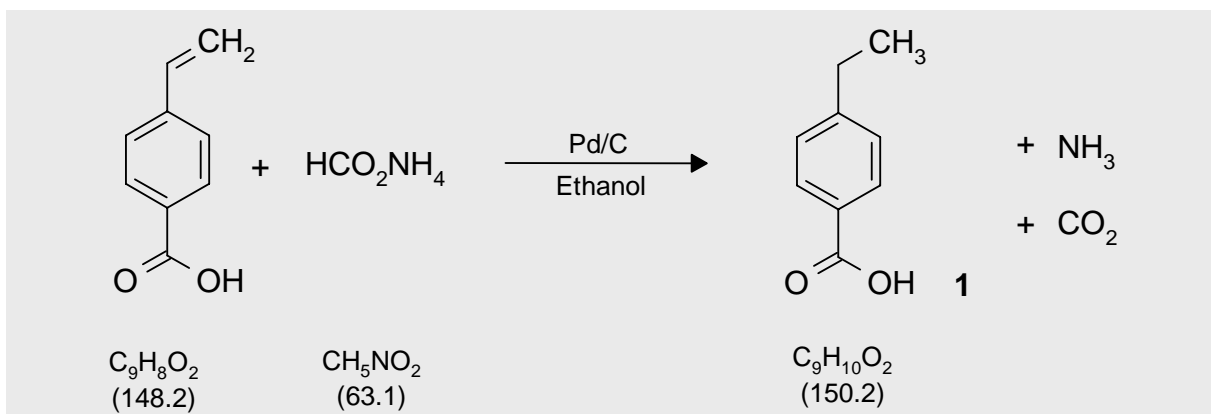


6.2.1.1 Hydrierung von 4-Vinylbenzoesäure mit Ammoniumformiat in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle zu 4-Ethylbenzoesäure (1)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

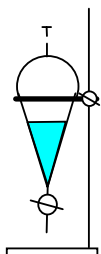
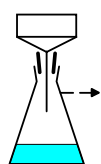
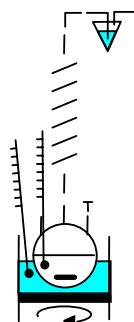
Chemikalien

4-Vinylbenzoesäure	Schmp. 142–144 °C, wird in Versuch 4.3.2.8 dargestellt.
Ammoniumformiat	Schmp. 119–121 °C.
Palladium/Aktivkohle (10% Pd)	
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, <i>d</i> = 0.74 g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100 ml-Dreihalsrundkolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenähler werden 5.0 mmol (0.74 g) 4-Vinylbenzoesäure und 50 mmol (3.15 g) Ammoniumformiat¹ in 50 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von ca. 50 mg Palladium auf Aktivkohle (10%)² wird die Reaktionsmischung vorsichtig erwärmt und schließlich 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

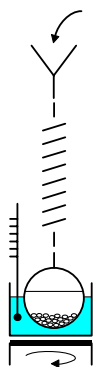


Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird vom Katalysator abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$), vom Filtrat wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Der Destillationsrückstand wird mit 20 ml Wasser versetzt, 10 min gerührt und die wässrige Lösung anschließend dreimal mit je 20 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert.³ Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel (Filtrerrückstand $\rightarrow \mathbf{E}_3$) wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Die letzten Solvensreste werden bei vermindertem Druck abgezogen. Vom zurückbleibenden Feststoff (Rohprodukt) werden Ausbeute und Schmelzpunkt bestimmt.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78) ($\rightarrow \mathbf{E}_4$)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$)



Das Rohprodukt wird aus 50proz. Ethanol umkristallisiert, Kristallisation im Eisbad (Mutterlauge \rightarrow E_4). Nach dem Trocknen im Exsikkator über Kieselgel bestimme man Ausbeute und Schmelzpunkt des umkristallisierten Reinprodukts. Ausbeute an **1**: 45–55%, Schmp. 112–113 °C.

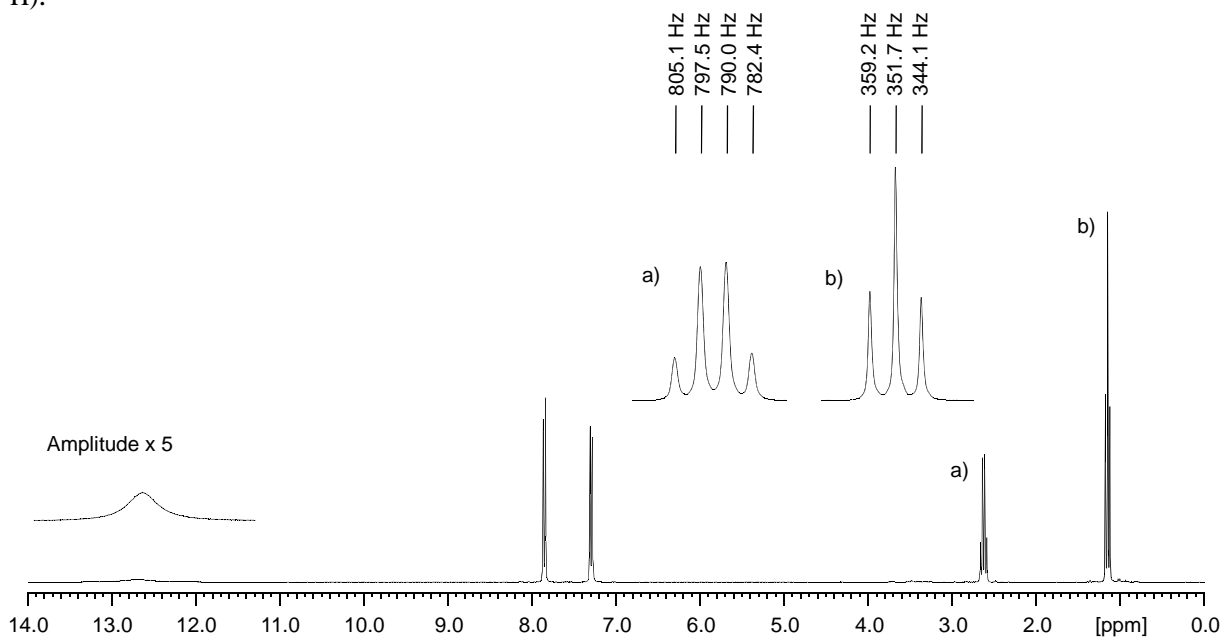
- ¹ Welche Rolle spielt das Ammoniumformiat? Stöchiometrie?
- ² Was ist zu beobachten?
- ³ Erläutern Sie die Aufarbeitungsschritte.

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

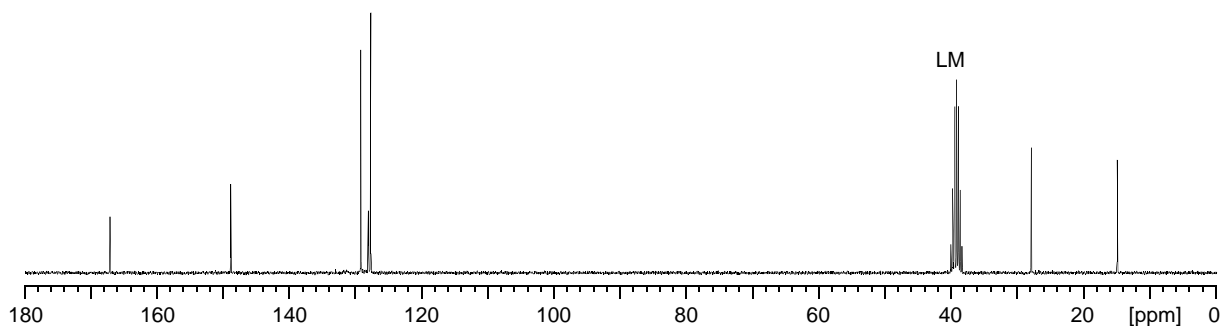
- E**₁: Pd/C-Katalysator \rightarrow Sammeln für die Wiederverwendung des Katalysators.
E₂: Abdestilliertes Lösungsmittel und wasserfreie Mutterlauge \rightarrow Entsorgung (RH).
E₃: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₄: Wässrige Mutterlauge \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (*tert*-Butylmethylether).

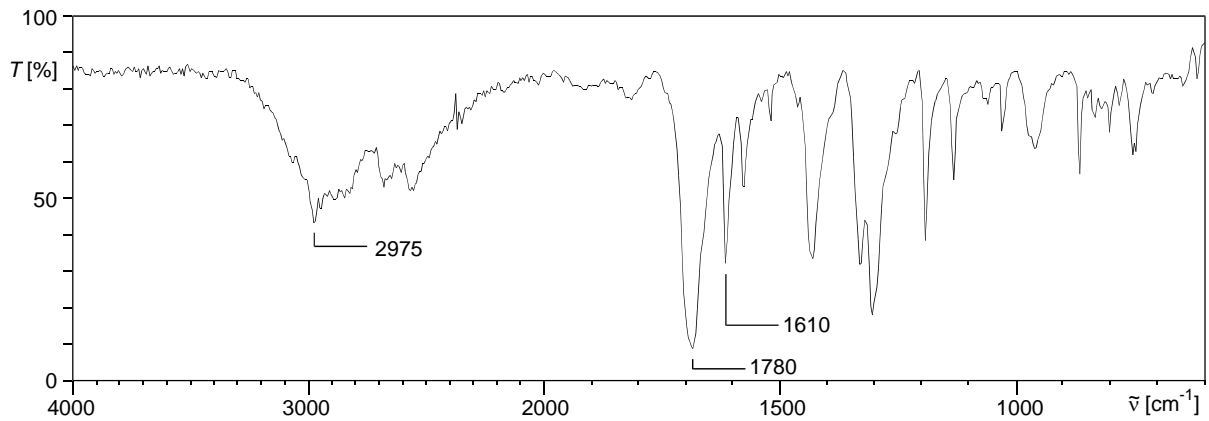
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 1.17$ (3 H), 2.64 (2 H), 7.30 (2 H), 7.86 (2 H), 12.70 (1 H).

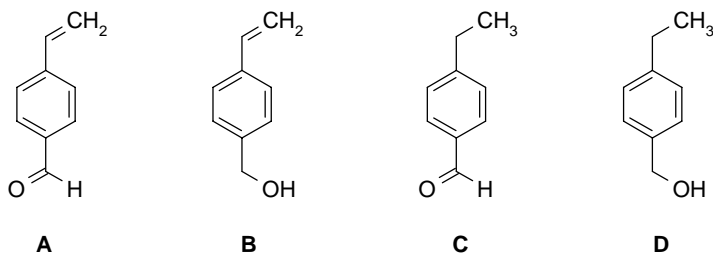


¹³C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 15.07$ (CH₃), 28.04 (CH₂), 127.80 (CH), 128.19 (C), 129.31 (CH), 167.22 (C).



IR-Spektrum von 1 (KBr):

* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus. Welche Schlüsse lassen sich aus der Bildung von CO₂ ziehen?

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–D** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A/B** und **C/D**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

α,β -Ungesättigte Carbonsäureester, Amide, Nitrile und Ketone werden mit 10% Pd/C / HCO₂NH₄ in 5–20 min bei 110 °C in 63–93proz. Ausbeuten hydriert.^[1]

[1] S. Ram, L.D. Spicer, *Synthetic Communications* **1992**, 22, 2683–2690. Siehe auch [Einführung 6.2.1](#).