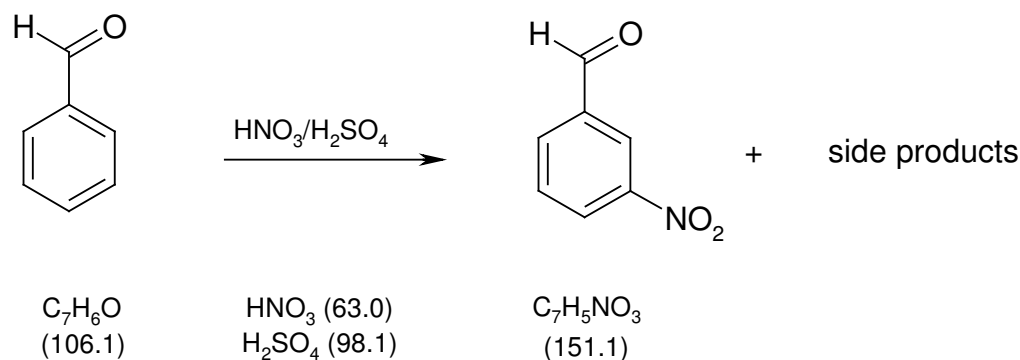


1003 Νίτρωση της βενζαλδεΐδης σε 3-νιτροβενζαλδεΐδη



Ταξινόμηση

Τύποι αντιδράσεων και τάξεις ουσιών

Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση, νίτρωση αρωματικών ενώσεων, αρωματικές ενώσεις, νιτροαρωματικές ενώσεις, αλδεΐδη

Μέθοδοι εργασίας

Ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα, εκχύλιση, ανατάραξη, ανακρυστάλλωση, διήθηση, χρήση λουτρού ψύξης

Οδηγία(κλίμακα 100 mmol)

Εξοπλισμός

Τρίλαιμη φιάλη 500 mL, ποτήρι 1 L, εσωτερικό θερμομέτρο, σταγονομετρικό χωνί προσθήκης με σύστημα εξισορρόπησης πίεσης, μαγνητικός αναδευτήρας, μαγνητική ράβδος ανάδευσης, περιστρεφόμενος εξατμιστής, διαχωριστικό χωνί, φιάλη διήθησης, χωνί Buechner, παγόλουτρο

Ουσίες

βενζαλδεΐδη (πρόσφατα αποσταγμένη) (bp 179 °C)	10.6 g (10.1 mL, 100 mmol)
H_2SO_4 (πυκνό)	90 mL (1.7 mol)
HNO_3 (ατμίζον)	45 mL (0.95 mol)
<i>tert</i> -βουτυλο μεθυλο αιθέρας (bp 55 °C)	125 mL
υδατικό διάλυμα NaHCO_3 (5%)	125 mL
άνυδρο θειικό νάτριο για ξήρανση	περίπου 5 g
τολουόλιο (bp 111 °C)	
πετρελαϊκός αιθέρας (bp 60-80 °C)	

Αντίδραση

Σε μια τρίλαιμη φιάλη των 500 mL εφοδιασμένη με εσωτερικό θερμομέτρο και σταγονομετρικό χωνί προσθήκης με πλευρικό σύστημα εξισορρόπησης της πίεσης φέρονται

89 mL (1.7 mol) πυκνού H_2SO_4 . Στη συνέχεια προστίθενται προσεκτικά και υπό ψύξη σε παγόλουτρο και ανάδευση 45 mL (0.95 mol) ατμίζοντος HNO_3 , ενώ η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβεί τους 10 °C. Στο οξύ νιτρώσεως που προκύπτει προστίθενται υπό περαιτέρω ψύξη 10.6 g (10.2 mL, 100 mmol) βενζαλδεϋδης έτσι ώστε η θερμοκρασία να παραμείνει σταθερή στους 15 °C (περίπου 1 h). Το παγόλουτρο απομακρύνεται και το μίγμα της αντίδρασης παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου για μια νύχτα.

Επεξεργασία (Work up)

Το μίγμα της αντίδρασης αποχύνεται σε 500 g πάγου σε ένα ποτήρι 1 L, το κίτρινο ίζημα διηθείται στα 16 hPa πάνω σε ένα χωνί Buechner και πλένεται με 200 mL παγωμένου νερού. Απόδοση σε ακατέργαστο (υγρασμένο) προϊόν 14.4 g. Το υγρασμένο ακατέργαστο προϊόν διαλύεται σε 125 mL *tert*-βουτυλο μεθυλο αιθέρα και στη συνέχεια αναταράσσεται με 125 mL διαλύματος 5 % NaHCO_3 . Η οργανική φάση ξηραίνεται υπεράνω θειϊκού νατρίου, διηθείται και ο διαλύτης εξατμίζεται σε περιστρεφόμενο εξατμιστή. Το υπόλειμμα ανακρυσταλλώνεται από τολουόλιο / πετρελαϊκό αιθέρα (60-80 °C) με διάλυσή του σε τολουόλιο, θέρμανση και εν συνεχεία προσθήκη διπλάσιας ποσότητας πετρελαϊκού αιθέρα κατά τμήματα με ψύξη σε παγόλουτρο. Η κρυσταλλωθείσα ελαφρά κίτρινη **3-νιτροβενζαλδεϋδη** διηθείται σε ένα χωνί Buechner. Το προϊόν ξηραίνεται πάνω σε silica gel σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 8.0 g (53 mmol, 53 %) m.p. 56 °C.

Σχόλια

Στα πειράματα No 2003 και 5004 το προϊόν χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη

Διαχείριση αποβλήτων

Ανακύκλωση

Ο εξατμισθείς *tert*-βουτυλο μεθυλαιθέρας συλλέγεται και επαναποστάζεται.

Απόρριψη αποβλήτων

Απόβλητο	Απόρριψη
Υδατικά διηθήματα ακατέργαστου προϊόντος	Μίγματα διαλύτη νερού ελεύθερα αλογόνου
Υδατική φάση από ανατάραξη με NaHCO_3	Μίγματα διαλύτη νερού ελεύθερα αλογόνου
Πετρελαϊκός αιθέρας τολουόλιο (μητρικό υγρό)	Οργανικοί διαλύτες, ελεύθεροι αλογόνου
Θειϊκό νάτριο	Στερεά απόβλητα ελεύθερα υδραργύρου

Χρόνος

3-4 ώρες, χωρίς τη διαδικασία ανακρυστάλλωσης

Διακοπή

Πριν από την ανακίνηση (shaking out).

Βαθμός δυσκολίας

Μέτρια

Οδηγία (κλίμακα 20 mmol)**Εξοπλισμός**

Τρίλιαιμη φιάλη 250 mL, ποτήρι 500 L, εσωτερικό θερμόμετρο, σταγονομετρικό χωνί με εξισορρόπηση πίεσης, μαγνητικός αναδευτήρας, μαγνητική ράβδος ανάδευσης, περιστρεφόμενος εξατμιστής, διαχωριστικό χωνί, φιάλη διηθήσεως, χωνί Buchner, παγόλουτρο.

Ουσίες

βενζαλδεΐδη (πρόσφατα αποσταγμένη) (bp 179 °C)	2.12 g, (2.02 mL, 20.0 mmol)
H ₂ SO ₄ (πυκνό)	19 mL (350 mmol)
HNO ₃ (ατμίζον)	8.7 mL (200 mmol)
<i>tert</i> -βουτυλο μεθυλο αιθέρας (bp 55 °C)	25 mL
υδατικό διάλυμα NaHCO ₃ (5%)	25 mL
άνυδρο θειϊκό νάτριο για ξήρανση	περίπου 1 g
τολουόλιο (bp 111 °C)	
πετρελαϊκός αιθέρας (bp 60-80 °C)	

Αντίδραση

Σε μια τρίλιαιμη φιάλη των 250 mL εφοδιασμένη με εσωτερικό θερμόμετρο και σταγονομετρικό χωνί προσθήκης με πλευρικό σύστημα εξισορρόπησης της πίεσης φέρονται 19 mL (350 mmol) πυκνού H₂SO₄. Στη συνέχεια προστίθενται προσεκτικά και υπό ψύξη σε παγόλουτρο και ανάδευση 10.6 g (10.2 mL, 100 mmol) ατμίζοντος HNO₃, ενώ η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβεί τους 10 °C. Στο οξύ νιτρώσεως που προκύπτει προστίθενται υπό περαιτέρω ψύξη 2.12 g (2.02 mL, 20.0 mmol) βενζαλδεΐδης έτσι ώστε η θερμοκρασία να παραμείνει σταθερή στους 15 °C. Το παγόλουτρο απομακρύνεται και το μίγμα της αντίδρασης παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου για μια νύχτα.

Επεξεργασία

Το μίγμα της αντίδρασης αποχύνεται σε 150 g πάγου σε ένα ποτήρι 500 mL, το κίτρινο ίζημα διηθείται στα πάνω σε ένα χωνί Buechner και πλένεται με 200 mL παγωμένου νερού. Απόδοση σε ακατέργαστο υγρασμένο προϊόν 2.87 g

Το υγρασμένο ακατέργαστο προϊόν διαλύεται σε 25 mL *tert*-βουτυλο μεθυλο αιθέρα και στη συνέχεια αναταράσσεται με 25 mL ενός διαλύματος 5 % NaHCO₃. Η οργανική φάση ξηραίνεται υπεράνω θειϊκού νατρίου, διηθείται και ο διαλύτης εξατμίζεται σε περιστρεφόμενο εξατμιστή. Το υπόλειμμα ανακρυσταλλώνεται από τολουόλιο / πετρελαϊκό αιθέρα (60-80 °C) με διάλυσή του σε λίγα mL τολουολίου με θέρμανση και εν συνεχεία προσθήκη διπλάσιας ποσότητας πετρελαϊκού αιθέρα κατά τμήματα με ψύξη σε παγόλουτρο.

Η κρυσταλλωθείσα **3-νιτροβενζαλδεΐδη** διηθείται σε ένα χωνί Buechner. Το προϊόν ξηραίνεται πάνω σε ξηραντήρα κενού.

Απόδοση: 1.57 g (10.4 mmol, 52%) σ.τ. 56 °C.

Σχόλια

Στα πειράματα Νο 2003 και 5004 το προϊόν χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη

Διαχείριση αποβλήτων

Ανακύκλωση

Ο εξαμισθείς *tert.* βουτυλο μεθυλαιθέρας συλλέγεται και επαναποστάζεται.

Απόρριψη αποβλήτων

Απόβλητο	Απόρριψη
Υδατικά διηθήματα ακατέργαστου προϊόντος	Μίγματα διαλύτη νερού, ελεύθερα αλογόνου
Υδατική φάση από ανατάραξη με NaHCO ₃	Μίγματα διαλύτη νερού, ελεύθερα αλογόνου
Πετρελαϊκός αιθέρας τολουόλιο (μητρικό υγρό)	Οργανικοί διαλύτες, ελεύθεροι αλογόνου
Θειϊκό νάτριο	Στερεά απόβλητα, ελεύθερα υδραργύρου

Χρόνος

3-4 ώρες, χωρίς τη διαδικασία ανακρυστάλλωσης

Διακοπή

Πριν από την ανακίνηση (shaking out).

Βαθμός δυσκολίας

Μέτρια

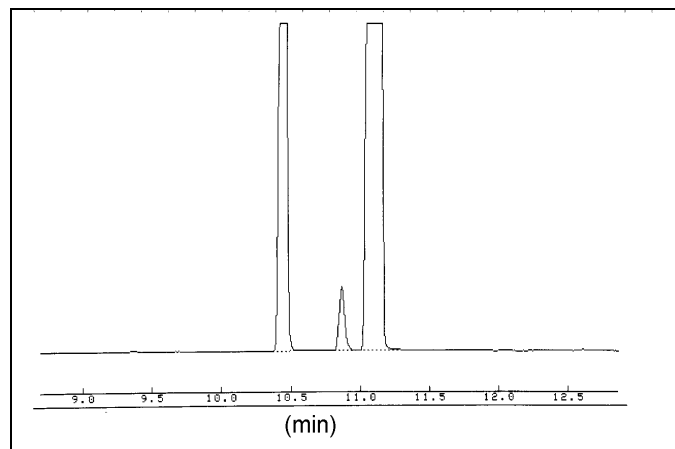
Αναλυτικά δεδομένα

Αέρια χρωματογραφία (GC)

Συνθήκες χρωματογράφησης GC-

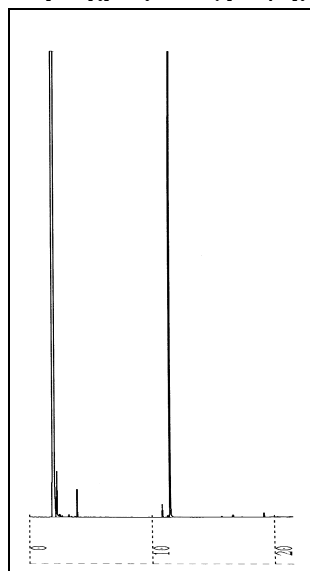
στήλη : 5CB Low Blend/MS, length 30 m, internal diameter 0.32 mm, film 0.25m
 είσοδος: injector temperature 210 °C, split injection
 φέρον αέριο: H₂, pre-column pressure 50 kPa
 φούρνος: 60 °C (2 min), heating rate 10 °C/min, isotherme 240 °C (50 min)
 ανιχνευτής: FID, 310 °C,
 ολοκληρωτής: Shimadzu

Η εκατοστιαία συγκέντρωση υπολογίστηκε από το εμβαδόν των κορυφών .

Αεριοχρωματογράφημα του ακατέργαστου προϊόντος

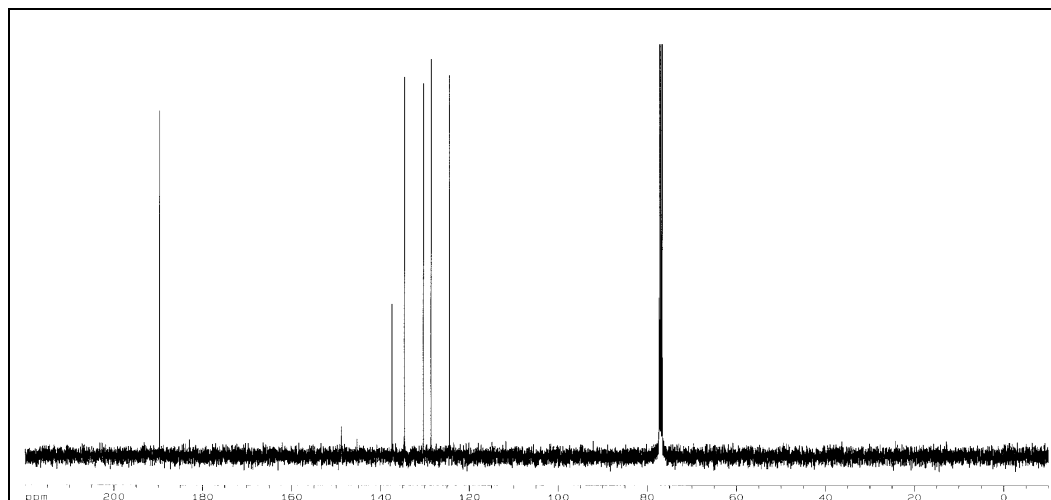
Χρόνος συγκρατήσεως (min)	Ουσία	Εμβαδόν κορυφών %
10.5	2-νιτροβενζαλδεΐδη	8.80
10.9	4- νιτροβενζαλδεΐδη	0.92
11.1	3- νιτροβενζαλδεΐδη	90.3

Δεν ανιχνεύτηκαν αναλλοίωτες πρώτες ύλες

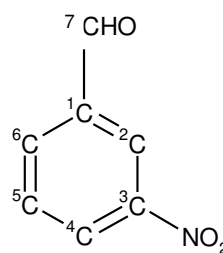
Αεριοχρωματογράφημα καθαρού προϊόντος

Χρόνος συγκρατήσεως (min)	Ουσία	Εμβαδόν κορυφών %
11.4	3-nitrobenzaldehyde	> 99

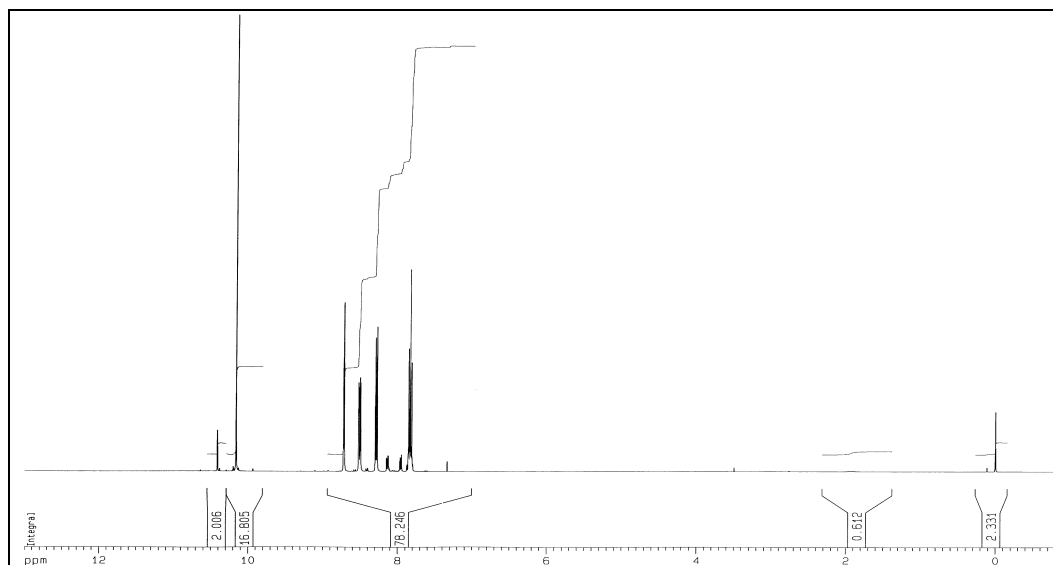
Οι κορυφές κάτω των 10 min προέρχονται από διαλύτες.

Φάσμα ^{13}C NMR του καθαρού προϊόντος (100 MHz, CDCl_3)

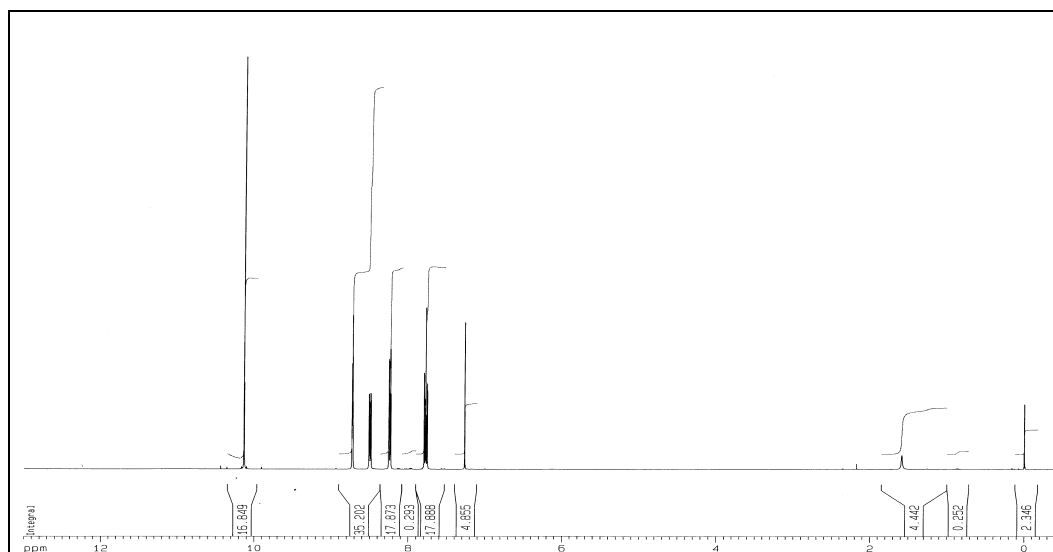
δ (ppm)	Απόδοση
124.49	C-2
128.57	C-4
130.36	C-5
134.58	C-6
137.39	C-1
148.79	C-3
189.67	C-7
76.5-77.5	διαλύτης



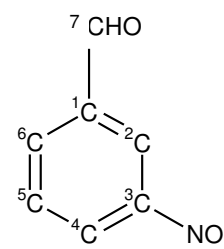
Φάσμα ^1H NMR του ακατέργαστου προϊόντος (400 MHz, CDCl_3)

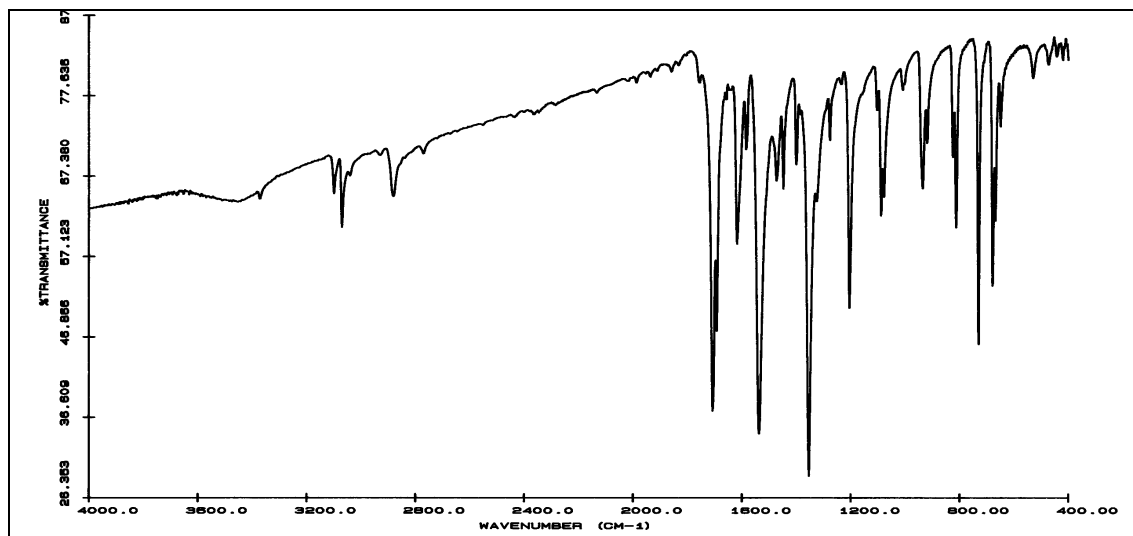


Φάσμα ^1H NMR του καθαρού προϊόντος (400 MHz, CDCl_3)



δ (ppm)	Πολλαπλότητα	Αριθμός H	Απόδοση
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			διαλύτης



Φάσμα IR καθαρού προϊόντος (KBr)

(cm ⁻¹)	Απόδοση
3100	Δεσμός C-H-αρένιο
2840	Δεσμός OC-H αλδεϋδη
1690	Δεσμός C=O αλδεϋδη
1580	δεσμός C=C αρένιο
1540, 1350	δεσμός N=O, συμμ. και ασυμμ. δόνηση

Αερια χρωματογραφία/φασματομετρία μαζών (GC/MS) του ακατέργαστου προϊόντος

Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας:

στήλη ZB-1, μήκος 30 m

συστημα split injection 1 : 20

εισαγωγής

φούρνος: 70 – 300 °C, 6 °C/min

Οι μετρήσεις GC/MS επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό 3 ισομερών:

