

10-7 α -Aminoalkylierungen

Reaktionstyp: Nucleophile Addition

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Chemikalien:

Teil 1: Acetophenon (10 g), Dimethylamin-hydrochlorid (8,7 g), Paraformaldehyd (3,3 g), konz. Salzsäure (1 ml), Ethanol, Aceton

Teil 2: Indol (5,8 g), 40 %ige wässrige Dimethylaminlösung (6,3 ml), Formalin (40 %ige wässrige Formaldehydlösung) (3,4 ml), Eisessig (7 ml), Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid

Warnhinweise:

Dimethylamin ähnelt chemisch und physiologisch stark dem Ammoniak. Die ätzende Wirkung auf der Haut ist wegen der höheren Basizität noch stärker. Wegen der niedrigen Geruchsschwelle besteht eine gute Warnwirkung. Lebensgefährliche Konzentrationen werden nicht freiwillig ertragen. Freiwerdendes Dimethylamin ist leicht entzündlich.

Indol ist hautreizend.

Formaldehyd ist giftig, allergen und carcinogenverdächtig. Es hat einen unangenehmen Geruch, der eine recht gute Warnwirkung hat. Formaldehyd ist nur in Lösung beständig.

Acetophenon ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken, ferner augen- und hautreizend. Auf Haut und Schleimhäuten hat es eine hohe Reizwirkung. Das in Teil 3 hergestellte *Produkt* ist giftig.

Entsorgungshinweis:

Alle Reaktionsansätze werden nach dem Abtrennen des Produktes in den Behälter für org. Lösungsmittel entsorgt.

Ausführung:1. Umsetzung von Acetophenon mit Formaldehyd und Dimethylamin:

In einem 100-ml-Kolben mit Rückflusskühler werden Acetophenon (10 g), Dimethylamin-hydrochlorid (8,7 g) und Paraformaldehyd (3,3 g) in Ethanol (17 ml) aufgeschlämmt. Nach Zusatz von konz. Salzsäure (1 ml) (*Warum?*) wird 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Sollte die Mischung danach unlösliche Bestandteile enthalten, wird heiß filtriert.

Anschließend wird in der Hitze mit Aceton (65 ml) versetzt. Man lässt langsam auf Raumtemperatur abkühlen und über Nacht im Eisschrank stehen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt. Notieren sie die Rohausbeute im Laborjournal und kristallisieren Sie aus Ethanol/Aceton¹ um. Bestimmen Sie Reinausbeute und Schmelzpunkt.

¹ Überprüfen Sie, in welchem Lösemittel sich die Substanz schwerer löst. Suspendieren Sie dann im „schlechteren“ Lösemittel in der Siedehitze und versetzen Sie anschließend so lange mit dem „besseren“ Lösemittel, bis sich gerade alles aufgelöst hat.

2. Umsetzung von Indol mit Formaldehyd und Dimethylamin:

In einem kleinen Erlenmeyerkolben werden unter Kühlung im Eis/Wasserbad 40 %ige wässrige Dimethylaminlösung (6,3 ml), Eisessig (7 g) und 40 %ige Formalinlösung (3,4 ml) gemischt. (*Halten Sie die Einwaagen genau ein und rechnen Sie bei anderen Gehalten der Lösungen entsprechend um!*) Die eiskalte Lösung wird in einem Guss zu Indol (5,8 g) gegeben. Nach ca. 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird mit 2m Natronlauge alkalisch gemacht. (*Warum? Welcher pH-Wert muss dabei überschritten werden?*) Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Notieren Sie im Laborjournal die Rohausbeute und kristallisieren Sie aus Aceton um. Bestimmen Sie Reinausbeute und Schmelzpunkt.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Formulieren Sie Reaktionsgleichungen und Mechanismen aller Reaktionsteile! (*Hinweis: Es handelt sich um Mannich-Reaktionen.*) Welche Nebenreaktionen sind jeweils denkbar? Wie können Sie die Einheitlichkeit der Produkte feststellen?
2. Tritt Indol bei der ausgeführten Reaktion als Aminkomponente oder als CH-acide Komponente auf? Erklären Sie seine Reaktionsweise!
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Struktursicherung der erhaltenen Produkte!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 3!

Lit.: 10-7(1): Org.Synth.Col.Vol.III,305

10-7(2): Organikum