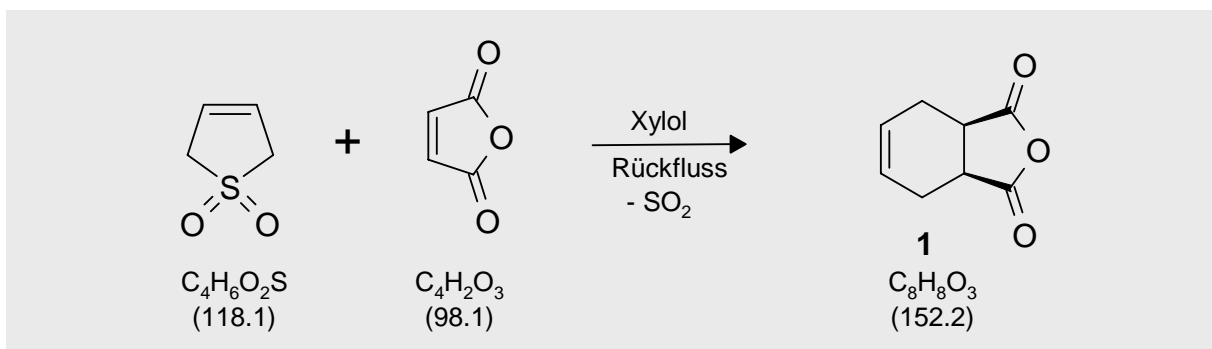


3.4.1 [4+2]-Cycloaddition von in situ erzeugtem 1,3-Butadien mit Maleinsäureanhydrid zu 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (1)



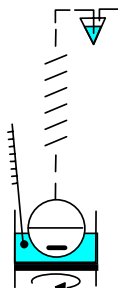
Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Edukt für 4.2.2.8

Chemikalien

Maleinsäureanhydrid	Schmp. 56 °C.
Δ^3 -Sulfolen	Schmp. 65–66 °C.
Xylole (Isomerenmischung)	Sdp. 136–140 °C, $d = 0.86$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 10 hPa.

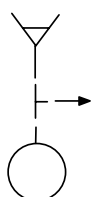
Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen!

Im Abzug werden in einem 100-ml-Kolben mit Rückflusskühler, Blasenzähler und Magnetrührstab 100 mmol Δ^3 -Sulfolen (11.81 g) und 75 mmol¹ (7.36 g) frisch sublimiertes, gepulvertes Maleinsäureanhydrid in 5 ml trockenem Xylole² (käufliches Isomerenmischung) suspendiert. Man rührt 5 bis 10 Minuten bei Raumtemperatur und erhitzt die Mischung anschließend vorsichtig im Ölbad, bis das Xylole schwach siedet. Da die Reaktion sehr heftig sein kann,³ darf auf keinen Fall überhitzt werden (bei zu stürmischem Verlauf kurzes Entfernen des Ölbad),⁴ nach ca. 30 min ist die Reaktion beendet.⁵

Isolierung und Reinigung

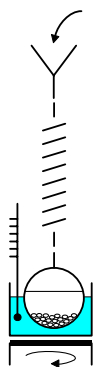


Man lässt das Reaktionsgemisch abkühlen, gibt 70 ml Xylole und 1.0 g Aktivkohle⁶ zu, erhitzt im Wasserbad bis zur Auflösung des Produktes und filtriert heiß mit Hilfe eines geraden Vorstoßes NS 29 mit aufgesetztem Hirschtrichter in einen 250-ml-Rundkolben NS 29 und wäscht mit wenig heißem Xylole nach ($\rightarrow \text{E}_1$).

Nach Zugabe eines Siedesteinchens wird die Mischung erneut bis zur Wiederauflösung evtl. ausgefallenen Produktes im Wasserbad erhitzt und – durch den Rückflusskühler – bis zur beginnenden Trübung mit Cyclohexan versetzt. Man lässt im Eisbad abkühlen, saugt ab ($\rightarrow \text{E}_2$) und trocknet das Produkt im Vakuumexsikkator. Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohproduktes **1** (Rohausbeute ca. 85%) werden bestimmt.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) ($\rightarrow \text{E}_2$)
- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK <2) ($\rightarrow \text{E}_2$)
- Toluol (Sdp. 111 °C, DK 2.4; im Wasserbad von 95 °C) ($\rightarrow \text{E}_2$)



Zur Umkristallisation löst man in einem 250-ml-Rundkolben das Rohprodukt in möglichst wenig siedendem Essigsäureethylester (aus einem Messzylinder durch den Rückflusskühler zugeben) und setzt dann langsam so viel Cyclohexan zu, bis in der heißen Lösung eine leichte Trübung verbleibt (etwa das vierfache Volumen). Nach dem Erkalten der Mischung (eventuell über Nacht) wird das Produkt abgesaugt und mit einem Essigsäureethylester/Cyclohexan-Gemisch (1:4) zweimal kurz nachgewaschen ($\rightarrow E_2$). Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator vergleicht man die Ausbeute und den Schmelzpunkt von **1a** mit dem des Rohprodukts. Ausbeute an **1**: 70–80%, Schmp. 102–104 °C.

- ¹ Lässt sich die Stöchiometrie begründen, kann ein Sulfolen-Überschuß stören?
- ² Nach welchen Gesichtspunkten wurde dieses Lösungsmittel ausgewählt?
- ³ Welche Reaktion ist es, die den stark exothermen Ablauf verursacht?
- ⁴ Man prüfe, ob während der Reaktion eine Gasentwicklung festzustellen ist, Nachweis, Identifizierung?
- ⁵ Wie lässt sich das Ende der Reaktion feststellen?
- ⁶ Welchem Zweck dient die Aktivkohle?

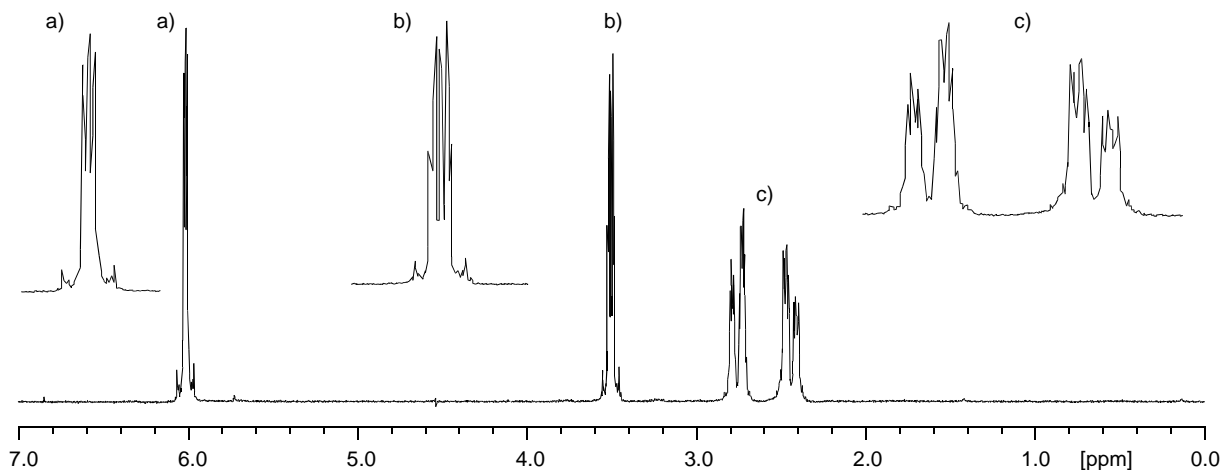
Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Filter und Filtrerrückstand \rightarrow Entsorgung (Org. Feststoffe).

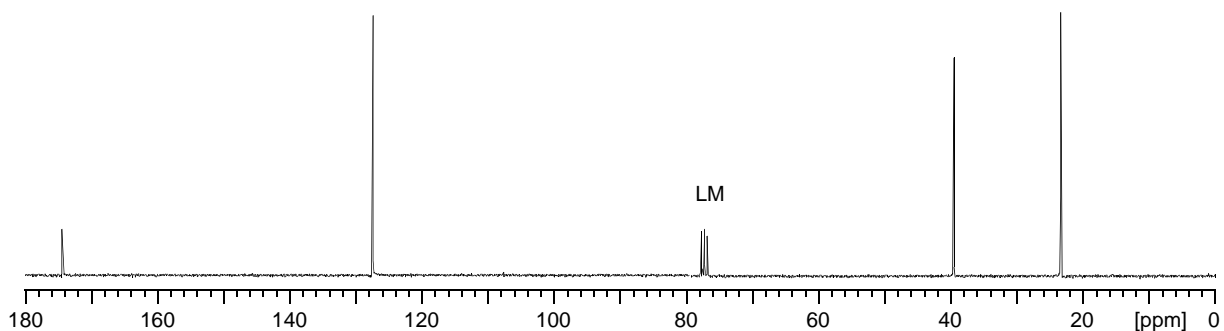
E₂: Mutterlauge und Lösungsmittelreste \rightarrow Entsorgung (RH).

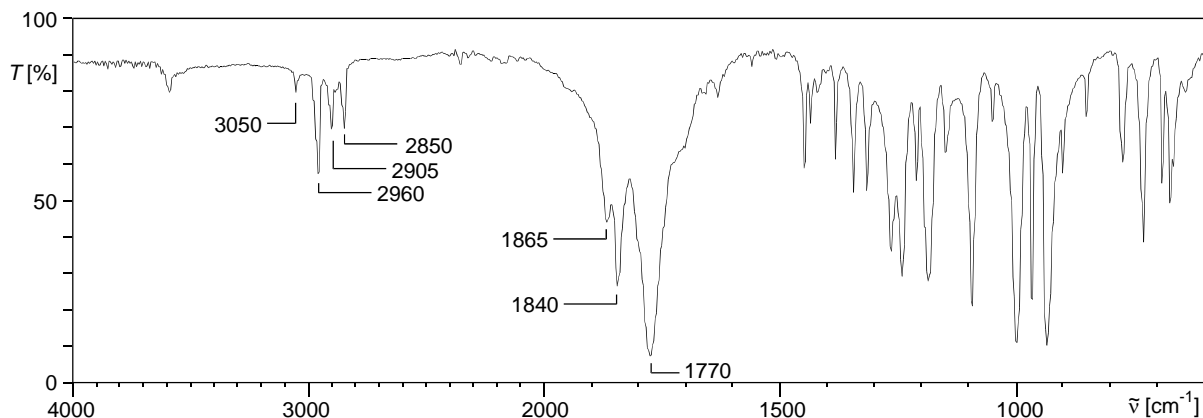
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **1** (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.23\text{--}2.38$ (2 H), $2.54\text{--}2.70$ (2 H), $3.33\text{--}3.45$ (2 H), $5.93\text{--}6.04$ (2H).

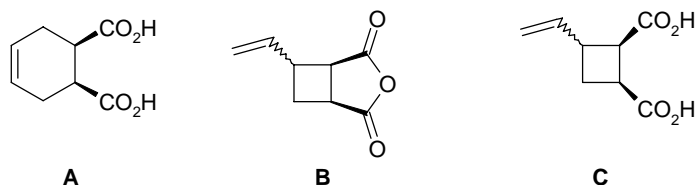


¹³C-NMR Spektrum von **1** (62.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 23.31$ (CH₂), 39.53 (CH), 127.64 (CH), 174.48 (C).



IR-Spektrum von 1 (KBr):

* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–C** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Der Feststoff Δ^3 -Sulfolen ist eine bequeme Quelle zur in situ-Erzeugung des gasförmigen 1,3-Butadiens. Δ^3 -Sulfolen, das in einer [4+1]-Cycloaddition aus 1,3-Butadien und Schwefeldioxid entsteht, unterliegt beim Erhitzen einer Cycloreversion. In Gegenwart eines genügend reaktiven Dienophils reagiert es in einer [4+2]-Cycloaddition.^[1] Nach den *Woodward-Hoffman*-Regeln handelt es sich bei der Thermolyse des Δ^3 -Sulfolens um eine sog. cheletrope Reaktion.^[2]

[1] T.E. Sample Jr., L.F. Hatch in *Organic Syntheses, Coll. Vol. 6* (Hrsg. W.E. Noland), J. Wiley & Sons, New York, **1988**, S. 454–458.

[2] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **1992**, S. 1031.