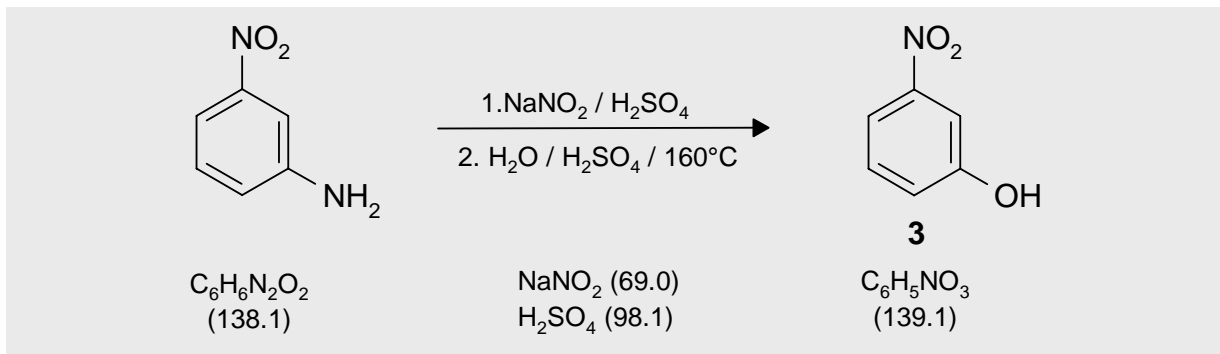


7.4.3 Phenolverkochung von 3-Nitroanilin zu 3-Nitrophenol (3)



Arbeitsmethoden: Feststoffdestillation

Chemikalien

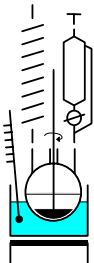
3-Nitroanilin	Schmp. 112–113 °C. Giftig.
Konz. Schwefelsäure	95–98proz., $d = 1.84$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Natriumnitrit	Giftig , brandfördernd.



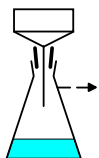
Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem angeklammerten 250-ml-Erlenmeyerkolben legt man 30 ml Wasser und 55 g zerstoßenes Eis vor und gibt 22 ml konz. Schwefelsäure und anschließend 100 mmol (13.8 g) fein gepulvertes 3-Nitroanilin dazu. Man rührt unter Kühlung im Eisbad, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Hierauf lässt man eine Lösung von 100 mmol (6.90 g) Natriumnitrit in 16 ml Wasser unter Rühren so zutropfen, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überschreitet (etwa 10 min). Nach beendeter Zugabe wird noch weitere 10 min bei 5 °C gerührt und anschließend 5 min gewartet, bis sich ein Teil des Diazoniumsalzes als Niederschlag abgesetzt hat.

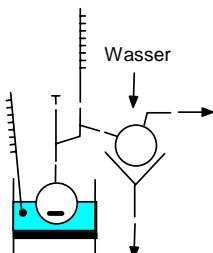


Während der Diazotierung wird in einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter eine Lösung aus 67 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml Wasser (Schwefelsäure zum Wasser geben!) zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur ca. 160 °C). Erst jetzt wird die überstehende Flüssigkeit der kalten Diazoniumsalz-Lösung in den Tropftrichter dekantiert und innerhalb von 20 min in die siedende Mischung getropft (*Vorsicht*: heftige Gasentwicklung!). Anschließend gibt man das ausgefallene, feuchte Diazoniumsulfat mit einem Hornlöffel in kleinen Portionen zu (wiederum heftige Gasentwicklung!) und lässt 5 min weiter sieden.



Isolierung und Reinigung

Man kühlt die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren im Eisbad, wobei sich ein gelbbrauner Niederschlag bildet. Er wird abgesaugt, mit 30 ml eiskaltem Wasser ($\rightarrow \text{E}_1$) gewaschen und auf Filterpapier getrocknet ($\rightarrow \text{E}_2$). Die Reinigung erfolgt durch Feststoffdestillation, der Siedepunkt ist bei 160–170 °C / 16 hPa zu erwarten ($\rightarrow \text{E}_3$). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Kleine Mengen können auch aus heißer 2 M Salzsäure umkristallisiert werden. Ausbeute an **3**: 60–70%, Schmp. 95–96 °C.



Hinweise zur Entsorgung (E)

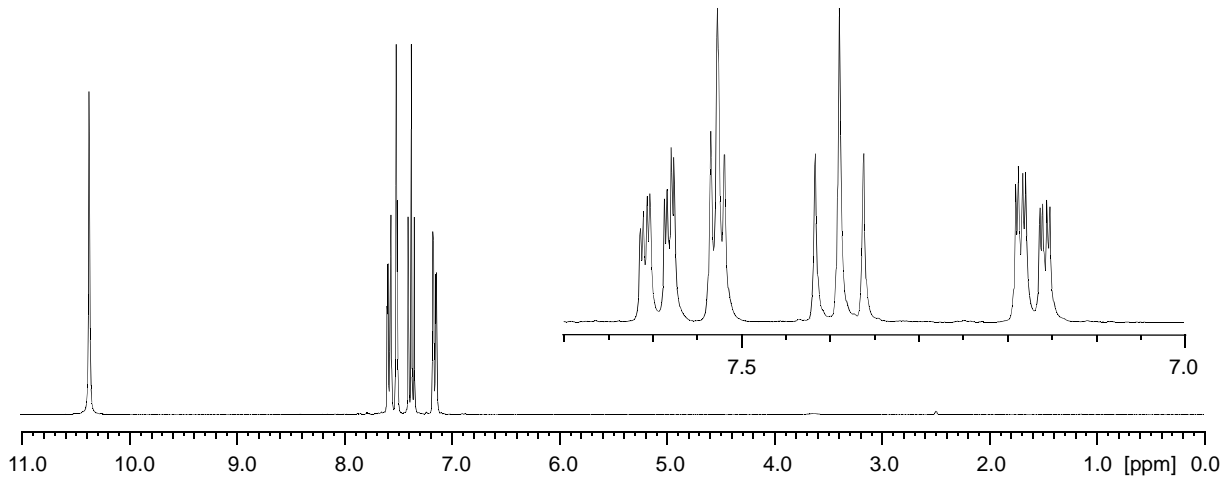
E₁: Wässriges, saures Filtrat: Neutralisation mit Natronlauge → Entsorgung (H₂O mit RH).

E₂: Filterpapier → Entsorgung (Org. Feststoffe).

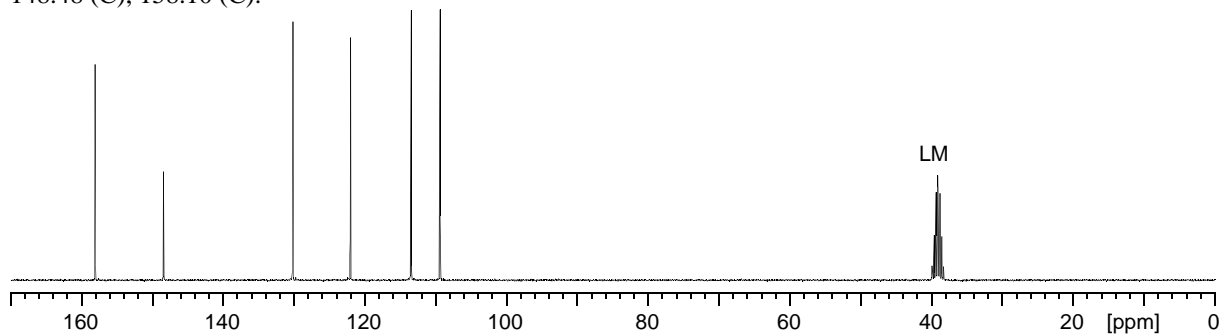
E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

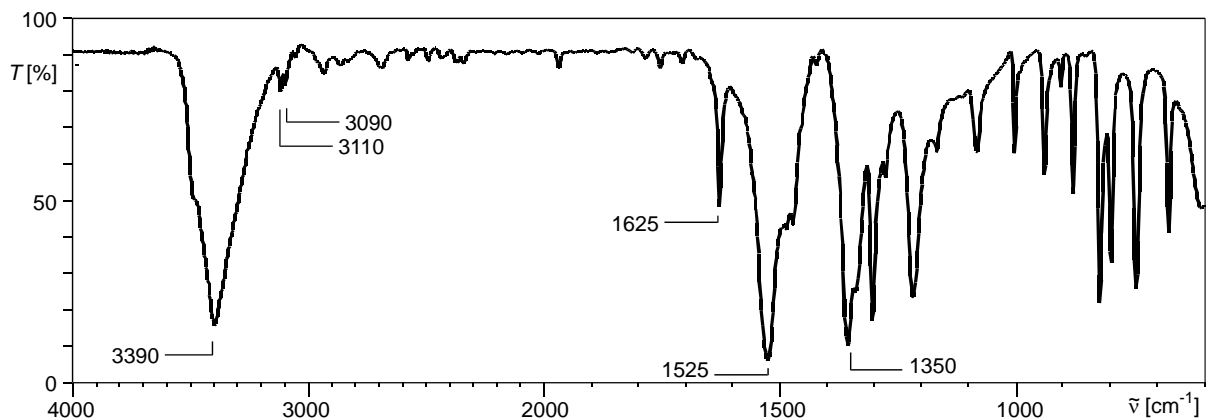
¹H-NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.13–7.20 (1 H), 7.34–7.43 (1 H), 7.50–7.54 (1 H), 7.56–7.62 (1 H), 10.38 (1 H).



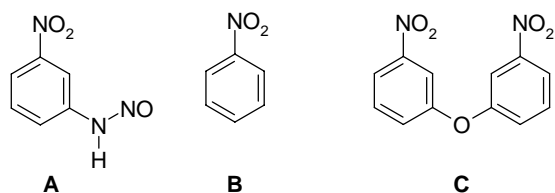
¹³C-NMR Spektrum von **3** (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 109.45 (CH), 113.54 (CH), 122.12 (CH), 130.22 (CH), 148.48 (C), 158.10 (C).



IR-Spektrum von **3** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **3** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich A–C ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen mit allen Zwischenstufen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Wasser unter Stickstoffabspaltung wird als Phenolverkochung bezeichnet. Die Reaktion kann unabhängig vom Gegenion des Salzes durchgeführt werden. Üblicherweise werden jedoch Hydrogensulfate gegenüber Chloriden oder Nitraten bevorzugt, da letztgenannte als Nucleophile in Konkurrenz treten können.