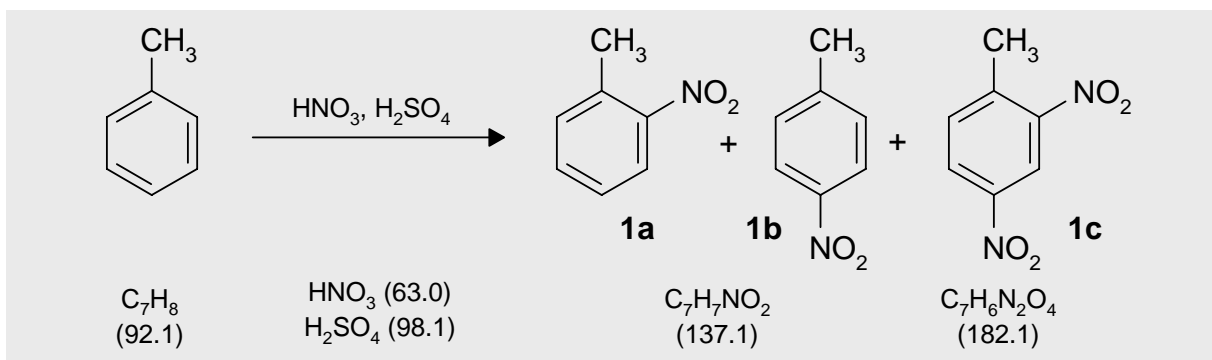


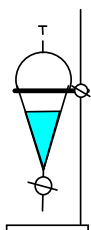
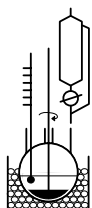
### 7.2.1 Nitrierung von Toluol zu 2-Nitrotoluol (1a), 4-Nitrotoluol (1b) und 2,4-Dinitrotoluol (1c)



**Arbeitsmethoden:** Destillation, Umkristallisation

#### Chemikalien

Toluol	Sdp. 111 °C, $d = 0.87$ g/ml, Flammpunkt 4 °C.
Konz. Schwefelsäure	95–98proz., $d = 1.84$ g/ml. Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Konz. Salpetersäure	65 Gew. %, $d = 1.40$ g/ml. Verursacht <b>schwere Verätzungen und Gelbfärbung der Haut (Xanthoproteinreaktion)</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

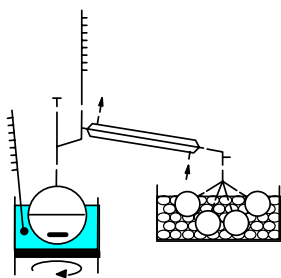
In einem eingespannten 250-ml-Weithals-Erlenmeyerkolben legt man 383 mmol (26.5 ml) eisgekühlte konz. Salpetersäure vor und versetzt langsam unter Rühren und Eiskühlung mit 549 mmol (30.5 ml) konz. Schwefelsäure. Die Nitriersäure wird in einem Eisbad aufbewahrt und portionsweise in den Tropftrichter der Reaktionsapparatur überführt.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter werden 250 mmol (23.0 g, 26.5 ml) destilliertes Toluol unter Rühren in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung auf etwa  $-10$  °C gekühlt.

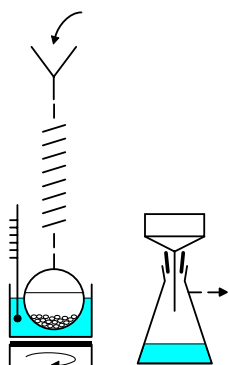
Man lässt die auf 0–5 °C gekühlte Nitriersäure unter Rühren so zutropfen, dass die Innentemperatur 5–10 °C nicht überschreitet. Nach der Zugabe wird noch 2 h bei Raumtemperatur weitergerührt.

#### Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird auf etwa 100 g Eis gegossen, das Reaktionsprodukt einmal mit 80 ml und anschließend zweimal mit je 20 ml Cyclohexan ausgeschüttelt ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ). Man wäscht die organische Phase nacheinander zweimal mit je 20 ml Wasser, einmal mit 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung<sup>1</sup> und nochmals mit 20 ml Wasser ( $\rightarrow \mathbf{E}_2$ ). Nach Trocknen über Natriumsulfat wird filtriert ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ ) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert<sup>2</sup> ( $\rightarrow \mathbf{R}_1$ ).



Der ölige Rückstand wird ohne Fraktionierung (Wegnahme von 1 ml Vorlauf) bei vermindertem Druck destilliert (die Vorlage muss dabei mit Eiswasser gekühlt werden), der Siedebereich liegt bei etwa 100–130 °C/20 hPa. Wenn sich gegen Ende der Destillation im Kühler Kristalle abscheiden, die zu einer Verstopfung der Apparatur führen können, muss das Kühlwasser mit einem Heißluft-Föhn angewärmt werden. Man bestimme die Ausbeute an destilliertem Produktgemisch **1a/1b**.



Der feste Destillationsrückstand wird aus Ethanol umkristallisiert ( $\rightarrow$  **E<sub>4</sub>**). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Produkts, bei dem es sich um reines **1c** handelt. Ausbeute an **1c**: 3–5%, Schmp. 67–68 °C.

Nach der Entnahme von etwa 0.5 ml Destillat für die „Auswertung des Versuchs“ lässt man zur Kristallisation von **1b** im Kühlschrank stehen. Man saugt die kalte Mischung rasch ab ( $\rightarrow$  **E<sub>5</sub>**), bestimmt Ausbeute und Schmelzpunkt des kristallinen Rohprodukts und kristallisiert aus wenig Methanol um ( $\rightarrow$  **E<sub>4</sub>**). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts **1b**. Ausbeute an **1b**: 10–15%, Schmp. 49–50 °C.

<sup>1</sup> Weshalb wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt?

<sup>2</sup> Warum darf die Badtemperatur 60°C nicht übersteigen?

### Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

**E<sub>1</sub>**: Wässrige, saure Lösung: Neutralisation  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

**E<sub>2</sub>**: Waschwässer  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

**E<sub>3</sub>**: Kontaminiertes Trockenmittel  $\rightarrow$  Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

**E<sub>4</sub>**: Mutterlauge der Umkristallisation  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

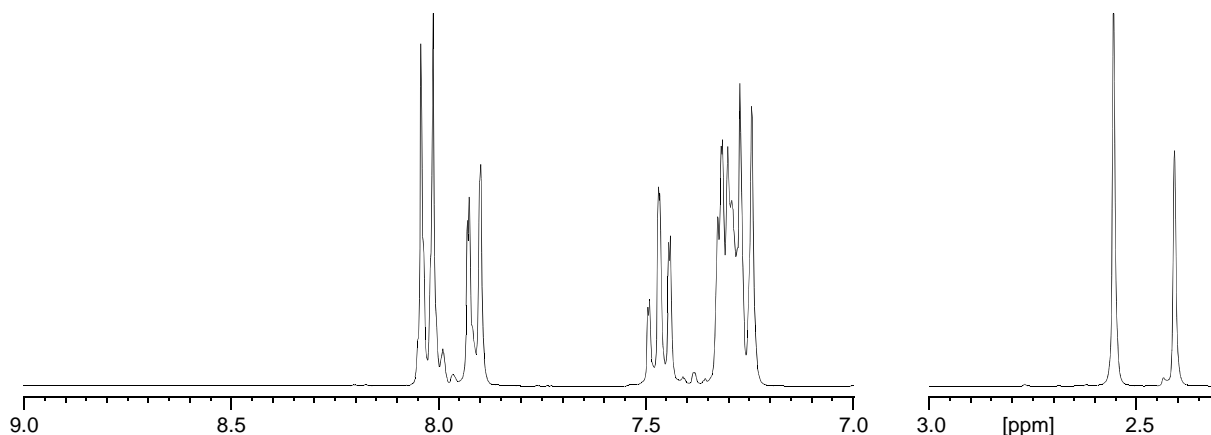
**E<sub>5</sub>**: Gemisch aus Nitrotoluolen  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

**R<sub>1</sub>**: Abdestilliertes Lösungsmittel  $\rightarrow$  Recycling (Cyclohexan).

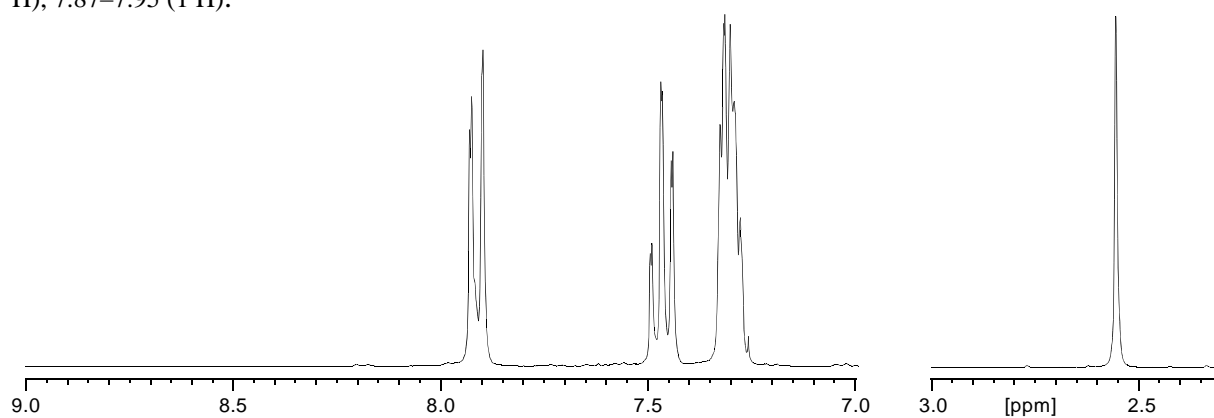
### Auswertung des Versuchs

\* Die Zusammensetzung des Destillats wird <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Die abgebildeten Spektren von **1a**, **1b**, **1c** und 3-Nitrotoluol wurden mit den Reinsubstanzen aufgenommen.

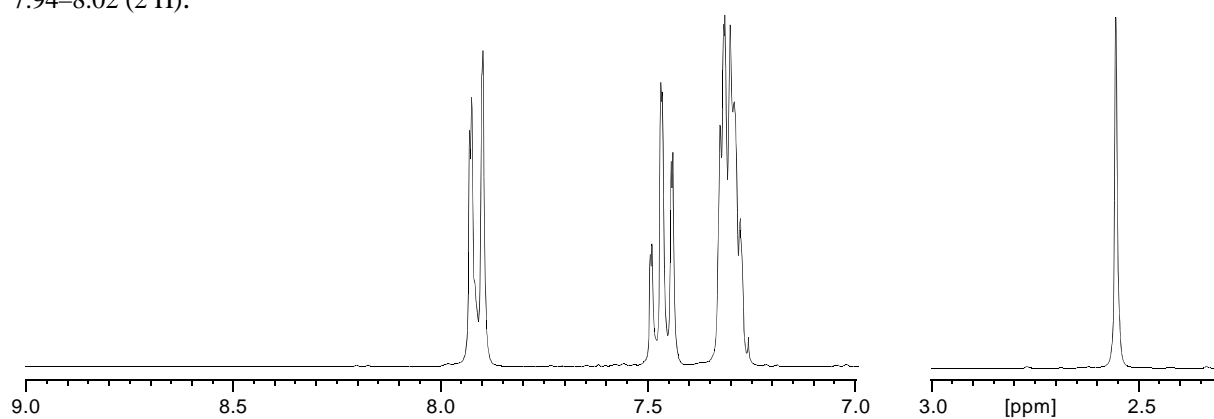
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Destillats (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.56, 2.41$ , Integral ca. 3:2.



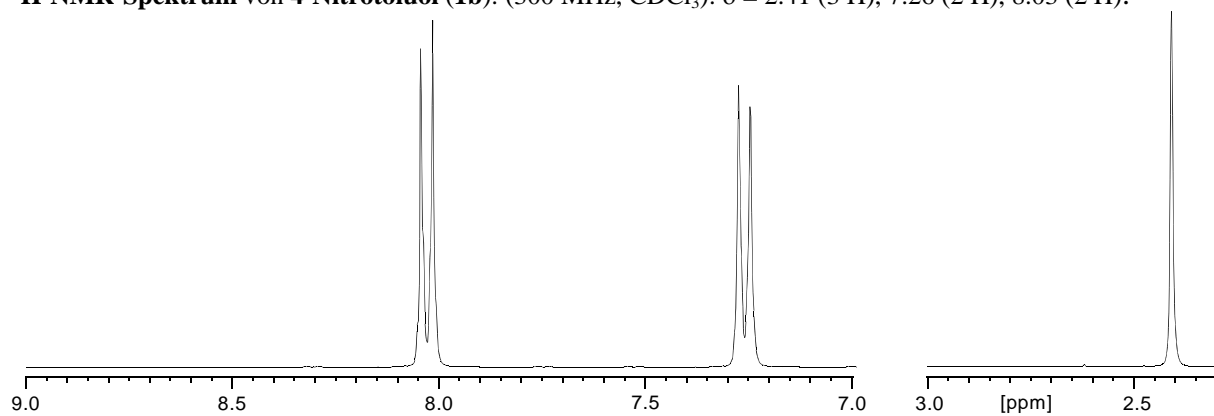
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2-Nitrotoluol (1a)** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.56$  (3 H), 7.26–7.35 (2 H), 7.42–7.51 (1 H), 7.87–7.95 (1 H).



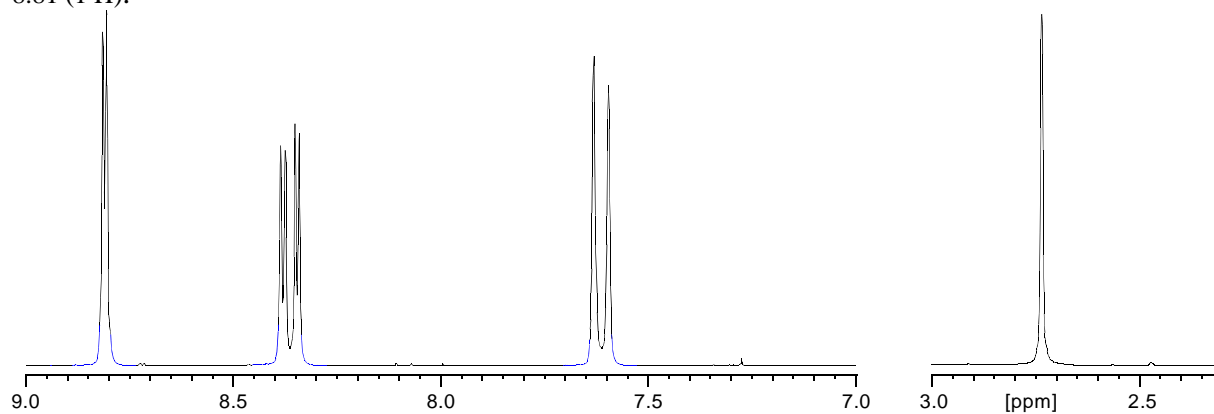
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3-Nitrotoluol** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.43$  (3 H), 7.34–7.42 (1 H), 7.44–7.52 (1 H), 7.94–8.02 (2 H).



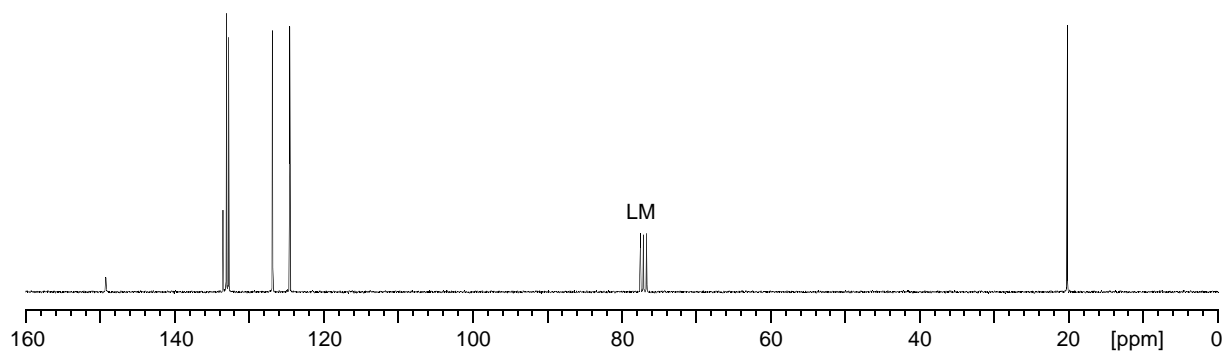
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4-Nitrotoluol (1b)**: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.41$  (3 H), 7.26 (2 H), 8.03 (2 H).



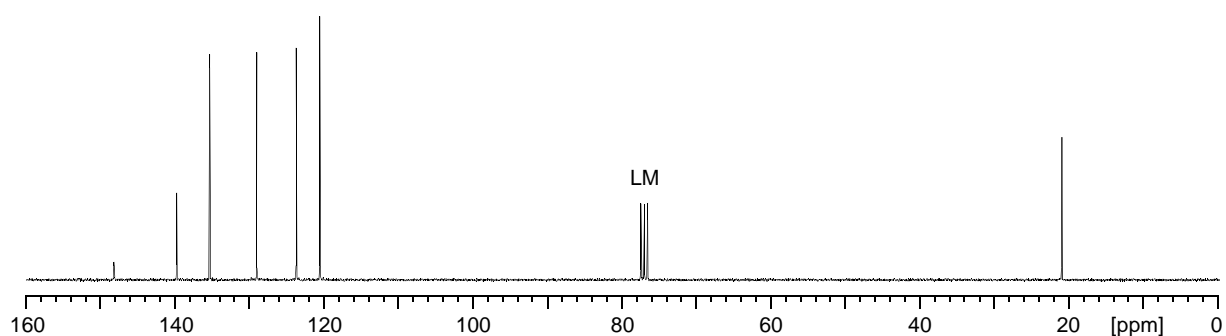
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2,4-Dinitrotoluol (1c)**: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.73$  (3 H), 7.61 (1 H), 8.36 (1 H), 8.81 (1 H).



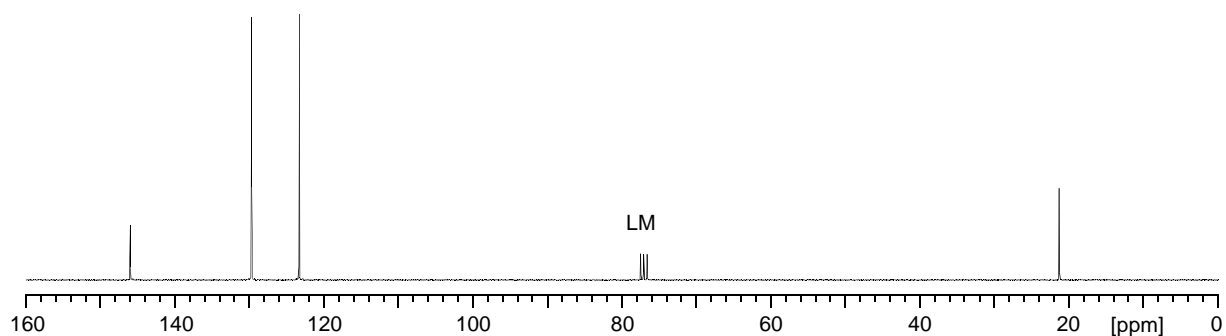
**$^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 2-Nitrotoluol (1a)** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.37$  ( $\text{CH}_3$ ), 124.08 ( $\text{CH}$ ), 126.89 ( $\text{CH}$ ), 123.76 ( $\text{CH}$ ), 133.05 ( $\text{CH}$ ), 133.51 ( $\text{C}$ ), 149.21 ( $\text{C}$ ).



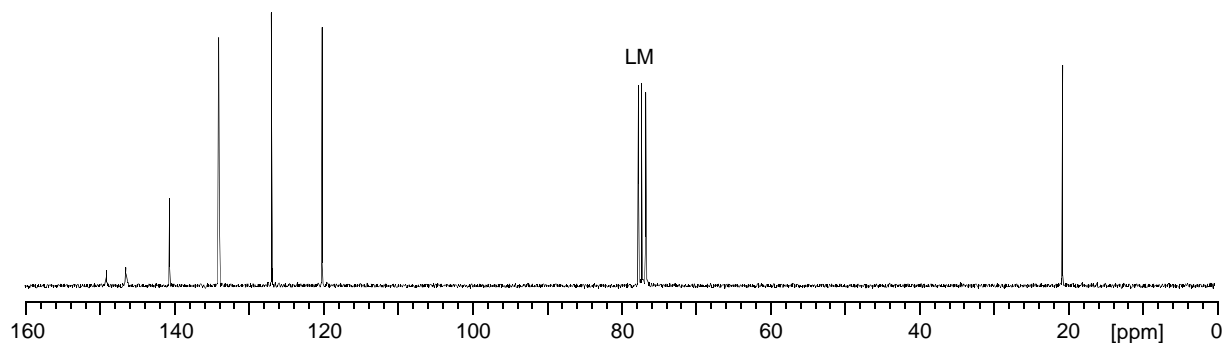
**$^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 3-Nitrotoluol** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.20$  ( $\text{CH}_3$ ), 120.61 ( $\text{CH}$ ), 123.79 ( $\text{CH}$ ), 129.07 ( $\text{CH}$ ), 135.38 ( $\text{CH}$ ), 139.81 ( $\text{C}$ ), 148.19 ( $\text{C}$ ).

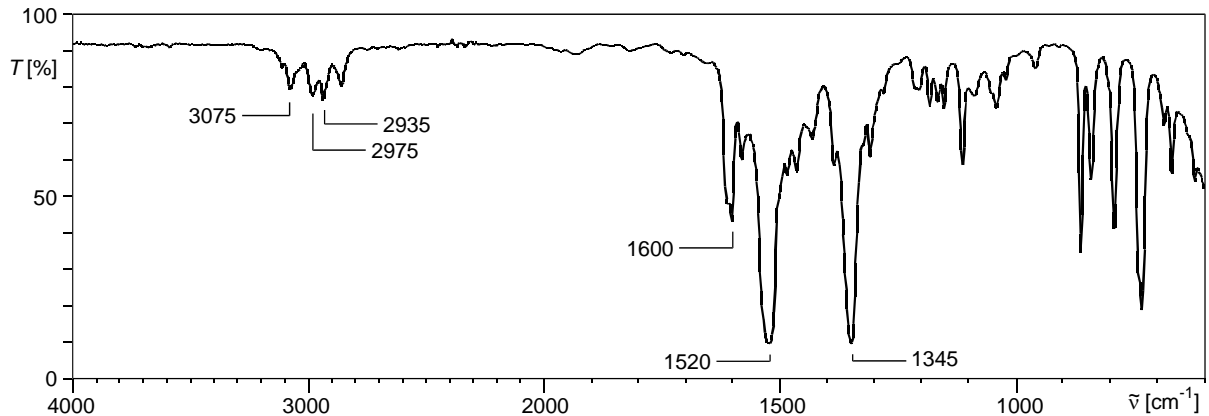
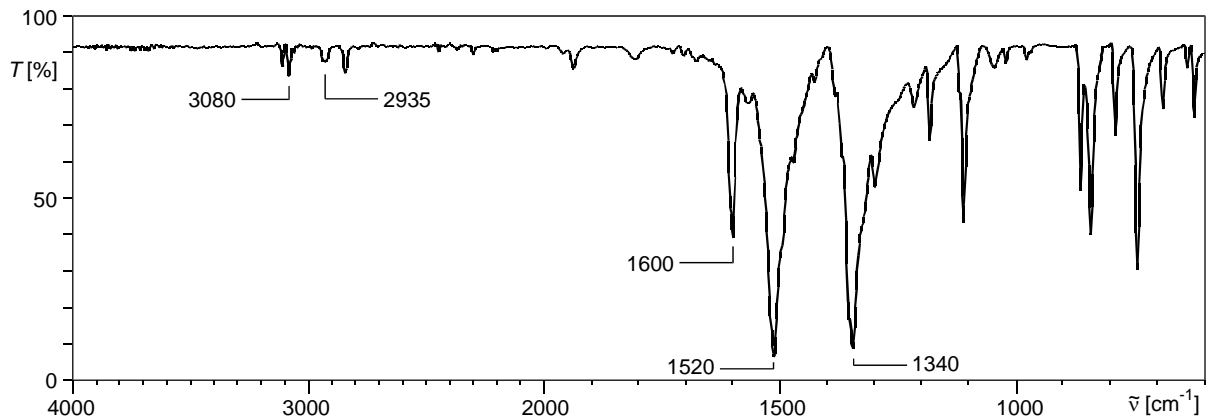
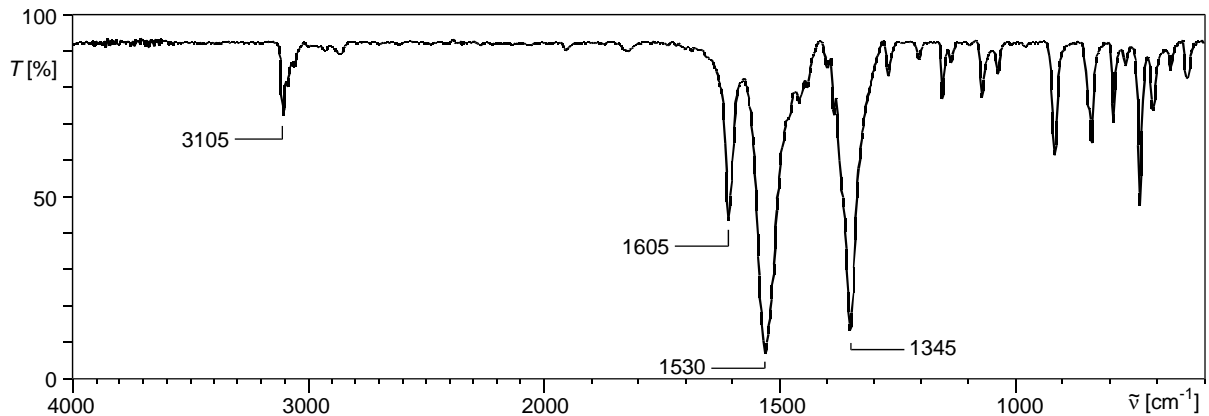


**$^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 4-Nitrotoluol (1b)** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.51$  ( $\text{CH}_3$ ), 123.40 ( $\text{CH}$ ), 129.80 ( $\text{CH}$ ), 146.07 (2  $\text{C}$ ).

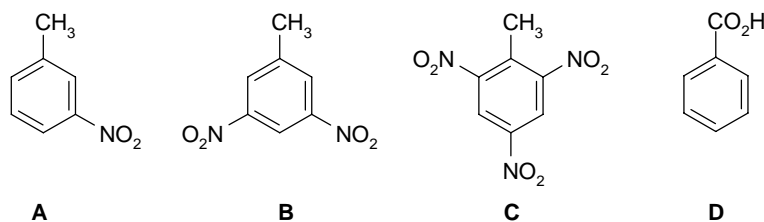


**$^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 2,4-Dinitrotoluol (1c)** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.50$  ( $\text{CH}_3$ ), 120.11 ( $\text{CH}$ ), 126.91 ( $\text{CH}$ ), 134.00 ( $\text{CH}$ ), 140.63 ( $\text{C}$ ), 146.47 ( $\text{C}$ ), 149.15 ( $\text{C}$ ).



**IR-Spektrum von 2-Nitrotoluol (1a) (Film):****IR-Spektrum von 4-Nitrotoluol (1b) (KBr):****IR-Spektrum von 2,4-Dinitrotoluol (1c) (KBr):**

\* Formulieren Sie die zu **1a**, **1b** und **1c** führenden Reaktionsmechanismen mit den intermediär entstehenden  $\sigma$ -Komplexen.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**

\* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–D** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen (mit den intermediären  $\sigma$ -Komplexen).

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Benzol und einfache Alkylbenzole lassen sich in gleicher Weise durch Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure (Nitriersäure) nitrieren. Daneben steht eine Fülle weiterer Methoden zur Einführung der Nitrogruppe in eine Vielzahl anderer Substrate zur Verfügung, z.B. rauchende Salpetersäure, rauchende Salpetersäure/konz. Schwefelsäure, Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure in Essigsäure/Essigsäureanhydrid, Nitronium-tetrafluoroborat in dipolar aprotischen Lösungsmitteln. Man vergleiche die Nitrierungsbedingungen der Versuche 7.2.1 bis 7.2.4.