



PROTOKOLL ORGANISCHE CHEMIE III

Gewinnung von ätherischen Ölen aus Naturstoffen

Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

Protokollführer:	Roman-Luca Zank
Datum der Versuchsdurchführung:	05.11.2020
Abgabe:	24.11.2020

Merseburg den 24.11.2020

1 Einleitung und Versuchsziel

Im folgenden Versuch wird Brombenzol mittels Nitriersäure zu 2-Nitrobrombenzol und 4-Nitrobrombenzol. Wesentliche Arbeitsmethoden sind bei diesem Versuch das Umkristallisieren, das Absaugen, sowie das Rotationsverdampfen. Das Rohprodukt wird mittels Dünnschichtchromatografie mit reinen 2- und 4-Nitrobenzol in zwei verschiedenen Fließmitteln verglichen.

Der Mechanismus der Nitrierung von Brombenzol ist in Abbildung 1 dargestellt.

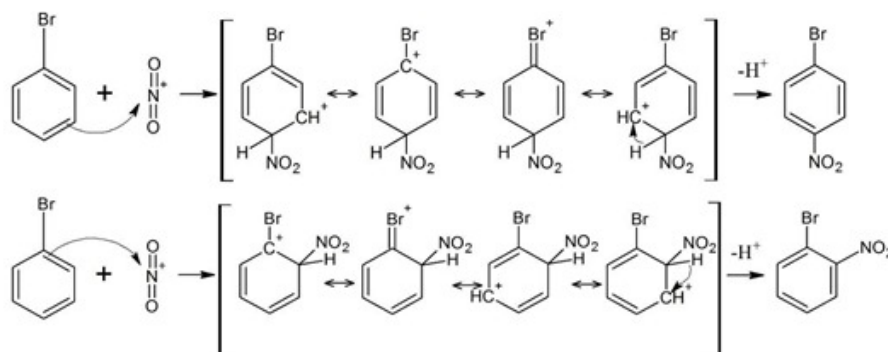


Abb. 1: Mechanismus der Nitrierung von Brombenzol

2 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- | | | |
|-------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| • Magnetrührer mit Rührfisch | • Wasserschläuche | • Hebebühne |
| • Messzylinder (5 mL, 10 mL, 25 mL) | • Vakuumschläuche | • Pipetten |
| • 50 mL-Zweihalsrundkolben | • LIEBIG-Kühler | • Fritten |
| • 100 mL-Einhalsrundkolben | • Thermometer | • Wasserbad |
| • Glastrichter | • Löffel und Spatel | • Eisbad |
| • Filterpapier | • BÜCHNER-Trichter | • Tropftrichter mit Druckausgleich |
| | • Heizpilze für Rundkolben | |

Proben/Chemikalien:

- | | |
|-----------------------|--------------|
| • pH-Papier | • Brombenzol |
| • konz. Schwefelsäure | • Ethanol |
| • Salpetersäure | • Eiswasser |

3 Versuchsdurchführung

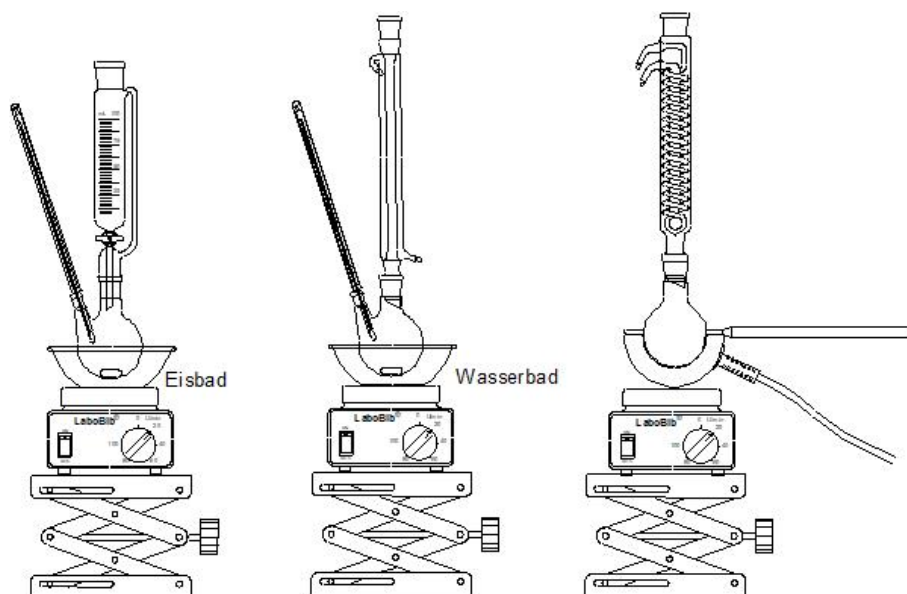


Abb. 2: Schematischer Versuchsaufbau der Nitrierung

Durchführung:

Zu Beginn des Versuches wurden 6 mL konzentrierte Schwefelsäure im Rundkolben vorgelegt und mittels Eisbad auf 10 °C gekühlt. Es folgte die Zugabe der konzentrierten Salpetersäure. Da das Küken des Feststofftrichters zuvor nicht ausreichend auf Funktionalität und benötigtes Schliff Fett geprüft wurde, erfolgte zu Beginn keine tropfenweise Zugabe der Salpetersäure. Die Temperatur stieg somit kurzzeitig auf 20 °C an. Nach dem der Inhalt des Kolbens wieder auf 10 °C sank, wurde nun tropfenweise weitere Salpetersäure zugegeben. Die Lösung innerhalb des Kolbens färbte sich mit der Zeit gelblich.

Die Nitriersäure im Kolben wurde daraufhin auf 15 °C erwärmt und es wurde mit der Zugabe von Brombenzol in die Lösung begonnen. Diese erfolgte in ca. 2,3 min-Intervallen à 0,5 mL Brombenzol-Lösung. Ab einer zugegebenen Menge von 2 mL Brombenzol ließ sich im Kolben eine gelblich, weiße Ausflockung beobachten. Nachdem insgesamt 6,5 mL Brombenzol zugegeben wurden, sind vorwiegend um den Rührfisch im Kolben die zuvor beschriebenen Ausflockungen zu erkennen. Während der Zugabe des Brombenzols blieb die Temperatur innerhalb des Kolbens zwischen 26-35 °C.

Die Lösung wurde daraufhin auf 55 °C mittels Wasserbad erwärmt und 45 min lang auf dieser Temperatur gehalten. Es erfolgte danach ein Abkühlen des Kolbeninhaltes auf Raumtemperatur. Der Kolbeninhalt wurde daraufhin in ein Becherglas mit 60 mL Eiswasser gegeben und Reste innerhalb des Kolbens mit einem Spatel ausgekratzt.

Anschließend wurde der Inhalt des Becherglases mit einem BÜCHNER-Trichter abgesaugt und es bleibt ein gelber Filterkuchen und ein farbloses Filtrat über. In Folge dessen wird der Filterkuchen in Wasser gegeben und erneut abgesaugt. Das wird ein weiteres Mal wiederholt und zum Schluss noch einmal abgesaugt. Nach dem dritten Mal absaugen wurde der Filterkuchen auf einem Tonteller getrocknet und anschließend erneut in einen Rundkolben gegeben und mit ca. 30 mL 95 %-igen Ethanol umkristallisiert. Der Heizpilz wurde hierbei auf Stufe 3 gestellt.

Das aus dem Ethanol ausgefallene 4-Nitrobrombenzol wurde danach heiß in Becherglas gegeben und in Folge dessen erneut abgesaugt und mit kaltem Ethanol gewaschen. Das Ethanol wurde dafür kurzzeitig in ein Eisbad gestellt. Das Filtrat dieses Absaugens wird danach in einem Rotationsverdampfer abdestilliert.

Isolierung und Reinigung

Während dem Umkristallisieren des Rohproduktes wurden ein Teil des Rohproduktes aus 2- und 4- Nitrobrombenzol, sowie Reinstproben von 2-Nitrobrombenzol und 4-Nitrobrombenzol mit 2,7 mg, 4,0 mg und 4,2 mg in jeweils drei Reagenzgläser eingewogen. Jedem Reagenzglas wurde danach jeweils 1 mL Essigsäureethylester zugegeben.

Nachdem die Proben für die Dünnschichtchromatografie vorbereitet waren, wurden zwei Fließmittel à 10 mL hergestellt. Diese enthielten ein Gemisch aus Cyclohexan und Essigsäureethylester. Im ersten Fließmittel wurde ein Verhältnis von 8:1 im zweiten ein Verhältnis von 14:1 gewählt. Mittels Kapillaren wurden nun zwei DC-Platten jeweils mit Rohprodukt, 2-Nitrobrombenzol und 4-Nitrobrombenzol getüpfelt. Die Entwicklung der DC-Platten erfolgte in zwei separaten Kammern mit den jeweiligen Fließmitteln.

Zum Schluss wurden die entwickelten DC-Platten unter einer UV-Lampe untersucht. Zu einem separaten Termin wurden die Massen der Produkte, sowie deren Schmelzpunkte bestimmt.

Entsorgung:

Das wässrige Filtrat vom Rohprodukt, sowie die wässrige Phase beim Waschen wurde im Sammelbehälter für halogenhaltige Abfälle entsorgt. Die Überreste der Reagenzgläser mit den Laufmitteln wurden ebenfalls im halogenhaltigen Abfall entsorgt. Ansonsten wurden jegliche Glasapparaturen bzw. Glasgeräte mit Aceton gespült.

4 Ergebnisse

Ausbeute

Mit den 60 mmol Brombenzol und der Probenmasse von 4-Nitrobrombenzol mit 4,22 g berechnet sich in Gleichung 1 der Gehalt an ausgefallenen 4-Nitrobrombenzol für diese Versuchsdurchführung. Das über Rotationsverdampfen gewonnene Gemisch aus 2- und 4-Nitrobrombenzol besitzt eine Masse aus 3,39 g.

$$\begin{aligned}\eta_{4\text{-NBB}} &= \frac{m_{4\text{-NBB, Probe}}}{M_{4\text{-NBB}} \cdot n_{\text{Brombenzol}}} = \frac{n_{4\text{-NBB, Probe}}}{n_{\text{Brombenzol}}} \\ &= \frac{4,22 \text{ g}}{0,16205 \frac{\text{g}}{\text{mmol}} \cdot 60,00 \text{ mmol}} = \frac{26,04 \text{ mmol}}{60,00 \text{ mmol}} \\ &= \underline{43,4 \%}\end{aligned}\tag{1}$$

Dünnschichtchromatografie

Mittels Dünnschichtchromatografie werden unter diesem Abschnitt das Rohprodukt mit Reinstprodukten verglichen, sowie der Einfluss der Polarität des Fließmittels auf die DC. Nach Gleichung 2 ergeben sich für die R_f -Werte der Proben:

$$R_f = \frac{\text{Laufstrecke der Substanz}}{\text{Laufstrecke des Lösungsmittels}}\tag{2}$$

$$R_f(2\text{-NBB, rein, 8:1}) = \frac{4,2 \text{ cm}}{6,5 \text{ cm}} = \underline{0,65}\tag{3}$$

Zusammengefasst sind die Ergebnisse der DC in Tabelle 1 dargestellt.

Tab. 1: R_f -Werte für das Rohprodukt, reinem 2- und 4-Nitrobrombenzol

	Punkt 1 (roh)	4-NBB (rein)	Punkt 2 (roh)	2-NBB (rein)
8:1 Strecke LM	6,5 cm			
14:1 Strecke LM	6,6 cm			
8:1 Strecke Substanz	5,4 cm	5,6 cm	4,2 cm	4,2 cm
14:1 Strecke Substanz	5,2 cm	5,3 cm	3,1 cm	3,2 cm
8:1 R_f -Wert	0,83	0,86	0,65	0,65
14:1 R_f -Wert	0,79	0,80	0,47	0,48

Schmelzpunktbestimmung

Die Ergebnisse der Schmelzpunktbestimmung für das ausgefallene 4-Nitrobrombenzol und dem über Rotationsverdampfen gewonnenen Gemisch aus 2- und 4-Nitrobrombenzol sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 2: Schmelzbereiche der Proben

	4-NBB (Probe)	2- bzw. 4-NBB-Gemisch (Probe)
Schmelzbereich	117-119 °C	34-35 °C

5 Diskussion der Ergebnisse

Die Ausbeute mit 43,4% an 4-Nitrobrombenzol erscheint sinnvoll, da sie knapp über dem Erwartungswert von 35-40% der Versuchsanleitung liegt. Mögliche Verunreinigungen durch beispielsweise zu viel Lösemittel beim Umkristallisieren könnte diese Überschreitung des Erwartungswertes erklären.

Bei der Dünnschichtchromatografie zeigt sich im Fall beider Fließmittel, dass das Rohprodukt aus 2- und 4-Nitrobrombenzol besteht. Zu erkennen ist dies daran, dass das Rohprodukt sich in jeweils zwei Punkte aufteilt und diese ähnliche R_f -Werte besitzen, wie die Reinstproben. Die jeweils längeren Strecken der Substanzen entsprechen dem 4-Nitrobrombenzol.

Trotz ähnlicher Ergebnisse zeigen die beiden unterschiedlichen Fließmittel auch unterschiedliche R_f -Werte auf. Das polare Fließmittel mit einem Verhältnis von 8:1 an Cyclohexan und Essigsäureethylester zeigt dabei die größeren R_f -Werte auf. Somit ist eine höhere Beweglichkeit der Moleküle im Fließmittel zu verzeichnen. So ergibt es sich, dass im Fließmittel mit der 14:1 Mischung an Cyclohexan und Essigsäureethylester eine bessere Trennleistung ergibt, da die Abstände zwischen dem 4-Nitrobrombenzol- und den 2-Nitrobrombenzol-Punkten größer sind. Grund hierfür könnte sein, dass das 2-Nitrobrombenzol im unpolaren Lösungsmittel aufgrund seiner räumlichen Struktur größeren Wechselwirkungen ausgesetzt ist, als das 4-Nitrobrombenzol, welches eine vergleichsweise lineare Struktur aufweist.

Es wird demnach die 14:1 Mischung als Fließmittel empfohlen.

Aus den Schmelzbereichen der Tab. 2 zeigt sich im Vergleich mit Literaturwerten, dass die Produkte der Nitrierung nicht vollkommen rein sind (siehe Tab. 3). Als Literaturwert für das 2- bzw. 4-NBB-Gemisch wird reines 2-Nitrobrombenzol genutzt. Zu erkennen sind vorliegenden Verunreinigungen an der Tatsache, dass die Verunreinigung von Reinstoffen meist eine Schmelzpunktniedrigung mit sich führt [1]. Im Fall vom 2-Nitrobrombenzol (im Gemisch) gilt zumindest das 4-Nitrobrombenzol als Verunreinigung.

Eine weitere Bestimmung der Verunreinigungen der Proben erfordert weitere analytische Untersuchungen.

Tab. 3: Schmelzbereiche der Proben

Schmelzbereich	4-NBB (Probe)	2- bzw. 4-NBB-Gemisch (Probe)
Messwert	117-119 °C	34-35 °C
Literatur [2]	124-126 °C	40-42 °C (2-NBB)

Literatur

- [1] RÖMPP-REDAKTION: *Schmelzpunkt*. Thieme Gruppe, 2002 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-19-01058>
- [2] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Bromnitrobenzole*. Version: 2019. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Bromnitrobenzole&oldid=188747311>, Abruf: 2020-11-24