

6-2 Bromierung von Anilinderivaten (1) (2)

Vorbemerkung:

Sie führen bei diesem Versuch im Prinzip 2 Mal die gleiche Reaktion durch, jedoch mit deutlich verschiedenen Ansatzgrößen. Sie werden dabei feststellen, dass der Aufwand für einen Versuch sehr stark von der Ansatzgröße abhängig sein kann. Hier ist es so, dass der kleinere Ansatz erheblich einfacher und rascher durchzuführen ist.

Reaktionstyp: Elektrophile Substitution

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren,

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

Teil 1: Anilin (5 ml), Eisessig (70 ml), Brom (8,3 ml), Natriumhydroxid (7,5 g)

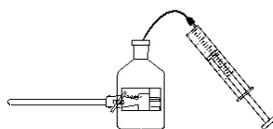
Teil 2: Acetanilid (2,7 g), Eisessig (15 ml), Brom (1,1 ml)

Warnhinweise:

Anilin ist giftig. Es wird besonders leicht durch die Haut resorbiert. Anilin zersetzt sich beim Stehen lassen zu dunkel gefärbten öligen oder sogar harzigen Massen, die auf Oberflächen lange persistieren können. Waschen Sie benetzte Körperteile sofort mit Wasser ab und behandeln Sie mit Polyethylenglycol (ROTICLEAN) nach! Benetzte Kleidung ist sofort auszuziehen. Jeglicher Hautkontakt ist strikt zu meiden. Die zur Verfügung stehenden Schutzhandschuhe werden von der Substanz binnen Minuten durchdrungen. Deshalb sind benetzte Schutzhandschuhe zu verwerfen auch wenn sie äußerlich unversehrt aussehen. Ziehen Sie unter die Handschuhe dünne Einmal-Latexhandschuhe. Sie verdoppeln so die Schutzbarrieren. Kontaminierte Gefäße und Geräte sind noch im Abzug mit Lösungsmittel zu reinigen. Jeglicher offener Umgang außerhalb der Abzüge ist strikt zu meiden. Sorgen Sie dafür, dass die Vorratsflasche nach dem Abmessen des Anilins außen wieder vollkommen sauber ist!

Messen Sie das Anilin mit einer Einwegspritze ab! Verwenden Sie eine Spritze mit langer Kanüle! Tauchen Sie niemals die Spritze in die Vorratsflasche, sondern stets nur die Kanüle! Reichen Sie mit der Kanüle nicht bis herab auf die Flüssigkeitsoberfläche, so wenden Sie sich an den Saalassistenten! Gehen Sie wie folgt vor:

- Flasche einspannen, damit sie nicht umkippen kann,
- Kanüle so fest wie möglich auf die Spritze stecken,
- Flüssigkeit 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.

Lassen Sie die Spritze nach Gebrauch nicht einfach vergammeln! Spülen Sie mit etwas „Spülo“ durch! Entsorgen Sie das gebrauchte „Spülo“ in die Lösemittelabfälle und recyceln Sie es nicht. Nach der Reinigung können Spritze und Kanüle weiter verwendet werden.

Brom ist ein sehr starkes Ätz- und Atemgift. Da Brom sehr schwer ist und einen hohen Dampfdruck hat, kann es nicht pipettiert werden. Verwenden Sie für den Versuchsteil 1 einen fest eingespannten Messzylinder mit aufgesetztem Trichter! Wenn Sie sich unsicher fühlen, aus der vollen, sehr schweren Bromflasche die benötigte Menge abzufüllen, so gießen Sie zunächst die ungefähr benötigte Menge in ein (sauberes) Gefäß um (Becherglas). Halten Sie auch das Becherglas beim Einfüllen des Broms nicht mit der Hand fest, sondern spannen Sie es ein! Entnehmen Sie diesem Gefäß die benötigte Menge! Überschüssiges Brom dürfen Sie in diesem Fall ausnahmsweise in die Vorratsflasche zurückgießen. Für den Versuchsteil 2 verwenden Sie eine Einwegspritze zum Abmessen des Broms! Zur Arbeitsweise gilt das gleiche, wie für das Abmessen des Anilins beschrieben ist. Zur Entsorgung wird Brom mit einer wässrigen reduzierenden Lösung (z.B. Natriumhydrogensulfidlösung) bis zur völligen Entfärbung umgesetzt und danach ins Abwasser gegeben. Wenn Sie überschüssiges Brom in der essigsäuren Reaktionsmischung haben, beachten Sie, dass die Essigsäure aus dem Hydrogensulfid überriechendes und gesundheitsschädigendes Schwefeldioxid freisetzt. Führen Sie also die Desaktivierung des Broms im Abzug aus und entsorgen Sie also auch über das Ausgussbecken des Abzuges. Zur Entfernung von Bromdämpfen in Gefäßen werden diese vor den Abzugschacht hingelegt.

Stinkraum oder nicht?

Ob Sie diese Versuche im Stinkraum durchführen müssen oder nicht, hängt von Ihrem experimentellen Geschick ab! „Richtige Chemiker“ würden es schaffen, den Versuch auch im Labor durchzuführen, ohne dass es zu einer Atemluftbelastung kommt. Wegen des kleineren Ansatzvolumens und der daran angepassten Arbeitstechnik ist das Atemluft-Expositionsrisiko im zweiten Versuchsteil geringer. Es ist der Sinn dieses Versuchs aufzuzeigen, dass kleinere Reaktionsansätze nicht nur preiswerter sind, sondern sich auch einfacher und risikoärmer durchführen lassen. Anilin ist zwar auch giftig beim Einatmen aber wegen des bei Raumtemperatur nur geringen Dampfdrucks ist das Freisetzungspotential moderat. Zur Vermeidung eines Inhalationsrisikos richten Sie deshalb Ihr Augenmerk vor allem auf das Brom. Wenn Sie mit der Essigsäure etwas falsch machen, merken Sie das augenblicklich und sehr massiv. Wenn Sie nicht verstehen, was mit diesem Hinweis gemeint ist, fächeln Sie sich von dem abgenommen Stopfen der Essigsäureflasche vorsichtig etwas Luft zu.

Vorarbeiten:

Reines Anilin ist eine klare farblose Flüssigkeit. Sehr dunkel gewordenes oder gar undurchsichtiges Anilin muss vor dem Gebrauch im Membranpumpenvakuum destilliert werden.² Destillieren Sie in diesem Fall eine Menge, die für alle Praktikanten ausreicht. Solche zusätzlichen Arbeiten können mit zusätzlichen Punkten für den Versuch bewertet werden. Klären Sie mit Ihrem Assistenten, wer welche Arbeiten machen soll.

² Eine Farbe „wie schwarzer Tee“ ist OK, eine Farbe „wie schwarzer Kaffee“ ist nicht OK.

Ausführung:

1. Bromierung von Anilin:

Ein 250-ml-Dreihalskolben wird mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Magnetrührstäbchen versehen. In dem Kolben wird Anilin (5 ml) in Eisessig (50 ml) gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von Brom (8,3 ml) in Eisessig (20 ml) versetzt. (*Was beobachten Sie?*) Kühlen Sie die Mischung dabei so weit es geht mit einem Eisbad! Beachten Sie aber, dass Eisessig bei 8 °C gefriert! Wenn Sie eine feste Kruste am Kolbenrand bemerken, bedeutet das, dass der Eisessig dort ausgefroren ist und das dort eingeschlossene Anilin nicht mehr reagieren kann. Sie müssen dann wieder so weit erwärmen, bis alles aufgeschmolzen ist.

Das gebildete Bromwasserstoffgas wird durch einen Gaswäscher

(http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/sicherheit/entsorgung/einzelchemikalien/saure_gase.html)

zurückgehalten.

Nach beendeter Zugabe wird noch 5 min gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Das Filtrat kann ins Abwasser gegeben werden. (*Ev. noch vorhandenes freies Brom zuvor vernichten!*)

Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal und kristallisieren Sie aus Toluol oder Ethanol um.

Vorsicht: Bei erhöhter Temperatur kann die Substanz im Vakuum sublimieren! Trocknen Sie deshalb nicht im Vakuumtrockenschrank sondern im Exsikkator!

(Den Exsikkator können und sollen Sie dabei freilich evakuieren.)

Bestimmen Sie Reinausbeute und Schmelzpunkt.

Die Substanz wird zu einem späteren Zeitpunkt weiterverwendet.

2. Bromierung von Acetanilid:

Acetanilid (2,7 g) in Eisessig (10 ml) wird, wie voranstehend beschrieben mit einer Lösung von Brom (1,1 ml) in Eisessig (5 ml) umgesetzt. Wegen des kleineren Ansatzes kann die Apparatur jedoch erheblich einfacher sein: Verwenden Sie ein offenes 100-ml-Kölbchen ohne Gasableitung und rühren Sie mit dem Magnetrührer! Messen Sie alle Flüssigkeiten mit Spritzen ab und verwenden Sie die gefüllten Spritzen gleich zum Zudosieren oder Zutropfen! Beachten Sie die gegebenen Hinweise zum Umgang mit Spritzen. Spülen Sie die Spritze nach Gebrauch sogleich mit Wasser (bei Eisessig) bzw. Ethanol (bei Brom) gut durch. Die Spritzen sind danach weiter verwendbar.

Hinweis:

Diesen Versuchsansatz müssen Sie nach der Umsetzung rasch aufarbeiten und das erhaltene Rohprodukt gut auswaschen. Die bei dem Versuch gebildete Säure kann sonst die Acetylgruppe abspalten. Formulieren Sie einen Mechanismus!

Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal und kristallisieren Sie um. Suchen Sie selbst ein passendes Lösemittel! Bestimmen Sie Reinausbeute und Schmelzpunkt.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichungen und Mechanismen der durchzuführenden Reaktionen an!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung! Wählen Sie Methoden aus, die eine Bestimmung des Substitutionstyps gestatten!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 2!

Lit.: S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer „Integriertes Organisches Praktikum“ Verlag Chemie 1979