

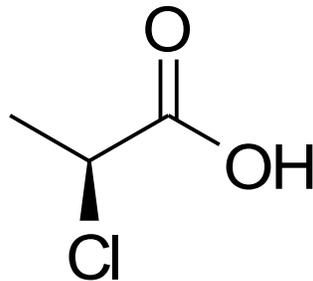
# ORGANISCH-CHEMISCHES GRUNDPRAKTIKUM

## PRAKTIKUMSPROTOKOLL

SoSe 2016

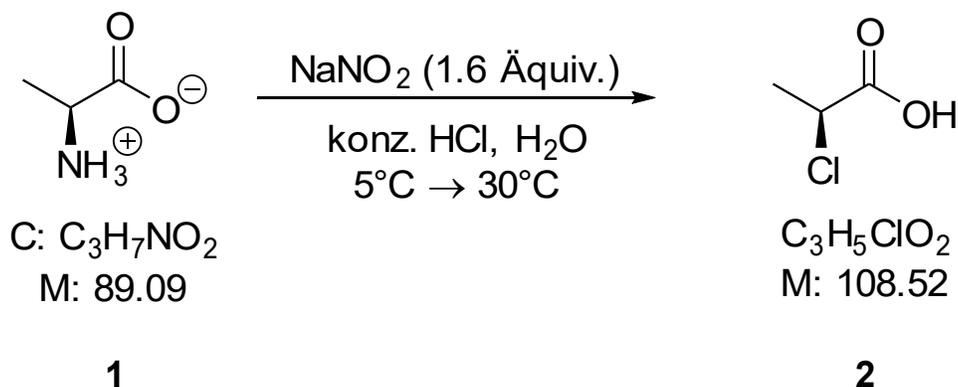
### Versuch 2.3

S-(-)-2-Chlorpropionsäure



Guido Petri		Name des Assistenten:			
Saal C160	Platz 16	Datum der Abgabe: 5. Juli 2016			
		Abgabe Nr.: 3			
Bewertung		++	+	0	-
		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Testat					

## 1. Reaktionsgleichung



Reaktionsgleichung 1

Darstellung von *S*-2-Chlorpropionsäure (**2**) aus L-Alanin (**1**) und Natriumnitrit unter sauren Bedingungen in wässriger Lösung.

## 2. Durchführung

Zu L-Alanin (4.46 g, 50 mmol, 1.0 Äquiv.) gelöst in konzentrierter Salzsäure (32%ig, 66 mL) wird bei 0 °C eine Lösung von NaNO<sub>2</sub> (5.59 g, 81.01 mmol, 1.62 Äquiv.) in 20 mL Wasser zugetropft. Die Temperatur im Reaktionskolben sollte nicht über 5 °C gestiegen. Das Eisbad wurde entfernt und die Lösung auf 45 °C erwärmt, wobei es 1 h lang kräftig bei der Temperatur gerührt wurde, und dann bei 30 °C für eine weitere Stunde gehalten wurde. Dabei kam es zu einer Entfärbung der Suspension. Ein schwacher Stickstoffstrom wurde durch die Apparatur geleitet, um mögliche gebildete Nitroxide zu entfernen. Nach Zugabe von festem Natriumcarbonat (5.02 g, 47.36 mmol) wurde das Reaktionsgemisch mit MTBE (4 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässriger gesättigter NaCl-Lösung (11 mL) gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Die Titelverbindung wurde durch eine fraktionierte Destillation im Vakuum (Kopf-Temperatur: 85-90 °C / 46 mbar) gewonnen. Die Ausbeute betrug 1.054 g oder 24%.

## 3. Analytik

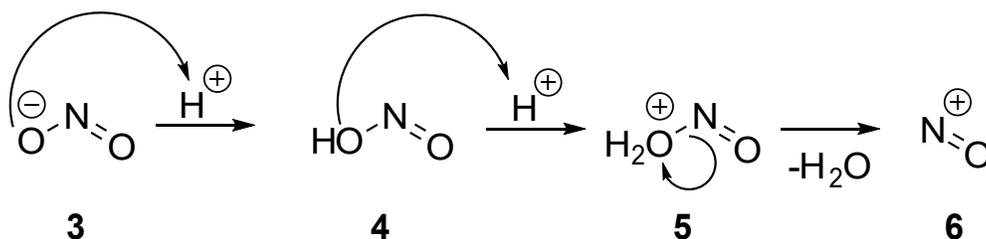
Sdp.: 85-90 °C (46 mbar); Lit.: 85-90 °C, (15 mbar)<sup>[1]</sup>.

$n_d^{20}$ : 1.433; Lit.: 1.432<sup>[1]</sup>.

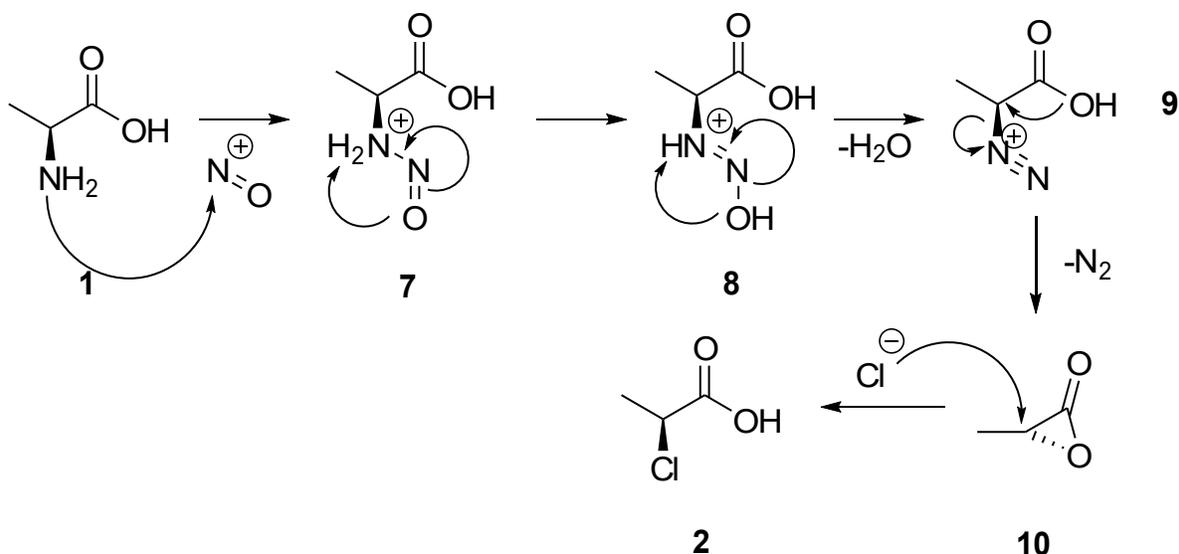
IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm} = 2990$  (w br, -OH), 1720 (s, C=O), 1451 (m, C-H), 1418 (m, C-H), 1380 (m, C-H), 1208 (s, C-O), 659 (s, C-Cl).

## 4. Mechanismus

Diese Reaktion verläuft ähnlich wie die Diazotierung der Sandmeyer-Reaktion und eine intramolekulare S<sub>N</sub>2-Reaktion über eine Lactonstufe, die dann mit dem Chloridanion durch eine weitere S<sub>N</sub>2-Reaktion wieder geöffnet wird.<sup>[2,3]</sup>



Schema 1



Schema 2

Das Nitrit-Ion wird zweimal protoniert, was zur Bildung einer Wasserabgangsgruppe in Verbindung **5** führt. Wasser verlässt als gute Abgangsgruppe das Molekül und es entsteht ein Nitrosyl-Kation (**6**). Dieses wird vom Stickstoff von Edukt **1** angegriffen, was die Verbindung **7** ergibt. Durch zweifache Tautomerie übernimmt das Sauerstoffatom des ursprünglichen Nitrosyl-Kations zwei Protonen der ursprünglichen Aminogruppe und es entsteht eine Wasserabgangsgruppe. Wasser verlässt das Molekül und es entsteht die Diazoverbindung **9**, die durch einer N-N-Dreifachbindung beschrieben ist. Es erfolgt ein nukleophiler Angriff des Sauerstoffatoms der Carboxylgruppe und das Stickstoff verlässt das Molekül. Es entsteht ein Lacton. Durch eine weitere  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion vom nukleophilen Chloridanion an das elektrophile Kohlenstoffzentrum entsteht das Produkt **2**. Die Stereoinformation wird in dieser Reaktion erhalten, da obwohl die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion eine Inversion der Konfiguration eines Kohlenstoffatoms erzeugt, zwei  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen in dieser Synthese nacheinander erfolgen; Es wird also zweimal invertiert und deshalb bleibt die Stereoinformation erhalten.

## 5. Literatur

1. Fachgruppe Organische Chemie, *Skript zum Organisch-Chemischen Grundpraktikum (BSc) SoSe 2016*, Technische Universität Berlin, **2016**, S. 79f.
2. <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/diazotisation.shtml> , am 18. Mai 2016 um 8:40 abgerufen.
3. <http://www.chemieonline.de/campus/namensreaktion.php?action=detail&id=111> , am 18. Mai 2016 um 8:40 abgerufen.

## 6. Anhang

IR-Spektroskopische Daten befinden sich unter

[www.guidopetri.com/labreports/oc/s-2-chloropropionicacid-ir.pdf](http://www.guidopetri.com/labreports/oc/s-2-chloropropionicacid-ir.pdf)

und auf der nächsten Seite.

Petri V.2.3-1.jws

