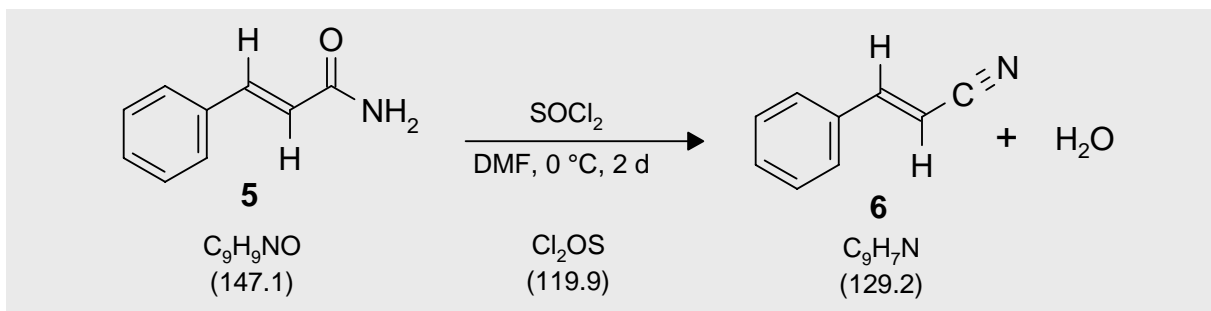


4.2.2.6 Dehydratisierung von Zimtsäureamid (5) mit Thionylchlorid in Dimethylformamid zu Zimtsäurenitril (6)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

Zimtsäureamid

Schmp. 147–148 °C, wird in [Versuch 4.2.2.5](#) hergestellt.

Thionylchlorid

Sdp. 76 °C, $d = 1.64$ g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen**, sofort mit viel Wasser abspülen, zersetzt sich mit Wasser!

N,N-Dimethylformamid

DMF, Sdp. 153 °C, $d = 0.95$ g/ml. **Fruchtschädigend.**

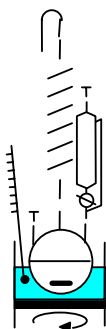
tert-Butylmethylether

Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

Durchführung

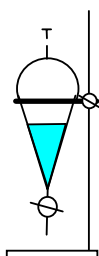
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührstab und Rückflusskühler mit Trockenrohr werden 80 mmol (11.8 g) Zimtsäureamid in 40 ml abs. DMF bei 30 °C Wasserbadtemperatur gelöst. Unter Rühren tropft man 90 mmol (10.7 g, 6.6 ml) Thionylchlorid langsam zu der Reaktionsmischung. Anschließend werden Tropftrichter und Rückflusskühler entfernt, die Schlifföffnungen mit Glasstopfen verschlossen und die Reaktionsmischung wird 48 h bei 0–5 °C (im Kühlschrank) aufbewahrt.

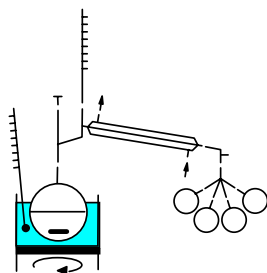


Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird unter Rühren mit 30 ml Eiswasser und 100 ml *tert*-Butylmethylether versetzt und anschließend in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wird abgetrennt und noch dreimal mit 30 ml Wasser gewaschen (→ **E**₁). Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel (→ **E**₂) wird der Ether abdestilliert (→ **R**₁). Ausbeute Rohprodukt?



Das ölige Rohprodukt wird in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert, Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt. (Destillationsrückstand → **E**₃). Das Reinprodukt erstarrt in der Kälte. Deshalb destilliert man ohne Wasserkühlung der Destillationsbrücke.



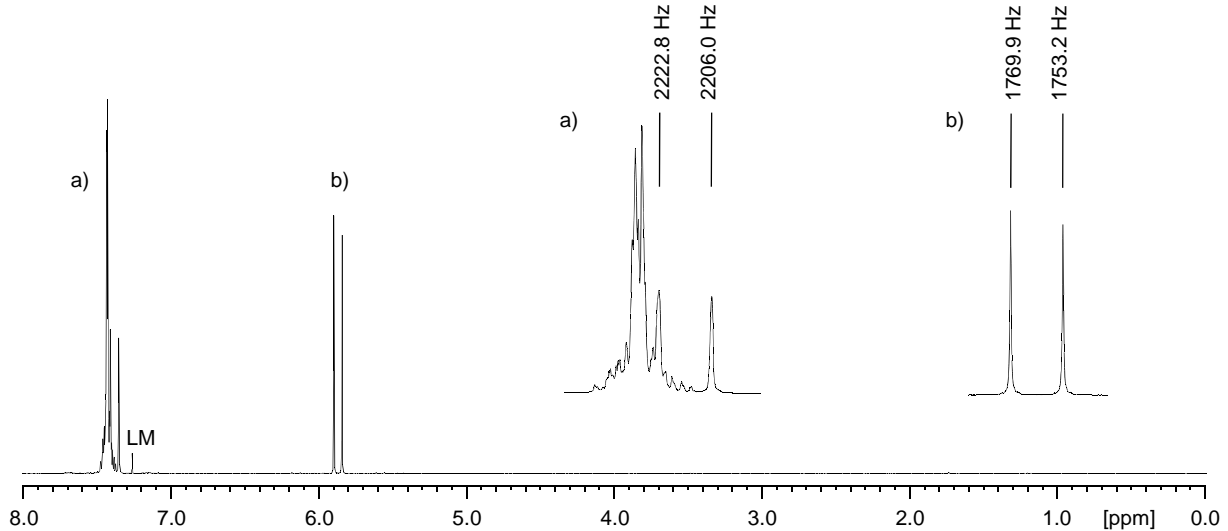
Ausbeute an **6**: 50–60%, Sdp. 129–130 °C/14 hPa, 82–83 °C/0.1 hPa; Schmp. 22–23 °C.

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

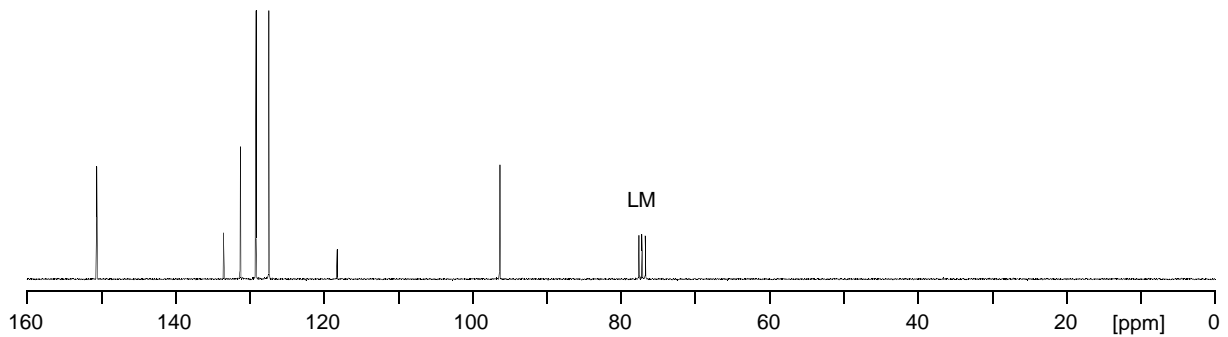
- E**₁: Wässrige Phasen → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₃: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

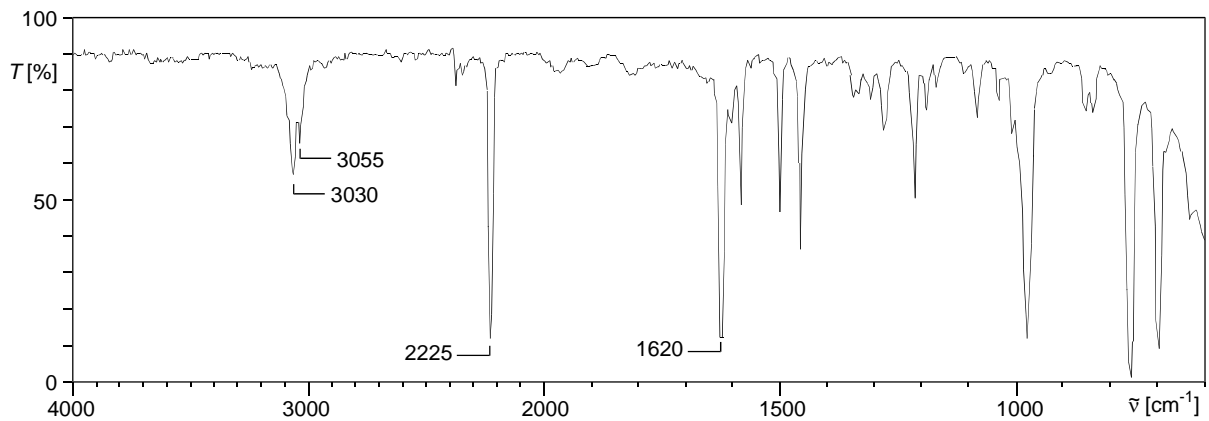
¹H-NMR-Spektrum von **6** (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.87 (1 H), 7.38 (1 H), 7.37–7.48 (5 H).



¹³C-NMR Spektrum von **6** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 96.36 (CH), 118.26 (C), 127.43 (CH), 129.17 (CH), 131.28 (CH), 133.53 (C), 150.61 (CH).

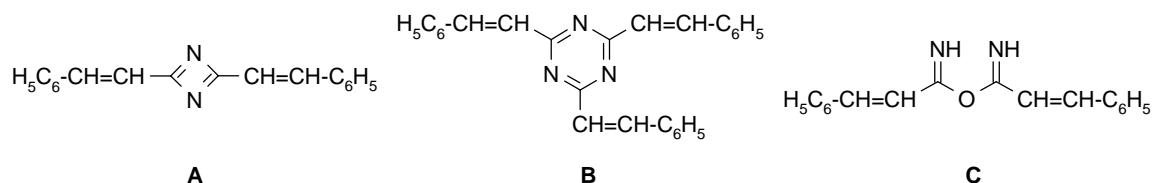


IR-Spektrum von **6** (Film):



* Formulieren Sie den zu **6** führenden Reaktionsmechanismus. Welche Funktion hat DMF?

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Alkylnitrile werden üblicherweise durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit KCN in Substanz, in dipolar aprotischen Solventien oder mit Hilfe der Phasentransfer-Katalyse dargestellt (siehe [Einführung Kap. 1.4](#)).

Arylnitrile können auch aus Arylhalogeniden durch nucleophile aromatische Substitution mit Kupfercyanid bei hohen Temperaturen erhalten werden (*Rosenmund-von Braun*-Reaktion).^[1] Die wichtigste Methode ist allerdings die *Sandmeyer*-Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cyanid-Ionen (siehe [Einführung Kap. 7.4](#)).

In vielen Fällen ist die hier behandelte Dehydratisierung von Carbonsäureamiden die Methode der Wahl, da sie die Alkyl- und Arylnitrile mit besseren Ausbeuten liefert.^[2–4]

[1] D.T. Mowry, *Chem. Rev.* **1948**, *42*, 189–289.

[2] E.A. Lawton, D.D. McRitchie, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 26–28.

[3] C.S. Marvel, M.M. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6600–6604.

[4] K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hofmann, R. Kern, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 2239–2256.