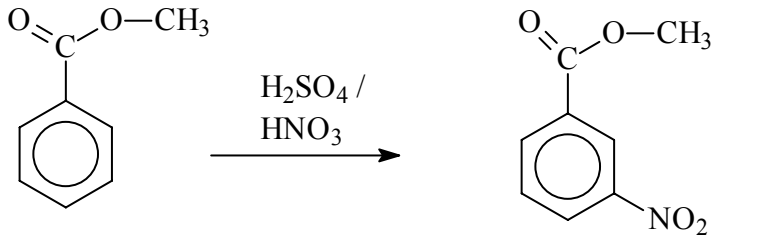
7. Synthese: 3-Nitrobenzoesäuremethylester



$C_6H_5CO_2CH_3$ $C_6H_4CO_2CH_3NO_2$

M = 136,15 g/mol M = 181,15 g/mol

1. Berechnung:

dazustell. Produktmenge: 10 g $\frac{10g}{0,80} = 12,5$ entsprechen 0,07 mol

Literaturausbeute[1]: 80 %

	Benzoesäuremethylester	Nitriersäure	Produkt
Ansatz	9,39 g (0,069 mol) = 8,6 ml	7 ml HNO_3 9,7 ml H_2SO_4	12,5 g

2. Durchführung:

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer wurde 8,6 ml des Aromaten vorgelegt. Dann wurde unter gutem Rühren und kühlen die vorher auf mind. 10 °C gekühlte Nitriersäure (7 ml HNO_3 (100 %ig) + 9,7 ml H_2SO_4 (konz.)) langsam aus dem Tropftrichter zugetropft, wobei die Temperatur auf 5 – 10 °C mittels Eisbad gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde dann 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

Am Ende wurde das Reaktionsgemisch in ca. 200 ml Eiswasser gegossen und gut durchgerührt. Es ist ein leicht gelblicher Niederschlag entstanden, der abgesaugt und gründlich mit Wasser (ca. 500 ml) gewaschen wurde. Zuletzt wurde der Feststoff aus ca. 100 ml Methanol umkristallisiert. Die

Substanz wurde dann zwei Tage im Exsikkator belassen und dann der Schmelzpunkt bestimmt.

3. Charakterisierung:

Ausbeute: 7,3 g (58,4 %) Literatur-Ausbeute[1]: 80 %

Schmelzpunkt: 77-78 °C Literatur-Schmelzpkt[1].: 78 °C

!R-Spektrum: Feststoff-IR in KBr

Wellenzahl cm^{-1}	Schwingungstyp	Verbindungsart
3000	=C-H-Valenz	Aromaten
1630	-C=C-Valenz	Aromaten
1710	-C=O-Valenz	Carbonylverbindungen
1610	Ringschwingung	Aromaten
1510, 1300	$-NO_2$-Valenz	aromatische Nitroverbindungen
710	=C-H-Deformation	1,3 disubstituierte Benzole

4. Mechanismus:

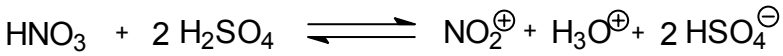
Die Nitrierung von Benzoesäuremethylester ist eine elektrophile Substitution.

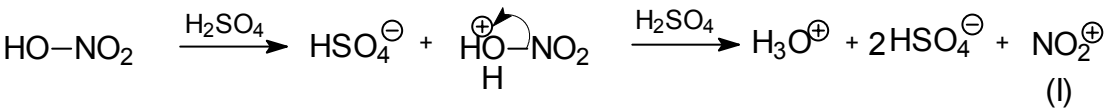
Der Mechanismus der elektrophilen Substitution am Aromaten besteht aus zwei Schritten:

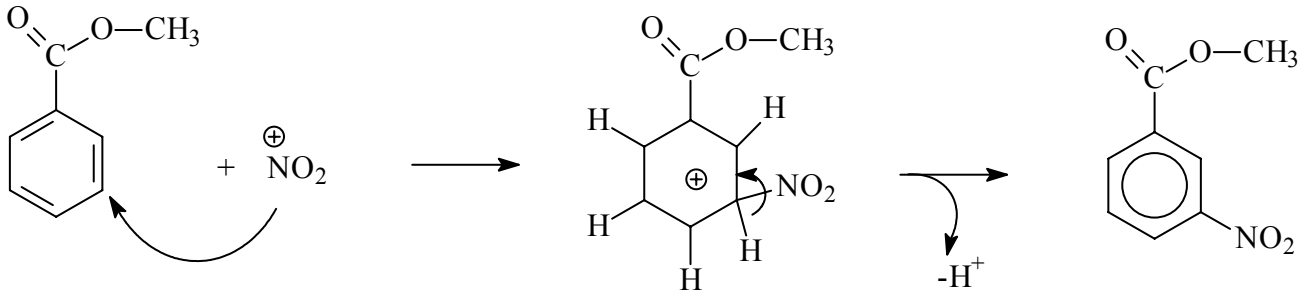
1. Angriff des Elektrophils an den Benzolring.
2. Das kationische Zwischenprodukt gibt dann ein Proton ab, um den aromatischen Zustand zurückzuerlangen.

Die Nitriersäure ist eine Mischung aus 100 prozentiger Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure.

Als elektrophiles Reagens wirkt bei der Nitrierung das entsehende Nitrylkation (auch Nitroniumkation) NO_2^+:





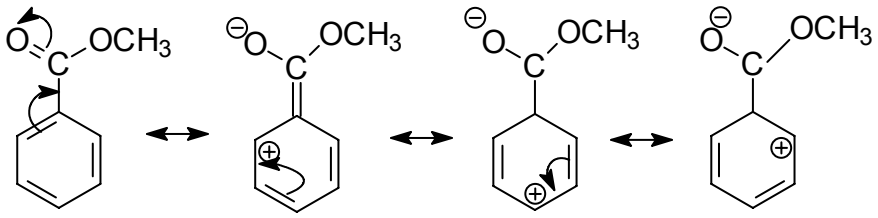


sigma-Komplex

Zuerst erfolgt der Angriff des Elektrophils NO_2^+ an den Benzolring. Über einen Übergangszustand, in dem die Bindung gerade am Entstehen ist (π - Komplex), entsteht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das kationische Zwischenprodukt, der sog. sigma-Komplex. Er ist mesomeriestabilisiert.
Es folgt schnell darauf die über einen weiteren π - Komplex gehende Abspaltung eines Protons vom sp^3-hybridisierten C-Atom unter Wiederherstellung des aromatischen Systems.

Da es sich bei der Nitrierung von Benzoesäuremethylester um eine Zweitsubstitution handelt, muss die dirigierende Wirkung des Erstsubstituenten beachtet werden.
In diesem Falle ist der Erstsubstituent ein Substituent II. Ordnung und dirigiert 1. aufgrund der desaktivierenden Wirkung und 2. dem elektronenziehenden Effekt (- I und - M), in meta-Stellung.

Desaktivierend heißt, dass der Erstsubstituent Elektronen aus dem π-System des Benzolrings zieht, um so seinen „Elektronenmangel“ auszugleichen; dadurch erschwert (desaktiviert) der Erstsubstituent einen elektrophilen Angriff am Ring. Es entsteht eine positive Polarisierung innerhalb des Rings, die durch Mesomeriestabilisierung ausgeglichen werden kann. Durch folgende Grenzstrukturen des Edukts wird deutlich, dass positive Ladung nur in ortho- und in para-Stellung auftritt, und ein Angriff des ebenfalls positiven Nitronium-Ion an diese Positionen ausgeschlossen werden kann.



5. Literatur:

1. Heinz Becker, Günter Domschke: Organikum. Deutscher Verlag der Wissenschaften, S. 306. Berlin 1976
2. Vollhardt/Schore: Organische Chemie, S. 934 ff. 2. Auflage. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH 1995
3. Sadtler Infrared-Spektrensammlung 1972