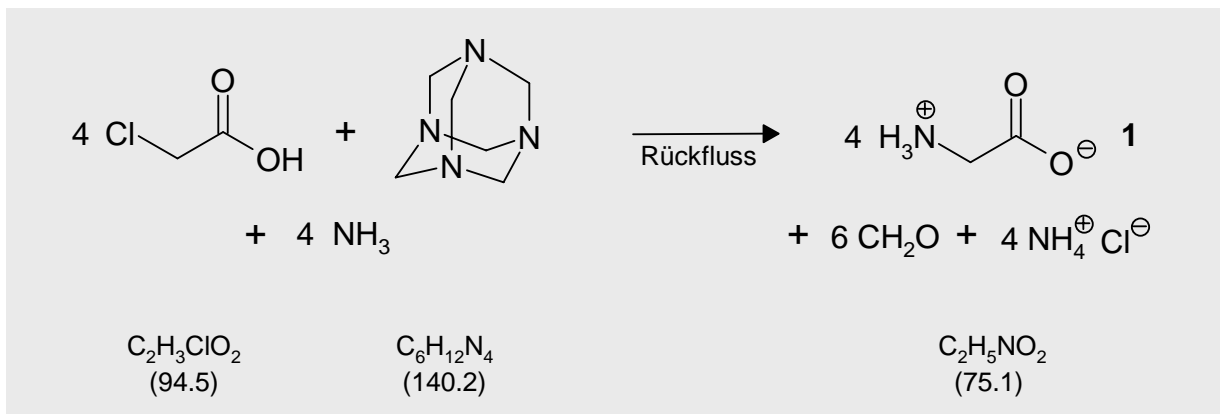


### 1.3.1 Substitution von Chloressigsäure zu 2-Aminoessigsäure (Glycin) (1) über das Hexamethylenetetrammonsalz



**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation

#### Chemikalien

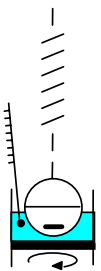
Chloressigsäure  
Hexamethylenetetramin  
Ammoniak-Lösung  
Ethanol

Sdp. 189 °C. Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.  
(Urotropin) Schmp. 280 °C. **Sensibilisierend**, Hautkontakt vermeiden!  
25proz. Verursacht **Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.  
Sdp. 78 °C,  $d = 0.79 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.

#### Durchführung

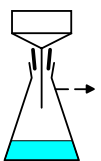
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Im 250-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler löst man 0.10 mol (9.45 g) Chloressigsäure und 25 mmol (3.50 g) Hexamethylenetetramin<sup>1</sup> in 90 ml Ethanol. Zu dieser Mischung werden noch 15 ml 25proz. wässrige Ammoniak-Lösung gegeben (Konzentration genau einhalten)<sup>2</sup> und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt.



#### Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff über einen Büchnertrichter abgesaugt, der Reaktionskolben noch mit 10–20 ml Ethanol nachgewaschen ( $\rightarrow \text{E}_1$ ). Das Rohprodukt wird in Wasser gelöst, mit einer Spatelspitze Aktivkohle versetzt<sup>3</sup> und kurz aufgeköcht. Nach dem Filtrieren ( $\rightarrow \text{E}_2$ ) über einen Büchnertrichter wird das Produkt durch Zugabe von Ethanol ausgefällt ( $\rightarrow \text{E}_3$ ), über einen Büchnertrichter abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Silicagel bei 16 hPa über Nacht getrocknet. Man bestimme Schmelzpunkt und Ausbeute des getrockneten Reinprodukts. Ausbeute an **1**: 70–80%, Schmp. 232–235 °C (Zers.).



<sup>1</sup> Welche Funktion hat das Hexamethylenetetramin?

<sup>2</sup> Warum ist die Einhaltung der Konzentration hier wichtig?

<sup>3</sup> Weshalb ist hier Vorsicht geboten?

**Hinweise zur Entsorgung (E)**

**E<sub>1</sub>:** Wässriges, alkoholisches Filtrat mit Verunreinigungen → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

**E<sub>2</sub>:** Verunreinigte Aktivkohle → Entsorgung (Org. Feststoffe).

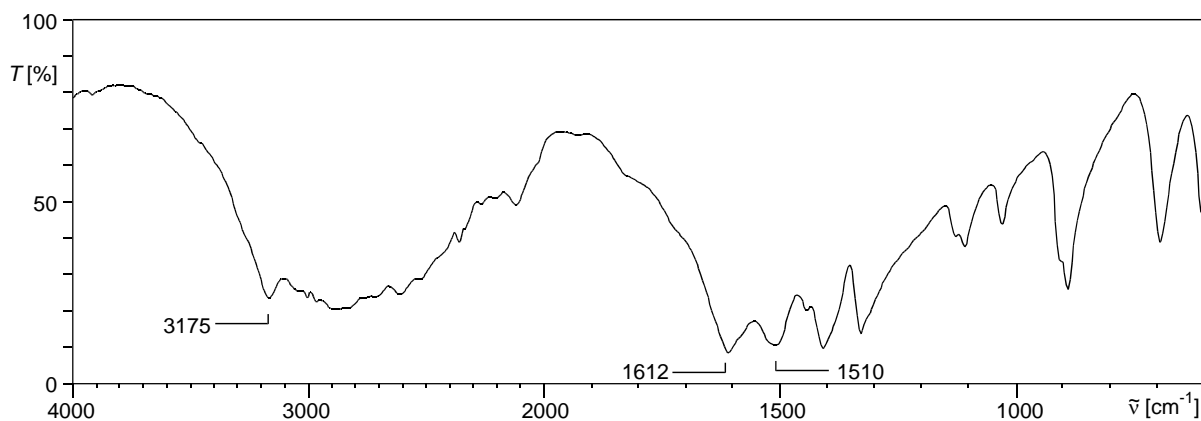
**E<sub>3</sub>:** Wässriges, organisches Lösungsmittel → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

**Auswertung des Versuchs**

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **1** (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 3.42 (s, CH<sub>2</sub>).

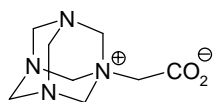
**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O) von **1**: δ = 41.46 (CH<sub>2</sub>), 142.47 (C).

**IR-Spektrum** von **1** (KBr):

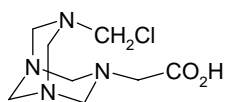


\* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**



**A**



**B**

\* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A** und **B** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

„Hexamethylenetetramine, A Versatile Reagent in Organic Synthesis“, N. Blazeviv, D. Kolbak, B. Belin, V. Sunjic, F. Kajfez, *Synthesis*, **1979**, 161–176.