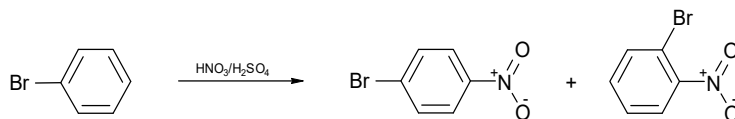


6.1.2.1. 1-Brom-4-nitrobenzol und 1-Brom-2-nitrobenzol

Reaktion:



Ansatz: 4,0 g (2,75 mL) Brombenzol
5 mL 68%ige Salpetersäure
6 mL konz. Schwefelsäure
99 mL Petrolether
1 mL Ethylacetat

Vorschrift: Achtung! Nitrierungen gehören zu den gefährlichen chemischen Reaktionen. Sie sollen unter besonderen Schutzmaßnahmen durchgeführt werden. Die Zugabe der Nitriersäure muss bei geschlossenem Abzug erfolgen. Zu Brombenzol wird die auf 10°C gekühlte Nitriersäure, die vorher durch langsames Hinzufügen der Schwefelsäure zur Salpetersäure unter Kühlen und Rühren bereitete wurde, langsam zugetropft. Dabei soll die Innentemperatur 10°C nicht übersteigen. Danach wird bei Zimmertemperatur noch 2,5 Stunden gerührt und anschließend das Reaktionsgemisch vorsichtig in 150 mL Eiswasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag saugfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Reinigung des 1-Brom-4-nitrobenzols und des 1-Brom-2-nitrobenzols erfolgt säulenchromatographisch.

Bemerkungen:

- (1) Die Reaktion sowie die Reinigung des Produktes sollen dünn-schichtchromatographisch verfolgt werden. Bedingungen: Silicagelfolien; Laufmittel: Petrolether und Ethylacetat 6:1; Detektion: UV-Licht bzw. Jodkammer; R_F-Werte: 1-Brom-2-nitrobenzol: 0,29; 1-Brom-4-nitrobenzol: 0,5. Fertigen Sie DCs während des 2,5 stündigen Rührens an. Nehmen Sie Proben aller halben Stunden. Tragen Sie auch das Edukt auf. Die DCs sind ins Laborjournal einzukleben.
- (2) Lassen Sie vom Rohprodukt und den Reinprodukten jeweils ein NMR-Spektrum anfertigen!

Säulenchromatographie: [3]

Ziel der Säulenchromatographie ist es 1-Brom-4-nitrobenzol sowie 1-Brom-2-nitrobenzol und, wenn vorhanden, 1-Brom-2,4-dinitrobenzol sauber zu erhalten.

Die Säulenchromatographie wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Eine Anleitung finden Sie in den Hinweisen zu den Labortechniken. Außerdem ist das Demo in Open Olat zu empfehlen!

Bedingungen: Säule: Länge: 18 cm, Durchmesser: 1,4 cm; Füllmaterial: ca. 6,0 g Kieselgel 60 grob - Korngröße 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM); Füllhöhe: 9 cm; Suspensionsmittel: Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat 60 : 1 (genau abmessen!);

Aufgabemenge: 75 mg des Produkts mittel Dry Load. Eine Anleitung finden Sie in Open Olat: Video Chromatographie, Dry Load Video;

Elution: mit 100 mL des Gemisches aus Petrolether und Ethylacetat 60 : 1 (genau abmessen!), das in Reagenzgläsern in 10 mL Fraktionen aufgefangen wird. Die Elution kann durch mechanisches Pumpen unterstützt werden. Die Handpumpen können Sie beim Praktikumslaboranten ausleihen.

Detektion: Der Nachweis der Nitrobenzole in den einzelnen Fraktionen erfolgt dünn-schichtchromatographisch auf Silicagelfolien. Laufmittel: Petrolether-Ethylacetat-Gemisch 6:1; Detektion: UV-Licht; R_F-Werte: 1-Brom-2-nitrobenzol: 0,29; 1-Brom-4-nitrobenzol: 0,5. Als Vergleich dient das Produktgemisch. Bedenken Sie, dass Sie sehr verdünnte Lösungen tüpfeln. Deshalb sollte das 10- bis 20mal erfolgen. Bestimmen Sie Ihre R_F-Werte!

Aufarbeitung: Die Fraktionen, die nur 1-Brom-4-nitrobenzol enthalten, werden vereinigt, dann mit Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Vereinigen Sie aber nur Fraktionen, die wirklich identisch sind. Bedenken Sie, dass die DCs, im Falle von zwei und mehr Substanzen, keine Aussage zum Mengenverhältnis der Bestandteile zulassen.

Analyse: Von dem Produkt werden das Gewicht und der Schmelzpunkt bestimmt sowie ein NMR-Spektrum und wenn möglich ein IR-Spektrum aufgenommen.

Ebenso wird mit den Fraktionen verfahren, die nur 1-Brom-2-nitrobenzol sowie 1-Brom-2,4-dinitrobenzol enthalten. Alle DCs sind ins Laborjournal einzukleben!

Mechanismus: elektrophile Substitution an Aromaten - Nitrierung

Produkt: 1-Brom-4-nitrobenzol: Schmp.: 126 °C; 1-Brom-2-nitrobenzol: Schmp.: 37-39 °C, 1-Brom-2,4-dinitrobenzol Schmp.: 71-73 °C

Literatur:

[1] J.H.Coste und E.J. Parry, *Ber. dt. chem. Ges.*, **1896**, 29, 788-792

[2] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, **1999**, 20. Auflage, S.340

[3] Hinweise zu den Labortechniken (Praktikumsscript), Lehrfilm in Open Olat

Gefährdung: Nitriersäure, Schwefelsäure und Salpetersäure wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Nitriersäure und Salpetersäure sind brandfördernd (O), jeden Kontakt mit brennbaren Stoffen vermeiden. 1-Brom-4-nitrobenzol und 1-Brom-2-nitrobenzol sind giftig (T), jeglichen Kontakt mit dem menschlichen Körper sowie Einatmen der Dämpfe vermeiden. Brombenzol wirkt reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Petrolether und Ethylacetat sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, Abzug schließen, bei Kontakt mit Säure mit viel Wasser spülen

Entsorgung: Die Reaktionslösung vorsichtig in Eiswasser einrühren. Anschließend erfolgt eine Neutralisation mit Natronlauge. Dabei soll die Temperatur kontrolliert werden. Der pH-Wert ist zu prüfen. Die Entsorgung in den Sammelbehälter für organische halogenfreie Lösungsmittel (blau).

Waschwasser in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Petrolether / Ethylacetat in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
1-Brom-4-nitrobenzol	202,01	125-127	256	Xn	H302	P264, P301+P312, P330, P501
1-Brom-2-nitrobenzol	202,01	41-43	258	Xn	H302, H312, H332	P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P322, P330, P363, P501
Brombenzol	157,02	-31	156	Xi, N	H226, H315, H411	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P273, P280, P302+P352, P303+P361+P353, P321, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P501
Salpetersäure 65 %		-42	120	C	H272, H314	P210, P220, P221, P260, P264, P280, P301+P330+P331,

						P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P405, P501
Schwefelsäure, konz.	98,08	3	290	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Petrolether	>-80	50 - 70		F, Xn, N	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P273, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P308+P313, P321, P331, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P405, P501
Ethylacetat (Essigester)	88,10	-83	77	F, Xi	H225, H319+ EUH066, H336	P210, P241, P243, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P405, P501

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
1-Brom-4-nitrobenzol	ADL	BK	WK	W	L		
1-Brom-2-nitrobenzol	ADK	BK	WK	W	L	WE	PschSpühwasser Feuerlöscher PG, K
Brombenzol	DLK	BHK	WK	WA	L	WEA	WCSchP
Salpetersäure 65 %	DLK	BK	WFK	WA	LA	WA	WCSch
Schwefelsäure, konz.	ADL	BHK	WA	WA	LA	WA	Nicht Wasser
Petrolether	ADL	BHK	WK	WA	LA	A	PSch
Ethylacetat	ADL	BKH	WK	WA	LB	WKFA	PSch

Kürzel

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atemschutzmaske mit Filter	T	Trockenlöscher verwenden
D	Behälter dicht verschlossen halten	B	Schutzbrille	W	mit Wasser löschen
K	Behälter kühl aufbewahren	G	Gesichtsschutzschirm	F	mit flüssigkeitsbindendem Mittel aufnehmen
L	Aufbewahrung und Verarbeitung an gut belüfteten Ort	H	Schutzhandschuhe	C	CO ₂ -Löscher verwenden
S	Sichern mit Schutzscheibe	K	Schutzkittel oder Schürze	S	Mit Sand löschen
T	Behälter trocken halten			Sch	Schaumlöscher
G	Behälter im Gefrierschrank lagern			P	Pulverlöscher

Anweisungen zur Ersten Hilfe							
bei Hautkontakt		bei Augenkontakt		bei Inhalation		bei Verschlucken	
K	Kontaminierte Kleidung sofort entfernen	T	gesondert aufgeführte Augentropfen benutzen	L	Frischluft zuführen	F	gesondert aufgeführte Flüssigkeit trinken
F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	B	Atmung kontrollieren, künstliche Beatmung	W	Wasser trinken
W	mit Wasser spülen, waschen oder duschen	W	mit Wasser spülen	A	Arzt aufsuchen	A	Arzt aufsuchen
V	Verband als Infektionsschutz erforderlich	V	Augenverband erforderlich	D	Dexamethason-Spray anwenden	E	Erbrechen auslösen
A	Arzt aufsuchen	A	Augenarzt aufsuchen			K	Aktivkohleschlammung trinken