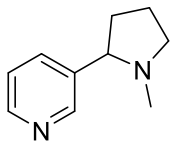
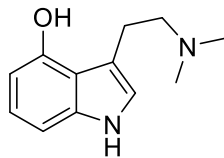


## Amine

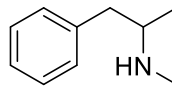
Die sogenannten Amine sind eine weit verbreitete Stoffgruppe. Natürlich vorkommende Amine werden auf Grund ihres basischen Grundcharakters auch Alkaloide genannt. Sie bilden im Reich der Naturstoffe eine eigene Stoffgruppe mit vielen tausend Substanzen, die oft auch eine biologische Funktion und Wirkung haben. Von Toxinen über Farbstoffe, Antibiotika und psychoaktiven Stoffen ist alles dabei. Natürlich gibt es auch einiges an Laborchemikalien. Es fällt also wieder mal Lernstoff an.



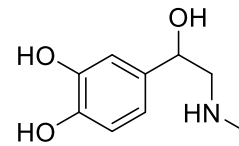
Nicotin



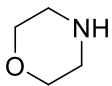
Psilocin



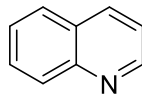
Methamphetamin



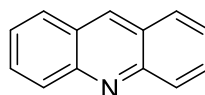
Adrenalin



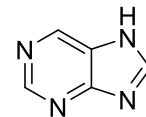
Morpholin



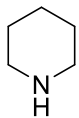
Chinolin



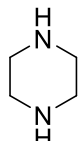
Acridin



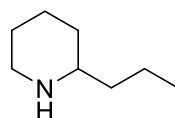
Purin



Piperidin



Piperazin



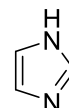
Coniin



Pyridin



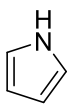
Pyrrol



Imidazol

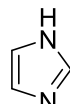
Die Basen und Basizität haben wir ja schon behandelt, daher sollten sie folgende Aufgabe lösen können:

Aufgabe 2: Welche der Substanzen in den jeweiligen Basenpaaren ist die basischere und warum?

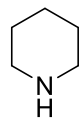


Pyrrol

oder



Imidazol

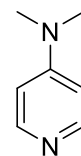


Piperidin

oder

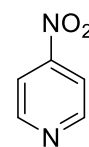


Pyridin



Dimethylamino  
pyridin

oder

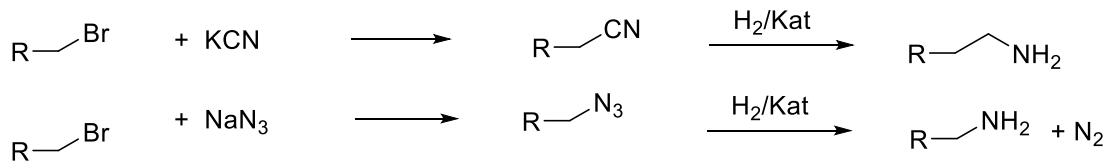


Nitropyridin

**Lösung: Imidazol ist basischer, beim Pyrrol ist das freie Elektronenpaar Teil des Aromaten und kann nicht mit Protonen reagieren. Piperidin ist basischer, im Pyridin ist das freie Elektronenpaar zwar nicht direkt Teil des Aromaten, steht aber dennoch in Wechselwirkung damit. Dimethylaminopyridin ist basischer da die Dimethylaminogruppe die Elektronendichte am Pyridin erhöht, während Nitro Elektronendichte absaugt.**

Aliphatische Amine können durch eine nucleophile Substitution von Alkylhalogeniden mit Ammoniak hergestellt werden. Der Nachteil ist, dass dabei immer Stoffgemische entstehen. Das spielt in der

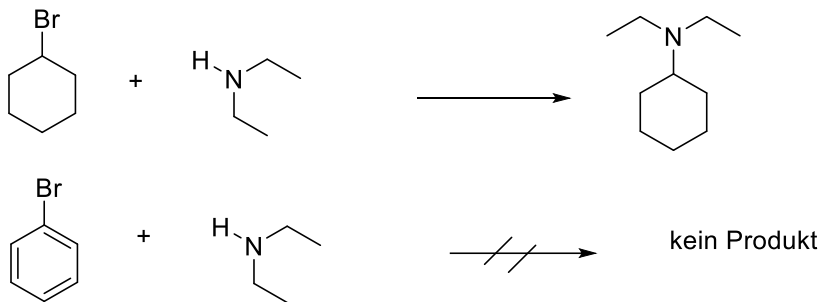
Industrie keine Rolle denn solche Gemische lassen sich in ausreichend groß dimensionierten Anlagen durch Destillation auftrennen. Im Labor ist das eher unpraktisch und es werden selektivere Methoden verwendet, auch wenn sie mehr Abfall verursachen. Hier kommen Zwei Beispiele mit Reaktionen die Sie schon kennen:



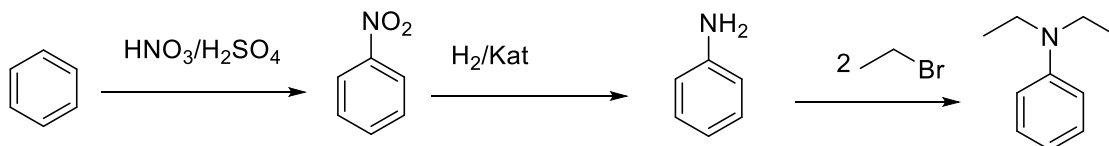
Das Cyanid als Reagenz ist besonders wichtig, weil mit dieser Reaktion nicht nur die funktionelle Gruppe eingeführt wird. Sie führen auch eine C-C-Kupplung durch und bauen so ein neues Molekül auf, zwei Reaktionen zum Preis von einer, besser geht es nicht.

Besonders schwierig ist es aromatische Amine herzustellen und zu modifizieren.

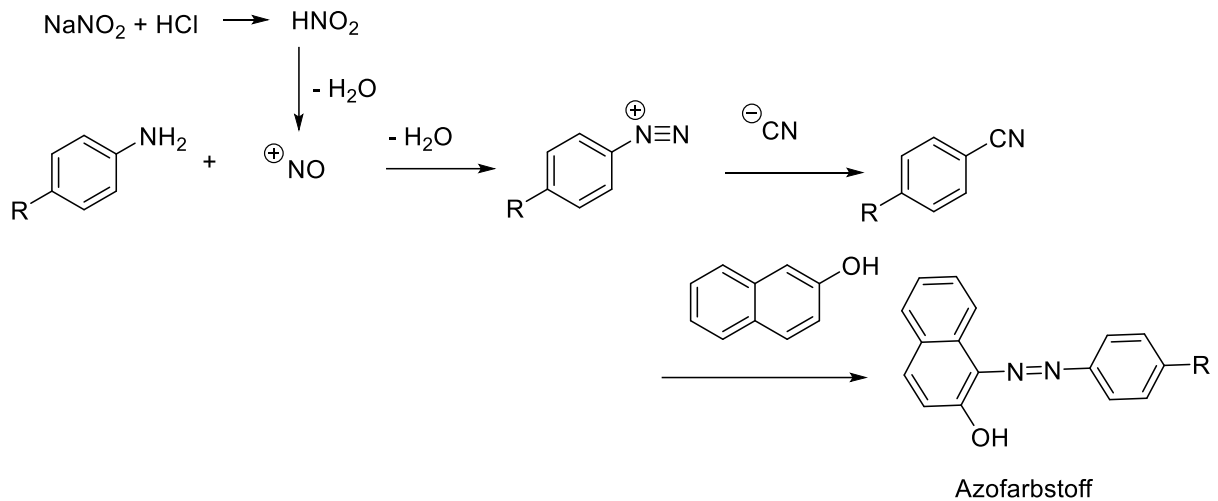
Eine einfache Reaktion soll Ihnen das verdeutlichen:



Das angreifende Reagenz ist mit seinem freien Elektronenpaar ja ein Nucleophil und macht nucleophile Substitutionen. Für den Aromaten braucht man aber ein Elektrophil und das ist das Diethylamin nicht, also erfolgt keine Reaktion. Hier muss man einen kleinen Umweg gehen:



Wie Sie sehen ist der Weg zu aromatischen Aminen nicht so einfach aber da diese Amine wiederum wichtige Zwischenprodukte für weitere Synthesen darstellen, werden solche Synthesesequenzen sowohl großtechnisch als auch im Labor durchgeführt. Zwei Beispiele zeigt die untere Abbildung. Der Weg führt vom Amin zu den Diazoniumsalzen, einer durch Mesomerie stabilisierten Substanzklasse. In diesen ist der Stickstoff als Abgangsgruppe ja schon vorgebildet und so lassen sie sich durch Nucleophile substituieren, etwas was am Aromaten ja sonst nicht möglich ist. Auf der anderen Seite sind Diazoniumsalze ja selber positiv geladen und damit Elektrophile, die wiederum andere Aromaten substituieren können. So entstehen die Azofarbstoffe mit ihren brillanten Farben.



Hinweis: Auch aliphatische Amine reagieren mit  $\text{NO}^+$ , allerdings sind die entstehenden aliphatischen Diazoniumsalze mangels Mesomerie nicht stabil und zerfallen in Stickstoff und Carbokation. Sekundäre Amine bilden Nitrosamine. Sowohl primäre Amine als auch sekundäre Amine sind daher potentiell Cancerogen. Nitrit, das Sie mit der Nahrung aufnehmen, setzt im Magen (HCl) Salpetrige Säure frei, die mit den Aminen reagieren kann und dann Carbokationen, Nitrosamine oder Diazoniumsalze bildet.

Aufgabe 3: Azofarbstoffe sind daher, bis auf wenige Ausnahmen, nicht mehr zur Färbung von Lebensmitteln zugelassen. Haben Sie eine Idee warum?

Die  $\text{N}=\text{N}$  Doppelbindung in Azoverbindungen können im Körper reduziert werden, die Doppelbindung wird gespalten und es entstehen Aromatische Amine. Die stehen wiederum unter Verdacht Krebs auszulösen. Praktisch sind nur noch Farbstoffe zugelassen, bei denen das entstehende Amin gut wasserlöslich ist und schneller ausgeschieden wird als der Metabolismus reagieren kann. Ob Azofarbstoffe das Aufmerksamkeitsdefizit Syndrom auslösen können ist umstritten, da solche grellbunten Lebensmittel normalerweise auch massiv Zucker enthalten.

Guten Appetit!

D. Weiß