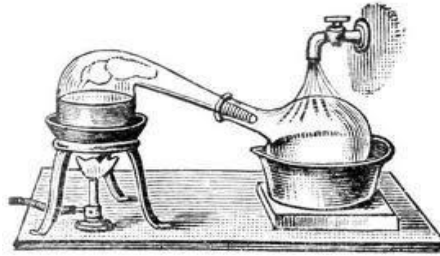


Aqua-regia



labor

Synthese von Monochloressigsäure



Eigenschaften des Produktes:

Sie besteht aus farblosen, ein wenig Essigsäure reichenden, mulmigen, giftigen Kristallen. Sie löst sich gut im Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Ihre Schmelzpunkt ist 60-63°C, ihr Siedepunkt 189°C. Ihre Dämpfe brennen stark die Haut und die Schleimhaut! Wie die Halogenssigsäuren fast immer, ist das Monoderivat auch ein gefährlicher, potenziell alylierender Agent, deshalb erfordert ihre Benutzung Vorsichtigkeit! Der Kontakt zwischen 5-10% der Körperoberfläche und die 80%-ige Lösung kann tödlich sein.

Dank der Reaktivität der C-Cl Bindung, ist sie eine wichtige Reagenz in den organisch-chemischen Synthesen. Früher wurde sie als eine Muttersubstanz der Indigoherstellung benutzt. Ihre Bedeutung heutzutage ist immer noch wesentlich, die Pflanzenschutzindustrie (Glifosat, Dimetoat, MCPA), die Pharmaindustrie (Adrenalin) Kunststoffindustrie (PVC Stabilisierung mit Thioglykolsäure) benutzt sie. In bedeutenster Menge wird sie bei der Herstellung von Karboxymethyl-Zellulose gebraucht.



Erforderliche Geräte:

Hezrührer, Ölbad, 2 stk. intensive Gaswaschflaschen, Stativ, Stativmaterial, Schlauche Intensivkühler, 250 ml Zweieihalskolben, Gaseinleitungsrohr, Thermometer, Claisen-Aufsatz, Luftkühler, Chlorentwickler, 250 ml Schliffkolben, 2 Stk. 200 ml Becherglas, Brenner, Büchnertrichter, Saugflasche, Filterpapier, Laugische Falle für Chlor, PVC Schlauch, Preparierte UV-Lampe, Stromkreis mit Drosselspule.



Erforderliche Chemikalien, Gefahrquellen:



Iod



Phosphorpentachlorid



Eisessig



roter Phosphor

Die Monochloressigsäure ist giftig, man soll sie mit Hand nicht berühren, da es die Haut stark brennt! Während des Prozesses bildet sich viel Chlor, deshalb soll das Experiment in einer Abzugskabine durchgeführt werden und man soll unbedingt Schutzhandschuh tragen. Man soll sich um des überflüssigen Chlores kümmern. (in der laugischen Falle abbinden)



Durchführung:

Unter normalen Umständen reagiert die Essigsäure langsam mit Chlor, deshalb soll bei der Synthese eine Mischung der entsprechenden Katalysatoren (Überträger) benutzt werden, oder es soll eine, mit nötige Energie versorgten UV-Beleuchtung gekümmert werden. Die zwei Methoden können zusammen verwendet werden, so wird die Zeit der Chlorung abgekürzt.

Man bekommt eine entsprechende Beleuchtung, wenn das Experiment auf einem direkten, starken Sonnenschein ausgesetzten Platz, möglicherweise im Freien und im Sommer durchgeführt wird, oder man soll sich für die künstliche Lichtquelle sorgen. Es ist nicht einfach, eine wirksame UV-Lampe zu besorgen, deshalb kann man es aus dem Typ Zb. Tungstram HgLi, die einen hohen Druck hat und ist eine Quecksilberdampf Lampe, in folgender Weise herstellen:

Man soll die Glühbirne besorgen, mit einem Hader einwickeln und mit einem Bohrer, den man geschärft hat, bis es ein Durchmesser von 4-5 mm hat, ihr Glas direkt bei dem Rand der Fassung anbohren. Nachdem der äußere Glassturz durchgebohrt wird, wird er mit einem kleineren Knall in Splitter zerbrechen und so kriegt man die innere Quarzglas Glühbirne, die eine entsprechende UV Lichtquelle ist. Man soll darauf achten, dass die Glühbirne während ihrer Aktion von ihren Seiten und vom Hinten entsprechend verdeckt wird, weil es die Augen sehr beschädigt! Während der Reaktionszeit ist es auch nicht empfehlenswert sich lange in der Nähe von der verschatteten Lichtquelle aufzuhalten. Zweckdienlich soll man eine Kiste aus Holz bauen, die innen mit einer Licht reflektierenden Spiegelfläche, zBs. mit Alufolie überzogen wird. Die Glühbirne wird innen mit einer Porzellanfassung befestigt und die Kiste wird an der Seite, wo der Kolben ist, geöffnet bleiben. Man soll es nicht vergessen, dass in der Stromquelle eine Drosselspule eingefügt werden soll! Wenn inzwischen auf dem Gerät eine Einmischung nötig ist, soll man die Lampe unbedingt ausschalten!



Preparierte Lichtquelle aus Hochdrucklampe

Nach den Vorbereitungen soll man 150 g (2,5 M) Eisessig und 5 g roten Phosphor in einem Dreihalskolben einmessen, einem Gestell einen Kolben einspannen, in den Kolben ein schliffiges Gaseinleitungsrohr stellen und auf den Kolben einen intensiven Kühler und ein Thermometer montieren. Mit Gebrauch von einem heizbaren Magnetrührer und mit Einschaltung von einem Ölbad soll man den Inhalt des Kolbens auf 100°C erhitzen und die Einführung des Chlorgases beginnen. Die Temperatur soll man im Laufe des Fortganges der Reaktion bis zu 110°C erhöhen. Einen PVC Schlauch soll zu dem oberen Ende des Kühlers anschließen lassen und das überflüssige Chlor muss in einer laugigen Falle in der Nähe von der Absaugöffnung absorbieren lassen.



Apparatus zur Chlorierung



Notwendige Katalisatoren



Prozess der UV-Bestrahlung

Der Kolben soll von seinen Seiten mit einer 125 oder 250 W UV-Lampe beleuchtet werden, oder man soll in Sonnenschein im Freien arbeiten. Die Chlorierung soll so lange fortgesetzt werden, bis der ausgenommene Muster im Prüfglas, im eisigen Wasser abgekühlt und mit Glasstock gerieben zu Christallen ersirrt. Es ist nicht zweckdienlich auf Grund des stöchiometrische Massenwuchses chlorieren, weil wegen der radicale Nebenreaktionen bilden sich teilweise flüchtige Monokarbenderivate und sie verflüchtigen sich mit dem überflüssigen Chlor.

Ohne Beleuchtung kann man auch arbeiten, aber in diesem Falle soll zu 150g Eisessig 1,5 g Jod, 7 g Phosphor(V)chlorid und 3 g roter Phosphor gegeben werden. Der Nachteil der Methode ist, dass unseres

Produkt mit Jod ein bisschen beschmutzt wird, von dem man sich so losmachen kann, dass man es auf längere Zeit in einem Kaliumhydroxid beinhaltenden Exsikkator lagert.



Ende der Chlorierung



Erstarrte Lösung

Zu der Chlorierung der gegebene Menge Essigsäure braucht man 6-10 Stunden Zeit, es hängt von den Umständen ab.

Die Monochloressigsäure kann sich von der Essigsäure getrennt werden, wenn sie aus schliffigem Destillationsgerät durch einen Luftkühler destilliert wird und die Fraktion zwischen 180-200°C in ein Glasbecher eingesammelt wird. Das Destillat soll im eisigen Wasser abgekühlt und dazwischen mit einem Glasstock gerieben werden, bis es sich teilweise befestigt. Der Inhalt des Glases soll durch ein Vakuumfilter filtriert werden und mit Glaspfropfen gut zusammendrückt werden. Man soll die Kristallen noch einmal destillieren und die Fraktion zwischen 180-190°C einsammeln. Wenn die Chloressigsäure im Luftkühler friert, soll man mit einem Brenner wedeln, bis es schmilzt und in den Becher abtropft. Wenn die Chlorierung zu früh unterbrochen wird und es gibt zu viel unveränderte Essigsäure, dann soll man mit der oberige Methode noch einmal chlorieren und die ausgewonnene Monochloressigsäure mit der vorigen Fraktion verbinden.



Erstarrende Monochloressigsäure Tropfen



Siedepunkt der Chloressigsäure



Mit Iod kontaminiertes Produkt



Reinigung:

Wenn man ein ganz reines Produkt beansprucht, soll das gewonnene Produkt durch eine wärmeisolierte Kolonne destilliert werden und man soll auf 189°C ein heißes Destillat sammeln.



Destillation über heizbare Vigreux-Kolonne



Iodfreies Produkt nach 2 wöchige KOH-Trocknung



Endprodukt (iodfreiem Weg)



Entsorgung:

Der entstehende Abfall soll in einem organischen Halogenbehälter aufbewahrt werden.

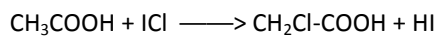


Erfahrungen, Ergebnisse, Erklärungen:

Theoretische Ausbeute: 237g, praktische Ausbeute: 125,26g, (53%) nach Feindestillation. Ich habe keine Weiterchlorierung gemacht, die Mischung von Eisessig, Di-, und Trichloderivaten habe ich separat aufbewahrt.

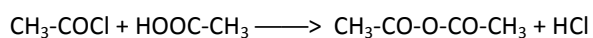
Der Schwund ist nicht unbedeutend, die überschüssige Chlor schleppt etwas mit von entstehende Acetylchlorid. Gegen Materialverlust kann die überschüssige Chlorstrom wieder in eiskaltem Eisessig geführt werden, wo Acetylchlorid gut fangen kann. (alte Industriemethode)

Wegen der Einwirkung von Karbonsäure und Halogenen spielt sich eine radicale Substitution. Die Carboxylgruppe hat eine lockere Wirkung auf den Wasserstoff, der sich an ihr nachbarliches Kohlenatom (α -Lage) knüpft, deshalb betretet immer das Halogen das α -lagige Kohlenatom. Die lockere Wirkung ist alleine nicht genug, für die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit braucht man Licht, die große Energie hat, oder einen Übertragungskatalysator. Das Jod verwandelt sich durch die Chlorierung zum Jodchlor und diese reaktionsfähige Verbindung tretet in Reaktion auf nächste Weise:

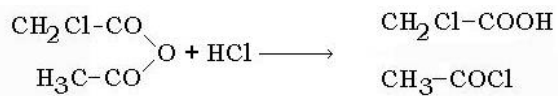


Das sich gebildete Wasserstoffiodid oxidiert das Chlor sofort zu Jod und der Prozess fängt mit dem Jod wieder an.

Beim Phosphor ist der Zustand viel komplizierter. Das Phosphorhalogen bringt mit der Karbonsäure Säurenchlorid zustande, das mit dem nächsten Karbonsäuremolekül ein Anhydrid herstellt:

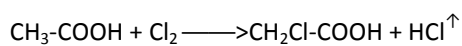


Das entstehende Anhydrid kann viel leichter chloriert werden als die Säure, und reagiert das sich gebildete Zwischenprodukt mit der-während der Reaktion entstehenden-Salzsäure, und spaltet sich auf nächste Reaktion auf:



Das frei gewordene Acetylchlorid tritt wieder in Reaktion und der Prozess fängt von vorne wieder an.

Die vereinfachte Reaktionsgleichung von der Chlorierung:



Literatur:

Römpf:Vegyészeti lexikon. Műszaki könyvkiadó Budapest, 1972.

<http://forum.mosfetkiller.de/viewtopic.php?f=3&t=5302>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Chloressigs%C3%A4ure>

http://en.wikipedia.org/wiki/Monochloroacetic_acid

Bartal Aurél: Szerves készítmények előállítása A Kir. Magy. Természettudományi Társulat Kiadása Budapest, 1909 (Seite 77)

Gatterman-Wieland: Die Praxis des organischen Chemikers. 41. Auflage 1962 Walter De Gruyter&CO Berlin 1962 (Seite 109)

Bognár Rezső: Szerves kémiai preparátumok Tankönyvkiadó Budapest, 1972. (Seite 29)

Ullmann:Enzyklopädie der Technischen Chemie IV Genf 1932 (Seite 698)



Zeitaufwand:

12. Oktober 2007. Für die Darstellung benötigte Zeit: 8 Stunden Chlorierung, 2 Stunden Bearbeitung