

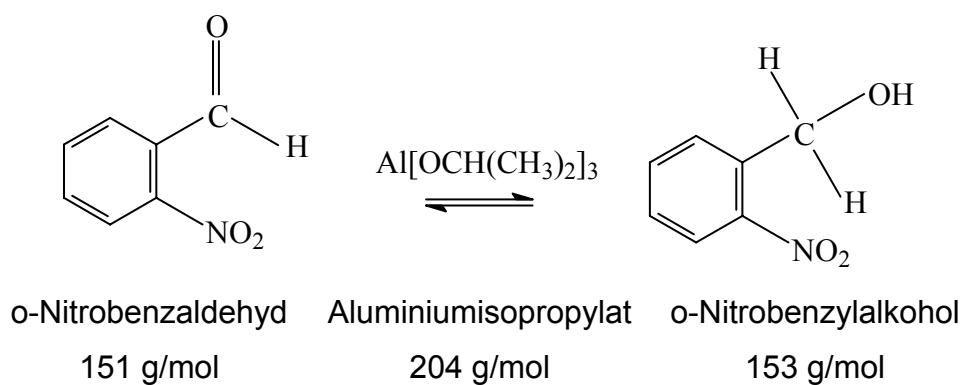
Darstellung von o-Nitrobenzylalkohol (1)

Präparat 12

1. Reaktionstyp:

Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion von Aldehyden

2. Reaktionsgleichung:



R-und S-Sätze der im Versuch verwendeten und entstehenden Chemikalien:

1. o-Nitrobenzaldehyd

– S 24/25

2. Aluminiumisopropylat

– F (leichtentzündlich)

– R 11

– S 8-16

3. Isopropanol

– F (leichtentzündlich), Xi (reizend)

– R 11-36-67

– S 7-16-24/25-26

4. o-Nitrobenzylalkohol

– S 22-24/25

3. Durchführung der Reaktion:

3.1. Berechnung des Ansatzes

Um bei einer Ausbeute von 90% (1) 10 g des Produktes herzustellen, müssen die Edukte in den folgenden Stoffmengen und -massen zur Reaktion gebracht werden:

74 mmol o-Nitrobenzaldehyd $\Rightarrow$ 11,2 g

74 mmol Al-iso-Propylat $\Rightarrow$ 15,1 g

Als Lösungsmittel werden jeweils 75 ml Isopropanol benötigt.

3.2. Durchführung

In einer Destillationsapparatur mit Hahn-Aufsatz (gefüllt mit Ethanol), die vor dem Versuch unter angeschlossenem Hochvakuum trockengeföhnt wurde, wurden in einem 250-ml-Zweihals-Rundkolben 11,2 g (74 mmol) des o-Nitrobenzaldehyds in 75 ml einer 1 M Lösung von Aluminiumisopropylat in Isopropanol vorgelegt. Die vorbereitete Lösung des Aldehyds wurde auf einmal dazugegeben, als die vorgelegte Lösung gerade zu sieden begann. Unter Rühren wurde die Ölbadtemperatur so eingestellt, daß pro Minute ungefähr 5-6 Tropfen des Isopropanol-Aceton-Gemisches überdestillierten.

Die Reaktion konnte qualitativ verfolgt werden, indem nach zwei Stunden einige Tropfen des Destillats mit 5 ml salzsaurer, wäßriger 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung geschüttelt wurden: eine sofortige Fällung zeigte noch Aceton im Destillat. Nachdem nach ungefähr 2 3/4 h keine Fällung mehr bei dieser Probe auftrat, wurde noch einmal für 15 Minuten unter vollständigem Rückfluß erhitzt und die Probe wiederholt. Wieder trat keine Fällung ein, so daß die Hauptmenge des Isopropanols im Vakuum abdestilliert werden konnte. Der Rückstand wurde mit 40 g Eis versetzt und mit 20 ml 6 N Salzsäure hydrolysiert. Aus dieser wäßrigen Lösung wurde mit Ether extrahiert, die organische Phase einmal mit Wasser gewaschen und über NaSO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt dreimal aus jeweils ca. 10 ml Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 11,2 g = 100%

6,2 g = 55% (Literatur: 90%(1))

4. Physikalische Daten des Produktes

o-Nitrobenzylalkohol	Fp. in °C	
	Literaturwert:	70-72 (2)
	exp. erm. Wert:	70 °C

5. Spektrenauswertung

Im Folgenden werden die wichtigsten Banden des erhaltenen IR-Spektrums genannt:

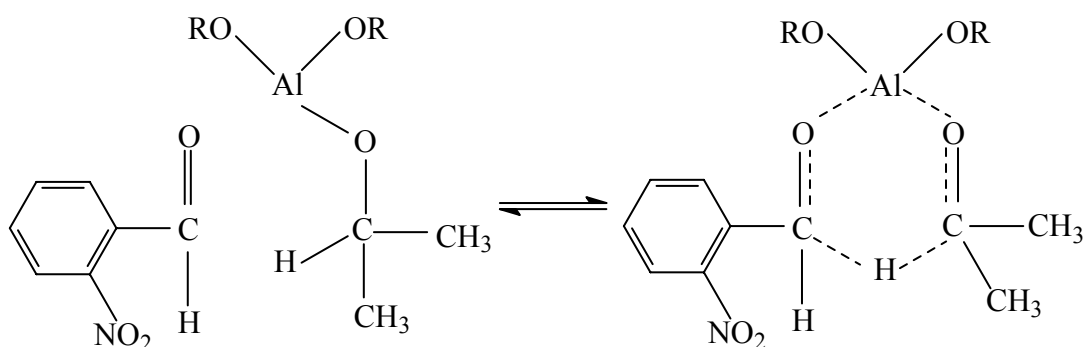
Nr.	Wellenzahl in cm ⁻¹	Zuordnung	Schwingungsart
1	3280	-O-H	-O-H-Valenzschwingung
2	2900	-CH ₂	C-H-Valenzschwingung
3	1600	-C=C (konj.)	C=C-Valenzschwingung
4	1510	-NO ₂	-NO ₂ -Valenzschwingung
5	1430	-CH ₂	C-H-Deformationsschwingung
6	1330	-NO ₂	-NO ₂ -Valenzschwingung
7	1030	-C-O	C-O-Valenz in primären Alkoholen
8	730	vier benachbarte aromatische H-Atome	C-H-Deformationsschwingung

6. Mechanismus

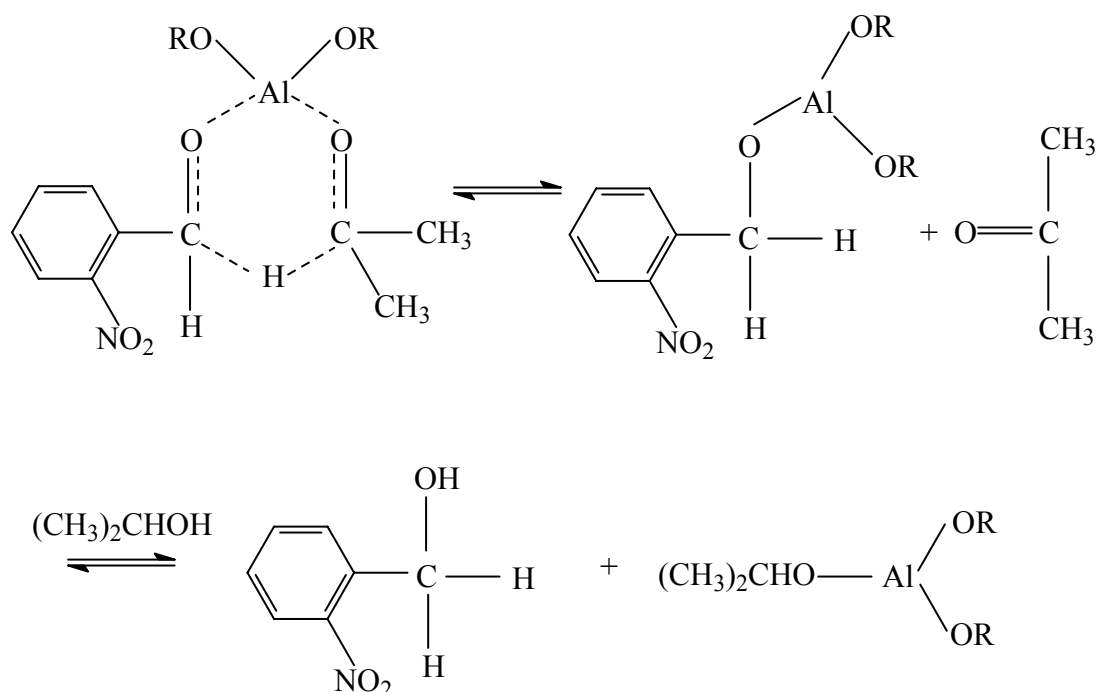
Mit der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion lassen sich Carbonylfunktionen unter milden Bedingungen zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. Ketone werden in sekundären Alkohole überführt, Aldehyde, wie im vorliegenden Fall das o-Nitrobenzaldehyd, zu primären Alkoholen (hier: o-Nitrobenzylalkohol) reduziert. Dabei wird aufgrund der hohen Selektivität dieser Reaktion die Nitro-Gruppe nicht angegriffen.

Der Mechanismus lautet wie folgt:

Das eingesetzte Aldehyd reagiert mit dem Aluminiumisopropylat zu einem sechsgliedrigen Übergangszustand, in dem das Aluminium als Lewisäure wirkt. Hierdurch wird das Carbonyl-Kohlenstoffatom komplexiert und damit die Hydridübertragung, der reduzierende Schritt, ermöglicht:



Das aus diesem Übergangszustand durch Abspaltung von Aceton heraus gebildete intermediäre Aluminiumalkoholat reagiert mit dem Lösungsmittel Isopropanol zum Benzylalkohol.



Das Oxidationsprodukt dieses Redox-Prozesses ist also Aceton. Im letzten Schritt wird das Aluminiumisopropylat regeneriert, das also als Katalysator wirkt.

Alle Schritte des Mechanismus sind Gleichgewichtsreaktionen; um das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben, muß das bei der Reaktion gebildete Aceton ständig durch Destillation aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

Die Bildung von Aceton als Oxidationsprodukt vom Isopropanol und die gute Löslichkeit des Aluminiumisopropylates in organischen Lösungsmitteln ist der Grund für den Einsatz dieses bestimmten Aluminiumalkoholates, auch wenn andere ebenfalls eingesetzt werden könnten.

7. Abfallentsorgung

- Das abdestillierte Gemisch von Aceton und Isopropanol und der später abdestillierte Isopropanol wurden im Abfallbehälter „Lösungsmittel, halogenfrei“ entsorgt. Auch der zur Umkristallisation benötigte Ethanol wurde in diesen Behälter entsorgt.
- Das zur Hydrolyse benötigte Gemisch aus Eis und Salzsäure sowie das Waschwasser wurden stark verdünnt über die Abflüsse entsorgt.

8. Literatur

- (1) Autorenkollektiv Organikum, Organikum, Wiley-VCH 1999, Weinheim, D 7.3.1., S. 529-531
- (2) Sadtler Standard Spektra, Sadtler Research Laboratories, IR Grating Spectrum 33561K, Philadelphia 1974