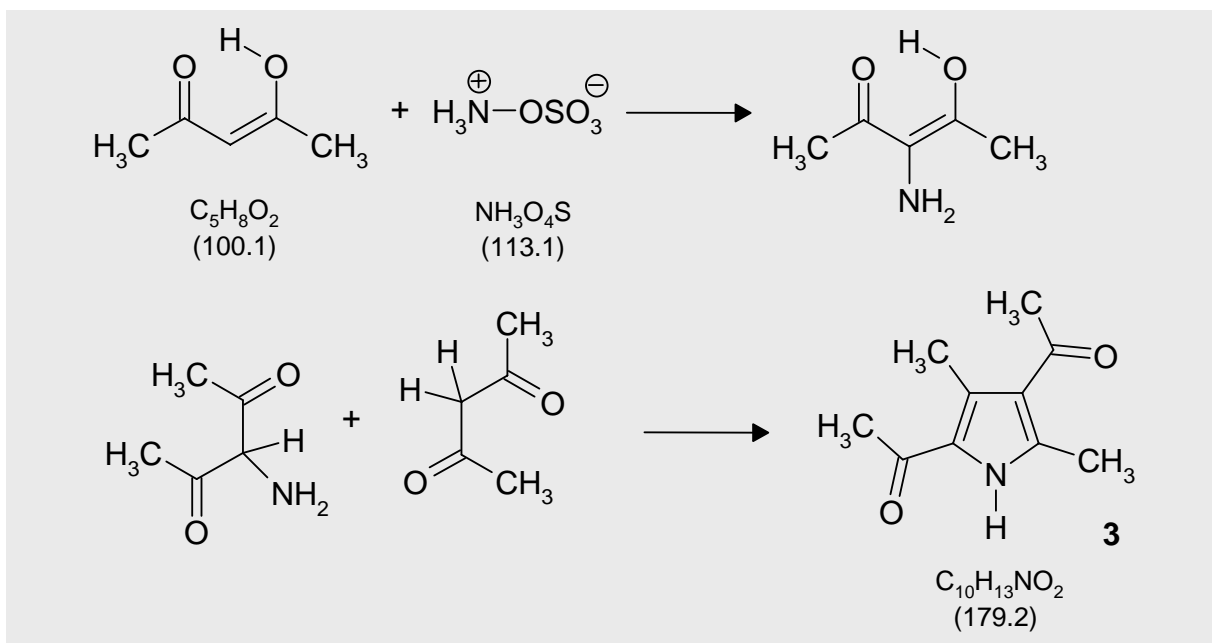


5.4.3 Aminierung von Acetylaceton zu Aminoacetylaceton und anschließende Cyclokondensation mit Pentan-2,4-dion zu 2,4-Diacetyl-3,5-dimethylpyrrol (**3**) (Knorr'sche Pyrrol-Synthese)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Pentan-2,4-dion (Acetylaceton): Sdp. 139 °C, $d = 0.97$ g/ml.

Hydroxylamin-O-sulfonsäure: Verursacht **Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen. Zersetzt sich beim Erhitzen!

Eisessig: Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C, $d = 1.05$ g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer werden 37.5 ml 2 M Natronlauge und 50 mmol (5.00 g) Acetylaceton unter Rühren im Eisbad auf 0–5 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden 25 mmol (2.83 g) Hydroxylamin-O-sulfonsäure über einen Pulvertrichter auf einmal zugegeben, die Mischung wird noch 15 min im Eisbad weiter gerührt. Danach tropft man unter fortgesetzter Kühlung 30 mmol (1.70 ml) Eisessig zu und rührt noch 2 h unter Eiskühlung.

Isolierung und Reinigung

Der entstandene Niederschlag wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen (→ **E₁**) und im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

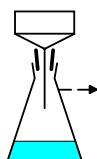
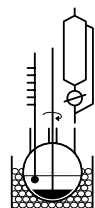
Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

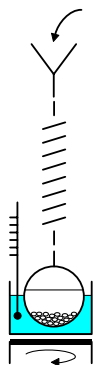
Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0) (→ **E₂**)

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) (→ **E₂**)

Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) (→ **E₁**)

Wasser/Ethanol-Gemische (→ **E₁**)





Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert (\rightarrow **E**₁). Ausbeute und Schmelzpunkt des umkristallierten Produkts sind zu bestimmen. Ausbeute an **3**: 50–60%, Schmp. 133–134 °C.

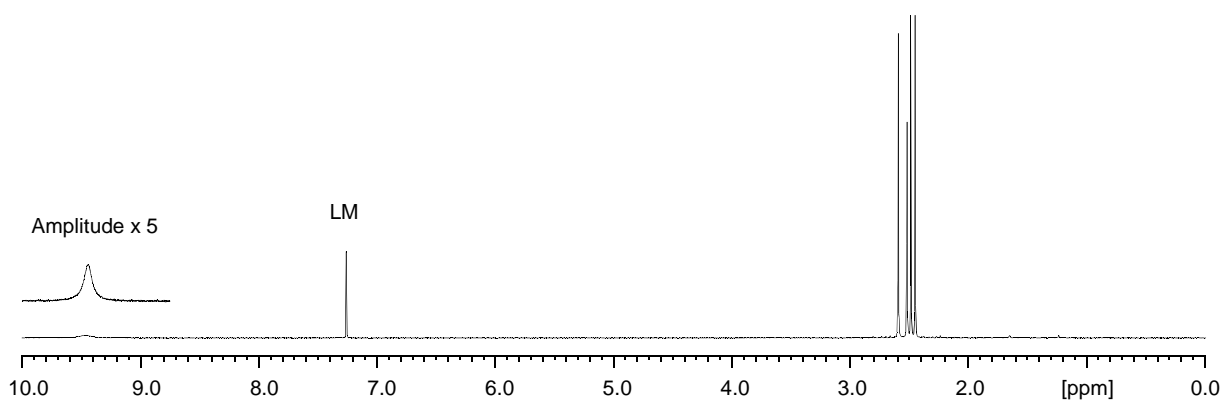
Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Wässrige Lösung und Mutterlaugen mit org. Verunreinigungen \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RH).

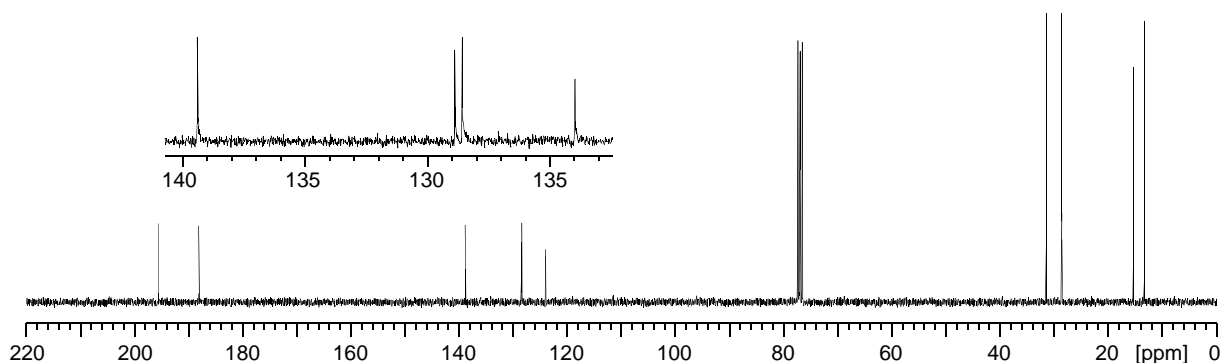
E₂: Mutterlauge \rightarrow Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

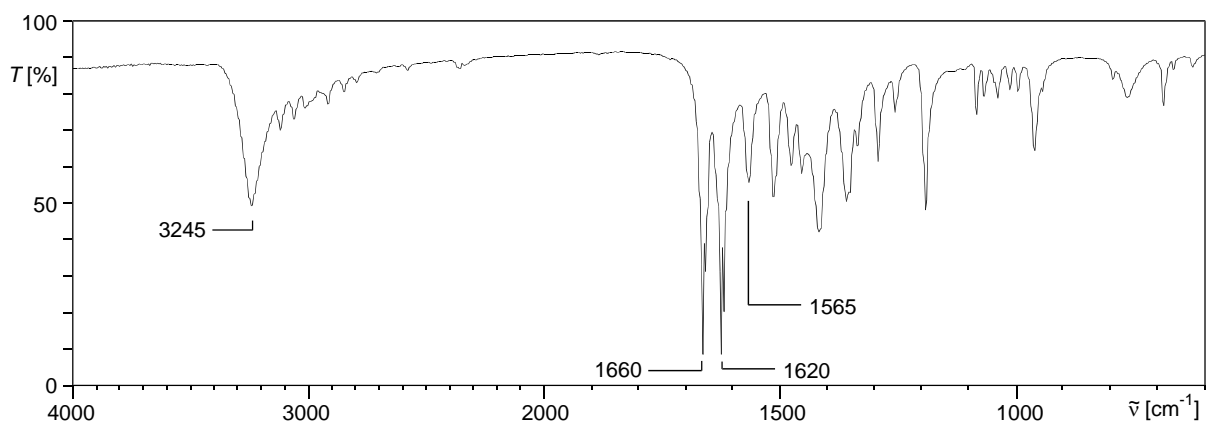
¹H-NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.46 (3 H), 2.49 (3 H), 2.53 (3 H), 2.60 (3 H), 9.46 (1 H)..



¹³C-NMR Spektrum von **3** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.47 (CH₃); 15.43 (CH₃), 28.74 (CH₃), 31.52 (CH₃), 124.05 (C), 128.50 (C), 128.65 (C), 138.92 (C), 188.20 (C), 195.66 (C).

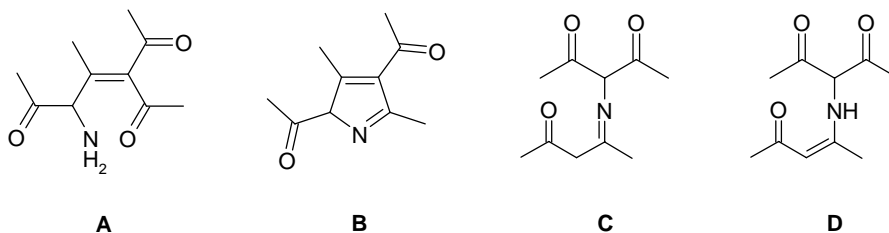


IR-Spektrum von **3** (KBr):



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

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Durch elektrophile Aminierung der Enolate von β -Dicarbonylverbindungen entstehen α -Aminoketone, die in situ mit überschüssiger β -Dicarbonylverbindung zu einem Pyrrol kondensieren. Dieser Ringschluss entspricht der letzten Stufe der Knorr'schen Pyrrol-Synthese.

Literatur, auf der dieser Versuch beruht: [1]. Die ursprüngliche Variante der Knorr'schen Pyrrolsynthese bestand darin, Acetessigester zu 50% über die Nitrosierung zum Oxim in den Aminoacetessigsäureester zu überführen, der in einer "Eintopfreaktion" mit den verbleibenden 50% Acetessigester die Knorr'sche Pyrrolsynthese eingeht.^[2–4]

[1] E. Schmitz, K. Jähnisch, *Z. Chem.* **1971**, 11, 458–459.

[2] L. Knorr, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1884**, 17, 1635–1642.

[3] H. Fischer in *Organic Synthesis Coll. Vol. 3* (Hrsg. E.C. Horning), J. Wiley & Sons, New York, **1955**, S. 513–516.

[4] E. Baltazzi, L.I. Krimen, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 511–556.