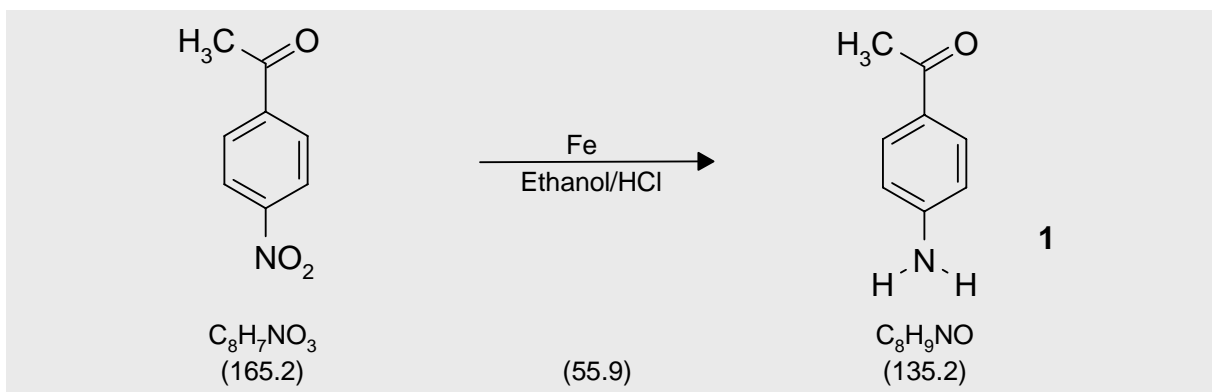


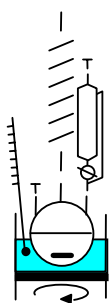
6.2.2.1 Reduktion von 4-Nitroacetophenon mit Eisen in Ethanol in Gegenwart von Salzsäure zu 4-Aminoacetophenon (1)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

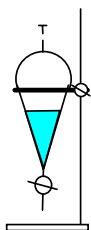
4-Nitroacetophenon	Schmp. 74–77 °C.
Eisenpulver	
Konz. Salzsäure	38proz., $d = 1.19$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, $d = 0.90$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C 97 hPa.



Durchführung

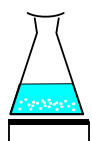
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einen 100 ml-3-Hals-Rundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 20.0 mmol (3.30 g) 4-Nitroacetophenon zusammen mit 75 mmol (4.19 g) Eisenpulver und 40 ml Ethanol vorgelegt. Zu der auf 60 °C Badtemperatur erwärmten Reaktionsmischung werden 15 ml konz. Salzsäure innerhalb 30 min zutropft.¹ Anschließend wird noch 1 h zum Rückfluss erhitzt, bis sich das Eisenpulver weitgehend aufgelöst hat.



Isolierung und Reinigung

Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in einem 500 ml-Scheidetrichter auf 200 ml Eiswasser gegossen und mit 2 M Natronlauge neutralisiert.² Die wässrige Mischung wird viermal mit je 30 ml Essigsäureethylester extrahiert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, anschließend wird über einen Hirsch-Trichter vom Trockenmittel abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{E}_2$), und das Lösungsmittel abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.



Zur Umkristallisation wird das Rohprodukt in einem Erlenmeyerkolben mit 150 ml Wasser, dem etwa 1 g Aktivkohle³ zugesetzt wurde, aufgekocht und heiß über einen Büchnertrichter abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{E}_3$). Aus dem Filtrat kristallisiert das Reinprodukt in der Kälte aus. Nach dem Absaugen ($\rightarrow \mathbf{E}_4$) und Trocknen über Silicagel im Exsikkator werden Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts bestimmt. Ausbeute an **1**: 70–80 %, Schmp. 109–110°C.

¹ Was ist zu beobachten?

² Erklären Sie diesen Arbeitsschritt!

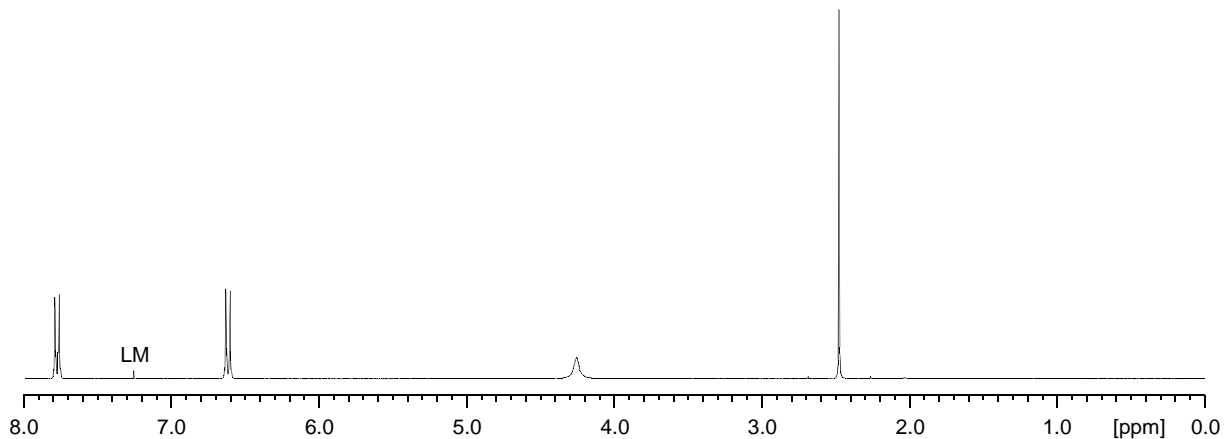
³ Begründen Sie!

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

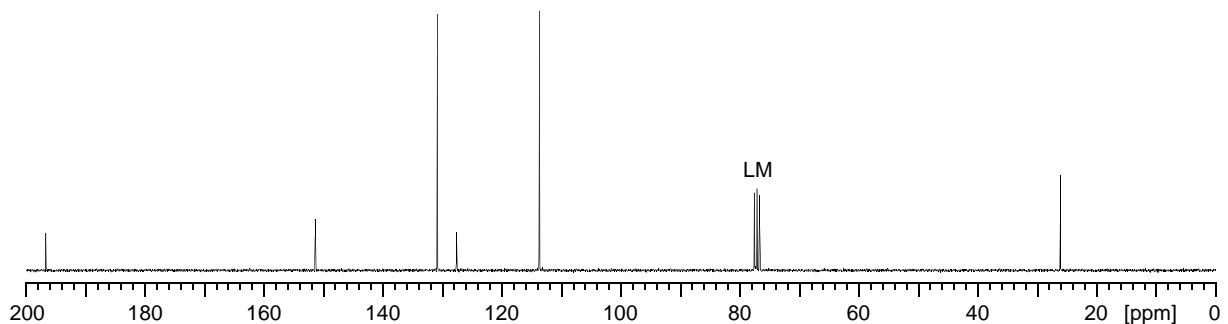
- E**₁: Wässrige Phasen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₃: Filterrückstand → Entsorgung (Org. Feststoffe).
E₄: Wässrige Mutterlauge → Entsorgung (H₂O mit RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Essigsäureethylester).

Auswertung des Versuchs

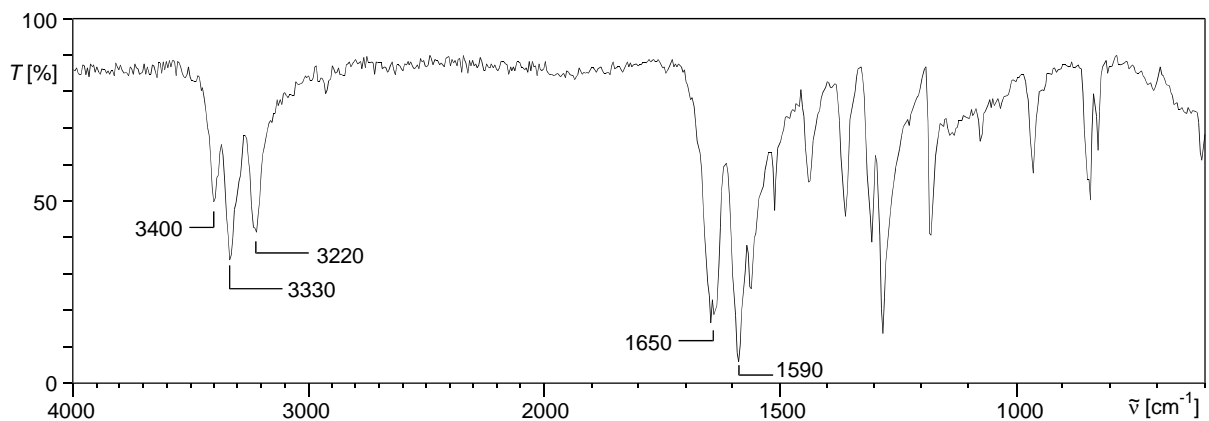
¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.48 (3 H), 4.26 (2 H), 6.62 (2 H), 7.78 (2 H).



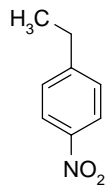
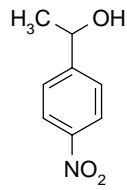
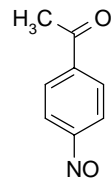
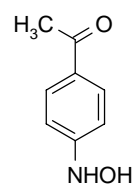
¹³C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 26.12 (CH₃), 113.71 (CH), 127.64 (C), 130.84 (CH), 151.40 (C), 196.67 (C).



IR-Spektrum von **1** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus. Welche Zwischenstufen werden dabei durchlaufen?

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**A****B****C****D**

- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A/B** und **C/D**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Für die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Aminen stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung: Fe/HCl; Fe/NH₄Cl/H₂O; Fe/HOAc; NaBH₄/SnCl₂•2 H₂O, NaBH₄/Pd auf Aktivkohle. Siehe auch [Einführung Kap. 6.2.2](#).

Die Reduktion mit Eisen liefert technisch wertvolle Eisenoxide als Nebenprodukte (Englischrot, Poliermittel).