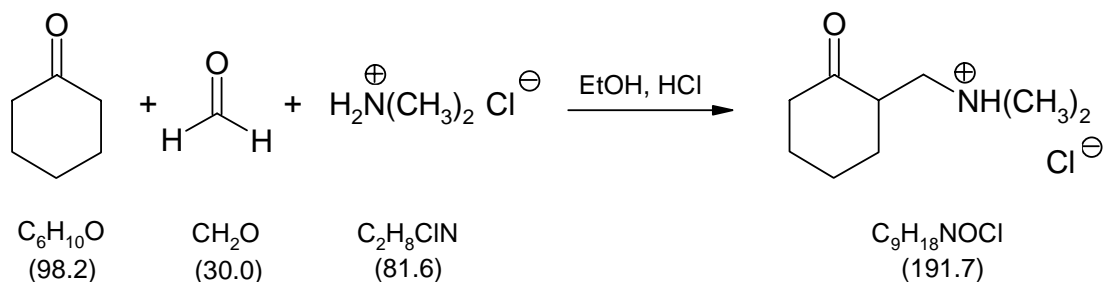


4008 Synthese von 2-Dimethylaminomethyl-cyclohexanon-hydrochlorid



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Reaktion der Carbonylgruppe in Aldehyden, Mannich-Reaktion

Keton, Aldehyd, Amin

Arbeitsmethoden

Erhitzen unter Rückfluss, Rühren mit Magnetrührer, Abrotieren, Abfiltrieren, Umkristallisieren, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

25 mL Rundkolben, Rückflusskühler, Büchnertrichter (Ø 3 cm), Absaugflasche, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Exsikkator, Ölbad

Chemikalien

Cyclohexanon (Sdp. 156 °C)	0.982 g (1.03 mL, 10.0 mmol)
Paraformaldehyd (Schmp. 120-170 °C)	0.360 g (12.0 mmol)
Dimethylammoniumchlorid	0.816 g (10.0 mmol)
Salzsäure (konz.)	2 Tropfen
Ethanol (Sdp. 78 °C)	16 mL
Aceton (Sdp. 56 °C)	50 mL

Durchführung der Reaktion

In einen 25 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Magnetrührstab werden 0.982 g (1.03 mL, 10.0 mmol) Cyclohexanon, 0.360 g (12.0 mmol) Paraformaldehyd, 0.816 g (10.0 mmol) Dimethylammoniumchlorid und 4 mL Ethanol gegeben. Man setzt 2 Tropfen konz. Salzsäure zu und erhitzt unter Rühren 4 Stunden unter Rückfluss.

Aufarbeitung

Die Lösung wird heiß in einen Rundkolben filtriert und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird in 2 mL Ethanol unter Erwärmen gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur

mit 20 mL Aceton versetzt. Zur vollständigen Kristallisation stellt man die Lösung über Nacht in das Tiefkühlfach. Das auskristallisierte Rohprodukt wird über einen Büchnertrichter ($\varnothing = 3$ cm) abgesaugt und im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

Rohausbeute: 1.64 g; Schmp. 143-144 °C

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt in etwa 10 mL Ethanol unter Rückfluss gelöst und bei Raumtemperatur mit 30 mL Aceton versetzt. Die Kristallisation wird im Tiefkühlfach vervollständigt. Das Produkt wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 1.45 g (7.56 mmol, 76%); Schmp. 157-158°C

Anmerkungen

Die Mutterlauge wird zum Überprüfen der Vollständigkeit der Kristallisation in das Tiefkühlfach gestellt. Es sollte kein Produkt mehr auskristallisieren.

Abfallbehandlung

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
Mutterlaugen	Lösungsmittel, halogenhaltig

Zeitbedarf

4-5 Stunden ohne die Zeit für das Auskristallisieren

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Filtrieren der heißen Lösung

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

100 mL Rundkolben, Rückflusskühler, Büchnertrichter ($\varnothing 5.5$ cm), Absaugflasche, heizbarer Magnetrührer, Magnetührstab, Rotationsverdampfer, Exsikkator, Ölbad

Chemikalien

Cyclohexanon (Sdp. 156 °C)	9.82 g (10.3 mL, 100 mmol)
Paraformaldehyd (Schmp. 120-170 °C)	3.60 g (120 mmol)
Dimethylammoniumchlorid	8.16 g (100 mmol)
Salzsäure (konz.)	0.4 mL
Ethanol (Sdp. 78 °C)	64 mL
Aceton (Sdp. 56 °C)	180 mL

Durchführung der Reaktion

In einen 100 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Magnetrührstab werden 9.82 g (10.3 mL, 100 mmol) Cyclohexanon, 3.60 g (120 mmol) Paraformaldehyd, 8.16 g (100 mmol) Dimethylammoniumchlorid und 4 mL Ethanol gegeben. Man setzt 0.4 mL konz. Salzsäure zu und erhitzt unter Rühren 4 Stunden unter Rückfluss.

Aufarbeitung

Die Lösung wird heiß in einen Rundkolben filtriert und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird in 20 mL Ethanol unter Erwärmen gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur mit 70 mL Aceton versetzt. Zur vollständigen Kristallisation stellt man die Lösung über Nacht in das Tiefkühlfach. Das auskristallisierte Rohprodukt wird über einen Büchnertrichter ($\varnothing = 5.5$ cm) abgesaugt und im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

Rohausbeute: 15.6 g; Schmp. 149-150 °C

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt in etwa 40 mL Ethanol unter Rückfluss gelöst und bei Raumtemperatur mit 110 mL Aceton versetzt. Die Kristallisation wird im Tiefkühlfach vervollständigt. Das Produkt wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 14.7 g (76.7 mmol, 77%); Schmp. 156-157 °C

Anmerkungen

Die Mutterlauge wird zum Überprüfen der Vollständigkeit der Kristallisation in das Tiefkühlfach gestellt. Es sollte kein Produkt mehr auskristallisieren.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
Mutterlaugen	Lösungsmittel, halogenhaltig

Zeitbedarf

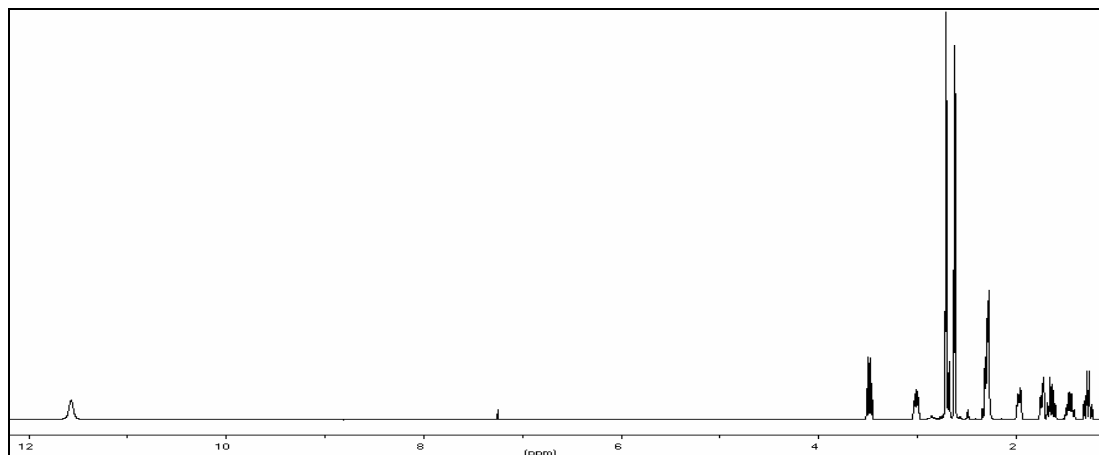
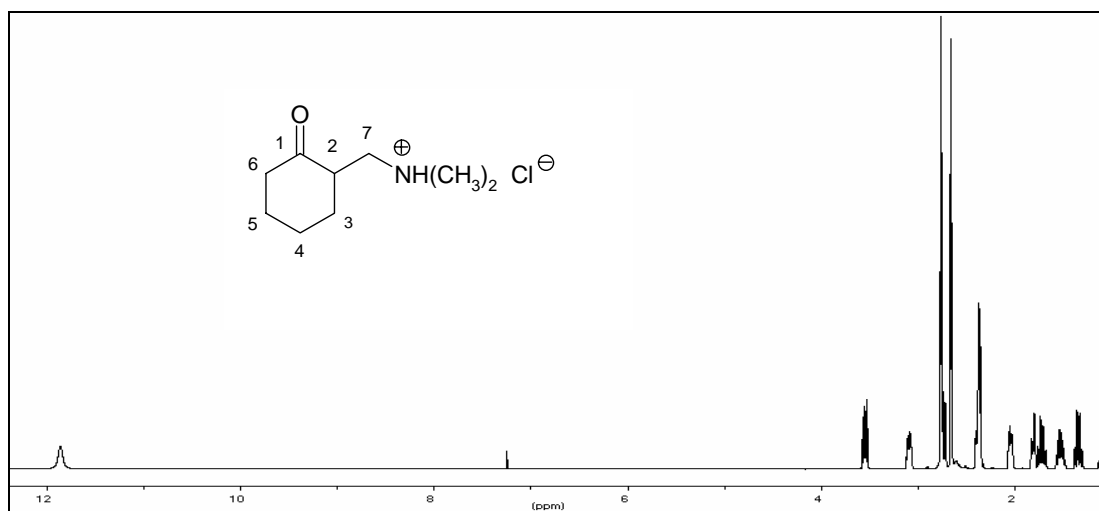
4-5 Stunden ohne die Zeit für das Auskristallisieren

Unterbrechungsmöglichkeit

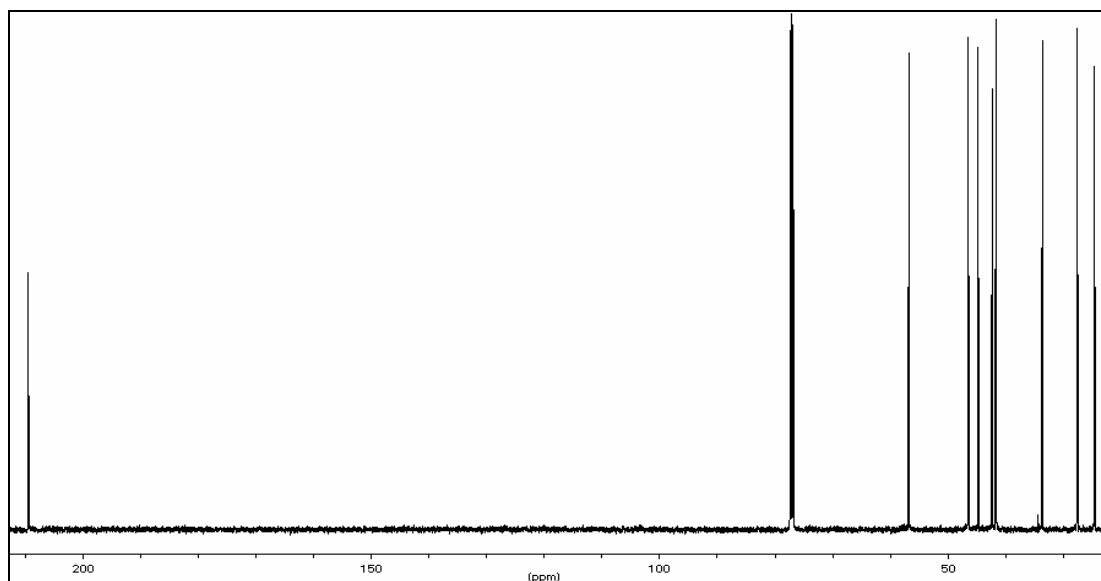
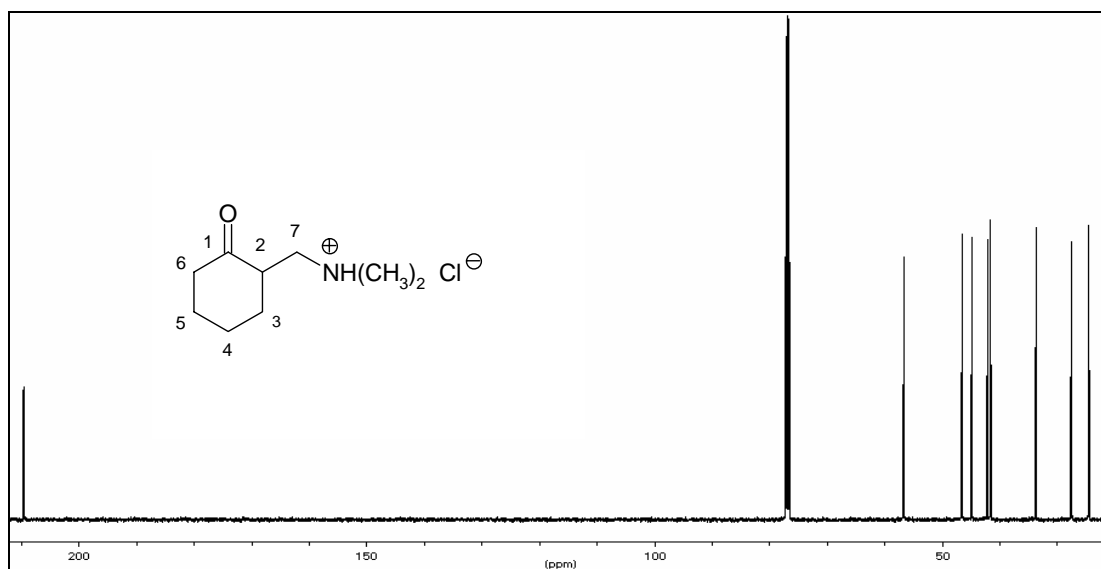
Nach dem Filtrieren der heißen Lösung

Schwierigkeitsgrad

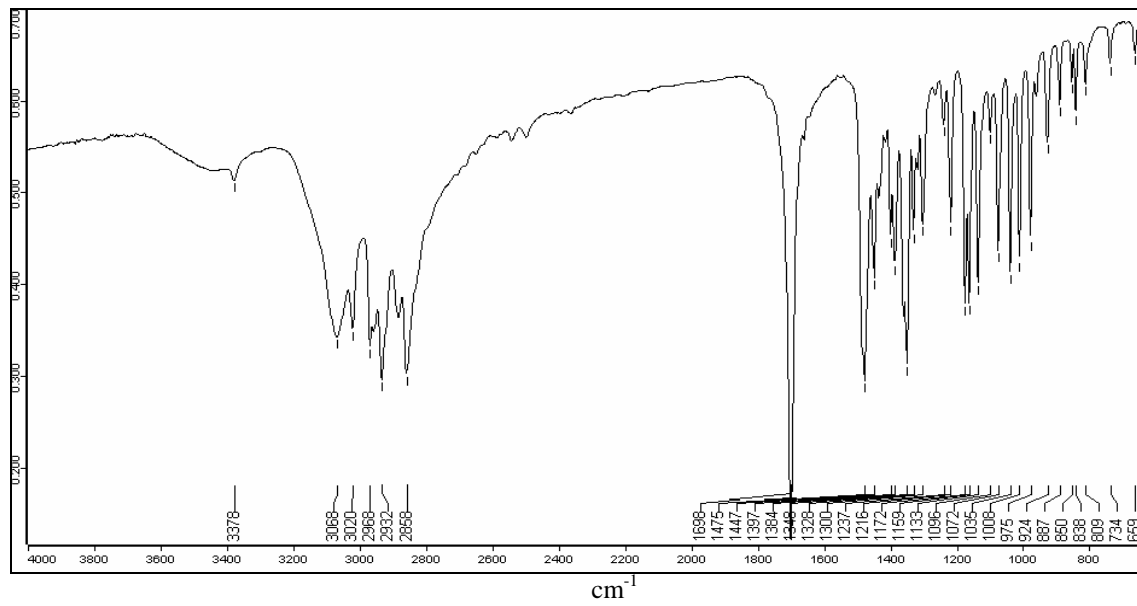
Leicht

Analytik**¹H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (500 MHz, CDCl₃)****¹H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (500 MHz, CDCl₃)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.35	m	1	
1.54	m	1	
1.73	m	1	
1.82	m	1	
2.05	m	1	
2.37	m	2	6-H
2.41	m	1	
2.67	d	3	NH-CH ₃
2.74	m	1	
2.77	d	3	NH-CH ₃
3.09	m	1	7-H
3.57		1	7-H
11.88	m	1	NH
7.26			Lsgm.

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (125 MHz, CDCl_3) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (125 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Zuordnung
209.58	C-1
56.80	C-7
46.69	C-2
44.99	C-6
42.26	CH_3
41.75	CH_3
33.88	C-4
27.70	C-3
24.70	C-5
76.5-77.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Reinprodukt (Film)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3068,	N-H-Valenz
3020	N-H-Valenz
2932	C-H-Valenz, Alkan
2858	C-H-Valenz, Alkan
1698	C=O-Valenz, Keton