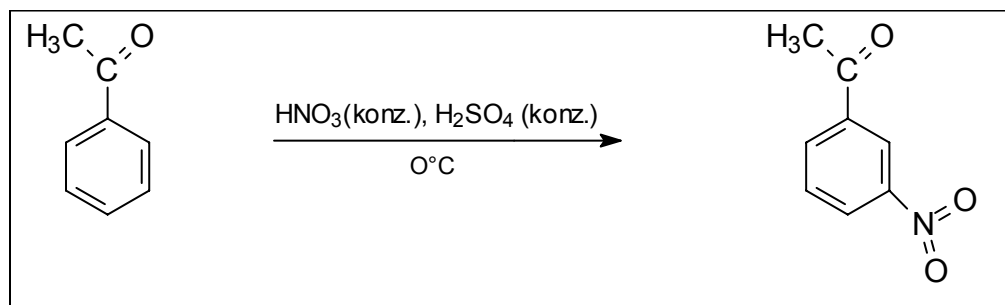


Präparat 4: Darstellung von 3-Nitroacetophenon



Acetophenon
(C₈H₈O)
M = 120,15 g/mol

3- Nitroacetophenon
(C₈H₇NO₃)
M = 165,15 g/mol

1. Ansatz

Es sollen 10 g Produkt hergestellt werden.
Literaturausbeute [1]: 50 %

$$\begin{array}{lcl} 10\text{g} & = & 50 \% \\ x & = & 100 \% \rightarrow x = 20,0 \text{ g} \end{array}$$

$$20,0 \text{ g Produkt entsprechen } n = \frac{m}{M} = \frac{20,0}{165,15} \text{ mol} = 0,1211 \text{ mol}.$$

	Acetophenon	H ₂ SO ₄	Nitriersäure		Produkt
			H ₂ SO ₄ (konz.)	HNO ₃ (konz.)	
Literatur	0,100 mol	0,560 mol	0,220 mol	0,120 mol	0,05 mol
Ansatz	0,244 mol	1,36 mol	0,536 mol	0,292 mol	0,1211 mol
Eingesetzte Masse [g]	29,32 g	133,38 g	52,56 g	18,39 g	
ρ [g/ml]	1,03 g/ml	1,84 g/ml	1,84 g/ml	1,40 g/ml	
Eingesetztes Volumen [ml]	28,46 ml	72,5 ml	28,57 ml	13,14 ml	

2. Durchführung:

In einem 300-ml-Dreihalskolben wurden 73 ml konz. H₂SO₄ mithilfe einer Eis/Kochsalz-Kältemischung auf -5 °C gekühlt und tropfenweise 28,46 ml frisch destilliertes Acetophenon zugegeben. Dabei war eine Gelbfärbung der zuvor farblos klaren H₂SO₄ zu beobachten, die zum bräunlichen nachdunkelte.

Anschließend wurde auf $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und Nitriersäure aus 13,14 ml konz. HNO_3 und 28,57 ml konz. H_2SO_4 hergestellt. Sie wurde so langsam zugetropft, dass die Innentemperatur $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht überstieg. Die Lösung färbte sich dunkelbraun und wurde viskoser.

Es wurde noch 10 Minuten bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend auf etwa 150 g zerstoßenes Eis und 300 ml Wasser gegossen. Beim Hinzugießen entstanden nitrose Gase, die Lösung färbte sich beige und ein brauner Feststoff fiel aus.

Nachdem das Eis geschmolzen war, wurde der Feststoff abgesaugt und anschließend dreimal mit je 60ml Wasser, dann zweimal mit eisgekühltem Ethanol gewaschen.

Das Rohprodukt wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert.

3. Ausbeute:

9,3 g 3-Nitroacetophenon (46,5 %);

Literaturausbeute [1]: 50 %

4. Charakterisierung:

a) Schmelztemperatur

Literaturwert [2]: $76\text{--}78\text{ }^{\circ}\text{C}$

Gemessener Wert: $76\text{ }^{\circ}\text{C}$

b) IR- Spektrum

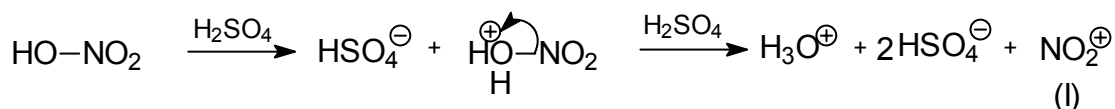
Feststoff-IR in KBr

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungstyp	Verbindungen
3100, 3090	=C-H-Valenz	Aromaten
1710	-C=O-Valenz	Carbonylverbindungen
1680	-C=C-Valenz	Aromaten
1510, 1345	-NO ₂ -Valenz	aromatische Nitroverbindungen
1450	Ringschwingung	Aromaten
760, 730	=C-H-Deformation	1,3disubstituierte Benzole

5. Mechanismus:

Bei der Reaktion von Acetophenon mit Nitriersäure zu 3-Nitroacetophenon handelt es sich um eine *elektrophile Substitutionsreaktion an Aromaten*.

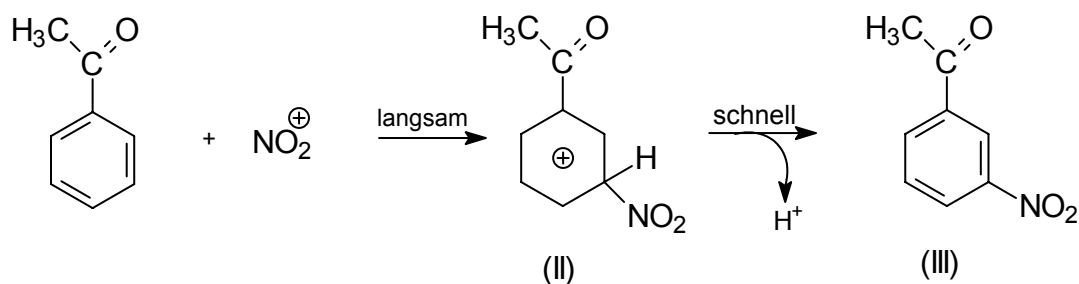
Die Nitrierung wird hierbei mit einer Mischung aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, der sog. „Nitriersäure“ durchgeführt. Die Nitriersäure bildet das Nitronium-Ion (I), welches im Folgeschritt als Elektrophil wirkt:



Die elektrophile aromatische Substitution von Acetophenon besteht aus zwei Schritten.

Zuerst erfolgt der Angriff des Elektrophils NO_2^+ an den Benzolring. Über einen Übergangszustand, in dem die Bindung gerade am Entstehen ist (π -Komplex), entsteht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das kationische Zwischenprodukt, der sog. σ -Komplex (II). Er ist mesomeriestabilisiert.

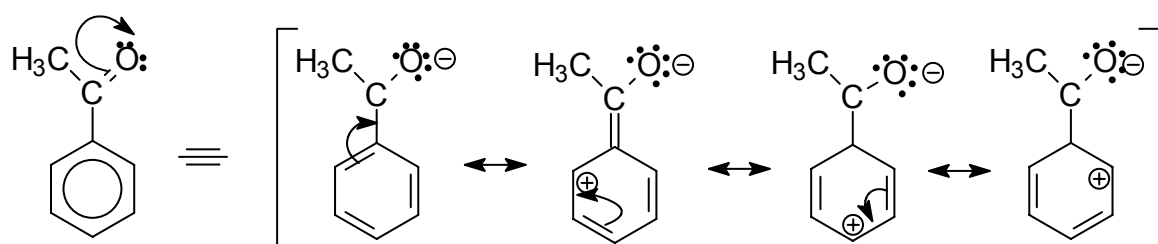
Es folgt schnell darauf die über einen weiteren π -Komplex gehende Abspaltung eines Protons vom sp^3 -hybridisierten C-Atom unter Wiederherstellung des aromatischen Systems (III):



Im Fall der Nitrierung von Acetophenon handelt es sich um eine Zweitsubstitution, sodass die dirigierende Wirkung des Erstsubstituenten beachtet werden muss.

Der Erstsubstituent des Acetophenons ist ein Substituent II. Ordnung und dirigiert aufgrund der desaktivierenden Wirkung und dem elektronenziehenden Effekt (-I) in *meta*-Stellung.

Desaktivierend heißt, dass der Erstsubstituent Elektronen aus dem π -System des Benzolrings zieht, um so seinen „Elektronenmangel“ auszugleichen; dadurch erschwert (desaktiviert) der Erstsubstituent einen elektrophilen Angriff am Ring. Es entsteht eine positive Ladung innerhalb des Ringes, die durch Mesomeriestabilisierung ausgeglichen werden kann. Durch die folgenden Grenzstrukturen des Eduktes Acetophenon wird deutlich, dass die positive Ladung nur in *ortho*- und *para*-Stellung auftritt, und ein Angriff des ebenfalls positiven Nitronium-Ions an diese Positionen nach dem einfachen Prinzip, dass sich gleichnamige Ladungen abstoßen, ausgeschlossen werden kann:



Das Nitronium-Ion substituiert ein H^+ -Ion in *meta*-Stellung.

6. Literatur:

- [1] Hünig/ Merkel/ Sauer: Integriertes Organisches Praktikum. Weinheim; New York: Verlag Chemie 1979, S. 643-644.
- [2] Falbe, J./ Regitz, M.: CD Römpp Chemie Lexikon auf CD-Rom, Version 1.0.. 9. korrigierte und verbesserte Aufl.. Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag, 1995
- [3] Vollhardt, K. P. C./ Schore, N. E.: Organische Chemie. 2. Aufl.. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH; 1995

7. Anhang

- 1) IR-Spektrum der Synthesesubstanz
- 2) Vergleichs- IR-Spektrum