

Darstellung von 2,2-Diphenylpent-4-enylamin

Präparat Nr. 2 von 7

1. Reaktionstyp: Reduktion

2. Berechnung des Ansatzes:

Es sollte 2,2-Diphenylpent-4-enylamin aus 2,2-Diphenylpent-4-enitril (20.75 g, 88.9 mmol) hergestellt werden. Die Umrechnung des Literaturansatzes ergab folgenden Ansatz:^[2]

Bezeichnung	M [g mol ⁻¹]	n [mmol]	Menge	Equiv
2,2-Diphenylpent-4-enitril	233.32	89	20.75 g	1.00
Lithiumaluminumhydrid	37.95	200	7.60 g	2.24
Diethylether			350 mL	LM

3. Durchführung^[1]

Zur Darstellung des 2,2-Diphenylpent-4-enylamin wurden in einem 500 ml-Schlenkkolben Lithiumaluminumhydrid (7.60 g, 89 mmol) in Diethylether (300 mL) vorgelegt und mit einem Eis-Kochsalz-Kältebad auf etwa -5 °C abgekühlt. Zu dieser Suspension wurde 2,2-Diphenylpent-4-enitril (20.75 g, 89 mmol) in Diethylether (50 mL) zugetropft und bei Raumtemperatur 48 Stunden gerührt. Im Anschluss wurde die Suspension 30 Minuten lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem die Apparatur auf die Raumtemperatur gekühlt worden war, wurde die Suspension auf ein Eisbad gestellt. Der Überschuss an Lithiumaluminumhydrid wurde mit Wasser (100 mL) vorsichtig zerstört, wobei sich zwei Phasen bildete. Die klare etherische Phase wurde abdekantiert und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten etherischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und in einen 500 ml-Kolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, überführt. Zur Freisetzung des Amins

aus dem Ammoniumsalz wurden eine Natriumhydroxidlösung (10 % ig, 50 mL) und eine gesättigte Kaliumsulfatlösung (100 mL) unter Kühlung im Eisbad zugetropft. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 100 mL) extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Das Produkt (19.30 g, 81 mmol, 91 %) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

4. Ausbeute

21.10 g (89 mmol) = 100 %

19.30 g (81 mmol) = 91 % (Lit.^[1] : 77 %)

5. Spektrenauswertung

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.55 (s, 2 H, N-H), 2.86 (d, 3J = 7.0 Hz, 2 H, 3-H), 3.27 (s, 2 H, 1-H), 5.06 – 4.80 (m, 2 H, 5-H), 5.40 – 5.20 (m, 1 H, 4-H), 7.17 – 6.98 (m, 10 H, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H) ppm.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (s, 2 H, N-H), 2.85 (d, 3J = 7.1 Hz, 1 H, 3-H), 3.25 (s, 2 H, 1-H), 4.86 – 5.01 (m, 2 H, 5-H), 5.32 (ddt, 3J = 7.0 Hz, $^3J_{\text{cis}}$ = 10.1 Hz, $^3J_{\text{trans}}$ = 17.1 Hz, 1 H, 4-H), 7.08 – 7.25 (m, 10 H, 6-H, 7-H, 8-H, 9-H) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, DEPT, CDCl_3): δ = 41.1 (CH_2 , C-3), 48.5 (CH_2 , C-1), 51.3 (C, C-2), 117.6 (CH_2 , C-5), 126.0 (CH, C-9), 128.0 + 128.1 (2 x CH, C-7, C-8), 134.6 (CH, C-4), 146.2 (C, C-6) ppm.

6. Mechanismus^[2]

Im ersten Schritt der Reaktion reagiert das nukleophile H-Atom des Lithiumaluminiumhydrids (2) mit dem elektropilen Kohlenstoffatom des 2,2-Diphenylpent-4-enitrils, wobei sich ein Iminoaluminatsalz 3 bildet. Anschließend wird ein Wasserstoff intramolekular auf das C-Atom der Iminogruppe übertragen. Das entstehende Salz 4 reagiert mit Wasser in einer Säure-Base-Reaktion. Es bildet sich unter Abspaltung von LiOH ein Aminoaluminiumhydrid 5. Das Aminoaluminiumhydrid 5 wird ebenfalls hydrolysiert und es bildet sich ein Aluminiumhydridoammoniumsalz 6. In einer mehrstufigen Reaktion werden die Hydroxyanionen an das Aluminiumatom des Aluminiumhydridoammoniumsalzes 6 addiert und das gewünschte Produkt 2,2-Diphenylpent-4-enylamin (7) wird unter Abspaltung von $\text{Al}(\text{OH}_3)$ und H_2 freigesetzt.

7. Abfallentsorgung

Die nach dem Hydrolysieren verbleibenden wässrigen Phasen wurden nach einer pH-Wertbestimmung im Behälter für basische wässrige Abfälle entsorgt. Die nach dem Hydrolysieren ausgefallenen Lithium- und Aluminumsalze wurden in den Feststoffbehälter gegeben. Das im Rotationsverdampfer abgetrennte Lösungsmittel wurde im Behälter für halogenfreie Kohlenwasserstoffe entsorgt.

8. Literatur

- [1] P. Martinez, K. C. Hultsch, F. Hampel, *Chem. Commun.* **2006**, 2221 - 2223.
- [2] J. Buddrus, *Grundlagen der Organische Chemie*, 4. Aufl., De Gruyter, Berlin **2011**, S. 532.