

Umsetzung von Toluol mit Brom

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren, Vakuumdestillation

Geräte:

Standardgeräte, 300-W-Photolampe, Manometer

Chemikalien:

Teil 1:

- abs. Toluol (22 mL)
- Brom (9 mL)
- Natriumsulfat
- Natriumacetat
- Natriumhydroxid

Teil 2:

- Toluol (27 mL)
- Brom (10 mL)
- Hexan (25 mL)
- Eisenpulver
- Natriumdisulfid
- Natriumhydroxid
- Calciumchlorid

Warnhinweise:

Brom ist ein sehr starkes Ätz- und Atemgift und darf daher nur unter dem Abzug gehandhabt werden. Flüssige Bromreste werden mit einem Reduktionsmittel (z.B. Natriumdisulfidlösung) bis zur vollständigen Entfärbung versetzt und in den Lösungsmittelmüll entsorgt. Dämpfe in Behältnissen lässt man ausfließen, indem die Behältnisse vor die Öffnung des Abzugsschachtes hingelegt werden. Brom ist äußerst schwer. Eine volle 1 L Flasche wiegt ca. 4 kg! Das allgemeine Verbot, Chemikalienflaschen am Verschluss zu tragen, gilt daher ganz besonders für Bromflaschen. Überlegen Sie *vor der Entnahme*, wie Sie die Bromflasche am besten anfassen können, sodass Ihnen dabei nichts über die Handschuhe oder das Flaschenetikett läuft und Sie die Flasche dennoch sicher handhaben können. Brom lässt sich wegen seines hohen Gewichtes und seines hohen Dampfdruckes kaum pipettieren und wird daher am besten im Messzylinder abgemessen (Siehe auch Skripte „Allgemeine Gefahstoffliste“!).

Ist die Flasche sehr schwer, sollten auf keinen Fall direkt aus der Flasche in den Messzylinder abgemessen werden, sondern zuerst die ungefähr benötigte Menge in ein sauberes Becherglas abfüllen, aus dem dann sicher die erforderliche Brommenge entnommen werden kann. Wegen seiner kleinen Standfläche kann der Messzylinder sehr leicht umkippen. Dies wird verhindert, indem der Zylinder während des Abfüllens durch Einspannen in eine Stativklammer gesichert wird. *Während des Einfüllens unbedingt Hände weg vom Messzylinder!*

(Beim Umfüllen dürfen die Hände niemals unterhalb der Ausgussöffnung sein).

Achtung:

Das im *Teil 1* hergestellte Produkt ist ätzend und entwickelt sehr stark **tränenreizende** Dämpfe. Sämtliche Arbeitsschritte für die Darstellung dieser Substanzen sind daher **bei geschlossener Abzugsscheibe durchzuführen!** Alle kontaminierten Geräte müssen vor der Entnahme aus dem Abzug peinlich gereinigt werden. Spülen Sie die Geräte aus einer Spritzflasche mit Ethanol ab! (Verwenden Sie dazu vorzugsweise gebrauchtes, für präparative Zwecke nicht mehr verwendungsfähiges Lösungsmittel, z.B. „Spülol“).

Lösen Sie in die gesammelten Waschlösungen anschließend zur Vernichtung der Substanz in etwas Natriumhydroxid und lassen Sie einen Tag stehen! (Gefäß beschriften!) Danach wird das Lösungsmittel verworfen. *Die Geräte dürfen erst dann aus dem Abzug entfernt werden, wenn Sie keinen Tränenreiz mehr verursachen!*

Das Produkt darf nur in dicht verschlossenen Behältnissen aus dem Abzug entnommen werden.

Das Produkt wird in Versuch 3-9 verwendet. Entsprechend aufbewahren!

Das im *Teil 2* erhaltene Produkt ist **hautreizend**.

Hinweis:

Wegen der außerordentlich reizenden Wirkung des in Teil 1 hergestellten Produkts wird Ihnen hiermit ausnahmsweise empfohlen, eine gemeinsame Destillationsapparatur, an die jeweils nur der eigene Kolben angeschlossen wird, zu verwenden. Planen Sie die Versuchsdurchführung so, dass Sie mit möglichst wenigen Geräten auskommen!

Ausführung:

Teil 1:

In einem 100-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler mit aufgesetzten Calciumchlorid-Trockenrohr mit einfach durchbohrten Stopfen mit Glasrohr, an dem über einen Schlauch zwei Gaswaschflaschen verbunden sind, bei dem die zweite Gaswaschflasche ca. zur Hälfte mit 10%iger Natriumhydroxid-Lösung gefüllt ist, dessen Schlauch in den Abzug führt, Tropftrichter und

Innenthermometer werden 22 mL abs. Toluol vorgelegt. Es wird auf etwa 80 °C Innentemperatur erhitzt und die Lösung mit einer 300-W-Photolampe bestrahlt. (Bauen Sie diese so dicht wie möglich am Kolben auf! Achten Sie darauf, dass wegen der starken Hitzeentwicklung keine Plastikteile der Lampe zu nahe kommen! Beachten Sie, dass die Lampe konstruktionsbedingt nach dem Abschalten erst dann wieder neu zündet, wenn Sie zuvor völlig abgekühlt ist). (Kein dauerhaftes Aus- und Anschalten der Lampe! Umwickeln Sie die rückwärtige Seite des Kolbens zur Erhöhung der Lichtausbeute mit Alufolie!).

Unter fortdauernder Bestrahlung wird durch den Tropftrichter Brom (9 mL) so zugetropft, dass kein Bromüberschuss im Kolben entsteht (*Woran erkennen Sie das? Welche Gefahr besteht bei zu schneller Bromzugabe?*). Die aus dem Trockenrohr entweichenden Dämpfe (*Worum handelt es sich?*) werden, wie oben beschrieben, mit einem PVC-Schlauch über 10% Natriumhydroxid-Lösung geleitet. Die aus dem Ableitungsrohr entweichenden Gase werden direkt in den Abzug geleitet. Nach beendeter Bromzugabe wird die Mischung noch etwa 10 min bestrahlt, um auch restliche Spuren von Brom umzusetzen.

Hinweis:

Da bei den folgenden Waschoperationen nur ein sehr kleines Lösungsvolumen zu reinigen ist, ist die Verwendung der Schütteltrichter ebenfalls unzweckmäßig, da mit diesem die Substanzverluste viel zu groß wären. Verrühren Sie die beiden Phasen daher auch hier intensiv in einem kleinen Spitzkolben und trennen Sie anschließend, indem Sie die jeweils untere Phase aus dem Kolben herauspipettieren!

Alle Waschvorgänge müssen in einem Zug durchgeführt werden, der Versuch darf also erst nach ausgiebigem Verrühren mit Natriumsulfat unterbrochen werden!

Die auf 5 °C (*Warum?*) abgekühlte Reaktionsmischung wird auf die voranstehend beschriebene Weise schnell (*Warum?*) mit Eiswasser gewaschen und sofort danach mit wenig Natriumsulfat unter Rühren getrocknet.

Hinweis:

Ist die Mischung nicht nach wenigen Minuten klar, so besteht der Verdacht, dass die Menge des Trocknungsmittels nicht ausreichend ist! Geben Sie in diesem Fall weiteres Trocknungsmittel hinzu! Wenn Sie beim Abtrennen des letzten Waschwassers nicht sorgfältig gearbeitet haben und deshalb noch größere Mengen Wasser in Ihrem Kolben haben, ist es möglicherweise günstiger, von dem verbrauchten Trockenmittel abzutrennen und erst dann mit frischem

Trockenmittel zu versetzen. Ändert sich die Trübung nach dem Zusatz des Trockenmittels, so hat sie eine andere Ursache (z.B. enthaltenes Schliiffett.)

Die Lösung wird vom Trockenmittel abfiltriert (möglicherweise ist es auch hier günstiger, die überstehende Lösung abzupipettieren). Das abgetrennte Trockenmittel wird vor der Entsorgung mit Ethanol (Spüöl) gewaschen. (Waschlösung mit den Spüllösungen zur Reinigung der Geräte vereinigt!) das Filtrat wird in einem kleinen Kolben mit einer Spatelspitze Natriumacetat (*Warum?*) versetzt und über eine Vigreux-Kolonne im Membranpumpenvakuum aus einem PEG-Bad fraktioniert destilliert. Informieren Sie sich vor Beginn der Destillation über die zu erwartenden Siedepunkte möglicher Produkte (siehe Frage 3)! Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll!

| Fraktion | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------|---|---|---|---|
| Siedepunkt (°C) | | | | |
| Druck (mbar) | | | | |
| Badtemp. (°C) | | | | |
| Menge (g) | | | | |

Geben Sie sofort nach der Destillation in den noch warmen Destillationsrückstand ethanolische Natronlauge (Lösen Sie dazu Natriumhydroxid in Ethanol) und erwärmen Sie noch längere Zeit bis zur vollständige Hydrolyse aller Produktreste. Danach wird die Mischung zu den Lösungsmittelabfällen geben.

Das Produkt zersetzt sich bei Raumtemperatur allmählich unter Rot- bis Braunfärbung und wird daher im Kühlschrank gelagert. Die Substanz ist sehr hydrolyseempfindlich.

Das Produkt wird in Versuch 3-9 verwendet. Entsprechend aufbewahren! Hierfür den Assistenten nach dem entsprechenden Gebinde fragen.

Keine Bestimmung des Brechungsindex:

Das im Teil 1 hergestellte Produkt ist ätzend und entwickelt sehr stark **tränenreizende** Dämpfe, sodass kein Brechungsindex bestimmt wird!

Teil 2:

In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Innenthermometer (muss in die Reaktionsmischung eintauchen!), Tropftrichter, Rückflusskühler mit aufgesetzten Calciumchlorid-Trockenrohr mit einfach durchbohrten Stopfen mit Glasrohr, an dem über einen Schlauch zwei Gaswaschflaschen verbunden sind, bei dem die zweite Gaswaschflasche ca. zur Hälfte mit 10%iger Natriumhydroxid-Lösung gefüllt ist, dessen Schlauch in den Abzug führt und Rührkern (falls ein Magnetrührer verwendet wird, muss mit einem kleinen Rührkern sehr schnell gerührt werden (*Warum?*)) werden 27 mL Toluol mit einer Spatelspitze Eisenpulver (ferrum reductum) versetzt.

Hinweis:

Verwenden Sie einen Trichter zum Einfüllen des Eisenpulvers und *achten Sie darauf, dass das Pulver nicht an die Kolbenschliffe kommt*. Die zusammengebaute Apparatur sollte anschließend *gasdicht* sein!

Bei 5-10 °C Innentemperatur wird innerhalb von 4 Stunden unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 10 mL Brom in 25 mL Hexan versetzt. Falls die Reaktion nicht anspringt wird die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad gestartet.

(*Woran erkennen Sie das Anspringen?*) Leider verfärbt sich die Reaktionsmischung hier auch ohne Gegenwart von Brom bräunlich, sodass Sie hier nicht davon ausgehen können, infolge einer Entfärbung der Mischung auf einen Verbrauch des Broms schließen zu können.

Die aus dem Trockenrohr entweichenden Dämpfe (*Worum handelt es sich?*) werden, wie weiter oben beschrieben, mit einem PVC-Schlauch über 10%ige Natronlauge geleitet (*Verwenden Sie dazu die gleiche Anordnung wie in Teil 1*).

Nach Stehenlassen über Nacht wird in einem Scheidetrichter zunächst mit ca. 5%iger Natriumhydrogensulfit-Lösung ausgeschüttelt (*Wie heißt das Salz, welches Sie zur Herstellung dieser Lösung verwenden müssen?*) dann mit 2 M Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen.

Hinweis:

Neutral waschen heißt: So oft mit Wasser ausschütteln, bis das abgelassene Waschwasser neutral reagiert. Prüfen Sie dies mit Indikatorpapier! Sammeln Sie alle Waschwässer einschließlich der Lauge und der Sulfitlösung und schütteln Sie dies zur Entfernung von Produktspuren mit wenig Ether oder Hexan aus! (Verwenden Sie möglichst einen anderweitig nicht mehr brauchbaren Lösungsmittelrest, z.B. den Vorlauf der nachfolgenden Destillation!)

Nach dem Neutralwaschen wird zum Trocknen mit Calciumchlorid verrührt oder längere Zeit stehengelassen. Das danach abfiltrierte Trockenmittel wird vor der Entsorgung mit (möglichst gebrauchtem) Ethanol (Spülol) gewaschen. (Waschlösung kann am Rotationsverdampfer als „Spülol“ recycelt werden). Von der erhaltenen Lösung wird zunächst das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und der verbleibende Rückstand im Membranpumpenvakuum aus einem Ölbad destilliert. Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll.

| Fraktion | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------|---|---|---|---|
| Siedepunkt (°C) | | | | |
| Druck (mbar) | | | | |
| Badtemp. (°C) | | | | |
| Menge (g) | | | | |
| n_D^{20} | | | | |

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismen der durchzuführenden Reaktionen an!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zur Struktursicherung!
3. Berechnen Sie die zu benötigte Menge an einer 2 M Natriumthiosulfat-Lösung, um die in diesem Versuch entstehende Brommenge zu vernichten!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 2! Überprüfen Sie zuerst in einem gängigen Handversuch, ob die Produkte ein hydrolysierbares Halogen enthalten und protokollieren Sie das Ergebnis dieses Handversuchs! Entnehmen Sie dazu nähere Hinweise dem „Organikum“!
5. Stellen Sie tabellarisch die physikalischen Daten (Siedepunkte, Brechungsindices) von Edukt und den möglichen Neben- und Folgeprodukten zusammen und ziehen Sie diese Tabelle zur Struktursicherung heran!