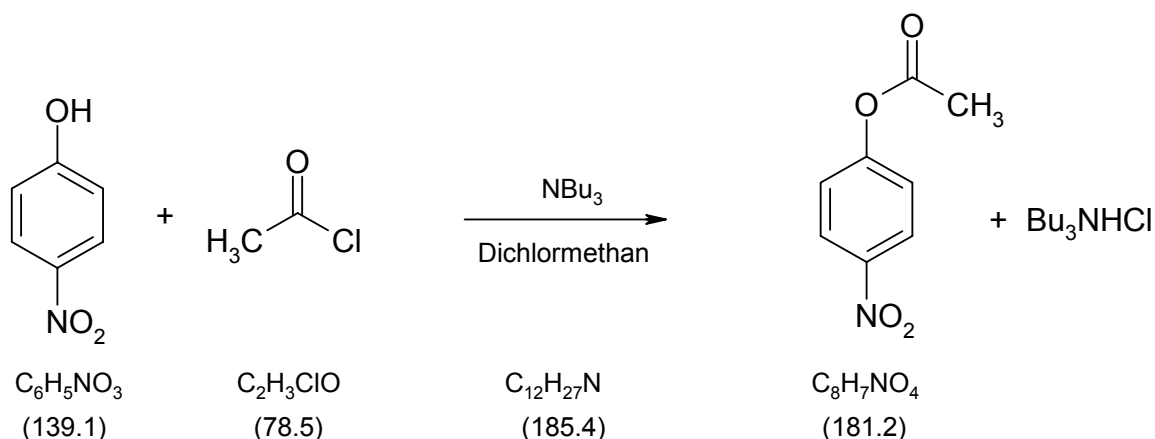


**6010 Veresterung von 4-Nitrophenol zu 4-Nitrophenylacetat****Klassifizierung****Reaktionstypen und Stoffklassen**

Veresterung, Acetylierung

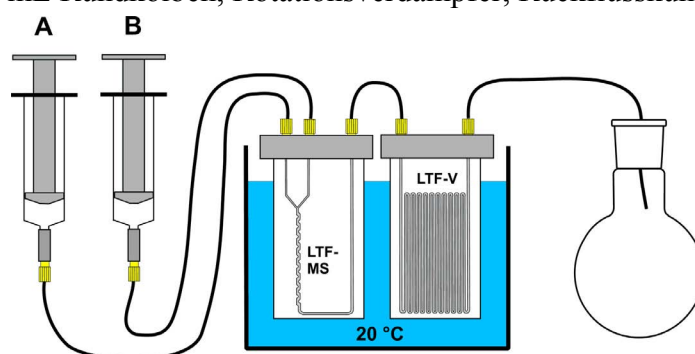
Ester, Aromat, Phenol, Phenylester

**Arbeitsmethoden**

Mikroreaktor, Umkristallisation

**Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 15 mmol)****Geräte**

Mikroreaktor mit Mischer und Verweiler (LTF-MS und LTF-V), 2 regelbare Spritzenpumpen mit 20 mL-Kunststoffspritzen, 2 25 mL Messkolben, 250 mL Erlenmeyerkolben, Glasfilterfritte, 100 mL Rundkolben, Rotationsverdampfer, Rückflusskühler, Eisbad

**Chemikalien**

4-Nitrophenol (Schmp. 110–115 °C)	1.96 g (25 mmol)
Acetylchlorid (Sdp. 52 °C)	3.48 g (25 mmol)
Tributylamin (Sdp. 216–217 °C)	4.64 g (25 mmol)
Dichlormethan (Sdp. 40 °C)	90 mL
Ethanol	12 mL

### Herstellung der Lösungen

4.64 g (25 mmol) Tributylamin werden in einen 25 mL Messkolben eingewogen und mit 15 mL Dichlormethan gemischt. Danach werden langsam 3.48 g (25 mmol) 4-Nitrophenol zu der Lösung gegeben: das Nitrophenol löst sich unter leichter Erwärmung mit intensiv gelber Färbung. Wenn sich das Nitrophenol vollständig gelöst hat, wird die Lösung auf 25 mL mit Dichlormethan aufgefüllt.

In einem zweiten Messkolben werden 1.96 g (25 mmol, 1.8 mL) Acetylchlorid mit Dichlormethan auf 25 mL aufgefüllt.

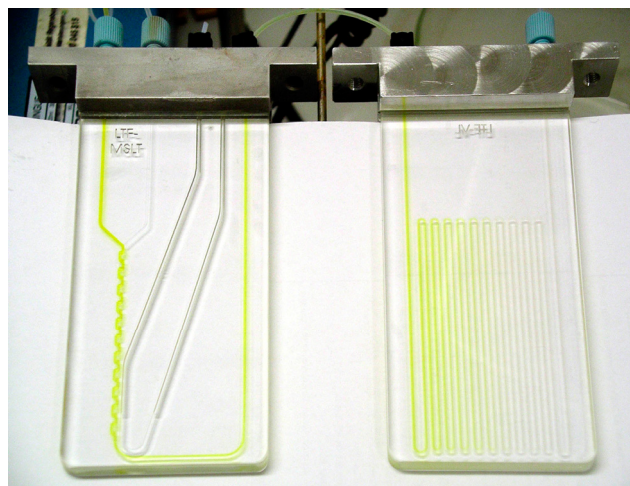
### Durchführung der Reaktion

Zwei regelbare Spritzenpumpen werden mit den Eingängen des Mischers verbunden und ein Verweiler nachgeschaltet. Mischer und Verweiler werden in einem Wasserbad auf 20 °C temperiert und zwei Spritzen mit je etwa 10 mL Dichlormethan in die Spritzenpumpen eingelegt. Der Reaktor wird auf beiden Kanälen mit etwa 10 mL Dichlormethan gespült, wobei die Flussrate für beide Kanäle auf je 1 mL/min eingestellt wird. Das Lösungsmittel wird in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen.

Die Pumpen werden angehalten. Die Spritzen mit dem Lösungsmittel werden durch zwei Spritzen mit den Reagenslösungen ersetzt (20 mL der Nitrophenol/Amin-Lösung und 20 mL der 1 M Acetylchloridlösung) und die Pumpen wieder gestartet.

Nach etwa 3 Minuten hat der Reaktor das Gleichgewicht erreicht. Jetzt wird die Produktmischung 15 min in einem Rundkolben gesammelt (das entspricht bei der gegebenen Flussrate 30 mL Gesamtvolumen mit einem theoretischen Gehalt von 30 mmol Produkt). Die Reaktionsmischung sollte nach etwa 2/3 der Verweilstrecke fast vollständig entfärbt sein.

Nach Ablauf dieser Zeit werden die Pumpen gestoppt, das Auffanggefäß gewechselt und der Reaktor auf beiden Kanälen mit Dichlormethan gespült.



### Aufarbeitung

Von der aufgefangenen Produktmischung wird das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Der noch warme, ölige Destillationsrückstand (ca. 7 g) wird mit 5 mL Ethanol versetzt. Nach einiger Zeit beginnt das Rohprodukt zu kristallisieren, evtl. muss die Kristallisation durch

Anreiben induziert werden. Die Kristallisation wird durch Kühlung im Eisbad (ca. 2 h) vervollständigt.

Das Rohprodukt wird über eine kleine Glasfilterfritte abgesaugt, mit etwa 2 mL eiskaltem Ethanol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Rohausbeute: 2.30 g (12.7 mmol, 85%) schwach gelblicher Feststoff.

Das Rohprodukt kann durch Umkristallisation aus etwa 5 mL Ethanol weiter gereinigt werden.

Ausbeute Reinprodukt: 2.00 g (11.0 mmol, 74%), farblose Kristalle, Schmp. 78–79 °C.

### Abfallbehandlung

Reste der Acetylchloridlösung werden mit Wasser hydrolysiert und mit verd. Natronlauge neutralisiert.

### Entsorgung

Abfall	Entsorgung
Wässrige Spüllösungen, wässrige Phasen aus der Extraktion	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Reste der Reagenz-Lösungen	Neutralisation, Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig

### Zeitbedarf

4 Stunden (ohne Trocknung)

### Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Absaugen des Rohprodukts

### Schwierigkeitsgrad

Mittel

### Optimierungsmöglichkeiten

Das tertiäre Amin deprotoniert das Nitrophenol, das Phenolat-Ion ist nucleophiler, die Reaktion wird beschleunigt und das entstehende HCl gebunden. Gleichzeitig erlaubt die intensive gelbe Farbe des Nitrophenolat-Ions die optische Verfolgung der Reaktion. Tributylamin wird verwendet, da das entsprechende Hydrochlorid in der Reaktionsmischung löslich bleibt; ein Verstopfen des Reaktors wird so verhindert.

Die Reaktion läuft unter den angegebenen Bedingungen praktisch vollständig ab. Falls die gelbe Farbe des Nitrophenolats nicht vollständig verschwindet oder bei der DC-Kontrolle noch nicht umgesetztes Nitrophenol detektiert wird, kann das an einer partiellen Hydrolyse des Acetylchlorids (z.B. durch einen geringen Wassergehalt des Lösungsmittels) liegen. In diesem Fall sollte die Flussrate der Acetylchlorid-Lösung erhöht werden.

## Analytik

### DC

Stationäre Phase: Kieselgel mit Fluoreszenzindikator

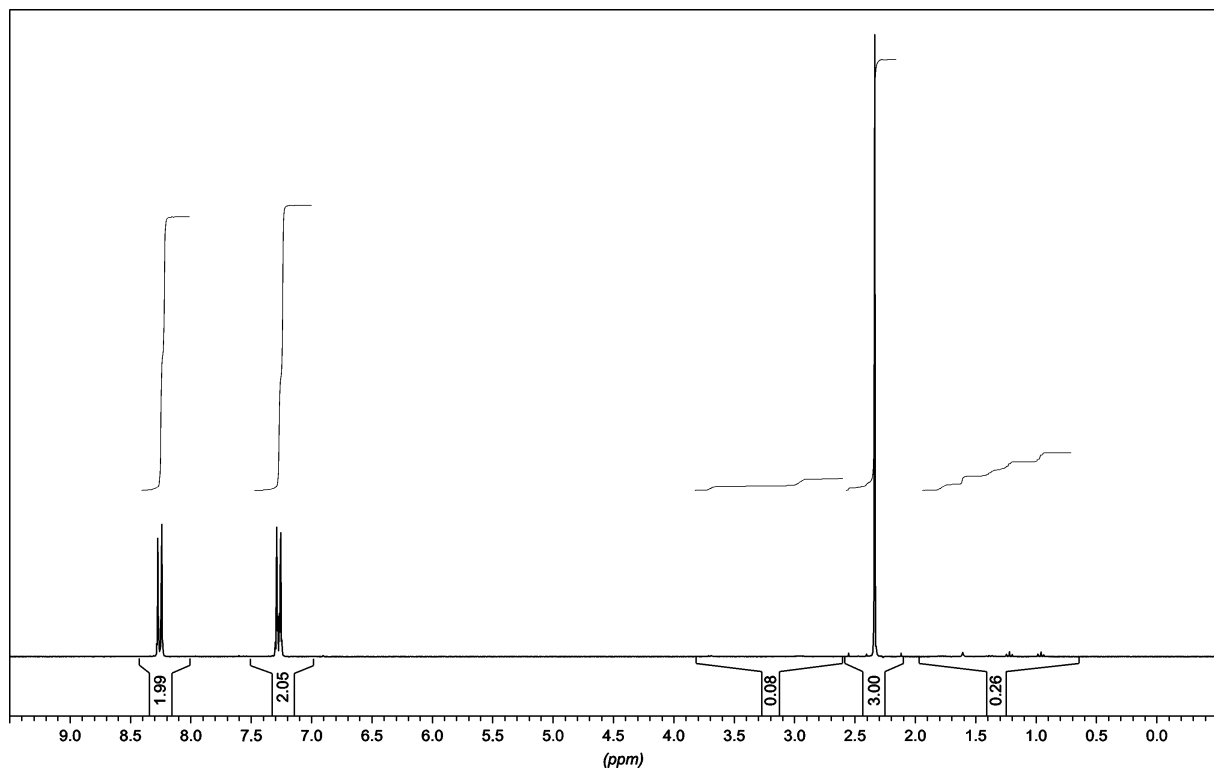
Laufmittel: Dichlormethan, ca. 10 ml

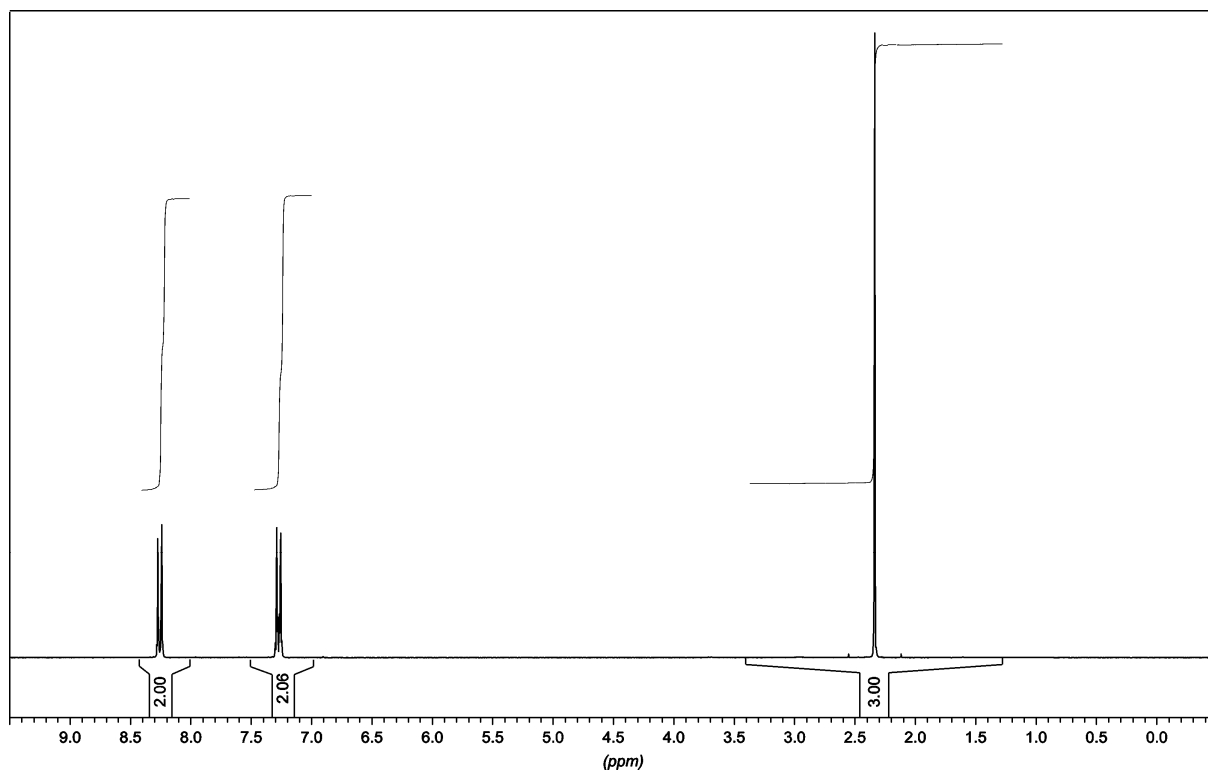
Detektion: Fluoreszenzlösung

R<sub>f</sub>-Werte: 4-Nitrophenol R<sub>f</sub> = 0.10

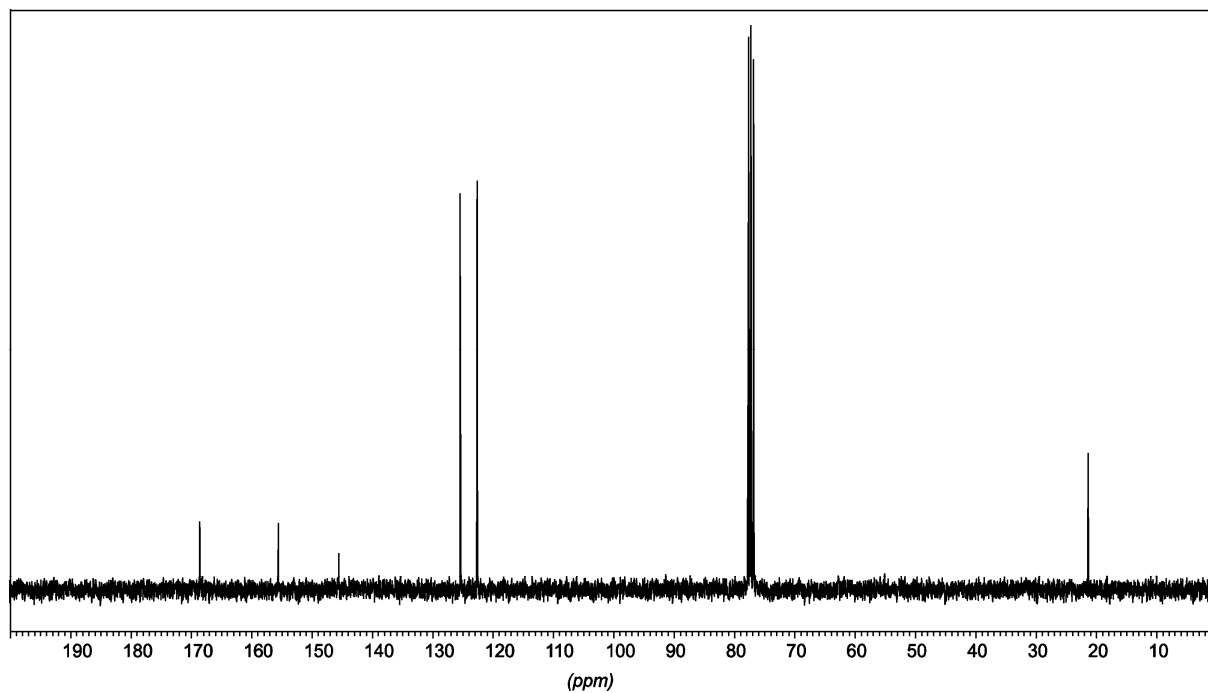
4-Nitrophenolacetat R<sub>f</sub> = 0.50

### <sup>1</sup>H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



**<sup>1</sup>H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta$ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
2.36	s	3	CH <sub>3</sub>
7.28	AA'BB'	2	C-2, C-6
8.26	AA'BB'	2	C-3, C-5

**<sup>13</sup>C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta$ (ppm)	Zuordnung
21.14	CH <sub>3</sub>
122.46	C-2, C-6
125.23	C-3, C-5
145.33	C-4
155.37	C-1
168.41	C=O
76.5-77.5	Lsgm.

