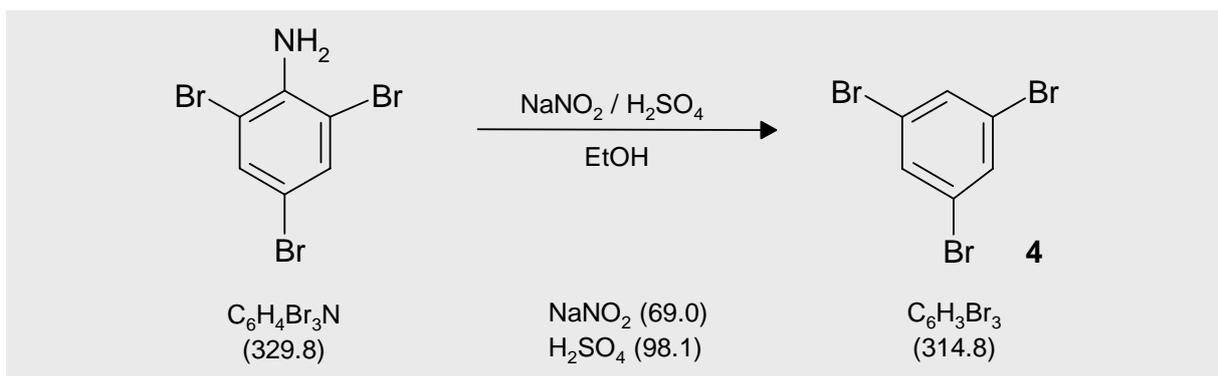


## 7.4.4 Reduktive Desaminierung von 2,4,6-Tribromanilin zu 1,3,5-Tribrombenzol (4)



**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation

### Chemikalien

2,4,6-Tribromanilin  
Natriumnitrit  
Konz. Schwefelsäure

Ethanol  
Cyclohexan

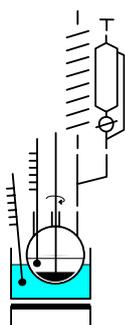
Schmp. 120–125 °C (aus [Versuch 7.1.5](#)).

**Giftig**, brandfördernd.

95–98proz.,  $d = 1.84$  g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

Sdp. 78 °C,  $d = 0.79$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.

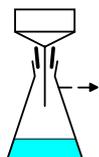
Sdp. 80 °C,  $d = 0.78$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

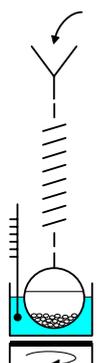
In einem 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 20.0 mmol (6.60 g) 2,4,6-Tribromanilin in 40 ml Ethanol und 10 ml Cyclohexan in der Wärme gelöst. Man tropft 3 ml konz. Schwefelsäure zu und gibt dann portionsweise 40.0 mmol (2.76 g) fein gepulvertes Natriumnitrit so zu, dass die Flüssigkeit nicht hochsiedet. Nach Ende der Gasentwicklung erhitzt man noch 1 h zum Sieden.



### Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen im Eisbad wird der Niederschlag abgesaugt, mit 10proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ) und anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in siedendem Ethanol gelöst. Man lässt dann auf etwa 50 °C abkühlen, gibt etwa 0,5 g Aktivkohle dazu und erhitzt nochmals unter Rückfluss. Die heiße Suspension wird über einen Büchnertrichter rasch abgesaugt (Büchnertrichter und Absaugflasche vorwärmen) ( $\rightarrow \mathbf{E}_2$ ). Aus dem Filtrat kristallisiert das Reinprodukt **4** aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation kühlt man noch im Eisbad, saugt die Kristalle auf einem Büchnertrichter ab ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ ) und trocknet im Vakuumexsikkator. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **4**: 55–65%, Schmp. 122–123 °C.



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

**E<sub>1</sub>:** Wässriges, saures Filtrat: Neutralisation mit Natronlauge → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

**E<sub>2</sub>:** Kontaminierte Aktivkohle → Entsorgung (Org. Feststoffe).

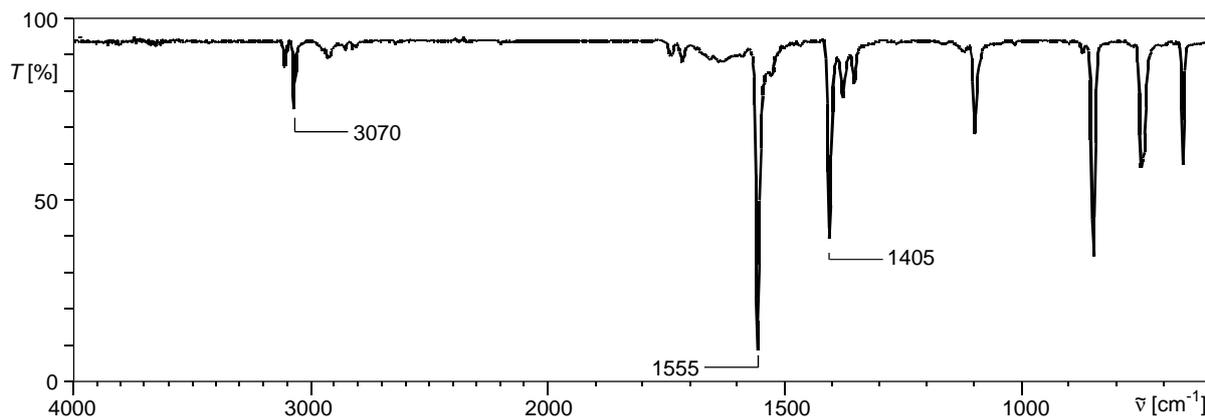
**E<sub>3</sub>:** Mutterlauge der Umkristallisation → Entsorgung (RHal).

## Auswertung des Versuchs

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.60 (s).

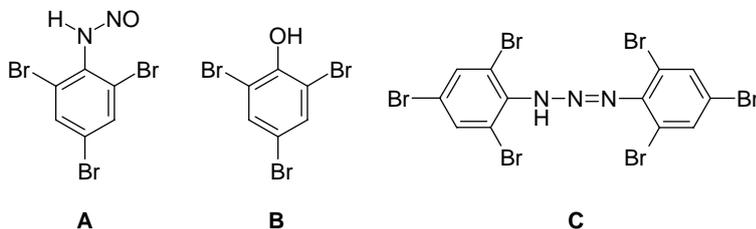
<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **4** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 123.40 (C), 133.05 (CH).

IR-Spektrum von **4** (KBr):



\* Formulieren Sie den zu **4** führenden Reaktionsmechanismus mit allen Zwischenstufen.

## Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen mit allen Zwischenstufen.

## Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Reduktionsmitteln unter Austritt von Stickstoff ist als reduktive Desaminierung bekannt. Formal handelt es sich um eine nucleophile aromatische Substitution mit Hydridion. Als Reduktionsmittel können z.B. auftreten: Ethanol, unterphosphorige Säure, alkalische Formaldehyd- oder Glucose- Lösung.