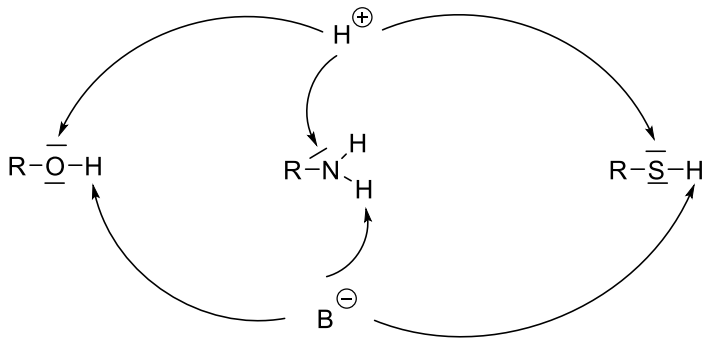
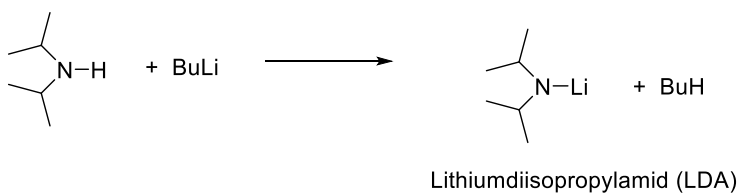
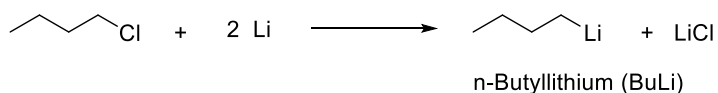
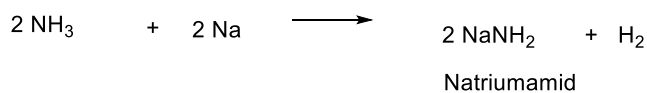
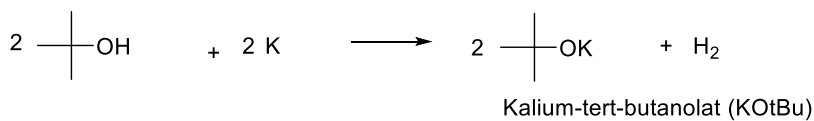
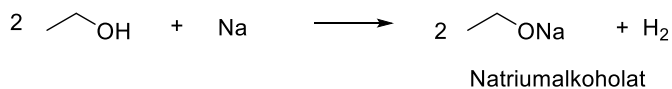


Basen

Amine gehören, genau wie die Alkohole und Mercaptane, zu den Verbindungen die sich leicht durch Nucleophile Substitution herstellen lassen. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine Gemeinsamkeit aus, Sie können sowohl Säuren (H^+) protoniert werden als auch durch Basen (B^-) deprotoniert werden.

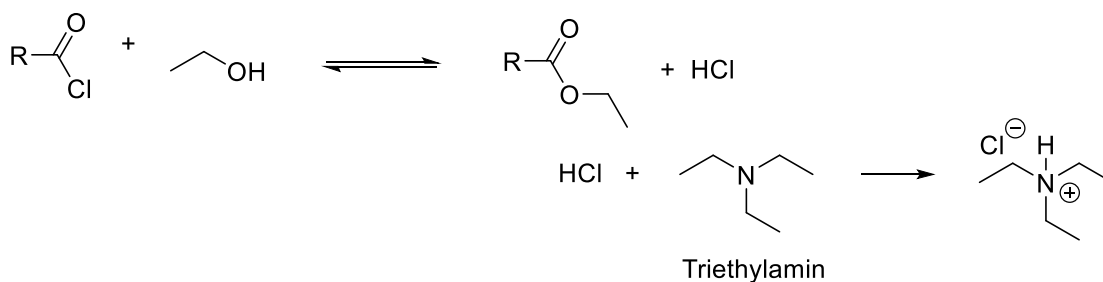


Es gibt also ein Säure-Base Gleichgewicht. Erinnern Sie sich, je stärker die Säure desto schwächer die korrespondierende Base. Dabei sinkt die Säurestärke von $R-SH$ über $R-OH$ zu $R-NH_2$. Es ist also leicht das Proton von $R-SH$ abzuspalten, dafür genügt schon Natriumcarbonat aber nur mit speziellen Methoden ist es möglich ein Proton vom Amin abzubekommen. Noch weniger sauer als Amine sind dann nur noch die Alkane die dafür aber auch superstarke Basen bilden. Eine einfache Methode zur Deprotonierung ist die Reaktion mit Alkalimetallen. Da hierbei Wasserstoff entsteht, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte. Für die Alkane reicht das aber auch nicht, hier muss man den Umweg über die Akylhalogenide gehen. Wenn Sie also eine Reaktion machen wollen, bei der Sie eine Base brauchen, haben Sie die Qual der Wahl, welche Base nehme ich? Wir werden darauf bei späteren Reaktionen noch zurückkommen.

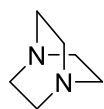
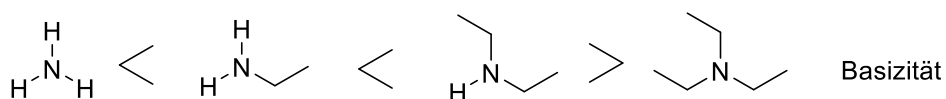


Im Labor lässt sich leicht das Natriumethanolat herstellen. Sie brauchen nur die berechnete Menge an Natrium in wasserfreiem Ethanol reagieren zu lassen und haben in wenigen Minuten eine definierte Konzentration an Base, gelöst in Ethanol. Kalium-tert-butanolat wird in analoger Weise aus tert-Butanol und Kalium hergestellt, wobei es der Umgang mit Kalium schon in sich hat und sich Kalium bei weitem nicht so zahm wie Natrium verhält. Für Natriumamid müssen Sie gasförmiges Ammoniak bei tiefen Temperaturen kondensieren und dann als Flüssigkeit mit Natrium umsetzen. Butyllithium schließlich verlangt konsequenten Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff, also eine spezielle Schutzgastechnik. Sie sehen, mit Ausnahme vom Natriumalkoholat, ist das nichts für ungeübte Chemiker. Zum Glück gibt es den Chemikalienhandel und KOtBu, BuLi und NaNH₂ können Sie kaufen wobei BuLi als gebrauchsfertige Lösung z. B. in Hexan angeboten wird. Lithiumdiisopropylamid schließlich kann man ebenfalls kaufen oder mal stellt es direkt vor der eigentlichen Umsetzung in situ her. Die jeweiligen Abkürzungen gehören zum allgemeinen Sprachgebrauch und die sollten Sie sich merken.

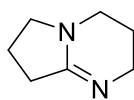
Bei zahlreichen Reaktionen wird eine Säure (z. B. HCl) abgespalten. Sie setzen dann die Base nur ein, um die freiwerdende Säure zu binden und dadurch das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Endprodukte zu verschieben (Massenwirkungsgesetz). Die Basenstärke muss nicht hoch sein, oft werden einfache Amine wie Triethylamin, Pyridin oder Imidazol eingesetzt.



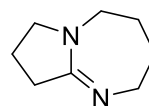
Die primäre Basizität von Aminen beruht auf dem freien Elektronenpaar, das eine Bindung mit dem Proton eingehen kann. Je größer die Elektronendichte am N ist, desto stärker tritt der basische Charakter hervor. Es gibt deshalb auch eine Reihenfolge wobei die Basizität zum Triethylamin wieder abnimmt. Dies ist ein sterischer Effekt der Ethylgruppen den man im Diazabicyclooctan (DABCO) nicht hat.



Diazabicyclooctan
(DABCO)



Diazabicyclononen
DBN



Diazabicycloundecen
DBU

Aufgabe 1: DBN und DBU sind noch stärkere Basen als einfache Amine. Versuchen Sie herauszufinden warum das so ist.