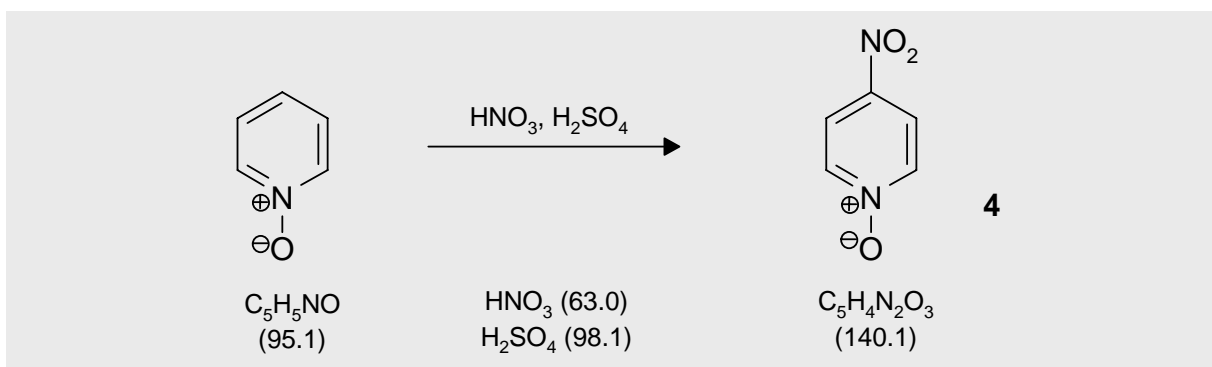


7.2.4 Nitrierung von Pyridin-*N*-oxid zu 4-Nitropyridin-*N*-oxid (4)

Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Edukt für 7.4.6

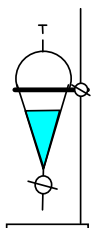
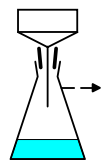
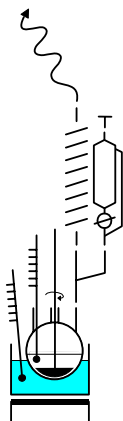
Chemikalien

Pyridin- <i>N</i> -oxid	Schmp. 61–65 °C; hygroskopisch.
Konz. Schwefelsäure	95–98proz., $d = 1.84$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Rauchende Salpetersäure	96 Gew. %, $d = 1.84$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen und Gelbfärbung der Haut (Xanthoproteinreaktion) . Sofort mit viel Wasser abspülen.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml. Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
Aceton	Sdp. 56 °C, $d = 0.79$ g/ml. Dampfdruck bei 20 °C: 233 hPa.

Durchführung

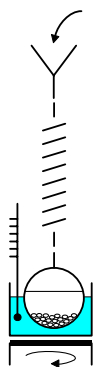
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Im Abzug gibt man in einen 250-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter, Rührer und Rückflusskühler 131 mmol (12.5 g) Pyridin-*N*-oxid. Aus 37.5 ml (0.68 mol) konz. Schwefelsäure und 12.6 ml (0.30 mol) rauchender Salpetersäure wird in einem Erlenmeyerkolben die Nitriersäure dargestellt (Schwefelsäure langsam in Salpetersäure tropfen! Kühlen!) und auf 20 °C gekühlt. Bei einer Heizbadtemperatur von 60 °C tropft man langsam unter Rühren die Nitriersäure zum Pyridin-*N*-oxid. Das *N*-Oxid verflüssigt sich dabei und die Innentemperatur sinkt auf 40 °C. Anschließend wird 3.5 h auf 125–130 °C Innentemperatur erwärmt.



Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird auf 250 g fein zerstoßenes Eis gegossen, durch portionsweise Zugabe von etwa 190 ml konz. Ammoniak wird ein pH von ungefähr 10 eingestellt. Die abgeschiedenen gelben Kristalle werden abgesaugt, das Filtrat wird dreimal mit je 35 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Man trocknet die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat, filtriert das Trockenmittel ab ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) und destilliert das Solvens am Rotationsverdampfer ab ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Dabei erhält man eine zweite Kristallfraktion. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeiten:

- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) → E₃
- Toluol (Sdp. 111 °C, DK 2.4) → E₃
- Aceton (Sdp. 56 °C, DK 20.7) → E₃
- Petrolether (Sdp. 80–100 °C, DK < 2) → E₃

Zur Reinigung kristallisiert man aus Aceton um, Kristallisation im Eisbad, Absaugen auf einem Büchnertrichter (→ E₃), Trocknen im Vakuumexsikkator. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinerprodukts. Ausbeute an **4**: 50–60%, Schmp. 159–161 °C.

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

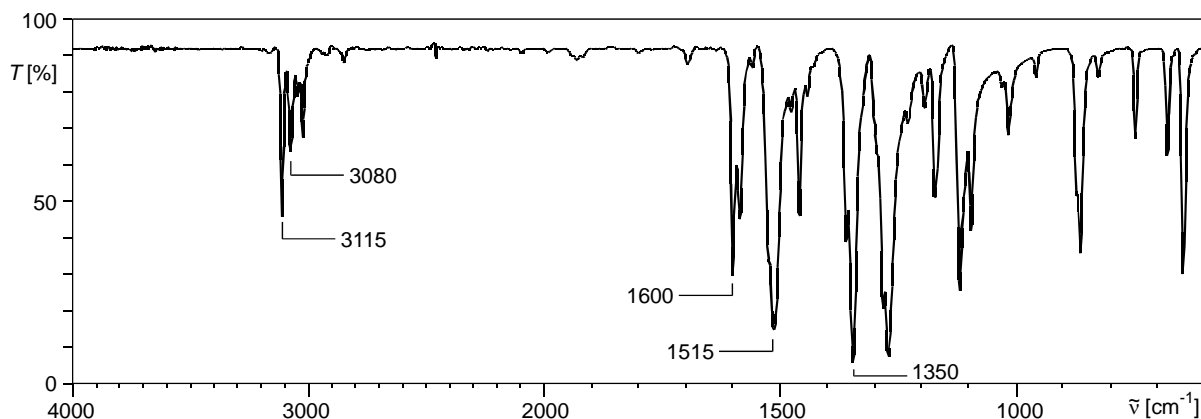
- E₁: Wässrige, alkalische Lösung: Neutralisation mit verd. Schwefelsäure → Entsorgung (H₂O mit RH).
- E₂: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E₃: Mutterlaugen der Umkristallisation → Entsorgung (RH).
- R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **4** (300 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.24 (*m*, 2 H), 8.35 (*m*, 2 H).

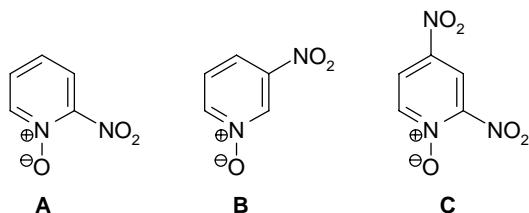
¹³C-NMR Spektrum von **4** (75.5 MHz, Aceton-d₆): δ = 122.05 (CH), 141.05 (CH); C-4 wird nicht beobachtet.

IR-Spektrum von **4** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **4** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich A–C ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen (mit den σ-Komplexen als Zwischenstufen).
- * 4-Nitropyridin-N-oxid lässt sich mit Natriummethanolat nucleophil substituieren (siehe [Versuch 7.4.6](#)). Begründen Sie, dass in den Pyridin-N-oxiden sowohl die elektrophile als auch die nucleophile Substitution nach einem A/E-Mechanismus möglich ist.

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.

Pyridin selbst ergibt erst nach mehrstündigem Erhitzen mit Nitriersäure auf über 300 °C 3-Nitropyridin in nur 15–20% Ausbeute. Im Pyridin-*N*-oxid ist der Ring erheblich elektronenreicher. Die elektrophile Substitution lässt sich unter deutlich milderen Bedingungen in guten Ausbeuten durchführen.