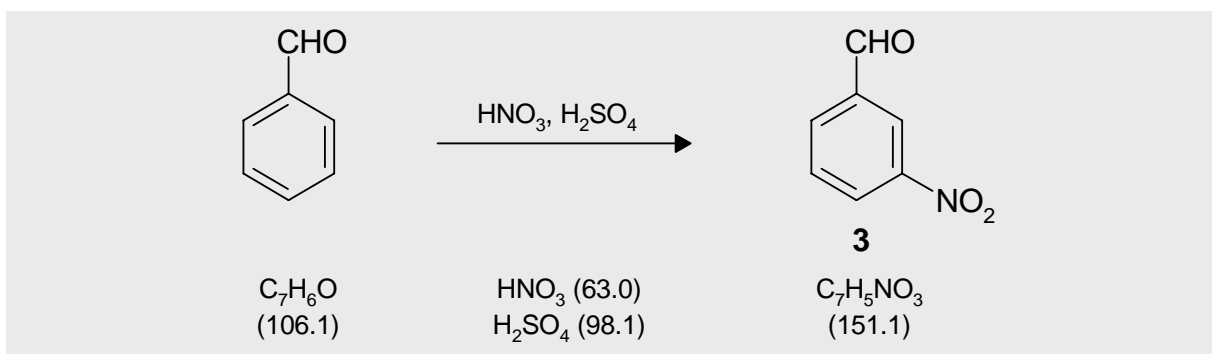


### 7.2.3 Nitrierung von Benzaldehyd zu 3-Nitrobenzaldehyd (**3**)



**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation

#### Chemikalien

Benzaldehyd	Sdp. 177–179 °C, $d = 1.04$ g/ml.
Konz. Schwefelsäure	95–98proz., $d = 1.84$ g/ml. Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Rauchende Salpetersäure	96 Gew. %, $d = 1.84$ g/ml. Verursacht <b>schwere Verätzungen und Gelbfärbung der Haut (Xanthoproteinreaktion)</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml. Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

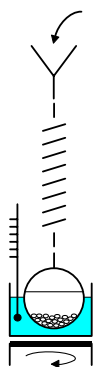
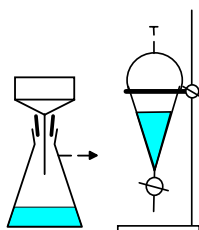
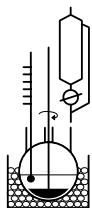
#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und KPG-Rührer werden 350 mmol (35.7 g, 19.4 ml) konz. Schwefelsäure vorgelegt. Man kühlt im Eisbad und tropft unter Rühren 200 mmol (13.1 g, 8.7 ml) rauchende Salpetersäure so zu, dass die Innentemperatur 10 °C nicht übersteigt. Anschließend tropft man innerhalb einer Stunde 21.0 mmol (2.23 g, 2.2 ml) Benzaldehyd unter Rühren zur Nitriersäure. Die Temperatur soll dabei unter 20 °C bleiben. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht verschlossen aufbewahrt.

#### Isolierung und Reinigung

Man gießt die Reaktionsmischung unter Rühren mit einem Glasstab vorsichtig auf 150 g zerstoßenes Eis. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird auf einem Hirschtrichter abgesaugt und mit 50 ml kaltem Wasser gewaschen. Das Produkt wird fest angedrückt und lufttrocken gesaugt ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ). Man nimmt den Rückstand in 25 ml *tert*-Butylmethylether auf und wäscht mit 25 ml einer 5 proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ( $\rightarrow \mathbf{E}_2$ ). Die abgetrennte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert das Trockenmittel ab ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ ) und destilliert das Solvens am Rotationsverdampfer ab ( $\rightarrow \mathbf{R}_1$ ). Der Rückstand wird aus etwa 20 ml Wasser umkristallisiert ( $\rightarrow \mathbf{E}_4$ ). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **3**: 60–70%, Schmp. 55–57 °C.



## Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

**E<sub>1</sub>:** Wässrige, saure Lösung: Neutralisation mit Natronlauge → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

**E<sub>2</sub>:** Wässrige Phase → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

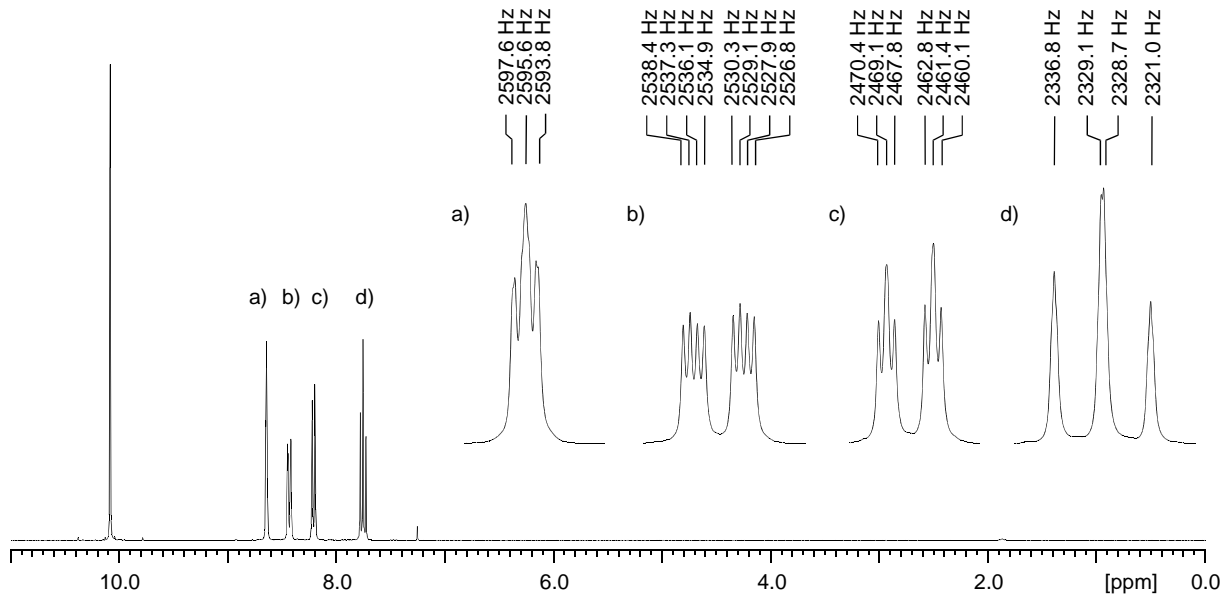
**E<sub>3</sub>:** Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

**E<sub>4</sub>:** Mutterlauge der Umkristallisation: Neutralisation mit Natronlauge → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

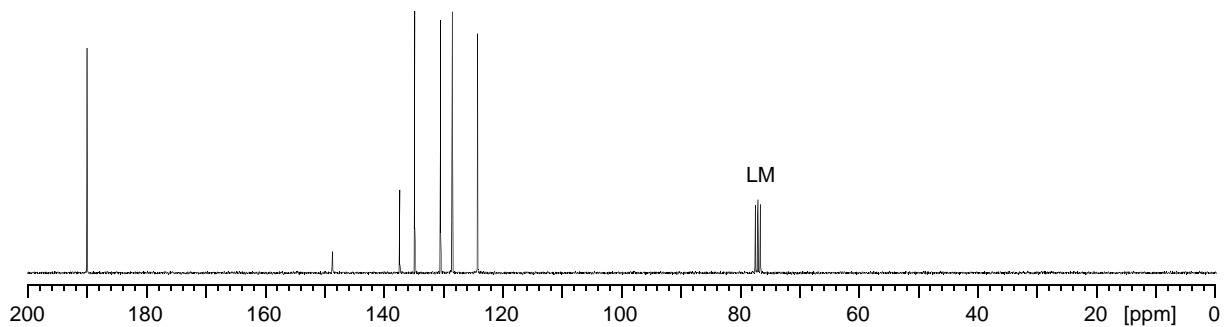
**R<sub>1</sub>:** Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

## Auswertung des Versuchs

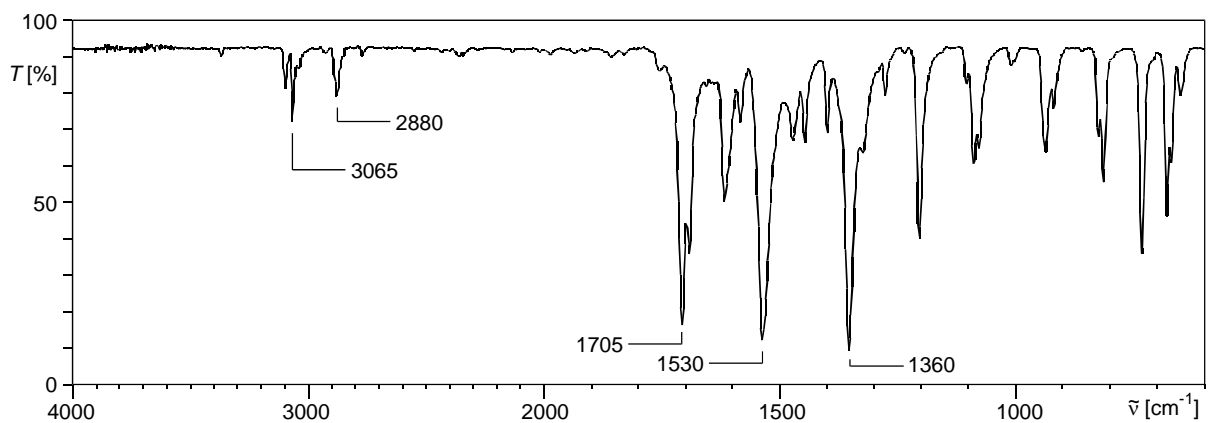
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **3** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.76 (1 H), 8.21 (1 H), 8.44 (1 H), 8.65 (1 H), 10.09 (1 H).



**<sup>13</sup>C-NMR Spektrum** von **3** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 124.29 (CH), 128.57 (CH), 130.48 (CH), 134.58 (CH), 137.36 (C), 148.71 (C), 189.93 (CH).

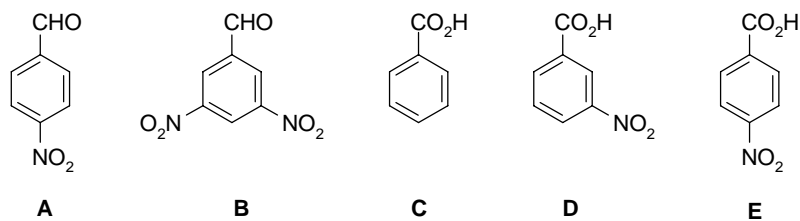


**IR-Spektrum** von **3** (KBr):



\* Formulieren Sie den zu **3** führenden Reaktionsmechanismus mit den intermediär auftretenden  $\sigma$ -Komplexen.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**



\* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–E** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen (mit den  $\sigma$ -Komplexen als Zwischenstufen). Welche Zusammenhänge bestehen zwischen **B, D** und **A, E**?

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Man vergleiche die Nitrierungsbedingungen der Versuche 7.2.1 bis 7.2.4. Andere Nitrierungsbedingungen sind bei [Versuch 7.2.1](#) beschrieben.