Spektrum in Ethanol auf (5 mg Substanz auf 100 ml) und vergleichen Sie mit der gegebenen Hypothese. Vergleichen Sie auch den Extinktionskoeffizienten mit den gegebenen Werten. Geben Sie eine Erklärung für den zu beobachtenden Effekt und nennen Sie seinen Namen.

5. Lösen Sie eine Probe Ihrer Substanz in Wasser! Verteilen Sie die Lösung zu gleichen Teilen auf drei Reagenzgläser! Fügen Sie zum ersten tropfenweise Salzsäure, zum zweiten Natronlauge hinzu! Füllen Sie die drei Gläser anschließend ggfls. mit Wasser auf, bis Sie wieder gleiche Volumina erhalten! Notieren Sie Ihre Beobachtungen und geben Sie eine Erklärung!

Lit.: Ber.37,726(1904)
J.Org.Chem. 16,611,(1951)