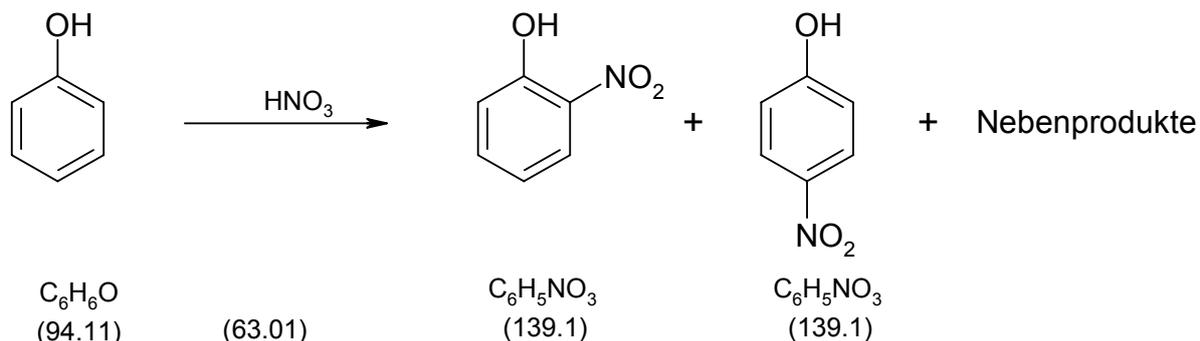


6018 Nitrierung von Phenol zu 2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Elektrophile Substitution am Aromaten, Nitrierung

Aromat, Phenol, Nitroaromat

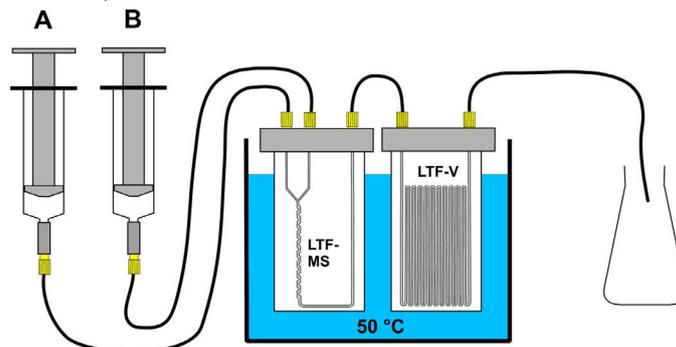
Arbeitsmethoden

Mikroreaktor, Extraktion, Destillation, azeotrope Destillation, Abfiltrieren, Umkristallisieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 30 mmol)

Geräte

Mikroreaktor mit Mischer und Verweiler (LTF-MS und LTF-V), 2 regelbare Spritzenpumpen mit 20 mL-Kunststoffspritzen, 3 Erlenmeyerkolben 100 mL, 2 Messkolben 25 mL, Wasserbad, Scheidetrichter, Rotationsverdampfer, Destillationsapparatur, Büchnertrichter, Absaugflasche, Rundkolben, Rückflusskühler



Chemikalien

| | |
|---------------------------------------|---------------------|
| Phenol (Schmp. 41 °C) | 4.70 g (50.0 mmol) |
| Salpetersäure, 65% (Sdp. 56 °C) | 5.40 mL (75.0 mmol) |
| Essigsäure (Sdp. 118 °C) | ca. 25 mL |
| Dichlormethan (Sdp. 40 °C) | ca. 100 mL |
| Aktivkohle | 0.5 g |
| Aceton | ca. 40 mL |
| Kieselgel (Trockenmittel) | ca. 30 g |
| Salzsäure, halbkonzentriert (ca. 15%) | 10 mL |

Herstellung der Lösungen

4.70 g Phenol werden in einen 25 mL Messkolben eingewogen, in Essigsäure gelöst und auf 25 mL Lösung aufgefüllt. In einem zweiten 25 mL Messkolben werden 5.40 ml 65 %ige Salpetersäure mit Wasser auf 25 mL aufgefüllt.

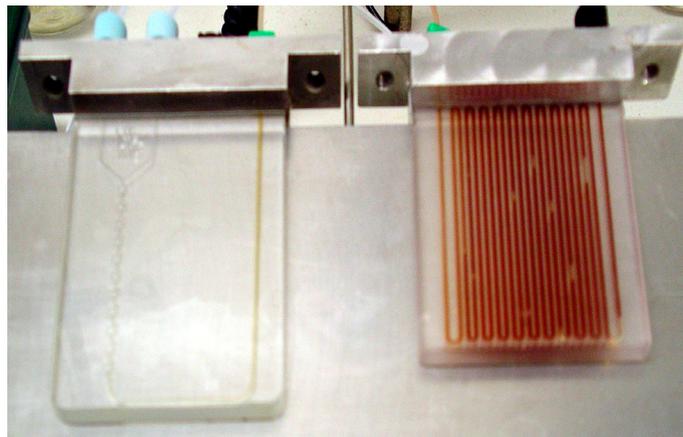
Durchführung der Reaktion

Zwei regelbare Spritzenpumpen werden mit den Eingängen des Mischers verbunden und ein Verweiler nachgeschaltet. Mischer und Verweiler werden in einem Wasserbad auf 50 °C temperiert. Zwei Spritzen mit Wasser werden in die Spritzenpumpen eingelegt und der Reaktor auf beiden Kanälen mit jeweils etwa 10 mL gespült. Die Flussrate wird bei beiden Pumpen auf 1 mL/min eingestellt, das Wasser in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Die Pumpen werden angehalten, die Spritzen mit dem Wasser werden durch zwei Spritzen mit den Reagenslösungen ersetzt (20 mL Phenol-Lösung und 20 mL Salpetersäure) und die Pumpen wieder gestartet.

Wenige cm nach der Mischung ist eine Gelbfärbung zu beobachten, die sich im Verlauf der Verweilstrecke nach rötlich-braun vertieft, dabei entsteht ein Gas (Blasenbildung). Wenn die rötlich-braune Reaktionsmischung den Ausgang erreicht hat, wird noch eine Minute gewartet, bis der Reaktor das Gleichgewicht erreicht hat. Jetzt wird die Produktmischung in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen, in dem ca. 50 g Eis vorgelegt wurden. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten gesammelt (das entspricht bei der gegebenen Flussrate 30 mL Gesamtvolumen mit einem theoretischen Gehalt von 30 mmol Produkt).

Nach Ablauf der 15 Minuten werden die Pumpen gestoppt, das Auffanggefäß wieder gewechselt und der Reaktor auf beiden Kanälen zuerst mit je 10 mL Wasser, gefolgt von je 20 mL Aceton und danach wieder mit Wasser gespült.



Aufarbeitung

Die aufgefangene Produktmischung wird in einen Scheidetrichter überführt und viermal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wird das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Die Trennung der Isomere erfolgt durch Wasserdampfdestillation: Der Destillationsrückstand wird mit 60 mL Wasser versetzt und in einer großen Destillationsapparatur (NS 29) mit

eisgekühltem Vorlagekolben so lange erhitzt, bis kein gelbes Öl mehr übergeht (es werden etwa 30 mL Destillat erwartet). Das 2-Nitrophenol sammelt sich im Vorlagekolben als gelber Feststoff. Bei der Destillation kann das 2-Nitrophenol bereits in der Destillationsbrücke erstarren. In diesem Fall wird die Wasserkühlung abgestellt und gewartet, bis der Feststoff wieder schmilzt. Das auskristallisierte 2-Nitrophenol wird über einen kleinen Büchnertrichter abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute 2-Nitrophenol: 1.65 g (11.8 mmol, 39%), Schmp. 45 °C.

Zu dem etwas abgekühlten Destillationsrückstand werden 0.5 g Aktivkohle gegeben, ein Rückflusskühler aufgesetzt und die Mischung etwa 10 Minuten am Rückfluss erhitzt. Die noch heiße Mischung wird über einen Faltenfilter in einen Erlenmeyerkolben filtriert. Nachdem sich das orange Filtrat etwas abgekühlt hat, wird 1 mL halbkonzentrierte Salzsäure dazugegeben und das Filtrat zur Kristallisation noch einige Zeit in ein Eisbad oder einen Kühlschrank gestellt. Das ausgefallene 4-Nitrophenol wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im evakuierten Exsikkator über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute 4-Nitrophenol: 0.75 g (5.4 mmol, 18%); schwach beige Nadeln, Schmp. 114 °C.

Abfallbehandlung

Alle wässrigen Lösungen werden neutralisiert.

Entsorgung

| Abfall | Entsorgung |
|--|--|
| Wässrige Phase aus der Extraktion | Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig |
| Wässrige Phase aus der Wasserdampfdestillation | Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei |
| Abfiltrierte Aktivkohle | Organischer Feststoffabfall, quecksilberfrei |

Zeitbedarf

6 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach der Extraktion

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Optimierungsmöglichkeiten

Die Nitrierung von Phenol erfordert eine gewisse Temperatur zum Starten der Reaktion, verläuft danach aber autokatalytisch. Essigsäure dient als Lösungsmittel für Phenol und senkt gleichzeitig die benötigte Starttemperatur ab. Im Vergleich zur klassischen Reaktionsführung im Reaktionskolben liefert die Durchführung im Mikroreaktor höhere Ausbeuten mit weniger polymeren Nebenprodukten.

Phenol kann auch als Lösung in verdünnter Essigsäure eingesetzt werden: Mit abnehmender Konzentration der Essigsäure ist eine Erhöhung der Reaktionstemperatur erforderlich, dabei treten auch zunehmend Ablagerungen polymerer Nebenprodukte in den Reaktionskanälen

auf. Die Produktivität lässt sich durch höhere Konzentrationen der Eduktlösungen weiter steigern, die Reaktionstemperatur kann dabei etwas erniedrigt werden.

Analytik

GC

GC-Bedingungen:

Säule: DB-1, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μm

Aufgabesystem: Injektortemperatur 300 °C, Splitinjektion, eingespritzte Menge 0,2 μL

Trägergas: He, Säulenvordruck 140 kPa

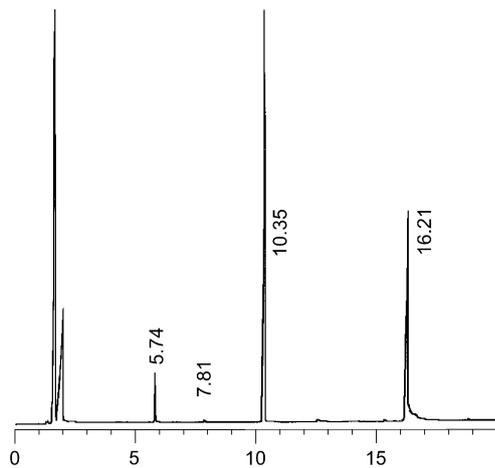
Ofentemperatur: 50 °C (3 min), Heizrate 10 °C/min bis 300 °C

Detektor: FID, 300 °C

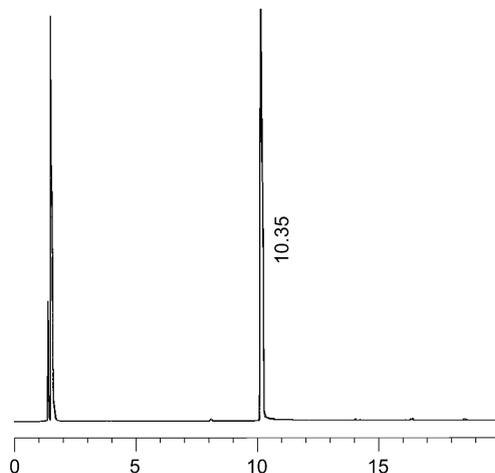
Integrator: Spectra-Physics

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

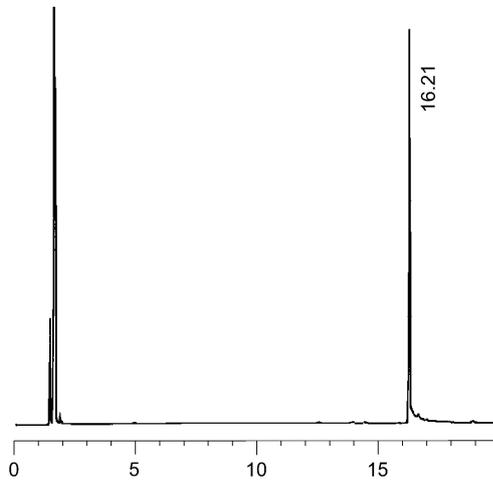
GC vom Rohprodukt (Dichlormethan-Extrakt)



GC vom Reinprodukt 2-Nitrophenol

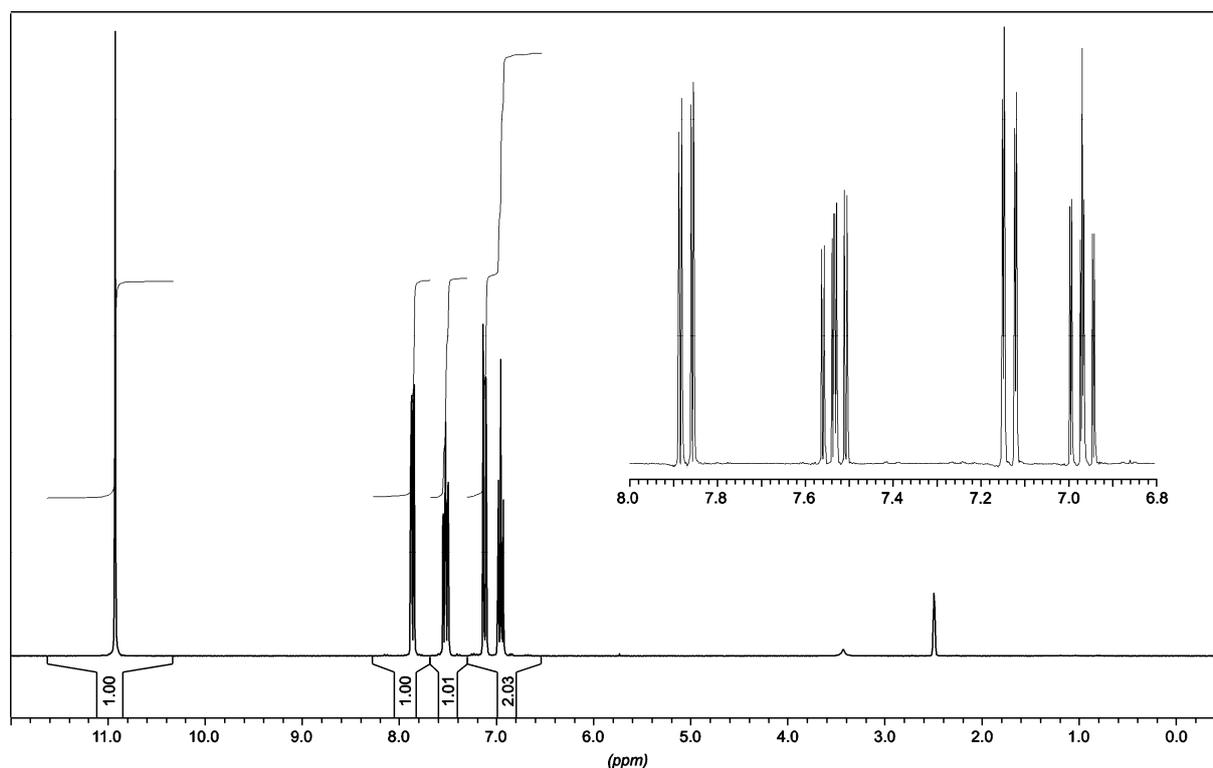


GC vom Reinprodukt 4-Nitrophenol

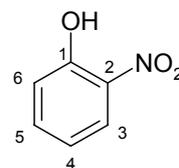


| Retentionszeit (min) | Verbindung | Flächen-Prozent | | |
|----------------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------|
| | | Rohprodukt | Reinprodukte | |
| | | | 2-Nitrophenol | 4-Nitrophenol |
| 5.7 | p-Benzochinon | 3.6 | | |
| 7.8 | Phenol | 0.1 | | |
| 10.3 | 2-Nitrophenol | 58.1 | > 95.5% | |
| 15.7 | 2,4-Dinitrophenol | -- | | |
| 16.2 | 4-Nitrophenol | 38,2 | | > 95.5% |

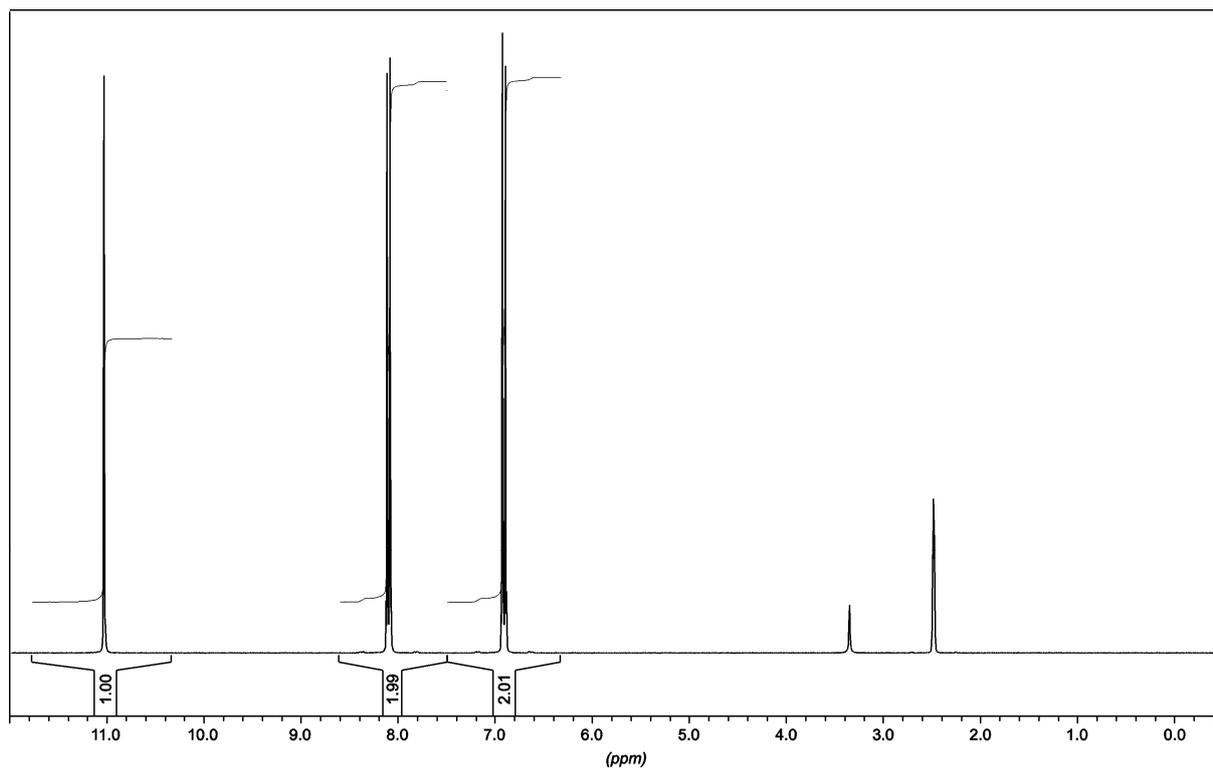
¹H NMR-Spektrum vom Produkt 2-Nitrophenol (300 MHz, DMSO-D₆)



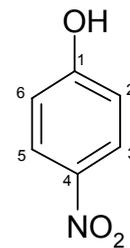
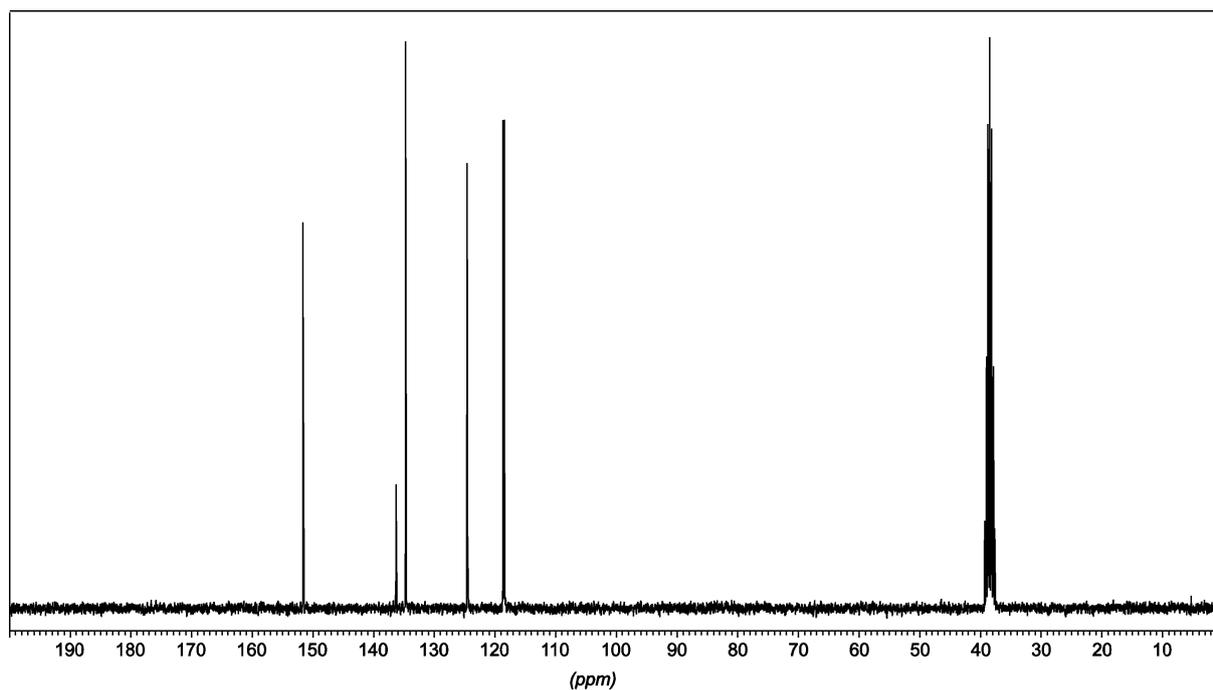
| δ (ppm) | Multiplizität | Anzahl H | Zuordnung |
|----------------|---|----------|-----------|
| 6.96 | ddd $^3J_{4,3} = 8.3$ Hz $^3J_{4,5} = 7.2$ Hz $^4J_{4,6} = 1.3$ Hz | 1 | 4-H |
| 7.13 | ddd $^3J_{6,5} = 8.4$ Hz $^4J_{6,4} = 1.3$ Hz $^5J_{6,3} = 0.3$ Hz | 1 | 6-H |
| 7.53 | ddd $^3J_{5,6} = 8.4$ Hz $^3J_{5,4} = 7.2$ Hz $^4J_{5,3} = 1.7$ Hz | 1 | 5-H |
| 7.87 | ddd $^3J_{3,4} = 8.3$ Hz $^4J_{3,5} = 1.7$ Hz | 1 | 3-H |



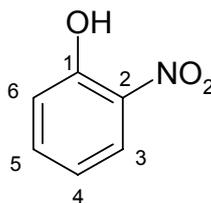
| | | | |
|-------|------------------------------|---|------|
| | $^5J_{3,6} = 0.3 \text{ Hz}$ | | |
| 10.93 | s | 1 | OH |
| 2.50 | | | Lsgm |

^1H NMR-Spektrum vom Produkt 4-Nitrophenol (300 MHz, DMSO- D_6)

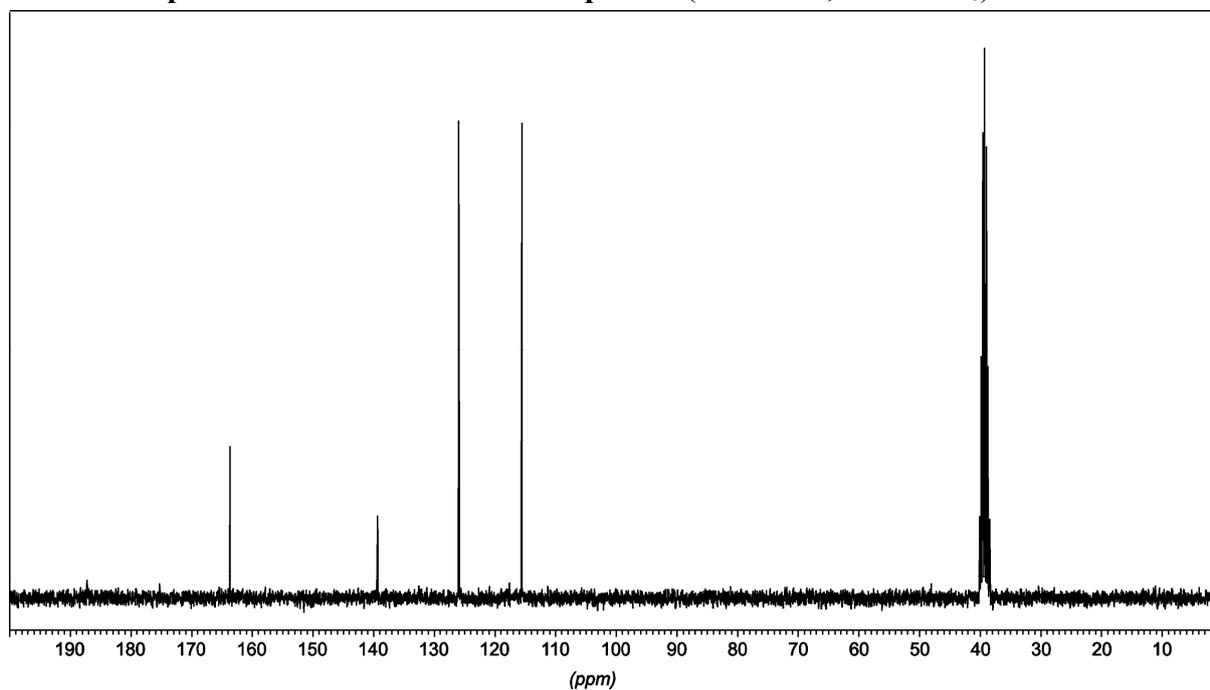
| δ (ppm) | Multiplizität | Anzahl H | Zuordnung |
|----------------|-----------------------|----------|-----------|
| 6.87 | <u>AA'</u> <u>BB'</u> | 2 | C-2, C-6 |
| 8.03 | <u>AA'</u> <u>BB'</u> | 2 | C-3, C-5 |
| 10.98 | s (breit) | 1 | OH |
| 2.50 | | | Lsgm |

 **^{13}C NMR-Spektrum vom Produkt 2-Nitrophenol (75.5 MHz, DMSO- D_6)**

| δ (ppm) | Zuordnung |
|----------------|-----------|
| 118.95 | C-6 |
| 119.17 | C-4 |
| 125.01 | C-3 |
| 135.14 | C-5 |
| 136.69 | C-2 |
| 151.96 | C-1 |
| 38.31–39.98 | Lsgm. |



^{13}C NMR-Spektrum vom Produkt 4-Nitrophenol (75.5 MHz, DMSO- D_6)



| δ (ppm) | Zuordnung |
|----------------|-----------|
| 115.48 | C-2, C-6 |
| 125.86 | C-3, C-5 |
| 139.42 | C-4 |
| 163.74 | C-1 |
| 38.31–39.98 | Lsgm. |

