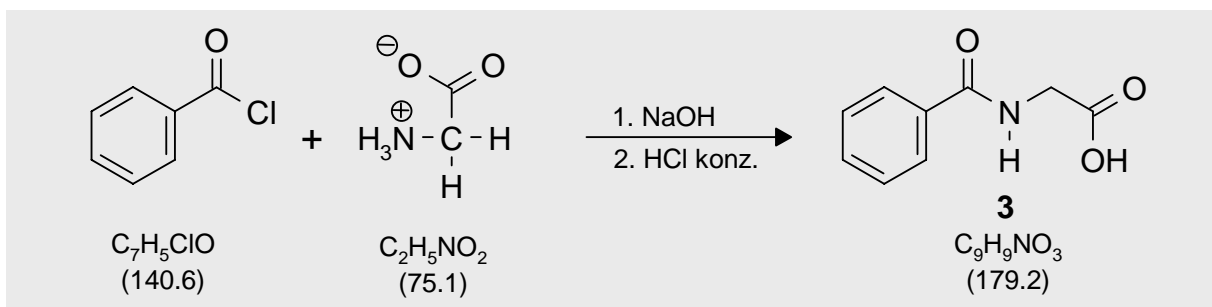


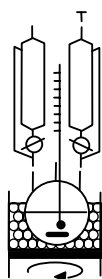
4.2.2.3 Umsetzung von Glycin mit Benzoylchlorid zu Hippursäure (3)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

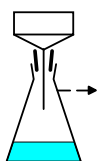
Glycin (Aminoessigsäure)	Schmp. 262 °C (Zers).
Benzoylchlorid	Schmp. -1 °C, Sdp. 198 °C, $d = 1.21 \text{ g/ml}$. Verursacht Verätzungen .
Natriumhydroxid	NaOH (40.0), Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
konz. Salzsäure	38proz., $d = 1.19 \text{ g/ml}$. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100 ml 3-Halskolben mit Magnetrührstab und 2 Tropftrichtern werden zur Lösung von 65 mmol (4.51 g) Glycin in 30 ml Wasser innerhalb von 30 min unter kräftigem Rühren 60 mmol (8.44 g, 7.0 ml) Benzoylchlorid und eine Lösung von 65 mmol (2.60 g) NaOH in 15 ml Wasser aus den beiden Tropftrichtern getrennt zugegeben.¹ Die Reaktionstemperatur soll dabei 30 °C nicht überschreiten (Kühlbad), die Reaktionslösung soll ständig schwach alkalisch bleiben (Kontrolle mit Glasstab und Indikatorpapier).² Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min gerührt.

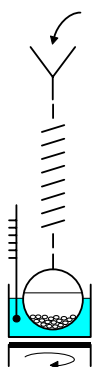


Isolierung und Reinigung

Der Reaktionsansatz wird unter Rühren mit einem Glasstab in ein 100 ml Becherglas mit 10 ml konz. Salzsäure eingegossen.³ Man lässt erkalten, saugt den ausgefallenen Niederschlag auf einem Büchnertrichter ab und wäscht mit 25 ml kaltem Wasser nach ($\rightarrow \text{E}_1$). Das Produkt wird auf dem Trichter durch Festdrücken mit einem Spatel und Durchsaugen von Luft weitgehend getrocknet, anschließend trocknet man im Exsikkator über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute; Schmelzpunkt Rohprodukt?

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0) ($\rightarrow \text{E}_2$)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow \text{E}_2$)
- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) ($\rightarrow \text{E}_1$)



Das Rohprodukt wird aus Wasser umkristallisiert und über einen Büchnertrichter abgesaugt ($\rightarrow \text{E}_1$), nach dem Trocknen im Exsikkator über Silicagel werden Ausbeute und Schmelzpunkt von reinem **3** bestimmt. Ausbeute an **3**: 70–75%, Schmp. 190–193 °C.

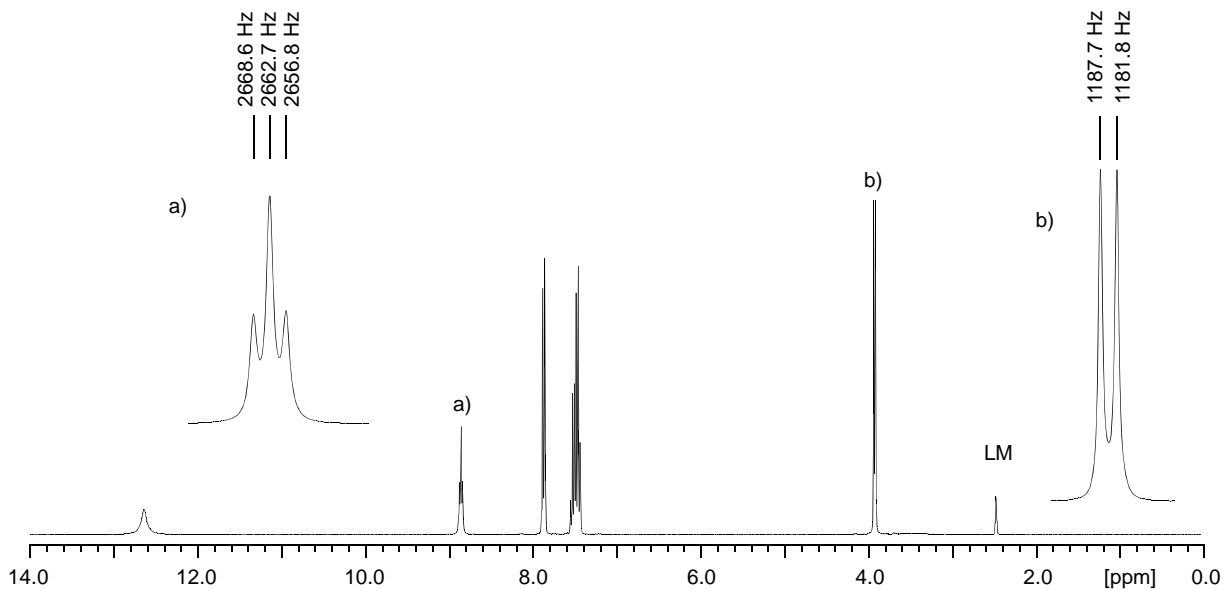
- ¹ Wie nennt man diese Methode der Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Aminen?
- ² Warum muss hier ein schwach alkalischer pH-Wert eingehalten werden?
- ³ Warum ist dies erforderlich, formulieren Sie den Reaktionsablauf (1. NaOH, 2. HCl konz.) unter Beachtung der Stöchiometrie?

Hinweise zur Entsorgung (E)

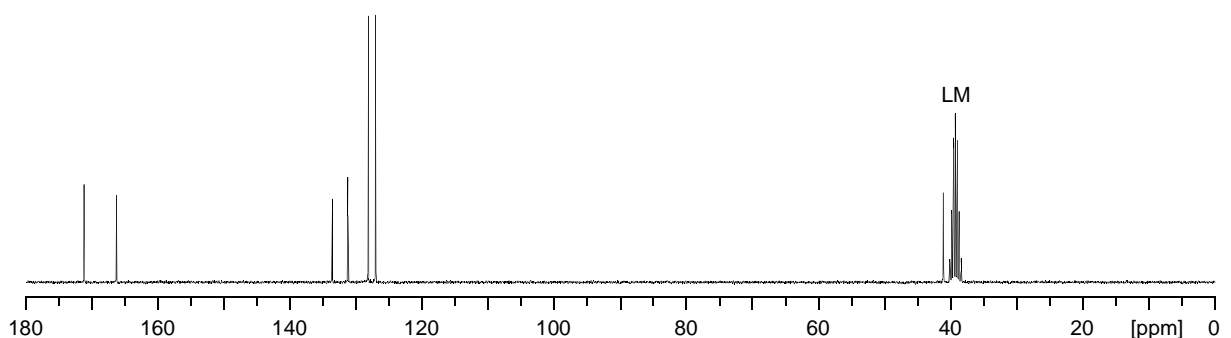
E₁: Filtrat und Waschwasser mit Natronlauge neutralisieren → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Organische Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

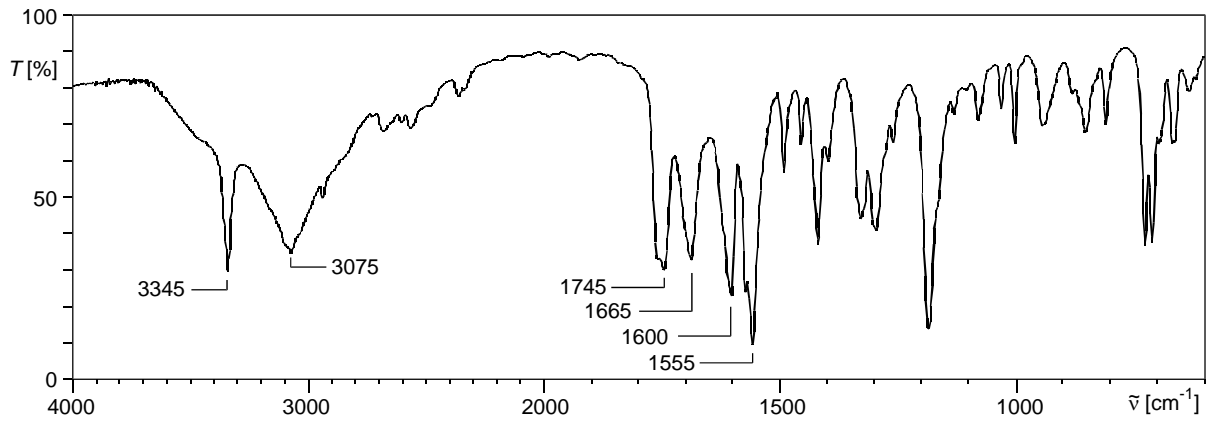
¹H-NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 3.95 (2 H), 7.44–7.58 (3 H), 7.85–7.92 (2 H), 8.87 (1 H), 12.64 (1 H). Die Signale bei δ = 8.87 und 12.64 verschwinden beim Schütteln mit D₂O.



¹³C-NMR Spektrum von **3** (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 41.11 (CH₂), 127.14 (CH), 128.26 (CH), 131.34 (CH), 133.69 (C), 166.40 (C), 171.29 (C).

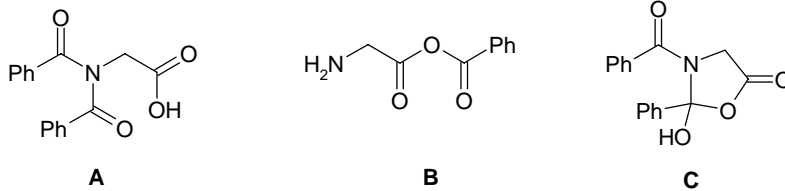


IR-Spektrum von 3 (KBr):



* Formulieren Sie den zu **3** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A** und **C**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Der Versuch basiert auf: A:W: Ingersoll; S.H. Babcock in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 328–330.