

**(7) - Tridecylamin****1.Stufe:** (22.-23.11.2000)Reaktion:Durchführung:

16,42 g NaCN, 250 ml DMSO und 49,50 g 1-Hexylbromid wurden in einem 500 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und CaCl<sub>2</sub> – Trockenrohr unter Rühren vier Stunden (10.05 – 14.05 Uhr) erhitzt (Ölbad: 150°C). Hierbei löste sich das gesamte NaCN in der anfangs grüngelben Lösung. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur goss man die gelb klare Lösung auf 500 ml Wasser und extrahierte dreimal mit je 200 ml CHCl<sub>3</sub>. Entstandenes NaBr bleibt im Wasser zurück. Anschließend wurden die vereinigten CHCl<sub>3</sub> – Extrakte mit 200 ml halbkonzentrierter HCl und danach mit 200 ml Wasser gewaschen, um letzte Edukt- und Nebenproduktreste zu entfernen. Man trocknete über MgSO<sub>4</sub>. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt zur Reinigung im Vakuum destilliert (Ölbad: 103°C; Innen: 60°C; Druck: 60 mbar). Man erhielt 30,37 g farblos klares Hexylcyanid.

Die wässrige Phase wurde zur Vernichtung von Cyanidresten mit Chlorbleichlauge versetzt.

Ausbeute:

Eingesetzte Mengen:

NaCN:	m = 16,42 g	M = 49 g/mol	n = 335,10 mmol
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br:	m = 49,50 g	M = 164 g/mol	n = 301,83 mmol
DMSO:	V = 250 ml	M = 78 g/mol	
CHCl <sub>3</sub> :	V = 600 ml	M = 118 g/mol	
H <sub>2</sub> O:	V = 700 ml	M = 18 g/mol	
HCl <sub>halbkonz.</sub> :	V = 200 ml	M = 36 g/mol	

Auswaage:

C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CN:	m = 30,37 g	M = 111 g/mol	n = 273,60 mmol
------------------------------------	-------------	---------------	-----------------

Ausbeute:

$$273,60 \text{ mmol} / 301,83 \text{ mmol} * 100 \% = 90,65 \%$$

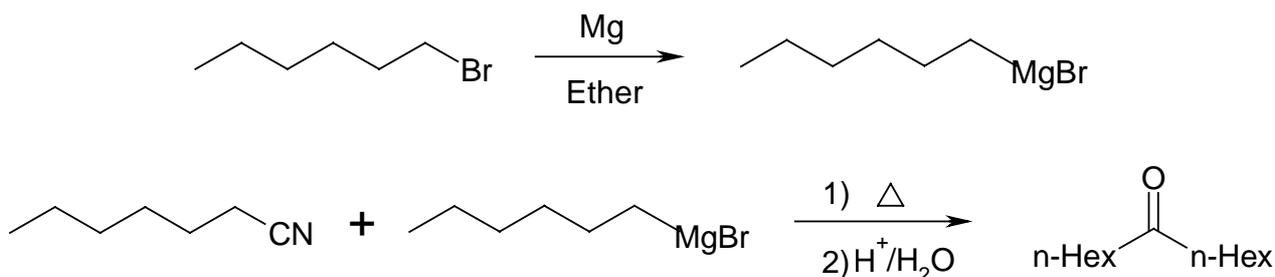
### Identifizierung:

NMR: (60 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS)  
0,88 ppm (t) => -CH<sub>3</sub> an CH<sub>2</sub>  
1,35 ppm (m) => vier -CH<sub>2</sub>- in der Kette  
2,32 ppm (t) => -CH<sub>2</sub>- an CN  
=> entspricht Literaturangaben

IR:  
1380, 1428, 1466 cm<sup>-1</sup> => Alkan  
2247 cm<sup>-1</sup> => -CN  
2862, 2932, 2960 cm<sup>-1</sup> => -CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>-  
=> entspricht Literaturangaben

### **2. und 3. Stufe:** (28.-29.11.2000)

#### Reaktion:



#### Durchführung:

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde der Grinard vorbereitet. Man legte 7,81 g Mg – Späne in ca. 18 ml absolutem Ether vor und tropfte langsam einen kleinen Teil der Lösung aus 53,35 g n-Hexylbromid in 45 ml absolutem Ether zu. Die gerührte Reaktionsmischung begann sich zu erwärmen und zu trüben. Nun gab man den Rest der Lösung, so zu, dass die Reaktionsmischung stets am Sieden war. Anschließend erhitzte man noch 1,5 Stunden (10.15 – 11.45 Uhr) unter Rückfluß.

Zu der so entstandenen Grinard – Lösung tropfte man 30,0 g n-Hexylcyanid in 45 ml abs. Ether und erhitzte nochmals 3,5 Stunden unter Rückfluß. Die grüne Lösung schüttete man vorsichtig auf 179,64 ml Ammoniumchlorid – Lösung. Es entstanden zwei Phasen. Die obere war gelb, die untere war ein Feststoff. Man extrahierte dreimal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten klar gelben Etherextrakte wurden je einmal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogensulfit – Lösung, mit 100 ml Natriumhydrogencarbonat – Lösung und mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitgehend abgezogen. Der Rückstand wurde ohne Kühlung über die Mikrodestille gereinigt (Ölbad: 150 – 180°C; Innen: 132°C; Druck: 50 mbar). Das Produkt war farblos, klar und kristallisierte bei Raumtemperatur aus.

### Ausbeute:

#### Eingesetzte Mengen:

C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br:	m = 53,35 g	M = 164 g/mol	n = 325,30 mmol
Mg:	m = 7,81 g	M = 24 g/mol	n = 325,42 mmol
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CN:	m = 30,00 g	M = 111 g/mol	n = 270,27 mmol
abs. Ether:	V = 108,00 ml	M = 86 g/mol	
ges. NH <sub>4</sub> Cl:	V = 179,64 ml	M = 53 g/mol	
ges. NaHSO <sub>3</sub> :	V = 100,00 ml	M = 104 g/mol	
NaHCO <sub>3</sub> :	V = 100,00 ml	M = 84 g/mol	
H <sub>2</sub> O:	V = 100,00 ml	M = 18 g/mol	

#### Auswaage:

C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O:	m = 23,20 g	M = 198 g/mol	n = 117,17 mmol
------------------------------------	-------------	---------------	-----------------

#### Ausbeute:

117,17 mmol / 270,27 mmol \* 100 % = 43,35 %

### Identifizierung:

NMR: (60 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS)

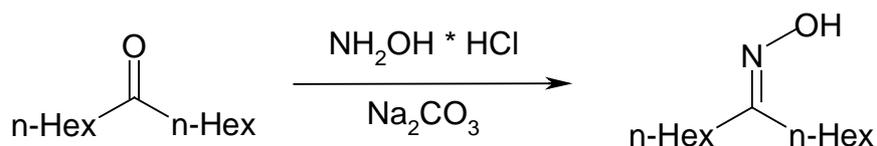
- 0,88 ppm (t) => zwei -CH<sub>3</sub> an -CH<sub>2</sub>-
  - 1,27 ppm (m) => zweimal vier -CH<sub>2</sub>- in der Kette
  - 2,38 ppm (t) => zwei -CH<sub>2</sub>- an C=O
- => entspricht Literaturangaben

#### IR:

- 721 cm<sup>-1</sup> => Alkan
  - 1079, 1125 cm<sup>-1</sup> => C-O
  - 1372, 1419, 1468 cm<sup>-1</sup> => Alkan
  - 1703 cm<sup>-1</sup> => gesättigtes Keton
  - 2858, 2931, 2955 cm<sup>-1</sup> => -CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>-
- => entspricht Literaturangaben

### **4.Stufe:** (04.12.2000)

#### Reaktion:



### Durchführung:

In einem 250 ml Einhalskolben mit Rückflusskühler werden 23,0 g 7-Tridecanon, 12,08 g Hydroxylaminhydrochlorid, 116,2 ml 96proz. Ethanol und 58,1 ml Wasser unter Rühren mit 25,83 g Natriumcarbonat versetzt. (Schäumt heftig!!) Diese Suspension wurde 24 Stunden unter Rückfluß (Ölbad: 110°C) erhitzt. Es bildete sich eine farblos kristalline Oberfläche. Nach dem Abkühlen goß man die Reaktionslösung auf 232,4 ml Wasser. Man extrahierte viermal mit je 200 ml Driveron (Methyl-tert-butylether) und trocknete über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde zur Reinigung im Ölpumpen-Vakuum destilliert. (Druck:  $2,3 \cdot 10^{-1}$  mbar; Ölbad: 160°C; Innen: 115°C) Man erhielt eine farblos, klare Lösung.

### Ausbeute:

#### Eingesetzte Mengen:

$C_{13}H_{26}O$ :	m = 23,00 g	M = 198 g/mol	n = 116,16 mmol
$NH_2OH \cdot HCl$ :	m = 12,08 g	M = 69 g/mol	n = 175,07 mmol
EtOH 96%:	V = 116,20 ml	M = 46 g/mol	
$H_2O$ :	V = 290,50 ml	M = 18 g/mol	
$Na_2CO_3 \cdot H_2O$ :	m = 25,83 g	M = 124 g/mol	n = 208,31 mmol

#### Auswaage:

$C_{13}H_{26}NOH$ :	m = 18,99 g	M = 213 g/mol	n = 89,15 mmol
---------------------	-------------	---------------	----------------

#### Ausbeute:

$89,15 \text{ mmol} / 116,16 \text{ mmol} \cdot 100 \% = 76,75 \%$

Theoretischer Wert: 82,6 %

### Identifizierung:

#### NMR: (60 MHz / $CDCl_3$ / TMS)

0,9 ppm (t)	=> zwei $-CH_3$ an $-CH_2-$
1,35 ppm (s)	=> Schlecht aufgelöstes Multiplett! zweimal vier $-CH_2-$ in der Kette
2,2 ppm (t)	=> zwei $-CH_2-$ an $C=N-OH$
9,3 ppm (s)	=> $=N-OH$

=> entspricht Literaturangaben

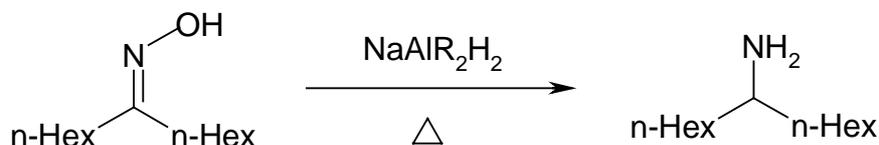
#### IR:

$725 \text{ cm}^{-1}$	=> Alkan
$948 \text{ cm}^{-1}$	=> N-O-
$1262 - 1378 \text{ cm}^{-1}$	=> -OH
$1466 \text{ cm}^{-1}$	=> Alkan
$1658 \text{ cm}^{-1}$	=> $C=N-$
$2859, 2928, 2956 \text{ cm}^{-1}$	=> $-CH_3, -CH_2-$
$3234 \text{ cm}^{-1}$	=> -OH

=> entspricht Literaturangaben

## 5.Stufe: (11.-12.12.2000)

### Reaktion:



R = (2-methoxyethoxy)

### Durchführung:

In einem 250 ml Einhalskolben mit Rückflusskühler brachte man 100,62 g einer 70proz. Lösung von Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)-dihydrid in abs. Toluol auf 140°C. Dazu tropfte man innerhalb von ca. zehn Minuten 18,5 g 7-Tridecylketoxim in wenig Toluol gelöst. Dabei entstand unter Schäumen Wasserstoff. Die Reaktionsmischung lies man vier Stunden auf 140°C. Nach dem Abkühlen wurde die lila Mischung langsam unter Rühren auf ca. 175 ml Eiswasser gegeben. Man extrahierte dreimal mit je 200 ml Diätheron und trocknete über Magnesiumsulfat. Die klare farblose Lösung wurde am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde zur Reinigung im Ölpumpen – Vakuum destilliert. (Druck:  $1,4 \cdot 10^{-1}$ ; Ölbad: 130°C; Innen: 95°C) Man erhielt eine klare farblose Flüssigkeit.

### Ausbeute:

Eingesetzte Mengen:

NaAlR <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :	m = 100,62 g	M = 289 g/mol	n = 348,17 mmol
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NOH:	m = 18,50 g	M = 213 g/mol	n = 86,85 mmol
H <sub>2</sub> O:	V = 175 ml	M = 18 g/mol	

Auswaage:

C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NH <sub>2</sub> :	m = 14,13 g	M = 198 g/mol	n = 71,36 mmol
---	-------------	---------------	----------------

Ausbeute:

$$71,36 \text{ mmol} / 86,85 \text{ mmol} * 100 \% = 82,16 \%$$

Theoretischer Wert: 30 %

### Identifizierung:

NMR: (300 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS)

Schwierig zuzuordnen! Breites Multiplett von 0,6 bis 2,2 ppm.

0,89 ppm	=> zwei -CH <sub>3</sub> an -CH <sub>2</sub> -
1,28 ppm	=> -NH <sub>2</sub>
1,38 ppm	=> zweimal vier -CH <sub>2</sub> - in der Kette
2,57 ppm	=> CH an NH <sub>2</sub>

Brechungsindex:

1,4415 gemessen

1,4409 theoretisch

### **Literatur:**

- Versuchsanleitung des Polymer-Praktikum der LMU München, Versuch 10
- Chem. Ber., 121, 1988, 225 – 230
- Chem. Ber., 114, 1981, 3813 - 3822
- Justus Liebigs Ann. Chem., 672, 1964, 156 - 178