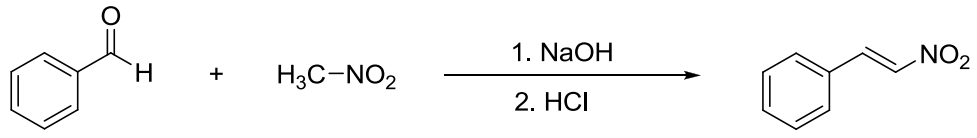
5.9 Nitroaldolkondensation von Benzaldehyd mit Nitromethan zu (*E*)-1-Nitro-2-phenyl-ethen (ω-Nitrostyrol)



C_7H_6O (106.12) CH_3NO_2 (61.04) $C_8H_7NO_2$ (149.15)

Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

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

Nitromethan: Sdp. 101 °C, Schmp. -28 °C, d=1.14; Dampfdruck bei 20 °C : 36 hPa; Flammpunkt: 44 °C; Löslichkeit in Wasser 20 °C: 95 g/l; Explosionsgrenze: 7.3 - 63 Vol%.

Ethanol: Sdp. 78 °C, Schmp. -117 °C, d = 0.74; Flammpunkt: 12 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa; Explosionsgrenze 3.5 - 15 Vol%.

Natronlauge (2M): verursacht Verätzungen. Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen.

Salzsäure konz. (32proz.): d=1.16; verursacht Verätzungen. Erste Hilfe: mit viel Wasser abwaschen.

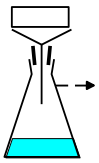
Durchführung der Reaktion

Betriebsanweisung beachten!

In einem 250-ml-Erlenmeyerkolben mit Magnetrüher, Tropftrichter und Innenthermometer werden 10.1 ml (0.10 mol) Benzaldehyd in 20 ml Ethanol vorgelegt und 5.4 ml (0.10 mol) Nitromethan dazugegeben. Die Mischung wird im Eisbad (Kristallisierschale mit Eis/Wasser-Bad) auf 0-5 °C gekühlt, danach werden unter Rühren 56 ml einer 2 M wässr. Natronlauge so zugetropft, dass die Innentemperatur 5 °C nicht übersteigt (ca. 45-60 min.). Danach wird noch 30 min. bei 0-5 °C weitergerührt.

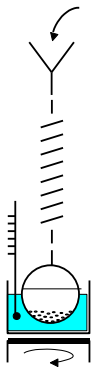
Anschließend wird die Reaktionsmischung wird mit 50 ml Wasser verdünnt und danach langsam auf eine Mischung von 16 ml konz. Salzsäure und 50 g Eis gegossen.

Isolierung und Reinigung



Der gelbe Niederschlag wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt und zweimal mit je 10 ml kaltem Wasser gewaschen (→ **E_1**). Man drückt den Niederschlag mit einem Spatel oder einem Glasstöpsel fest ab, saugt Luft durch, bis das Produkt weitgehend trocken ist, überführt in eine tarierte Porzellanschale und trocknet im Exsikkator über "Orange-Gel".

Ausbeute **Rohprodukt**: 11.0 – 12.5 g.



Zur Reinigung wird in einem 100 ml Rundkolben NS 29 mit Rückflusskühler aus etwa 10 ml Ethanol umkristallisiert (Nur bis etwa 60 °C Badtemperatur erhitzen!).

Absaugen auf einem Büchnertrichter, zweimal mit wenig eiskaltem Ethanol nachwaschen (→ **E_2**). Lufttrocken saugen, dann im Vakuum-Exsikkator in einer tarierten Porzellanschale trocknen.

Ausbeute **Reinprodukt**: 9.7 - 11.2 g (65-75 %), gelbe Nadeln, Schmp. 57.5-58°C

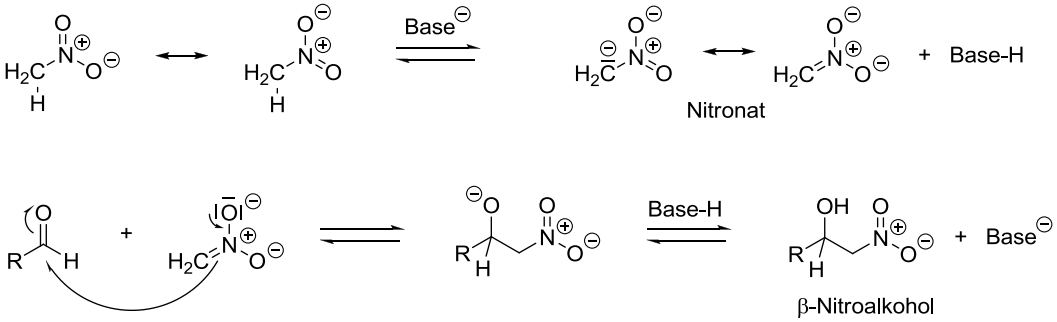
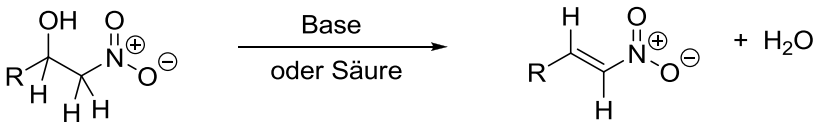
Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

E_1: Die wässrigen Lösungen mit organischen Verunreinigungen werden in den wässrigen org. Sonderabfall B1 gegeben.

E_2: Das Filtrat wird in den halogenfreien org. Sonderabfall A2 gegeben, das Filterpapier in den Sammelbehälter für festen org. Sonderabfall F2.

Versuchsergebnis und Schlussfolgerung

- Nitromethan (pK_S = 10.2) kann relativ leicht zum Nitronat-Anion deprotoniert werden. In Gegenwart von Aldehyden erfolgt eine Addition des Nitronats an die Carbonylgruppe (Nitroaldol-Reaktion, Henry-Reaktion). Der Mechanismus verläuft analog zur Aldoladdition, das Nitromethan übernimmt dabei die Rolle der CH-aciden Komponente. Die Base wird dabei nur in katalytischen Mengen benötigt.



- Wenn R ein aromatischer Substituent ist kann unter stark alkalischen Bedingungen eine spontane Wasseremiminierung zum Nitroalken erfolgen. Triebkraft dieser Eliminierung ist die Ausbildung eines konjugierten Systems. Allgemein kann die Wasseremiminierung aus β-Nitroalkoholen unter sauren Bedingungen durchgeführt werden.