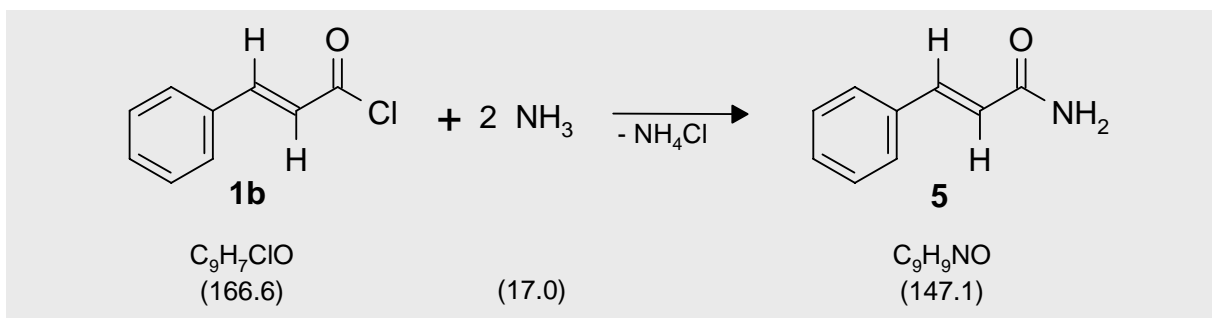


4.2.2.5 Reaktion von Zimtsäurechlorid (1b) mit Ammoniak zu Zimtsäureamid (5)



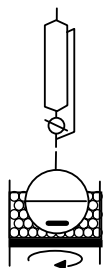
Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Edukt für 4.2.2.6

Chemikalien

Zimtsäurechlorid	Schmp. 32–35 °C, Rohprodukt aus Vers. 4.2.2.1b . Verursacht Verätzungen , sofort mit viel Wasser abspülen.
Ammoniak-Lösung (wässrig, konz.)	$d = 0.88 \text{ g/ml}$. Verursacht Verätzungen , sofort mit viel Wasser abspülen.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

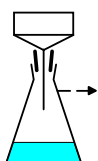
Durchführung



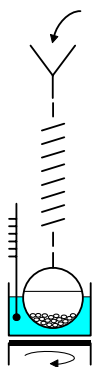
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab und Tropftrichter werden 80 ml konz. wässrige Ammoniaklösung vorgelegt. Die Lösung des rohen Zimtsäurechlorids (0.10 mol, Aus [Versuch 4.2.2.1b](#)) in 80 ml *tert*-Butylmethylether wird in den Tropftrichter überführt und unter Eiskühlung und Rühren so zugetropft, dass die Reaktion nicht zu heftig wird.¹ Danach wird noch 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt.

Isolierung und Reinigung



Die Reaktionsmischung wird im Eisbad abgekühlt und das ausgefallene Amid über einen Büchnertrichter abgesaugt. Der Filterrückstand wird noch dreimal mit je 25 ml Eiswasser gewaschen ($\rightarrow E_1$) und durch Durchsaugen von Luft und Andrücken mit einem Spatel weitgehend getrocknet. Anschließend trocknet man im Exsikkator über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute und Schmelzpunkt Rohprodukt?



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0) ($\rightarrow E_2$)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow E_2$)
- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) ($\rightarrow E_1$)

Eine Probe des Rohprodukts wird aus Wasser umkristallisiert ($\rightarrow E_1$), auf einem Hirschtrichter abgesaugt und bis zur Gewichtskonstanz über Silicagel im Exsikkator getrocknet. Ausbeute, Schmelzpunkt Reinprodukt?

Das restliche Rohprodukt wird in [Versuch 4.2.2.6](#) weiter umgesetzt. Ausbeute an **5**: 65–75% (nach Umkristallisation, bezogen auf eingesetzte Zimtsäure), Schmp. 147–148 °C.

¹ Was ist zu beobachten?

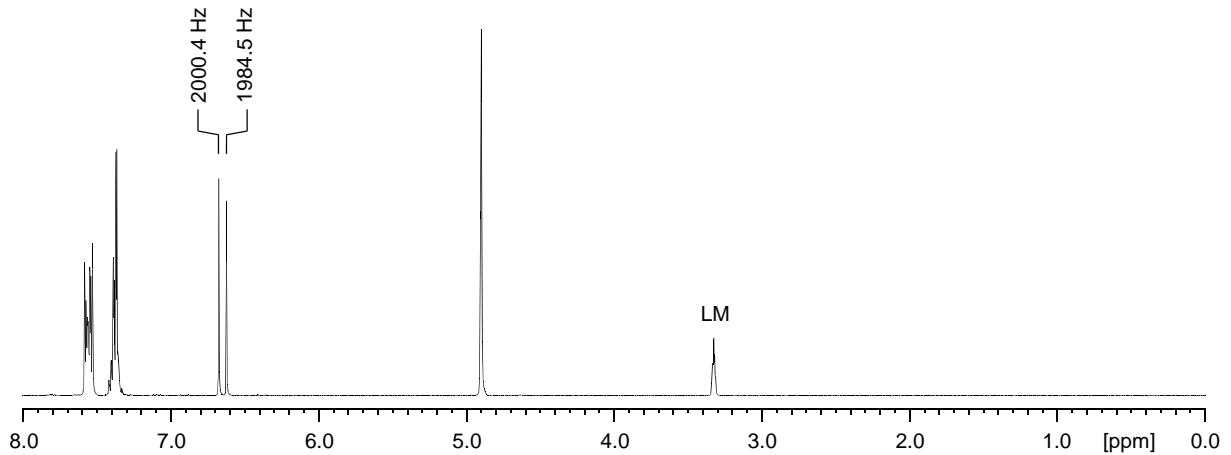
Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Wässriges Filtrat mit organischem Lösungsmittel und wässrige Mutterlaugen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

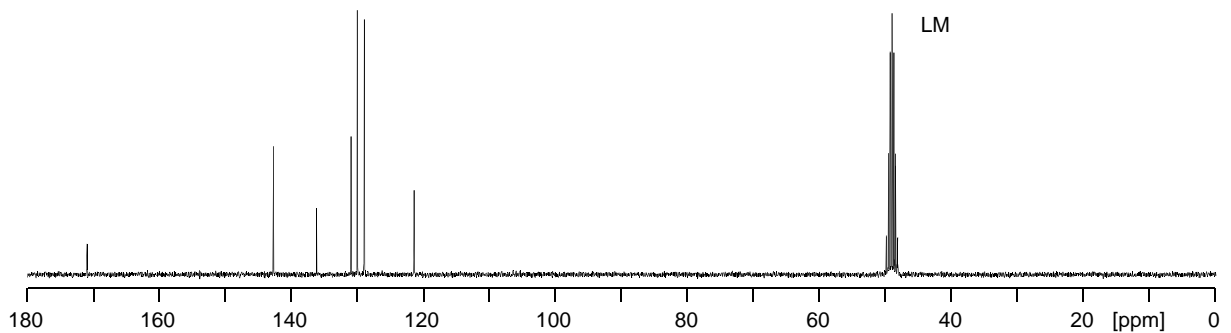
E₂: Organische Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

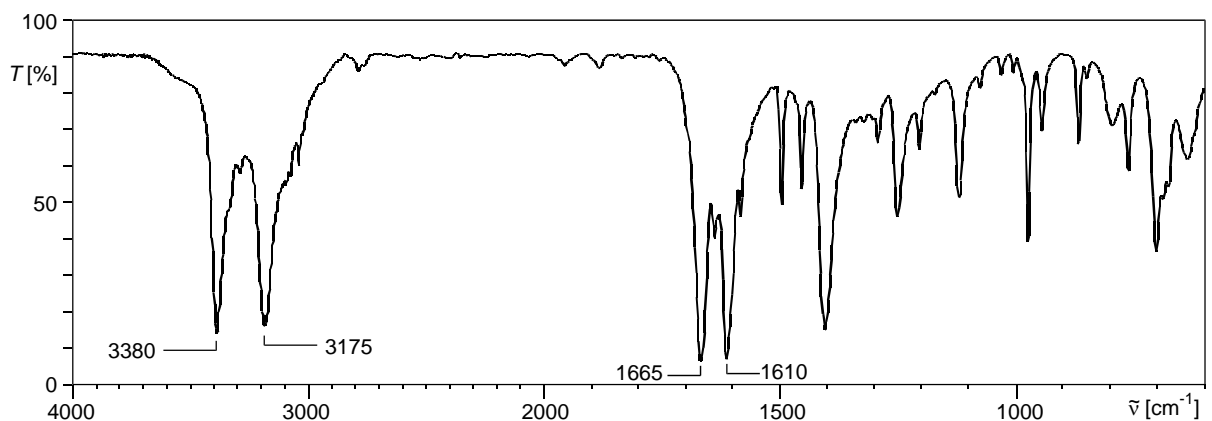
¹H-NMR-Spektrum von **5** (300 MHz, Methanol-d₄): δ = 4.88 (2 H), 6.64 (1 H), 7.31–7.42 (3 H), 7.51–7.59 (3 H).



¹³C-NMR Spektrum von **5** (75.5 MHz, Methanol-d₄): δ = 121.45 (CH), 128.96 (CH), 130.02 (CH), 131.00 (CH), 136.21 (C), 142.77 (CH), 171.00 (C).

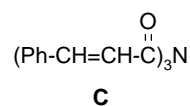
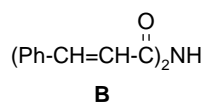
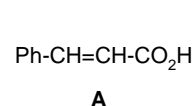


IR-Spektrum von **5** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **5** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–C** 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 Amid. 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 gebildete Amid bleibt in Ether gelöst.