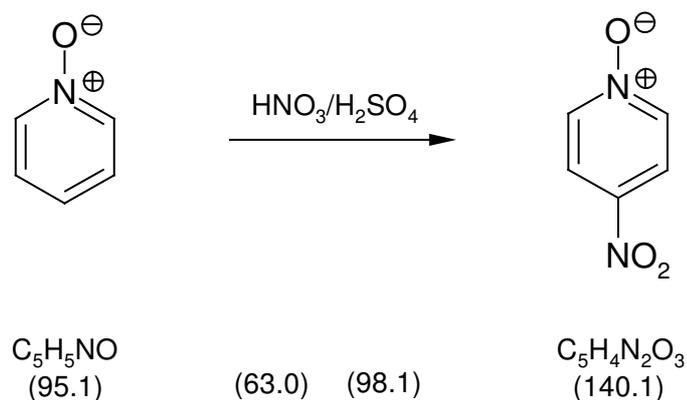


1004 Nitrierung von Pyridin-N-oxid zu 4-Nitropyridin-N-oxid**Klassifizierung****Reaktionstypen und Stoffklassen**

Elektrophile Substitution an Aromaten, Nitrierung

Aromat, Nitroaromat, Heteroaromat

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Erhitzen unter Rückfluss, Zutropfen mit Tropftrichter, Abfiltrieren, Abrotieren, Ableiten von Gasen, Arbeiten mit Waschflaschen, Kühlen mit Eisbad, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)**Geräte**

100 mL Dreihalskolben, 250 mL Erlenmeyerkolben, Innenthermometer, Rückflusskühler, Übergangsstück mit Schliff und Olive, Tropftrichter mit Druckausgleich, 1 L Becherglas, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Büchnertrichter, Absaugflasche, 2 Waschflaschen, Rotationsverdampfer, Exsikkator, Eisbad, Ölbad

Chemikalien

Pyridin-N-Oxid (Schmp. 61-64 °C)	9.51 g (100 mmol)
konz. H ₂ SO ₄	30 mL (0.56 mol)
rauch. HNO ₃	12 mL (0.29 mol)
Natriumcarbonat-Decahydrat	etwa 100 g (für etwa 180 mL gesättigte wässrige Lösung)
2 N NaOH-Lösung	etwa 100 mL
Aceton (Sdp. 56 °C)	
Eis	150 g

Durchführung der Reaktion

Herstellung der Nitriersäure: In einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit Magnetührstab werden 12 mL (0.29 mol) rauch. HNO_3 vorgelegt und unter Rühren und Kühlen im Eisbad langsam portionsweise mit insgesamt 30 mL (0.56 mol) konz. H_2SO_4 versetzt. Die Nitriersäure wird auf 20 °C gebracht.

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetührstab, Rückflusskühler, Innenthermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich. Am Rückflusskühler wird über ein Übergangsstück mit Schliff und Olive ein Schlauch zur Ableitung von während der Reaktion entstehenden nitrosen Gasen angeschlossen. Der Schlauch wird mit einer leeren Sicherheitswaschflasche verbunden und diese mit einer Waschflasche, die etwa 100 mL wässrige 2 N NaOH-Lösung enthält.

Im Reaktionskolben werden 9.51 g (100 mmol) Pyridin-N-oxid vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Die Nitriersäure wird in den Tropftrichter überführt und ohne weiteres Heizen unter Rühren innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Die Innentemperatur sinkt dabei auf etwa 40 °C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 3 Stunden auf 125-130 °C Innentemperatur erhitzt.

Aufarbeitung

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in einem 1 L Becherglas auf 150 g fein zerstoßenes Eis gegossen und vorsichtig (starkes Schäumen) durch portionsweise Zugabe von etwa 170 mL einer gesättigten Natriumcarbonatlösung ein pH-Wert von 7 bis 8 eingestellt. Es fällt ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der neben Produkt auch Natriumsulfat enthält. Der Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, das wässrige Filtrat wird entsorgt. Rohausbeute: 7.7 g

Das gelbe Rohprodukt wird mit Aceton versetzt und das unlösliche weiße Salz über einen Büchnertrichter abgetrennt. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abrotiert, das zurückbleibende gelbe Produkt wird im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 5.87 g (41.9 mmol, 42%); Schmp. 157 °C

Bei Bedarf kann das Produkt aus Aceton umkristallisiert werden.

Abfallbehandlung**Recycling**

Das abrotierte Aceton wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
abfiltriertes Salz	Feststoffabfall, quecksilberfrei
Waschlösung aus der Waschflasche	wässriger Abfall, alkalisch

Zeitbedarf

6-7 Stunden, ohne Trockenzeit

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor der Aufarbeitung

Vor dem Aufnehmen in Aceton

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)**Geräte**

50 mL Dreihalskolben, 25 mL Erlenmeyerkolben, Innenthermometer, Rückflusskühler, Übergangsstück mit Schliff und Olive, Tropftrichter mit Druckausgleich, 400 mL Becherglas, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Büchnertrichter, Absaugflasche, 2 Waschflaschen, Rotationsverdampfer, Exsikkator, Eisbad, Ölbad

Chemikalien

Pyridin-N-Oxid (Schmp. 61-64 °C)	951 mg (10.0 mmol)
konz. H ₂ SO ₄	3.0 mL (56 mmol)
rauch. HNO ₃	1.2 mL (29 mmol)
Natriumcarbonat-Decahydrat	etwa 17 g (für etwa 30 mL gesättigte wässrige Lösung)
2 N NaOH-Lösung	etwa 50 mL
Aceton (Sdp. 56 °C)	
Eis	30 g

Durchführung der Reaktion

Herstellung der Nitriersäure: In einem 25 mL Erlenmeyerkolben werden 1.2 mL (29 mmol) rauch. HNO₃ vorgelegt und unter Umschwenken und Kühlen im Eisbad langsam portionsweise mit insgesamt 3.0 mL (56 mmol) konz. H₂SO₄ versetzt. Die Nitriersäure wird auf 20 °C gebracht.

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 50 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Rückflusskühler, Innenthermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich. Am Rückflusskühler wird über ein Übergangsstück mit Schliff und Olive ein Schlauch zur Ableitung von während der Reaktion entstehenden nitrosen Gasen angeschlossen. Der Schlauch wird mit einer leeren Sicherheitswaschflasche verbunden und diese mit einer Waschflasche, die etwa 50 mL wässrige 2 N NaOH-Lösung enthält.

Im Reaktionskolben werden 951 mg (10.0 mmol) Pyridin-N-oxid vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Die Nitriersäure wird in den Tropftrichter überführt und ohne weiteres Heizen unter Rühren innerhalb einiger Minuten zugetropft. Die Innentemperatur sinkt dabei auf etwa 40 °C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 3 Stunden auf 125-130 °C Innentemperatur erhitzt.

Aufarbeitung

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in einem 400 mL Becherglas auf 30 g fein zerstoßenes Eis gegossen und vorsichtig (starkes Schäumen) durch portionsweise Zugabe von etwa 30 mL einer gesättigten Natriumcarbonatlösung ein pH-Wert von 7-8 eingestellt. Es fällt ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der neben Produkt auch Natriumsulfat enthält. Der Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, das wässrige Filtrat wird entsorgt.

Das gelbe Rohprodukt wird mit Aceton versetzt und das unlösliche weiße Salz über einen Büchnertrichter abgetrennt. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abrotiert, das zurückbleibende gelbe Produkt wird im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 700 mg (5.00 mmol, 50%); Schmp. 156-157 °C

Bei Bedarf kann das Produkt aus Aceton umkristallisiert werden.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
abfiltriertes Salz	Feststoffabfall, quecksilberfrei
Waschlösung aus der Waschflasche	wässriger Abfall, alkalisch

Zeitbedarf

6-7 Stunden, ohne Trockenzeit

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor der Aufarbeitung

Vor dem Aufnehmen in Aceton

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik**DC**

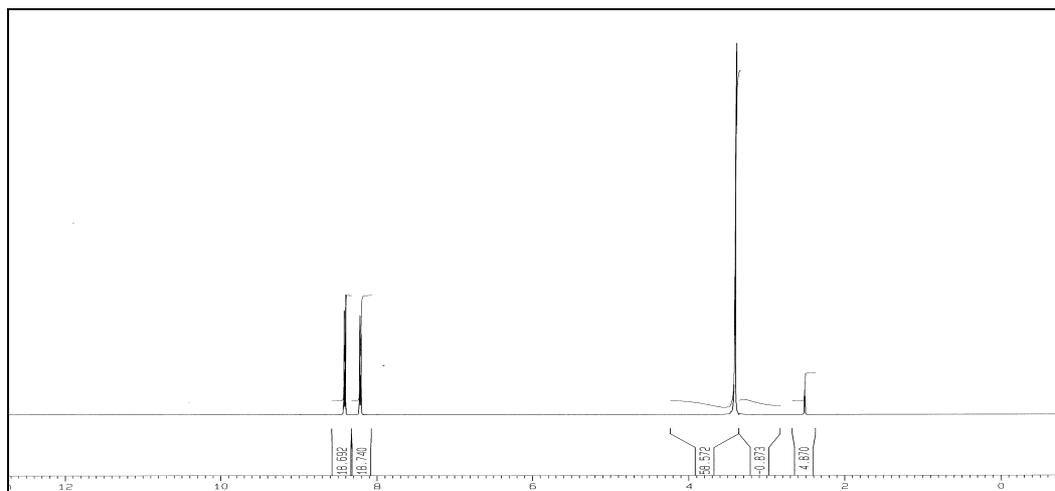
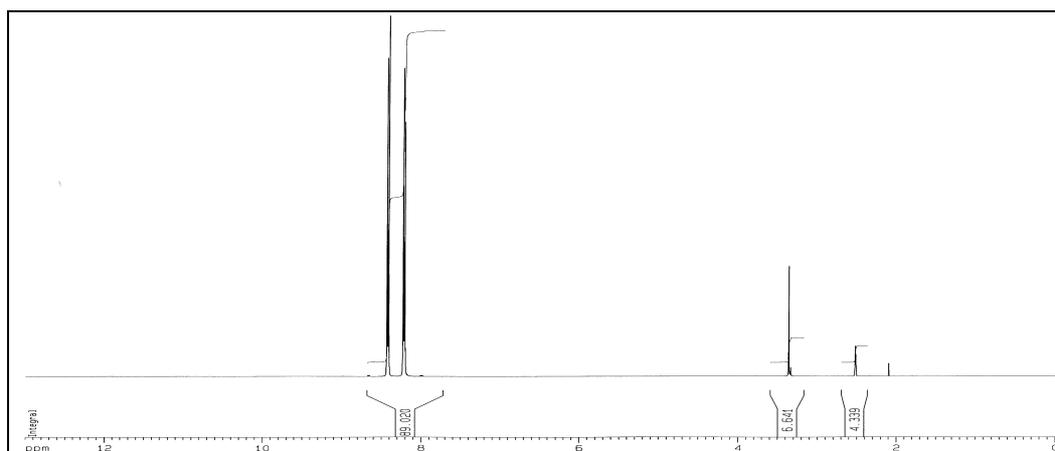
DC-Bedingungen:

Trägermaterial: Macherey und Nagel Polygram SilG/UV Fertigfolien, 0.2 mm

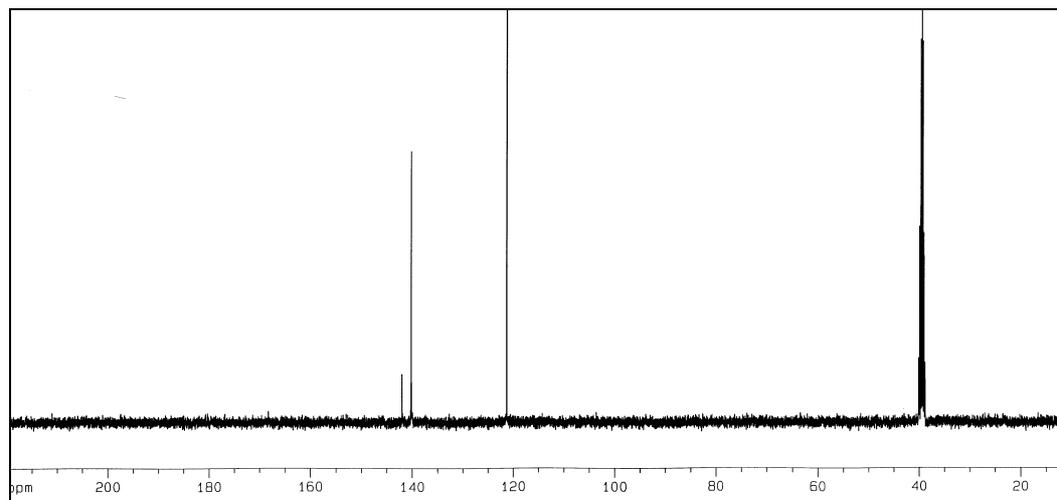
Laufmittel: Dichlormethan : Essigsäureethylester = 5:3

R_f (Produkt) 0.27

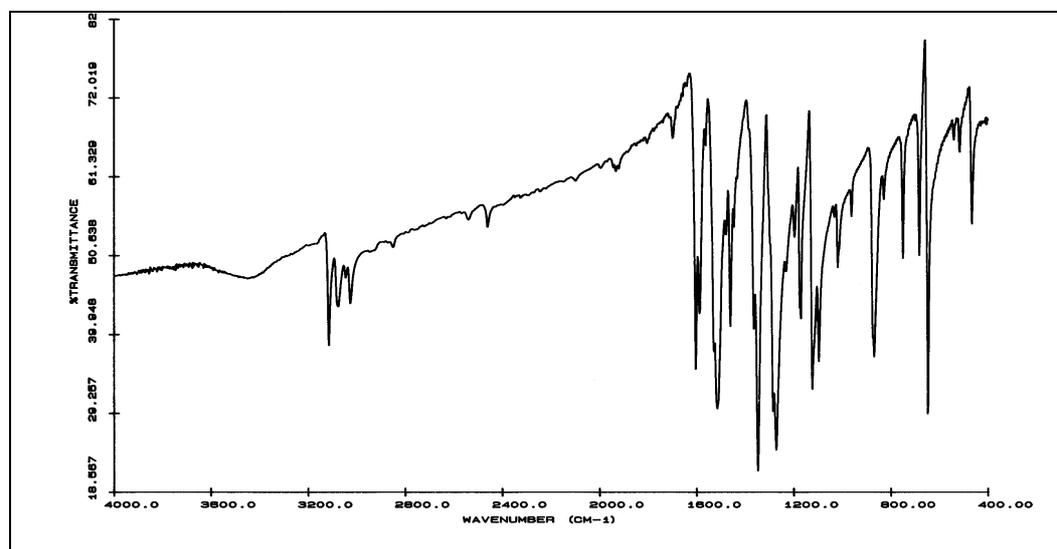
R_f (Pyridin-N-oxid) 0.05

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (400 MHz, DMSO- D_6) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (400 MHz, DMSO- D_6)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
8.18 - 8.23	m (AA')	2	2-H, 6-H
8.40 - 8.44	m (BB')	2	3-H, 5-H
3.3 und 2.5			Wasser u. DMSO
2.1			Aceton

^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (100 MHz, DMSO- D_6)

δ (ppm)	Zuordnung
121.31	C-3, C-5
140.20	C-2, C-6
142.01	C-4
39.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)

Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnung
3115, 3080	C-H-Valenz, Aromat
1600	C=C-Valenz, Aromat,
1515, 1345	N=O-Valenz, asymm. und symm.