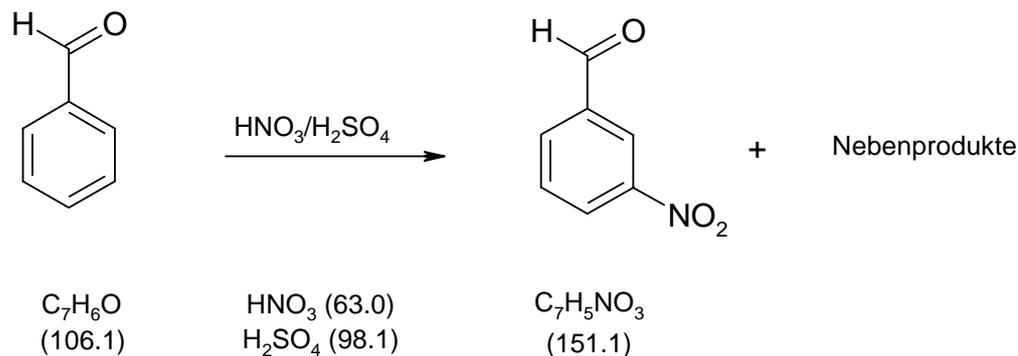


## 1003 Nitrierung von Benzaldehyd zu 3-Nitrobenzaldehyd



### 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. $\text{H}_2\text{SO}_4$	90 mL (1.7 mol)
rauch. $\text{HNO}_3$	45 mL (0.95 mol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	125 mL
5%ige $\text{NaHCO}_3$ -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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorgelegt. Unter Kühlung im Eisbad werden 45 mL (0.95 mol) rauch.  $\text{HNO}_3$  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 NaHCO<sub>3</sub>-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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19 mL (350 mmol)
rauch. HNO <sub>3</sub>	8.7 mL (200 mmol)
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	25 mL
5%ige NaHCO <sub>3</sub> -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. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgelegt. Unter Kühlung im Eisbad werden 8.7 mL (200 mmol) rauch. HNO<sub>3</sub> 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 NaHCO<sub>3</sub>-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

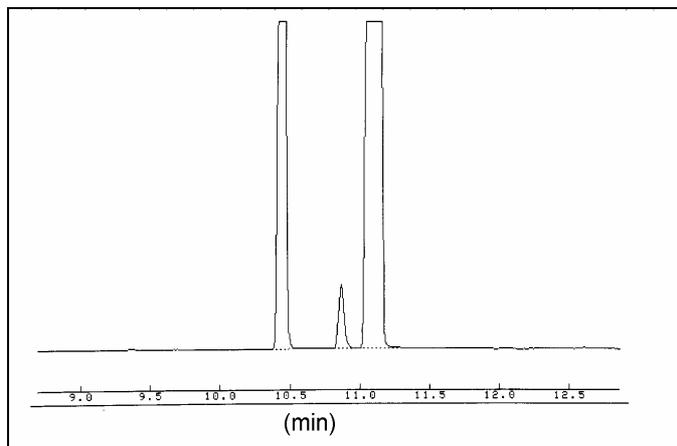
Trägergas: H<sub>2</sub>, Säulenvordruck 50 kPa

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

Detektor: FID, 310 °C,

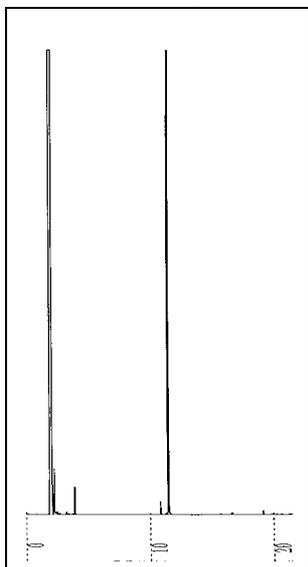
Integrator: Shimadzu

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

**GC vom Rohprodukt**

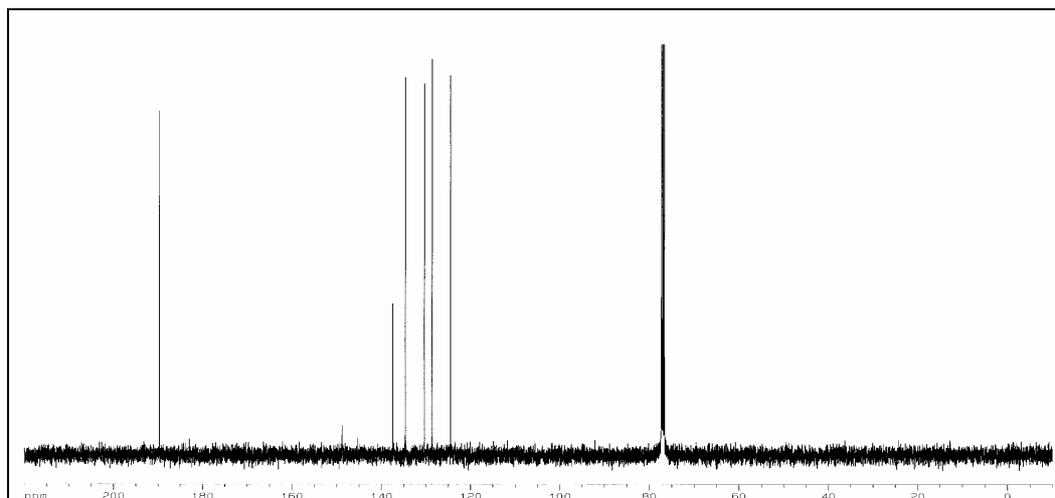
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
10.5	2-Nitrobenzaldehyd	8.80
10.9	4-Nitrobenzaldehyd	0.92
11.1	3-Nitrobenzaldehyd	90.3

Edukt ist nicht vorhanden.

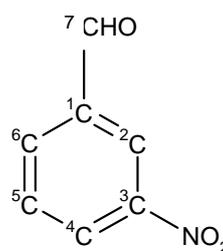
**GC vom Reinprodukt**

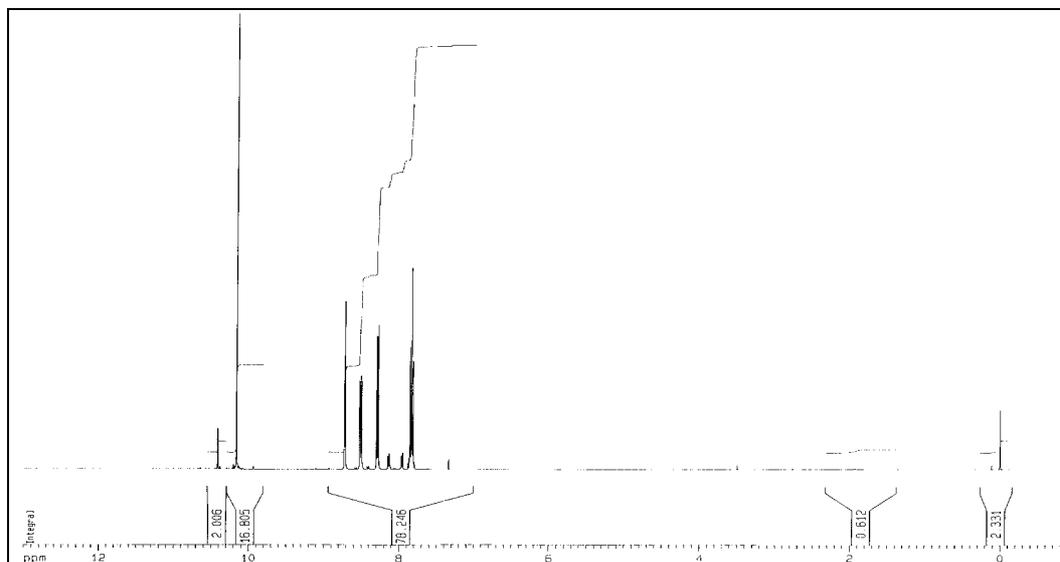
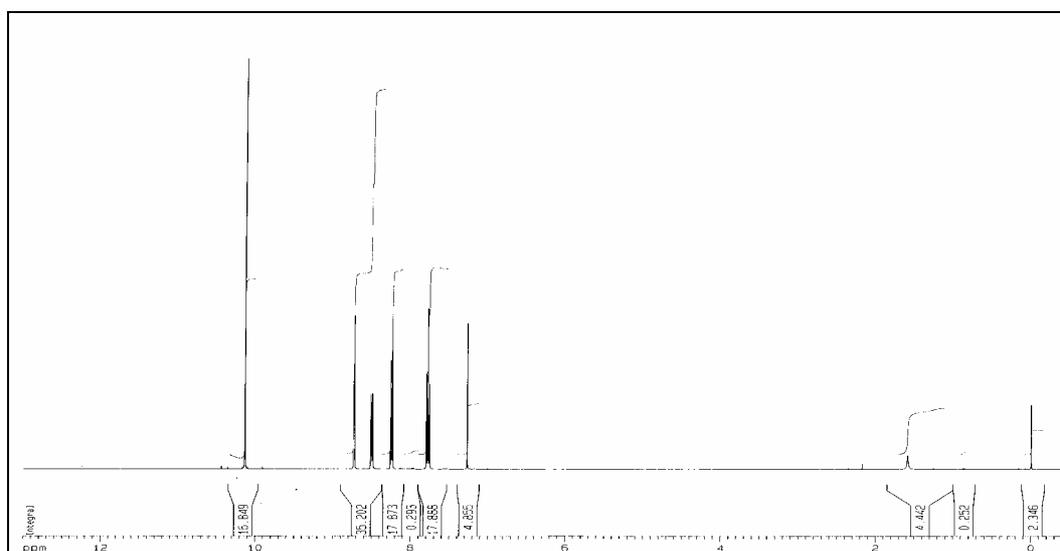
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
11.4	3-Nitrobenzaldehyd	> 99

Die Peaks unterhalb von 10 min stammen von Lösungsmitteln.

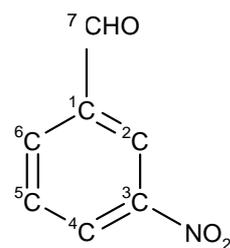
**$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

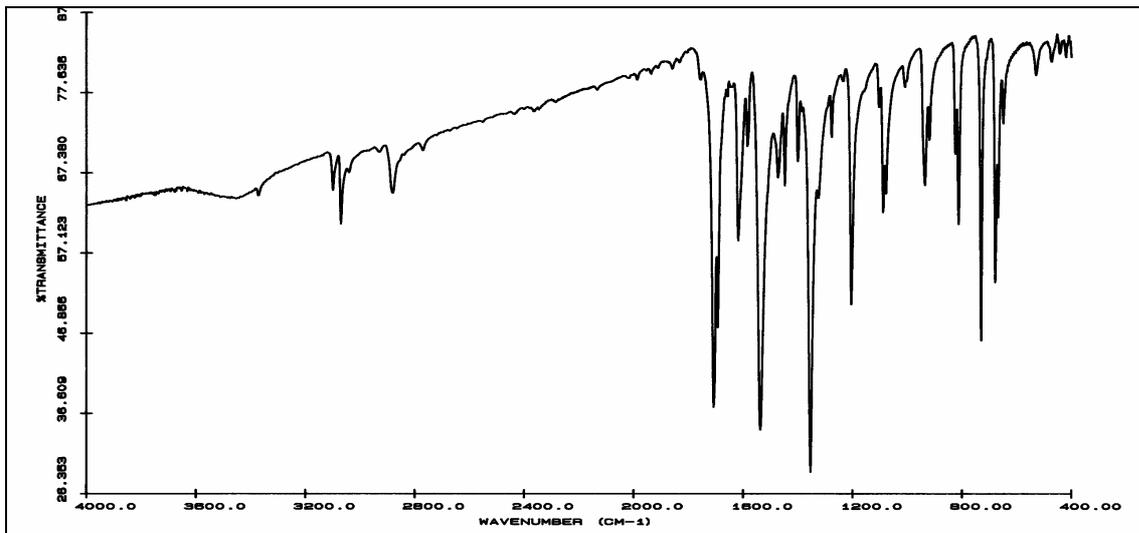
$\delta$ (ppm)	Zuordnung
124.49	C-2
128.57	C-4
130.36	C-5
134.58	C-6
137.39	C-1
148.79	C-3
189.67	C-7
76.5-77.5	Lsgm.



**$^1\text{H}$  NMR-Spektrum vom Rohprodukt (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (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 <sup>-1</sup> )	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:

