

9-1 Reaktion von Aceton und Acetylaceton mit Hydrazin

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

Teil 1: Hydrazinsulfat (16 g), 10 %ige Natronlauge (100 ml; selbst herstellen), Acetylaceton (2,4-Pentandion) (15 g), Diethylether, Natriumchlorid, Natriumsulfat

Teil 2: Hydrazinsulfat (19,8 g), Aceton (17,4 g), 20 %ige Natronlauge (100 ml; selbst herstellen), Diethylether, Natriumsulfat

Warnhinweise:

Hydrazin und seine Salze sind krebserzeugend, giftig und allergen. Die krebserzeugende Wirkung gilt als schwach, die allergisierende Wirkung dagegen als stark. Größte Gefahr ist die Hautresorption, die unter lokaler Hautreizung bzw. Verätzung abläuft. Festes Hydrazinsulfat kann prinzipiell auch als Staub eingeatmet werden, allerdings ist die Neigung zur Bildung von Stäuben eher gering. In Lösung ist die Inhalationsgefahr wegen des recht niedrigen Dampfdruckes normalerweise ebenfalls gering. (*Die Substanz riecht stechend, sehr ähnlich dem Ammoniak. Der Geruch hat starke Warnwirkung.*) Da Hydrazin jedoch mit vielen Substanzen, vor allem mit Oxidationsmitteln überaus heftig reagieren kann, ist in diesen Fällen mit der Bildung von Aerosolen oder Stäuben zu rechnen.

Arbeiten Sie im Stinkraum in einem sauberen von allem Unrat freigeräumten Abzug mit völlig trockener Arbeitsfläche, damit verschüttete Substanz sofort bemerkt werden kann. Bringen Sie den anliegenden Warnhinweis an der Frontseite des Abzuges an! Setzen Sie sich beim Arbeiten auf einen Hocker! Sie erhalten so eine günstigere Arbeitsposition, weil der Frontschieber etwas weiter geschlossen werden kann. Wiegen Sie das Hydrazinsulfat im Abzug ein! Reinigen Sie danach die Waage mit einem mit Wasser angefeuchteten Stück Zellstoff. Sie sind dafür **verantwortlich**, dass die Waage vom nächsten ohne Gefahr benutzt werden kann! Die benutzten Zellstoffstückchen werden in verdünnte Wasserstoffperoxidlösung eingelegt, in der das Hydrazin augenblicklich zersetzt wird. (Eine etwa 1%ige Lösung ist völlig ausreichend. Verschwenden Sie also nicht unnötig das Reagenz!)

Um zu gewährleisten, dass am Ende der Reaktion kein freies Hydrazin mehr vorhanden ist, wird das Hydrazin im Unterschuss eingesetzt. Achten Sie gewissenhaft auf die einzuwiegenden Mengen! Falls Sie aus irgendwelchen Gründen den Ansatz umrechnen müssen, denken Sie daran, dass bei fehlerhaft berechneten Ansätzen unversehens noch eine gefährliche Reaktionsmischung vorliegen kann!

Zur Vernichtung von Hydrazinsulfat wird mit Wasser verdünnt und mit verd. Wasserstoffperoxidlösung vorsichtig bis zum Ende der Gasentwicklung oxidiert. **Vorsicht:** Die Reaktion kann sehr heftig sein! **Eine heftige Reaktion kann auch atembare Aerosole erzeugen!** Verwenden Sie ein großes Becherglas mit einer untergestellten Plastikschale als Sicherheitsgefäß. Bei starker Erwärmung ist das Zufügen von Eis zweckmäßig. Die erhaltene Lösung kann mit viel Wasser in das Abwasser gegeben werden.

Verschüttete Substanz wird aufgenommen (*Im Abzug kann dazu auch mit einem kleinen Bürstchen zusammengefegt werden, außerhalb wird zuerst mit etwas Wasser angefeuchtet.*) und mit einem mit Wasser angefeuchteten Stück Zellstoff nachgereinigt. Auch die verschmutzten Flächen werden abschließend mit etwas verdünnter Wasserstoffperoxidlösung nachgewischt. Der benutzte Zellstoff

wird wie oben beschrieben entsorgt. Kleine, im Abzug verschüttete Mengen kann man auch mit viel Wasser ins Ausgussbecken spülen.

Acetylaceton ist gesundheitsschädlich.

Ausführung:

1. Umsetzung von Acetylaceton mit Hydrazin:

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetührer und Innenthermometer wird zu Hydrazinsulfat (16 g) unter Rühren 10 %ige wässrige Natronlauge (100 ml) gegeben. Nach dem Abkühlen im Eisbad auf 15 °C Innentemperatur wird unter fortwährendem Kühlen und Rühren Acetylaceton (15 g) so hinzugegossen, dass die Innentemperatur 15 °C nicht übersteigt. Nach einer Stunde Rühren bei der genannten Temperatur wird mit Wasser (50 ml) versetzt, um die anorganischen Salze zu lösen. Hierauf wird mehrmals ausgeethert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Prüfen Sie dünnschichtchromatografisch, ob die Substanz bereits rein ist! Kristallisieren Sie gfs nach Bestimmung der Rohausbeute aus einem geeigneten Lösemittel um! Bestimmen Sie Reinausbeute und Schmelzpunkt!

Teil 2: Umsetzung von Hydrazin mit Aceton:

In einem 250-ml-Kolben mit Magnetührer und Tropftrichter wird Hydrazinsulfat (19,8 g) mit Aceton (25 ml) versetzt. Unter ständigem Rühren wird anschließend 20 %ige Natronlauge (100 ml) hinzugegossen und noch weitere 30 Min gerührt. Darauf wird mehrfach ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei Normaldruck destilliert. Führen Sie ein Destillationsprotokoll. Bestimmen Sie Siedepunkt Brechungsindex und Auswaage jeder erhaltenen Fraktion.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Formulieren Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus für die auszuführenden Reaktionen!
(Hinweis: Beachten Sie hierzu das molare Verhältnis der Reaktanden!)
2. Warum reagieren bei den Umsetzungen die Komponenten erst bei Zugabe überschüssiger Natronlauge?
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! Erläutern Sie, warum im NMR-Spektrum bestimmte Signale, die eigentlich der Strukturformel nach zu verschiedenen Wasserstoffatomen gehören, zusammenfallen.
5. Acetessigester liefert mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5). Formulieren Sie den Ablauf dieser Reaktion! Nach Umsetzung mit Iodmethan entsteht ein fiebersenkendes Mittel. Nennen Sie den Namen und geben Sie die Struktur an!

Vorsicht!

In diesem Abzug wird mit Hydrazinsulfat gearbeitet.

(Versuch 9-1)

Hydrazinsulfat ist krebserzeugend, giftig und allergen!

In diesem Abzug darf keine andere Apparatur aufgebaut werden.

Name:

Raum:

Datum: