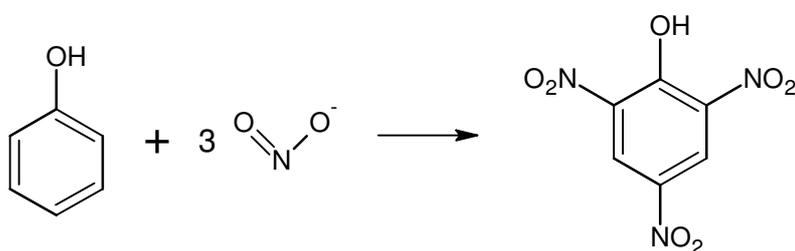


Versuchsprotokoll

Nitrierung von Phenol

Gruppe 4, Typ: Pflichtversuch

1. Reaktionsgleichung



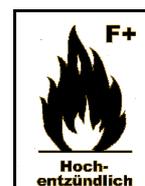
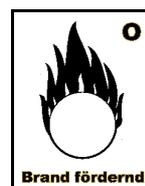
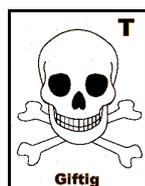
2. Zeitbedarf

| | |
|-----------------|--------|
| | Teil 1 |
| Vorbereitung | 3 min |
| Durchführung | 3 min |
| Nachbearbeitung | 1 min |

3. Chemikalien

| Name | Summenformel | Gefahrensymbol | R-Sätze | S-Sätze | Einsatz in der Schule |
|----------------------|----------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Phenol | C ₆ H ₅ OH | T, C | 23/24/25, 34, 48/20/21/22, 68 | 24/25, 26,28, 36/37/39, 45 | S I |
| Schwefelsäure, konz. | H ₂ SO ₄ | C | 35 | 26-30-45 | S II |
| Salpetersäure, konz. | HNO ₃ | O, C | 8, 35 | 23.2, 26, 36, 45 | S I |

Gefahrensymbole



4. Materialien/Geräte

3 Reagenzgläser, Pipette

5. Versuchsaufbau



Abb. 1: Versuchsaufbau und Beobachtung zur Nitrierung von Phenol

6. Versuchsdurchführung

Man löst in einem Reagenzglas eine Spatelspitze Phenol in wenig Ethanol. Man säuert mit konzentrierter Schwefelsäure an und gibt anschließend einige Tropfen Salpetersäure hinzu.

7. Beobachtung

Die Lösung im Reagenzglas färbt sich sehr schnell braun.

8. Entsorgung

Die Lösungen kommen neutral in den Behälter für organische Lösungsmittel.

9. Fachliche Analyse

Die Nitrierung von Phenol verläuft nach dem Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution.

Dabei greift die Doppelbindung aus dem Ringsystem den Stickstoff an und bindet diesen. Dadurch entsteht eine positive Ladung am benachbarten Kohlenstoffatom, die vom Ringsystem bzw. der OH-Gruppe über insgesamt vier verschiedene Strukturen stabilisiert wird. Unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms bildet sich die Doppelbindung wieder aus.

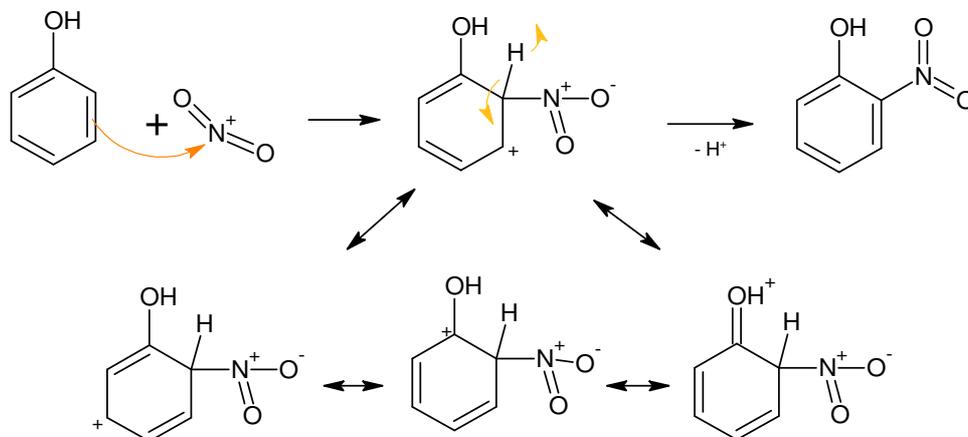


Abb. 2: ortho-Nitrierung

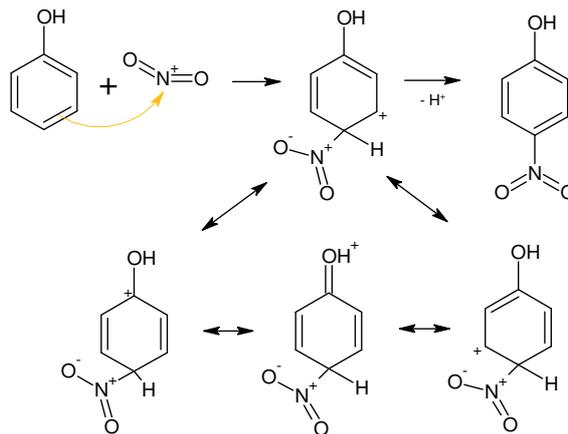


Abb. 3: para-Nitrierung

Die Nitrierung findet sowohl in ortho- als auch in para-Stellung statt. Da bei einer meta-Substitution keine Mesomeriestabilisierung des Cyclopentadienylkations durch den Sauerstoff möglich ist, findet keine meta-Substitution statt:

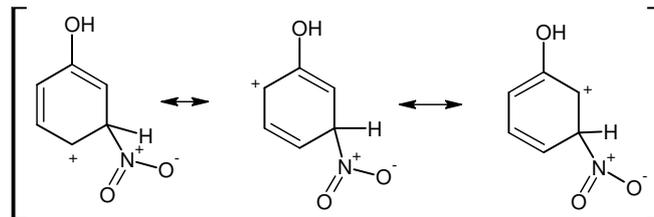
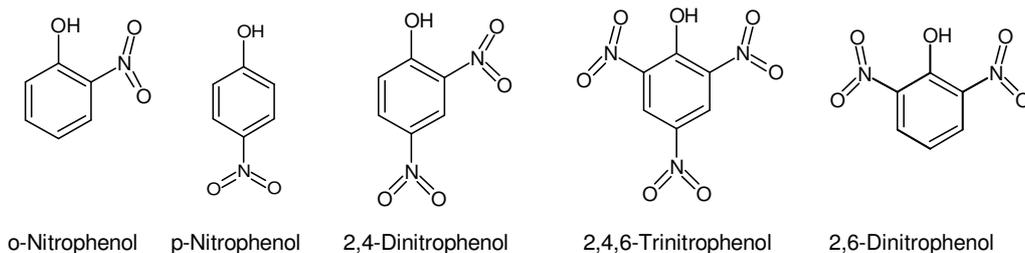


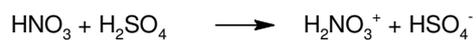
Abb. 4: meta-Mesomeriestabilisierung

In der Zweit- und Drittsubstitution wird die Nitrogruppe erneut wieder in ortho- und para-Position dirigiert. Es entstehen nach gleichem Mechanismus folgende Produkte:



Allerdings bleibt die Nitrierung von Aromaten meistens nach der Monosubstitution stehen, weil die Nitrogruppe desaktivierend wirkt.

Das Nitroniumion entsteht durch Protonierung der Salpetersäure durch die Schwefelsäure. In reiner Salpetersäure ist nur ein geringer Anteil an NO_2^+ -Ionen vorhanden. Die Reaktion würde sehr langsam verlaufen. Aus diesem Grund benutzt man nur Nitrierung ein Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, welches Nitriersäure genannt wird. Dabei wird die Salpetersäure protoniert und es entsteht H_2NO_3^+ . Dieses zerfällt dann in Wasser und das Nitroniumkation.



Phenol wirkt im Allgemeinen desinfizierend. Da es jedoch ätzend wirkt und außerdem ein Nerven- und Zellgift ist, wird es nicht zur Wunddesinfektion eingesetzt. Benutzt wird es jedoch zu Herstellung einiger Medikamente, wie beispielsweise der Synthese von Acetylsalicylsäure (Aspirin). Ebenso dient es zur Unkrautvernichtung und Herstellung von Kunstharzen wie z.B. Bakelit, welches eines der ersten hergestellten Kunstharze darstellt.

Eine Mischung aus Phenol, Chloroform und Isoamylalkohol hilft Mikrobiologen um aus organischem Gewebe hochreine DNA gewinnen zu können.

Im zweiten Weltkrieg benutzen KZ-Ärzte Phenolinjektionen, um Häftlinge zu töten.

Trinitrophenol, auch Pikrinsäure genannt ist als Sprengstoff bekannt. Sie explodiert trocken auch schon ohne Sauerstoffzufuhr. Aus diesem Grund muss die Pikrinsäure zur Aufbewahrung mit Wasser versetzt werden. Kommerzielle Anwendung findet die Pikrinsäure in Streichhölzern, in der Lederindustrie und für elektrische Batterien.

10. Didaktische Analyse

Dieser Versuch kann gut in Klasse 12 eingesetzt werden, um die Nitrogruppe einzuführen. Da Phenol jedoch stark ätzend und giftig wirkt, ist es zu empfehlen den Versuch nur als Lehrerversuch durchzuführen, auch wenn er in der Hessisches Gefahrstoffdatenbank als Schülerversuch eingestuft werden kann. Die Nitrierung stellt gleichzeitig neben der funktionellen Gruppe auch den Mechanismus der elektrophilen Substitution vor.

Der zeitliche und materielle Aufwand dieses Versuchs ist sehr gering, weshalb er sich noch mal besser für den Schulunterricht eignet. Die Ergebnisse sind auch von weitem sehr gut sichtbar und es besteht kaum eine Gefahr, dass der Versuch nicht gelingt. Zwar erfolgt die Reaktion auch ohne Ansäuern durch die Schwefelsäure, jedoch ist davon abzuraten, weil die Reaktion durch die Schwefelsäure wie oben beschrieben beschleunigt wird.

11. Literatur

Versuchsquelle: [1] Cornelsen GmbH, *Nitrierung von Phenol*, <http://www.chemieunterricht.de/dc2/phenol/v06.htm> (letzter Zugriff: 23.11.08, 10:03 Uhr)

Fachquellen:

[2] Unfallkasse Hesse (UKH), Hessisches Kultusministerium, *Hessisches GefahrstoffInformations System Schule (HessGISS)*, Version 11.0, 2006/2007

[3] *Lehrplan Chemie für die Jahrgangsstufen G7 bis G12* des hessischen Kultusministeriums, 2005 (http://www.kultusministerium.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2)

[4] Fachinformationszentrum Chemie, <http://www.chemgapedia.de> (letzter Zugriff: 23.11.08, 15:09 Uhr)

[5] Vollhardt, K. Peter C., Schore, Neil E., *Organische Chemie*, Vierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005

[6] Wikimedia Foundation Inc., <http://de.wikipedia.org> (letzter Zugriff: 23.11.08, 15:09 Uhr)