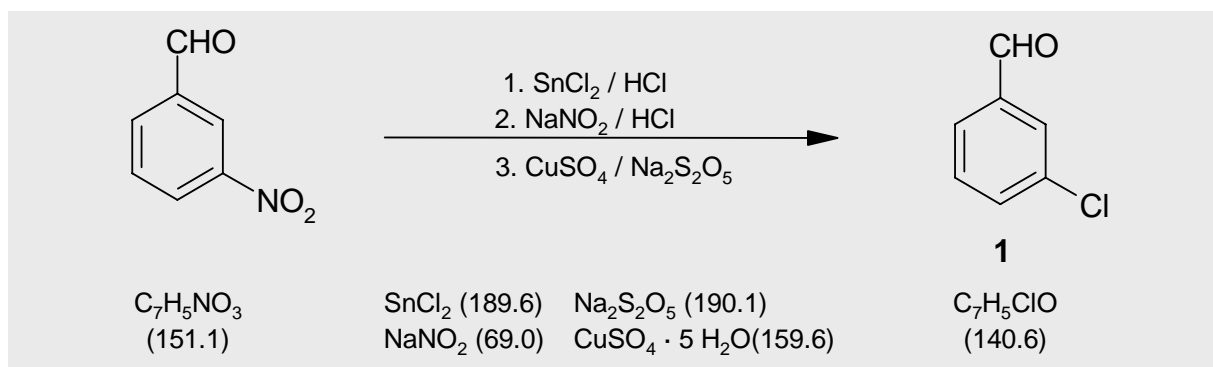


7.4.1 Sandmeyer-Reaktion von 3-Nitrobenzaldehyd zu 3-Chlorbenzaldehyd (1)



Arbeitsmethoden: Wasserdampfdestillation, Destillation

Chemikalien

3-Nitrobenzaldehyd
Zinn(II)-chlorid
Konz. Salzsäure

Natriumnitrit
Kupfersulfat · 5 H₂O
Natriumdisulfit
tert-Butylmethylether
Natriumchlorid

Schmp. 55–58 °C. Wird auch in [Versuch 7.2.3](#) dargestellt.

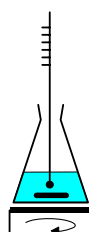
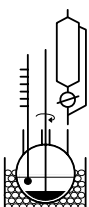
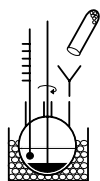
Sensibilisierung durch Hautkontakt.

38proz., $d = 1.19$ g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

Giftig, brandfördernd.

(Na₂S₂O₅), feuchtigkeitsempfindlich.

Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



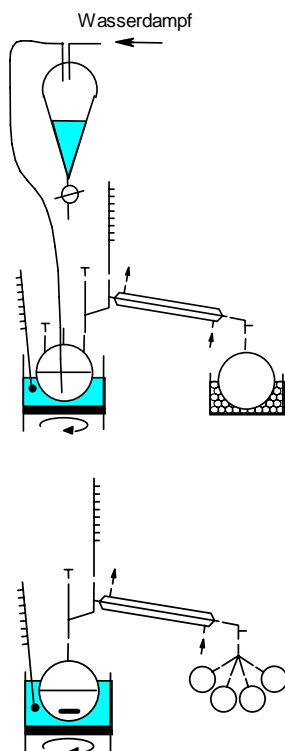
Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Innenthermometer löst man unter Rühren 0.25 mol (47.4 g) Zinn(II)-chlorid in 60 ml konz. Salzsäure. Man kühlt im Eisbad auf 5 °C ab und gibt 65.0 mmol (9.8 g) 3-Nitrobenzaldehyd auf einmal zu. Das Eisbad wird entfernt, die Innentemperatur steigt auf etwa 100 °C an.¹ Wenn sich nach etwa 30 min das Ende der Reaktion durch einen Temperaturabfall ankündigt, wird im Eis-Kochsalz-Bad auf 0 °C gekühlt. Dabei fallen orange Kristalle aus.

Man setzt einen Tropftrichter mit einer Lösung von 70.0 mmol (4.8 g) Natriumnitrit in 15 ml Wasser auf und tropft diese Lösung bis zum positiven Iod-Stärke-Test zu.²

Während der Diazotierung wird die Kupfer(I)-chlorid-Lösung dargestellt. Dazu löst man in einem angeklammerten 500-ml-Erlenmeyerkolben 60 mmol (15.0 g) Kupfersulfat zusammen mit 0.28 mol (16.3 g) Natriumchlorid in 60 ml heißem Wasser.³ Unter Rühren gibt man eine Lösung aus 25.0 mmol (4.70 g) Natriumdisulfit in 30 ml Wasser zu, wobei ein farbloser Niederschlag auftritt. Die Kupfer(I)-chlorid-Suspension wird auf 75 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren gibt man portionsweise die Lösung des Diazoniumsalzes zu. Die Reaktion ist von einer kräftigen Stickstoff-Entwicklung begleitet. Man rührt noch 15 min bei 75 °C weiter, lässt abkühlen und versetzt anschließend mit 85 ml konz. Salzsäure. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht aufbewahrt.



Isolierung und Reinigung

Die Abtrennung des Produkts erfolgt durch Wasserdampfdestillation⁴ ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Es werden etwa 400 ml Destillat gesammelt, die zweimal mit je 150 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt werden ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert vom Trockenmittel ab ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) und destilliert das Solvens am Rotationsverdampfer ab ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der Rückstand (Rohprodukt) wird bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen destilliert ($\rightarrow \mathbf{E}_4$). Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Menge und Brechungsindizes der erhaltenen Fraktionen, die bei gleichem Brechungsindex vereinigt werden. Die Ausbeute des Reinprodukts wird bestimmt. Ausbeute an **1**: 40–50%, Sdp. 107–109 °C / 35 hPa, $n_D^{20} = 1.5645$.

- 1 Welche Reaktion führt zur Temperaturerhöhung?
- 2 Man formuliere die Diazotierung und Iod-Stärke-Reaktion.
- 3 Warum wird ein 500 ml Erlenmeyerkolben eingesetzt?
- 4 Erläutern Sie das Prinzip der Wasserdampfdestillation (siehe „Arbeitsmethoden“).

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

- E**₁: Destillationsrückstand der Wasserdampfdestillation: Neutralisation mit Natronlauge \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Wässrige Phasen \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₃: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₄: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton aufnehmen \rightarrow Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

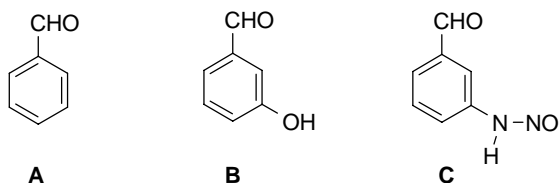
¹H-NMR-Spektrum von **1** (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.40\text{--}7.46$ (1 H), $7.51\text{--}7.56$ (1 H), $7.69\text{--}7.77$ (1 H), $7.78\text{--}7.79$ (1 H), 9.92 (1 H).

¹³C-NMR Spektrum von **1** (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 127.90$ (CH), 129.19 (CH), 130.34 (CH), 134.27 (CH), 135.43 (C), 137.91 (C), 190.64 (CH).

IR-Spektrum von **1** (Film): $\bar{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$.

* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus mit allen Zwischenstufen.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–C** ausschließen?
 * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Durch Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Kupfer(I)-chlorid oder -bromid (siehe [Versuch 7.4.2](#)) können die entsprechenden Halogenaromaten in guten Ausbeuten erhalten werden. Diese sogenannte *Sandmeyer*-Reaktion eignet sich hingegen nicht zur Darstellung von Arylfluoriden und -iodiden. Arylfluoride gewinnt man via *Schiemann*-Reaktion, Aryliodide aus Diazoniumsalzen mit Kaliumiodid.