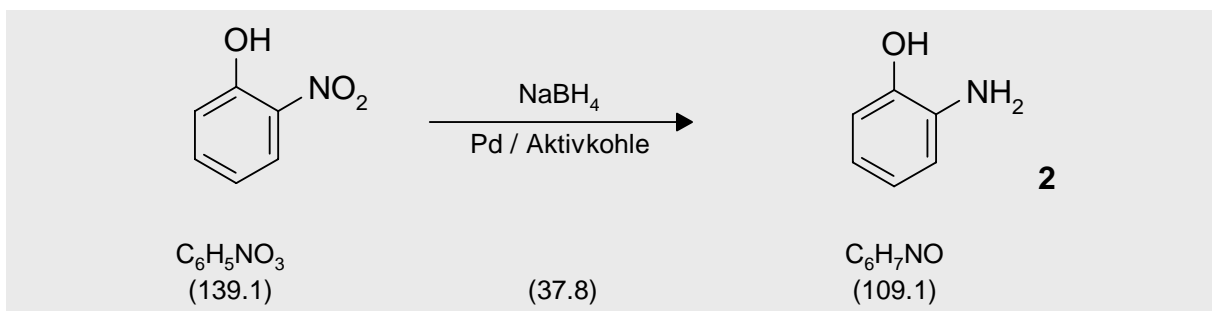


6.2.2.2 Reduktion von 2-Nitrophenol mit Natriumtetrahydroborat in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle zu 2-Aminophenol (2)

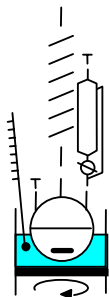


Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

2-Nitrophenol	Schmp. 43–45 °C, Sdp. 214 °C, wasserdampflich.
	Wird auch in Versuch 7.2.2 hergestellt.
Natriumtetrahydroborat:	Farbloses, schwach hygroskopisches Salz. Giftig, reagiert mit Säuren, langsamer mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung.
Palladium auf Aktivkohle	(10% Pd)
Konz. Salzsäure	38proz., $d = 1.19$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

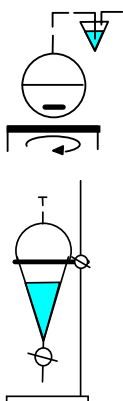
Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

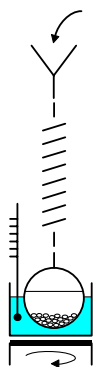
In einem 250 ml 3-Halskolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 0.25 g Palladium/Aktivkohle-Katalysator (10% Pd) in 40 ml Wasser vorgelegt, dann wird eine Lösung von 52 mmol (1.97 g) Natriumtetrahydroborat in 40 ml Wasser zugegeben. Anschließend tropft man sofort unter Rühren die Lösung von 25 mmol (3.48 g) 2-Nitrophenol in 125 ml 2 M Natronlauge innerhalb von 5 min zu. Wenn die Reaktion zu heftig wird,¹ muss mit einem Eisbad gekühlt werden. Nach Abklingen der Reaktion wird bei Raumtemperatur solange nachgerührt, bis die gelbe Farbe der Reaktionsmischung verschwunden ist (etwa 20–30 min).²

Isolierung und Reinigung



Die Reaktionsmischung wird über ein Faltenfilter in einen 250 ml-Rundkolben filtriert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$), das Filtrat vorsichtig mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert und ein Blasenähler aufgesetzt.³ Die Mischung wird solange gerührt, bis keine Gasbildung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird mit 2 M Natronlauge neutralisiert⁴ und die wässrige Lösung mit 4 x 50 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel (Filterrückstand $\rightarrow \mathbf{E}_3$) wird das Lösungsmittel in einer einfachen Destillationsapparatur abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der feste Destillationsrückstand (Rohprodukt) wird anschließend bei vermindertem Druck im Exsikkator getrocknet. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt zusammen mit 1–2 g Aktivkohle in 50 ml Wasser aufgekocht⁴ und heiß über einen Büchnertrichter abgesaugt



(→ **E**₄). Dabei ist es wichtig, dass das Filterpapier zuvor angefeuchtet und fest angesaugt wird.⁵ Aus dem Filtrat kristallisiert in der Kälte, zuletzt im Eisbad, das Reinprodukt aus. Nach dem Absaugen (→ **E**₅) wird im Exsikkator über Silicagel getrocknet, Ausbeute, Schmelzpunkt Reinprodukt? Ausbeute an **2**: 55–65 %, Schmp. 164–169.

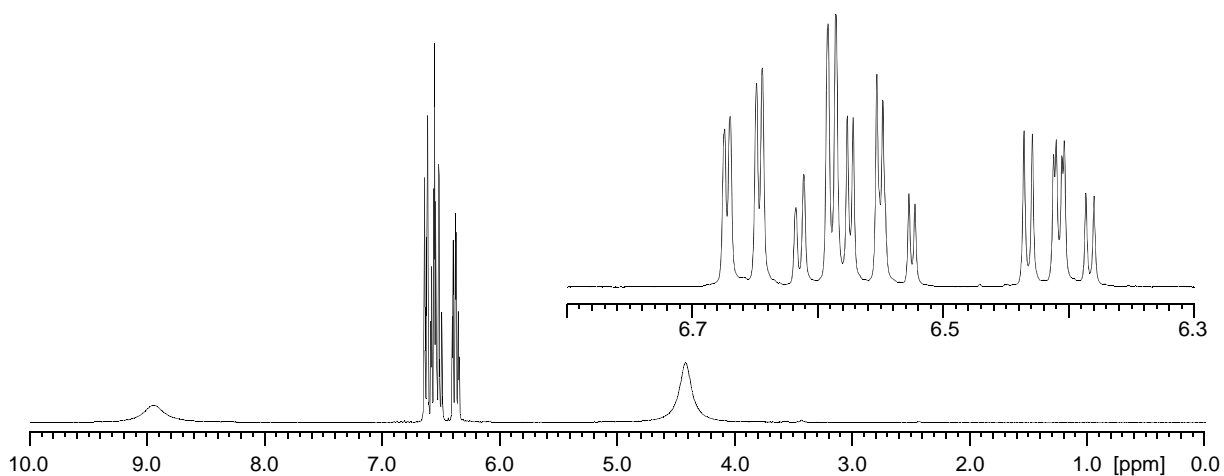
- 1 Was ist zu beobachten?
- 2 Begründen Sie das Verschwinden der Gelbfärbung!
- 3 Erläutern Sie diesen Arbeitsschritt!
- 4 Begründen Sie!
- 5 Welchen Zweck dient diese Maßnahme?

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

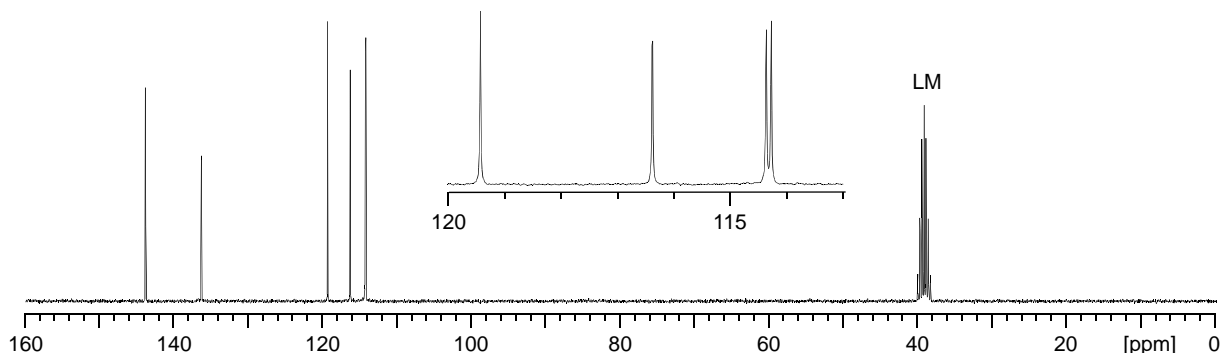
- E**₁: Abfiltrierter Pd-Katalysator → mit etwas Wasser in den Edelmetall-Sammelbehälter spülen.
E₂: Wässrige Phasen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₃: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₄: Filterrückstand → Entsorgung (Org. Feststoffe).
E₅: Wässrige Mutterlauge → Entsorgung (H₂O mit RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

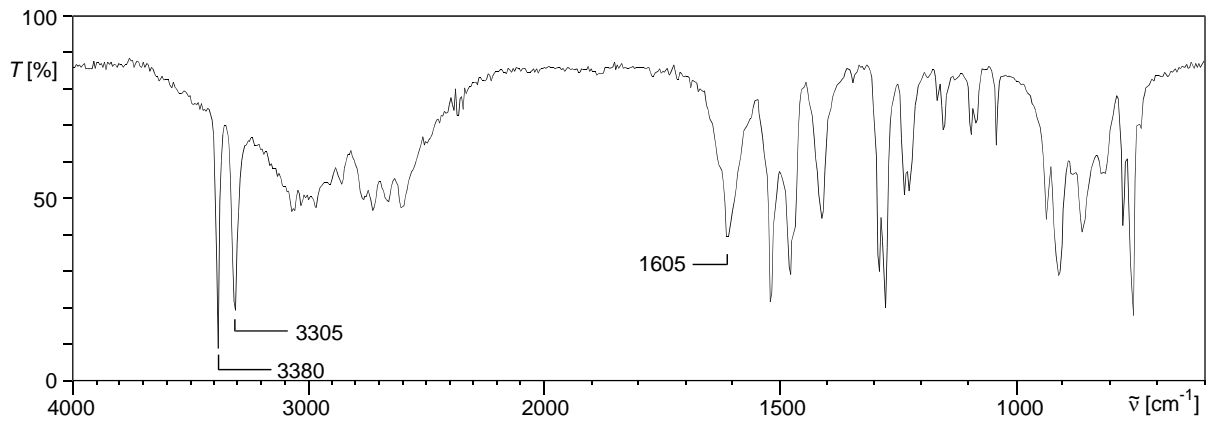
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.47 (2 H), 6.41 (1 H), 6.51–6.63 (2 H), 6.66 (1 H), 8.96 (1 H).

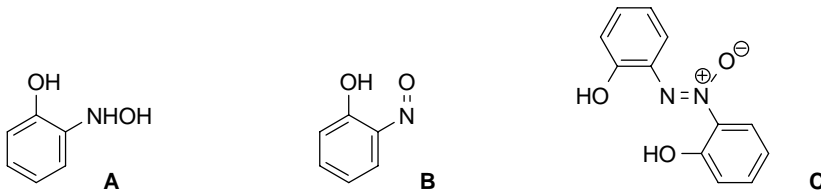


¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 114.28 (CH), 114.37 (CH), 116.39 (CH), 119.43 (CH), 136.39 (C), 143.89 (C).



IR-Spektrum von 2 (KBr):

* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. Partielle Redoxgleichungen, formale Oxidationszahlen?

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.](#)