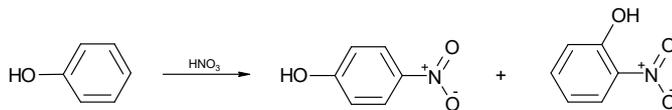


6.1.3. 2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol

Reaktion:



Ansatz:

3,0 g Phenol

4 mL 65 %ige Salpetersäure

125 mL Dichlormethan

Natriumsulfat

Vorschrift: Achtung! Nitrierungen gehören zu den gefährlichen chemischen Reaktionen. Sie sollen unter besonderen Schutzmaßnahmen durchgeführt werden. Die Zugabe der Salpetersäure muss bei geschlossenem Abzug erfolgen. 9 mL verdünnte und auf 5 °C abgekühlte Salpetersäure aus 4 mL konz. Salpetersäure und 5 mL Wasser wird langsam und unter Rühren zu 3 g Phenol getropft. Die Reaktionsmischung soll anschließend jeweils 15 Minuten bei 20-25 °C und 30-35 °C gerührt werden. Die Beendigung der Reaktion erfolgt durch Zugabe von 7 mL Eiswasser. Zur Isolation der Produkte wird die Reaktionslösung dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Dann werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 10 mL Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Das dunkelrote Reaktionsprodukt, welches vorwiegend aus 2- und 4-Nitrophenol sowie 2,4-Dinitrophenol besteht, wird säulenchromatographisch getrennt.

Bemerkungen:

(1) Die Reaktion soll dünn-schichtchromatographisch verfolgt werden. Bedingungen: Silicagelfolien. Laufmittel: Toluol/Diethylether 4:1 (genau abmessen); Detektion: UV-Licht; R_f -Werte: 2-Nitrophenol: 0,8; 4-Nitrophenol: 0,3; Fertigen Sie DCs nach 5, 15 und 30 Minuten an. Tragen Sie auch das Edukt auf. Die DCs sind ins Laborjournal einzukleben.

(2) Lassen Sie vom Rohprodukt und den Produkten NMR-Spektren anfertigen!

Säulenchromatographie:

Ziel der Säulenchromatographie ist es 2-Nitrophenol, 4-Nitrophenol und, wenn vorhanden, 2,4-dinitrophenol sauber zu erhalten. Die Säulenchromatographie wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Eine Anleitung finden Sie in den Hinweisen zu den Labortechniken. Außerdem ist das Demo in Open Olat zu empfehlen!

Bedingungen: Säule: Länge: 18 cm, Durchmesser: 1,4 cm; Füllmaterial: ca. 6,0 g Kieselgel 60 grob - Korngröße 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM); Füllhöhe: 9 cm; Suspensionsmittel: Dichlormethan;

Aufgabemenge: 75 mg des dunkelroten Produkts in sehr wenig Dichlormethan gelöst;

Elution: mit 100 mL Dichlormethan, das in Reagenzgläsern in 10 mL Portionen aufgefangen wird;

Detektion: Der Nachweis der Nitrophenole in den einzelnen Fraktionen erfolgt dünn-schichtchromatographisch auf Silicagelfolien. Laufmittel: Toluol/Diethylether 4:1 (genau abmessen); Detektion: UV-Licht; R_f -Werte: 2-Nitrophenol: 0,8; 4-Nitrophenol: 0,3; Als Vergleich dient das Produktgemisch. Bedenken Sie, dass Sie sehr verdünnte Lösungen tüpfeln. Deshalb sollte das 10- bis 20mal erfolgen. Bestimmen Sie Ihre R_f -Werte!

Aufarbeitung: Die Fraktionen, die nur 2-Nitrophenol (R_f -Wert: 0,8) enthalten, werden über Natriumsulfat getrocknet und in einen ausgewogenen Rundkolben überführt und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Vereinigen Sie aber nur Fraktionen, die wirklich identisch sind. Bedenken Sie, dass die DCs, im Falle von zwei und mehr Substanzen, keine Aussage zum Mengenverhältnis der Bestandteile zulassen.

Analyse: Von dem Produkt werden das Gewicht und der Schmelzpunkt bestimmt sowie ein NMR-Spektrum und, falls möglich, ein IR-Spektrum aufgenommen.

Ebenso wird mit den Fraktionen verfahren, die nur 4-Nitro-phenol (R_f -Wert: 0,3) oder nur 2,4-Dinitrophenol enthalten.

Mechanismus: elektrophile Substitution an Aromaten - Nitrierung

Produkt: 2-Nitrophenol: Schmp.: 43 °C; 4-Nitrophenol: Schmp.: 110°C

Literatur:

[1] I.B.Ruppel, F.L.Cuneo und J.G.Krause, *J.Chem.Educ.*, **1971**, 48 (9), 635

[2] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, **1999**, 20. Auflage, 341 -342

Gefährdung: Salpetersäure wirkt ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Salpetersäure ist brandfördernd (O), jeden Kontakt mit brennbaren Stoffen vermeiden. Phenol ist giftig (T), jeglichen Kontakt mit dem menschlichen Körper sowie Einatmen der Dämpfe vermeiden. Dichlormethan, 2-Nitrophenol und 3-Nitrophenol sind gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, Abzug schließen

Entsorgung: Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Waschwasser in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Dichlormethan in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel. Kieselgel nach Abdunsten des Dichlormethans unter dem Abzug in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

| Substanz | Molmasse g/mol | Schmelzpunkt °C | Siedepunkt °C | Gefahrstoffsymbol | H-Sätze | P-Sätze |
|--------------------|----------------|-----------------|---------------|-------------------|------------------------------------|---|
| 2-Nitrophenol | 139,11 | 43-45 | 216 | Xn,N | H302, H315, H319, H335, H412 | P261, P264, P273, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501 |
| 4-Nitrophenol | 139,11 | 112-114 | ~ 279 (Z) | Xn | H302, H312, H332, H373 | P260, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P314, P322, P330, P363, P501 |
| Phenol | 94,11 | 39,5-41,5 | 181,8 | T, C | H301, H311, H314, H331, H341, H373 | P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+P310, P301+P330+P331, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P313, P321, P403+P233, P405, P501 |
| Salpetersäure 65 % | | -42 | 120,5 | C | H272, H314 | P210, P220, P221, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P405, P501 |
| Dichlormethan | 84,93 | -97 | 40 | Xn | H351 | P201, P202, P281, P308+P313, P405, P501 |
| Natriumsulfat | 142,04 | 888 | | | | |

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

| Substanz | Schutzmaßnahmen allgemein | Schutzmaßnahmen Körper | Anweisungen zur ersten Hilfe Haut | Anweisungen zur ersten Hilfe Augen | Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation | Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken | Störverhalten bei kleinen Unfällen |
|--------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|---|------------------------------------|
| 2-Nitrophenol | D | BK | KW | WA | L | WEA | PC |
| 4-Nitrophenol | DK | BK | KW | WA | LA | WEA | WCSchP |
| Phenol | ADLT Lichtschutz | BHK | WKF | WA | LA | WKA | WSch |
| Salpetersäure 65 % | DLK | BK | WFK | WA | LA | WA | WCSch |
| Dichlormethan | ADKL | BHK | KW | WA | L | WKA | CSchP |
| Natriumsulfat | AD | BK | W | W | L | | |

Kürzel

| Allgemeine Schutzmaßnahmen | | Körperschutzmaßnahmen | | Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen | |
|----------------------------|---|-----------------------|----------------------------|---|--|
| A | Arbeiten nur unter dem Abzug | A | Atemschutzmaske mit Filter | T | Trockenlöscher verwenden |
| D | Behälter dicht verschlossen halten | B | Schutzbrille | W | mit Wasser löschen |
| K | Behälter kühl aufbewahren | G | Gesichtsschutzschirm | F | mit flüssigkeitsbindendem Mittel aufnehmen |
| L | Aufbewahrung und Verarbeitung an gut belüfteten Ort | H | Schutzhandschuhe | C | CO ₂ -Löscher verwenden |
| S | Sichern mit Schutzscheibe | K | Schutzkittel oder Schürze | S | Mit Sand löschen |
| T | Behälter trocken halten | | | Sch | Schaumlöscher |
| G | Behälter im Gefrierschrank lagern | | | P | Pulverlöscher |

| Anweisungen zur Ersten Hilfe | | | | | | | |
|------------------------------|--|------------------|--|----------------|---|------------------|---|
| bei Hautkontakt | | bei Augenkontakt | | bei Inhalation | | bei Verschlucken | |
| K | Kontaminierte Kleidung sofort entfernen | T | gesondert aufgeführte Augentropfen benutzen | L | Frischlufzt zuführen | F | gesondert aufgeführte Flüssigkeit trinken |
| F | mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen | F | mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen | B | Atmung kontrollieren, künstliche Beatmung | W | Wasser trinken |
| W | mit Wasser spülen, waschen oder duschen | W | mit Wasser spülen | A | Arzt aufsuchen | A | Arzt aufsuchen |
| V | Verband als Infektionsschutz erforderlich | V | Augenverband erforderlich | D | Dexamethason-Spray anwenden | E | Erbrechen auslösen |
| A | Arzt aufsuchen | A | Augenarzt aufsuchen | | | K | Aktivkohleschlammung trinken |