

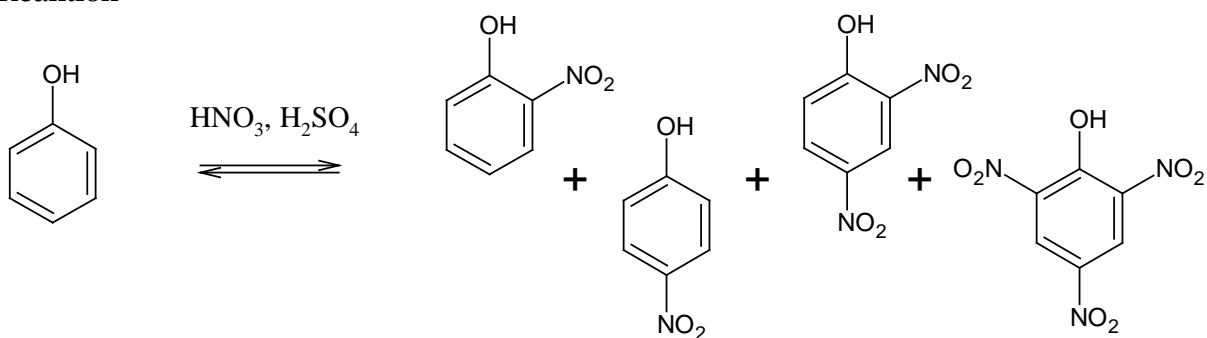
Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)

Torsten Lasse
 Leitung: Dr. P. Reiß
 WS 2008/09

Assistentin: Beate Abé

Schulversuch (Gruppe 4/Elekt. Subst.): Nitrierung eines Aromaten: Phenol

Als Beispiel für eine elektrophile Substitution am Aromaten wird Phenol nitriert.

Reaktion**Chemikalien und eingesetzte Substanzen**

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrenkennzeichnung	Schuleinsatz (nach HessGiss 2006/07)
Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	etwa eine Spatelspitze	23/24/25-34-48/20/21/22-68	24/25-26-28.6-36/37/39-45	T, C	SI
Schwefelsäure (c= 2mol/L)	H_2SO_4	5 mL	35	26-30-45	C	SI
Salpetersäure (konz.)	HNO_3	3 Tropfen	8-35	23.2-26-36-45	O, C	SI

Für die Tests mit der Dünnschichtchromatographie (DC):

Diethylether	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	nach Bedarf	12-19-22-66-67	9-16-29-33	F^+ , Xn	SI, mit Einschränkungen
n-Pentan	C_5H_{12}	nach Bedarf	12-51/53-65-66-67	9-16-29-33-61-62	F^+ , Xn, N	SI, mit Einschränkungen
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	nach Bedarf	11-38-48/20-63-65-67	36/37-46-62	F, Xn	SI
Ethylacetat	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	nach Bedarf	11-36-66-67	16-26-33	F, Xi	SI
Aceton	CH_3COCH_3	nach Bedarf	11-36-66-67	9-16-26	F, Xi	SI
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	nach Bedarf	11	7-16	F	SI

Geräte

Pasteurpipette, Spatel, Pipette

Magnetrührer mit Wasserbad und Rührfisch

Thermofühler

Reagenzglas

Reagenzglashalter

DC-Kammer mit Deckel mit Chromatographie-Papier (hier: UV-geeignet)

Erlenmeyerkolben 150 mL (für Laufmittel)

UV-Lampe

Versuchsaufbau

~

Durchführung und Beobachtung

Eine Spatelspitze Phenol wurde in ein Reagenzglas gegeben, und unter ständigem Rühren bzw. Schütteln wurden 5 mL Schwefelsäure zugefügt. Der Ansatz wurde nun auf dem Magnetrührer im Wasserbad auf etwa 60 °C erhitzt (etwa 5 Minuten) und nachfolgend unter Schütteln etwa 3 Tropfen Salpetersäure zugefügt. Dabei ließ sich eine gelbliche Färbung des Ansatzes feststellen (s. Abb. 1).



Abbildung 1

In einem weiteren Schritt wurde eine Dünnschichtchromatographie-Kammer vorbereitet. Dazu wurde ein Gemisch aus 20 mL Diethylether sowie 1 mL n-Pentan als Laufmittel vorbereitet und

in die Kammer gegeben. Nun wurde ein Tropfen des Ansatzes auf die (mit Bleistift) eingezeichnete Startlinie des Chromatographie-Papiers gegeben und in die Kammer gestellt. Nach etwa 10 Minuten sollte die Auftrennung des Ansatzes begutachtet werden können. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Lösungsmittelkombination nicht geeignet war, den Probentropfen zu transportieren bzw. aufzutrennen. Daher wurden andere Lösungsmittel (und -kombinationen) ausgetestet, darunter u.a. Toluol : Ethylacetat (im Verhältnis 5:1) (s. Abb. 2), Aceton : n-Pentan (10:1) sowie Ethanol : Ethylacetat (5:1). Lediglich bei Aceton : n-Pentan (10:1) wurde die Probe transportiert, eine (schwache) Auftrennung der Probe (in drei Banden) ließen sich (auch unter UV-Licht) bestätigen (s. Abb. 3).



Abbildung 2: DC: Toluol / Ethylacetat – links. Diethylether /n-Pentan – rechts. Keine Wanderung bzw. Auftrennung.

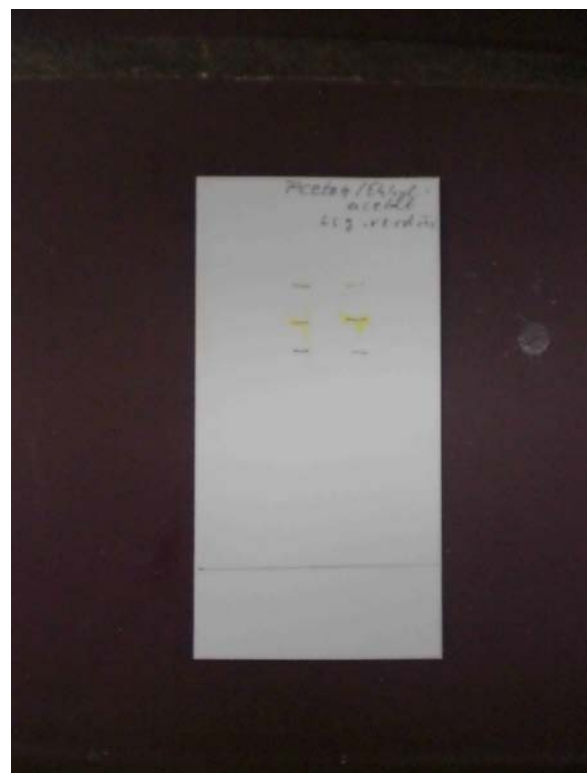


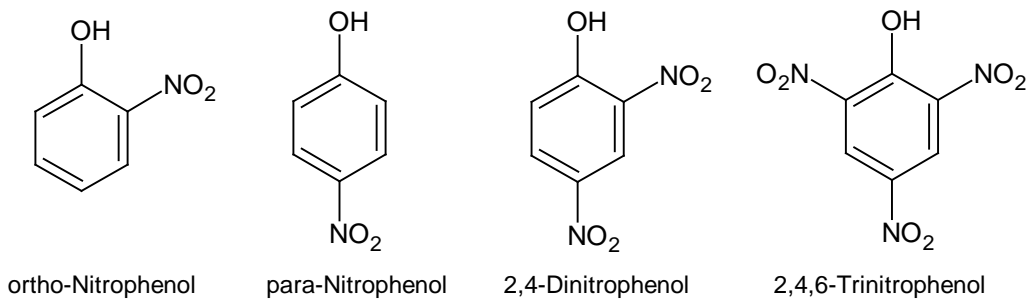
Abbildung 3: DC: Aceton / n-Pentan. 2 Tropfen wurden gleichzeitig aufgetragen und aufgetrennt. Die 3 Banden sind jeweils durch Striche gekennzeichnet.

Entsorgung

Die anfallenden Lösungen können nach der Neutralisation in den organischen Lösungsmittelabfall gegeben werden. Das getrocknete Chromatographie-Papier kann dem Feststoffabfall zugeführt werden.

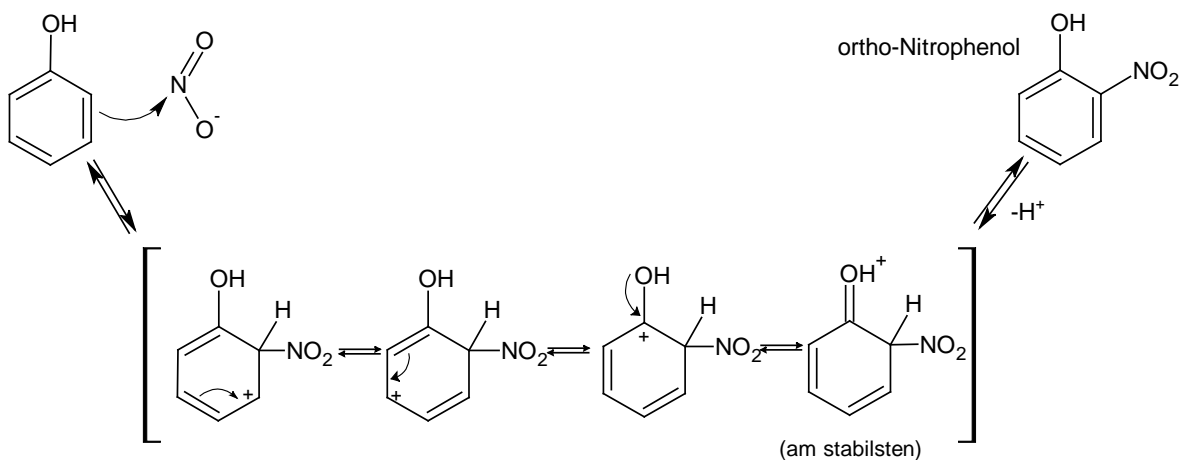
Fachliche Analyse

Bei dem hier durchgeführten Versuch bildet sich ein Substanzgemisch aus den folgenden vier Produkten:

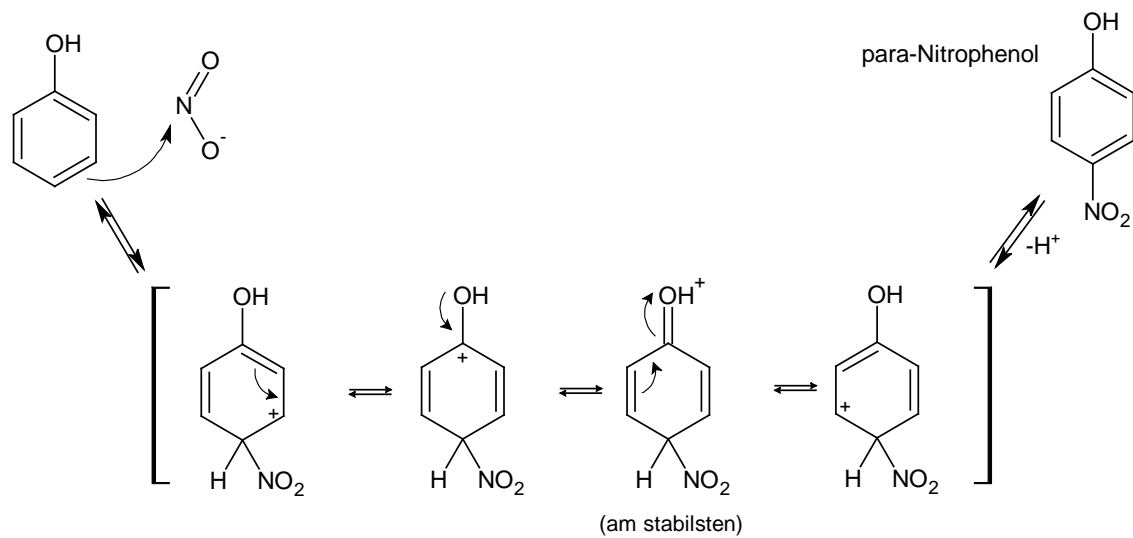


Die unterschiedlichen Nitrophenole sind wichtige Produkte der chemischen Industrie, z.B. bei der Herstellung von Azofarbstoffen. Ebenfalls werden gewisse Nitrophenole in der biochemischen Forschung zur Untersuchung enzymatischer Reaktionen verwendet.

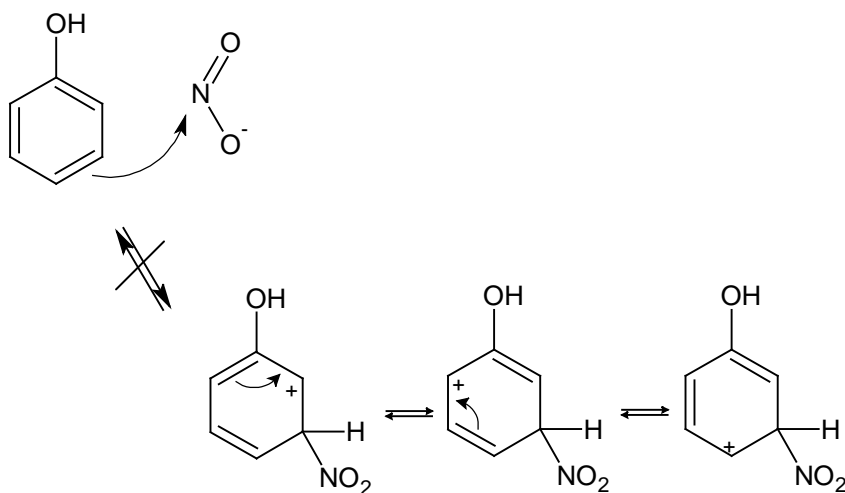
Allen gemein ist die Herstellung unter Zuhilfenahme von Salpetersäure. In Kombination mit der verwendeten Schwefelsäure wird das Gemisch auch als Nitriersäure bezeichnet. Bei der hier vorliegenden elektrophilen aromatischen Substitution entsteht lediglich das ortho-



und para-Produkt.



Das meso-Produkt wird nicht gebildet.



Alle drei Intermediate sind durch Resonanz stabilisiert, jedoch ist diese Stabilisierung bei den ortho- und para-Produkten am stärksten ausgebildet. Nur hier bilden sich Resonanzformen, in denen die positive Ladung durch ein Elektronenpaar des Sauerstoffs stabilisiert ist – es entstehen ausschließlich ortho- und para-Produkte. Die vorliegenden Zweit- und Drittsubstitutionen folgen dem gleichem Mechanismus. Das entstehende 2,4,6-Trinitrophenol ist auch unter dem Namen Pikrinsäure bekannt, deren Salze (Pikrate) sind zumindest in reiner(er) Form ein bekannter Sprengstoff. Das sog. ‚Phlegmatisieren‘ bezeichnet in der Sprengstofftechnik die Versetzung mit

Wasser. Die Pikrate werden entsprechend behandelt, da sie im trockenen Zustand sehr stark zur Explosion neigen können

In diesem Versuch wurden mehrere Lösungsmittelgemische getestet, um die Dünnschichtchromatographie erfolgreich durchzuführen. Aus vorangegangenen Protokollen konnte übernommen werden, dass ein Lösungsmittelgemisch aus 20:1 Diethylether/Pentan nicht erfolgreich war. Dies konnte in diesem Versuch bestätigt werden. Lediglich das Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Pentan erbrachte eine (teilweise) Auftrennung – jedoch nicht nach unterschiedlichen Farben (wie ggf. zu erwarten). Die Klärung der Ursache müsste in weiteren praktischen Untersuchungen dargelegt werden.

Es konnten 3 schwach gelbliche Banden charakterisiert werden. Die erwartete 4. Bande wurde nicht aufgetrennt. Erwartet wurden Banden des Phenols (1. Bande), der beiden Nitrophenole (2. Bande), des Dinitrophenols (3. Bande) sowie des Trinitrophenols (4. Bande). Ggf. können die 3 sichtbaren Banden auf die 3 erwarteten Endprodukte zurückgeführt werden. Die Bande des Phenols wäre bei entsprechend hoher Umsetzung zu den Nitrophenolen erwartungsgemäß schwächer bzw. (fast) nicht vorhanden.

Methodisch-didaktische Analyse

Die Thematik der elektrophilen Substitution am Aromaten wird in der 11. Jahrgangsstufe durchgenommen. Im Rahmen entsprechender Experimente ist die Nitrierung des Phenols eine interessante Alternative, zumal die Verwendung von Benzol inzwischen in der Schule untersagt ist und Experimente mit Brom grundsätzlich nicht als Schülerversuch durchführbar sind. Bei der Reaktion entsteht ein Sprengstoff, die Pikrinsäure, der jedoch aufgrund des vorliegenden Produktgemisches in einer vernachlässigbaren Konzentration auftreten sollte. Die direkte Synthese von Sprengstoffen wie Nitroglycerin oder Trinitrotoluol (TNT) scheint zwar spektakulärer, faszinierender für die Schüler, birgt jedoch auch ein vergleichbar höheres Risikopotential.

Die didaktische Berechtigung in der Schule hat dieser Versuch m.E. jedoch erst dann, wenn die Existenz der erfolgten Substitutionen nicht ausschließlich durch die entstehende schwach gelbliche Färbung des Substanzgemisches aufgezeigt werden kann. Daher wäre die funktionierende chromatographische Auftrennung der Substitutionsprodukte eine sinnvolle Ergänzung, um den Versuch für die Schule auf ein pädagogisch ansprechendes Niveau anzuheben. Durch die Visualisierung könnten die einzelnen Produkte unterschieden und die theoretischen Grundlagen am praktischen Beispiel interessant dargestellt werden. Außer mit der Lösungsmittelkombination Aceton/n-Pentan konnte keine Wanderung und Auftrennung des

Gemisches beobachtet werden – und auch hier war das Ergebnis nur sehr schwach zu erkennen, v.a. war eine ggf. zu erwartende farbliche Auftrennung nicht erkennbar. In kommenden Versuchen sollten weitere Test mit diversen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelkombinationen erfolgen, ggf. müsste auch die ‚Rezeptur‘ bzw. Durchführung der Synthese der Nitrophenole auf die nachfolgende DC angepasst werden

Der Aufwand des Versuches ist mittelmäßig. Die Chemikalien dürften zum Standard eines Schullabors gehören. Man benötigt etwa 5 Minuten für die Vorbereitung, 30 Minuten für die Durchführung (einschließlich DC) sowie 10 Minuten für die Nachbereitung. In diesem Versuch dauerte die Durchführung jedoch erheblich länger, bedingt durch die Tests mit den verschiedenen Lösungsmittelkombinationen. Grundsätzlich ist der Versuch problemlos in einer Einzelstunde durchzuführen. Aufgrund der verwendeten Chemikalien ist die Durchführung als Schülerversuch möglich, hier sollten jedoch zeitliche Verzögerungen mit einkalkuliert werden, die jedoch ggf. den Rahmen einer Einzelstunde sprengen würden.

Literatur

Becker HGO: Organikum; 22. Auflage 2004, Wiley-VCH, Weinheim

McMurry J: Organic Chemistry; 4. Auflage 1996, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, CA, USA

Mortimer CE: Chemie; 4. Auflage 1983, 1. Nachdruck 1986, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Idee aus:

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/phenol/v06.htm> ; Zugriff am 18.11.08

Weitere Quellen:

Hessisches Gefahrstoffinformationssystem Schule; <http://www.hessgiss.de/> ; Version 2006/07

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter <http://www.kultusministerium.hessen.de/> ; Zugriff am 01.12.08

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/phenol/subst.htm> ; Zugriff am 20.11.08

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/phenol/nitroph.htm> ; Zugriff am 20.11.08

http://www.chids.de/dachs/praktikumsprotokolle/PP0116Nitrierung_von_Phenol.pdf ; Zugriff am 20.11.08