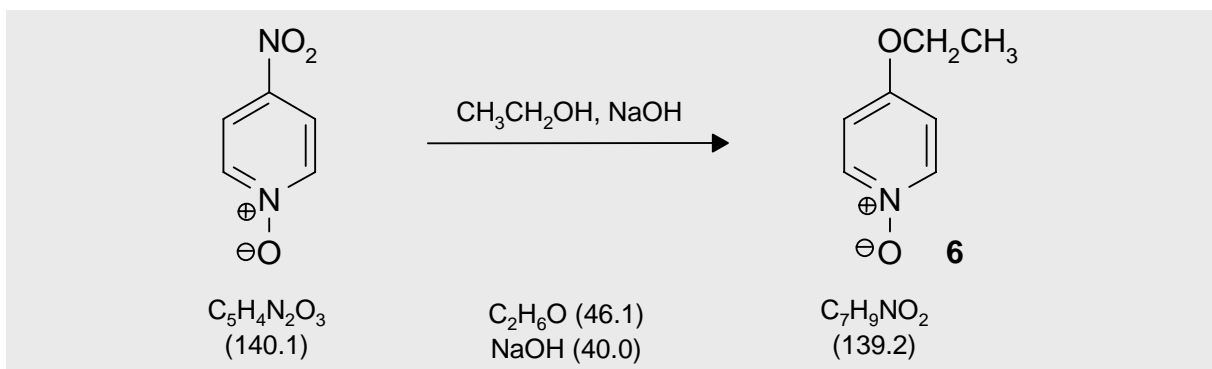


7.4.6 Nucleophile Substitution von 4-Nitropyridin-*N*-oxid zu 4-Ethoxy-pyridin-*N*-oxid (6)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

4-Nitropyridin-*N*-oxid
 Ethanol
 Natriumhydroxid
 Essigsäureethylester

Wird in [Versuch 7.2.4](#) dargestellt.
 Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
 Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.
 Sdp. 77 °C, $d = 0.90$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.

Durchführung

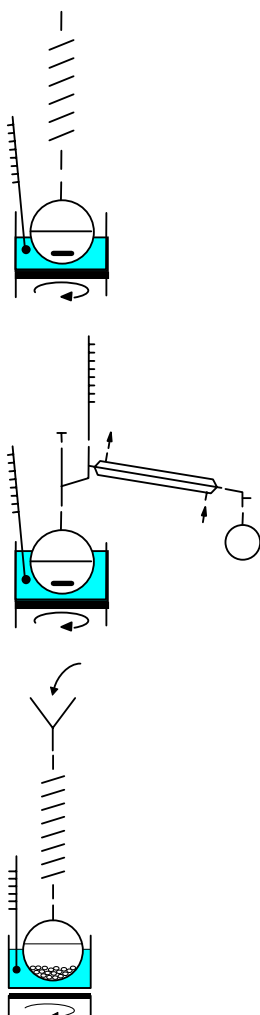
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler und Magnetrührstab werden 50.0 mmol (7.00 g) 4-Nitropyridin-*N*-oxid in einer Lösung von 65.0 mmol (2.60 g) Natriumhydroxid in 85 ml Ethanol 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich dabei orange.

Isolierung und Reinigung

Man destilliert das Ethanol am Rotationsverdampfer ab ($\rightarrow \mathbf{R}_1$), löst den Rückstand in 30 ml Wasser und säuert mit etwa 40 ml halbkonz. Salzsäure auf pH 1–2 an (Nitrose Gase! Abzug!). Die Lösung färbt sich dabei tiefrot. Das Wasser wird unter vermindertem Druck weitgehend abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Die Destillation wird unterbrochen, der Rückstand mit 10 proz. Natronlauge neutralisiert und bis zur Trockne abdestilliert, zweimal mit 100 ml Ethanol jeweils 15 min ausgekocht und filtriert ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Die Ethanolextrakte werden vereinigt, das Ethanol abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$).

Zur Reinigung wird der feste Rückstand mit 150 ml Essigsäureethylester etwa 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt und heiß abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer auf etwa 50–70 ml eingengt ($\rightarrow \mathbf{R}_2$). Wenn das Produkt aus der Lösung bereits kristallisiert, wird nochmals unter Rückfluss erhitzt, um eine klare Lösung zu erhalten. Nach dem Abkühlen, zuletzt im Eisbad, wird das Reinprodukt auf einem Büchnertrichter abgesaugt ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) und im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des farblosen Reinprodukts. Ausbeute an **6**: 50–60%, Schmp. 122–123 °C.

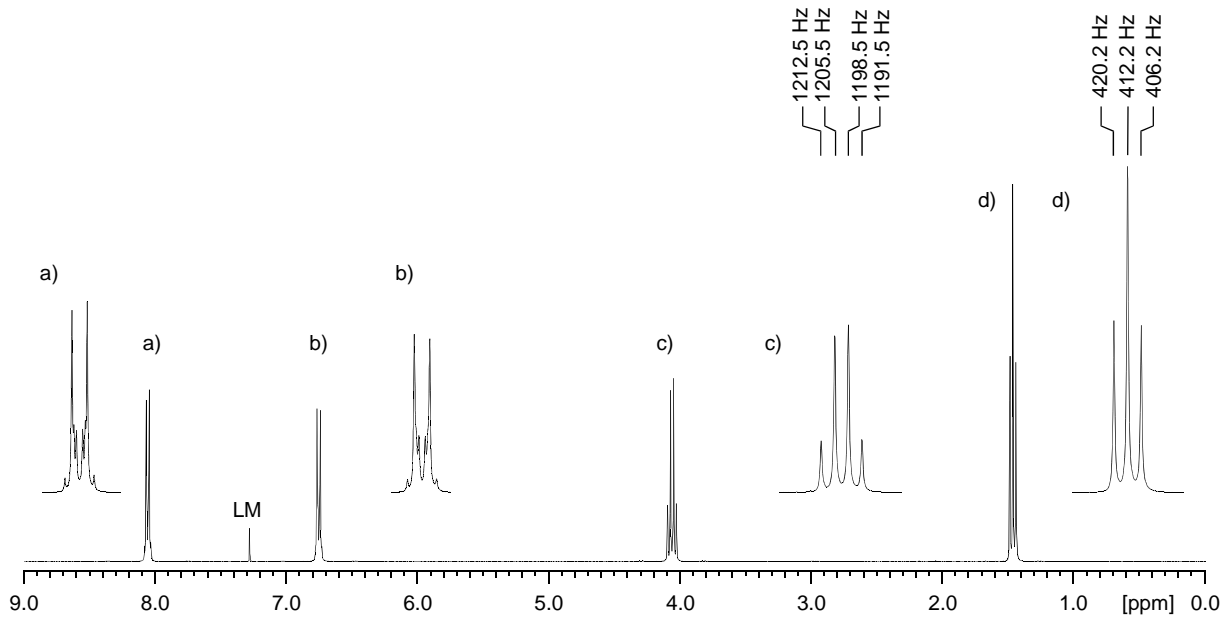


Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

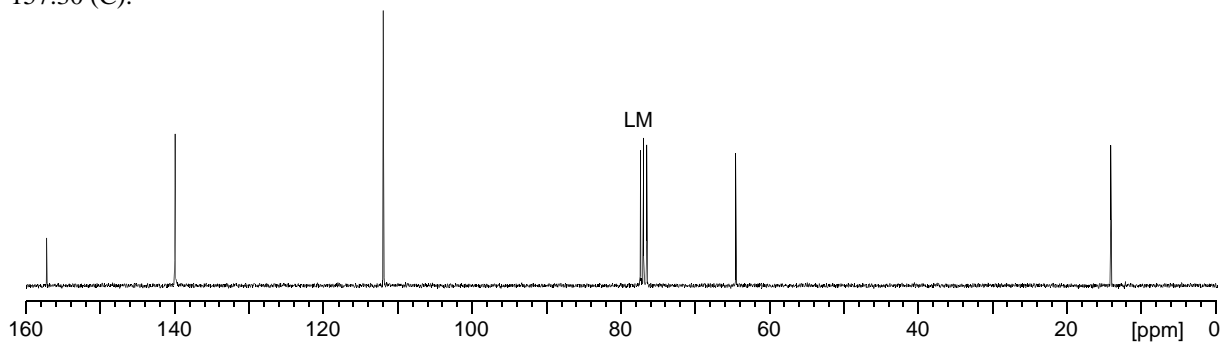
- E₁:** Wässriges Destillat: Neutralisation → Abwasser.
E₂: Filterrückstand → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₃: Mutterlauge der Umkristallisation → Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Ethanol).
R₂: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Essigsäureethylester).

Auswertung des Versuchs

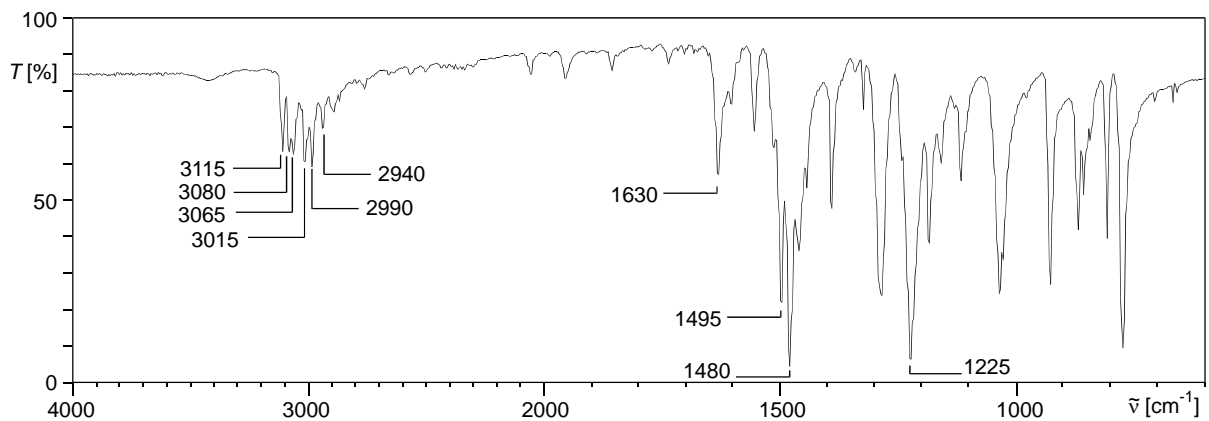
¹H-NMR-Spektrum von **6** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (3 H), 4.00 (2 H), 6.73 (2 H), 8.05 (2 H).



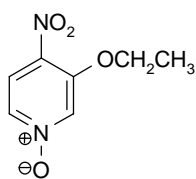
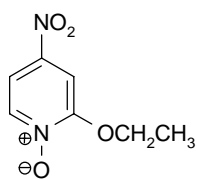
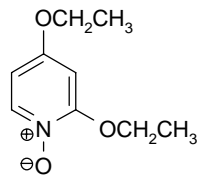
¹³C-NMR Spektrum von **6** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.36 (CH₃), 64.73 (CH₂), 112.07 (CH), 140.30 (CH), 157.30 (C).



IR-Spektrum von **6** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **6** führenden Reaktionsmechanismus mit allen Zwischenstufen.

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

- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Pyridin lässt sich nur sehr schwer elektrophil substituieren, wobei das Elektrophil in 3-Stellung eintritt. Im Gegensatz dazu verläuft z.B. die Nitrierung von Pyridin-*N*-oxid glatt zu 4-Nitropyridin-*N*-oxid (siehe [Versuch 7.2.4](#)). Die Nitrogruppe lässt sich leicht gegen Nucleophile austauschen und das substituierte Pyridin-*N*-oxid zum Pyridinderivat reduzieren. 4-Substituierte Pyridine sind somit leicht zugänglich.