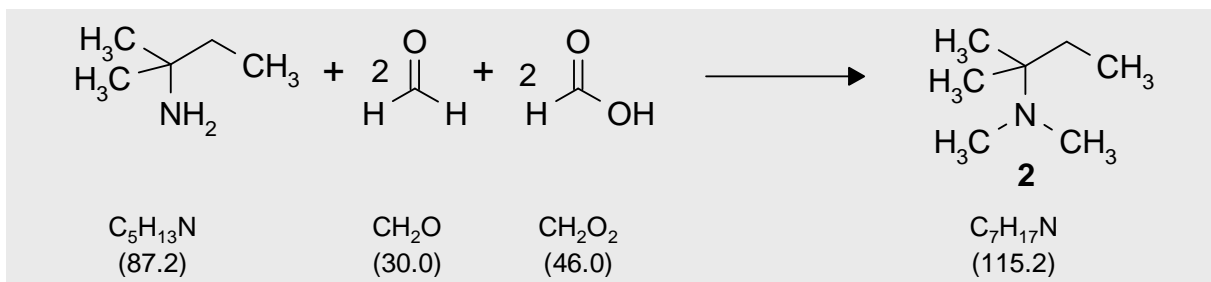


6.2.3.2 Reduktive Methylierung von 2-Amino-2-methylbutan mit Formaldehyd und Ameisensäure zu 2-*N,N*-Dimethylamino-2-methylbutan (2) (Leuckart-Wallach-Reaktion)



Arbeitsmethoden: Destillation

Edukt für 2.2.6

Chemikalien

2-Amino-2-methylbutan (<i>tert</i> -Amylamin)	Sdp. 77 °C, $d = 0.75$ g/ml. Verursacht Verätzungen . Mit viel Wasser abspülen.
Ameisensäure	Sdp. 78 °C, $d = 1.22$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Mit viel Wasser abspülen.
Formaldehyd	35proz. wässrige Lösung; $d = 1.08$ g/ml. Cancerogen, giftig, sensibilisierend . Verursacht Verätzungen . Mit viel Wasser abspülen.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
Natriumhydroxid	Verursacht schwere Verätzungen . Mit viel Wasser abspülen.

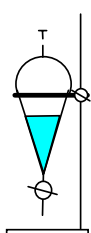
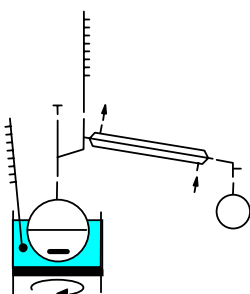
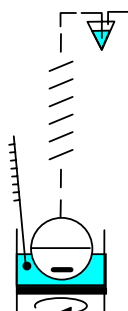
Durchführung

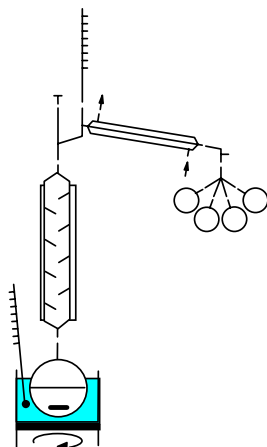
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 100 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenähler werden 0.75 mol (34.5 g, 28.3 ml) Ameisensäure vorgelegt und vorsichtig unter Eiskühlung 0.15 mol (13.1 g, 17.4 ml) 2-Amino-2-methylbutan¹ und anschließend 0.33 mol (26.3 g, 24.4 ml) wässrige 35proz. Formaldehydlösung über den Rückflusskühler zugegeben. Der Blasenähler wird aufgesetzt und das Reaktionsgemisch langsam soweit erhitzt, bis eine kräftige Gasentwicklung einsetzt, dann wird das Heizbad sofort entfernt. Wenn die Gasentwicklung deutlich abgeklungen ist, wird weiter geheizt (die Gasentwicklung setzt erneut ein) und bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Isolierung und Reinigung

Die erkaltete Mischung wird bei vermindertem Druck in einer einfachen Destillationsapparatur auf die Hälfte des Volumens eingengt (Destillat → **E**₁), anschließend wird der Destillationsrückstand mit 50proz. Natronlauge auf einen pH-Wert von 12–13 gebracht.² Die sich abscheidende ölige Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige Phase noch zweimal mit je 30 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert (wässrige Phase → **E**₂). Die vereinigten organischen Phasen werden mit etwa 5 g festem Kaliumhydroxid getrocknet (ca. 30–60 min unter gelegentlichem Umschütteln stehen lassen), anschließend wird vom Kaliumhydroxid abdekantiert (→ **E**₃). Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck weitgehend abdestilliert





(Destillat \rightarrow **R₁**), der Destillationsrückstand (Rohprodukt!) mit einem erbsengroßen Stück metallischem Natrium versetzt³ und in einer kleinen Destillationsapparatur mit Vigreuxkolonne, Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert (\rightarrow **E₄**). Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Ausbeute und Brechungsindex der einzelnen Fraktionen (\rightarrow **E₅**). Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt, Ausbeute Reinprodukt? Ausbeute an **2**: 45–60%, Sdp. 115–117 °C, $n_D^{20} = 1.4164$.

2-*N,N*-Dimethylamino-2-methylbutan **2** wird in [Versuch 2.2.6](#) weiter umgesetzt.

¹ Warum muss die Zugabe vorsichtig erfolgen?

² Erläutern Sie die Aufarbeitung.

³ Welchem Zweck dient der Zusatz von Natrium?

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

E₁: Destillat (wässrige Mischung aus Ameisensäure und Fomaldehyd) und wässrige Phase werden mit Natronlauge neutralisiert \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RH).

E₂: Wässrige Phase mit Phosphorsäure neutralisieren \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RH).

E₃: Trockenmittel (KOH) in Wasser lösen, nach Neutralisation mit Phosphorsäure \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RH).

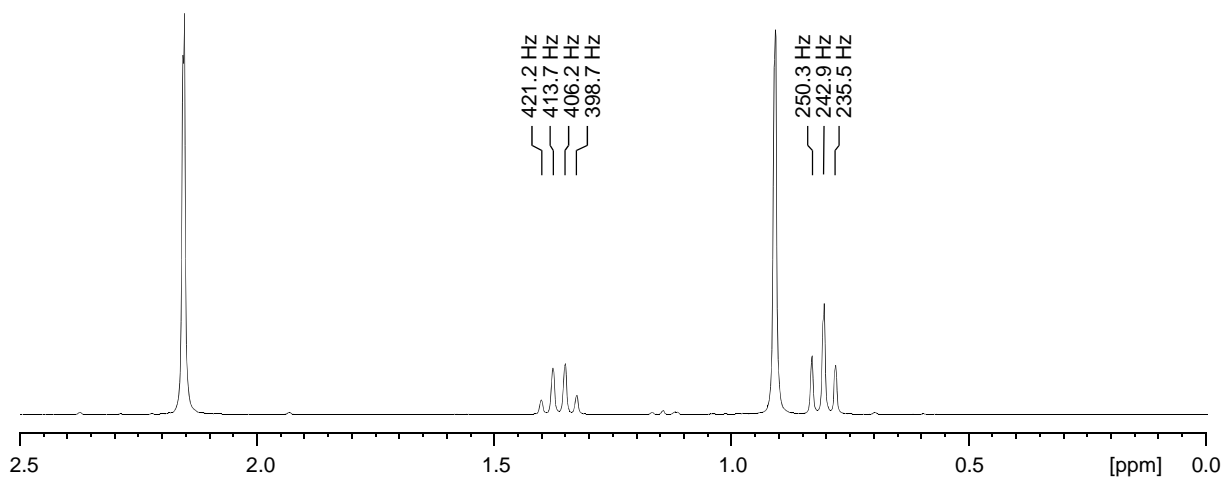
E₄: Destillationsrückstand mit Natriumresten: Nach Umsetzung mit 2-Propanol \rightarrow Entsorgung (RH).

E₅: Verunreinigte Fraktionen \rightarrow Entsorgung (RH).

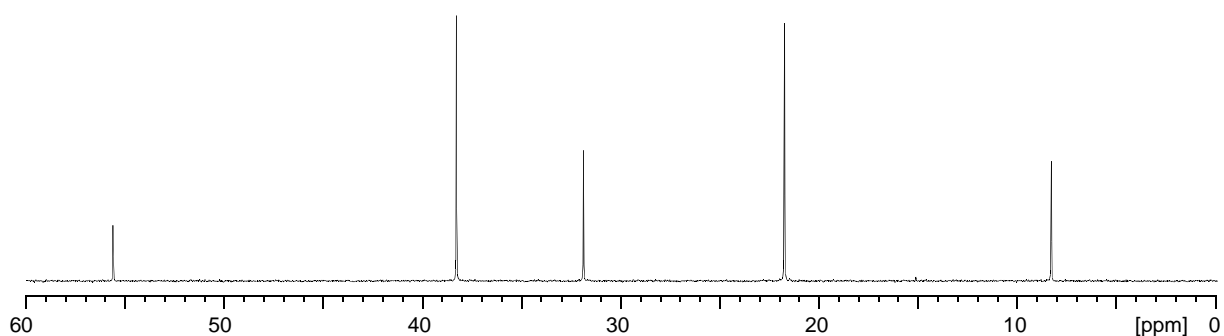
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (*tert*-Butylmethylether).

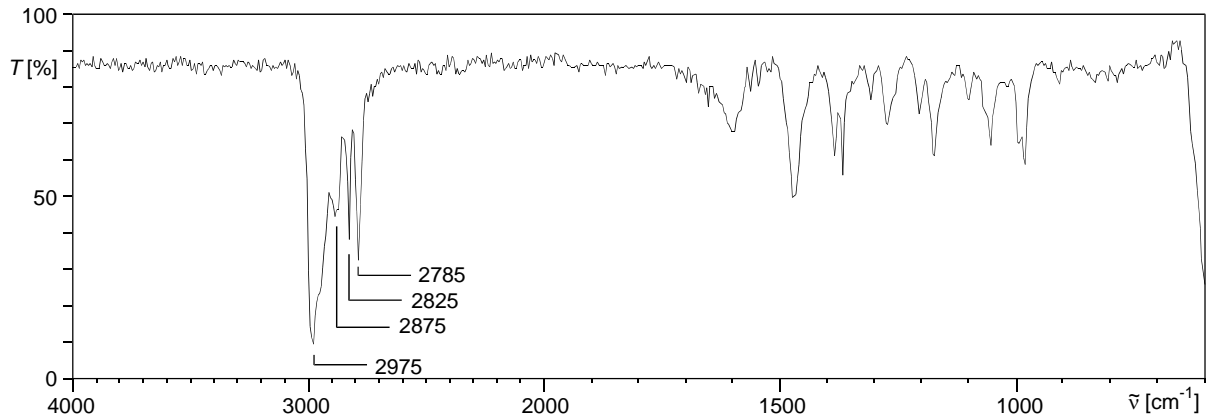
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.81$ (3 H), 0.91 (6 H), 1.37 (2 H), 2.15 (6 H).



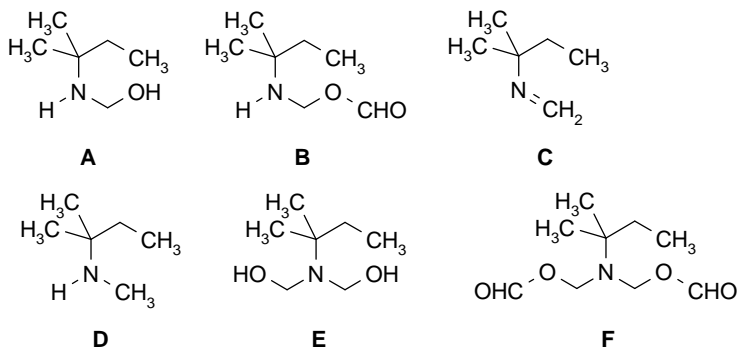
¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.40$ (CH₃), 21.83 (CH₃), 31.95 (CH₂), 38.34 (CH₃), 55.62 (C).



IR-Spektrum von 2 (Film):

* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

* Formulieren Sie die Unterschiede zwischen *Eschevier-Clark*- und *Leuckart-Wallach*-Reaktion.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–F** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A–C** und **E/F**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe [Einführung zu Kap. 6.2.3.](#)