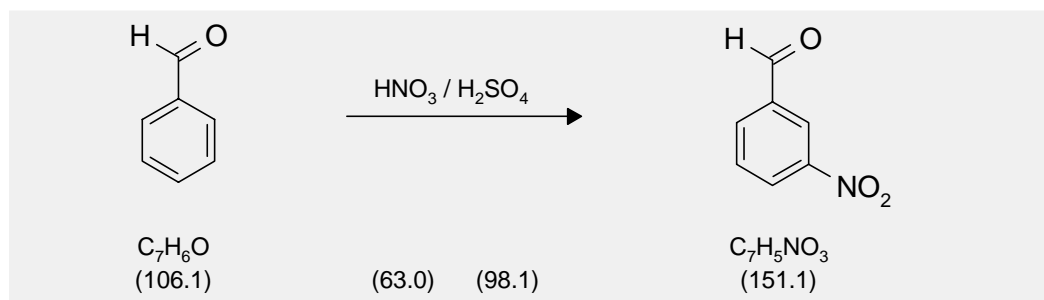


7.3 Umsetzung von Benzaldehyd mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu 3-Nitrobenzaldehyd



Arbeitsmethoden: Destillation, Extraktion, Umkristallisation.

Chemikalien

Benzaldehyd: R 22; S 24; Sdp 66°C / 18 hPa, $d = 1.049$; $n_D^{20} = 1.5450$.

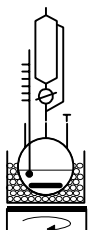
Salpetersäure rauch. (98-100proz.): R 8-35; S 23-26-36-45; $d=1.52$; thermische Zersetzung ab 84 °C; **verursacht Verätzungen.** Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen

Schwefelsäure konz. (95-98proz.): R 35; S 26-30-45; $d=1.84$; hygroskopisch; **verursacht Verätzungen.** Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen

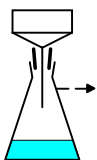
tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Schmp. -108 °C, $d = 0.74$; Flammpunkt: -28 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

Durchführung

Betriebsanweisung beachten! Reaktionsdurchführung im Abzug!



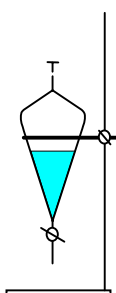
Im Abzug werden in einem 250 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Magnetrührstab werden 19.4 ml (350 mmol) konz. Schwefelsäure vorgelegt. Unter Köhlen im Eisbad tropft man anschließend 8.75 ml (200 mmol) rauchende Salpetersäure so zu, dass die Innentemperatur 10 °C nicht übersteigt. Anschließend tropft man innerhalb 10 - 15 Minuten 2.1 ml (2.20 g, 20.7 mmol) Benzaldehyd in die gut gerührte Nitrierlösung. Die Temperatur der Reaktionsmischung soll dabei auf etwa 20 °C gehalten werden. Nach beendeter Zugabe wird das Kühlbad entfernt und noch 1 h weitergerührt, anschließend wird der Rührmotor abgestellt und die Apparatur mit der Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht stehengelassen.



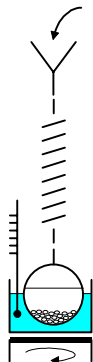
Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird unter Rühren mit einem Glasstab vorsichtig auf 150 g zerstoßenes Eis gegossen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird über einen Büchnertrichter/Absaugflasche abgesaugt und mit 50 ml Eiswasser gewaschen (→ **E₁**). Man saugt im Wasserstrahlvakuum lufttrocken. Der Filterkuchen wird in 25 ml *tert*-Butylmethylether gelöst, in einen 100 ml-Scheidetrichter überführt mit 30 ml einer 5proz Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und über wenig Natriumsulfat getrocknet (→ **E₂**).

Anschließend wird vom Trockenmittel abgesaugt und das Lösungsmittel aus einem tarierten 100 ml NS29 Rundkolben am Rotationsverdampfer bei



vermindertem Druck abdestilliert (\rightarrow **R₁**). Der feste Destillationsrückstand ist das Rohprodukt. Die letzten Lösungsmittelreste werden durch Anlegen von Vakuums entfernt, die Rohausbeute durch Rückwiegen bestimmt und der Rohschmelzpunkt gemessen.



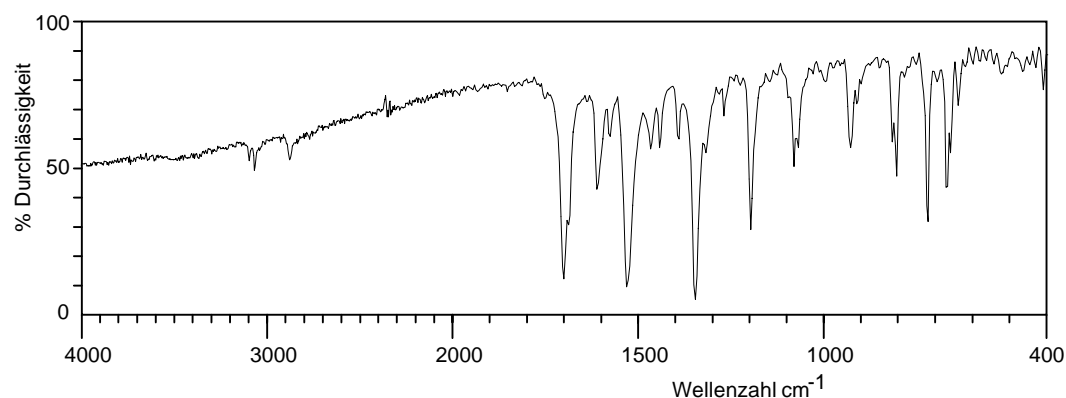
Zur weiteren Reinigung wird der rohe 3-Nitrobenzaldehyd in einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler mit Wasserbad in heißem Wasser gelöst. Die Wasserbadtemperatur sollte dabei 50 °C nicht übersteigen! Zur Kristallisation lässt man langsam abkühlen, zuletzt im Eisbad. Das Produkt wird wie oben beschrieben über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit 10 ml Eiswasser nachgewaschen (\rightarrow **E₃**), im Wasserstrahlvakuum lufttrocken gesaugt und anschließend im Exsikkator über Kieselgel („Orangel“) getrocknet.

Ausbeute **Reinprodukt**: 2.0 - 2.4 g (64 - 76 %), Schmp. 54-57 °C.

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

- E₁**: Das Filtrat wird vorsichtig mit verd. Natronlauge neutralisiert und dann in den Sammelbehälter für wässrigen org. Sonderabfall **B₁**, das Filterpapier wird in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.
- E₂**: Die wässrige Phase kann direkt in den Sammelbehälter für wässrigen org. Sonderabfall **B₁** gegeben werden.
- E₃**: Das Filtrat wird in den Sammelbehälter für wässrigen org. Sonderabfall **B₁**, das Filterpapier wird in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.
- R₁**: Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für *Recycling-tert-Butylmethylether* gegeben.

IR-Spektrum von 3-Nitrobenzaldehyd (KBr)



Valenzschwingungen: =C-H (arom.): 3100; C-H (Aldehyd): 2800; C=O: 1700; C=C: 1610; NO₂: 1520 (asym.) und 1350 (sym.) cm⁻¹.

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Die Carbonylgruppe in Benzaldehyd ist ein m-dirigierender Substituent. Unter den milden Bedingungen wird nur das Monosubstitutionsprodukt erhalten.