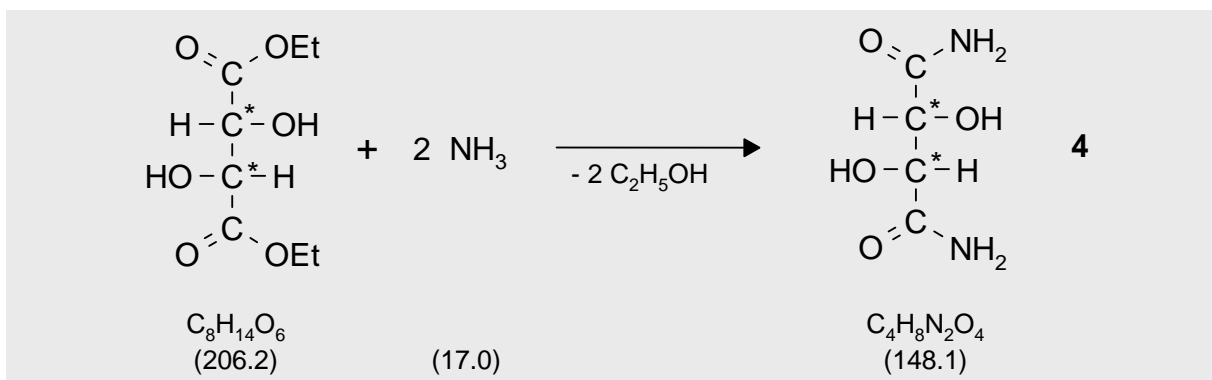


#### 4.2.2.4 Umsetzung von L-(+)-Diethyltartrat mit Ammoniak zu L-(+)-Weinsäureamid (4)



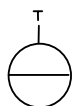
**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation, Drehwertbestimmung

#### Chemikalien

L-(+)-Weinsäurediethylester Sdp. 162 °C/25 hPa,  $d = 1.20 \text{ g/ml}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +7 \text{ bis } +8^\circ$  (in Substanz). Wird in [Versuch 4.2.1.5](#) hergestellt.

Ammoniak-Lösung (wässrig, konz.)  $d = 0.88 \text{ g/ml}$ . Verursacht **Verätzungen**, sofort mit viel Wasser abspülen.

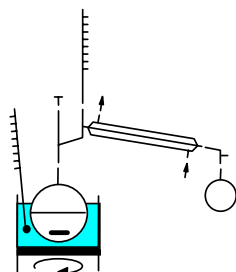
Ethanol Sdp. 78 °C,  $d = 0.79 \text{ g/ml}$ , Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.



#### Durchführung

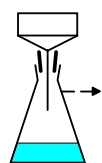
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem verschlossenen 50 ml Rundkolben lässt man 50 mmol (10.3 g, 8.6 ml) Weinsäurediethylester und 15 ml konz. wässriges Ammoniak <sup>1</sup> unter gelegentlichem Umschütteln 2 Tage stehen.<sup>2</sup>



#### Isolierung und Reinigung

Wasser und Ammoniak werden in einer Destillationsapparatur bei vermindertem Druck (ca. 15 hPa) abdestilliert ( $\rightarrow \text{E}_1$ ). Aus dem halb-festen Rückstand kristallisiert beim Versetzen mit 10 ml Ethanol das Amid **4** aus. Man saugt auf einem Büchnertrichter ab ( $\rightarrow \text{E}_2$ ). Das Produkt wird auf dem Trichter durch Durchsaugen von Luft und Andrücken mit einem Spatel weitgehend getrocknet, anschließend trocknet man im Exsikkator über Kieselgel bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute und Schmelzpunkt Rohprodukt?



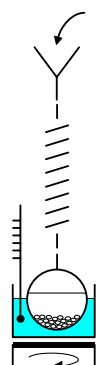
Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0) ( $\rightarrow \text{E}_3$ )

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ( $\rightarrow \text{E}_3$ )

Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) ( $\rightarrow \text{E}_2$ )

Ethanol/Wasser-Gemisch 8:1 ( $\rightarrow \text{E}_2$ )



Das Rohprodukt wird aus Ethanol/Wasser (8:1) umkristallisiert ( $\rightarrow \text{E}_2$ ). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des nach der Umkristallisation erhaltenen Reinprodukts. Ausbeute an **4**: 60–70%, Schmp. 187–190 °C.

<sup>1</sup> Man bestimme das Molverhältnis?

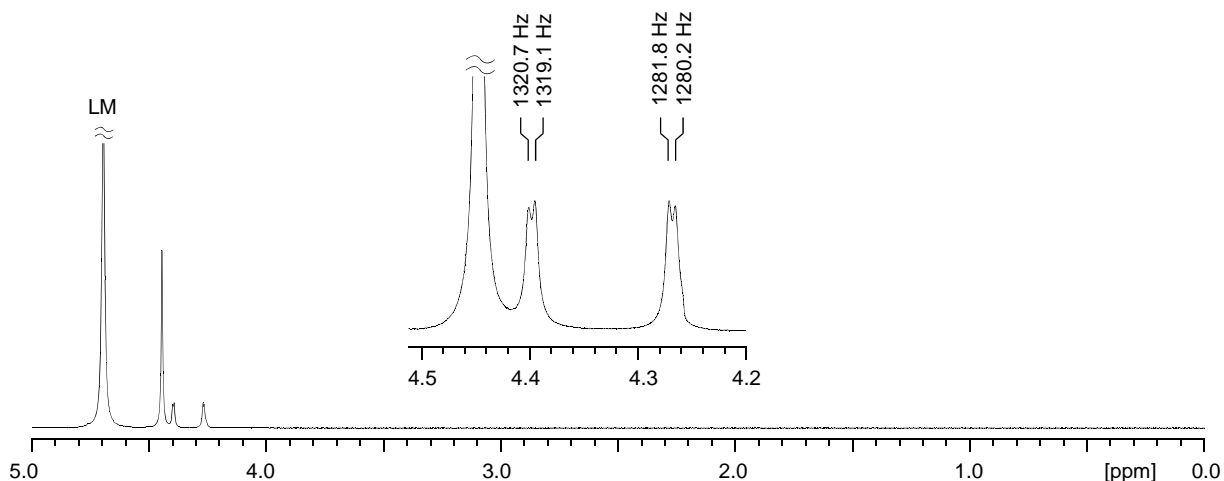
<sup>2</sup> Was ist zu beobachten?

### Hinweise zur Entsorgung (E)

- E<sub>1</sub>: Abdestillierte Ammoniak/Wasser-Mischung: Neutralisation mit Essigsäure → Abwasser.  
 E<sub>2</sub>: Wässriges Filtrat und Mutterlaugen → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).  
 E<sub>3</sub>: Organische Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

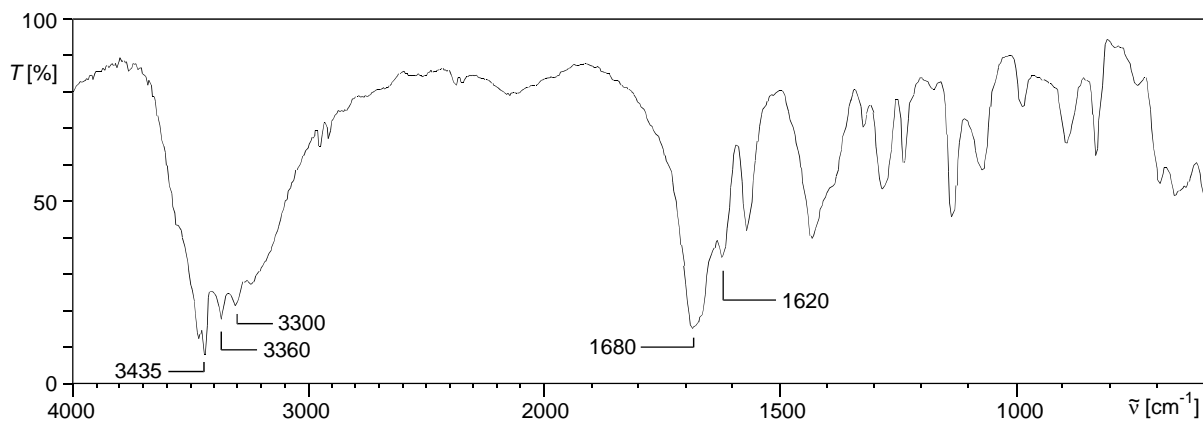
### Auswertung des Versuchs

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 4.27 (1 H), 4.40 (1 H), 4.45 (4 H). Die OH-Signale können nicht beobachtet werden.



<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **4** (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 72.14 (CH), 176.96 (C).

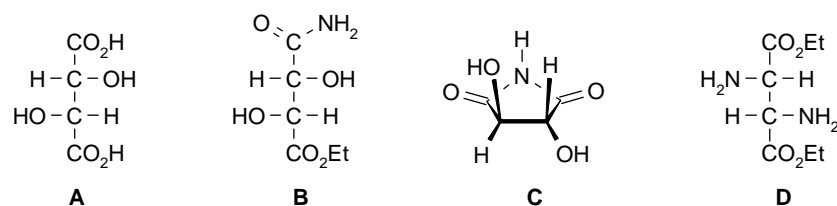
IR-Spektrum von **4** (KBr):



\* Bestimmen Sie den spezifischen Drehwert von **4** (Lit.  $[\alpha]_D^{20} = +111$  (c = 1 in Wasser)).

\* Formulieren Sie den zu **4** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

### **Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Die Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen ist die allgemeinste Methode zur Darstellung von Amiden. Die Umsetzung mit Ammoniak führt man meist mit wässriger Ammoniaklösung durch. Niedrigere Säurechloride reagieren stark exotherm, ihre Amide sind wasserlöslich und müssen extrahiert werden. Die Umsetzung höhermolekularer Säurechloride führt man zweckmäßigerweise in etherischer Lösung durch. Das bei der Umsetzung mit 2 Moläquivalenten Amin ausfallende Ammoniumsalz wird abfiltriert, das Amid bleibt in Ether gelöst.