

l'imbuto gocciolatore) 45 mL (0,95 mol) di acido nitrico fumante; prestare molta attenzione durante le aggiunte ed evitare che la temperatura salga oltre i 10 °C. Continuando ad agitare, aggiungere all'agente nitrante, sempre tramite l'imbuto gocciolatore, 10,6 g (10,2 mL, 100 mmol) di benzaldeide: regolare la velocità in maniera tale che la temperatura resti attorno ai 15 °C (dovrebbe essere necessaria un'ora circa). Rimuovere il bagno refrigerante e lasciar riposare la miscela di reazione a temperatura ambiente per una notte intera.

Work up

Versare la miscela di reazione in un beaker da 1 L contenente 500 g di ghiaccio tritato, filtrare il precipitato giallo risultante su un imbuto da vuoto Büchner (ad una pressione di 16 hPa circa) e lavararlo con 200 mL di acqua fredda.

Resa di prodotto grezzo (umido): 14,4 g;

Sciogliere il prodotto grezzo (ancora bagnato) in 125 mL di *tert*-butil metil etere ed estrarre la soluzione risultante con una 125 mL di una soluzione acquosa di carbonato acido di sodio (5%). Seccare la fase organica su solfato di sodio, eliminare l'agente essiccante tramite filtrazione ed allontanare il solvente mediante evaporatore rotante. Ricristallizzare il residuo da una miscela toluene : etere di petrolio (60-80 °C), seguendo le indicazioni riportate di seguito: sciogliere completamente il solido in toluene caldo, quindi, dopo aver trasferito il tutto in un bagno di ghiaccio, aggiungere (in piccole porzioni) un volume di etere di petrolio pari al doppio del toluene utilizzato. Filtrare il solido giallo risultante, corrispondente al prodotto 3-nitrobenzaldeide, su un imbuto da vuoto Büchner e seccarlo su gel di silice in un essiccatore a pressione ridotta.

Resa: 8,0 g (53 mmol, 53%); punto di fusione: 56 °C;

Commenti

Il prodotto di questa esperienza viene utilizzato come reagente negli esperimenti NOP-Nr. 2003 e NOP-Nr. 5004.

Gestione dei rifiuti

Riciclo

Il *tert*-butil metil etere evaporato viene raccolto e distillato.

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

| Rifiuto/i | Smaltimento |
|---|---|
| Soluzione acquosa filtrata (dal prodotto grezzo) | Miscele acquose di solventi, non contenenti alogeni |
| Fase acquosa proveniente dall'estrazione | Miscele acquose di solventi, non contenenti alogeni |
| Miscela toluene : etere di petrolio (acque madri) | Solventi organici, non contenenti alogeni |
| Solfato di sodio | Rifiuti solidi, non contenenti mercurio |

Durata dell'esperimento

3-4 ore, ricristallizzazione esclusa.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Prima dell'estrazione.

Grado di difficoltà

Medio

- **Istruzioni (scala dell'esperimento: 20 mmol)**

Attrezzatura

Pallone a tre colli da 250 mL, beaker da 500 mL, termometro interno, imbuto gocciolatore con compensatore di pressione, agitatore magnetico con ancoretta magnetica, evaporatore rotante, imbuto separatore, beuta da vuoto, imbuto da vuoto Büchner, bagno di ghiaccio;

Sostanze

| | |
|--|-----------------------------|
| benzaldeide (distillata di fresco, pe 179 °C) | 2,12 g (2,02 mL, 20,0 mmol) |
| acido solforico concentrato | 19 mL (350 mmol) |
| acido nitrico fumante | 8,7 mL (200 mmol) |
| <i>tert</i> -butil metil etere (pe 55 °C) | 25 mL |
| soluzione acquosa di carbonato acido di sodio (5%) | 25 mL |
| solfato di sodio per seccare | circa 1 g |
| toluene (pe 111 °C) | |
| etere di petrolio (pe 60-80 °C) | |

Reazione

Predisporre un pallone a tre colli da 250 mL e dotarlo di ancoretta magnetica, termometro interno e imbuto gocciolatore con compensatore di pressione. Mettere quindi nel recipiente di reazione 19 mL (350 mmol) di acido solforico concentrato, trasferire il tutto in un bagno di ghiaccio e, mantenendo sotto costante agitazione, aggiungere goccia a goccia (tramite l'imbuto gocciolatore) 8,7 mL (200 mmol) di acido nitrico fumante; prestare molta attenzione durante le aggiunte ed evitare che la temperatura salga oltre i 10 °C. Continuando ad agitare, aggiungere all'agente nitrante, sempre tramite l'imbuto gocciolatore, 2,12 g (2,02 mL, 20,0 mmol) di benzaldeide: regolare la velocità in maniera tale che la temperatura resti attorno ai 15 °C. Rimuovere il bagno refrigerante e lasciar riposare la miscela di reazione a temperatura ambiente per una notte intera.

Work up

Versare la miscela di reazione in un beaker da 500 mL contenente 150 g di ghiaccio tritato, filtrare il precipitato giallo risultante su un imbuto da vuoto Büchner e lavarlo con 50 mL di acqua fredda.

Resa di prodotto grezzo (umido): 2,87 g;

Sciogliere il prodotto grezzo (ancora bagnato) in 25 mL di *tert*-butil metil etere ed estrarre la soluzione risultante con una 25 mL di una soluzione acquosa di carbonato acido di sodio (5%). Seccare la fase organica su solfato di sodio, eliminare l'agente essiccante tramite filtrazione ed allontanare il solvente mediante evaporatore rotante. Ricristallizzare il residuo da una miscela toluene : etere di petrolio (60-80 °C), seguendo le indicazioni riportate di seguito: sciogliere completamente il solido in toluene caldo, quindi, dopo aver trasferito il tutto in un bagno di ghiaccio, aggiungere (in piccole porzioni) un volume di etere di petrolio pari al doppio del toluene utilizzato. Filtrare il solido giallo risultante, corrispondente al prodotto 3-nitrobenzaldeide, su un imbuto da vuoto Büchner e seccarlo su gel di silice in un essiccatore a pressione ridotta.

Resa: 1,57 g (10,4 mmol, 52%); punto di fusione: 56 °C;

Commenti

Il prodotto di questa esperienza viene utilizzato come reagente negli esperimenti NOP-Nr. 2003 e NOP-Nr. 5004.

Gestione dei rifiuti

Riciclo

Il *tert*-butil metil etere evaporato viene raccolto e distillato.

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

| Rifiuto/i | Smaltimento |
|--|---|
| Soluzione acquosa filtrata (dal prodotto grezzo) | Miscela acquose di solventi, non contenenti alogeni |
| Fase acquosa proveniente dall'estrazione | Miscela acquose di solventi, non contenenti alogeni |
| Miscela toluene : etere di petrolio (acque madri) | Solventi organici, non contenenti alogeni |
| Solfato di sodio | Rifiuti solidi non contenenti mercurio |

Durata dell'esperimento

2-3 ore, ricristallizzazione esclusa.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Prima dell'estrazione.

Grado di difficoltà

Medio

• Caratterizzazione

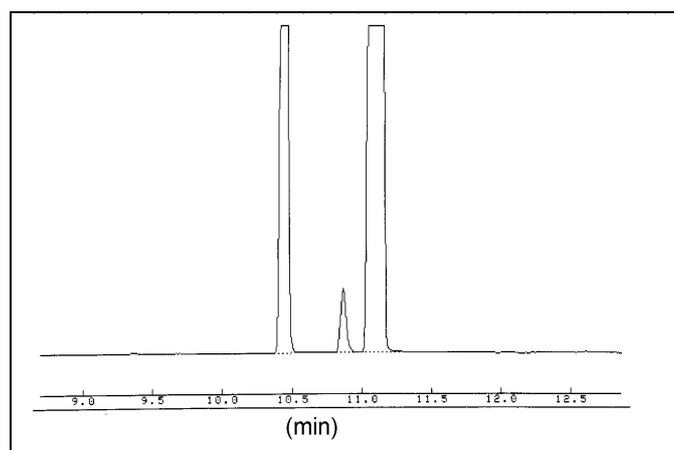
Analisi GC

Condizioni GC:

Colonna: 5CB Low Blend/MS; lunghezza: 30 m; diametro interno: 0,32 mm; film: 0,25 μ m;
Iniezione: Temperatura dell'iniettore: 210 °C; sistema split di iniezione;
Gas carrier: H₂; pressione pre-colonna: 50 kPa;
Forno: Temperatura iniziale: 60 °C (2 min);
10 °C/min fino a 240 °C (50 min);
Rivelatore: FID, 310 °C;
Integrazione: Shimadzu;

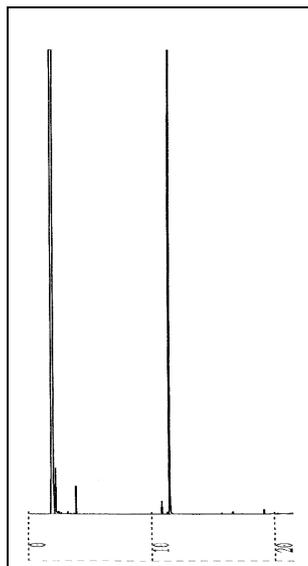
La concentrazione percentuale è stata calcolata tramite i valori delle aree dei picchi.

GC del prodotto grezzo



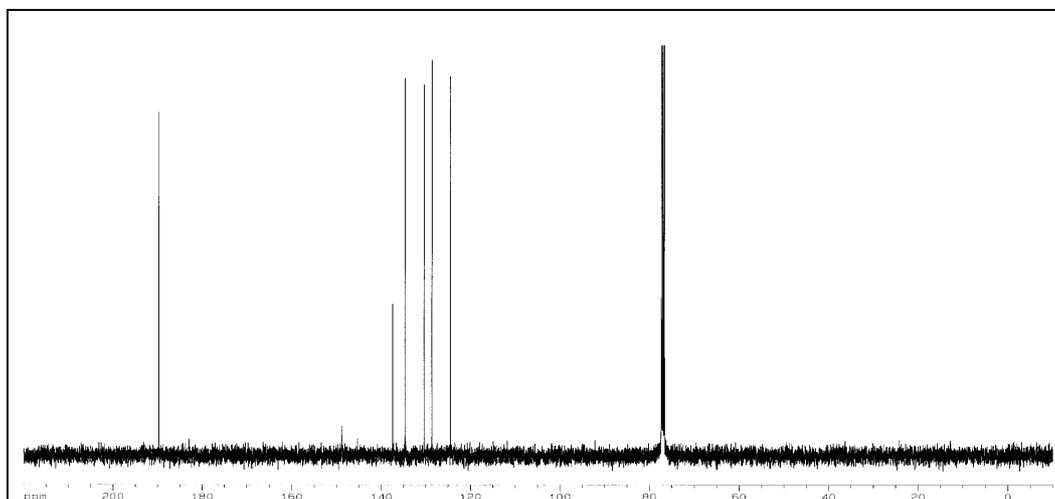
| Tempo di ritenzione [min] | Sostanza | Area [%] del picco |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| 10.5 | 2-nitrobenzaldeide | 8.80 |
| 10.9 | 4-nitrobenzaldeide | 0.92 |
| 11.1 | 3-nitrobenzaldeide | 90.3 |

Non è stata individuata alcuna traccia di reagente.

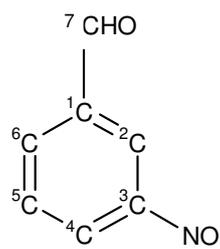
GC del prodotto puro

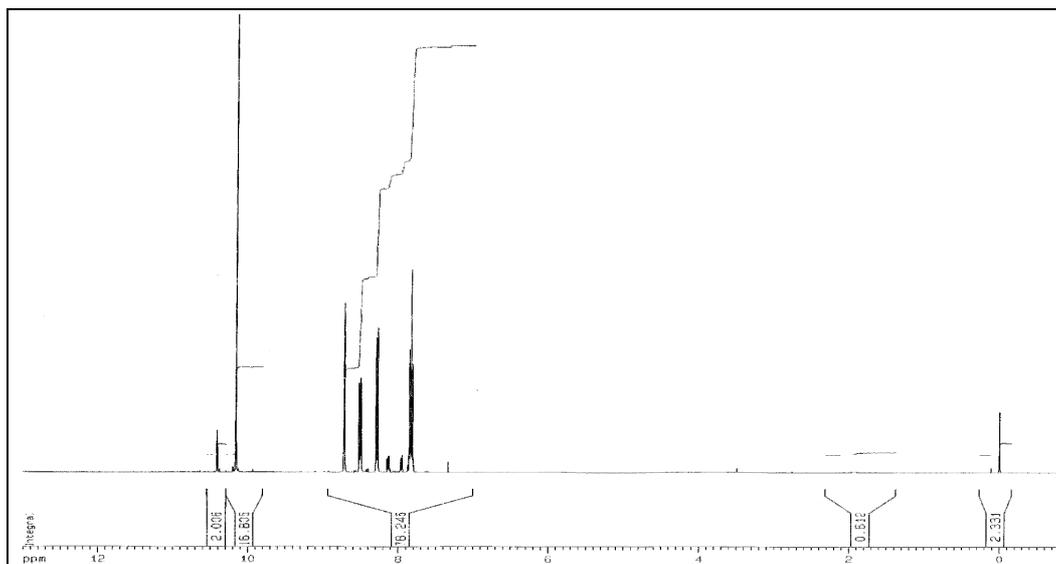
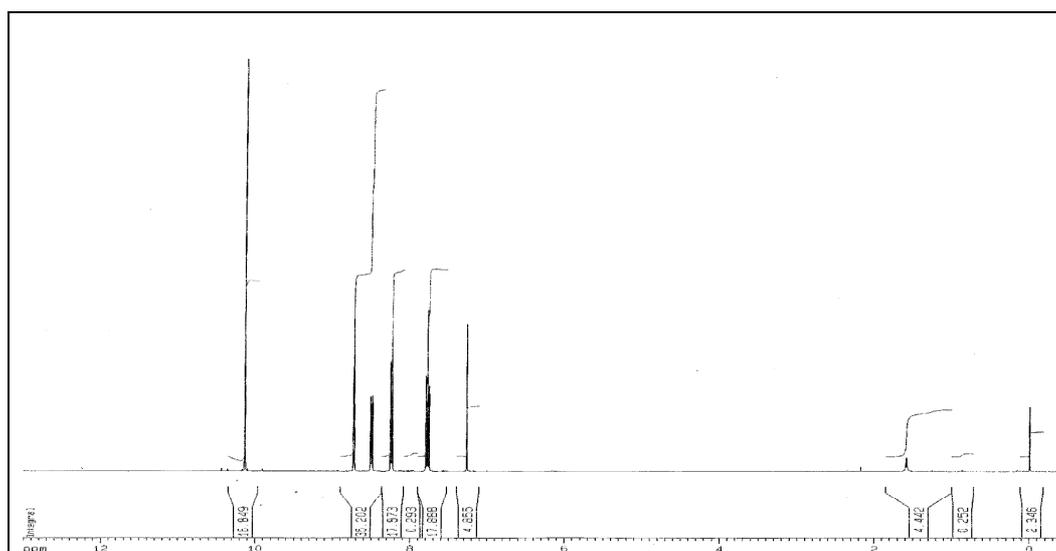
| Tempo di ritenzione [min] | Sostanza | Area [%] del picco |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| 11.4 | 3-nitrobenzaldeide | > 99 |

I segnali presenti sulla sinistra del cromatogramma (tempi di ritenzione < 10 min) sono dovuti al solvente.

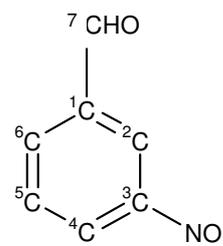
Spettro ^{13}C NMR del prodotto puro (100 MHz, CDCl_3)

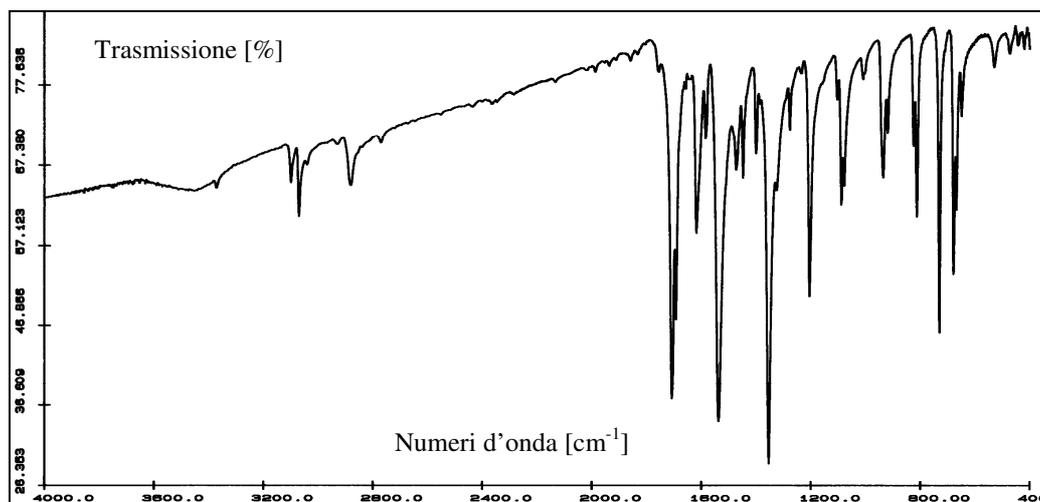
| δ [ppm] | Assegnazione |
|----------------|--------------|
| 124.49 | C-2 |
| 128.57 | C-4 |
| 130.36 | C-5 |
| 134.58 | C-6 |
| 137.39 | C-1 |
| 148.79 | C-3 |
| 189.67 | C-7 |
| 76.5-77.5 | solvente |



Spettro ^1H NMR del prodotto grezzo (400 MHz, CDCl_3)**Spettro ^1H NMR del prodotto puro (400 MHz, CDCl_3)**

| δ [ppm] | Molteplicità | Numero di H | Assegnazione |
|----------------|--------------|-------------|--------------|
| 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 | | | solvente |



Spettro IR del prodotto puro (KBr)

| [cm ⁻¹] | Assegnazione |
|---------------------|--|
| 3100 | C-H stretching, aromatico |
| 2840 | OC-H stretching, aldeide |
| 1690 | C=O stretching, aldeide |
| 1580 | C=C stretching, aromatico |
| 1540, 1350 | N=O stretching simmetrico e antisimmetrico |

Analisi GC/MS del prodotto grezzo

Condizioni GC:

Colonna: ZB-1; lunghezza: 30 m;

Iniettore: Sistema split di iniezione 1 : 20;

Forno: 70 – 300 °C, 6 °C/min;

L'analisi GC/MS conferma la formazione di 3 isomeri:

