

Darstellung eines Chemolumineszenzfarbstoffes

Reaktionstyp: Substitution am Carbonyl-Kohlenstoff,
Reduktion mit Natriumdithionit,
Oxidation mit Wasserstoffperoxid/Kaliumhexacyanoferrat(III)

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren

Geräte:

Standardgeräte

Chemikalien:

- 3-Nitrophthalsäure (1.0 g)
- 8%ige Hydrazinhydrat-Lösung (3.1 mL)
- Triethylenglycol (3.0 mL)
- Natriumdithionit (2.45 g)
- Essigsäure (2.0 mL)
- Natriumhydroxid
- Kaliumhexacyanoferrat(III) (rotes Blutlaugensalz)
- Wasserstoffperoxid

Warnhinweise:

Hydrazin ist carcinogen, giftig und allergen. Die größte Gefahr ist die Hautresorption, die unter lokaler Hautreizung bzw. Verätzung abläuft. Wegen des recht niedrigen Dampfdruckes ist die Inhalationsgefahr der wässrigen Lösung normalerweise relativ 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 zu rechnen sein.

Der normalerweise erst bei höherem - dann aber explosionsartig auftretendem Zerfall des Hydrazins zu Ammoniak und Stickstoff kann katalytisch, z.B. durch poröse Materialien so beschleunigt werden, dass es bereits bei Raumtemperatur zur spontanen Zündung kommt. Häufig zersetzt sich die Substanz langsam in der verschlossenen Vorratsflasche, in der es deshalb zu einem deutlichen Druckanstieg kommen kann!

Arbeiten Sie in einem sauberen von allem Unrat freigeräumten Abzug mit völlig trockener Arbeitsfläche, damit verschüttete Substanz sofort bemerkt werden kann. Im Falle des Verschüttens ist je nach Zweckmäßigkeit mit Absorptionsmitteln ("Chemizorb") aufzunehmen. Zur geordneten Vernichtung wird mit Wasser verdünnt und mit Wasserstoffperoxid vorsichtig so lange oxidiert, bis eine Probe der Mischung mit Kaliumiodid/Eisessig gerade eben die Gegenwart von freiem Peroxid anzeigt.

Vorsicht: Die Reaktion kann sehr heftig sein! **Verwenden Sie ein großes Becherglas mit einer untergestellten Plastischale als Sicherheitsgefäß.** Bei starker Erwärmung ist das Zufügen von Eis zweckmäßig. Die erhaltene Lösung kann mit viel Wasser in das Abwasser gegeben werden.

Natriumdithionit ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Mit Säure wird Schwefeldioxid freigesetzt. In Gegenwart von Luft und wenig Wasser ist Selbstentzündung möglich.

Wasserstoffperoxid ist ätzend. Bei Erwärmung sowie bei Kontakt mit z.B. Baumwolle, Wolle, Papier, Staub, Hydrazin und Metallen, insbesondere Übergangsmetallen und deren Salzen (Rost!) kann die sonst gut lagerfähige Substanz sich heftig und unter großer Wärme- und Gasentwicklung zersetzen. Im Allgemeinen besitzen die Vorratsflaschen der Hersteller deshalb eine Überdrucksicherung in der Verschlusskappe. Füllen Sie die Substanz deshalb möglichst nicht zu Aufbewahrungszwecken um und halten Sie alle genannten Materialien und auch sonstige leicht oxidierbare Verbindungen fern! Schließen Sie auch den Kontakt mit Ethern aus, da sonst augenblicklich hochbrisante Etherperoxide gebildet werden können!

Auf der Haut erzeugt Wasserstoffperoxid typische weiße Ätzflecken, die nach gründlichem Abspülen mit Wasser meist kurzfristig und problemlos wieder abheilen, da die Ätzwirkung sich frühzeitig durch einen starken Juck- bis Schmerzreiz bemerkbar macht.

Kaliumhexacyanoferrat(III) ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken und beim Einatmen der Stäube. Die wässrige Lösung enthält Spuren freier Blausäure, die beim Versetzen mit Säuren in größerer Menge freigesetzt wird. Die Dämpfe insbesondere erwärmter Lösungen dürfen daher nicht eingeatmet werden.

Hinweis:

Verwenden Sie die ausstehende 8%ige Hydrazinhydrat-Lösung! Sie brauchen also keine stärker konzentrierte Lösung passend zu verdünnen! Zum Abmessen der Hydrazinhydrat-Lösung verwenden Sie vorteilhaft eine Einwegspritze, da damit die Gefahr des Verschüttens infolge Handhabungsfehlern geringer ist.

Die bei dem Versuch entstehenden Hydrazindämpfe werden mit einem an eine Membranpumpe angeschlossenen Glasrohr abgesaugt. Saugen Sie die Dämpfe aber nicht direkt in die Pumpe, sondern fangen Sie den kondensierbaren Dampf in einer vorgeschalteten Falle auf, die aus einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler besteht. Saugen Sie über den Dreihalskolben ein und über den Kühler ab! Verringern Sie das Vakuum der Membranpumpe so weit, dass das Hydrazin in dem Rückflusskühler zuverlässig zurückgehalten wird! Quetschen Sie dazu den zur Pumpe führenden Schlauch ab oder schalten Sie einen Einweghahn dazwischen. Sehr vorteilhaft ist es, wenn alle Praktikanten, die diesen Versuch ebenfalls durchführen, diese Schutzapparatur gemeinsam benutzen. Achten Sie darauf, dass das Absaugrohr nach dem Versuch nicht "vorsichtig-hintropfend" im Abzug herumhängt! Stellen Sie es stattdessen in ein fest eingespanntes Gefäß (z.B. Reagenzglas)!

Abbau der Schutzapparatur:

Vor dem Abbau der Schutzapparatur wird zuerst durch den Rückflusskühler mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt (Pipette verwenden! Kühler dabei gut durchspülen!). Anschließend wird die Peroxid-Lösung auch durch das Absaugrohr gegeben. Die Vernichtung des Hydrazins ist beendet, wenn keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist und der Kaliumiodid-Test überschüssiges Peroxid anzeigt. Die so erhaltene wässrige Mischung wird im Lösungsmittelmüll entsorgt. Alle Apparaturteile (Schlauch!) sind abschließend gründlich mit Wasser durchzuspülen.

Durchführung:

In einem kleinen Zweihals-Spitzkolben wird 3-Nitrophthalsäure (1.0 g) durch Erhitzen in 8%iger Hydrazinhydrat-Lösung (3.1 mL) gelöst. Die erhaltene braune Lösung wird mit Triethylenglycol (3 mL) versetzt. Der Kolben wird mit einem Thermometer und Quickfit versehen, welches bis in die Flüssigkeit hineinragt. Durch die noch freie Öffnung des Kolbens wird wie oben beschrieben ein bereitstehendes, an eine Membranpumpe angeschlossenes Glasrohr so eingeführt, dass sich die Spitze ca. 1-2 cm über der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Alle genannten Umbauten sollten so rasch geschehen, dass der Kolbeninhalt nicht unnötig auskühlt.

Nun wird auf etwa 110-130 °C erhitzt, wobei das abdestillierende Wasser durch das Glasrohr beständig abgesaugt wird. (*Achten Sie darauf, dass nicht versehentlich aufschäumende Reaktionslösung mit abgesaugt wird!*). Sobald das Wasser abdestilliert ist wird die Temperatur auf 215-220 °C gesteigert und 2 min bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen der erhaltenen dunkelbraunen Mischung auf 100 °C (oft scheidet sich dabei bereits ein Niederschlag ab), wird mit siedend heißem Wasser (15 mL) versetzt und der Kolben unter fließendem Wasser abgekühlt.

Die Einheitlichkeit des Zwischenprodukts wird mittels DC geprüft. Nehmen Sie zur Struktursicherung ein IR auf.

Der erhaltene hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt, zurück in den Reaktionskolben überführt und unter Rühren mit einem Glasstab oder Spatel in 10%iger Natronlauge (5 mL; selbst herstellen) gelöst. Die erhaltene dunkelrotbraune Lösung wird mit Natriumdithionit (3.0 g) versetzt. (Falls erforderlich können an der Kolbenwand hängengebliebene Substanzreste mit wenig Wasser in die Reaktionsmischung gespült werden). Unter Rühren wird für 10 min zum Sieden erhitzt (gelegentlich fällt hierbei schon etwas Reaktionsprodukt aus), darauf mit Essigsäure (2.0 mL) versetzt, unter fließendem Wasser abgekühlt und mindestens 2 Stunden stehengelassen. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: g Schmelzpunkt.: °C

Handversuch

Lösung A:

Rotes Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(III)) (600 mg) wird in Wasser (180 mL) gelöst und mit 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung (2.0 mL) versetzt.

Lösung B:

Eine Probe der erhaltenen Substanz (100 mg) wird in 1%iger Natronlauge (100 mL) gelöst. (Setzen Sie die Lösung vor Gebrauch frisch an, da sie nicht lange haltbar ist!).

25 mL der Lösung B werden unmittelbar vor dem Versuch nochmals mit 175 mL Wasser verdünnt und in einem abgedunkelten Raum langsam zusammen mit Lösung A in einen Erlenmeyerkolben gegossen und die erhaltene Mischung umgeschwenkt. Protokollieren Sie Ihre Beobachtungen! Fügen Sie nach dem Abklingen der Reaktion kleine Mengen Natronlauge bzw. Kristallen des Blutlaugensalzes hinzu und protokollieren Sie den Effekt, den Sie mit dieser Zugabe erreichen!

Fragen vor der Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie die stöchiometrischen Bruttoreaktionsgleichungen und Mechanismen der durchzuführenden Reaktionen an!
2. Bestimmen Sie die eingesetzten Molmengen des Handversuches und geben Sie an, welche Komponente(n) im Überschuss eingesetzt werden.
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und deren Struktursicherung.
4. Wie unterscheiden sich Edukt und Produkt im $^1\text{H-NMR}$ und IR?

Aufgaben nach der Durchführung des Versuchs:

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

Weiterführende Frage:

6. Definieren Sie die Begriffe Lumineszenz, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Chemolumineszenz und erläutern Sie das Verhalten der in diesem Versuch dargestellten Substanz!

Literatur:

- L. F. Fieser, K. L. Williamson: *Org. Exp., D. C. Heath & Co.* E. H. White u.a. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 940 und 941 (1964);
 K.-D. Gundermann, *Chem. i. u. Z.*, 4, 55-60 (1970);
 J. P. Auses, S. L. Look, J. T. Maloy *Anal. Chem.* 47, 244 (1975).