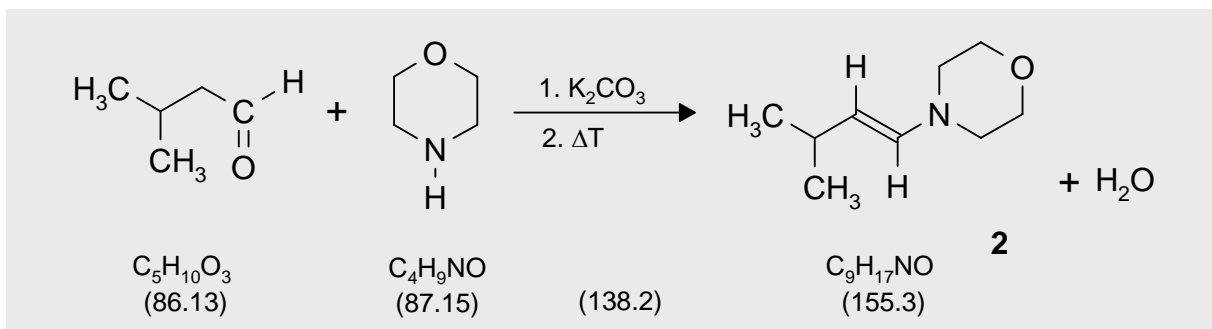


4.1.2.2 Umsetzung von 3-Methylbutyraldehyd mit Morpholin in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu 1-Morpholinoisopenten-1 (2)

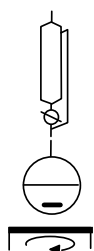


Arbeitsmethoden: Destillation

Chemikalien

3-Methylbutyraldehyd (Isovaleraldehyd) Sdp. 92–93 °C, $d = 0.80$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 32 hPa.
Morpholin Sdp. 128 °C, $d = 1.00$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 11 hPa.
Verursacht **Verätzungen**, sofort mit viel Wasser abspülen.

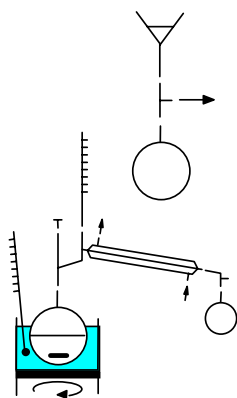
Kaliumcarbonat (wasserfrei)



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

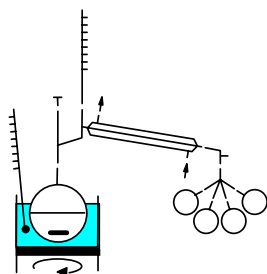
In einem 50 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab und Tropftrichter werden 150 mmol (13.07 g, 13.1 ml) Morpholin und 21.0 mmol (2.9 g) wasserfreies Kaliumcarbonat vorgelegt. Zu dieser Mischung tropft man bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren innerhalb von 30 min 60.0 mmol (5.17 g, 6.46 ml) 3-Methylbutyraldehyd zu und rührt anschließend noch 2 h.¹



Die Reaktionsmischung wird mit Hilfe eines geraden Vakuumvorstoßes auf einem Hirschtrichter in einen 100-ml-Rundkolben filtriert und mit einigen ml Cyclohexan nachgewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Dem Filtrat wird 1 ml Siliconöl² zugesetzt, anschließend wird in einer kleinen Destillationsapparatur unter Normaldruck 1 h auf 140 °C Ölbadtemperatur erhitzt.³ Das übergegangene Destillat wird verworfen ($\rightarrow \mathbf{E}_2$).

Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen wird der Rückstand (*Rohprodukt 2*) bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert (Destillationsrückstand $\rightarrow \mathbf{E}_3$). Die Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt. Bestimmen Sie die Ausbeute des Reinprodukts. Ausbeute an **2**: 70–80%, Sdp. 74–76 °C/23 hPa, $n_D^{20} = 1.4760$.



¹ Erklären Sie die Stöchiometrie!

² Die Reaktionsmischung schäumt bei der Destillation stark auf (warum?), Siliconöl bremst das Aufschäumen.

³ Wie ist dieser Teil der Arbeitsvorschrift zu deuten, was ist das Destillat? Formulieren Sie!

Hinweise zur Entsorgung (E)

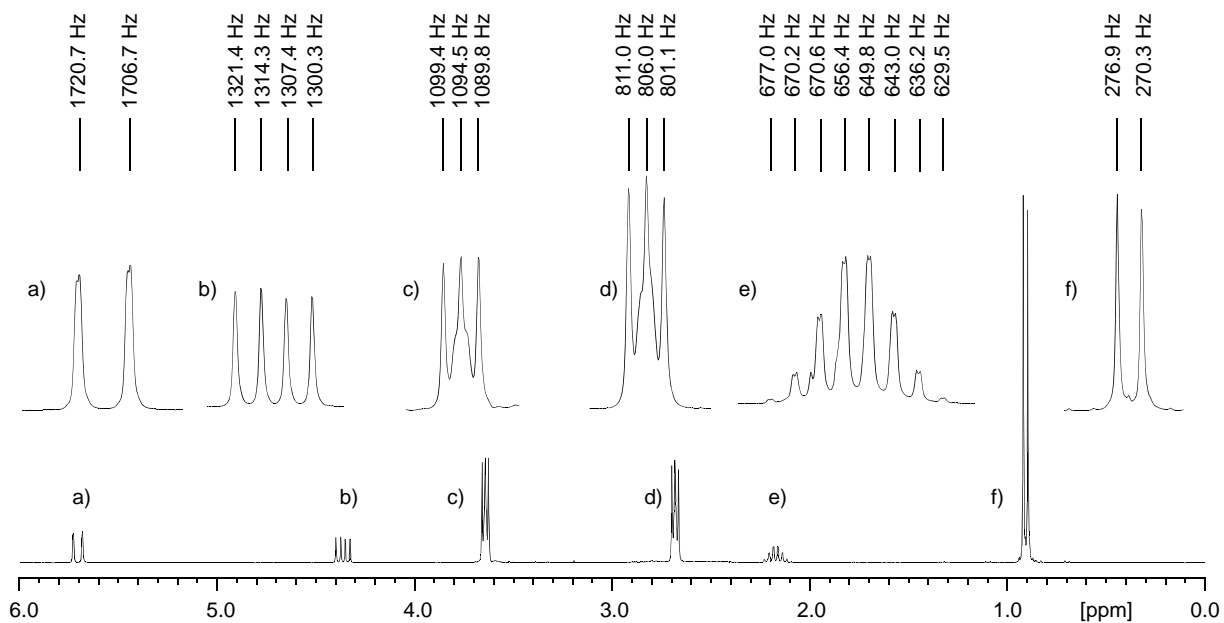
E₁: Filtrerrückstand → Entsorgung (Anorg. Feststoffe)

E₂: Abdestilliertes Morpholin und Cyclohexan → Entsorgung (RH)

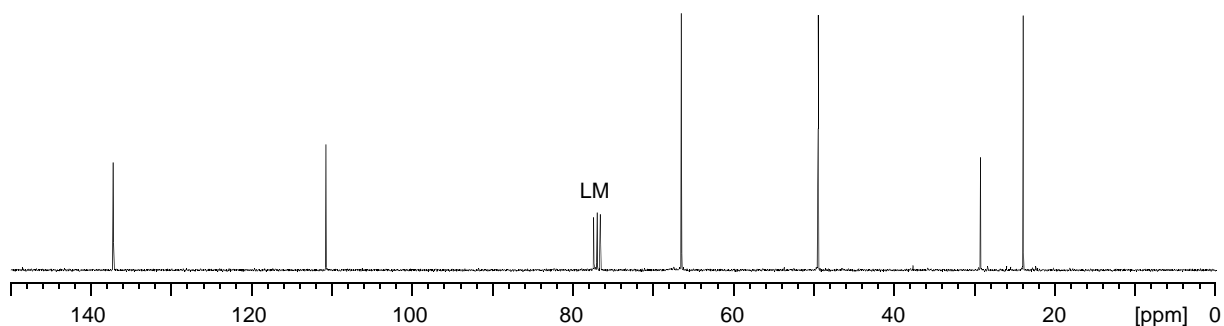
E₃: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen, verunreinigte Fraktionen → Entsorgung (RH)

Auswertung des Versuchs

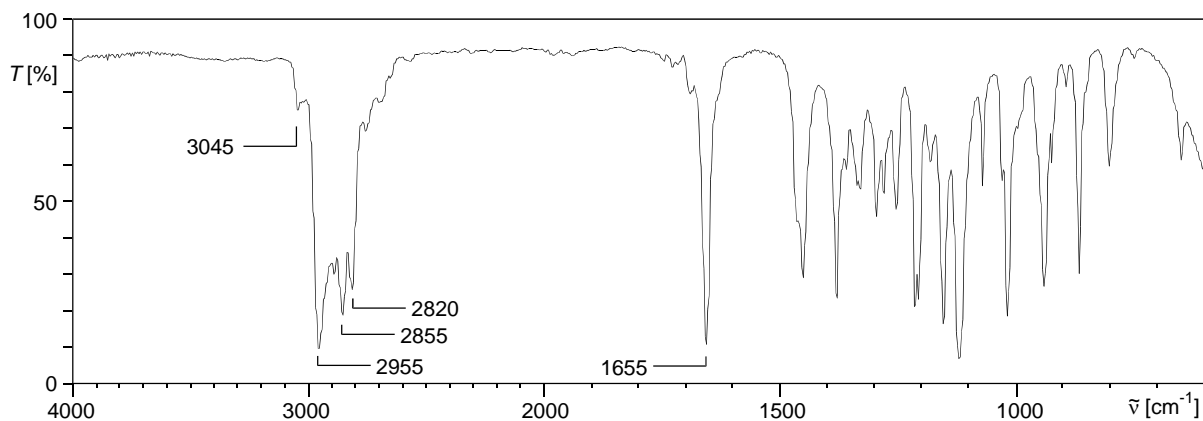
¹H-NMR-Spektrum von **2** (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (6 H), 2.18 (1 H), 2.67 (2 H), 2.65 (2 H), 4.37 (1 H), 5.71 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.03 (CH₃), 29.34 (CH), 49.55 (CH₂), 66.58 (CH₂), 110.81 (CH), 137.24 (CH).

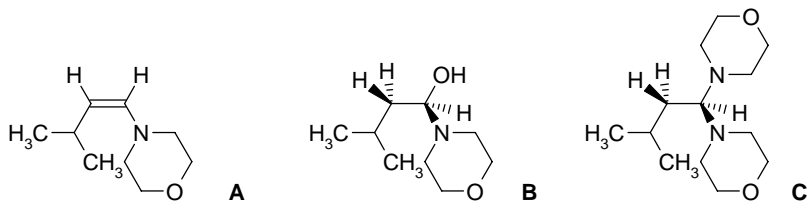


IR-Spektrum von **2** (Film):



* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich A–C ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Reaktionen des Enamins 2

Man löse etwa 0.5 ml **2** in 5 ml *tert*-Butylmethylether und schüttle mit wenig halbkonz. Salzsäure. Die Wasserphase wird abpipettiert, man trocknet mit wenig Natriumsulfat und lasse das Solvens auf einem Uhrglas abdunsten. Das IR-Spektrum wird mit dem von **2** verglichen, Aussage?

* Enamine sind sog. elektronenreiche Alkene, begründen Sie. Ihre Chemie wird dementsprechend in [Kap. 5](#) behandelt.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz, R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 207–222; L. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart **1991**, S. 6–17, 115.