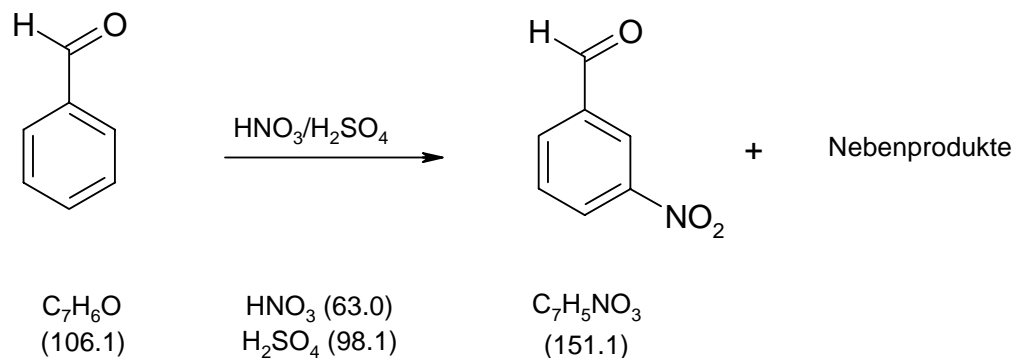


1003 Nitrierung von Benzaldehyd zu 3-Nitrobenzaldehyd



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Elektrophile Substitution an Aromaten, Nitrierung
 Aromat, Nitroaromat, Aldehyd

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Extrahieren, Ausschütteln, Abrotieren, Umkristallisieren, Abfiltrieren, Kühlen mit Eisbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

500 mL Dreihalskolben, 1 L Becherglas, Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Scheidetrichter, Absaugflasche, Büchnertrichter, Eisbad

Chemikalien

Benzaldehyd (frisch destilliert) (Sdp. 179 °C)	10.6 g (10.1 mL, 100 mmol)
konz. H ₂ SO ₄	90 mL (1.7 mol)
rauch. HNO ₃	45 mL (0.95 mol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	125 mL
5%ige NaHCO ₃ -Lösung	125 mL
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 5 g
Toluol (Sdp. 111 °C)	
Petrolether (60-80 °C)	

Durchführung der Reaktion

In einem 500 mL Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich werden 89 mL (1.7 mol) konz. H₂SO₄ vorgelegt. Unter Kühlung im Eisbad werden 45 mL (0.95 mol) rauch. HNO₃ vorsichtig unter Rühren zugetropft, die Temperatur darf dabei 10 °C

nicht überschreiten. Zu dieser Nitriersäure werden unter weiterem Kühlen 10.6 g (10.2 mL, 100 mmol) Benzaldehyd so zugetropft, dass die Temperatur bei 15 °C konstant gehalten werden kann (etwa 1 Stunde). Das Eisbad wird entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsmischung wird in einem 1 L Becherglas auf 500 g zerstoßenes Eis gegossen, der gelbe Niederschlag bei 16 hPa über einen Büchnertrichter abgesaugt und mit 200 mL kaltem Wasser gewaschen. Rohausbeute (feucht): 14.4 g

Das feuchte Rohprodukt wird mit 125 mL *tert*-Butylmethylether aufgenommen und mit 125 mL einer 5%igen NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Petrolether (60-80 °C) umkristallisiert indem man ihn unter Erhitzen in Toluol löst und dann unter Eiskühlung mit der doppelten Menge Petrolether portionsweise versetzt. Der auskristallisierte hellgelbe **3-Nitrobenzaldehyd** wird über einen Büchnertrichter abgesaugt. Das Produkt wird im evakuierten Exsikkator über Kieselgel getrocknet.

Ausbeute: 8.0 g (53 mmol, 53%); Schmp. 56 °C

Anmerkungen

Das Produkt wird in den Versuchen 2003 und 5004 als Edukt eingesetzt.

Abfallbehandlung

Recycling

Der abrotierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat vom Rohprodukt	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
wässrige Phase vom Ausschütteln	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Petrolether-Toluol-Gemisch (Mutterlauge)	Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

3-4 Stunden, ohne Umkristallisieren

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Ausschütteln

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 20 mmol)

Geräte

250 mL Dreihalskolben, 500 mL Becherglas, Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Scheidetrichter, Absaugflasche, Büchnertrichter, Eisbad

Chemikalien

Benzaldehyd (frisch destilliert) (Sdp. 179 °C)	2.12 g, (2.02 mL, 20.0 mmol)
konz. H ₂ SO ₄	19 mL (350 mmol)
rauch. HNO ₃	8.7 mL (200 mmol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	25 mL
5%ige NaHCO ₃ -Lösung	25 mL
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 1 g
Toluol (Sdp. 111 °C)	
Petrolether (Siedebereich 60-80 °C)	

Durchführung der Reaktion

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich werden 19 mL (350 mmol) konz. H₂SO₄ vorgelegt. Unter Kühlung im Eisbad werden 8.7 mL (200 mmol) rauch. HNO₃ unter Rühren vorsichtig zugetropft, die Temperatur darf dabei 10 °C nicht überschreiten. Zu dieser Nitriersäure werden unter weiterem Kühlen 2.12 g (2.02 mL, 20.0 mmol) Benzaldehyd so zugetropft, dass die Temperatur bei 15 °C konstant gehalten werden kann. Das Eisbad wird entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsmischung wird in einem 500 mL Becherglas auf 150 g Eis gegossen. Der gelbe Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und mit 50 mL kaltem Wasser gewaschen. Rohausbeute (feucht): 2.87 g

Das feuchte Rohprodukt wird mit 25 mL *tert*-Butylmethylether aufgenommen und mit 25 mL einer 5%igen NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird aus Toluol/Petrolether (60-80 °C) umkristallisiert indem man ihn unter Erhitzen in wenigen Millilitern Toluol löst und dann unter Eiskühlung mit der doppelten Menge Petrolether portionsweise versetzt. Der auskristallisierte **3-Nitrobenzaldehyd** wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und im evakuierten Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 1.57 g (10.4 mmol, 52%); Schmp. 56 °C

Anmerkungen

Das Produkt wird in den Versuchen 2003 und 5004 als Edukt eingesetzt.

Abfallbehandlung**Recycling**

Der abrotierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat vom Rohprodukt	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
wässrige Phase vom Ausschütteln	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Petrolether-Toluol-Gemisch (Mutterlauge)	Lösungsmittel, halogenfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

2-3 Stunden, ohne Umkristallisieren

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Extrahieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik**GC**

GC-Bedingungen:

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

Aufgabesystem: Injektortemperatur 210 °C, Splitinjektion

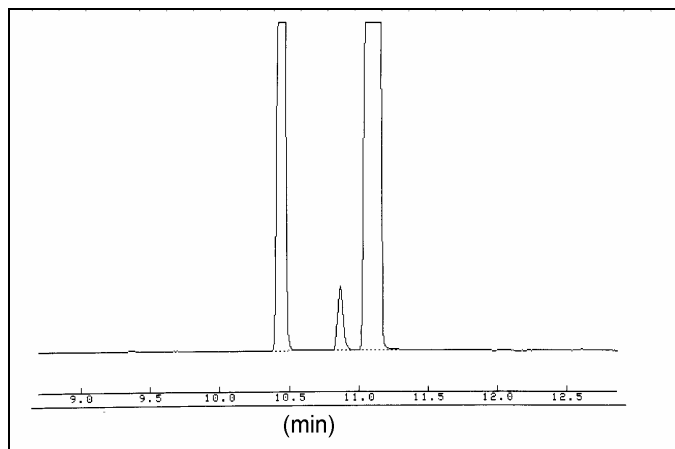
Trägergas: H₂, Säulenvordruck 50 kPa

Ofentemperatur: 60 °C (2 min), Heizrate 10 °C/min, Isotherme 240 °C (50 min)

Detektor: FID, 310 °C,

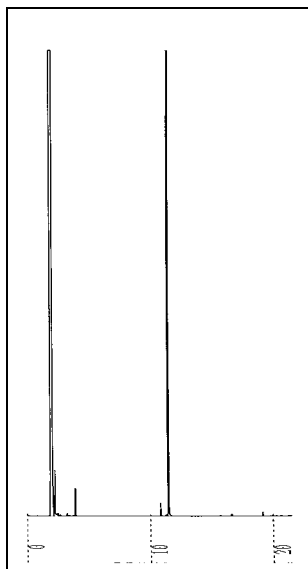
Integrator: Shimadzu

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt

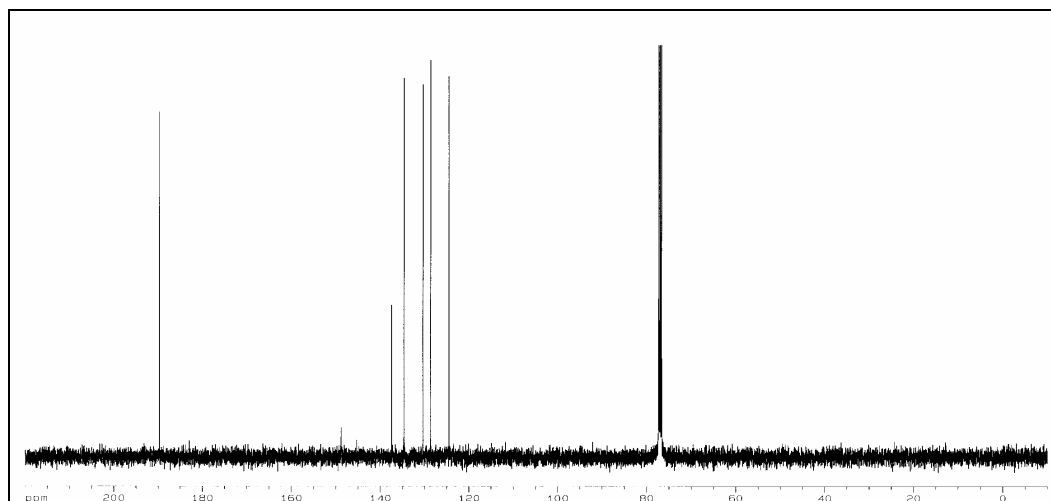
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
10.5	2-Nitrobenzaldehyd	8.80
10.9	4-Nitrobenzaldehyd	0.92
11.1	3-Nitrobenzaldehyd	90.3

Edukt ist nicht vorhanden.

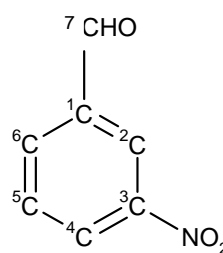
GC vom Reinprodukt

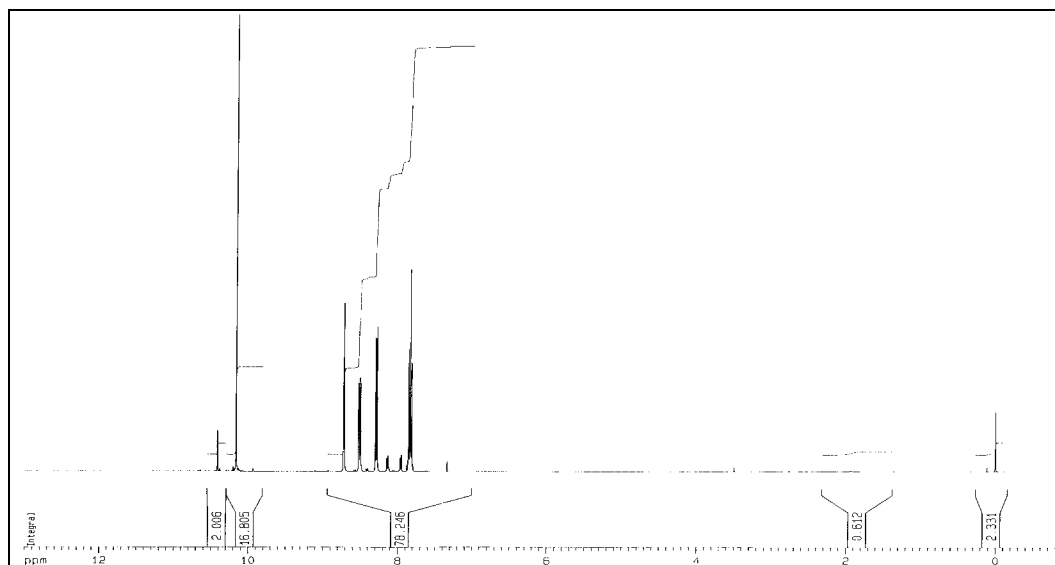
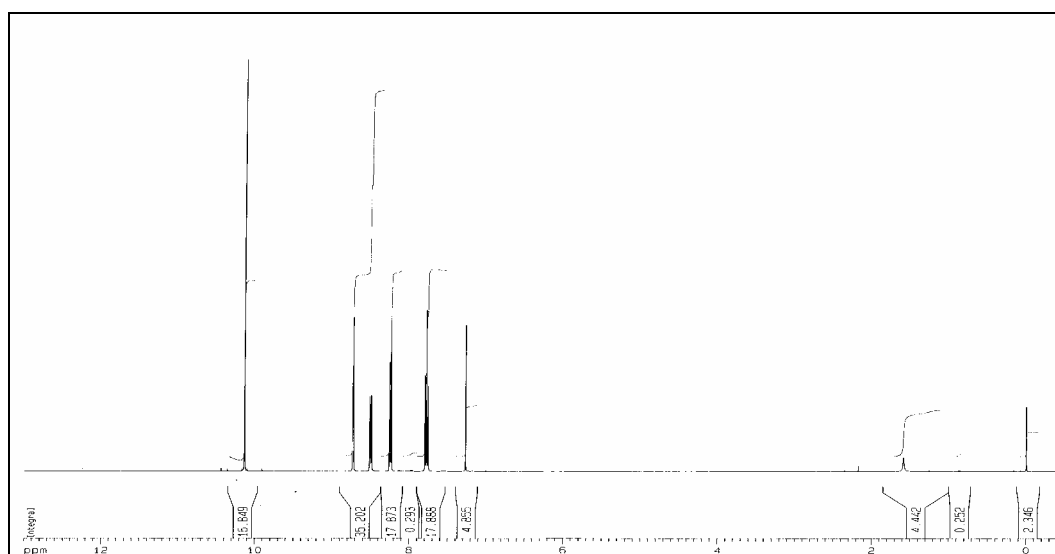
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
11.4	3-Nitrobenzaldehyd	> 99

Die Peaks unterhalb von 10 min stammen von Lösungsmitteln.

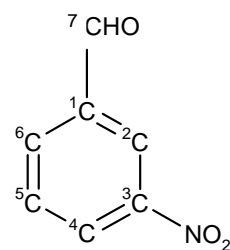
^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (100 MHz, CDCl_3)

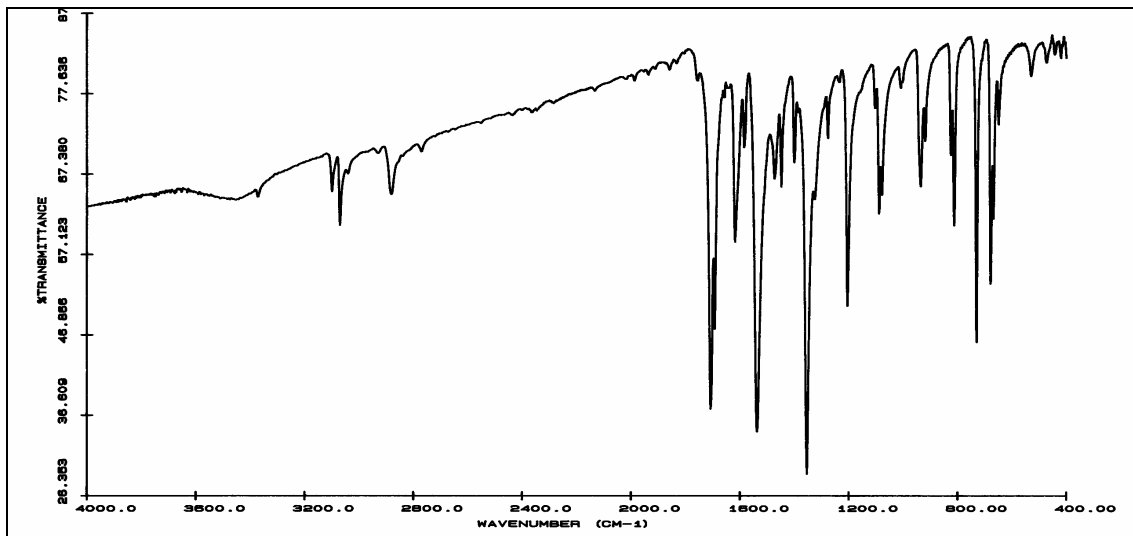
δ (ppm)	Zuordnung
124.49	C-2
128.57	C-4
130.36	C-5
134.58	C-6
137.39	C-1
148.79	C-3
189.67	C-7
76.5-77.5	Lsgm.



^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (400 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
7.76 - 7.80	t	1	5-H
8.23 - 8.25	m	1	6-H
8.48 - 8.51	m	1	4-H
8.72 - 8.73	m	1	2-H
10.13	s	1	7-H
7.26			Lsgm.



IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3100	C-H-Valenz, Aromat
2840	OC-H-Valenz, Aldehyd
1690	C=O-Valenz, Aldehyd
1580	C=C-Valenz, Aromat
1540, 1350	N=O-Valenz, asymm. u. symm.

GC/MS vom Rohprodukt

GC-Bedingungen:

Säule: ZB-1, Länge 30 m

Aufgabesystem: Splitinjektion 1 : 20

Ofentemperatur: 70 – 300 °C, 6 °C/min

Die GC/MS Messungen bestätigen die Bildung der 3 Isomeren:

