

9-6 Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Carbonylverbindungen

Reaktionstyp: Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Aminen

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

Teil 1: o-Phenylendiamin (5,4 g), 90 %ige Ameisensäure (3,2 ml), Natriumhydroxid

Teil 2: o-Phenylendiamin (5,4 g), Crotonsäure (4,3 g), Methanol (20 ml), Lösungsmittel zum Umkristallisieren

Teil 3: o-Phenylendiamin (5,4 g), Ethanol (100 ml), Zimtaldehyd (6,6 g), Ligroin, Toluol

Teil 4: o-Phenylendiamin (5,4 g), Mesityloxid (6 g), Hexan, Ligroin

Warnhinweise:

Ameisensäure ist ätzend. Sie kann sich beim Stehenlassen merklich in ihr Anhydrid Kohlenmonoxid und Wasser zersetzen, was zu einem Druckanstieg bis hin zum Platzen der Flasche führen kann. Ameisensäure soll deshalb im Kühlfach aufbewahrt werden.

Mesityloxid ist gesundheitsschädlich und reizt insbesondere die Augen. *Crotonsäure* ist reizend.

o-Phenylendiamin ist giftig, und umweltgefährdend. Ein Inhalationsrisiko besteht vor allem bei Erwärmen der Substanz durch die sich dann bildenden Dämpfe und Sublimationsstäube. Eine Hautresorption tritt vermutlich erst bei stärkerer Kontamination auf. Auch Methämoglobinbildung erfolgt erst nach hoher Exposition. Es besteht ein Verdacht auf carcinogene und mutagene Wirkung. Die Substanz ist auch allergisierend. Insgesamt liegen jedoch wenig toxikologische Befunde vor.

Tragen Sie Handschuhe! Wiegen Sie mit besonderer Sorgfalt ab! Arbeiten Sie dazu im Abzug auf einer völlig sauberen und trockenen Arbeitsfläche! Überführen Sie auf kürzestem Wege vom Vorratsbehälter in das Einwaagegefäß! Verwenden Sie einen Trichter zum Einfüllen! Achten Sie auf verschüttete Substanz - auch in kleinsten Mengen! Wischen Sie Arbeitsfläche, Waage, Einwaagegefäß und vor allem auch den Vorratsbehälter nach der Einwaage - auch prophylaktisch (!) - mit etwas Zellstoff ab, der mit Ethanol angefeuchtet ist! Die Außenfläche des Vorratsbehälters muss nach der Entnahme so sauber sein, dass man diesen mit bloßen Händen anfassen kann, ohne gefährdet zu sein. Bedenken Sie, dass es von Ihnen abhängt, ob die nachfolgenden Nutzer von Waage, Arbeitsplatz und Vorratsflasche ohne ihr Wissen einer Gefährdung ausgesetzt sind oder nicht! Wiegen Sie die übrigen Reaktanden hinsichtlich ihrer Menge ebenfalls mit besonderer Sorgfalt ab! Nur dann können Sie sicher sein, dass nach Reaktionsende das o-Phenylendiamin in der Reaktionsmischung nicht mehr in nennenswerten Mengen enthalten ist.

Es besteht kein Anlass, aufgrund dieser vielen Anweisungen ängstlich zu sein. Die genannten Maßnahmen sind arbeitshygienische Standardmaßnahmen, die Ihnen hier nur deshalb noch mal vordekliniert werden, weil sie in Ihrem derzeitigen Studienfortschritt oft noch nicht sicher beherrscht werden. Insbesondere schützen diese Maßnahmen Sie ausreichend und vollständig.

Vorarbeiten:

o-Phenylendiamin zersetzt sich beim Stehenlassen allmählich zu einem braunen Produkt (*Was passiert dabei?*). Ist die ausstehende Substanz schwarzbraun, so kann durch Umkristallisation aus Wasser gereinigt werden¹. Besprechen Sie das Vorgehen mit Ihrem Assistenten! Der in Teil 3 einzusetzende *Zimtaldehyd* ist ebenfalls frisch zu reinigen, sofern das Dünnschichtchromatogramm keine Einheitlichkeit ergibt². Er wird dazu durch Versetzen mit etwas Ether dünnflüssiger gemacht und mit Natriumcarbonatlösung gründlich ausgeschüttelt (*Warum?*). Die abgetrennte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird nach Zusatz von etwas Zinkpulver (*Warum?*) im Membranpumpenvakuum destilliert. Die Destillation sollte rasch erfolgen, da die Substanz sich bei „Hitze“ schnell wieder zersetzen kann. Wenn Sie solche zusätzlichen Arbeiten erledigen, so reinigen Sie die Reagentien bitte immer in einer Menge auf, die auch für die anderen Praktikanten ausreichend ist. Besprechen Sie mit Ihrem Assistenten, was Sie tun sollen.

Entsorgungshinweis:

Geben Sie in allen Versuchsteilen die Reaktionsmischung nach dem Abtrennen des Produkts zu den Lösungsmittelabfällen

Ausführung:

1. Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Ameisensäure:

In einem kleinen Kolben wird o-Phenylendiamin (5,4 g) mit 90 %iger Ameisensäure (3,2 ml) 2 Stunden bei einer Badtemperatur von etwa 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 10 %iger Natronlauge schwach basisch eingestellt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Es wird aus Wasser umkristallisiert. Beim Absaugen des Produkts wird mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und in einer Trockenpistole (Welches Trockenmittel?) bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

2. Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Crotonsäure:

Ein Gemisch von o-Phenylendiamin (5,4 g) und Crotonsäure (4,3 g) wird in einem kleinen Kolben im PEG-Bad auf 150 °C erhitzt (*Was beobachten Sie?*). Nach einer Stunde lässt man auf ca. 60 °C abkühlen und fügt dann Methanol (20 ml) hinzu. Das aus der Lösung beim Erkalten auskristallisierende Produkt wird abgesaugt. Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal und kristallisieren Sie aus Ethanol oder Ethylacetat um! (*Probieren Sie aus, welches Lösemittel geeignet ist!*)

¹ Seien Sie nicht zu ängstlich, wenn die Substanz ein bisschen braun aussieht. Sie werden es fast nie erleben, dass sie ganz farblos ist. Hat die Substanz z.B. einen Caramel-Farbtönen, dann können Sie sie auf jeden Fall verwenden.

² Tragen Sie nicht etwa den unverdünnten Zimtaldehyd auf die Karte auf. Sie würden sie hoffnungslos überladen! Verdünnen Sie mit etwas Lösemittel! Auch hier werden Sie es kaum erleben, dass ausstehender Zimtaldehyd vollkommen frei von Zimtsäure ist. Tragen Sie nicht zu viel auf die DC-Karte auf, denn dann können Sie leichter das Mengenverhältnis schätzen. Wenn nur wenig Zimtsäure enthalten ist, können Sie die Substanz auch ohne Aufreinigung umsetzen.

3. Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Zimtaldehyd:

Zu einer Lösung von o-Phenylendiamin (5,4 g) in Ethanol (100 ml)³ wird unter Rühren frisch dest. (!) Zimtaldehyd (6,6 g) langsam zugetropft. Das ausgefallene Produkt wird sofort abgesaugt und mit wenig Ethanol gewaschen. Es wird aus Ligroin/Toluol⁴ umkristallisiert werden. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

4. Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Mesityloxid:

o-Phenylendiamin (5,4 g) und Mesityloxid (6 g) werden 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das beim Abkühlen auskristallisierende Produkt wird abgesaugt⁵ und mit wenig Hexan gewaschen. Notieren Sie die Rohausbeute im Laborjournal und kristallisieren Sie aus Ligroin oder Ligroin/Ethanol⁴ um. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Stellen Sie Reaktionsgleichung und Mechanismen aller Versuchsteile einander gegenüber und diskutieren Sie die Reaktivitäten der Reaktanden! Benennen Sie die entstehenden Produkte!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 2!
4. Der Wirkstoff des bekannten Beruhigungsmittels "Valium" hat eine ganz ähnliche Struktur, wie ein Teil der hier dargestellten Verbindungen. (Natürlich haben diese aber keine vergleichbare pharmakologische Wirksamkeit!) Geben Sie Namen und Strukturformel an!

Lit.: Teil 1: Org.Synth.Coll.Vol. II,65
Teil 2: W.Ried,G.Urluss, Chem.Ber. **86**,1102 (1953)
Teile 3 und 4: W.Ried,P.Stahlhofen, Chem.Ber. **90**,822 (1957)

³ Sie dürfen zum Auflösen etwas erwärmen, sollten die Lösung für die Reaktion dann aber wieder abkühlen. Wenn Ihnen dabei wieder etwas ausfällt, dürfen Sie zweckmäßig mit weiterem Ethanol versetzen.

⁴ Siehe <http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~tlehmann/gp/laborpraxis/umkristallisieren2.html>

⁵ Wenn spontan nichts ausfällt, versetzen Sie mit etwas Hexan.