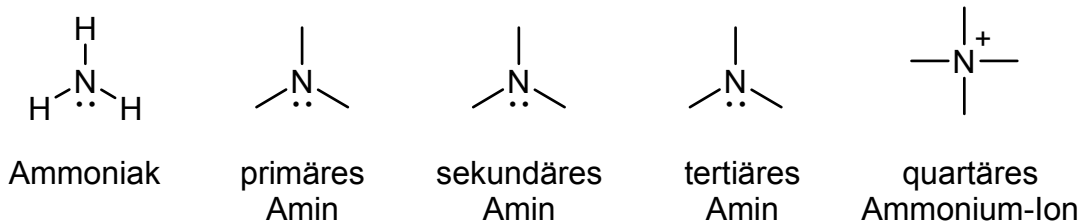


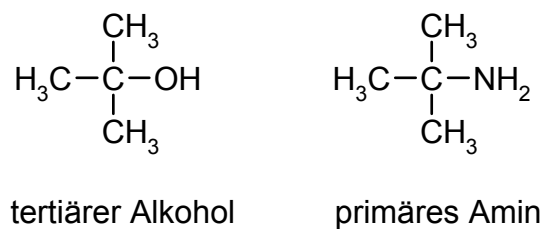
Vorlesung 33

Amine sind Verwandte des Ammoniaks, wobei ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch organische Reste ersetzt werden.



R, R', R'', R''' = Alkyl oder Aryl

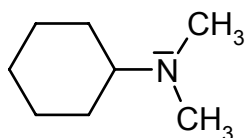
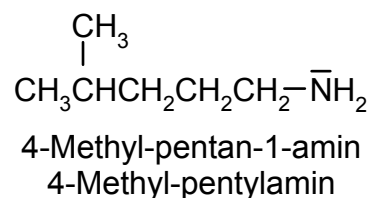
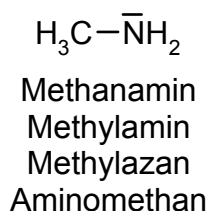
Beachten Sie die unterschiedliche Bezeichnungsweise von Alkoholen und Aminen!



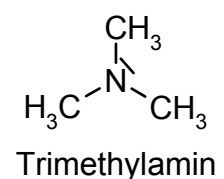
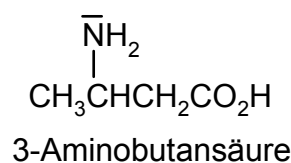
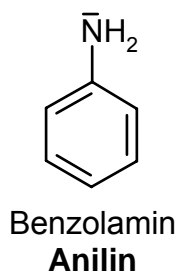
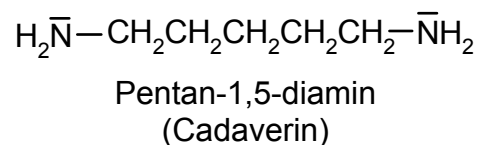
Vorkommen der Amine in der Natur und physiologische Aktivität (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 1021 und 1023, 4. Aufl., S. 1099 und 1101; *Hart*, S. 406-408; *Buddrus*, S. 601-602): Aminosäuren, Peptide, Proteine, Nucleinsäuren, Alkaloide.

Nomenklatur (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 1022, 4. Aufl., 1100; *Hart*, S. 393; *Buddrus*, S. 597)

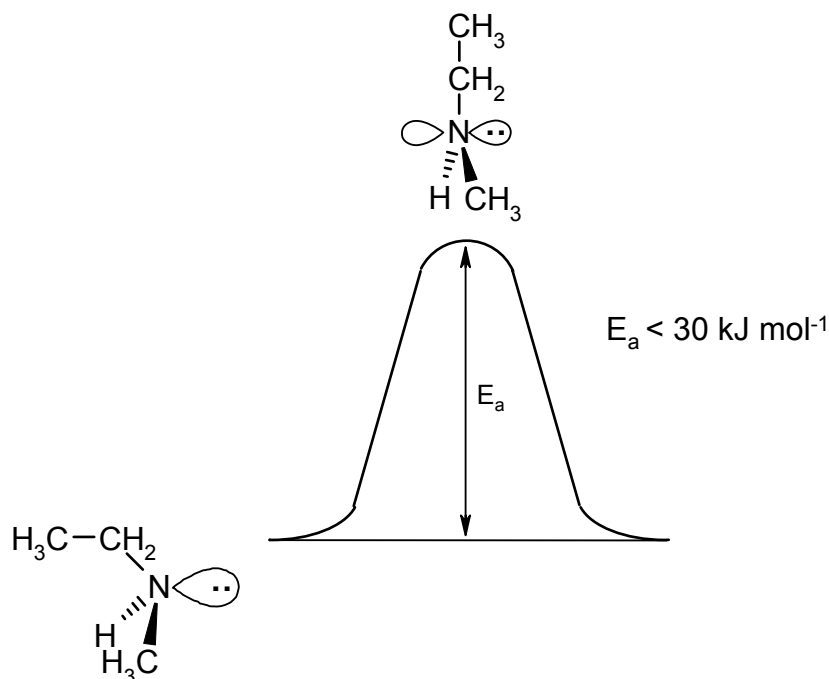
Außer verschiedenen systematischen Nomenklatorsystemen gibt es noch zahlreiche Trivialnamen



Cyclohexyl-dimethyl-amin
N,N-Dimethylamino-cyclohexan



Das Stickstoffatom in Alkanaminen ist sp^3 -hybridisiert. Daher sind Alkanamine mit drei verschiedenen Gruppen am Stickstoff chiral. Eine Trennung in Enantiomere gelingt dennoch nicht, weil der planare Übergangszustand, über den ein Enantiomeres in das andere umgewandelt werden kann, energetisch nicht sehr hoch liegt. Die beiden Enantiomeren wandeln sich daher bei Zimmertemperatur durch **Inversion** am Stickstoff rasch ineinander um (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1025-1026, 4. Aufl., 1103-1104; Buddrus, S. 599-600).

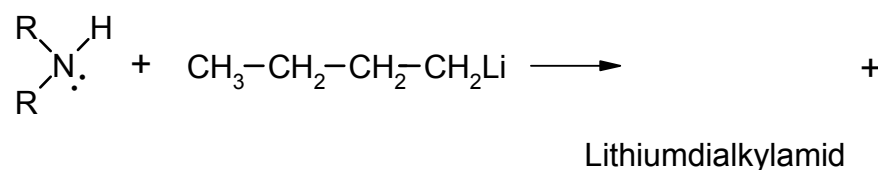


Die Siedepunkte von Aminen sind höher als die von Alkanen vergleichbarer Größe. Wegen schwächerer Wasserstoffbrücken sind ihre Siedepunkte jedoch niedriger als die von Alkoholen mit ähnlicher Molmasse.

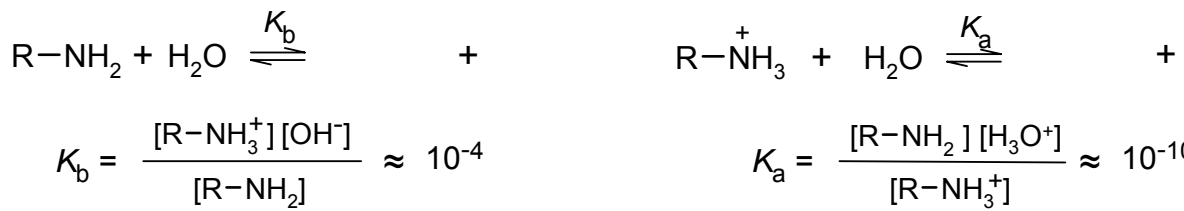
	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$
Siedepunkt	-89°C	-6°C	65°C

Primäre und sekundäre Amine sind amphoter: Sie sind sehr schwache Säuren ($pK_a \approx 35$) und mittelstarke Basen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1030-1031, 4. Aufl., 1109-1110; Buddrus, S. 609/610).

Als Säuren verhalten sie sich nur gegenüber sehr starken Basen (z.B. Alkyllithium-Verbindungen).



R = Isopropyl: Lithiumdiisopropylamid (LDA) ist eine sehr starke, sterisch anspruchsvolle Base.



$$pK_b = -\log K_b \approx 4$$

$$pK_a = -\log K_a \approx 10$$

Wir werden künftig nur Zahlenwerte für die pK_a -Werte erwähnen, um Verwirrung durch zwei sich auf 14 ergänzende Zahlenreihen zu vermeiden. Bitte prägen Sie sich ein, dass Alkylammonium-Ionen ähnlich wie NH_4^+ pK_a -Werte um 10 besitzen.

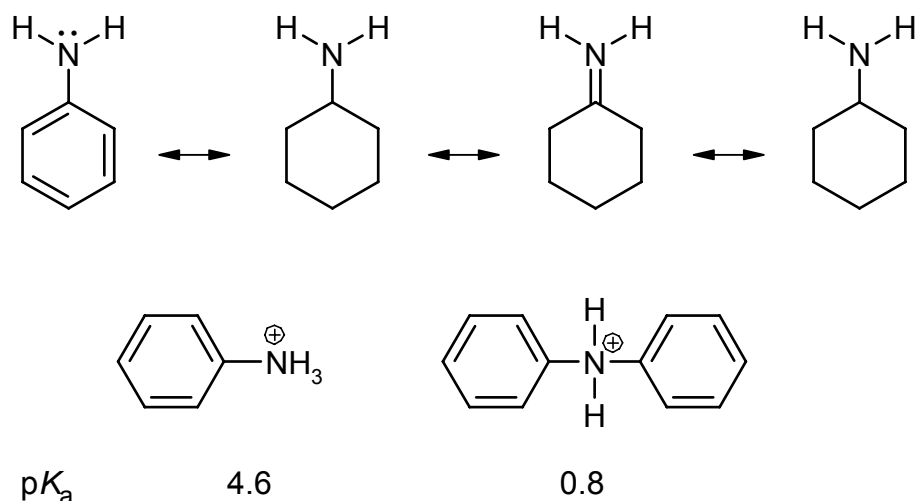
	NH_4^+	$CH_3NH_3^+$	$(CH_3)_2NH_2^+$	$(CH_3)_3NH^+$
pK_a	9.2	10.6	10.7	9.8

Die Zunahme der Basizität von Ammoniak zum Methyl- und Dimethylamin lässt sich durch den induktiv elektronenschiebenden Effekt der Methylgruppen erklären. Der Rückgang der Basizität beim Trimethylamin ist auf die mangelhafte Solvataion des durch Protonierung entstehenden Trimethylammonium-Ions zurückzuführen.

Versuch: Methylamin, nicht aber Anilin (Benzolamin), fällt Eisenhydroxid aus einer $FeCl_3$ -Lösung.

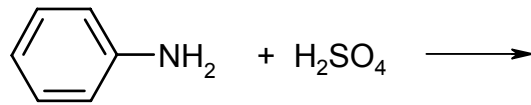
Versuch: Phenolphthalein-Lösung wird durch Zusatz von Methylamin, nicht durch Anilin rot gefärbt.

Die daraus abgeleitete geringere Basizität des Anilins lässt sich durch Delokalisation des freien Elektronenpaares über den aromatischen Ring erklären, was andererseits zur hohen Reaktivität des Anilins bei elektrophilen aromatischen Substitutionen führt.

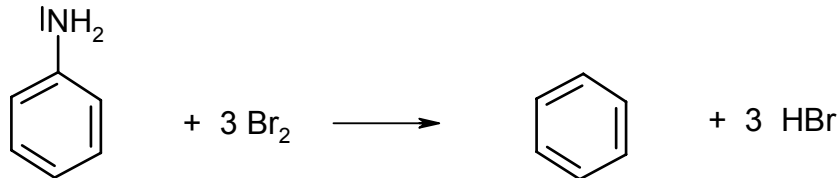


Die wirksame Delokalisation des freien Elektronenpaares am Stickstoff über den aromatischen Ring wird durch eine planare Konfiguration des Stickstoffs erreicht (sp^2 -Hybridisierung).

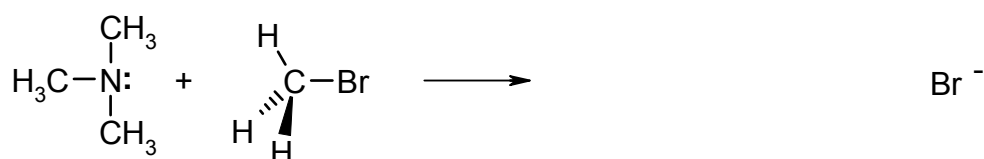
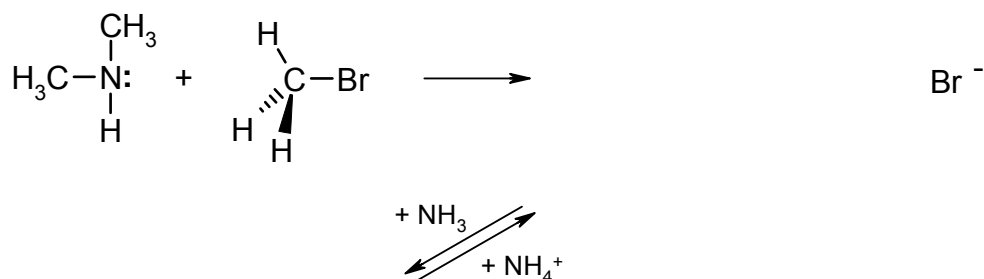
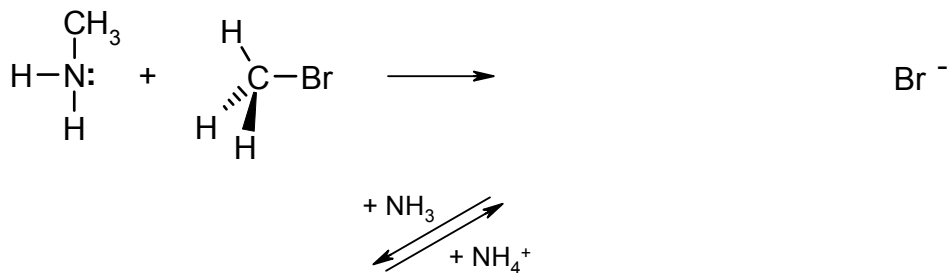
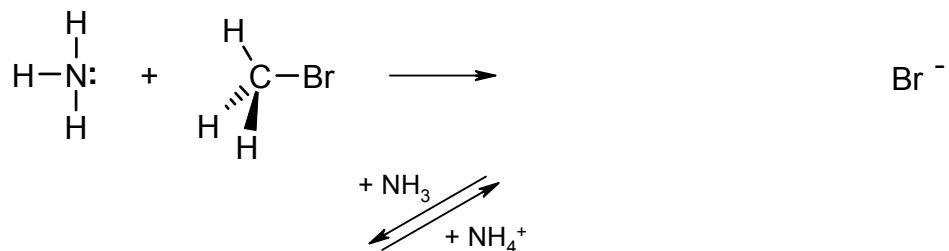
Versuch: Herstellung von Aniliniumhydrogensulfat aus Anilin und Schwefelsäure. Es wird damit demonstriert, dass Anilin gegenüber starken Säuren als Base fungiert.



Versuch: Anilin reagiert mit Brom ohne Katalysator unter Bildung von 2,4,6-Tribromanilin



Die **Herstellung von Alkylaminen** durch nucleophile Substitution von Alkylhalogeniden ist problematisch, weil die im ersten Schritt gebildeten Alkylammoniumsalze unter Deprotonierung in Alkylamine übergehen, die ihrerseits mit dem Alkylhalogenid $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen eingehen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 1034-1035, 4. Aufl., S. 1112-1114 oben; Buddrus, S. 602)



Alternative Herstellungsmethoden von Aminen durch Reduktion von Nitrilen, Alkylaziden, Nitroalkanen oder Oximen lernen Sie in höheren Semestern kennen. Dies gilt auch für die Herstellung von Aminen durch Gabriel-Synthese oder reduktive Aminierungen (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 1036-1040, 4. Aufl., S. 1114-1117; *Buddrus*, S. 603-606)

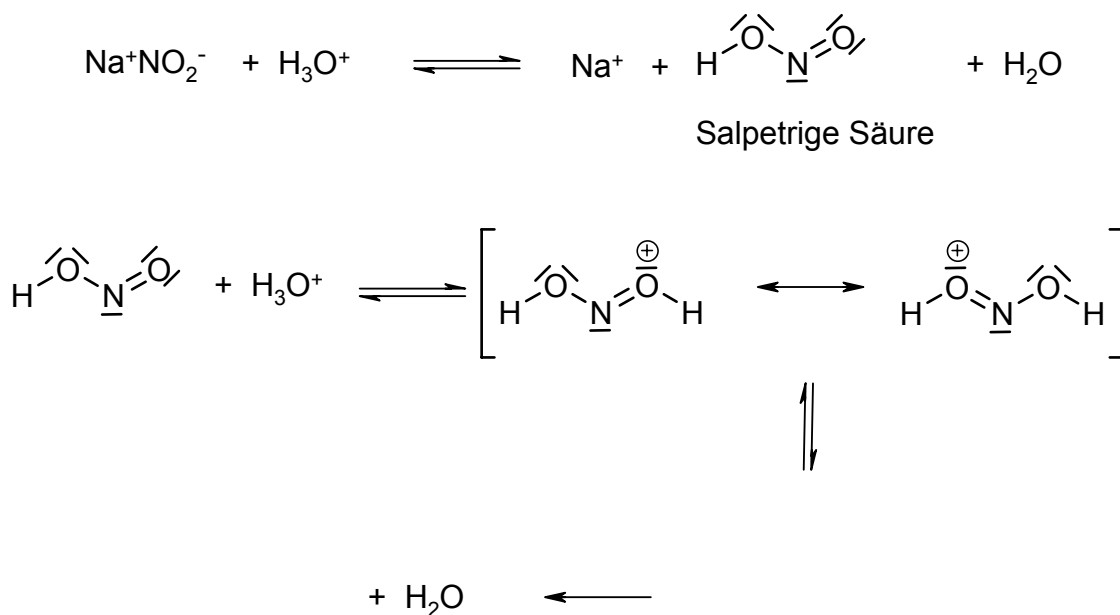
Aromatische Amine erhält man üblicherweise durch Reduktion der jeweiligen Nitroverbindungen.



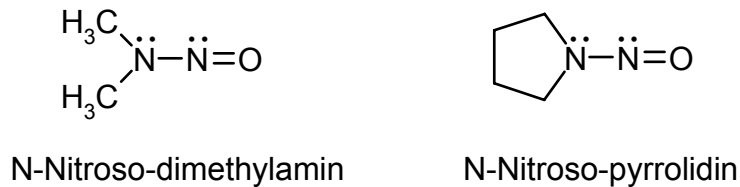
Versuch: Das in Vorlesung 27 hergestellte Nitrobenzol wird durch Behandeln mit Zinn/Salzsäure zu Anilin reduziert.

Reaktion von Aminen mit Salpetriger Säure (*Vollhardt*, 3. Aufl., S. 1046 Mitte -1048, 4. Aufl. 1125 unten –1128 Mitte; *Buddrus*, S. 618-620).

Das aus Salpetriger Säure hervorgehende Nitrosylkation NO^+ greift das freie Elektronenpaar am Stickstoff an.

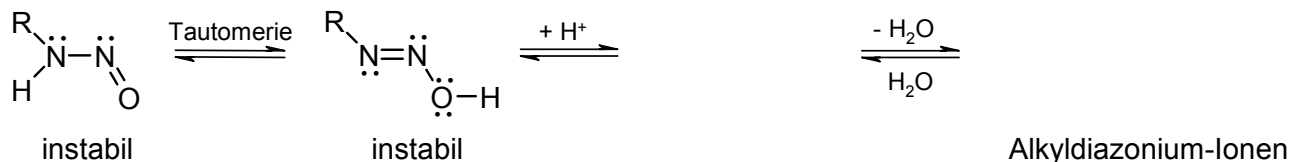


Aus **sekundären Aminen** und Salpetriger Säure erhält man N-Nitrosamine, von denen einige als Cancerogene erkannt worden sind.



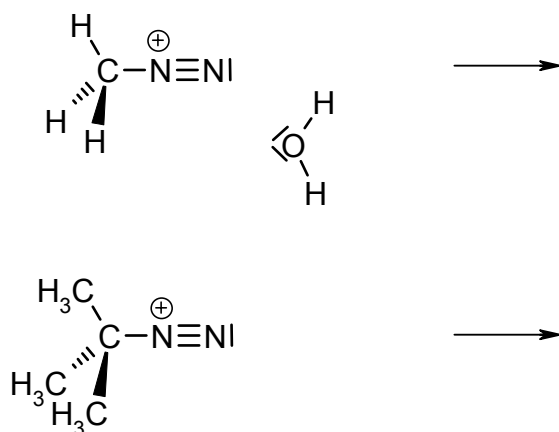
Diskussion der Bildung von Nitrosaminen aus gepökeltem Fleisch (das Pökelsalz Natriumnitrit verhindert das Wachstum von Bakterien, die Lebensmittelvergiftungen verursachen).

Aus **primären Aminen** entstehen zunächst nach dem eben diskutierten Mechanismus ebenfalls N-Nitrosamine, die instabil sind und nach Protonierung eine Wasserabspaltung eingehen und Diazonium-Ionen ergeben.



Versuch: Stickstoff-Entwicklung beim Behandeln eines Alkylamins mit HNO_2 .

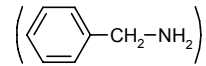
Wenn R ein Alkylrest ist, wird die gute Abgangsgruppe N_2 in einer $\text{S}_{\text{N}}1$ oder $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion abgespalten. Erfolgt diese Reaktion in wässriger Lösung, entsteht ein Alkohol.



Tritt intermediär ein Carbenium-Ion R^+ auf ($\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus) können auch Umlagerungsprodukte beobachtet werden.

Ist R ein Arylrest, sind diese Folgereaktionen erschwert bzw. unmöglich. Zur Chemie der Arendiazonium-Ionen siehe Vorlesung 34.

Übung A33-1. Schlagen Sie eine Methode vor, um aus Benzylamin Benzyltriethylammoniumchlorid herzustellen! Dieses Salz besitzt als Phasen-Transfer-Katalysator praktische Bedeutung (*Vollhardt, 3. Aufl., S. 1053 und 1054*).

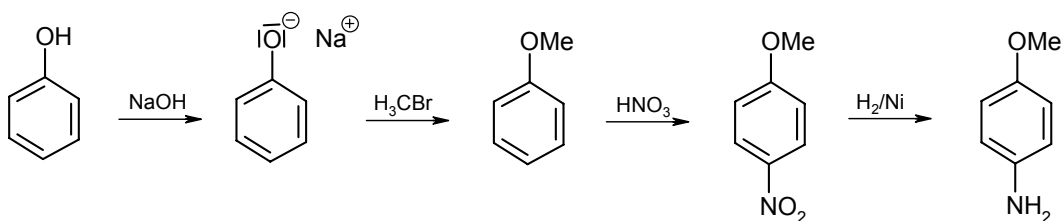


Übung A33-2. Beschreiben Sie ein Verfahren, um aus Benzol 1,3-Diaminobenzol herzustellen!

Übung B33-1. Setzen Sie nun verschiedene Reaktionstypen zusammen und überlegen Sie, wie Sie durch geeignete Aneinanderreihung von Williamson, elektrophiler aromatischer Substitution und Reduktion Phenol in 4-Aminoanisol(4-Methoxyaminobenzol) umwandeln können.

Übung B33-2. Erklären Sie das Entstehen von 2-Methyl-2-butanol beim Behandeln von 1-Amino-2,2-dimethylpropan mit Salpetriger Säure in wässriger Lösung!

Lösung zu Übung B33-1:



Eine kleine Menge an ortho-Nitroanisol, die bei der Nitrierung als Nebenprodukt entsteht, muss abgetrennt werden.

Lösung zu Übung B33-2:

