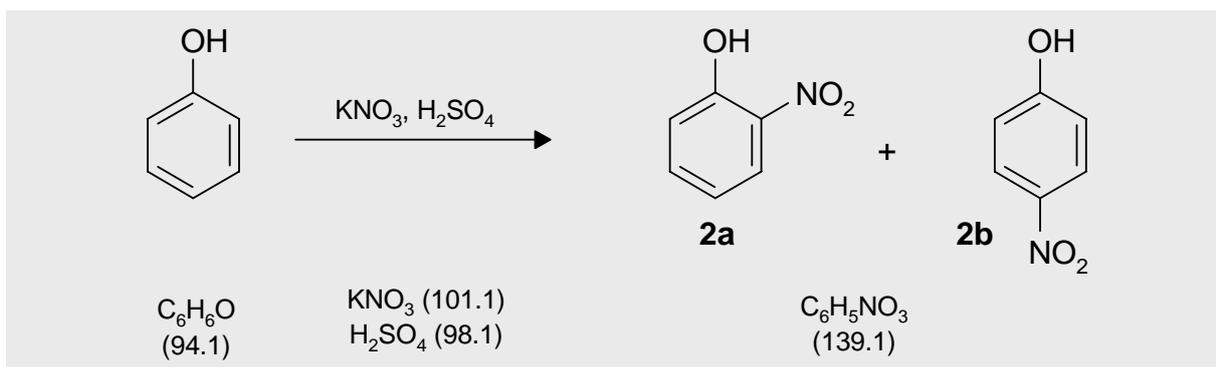


7.2.2 Nitrierung von Phenol zu 2-Nitrophenol (2a) und 4-Nitrophenol (2b)

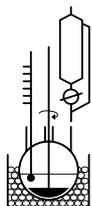


Arbeitsmethoden: Wasserdampfdestillation, Umkristallisation

Chemikalien

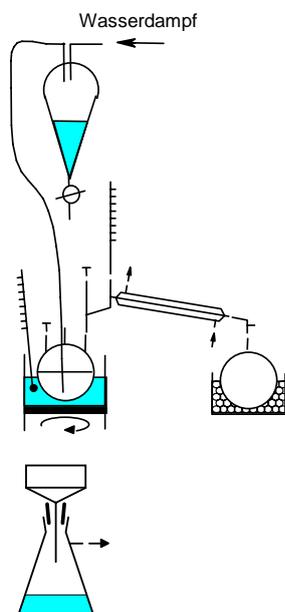
Phenol	Schmp. 40–41 °C, Dampfdruck bei 20 °C: 0.2 hPa. Giftig und ätzend . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Konz. Schwefelsäure	95–98proz., $d = 1.84$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Kaliumnitrat	

Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

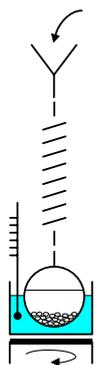
In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter werden 0.50 mol (50.0 g) Kaliumnitrat unter mäßigem Erwärmen in 100 ml Wasser gelöst. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und tropft vorsichtig unter Rühren 0.50 mol (50.6 g, 27.5 ml) konz. Schwefelsäure zu.¹ Nachdem sich das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt hat, lässt man unter Rühren 0.27 mol (25.4 g) Phenol in 100 ml Wasser so zutropfen, dass die Innentemperatur zwischen 20 und 25 °C bleibt. Nach zweistündigem Stehen lassen bei Raumtemperatur füllt man unter Rühren mit Wasser auf das doppelte Volumen auf und stellt den Kolben 30 min in ein Eisbad, es scheidet sich ein Öl ab. Die wässrige Phase wird so gut wie möglich vom abgeschiedenen Öl abdekantiert. Der Waschprozess wird noch zweimal mit je 30 ml Wasser wiederholt ($\rightarrow \text{E}_1$), der ölige Rückstand ist das Rohprodukt **2a/2b**.



Isolierung und Reinigung

Die Trennung der Isomeren **2a** und **2b** erfolgt durch Wasserdampfdestillation.² Der ölige Rückstand wird mit etwa 100 ml Wasser versetzt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat kristallisiert ein gelbes Isomer (**2a**).

Isolierung von 2-Nitrophenol (2a): Das gelbe Produkt **2a** wird abgesaugt ($\rightarrow \text{E}_2$) und im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Eine weitere Reinigung ist normalerweise nicht notwendig. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt der reinen Verbindung. Ausbeute an **2a**: 25–30%, Schmp. 45 °C.



Isolierung von 4-Nitrophenol (2b): Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation kann das zweite Isomere isoliert werden. Dazu wird über Nacht auf etwa 4 °C gekühlt (Kühlschrank) und der ausgefallene Niederschlag (2b) abgesaugt (→ E₂). Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus etwa 100 ml 0.5 M Salzsäure, der 2 g Aktivkohle zugesetzt werden. Man filtriert heiß (→ E₃) und lässt abkühlen. Das Produkt bildet farblose Nadeln, die abgesaugt (→ E₄) und im Exsikkator über Silicagel getrocknet werden. Durch Einengen der Mutterlauge kann weiteres Produkt 2b erhalten werden. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt. Ausbeute an 2b: 5–10%, Schmp. 114 °C.

- 1 Was ist zu beobachten?
- 2 Man diskutiere das Prinzip der Wasserdampfdestillation (siehe "Arbeitsmethoden"). Warum ist nur 2-Nitrophenol Wasserdampf-flüchtig?

Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Wässrige, saure Lösung: Neutralisation mit Natronlauge → Entsorgung (H₂O mit RH).

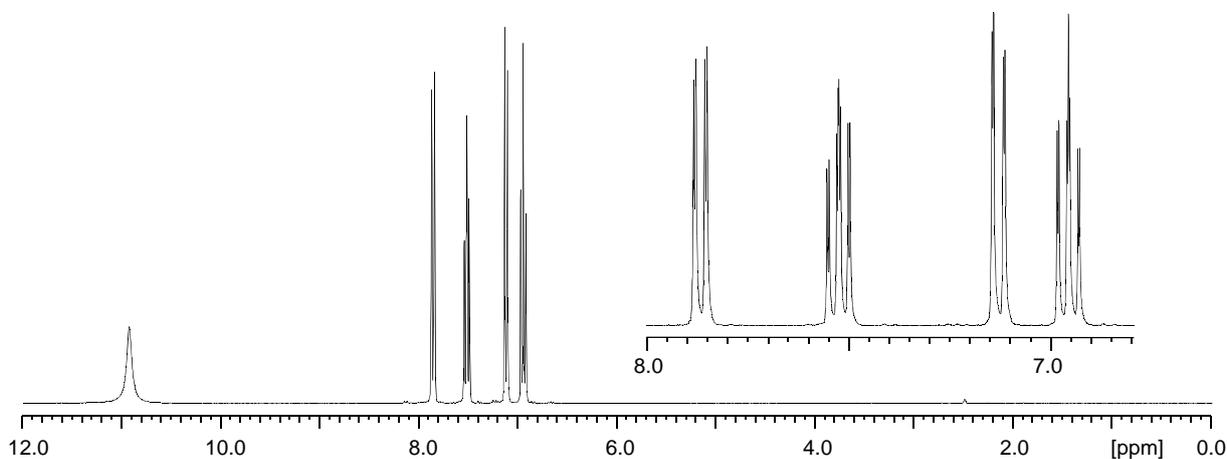
E₂: Wässrige Filtrate → Entsorgung (H₂O mit RH).

E₃: Kontaminierte Aktivkohle → Entsorgung (Org. Feststoffe).

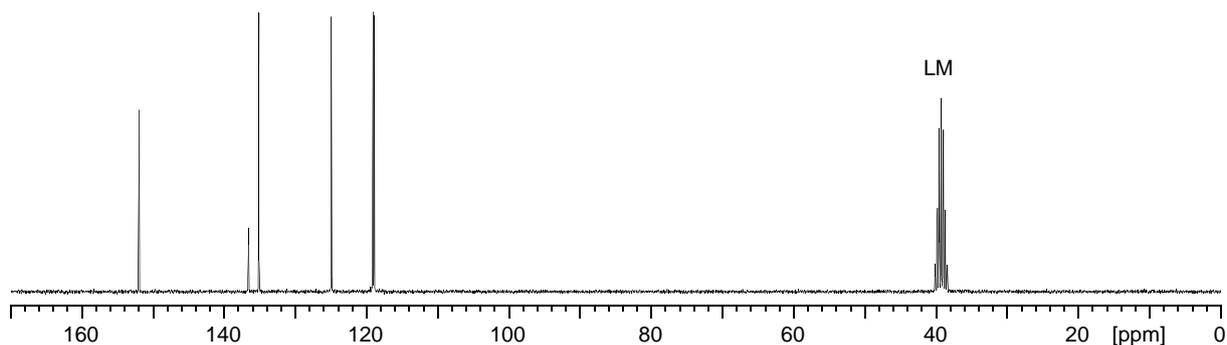
E₄: Mutterlauge der Umkristallisation: Neutralisation mit Natronlauge → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

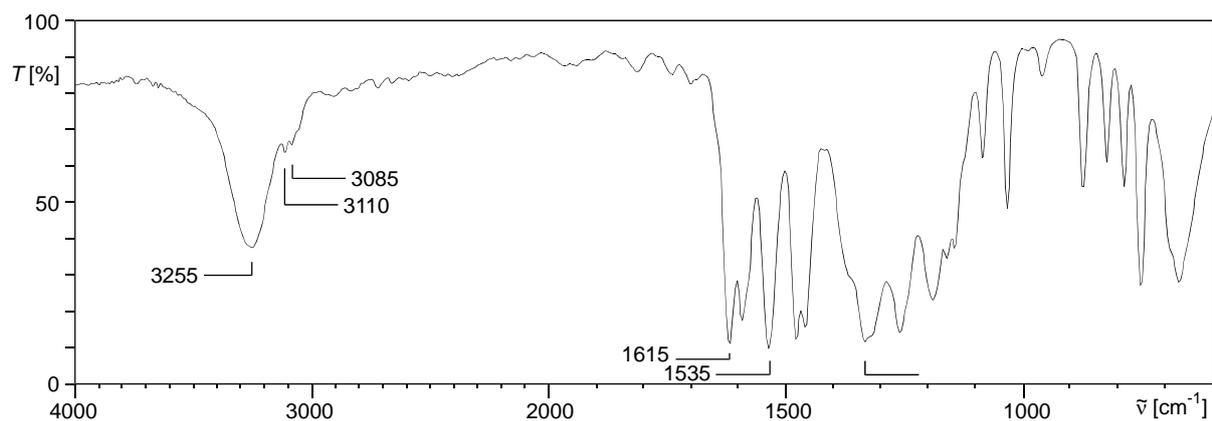
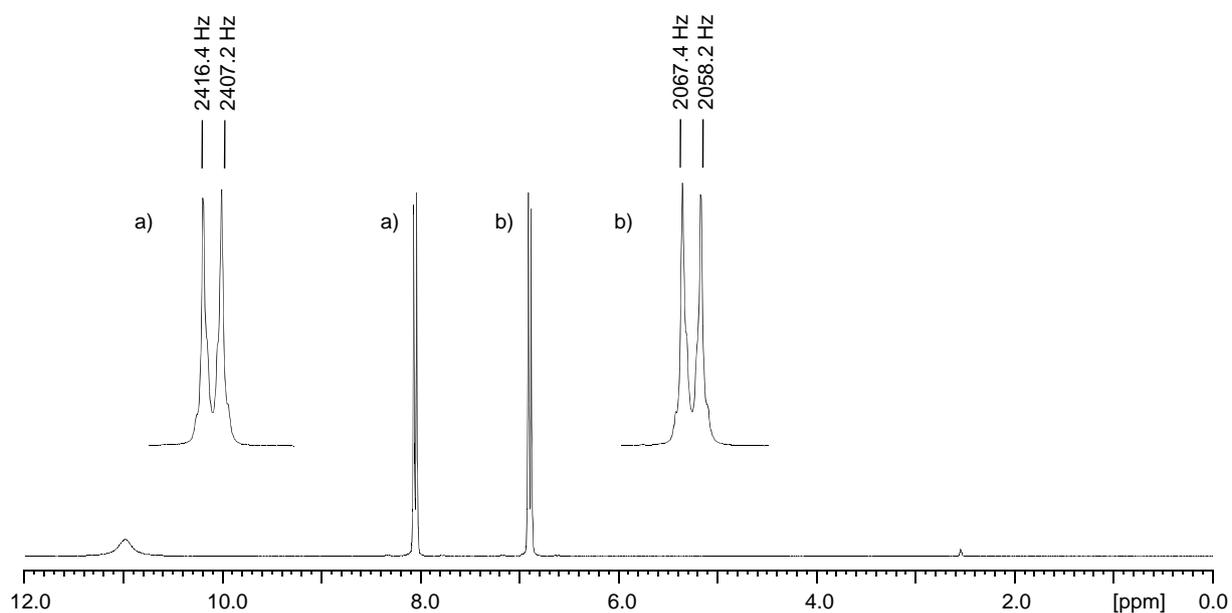
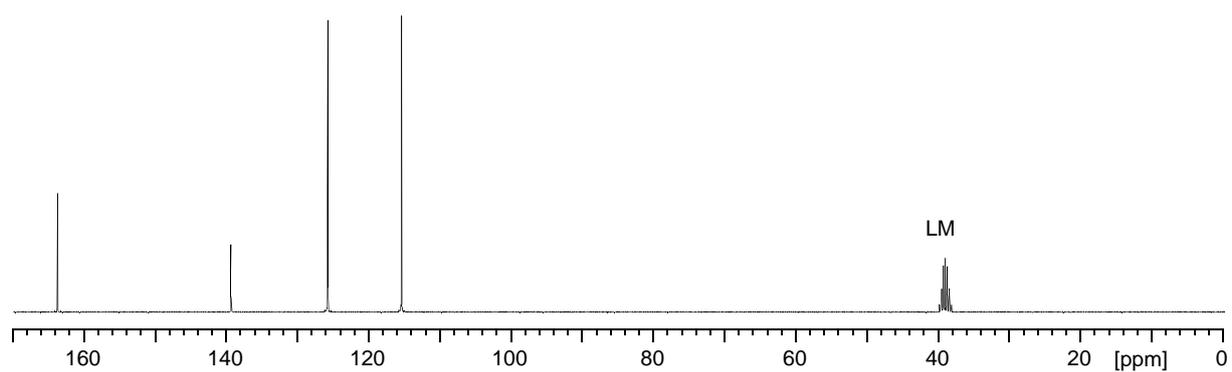
Auswertung des Versuchs

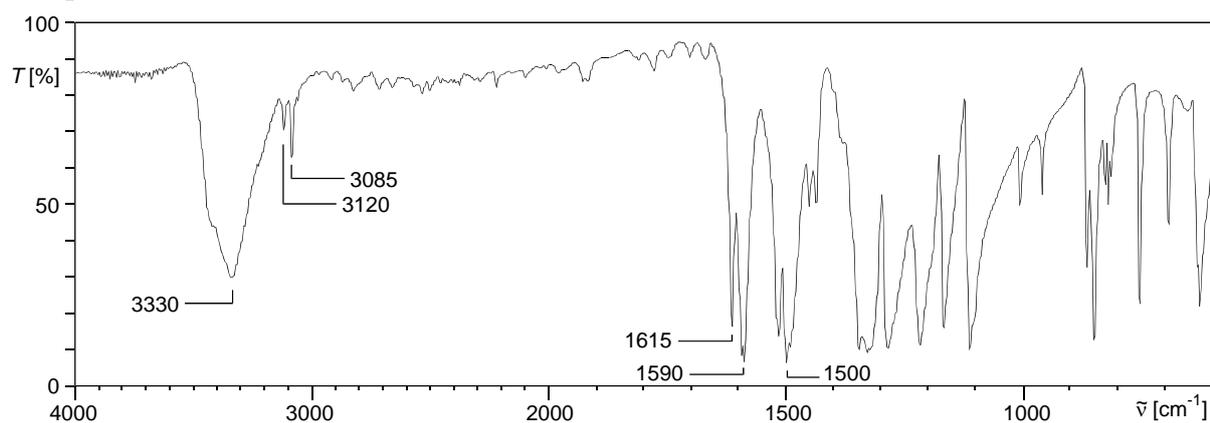
¹H-NMR-Spektrum von 2a (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.96 (1 H), 7.13 (1 H), 7.52 (1 H), 7.88 (1 H), 10.93 (1 H).



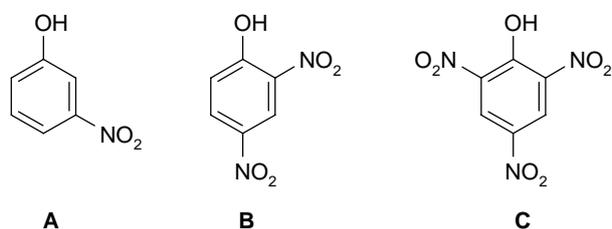
¹³C-NMR Spektrum von 2a (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 118.97 (CH), 119.15 (CH), 125.00 (CH), 135.14 (CH), 136.64 (C), 152.00 (C).



IR-Spektrum von 2a (KBr):**¹H-NMR-Spektrum von 2b (300 MHz, DMSO-d₆):** $\delta = 6.87$ (2 H), 8.03 (2 H), 10.98 (1 H).**¹³C-NMR Spektrum von 2b (75.5 MHz, DMSO-d₆):** $\delta = 115.48$ (CH), 125.86 (CH), 139.42 (C), 163.74 (C).

IR-Spektrum von 2b (KBr):

* Formulieren Sie die zu **2a/2b** führenden Reaktionsmechanismen mit den zugehörigen σ -Komplexen.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen (mit den σ -Komplexen als Zwischenstufen).

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Man vergleiche mit den Reaktionsbedingungen der Versuche 7.2.1 bis 7.2.4. Andere Nitrierungsmethoden sind bei [Versuch 7.2.1](#) beschrieben.