



HNO<sub>3</sub> fumante con agitación continua, evitando que la temperatura suba por encima de 10 °C. manteniendo el baño de enfriamiento, se añaden a este ácido nitrante 10,6 g (10,2 mL, 100 mmol) de benzaldehido de forma que la temperatura se mantenga siempre a 15 °C (aproximadamente 1 hora). Se retira el baño de hielo y se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente hasta el día siguiente.

### Elaboración

Se vuelca la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 1 L conteniendo 500 g de hielo picado, y el precipitado amarillo se filtra con un embudo Büchner a 16 hPa y se lava con 200 mL agua fría. Rendimiento bruto (húmedo): 14,4 g

El producto crudo húmedo se disuelve en 125 mL de *tert*-butil metil eter y se lava agitándolo con 125 mL de disolución de NaHCO<sub>3</sub> al 5%. La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico, se filtra y se elimina el disolvente en el rotavapor. El residuo se recrystaliza de tolueno / eter de petróleo (60-80 °C) disolviéndolo en tolueno mientras se calienta y añadiendo después doble cantidad de eter de petróleo en porciones mientras se enfría en baño de hielo. El **3-nitrobenzaldehido** amarillo pálido cristalizado se filtra con un Büchner. El producto se seca en un desecador con vacío sobre gel de sílice.

Rendimiento: 8,0 g (53 mmol, 53%); p f 56 °C

### Comentarios

El producto se emplea como reactivo en los experimentos Números 2003 y 5004.

### Manejo de residuos

#### Reciclado

El *tert*-butil metil eter evaporado se recoge y se redestila.

#### Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
Filtrados acuosos del producto bruto	Mezclas de disolventes acuosos, libres de halógenos
Fase acuosa del lavado por agitación	Mezclas de disolventes acuosos, libres de halógenos
Mezcla de eter de petróleo tolueno (aguas madres)	Disolventes orgánicos, sin halógenos
Sulfato sódico	Residuos sólidos, libres de mercurio

#### Tiempo

3-4 horas, sin recrystalización

#### Pausa

Antes del lavado con agitación

#### Grado de dificultad

Medio

## Instrucciones (escala 20 mmol)

### Equipo

Matraz de tres bocas de 250 mL, vaso de precipitados de 500 mL, termómetro interno, embudo de adición de presión compensada, agitador magnético, barra para agitación magnética, rotavapor, embudo de separación, matraz Kitasato, embudo Büchner, baño de hielo

### Productos

benzaldehido (recién destilado) (p eb 179 °C)	2,12 g, (2,02 mL, 20,0 mmol)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.)	19 mL (350 mmol)
HNO <sub>3</sub> (fumante)	8,7 mL (200 mmol)
<i>tert</i> -butil metil eter (p eb 55 °C)	25 mL
disolución acuosa de NaHCO <sub>3</sub> (5%)	25 mL
sulfato sódico para secado	aprox. 1 g
tolueno (p eb 111 °C)	
eter de petróleo (p eb 60-80 °C)	

### Reacción

Se introducen 19 mL (350 mmol) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado en un matraz de tres bocas de 250 mL equipado con un termómetro interno y un embudo de adición de presión compensada. Mientras se enfría con un baño de hielo, se añaden cuidadosamente 8,7 mL (200 mmol) de HNO<sub>3</sub> fumante con agitación continua, evitando que la temperatura suba por encima de 10 °C. manteniendo el baño de enfriamiento, se añaden a este ácido nitrante 2,12 g (2,02 mL, 20,0 mmol) de benzaldehido de forma que la temperatura se mantenga siempre a 15 °C (aproximadamente 1 hora). Se retira el baño de hielo y se deja la mezcla de reacción a temperatura ambiente hasta el día siguiente.

### Elaboración

Se vuelca la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 500 mL conteniendo 150 g de hielo picado, y el precipitado amarillo se filtra con un embudo Büchner y se lava con 50 mL agua fría. Rendimiento bruto (húmedo): 2,87 g

El producto crudo húmedo se disuelve en 25 mL de *tert*-butil metil eter y se lava agitándolo con 25 mL de disolución de NaHCO<sub>3</sub> al 5%. La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico, se filtra y se elimina el disolvente en el rotavapor. El residuo se recristaliza de tolueno / eter de petróleo (60-80 °C) disolviéndolo en tolueno mientras se calienta y añadiendo después doble cantidad de eter de petróleo en porciones mientras se enfría en baño de hielo. El **3-nitrobenzaldehido** amarillo pálido cristalizado se filtra con un Büchner. El producto se seca en un desecador con vacío sobre gel de sílice.

Rendimiento: 1,57 g (10,4 mmol, 52%); p f 56 °C

**Comentarios**

El producto se emplea como reactivo en los experimentos Números 2003 y 5004.

**Manejo de residuos****Reciclado**

El *tert*-butil metil eter evaporado se recoge y se redestila.

**Eliminación de residuos**

<b>Resíduo</b>	<b>Eliminación</b>
Filtrados acuosos del producto bruto	Mezclas de disolventes acuosos, libres de halógenos
Fase acuosa del lavado por agitación	Mezclas de disolventes acuosos, libres de halógenos
Mezcla de eter de petróleo tolueno (aguas madres)	Disolventes orgánicos, sin halógenos
Sulfato sódico	Resíduos sólidos, libres de mercurio

**Tiempo**

3-4 horas, sin recristalización

**Pausa**

Antes del lavado con agitación

**Grado de dificultad**

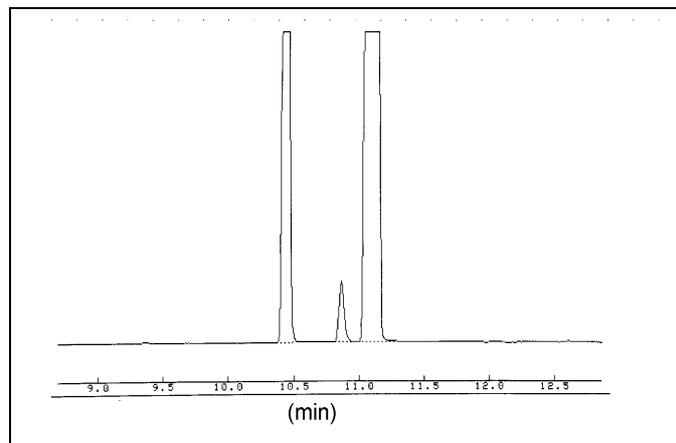
Medio

**Analíticas****GC**

Condiciones de GC:

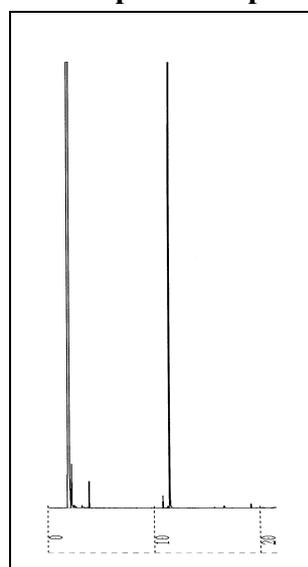
columna: 5CB Low Blend/MS, longitud 30 m, diámetro interno 0.32 mm, film 0.25m  
 entrada: Temperatura de inyector 210 °C, inyección partida  
 Gas portador: H<sub>2</sub>, presión pre-columna 50 kPa  
 horno: 60 °C (2 min), velocidad de calefacción 10 °C/min, isoterma 240 °C (50 min)  
 detector: FID, 310 °C,  
 integrador: Shimadzu

El porcentaje de concentración se calcula a partir del area de los picos.

**GC del producto bruto**

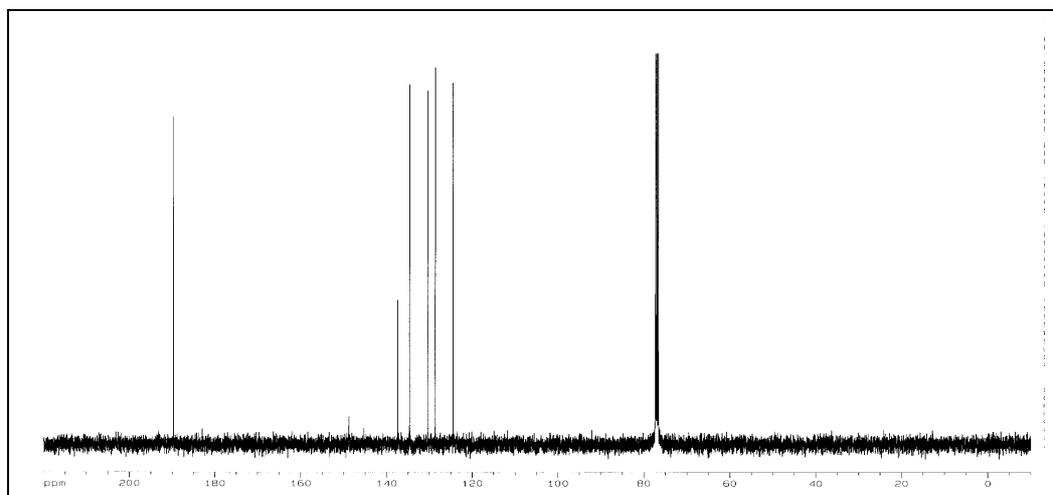
Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
10,5	2-nitrobenzaldehido	8,80
10,9	4-nitrobenzaldehido	0,92
11,1	3-nitrobenzaldehido	90,3

No educt detected

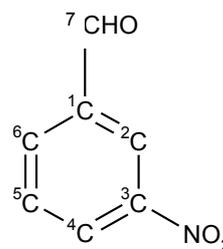
**GC del producto puro**

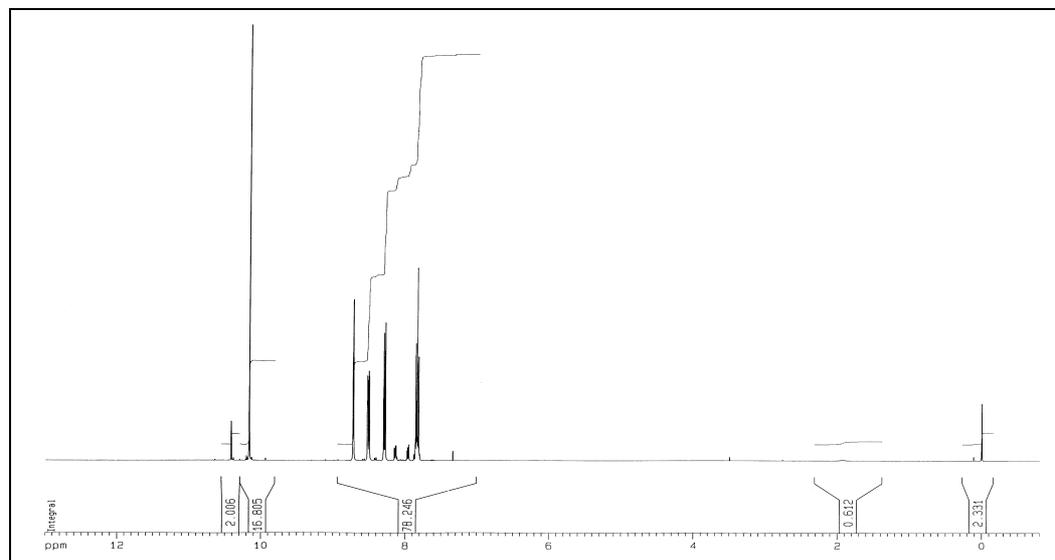
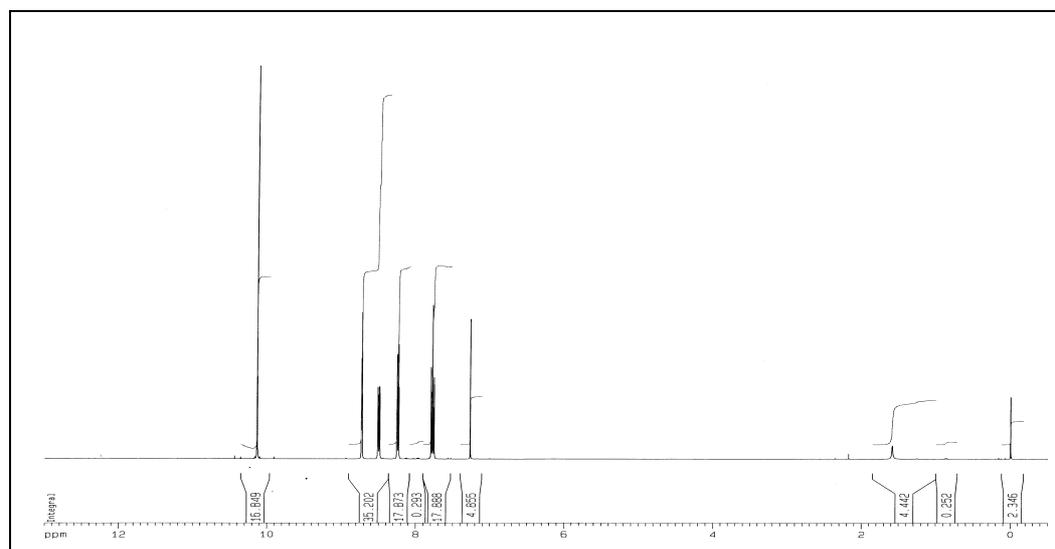
Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
11,4	3-nitrobenzaldehido	> 99

Los picos por debajo de 10 min corresponden a los disolventes.

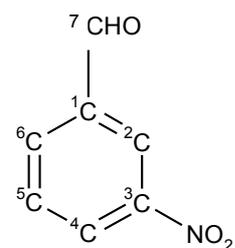
**Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR del producto puro (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

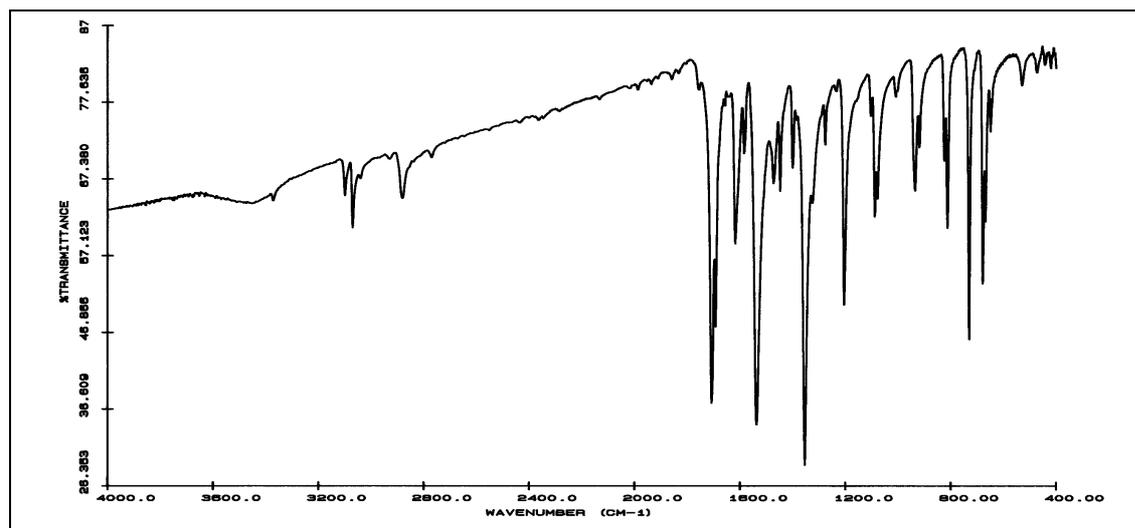
$\delta$ (ppm)	Asignación
124,49	C-2
128,57	C-4
130,36	C-5
134,58	C-6
137,39	C-1
148,79	C-3
189,67	C-7
76,5-77,5	disolvente



**Espectro  $^1\text{H}$  NMR del producto bruto (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )****Espectro  $^1\text{H}$  NMR del producto puro (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
7,76 – 7,80	t	1	5-H
8,23 – 8,25	m	1	6-H
8,48 – 8,51	m	1	4-H
8,72 – 8,73	m	1	2-H
10,13	s	1	7-H
7,26			disolvente

**Espectro IR del producto puro (KBr)**



(cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3100	tensión C-H, areno
2840	tensión OC-H, aldehido
1690	tensión C=O, aldehido
1580	tensión C=C, areno
1540, 1350	tensión N=O-, asim. y sim.

### GC/MS del producto bruto

Condiciones de GC:

columna: ZB-1, longitud 30 m  
 entrada: Inyección partida 1 : 20  
 horno: 70 – 300 °C, 6 °C/min

Las medidas de GC/MS confirman la formación de 3 Isómeros: