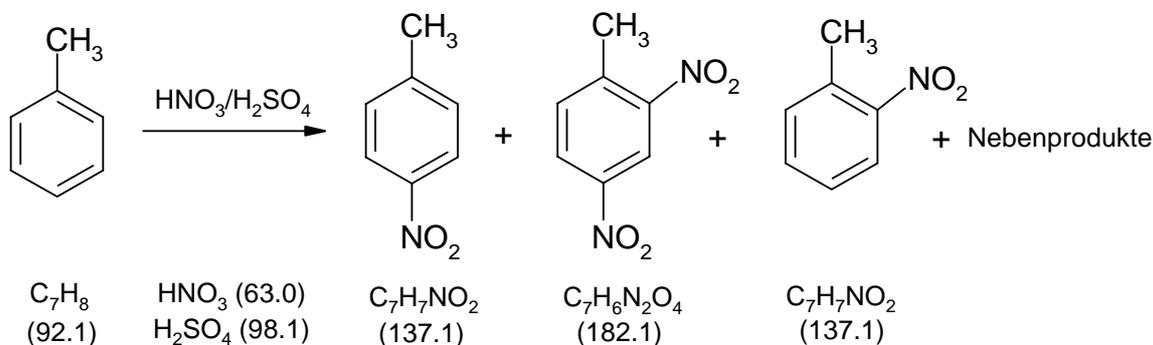


1001 Nitrierung von Toluol zu 4-Nitrotoluol, 2-Nitrotoluol und 2,4-Dinitrotoluol



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Elektrophile Substitution an Aromaten, Nitrierung

Nitroaromat, Aromat

Arbeitsmethoden

Destillieren unter vermindertem Druck, Zutropfen mit Tropftrichter, Arbeiten mit Waschflaschen, Extrahieren, Ausschütteln, Umkristallisieren, Abfiltrieren, Abrotieren, Rühren mit Magnetrührer, Ableiten von Gasen, Kühlen mit Kältebad, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

250 mL Erlenmeyer-Weithalskolben, 250 mL Dreihalskolben, Scheidetrichter, Innenthermometer, 2 Waschflaschen, Übergangsstück mit Schliff und Olive, Tropftrichter mit Druckausgleich, Büchnertrichter, Absaugflasche, Vakuumpumpe, Destillationsapparatur, Exsikkator, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Eis-Kochsalz-Kältebad, Ölbad

Chemikalien

Toluol (Sdp. 111 °C) (über Natrium destilliert)	9.21 g (10.6 mL, 100 mmol)
konz. H_2SO_4	12.5 mL (228 mmol)
konz. HNO_3	10.6 mL (153 mmol)
2 N NaOH-Lösung	100 mL
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	60 mL
Natriumhydrogencarbonat	etwa 1 g (für 10 mL gesättigte wässrige Lösung)
Na_2SO_4 zum Trocknen	etwa 5 g

Ethanol (Sdp. 78 °C) zum Umkristallisieren
Methanol (Sdp. 65 °C) zum Umkristallisieren
Kochsalz für Kältebad
Eis

Durchführung der Reaktion

Herstellung der Nitriersäure: In einem 250 mL Erlenmeyerkolben werden 10.6 mL (153 mmol) eisgekühlte konz. HNO₃ vorgelegt und langsam unter Umschütteln und Eiskühlung portionsweise mit 12.5 mL (228 mmol) konz. H₂SO₄ versetzt. Die Nitriersäure wird in einem Eis-Kochsalz-Kältebad auf -5 °C gekühlt.

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 250 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Innenthermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich. An dem freien Schliff wird über ein Übergangsstück mit Schliff und Olive ein Schlauch zur Ableitung der möglicherweise entstehenden nitrosen Gase angeschlossen. Der Schlauch wird mit einer leeren Sicherheitswaschflasche verbunden und diese mit einer Waschflasche, die 100 mL wässrige 2 N NaOH-Lösung enthält.

Im Reaktionskolben werden 9.21 g (10.6 mL, 100 mmol) über Natrium frisch destilliertes Toluol mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung auf -10 °C gekühlt. Die gekühlte Nitriersäure wird portionsweise (damit sie sich nicht im Tropftrichter erwärmt) in den Tropftrichter der Reaktionsapparatur überführt und unter Eiskühlung und Rühren so zugetropft, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überschreitet (etwa 1.5 Stunden). In einem Eis-Wasser-Bad lässt man das Reaktionsgemisch unter Rühren sehr langsam auf Raumtemperatur kommen. Die Erwärmung sollte so langsam erfolgen, dass sich dabei möglichst keine sichtbaren nitrosen Gase entwickeln. Anschließend rührt man noch 2 Stunden bei Raumtemperatur weiter.

Aufarbeitung

Die Reaktionsmischung wird in ein 250 mL Becherglas mit 50 g Eis gegossen. Die Mischung wird in einen Scheidetrichter gefüllt, einmal mit 40 mL und dann noch zweimal mit je 10 mL Cyclohexan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit 10 mL Wasser, 10 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung und wieder mit 10 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Na₂SO₄ (1-2 Teelöffel) getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Solvens am Rotationsverdampfer abdestilliert. Ein öliger Rückstand bleibt als Rohprodukt.

Rohausbeute: 10.1 g

Das Rohprodukt wird bei etwa 20 hPa destilliert, die Vorlage muss dabei gekühlt werden. Das gewünschte Produkt geht im Siedebereich von 100–130 °C (20 hPa) über. Man erhält 8.50 g gelbes flüssiges Destillat und 1.30 g festen Destillationsrückstand.

Das Destillat wird bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Das auskristallisierte Produkt wird über einen kalten Büchnertrichter abgesaugt und aus wenigen mL Methanol umkristallisiert. Die Umkristallisation muss bei Bedarf mehrmals wiederholt werden.

Ausbeute: 1.80 g (13.1 mmol, 13%) 4-Nitrotoluol; Schmp. 49 °C

Der feste Destillationsrückstand wird aus wenigen mL Ethanol umkristallisiert. Das kristalline Produkt wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und im evakuierten Exsikkator über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute: 500 mg (2.75 mmol, 3%) 2,4-Dinitrotoluol; Schmp. 69 °C

Anmerkungen

Die Ausbeute an 2-Nitrotoluol kann nicht angegeben werden, da eine vollständige Trennung der Produkte nicht erreicht wird.

Eine Verkleinerung des Ansatzes auf eine Größe von 10 mmol ist nicht sinnvoll, da in diesem Fall die Trennung der geringen Mengen des Rohproduktgemisches in reine Komponenten sehr schwierig durchzuführen ist.

Abfallbehandlung

Recycling

Das abrotierte Cyclohexan wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Methanol und Ethanol (Mutterlaugen)	Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei
wässrige Lösung aus der Waschflasche	wässriger Abfall, alkalisch

Zeitbedarf

5 Stunden, ohne Umkristallisation

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor der Destillation

Schwierigkeitsgrad

Schwierig

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 500 mmol)

Geräte

500 mL Erlenmeyer-Weithalskolben, 500 mL Dreihalskolben, Scheidetrichter, Innenthermometer, 2 Waschflaschen, Übergangsstück mit Schliff und Olive, Tropftrichter mit Druckausgleich, Büchnertrichter, Absaugflasche, Vakuumpumpe, Destillationsapparatur, Exsikkator, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Eis-Kochsalz-Kältebad, Ölbad

Chemikalien

Toluol (Sdp. 111 °C) (über Natrium destilliert)	46.1 g (53.0 mL, 500 mmol)
konz. H ₂ SO ₄	61.0 mL (1.11 mol)
konz. HNO ₃	53.0 mL (0.766 mol)
2 N NaOH-Lösung	500 mL
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	280 mL
Natriumhydrogencarbonat	etwa 4 g (für 40 mL gesättigte wässrige Lösung)
Na ₂ SO ₄ zum Trocknen	etwa 20 g
Ethanol (Sdp. 78 °C) zum Umkristallisieren	
Methanol (Sdp. 65 °C) zum Umkristallisieren	
Kochsalz für Kältebad	
Eis	

Durchführung der Reaktion

Herstellung der Nitriersäure: In einem 500 mL Erlenmeyerkolben werden 53.0 mL (0.766 mol) eisgekühlte konz. HNO₃ vorgelegt und langsam unter Umschütteln und Eiskühlung portionsweise mit 61.0 mL (1.11 mol) konz. H₂SO₄ versetzt. Die Nitriersäure wird in einem Eis-Kochsalz-Kältebad auf -5 °C gekühlt.

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 500 mL Dreihalskolben mit Magnetührstab, Innenthermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich. An dem freien Schliff wird über ein Übergangsstück mit Schliff und Olive ein Schlauch zur Ableitung der möglicherweise entstehenden nitrosen Gase angeschlossen. Der Schlauch wird mit einer leeren Sicherheitswaschflasche verbunden und diese mit einer Waschflasche, die 500 mL wässrige 2 N NaOH-Lösung enthält.

Im Reaktionskolben werden 46.1g (53.0 mL, 500 mmol) über Natrium frisch destilliertes Toluol mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung auf -10 °C gekühlt. Die gekühlte Nitriersäure wird portionsweise (damit sie sich nicht im Tropftrichter erwärmt) in den Tropftrichter der Reaktionsapparatur überführt und unter Eiskühlung und Rühren der Reaktionsmischung so zugetropft, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überschreitet (etwa 2 Stunden). In einem Eis-Wasser-Bad lässt man das Reaktionsgemisch unter Rühren sehr langsam auf Raumtemperatur kommen. Die Erwärmung sollte so langsam erfolgen, dass sich dabei möglichst keine sichtbaren nitrosen Gase entwickeln. Anschließend rührt man noch 3 Stunden bei Raumtemperatur weiter.

Aufarbeitung

Die Reaktionsmischung wird in ein 600 mL Becherglas mit 250 g Eis gegossen. Die Mischung wird in einen Scheidetrichter gefüllt, einmal mit 170 mL und dann noch zweimal mit je 40 mL Cyclohexan ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen werden nacheinander mit 50 mL Wasser, 40 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung und wieder mit 40 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Trocknungsmittel abfiltriert. Der Filterrückstand wird mit 30 mL Cyclohexan nachgespült. Das Solvens wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, es bleibt als Rohprodukt ein öliges Rückstand.

Rohausbeute: 62.5 g

Das Rohprodukt wird bei etwa 20 hPa destilliert, die Vorlage muss dabei gekühlt werden. Das gewünschte Produkt geht im Siedebereich von 100–130 °C (20 hPa) über. Man erhält ein gelbes flüssiges Destillat und einen festen Destillationsrückstand.

Das Destillat wird bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Das auskristallisierte Produkt wird über einen kalten Büchnertrichter abgesaugt und aus wenig Methanol umkristallisiert. Die Umkristallisation muss bei Bedarf mehrmals wiederholt werden.

Ausbeute: 3.20 g (23.3 mmol, 5%) 4-Nitrotoluol; Schmp. 49 °C

Der feste weiße Destillationsrückstand wird aus wenig Ethanol umkristallisiert. Das kristalline Produkt wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und im evakuierten Exsikkator über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute: 2.60 g (14.3 mmol, 3%) 2,4-Dinitrotoluol; Schmp. 69 °C

Anmerkungen

Die Ausbeute an 2-Nitrotoluol kann nicht angegeben werden, da eine vollständige Trennung der Produkte nicht erreicht wird.

Aufgrund der komplexen Produktbildung kann es bei der Extraktion zur Übersättigung der Cyclohexanphase kommen (Bildung von drei Phasen). Durch Zugabe von weiterem Cyclohexan kann dieses Problem gelöst werden.

Abfallbehandlung

Recycling

Das abrotierte Cyclohexan wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Methanol und Ethanol (Mutterlaugen)	Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei
wässrige Lösung aus der Waschflasche	wässriger Abfall, alkalisch

Zeitbedarf

1 Tag (ohne Umkristallisation)

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor der Destillation

Schwierigkeitsgrad

Schwierig

Analytik

GC

GC-Bedingungen:

Säule: 5CB Low Blend/MS, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 μm

Aufgabesystem: Injektortemperatur 210 °C, Splitinjektion, eingespritzte Menge 1 μL

Trägergas: H_2 , Säulenvordruck 50 kPa

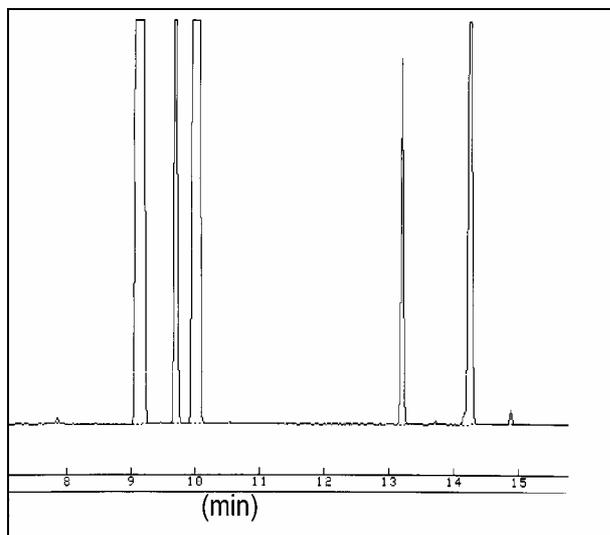
Ofentemperatur: 60 °C (2 min), Heizrate 10 °C/min, Isotherm 240 °C (30 min)

Detektor: FID, 310 °C

Integrator: Shimadzu

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt



Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
9.10	2-Nitrotoluol	52.10
9.70	3-Nitrotoluol	3.30
10.00	4-Nitrotoluol	37.90
13.20	2,6-Dinitrotoluol	1.70
14.30	2,4-Dinitrotoluol	4.90

DC

Probenvorbereitung:

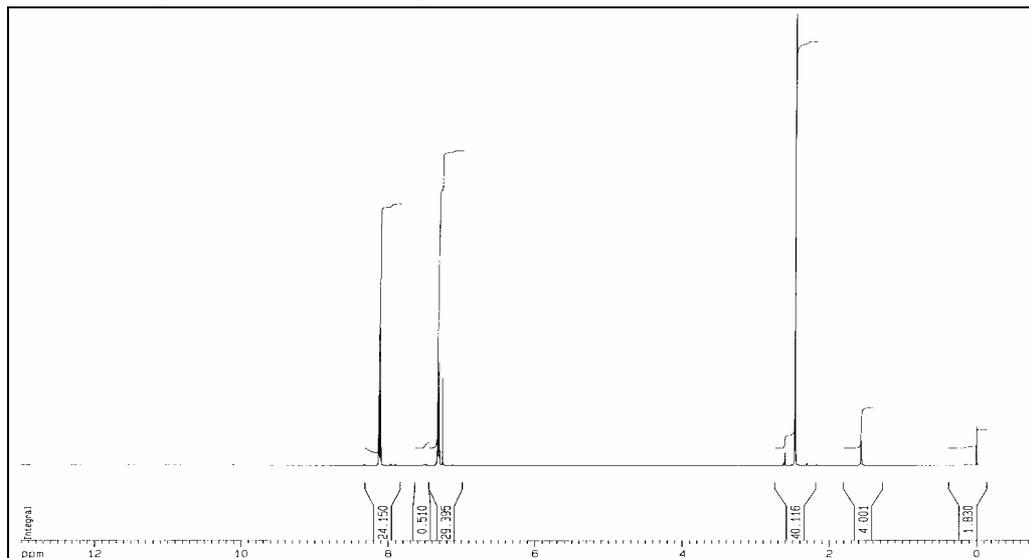
Die Proben werden in (warmem) Methanol gelöst

DC-Bedingungen:

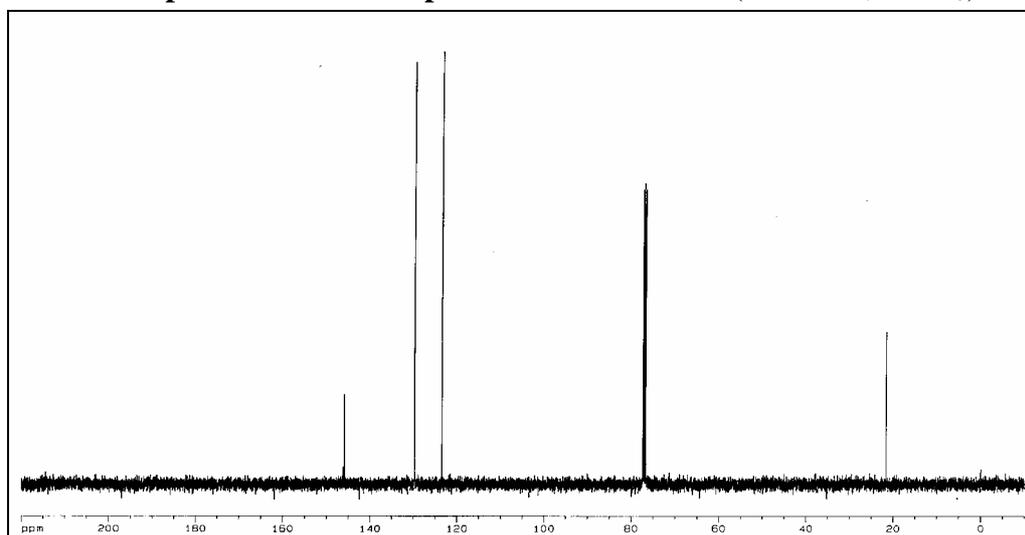
Trägermaterial: Macherey und Nagel Polygram SilG/UV Fertigfolien; 0.2 mm

Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester 9:1

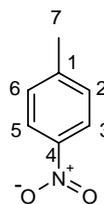
R_f	Verbindung
0.65	2-Nitrotoluol
0.62	4-Nitrotoluol
0.31	2,4-Dinitrotoluol

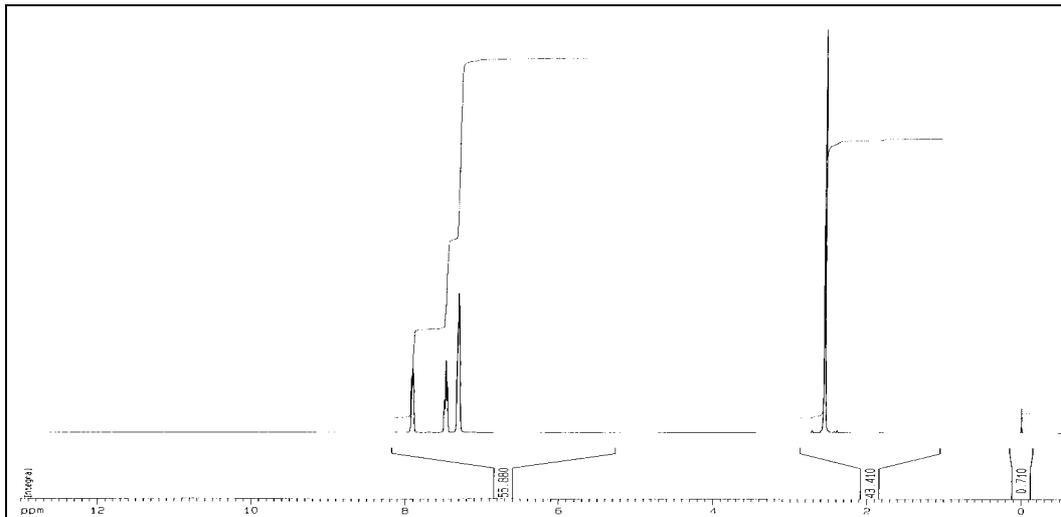
^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt 4-Nitrotoluol (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.46	s	3	CH_3
7.33	m (AA')	2	2-H, 6-H
8.11	m (XX')	2	3-H, 5-H
7.26			Lsgm.

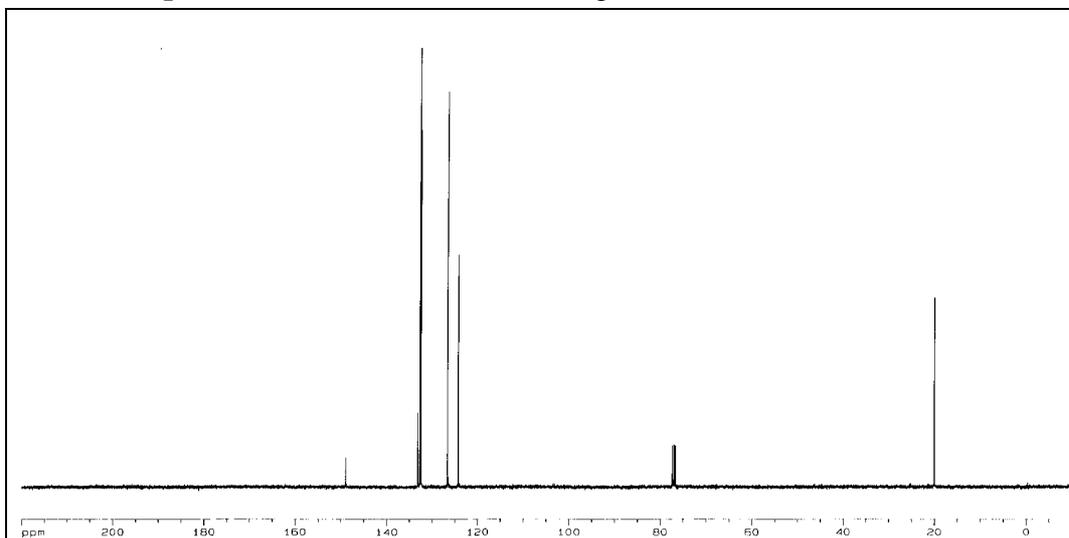
 ^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt 4-Nitrotoluol (100 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung
21.57	C-7
123.46	C-3, C-5
129.76	C-2, C-6
145.90	C-1
146.11	C-4

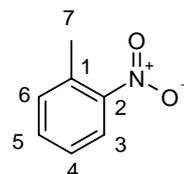


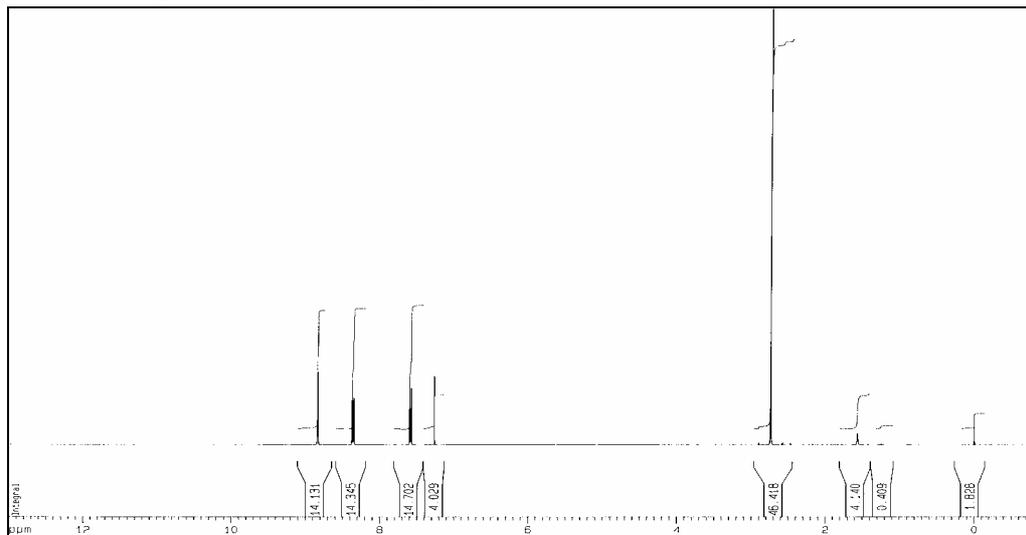
¹H NMR-Spektrum von 2-Nitrotoluol (Vergleichssubstanz) (400 MHz, CDCl₃)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.55 - 2.56	d	3	CH ₃
7.30 - 7.33	m	2	4-H, 6-H
7.45 - 7.50	m	1	5-H
7.90 - 7.93	m	1	3-H

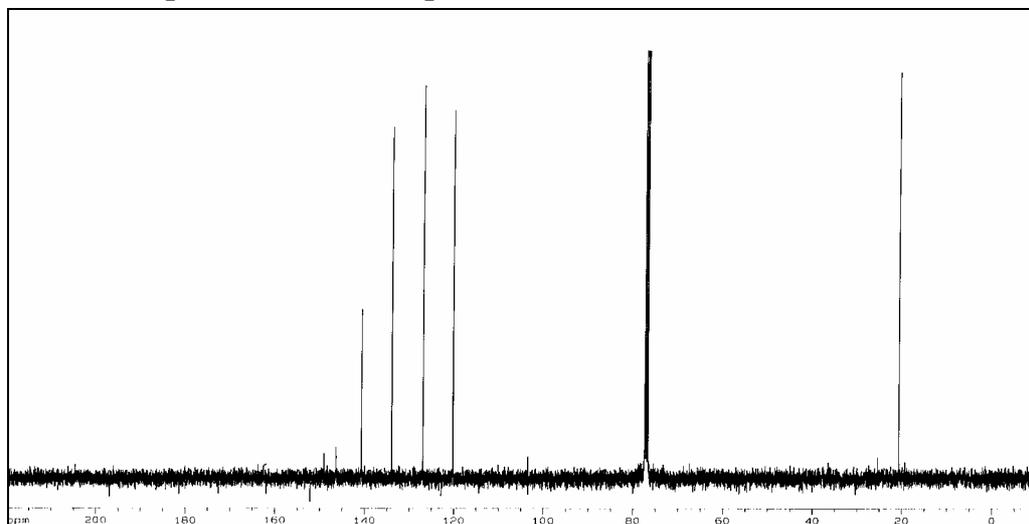
¹³C NMR-Spektrum von 2-Nitrotoluol (Vergleichssubstanz) (100 MHz, CDCl₃)

δ (ppm)	Zuordnung
20.05	CH ₃
124.29	C-3
126.64	C-4
132.51	C-6
132.80	C-5
133.21	C-1
148.29	C-NO ₂

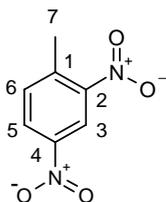


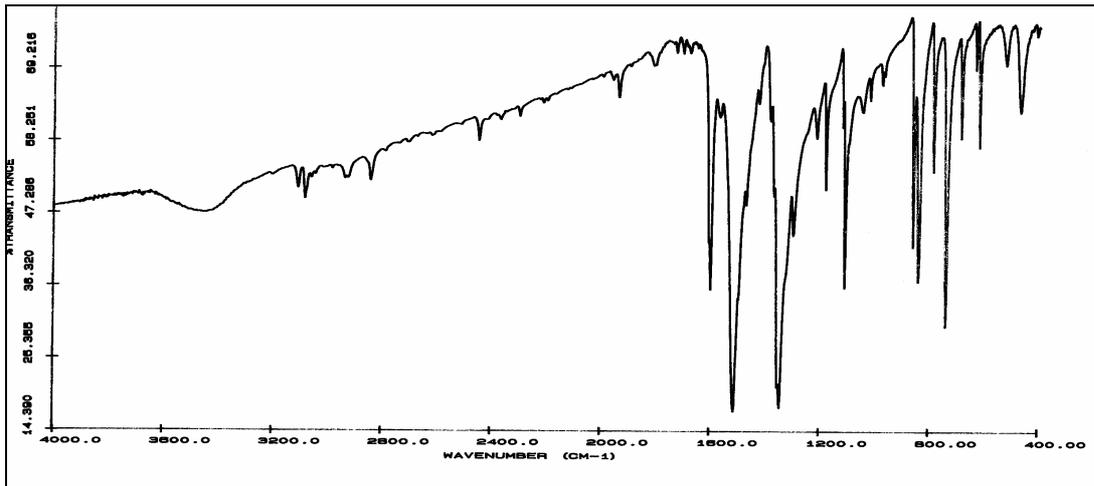
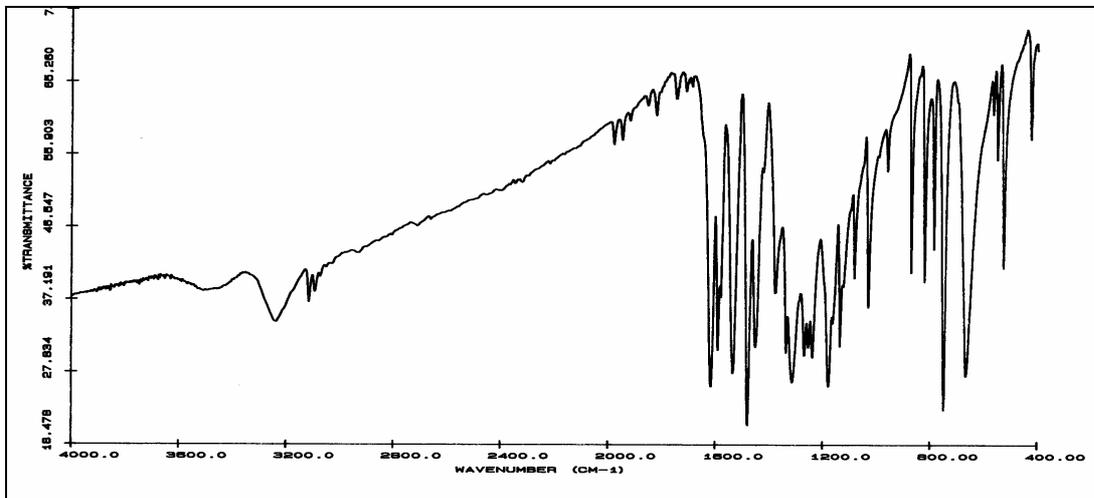
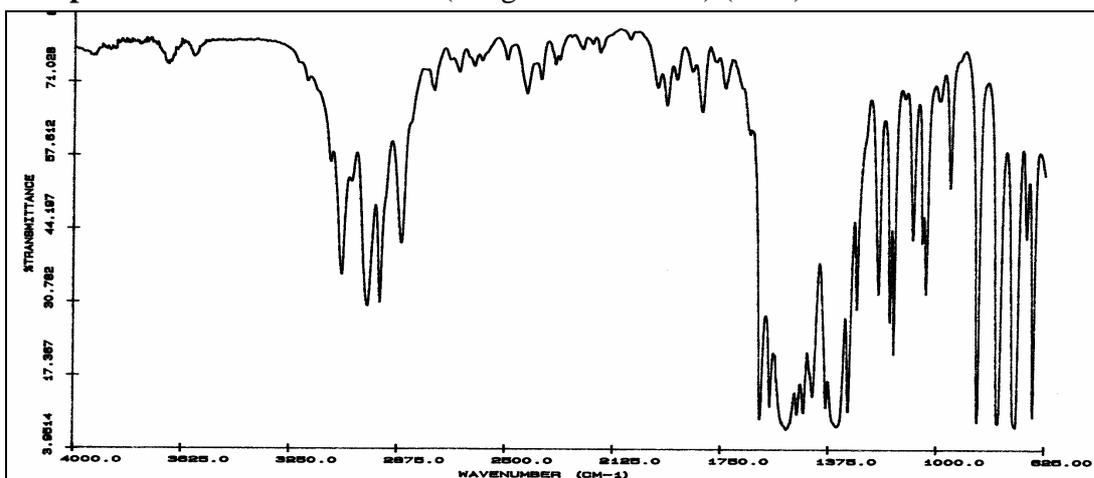
¹H NMR-Spektrum vom Reinprodukt 2,4-Dinitrotoluol (400 MHz, CDCl₃)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.74	s	3	CH ₃
7.58 – 7.60	d	1	5-H
8.35 – 8.36	dd	1	6-H
8.83 – 8.84	d	1	3-H

¹³C NMR-Spektrum vom Reinprodukt 2,4-Dinitrotoluol (100 MHz, CDCl₃)

δ (ppm)	Zuordnung
20.69	CH ₃
120.22	C-3
126.97	C-5
133.98	C-6
140.69	C-1
146.40	C-4
149.04	C-2



IR-Spektrum vom Reinprodukt 4-Nitrotoluol (KBr)**IR-Spektrum vom Reinprodukt 2,4-Dinitrotoluol (KBr)****IR-Spektrum von 2-Nitrotoluol (Vergleichssubstanz) (Film)**

Wellenzahl (cm-1)	Zuordnung
3100	C-H-Valenz, Aromat
1600	C=C-Valenz, Aromat
1520, 1340	N=O-Valenz, asymm. und symm.

GC/MS vom Rohprodukt

GC-Bedingungen:

Säule: ZB-1, Länge 30 m

Aufgabesystem: Splitinjektion 1 : 20

Ofentemperatur: 70 – 300 °C, 6 °C/min

