



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.

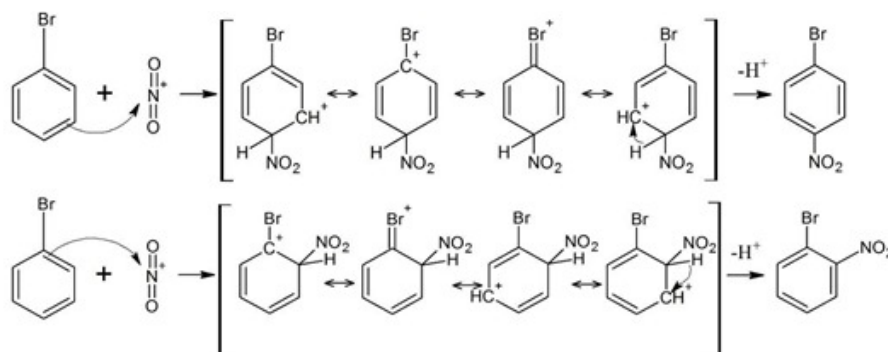


Abb. 1: Mechanismus der Nitrierung von Brombenzol

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

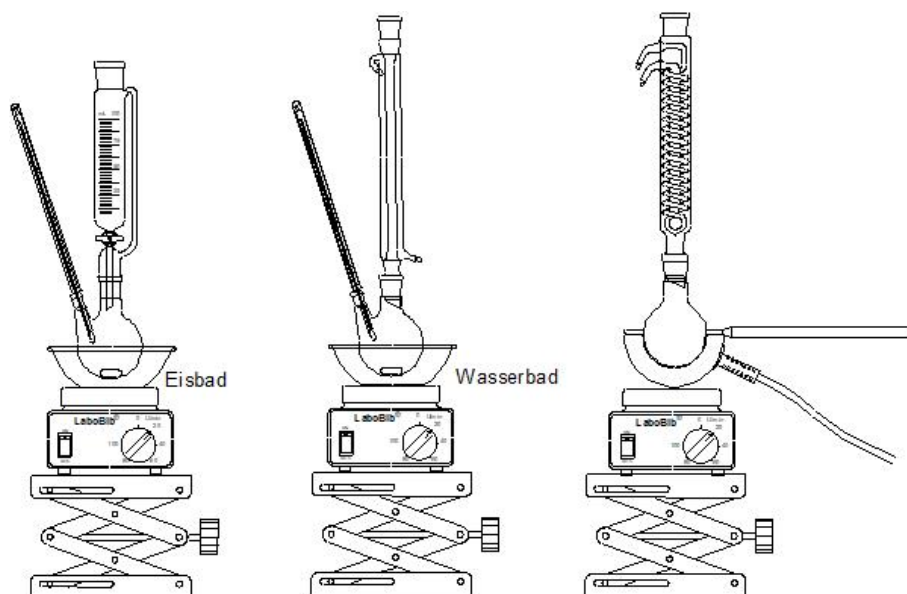


Abb. 2: Schematischer Versuchsaufbau der Nitrierung

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.

$$\begin{aligned}
 \eta_{4\text{-NBB}} &= \frac{m_{4\text{-NBB, Probe}}}{M_{4\text{-NBB}} \cdot n_{\text{Brombenzol}}} = \frac{n_{4\text{-NBB, Probe}}}{n_{\text{Brombenzol}}} \\
 &= \frac{4,22 \text{ g}}{0,162 \text{ 05 } \frac{\text{g}}{\text{mmol}} \cdot 60,00 \text{ mmol}} = \frac{26,04 \text{ mmol}}{60,00 \text{ mmol}} \\
 &= \underline{43,4 \%}
 \end{aligned} \tag{1}$$

Dünnschichtchromatografie

Schmelzpunktbestimmung

Tab. 1: Zusammengefasste Ergebnisse der Gaschromatografie und der Massenspektroskopie

Verbindung	Retentionszeit [min]	Molare Masse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	Anteil [%]
Verbindung 1	26,43	164	76,2
Verbindung 2	28,15	204	11,5
Verbindung 3	30,24	206	12,3

5 Diskussion der Ergebnisse

Eine Ausbeute von 15,48 % erscheint realistisch, da Nelken die ätherischen Öle lediglich als flüchtige Komponenten und nicht Strukturbausteine der Blüten enthalten.

Die Ergebnisse aus der Gaschromatografie (siehe Tab. 1) ergeben, dass sich hauptsächlich drei Verbindungen im Nelkenöl befinden. Dies deckt sich mit den einleitenden Worten des Protokolls unter Abschnitt 1. Anhand des vergleichsweise großen Anteils von 76,2 % im Nelkenöl lässt sich vermuten, dass Verbindung 1 aus Tabelle 1 die Verbindung Eugenol ist. Vergleicht man die gemessene molare Masse der ersten Verbindung mit der des Eugenols, so sind diese mit $164 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ identisch [1]. Das unterstützt die These, dass Verbindung 1 mit dem höchsten Peak im Chromatogramm Eugenol entspricht.

Die zweite Verbindung mit $204 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ könnte somit dem β -Caryophyllen entsprechen [2]. Der Anteil von 11,5 % deckt sich ebenfalls mit der Angabe der Literatur (ca. 10% und mehr) und bestätigt somit, dass Verbindung 2 dem β -Caryophyllen entspricht [3].

Die dritte Verbindung weist mit $206 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ die molare Masse von Eugenolacetat auf. In der Literatur mit 5-10 % angegeben, scheint der Anteil von 12,3 % als plausibel [3]. Weitere Quellen sprechen auch von bis zu 17 % Anteil an Eugenolacetat [4].

Somit ergibt sich, dass das extrahierte Nelkenöl wie zu Beginn erwartet die Verbindungen Eugenol, Eugenolacetat und β -Caryophyllen enthält. Die überarbeitete Tabelle 1 ist nun unter Tabelle 2 wiederzufinden.

Tab. 2: Gaschromatische und massenspektroskopische Daten des Nelkenöls

Verbindung	Retentionszeit [min]	Molare Masse $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Anteil [%]
Eugenol	26,43	164	76,2
β -Caryophyllen	28,15	204	11,5
Eugenolacetat	30,24	206	12,3

Literatur

- [1] BERGER, Andrea ; HARTMANN-SCHREIER, Jenny: *Eugenol*. Thieme Gruppe, 2017 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-05-02145>
- [2] RÖMPP-REDAKTION: *Caryophyllene*. Thieme Gruppe, 2002 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-03-00612>
- [3] KRAMMER, Gerhard: *Nelkenöle*. Thieme Gruppe, 2003 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-14-00705>
- [4] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Nelkenöl*. Version: 2020. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Nelkenöl&oldid=200175144>, Abruf: 10.11.2020