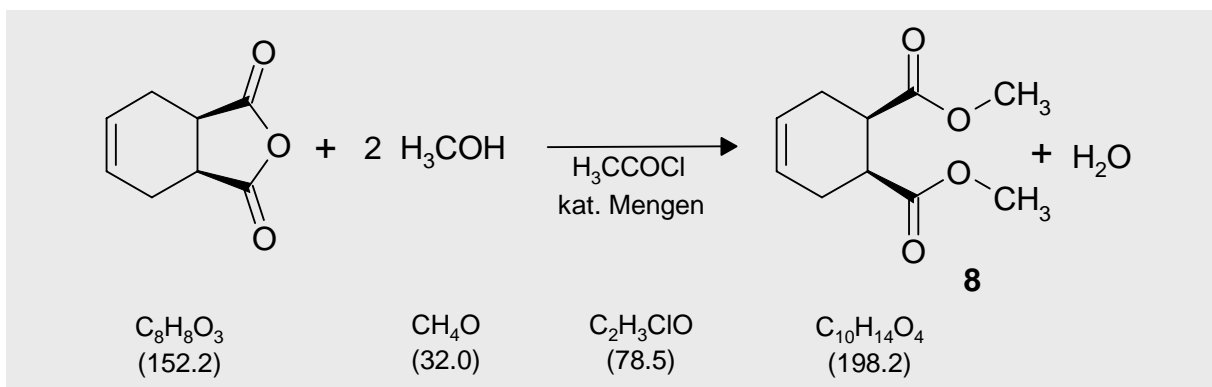


4.2.2.8 Umsetzung von 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid mit Methanol zu *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (8) in Gegenwart von Acetylchlorid



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Edukt für 4.2.2.9

Chemikalien

4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid
Methanol

Schmp. 102–104 °C, wird in [Versuch 3.4.1](#) dargestellt.

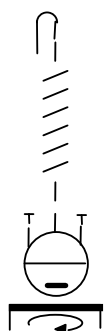
Sdp. 65 °C, $d = 0.79 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C 128 hPa. **Giftig beim Einatmen und Verschlucken.**

Acetylchlorid

Sdp. 78 °C, $d = 0.79 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C 59 hPa. Verursacht **Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

tert-Butylmethylether

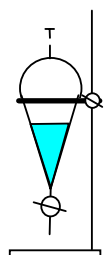
Sdp. 55 °C, $d = 0.74 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.



Durchführung

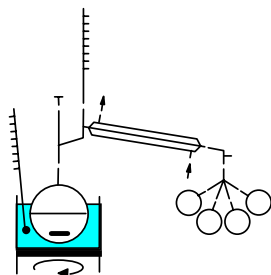
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler mit Trockenrohr legt man 40 ml wasserfreies Methanol vor und versetzt unter Rühren mit 2.0 ml Acetylchlorid.¹ Nach dem Abkühlen der Mischung gibt man über den seitlichen Schliff 30.0 mmol (4.57 g) 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid zu, rührt bis sich das Anhydrid gelöst hat und lässt über Nacht stehen.



Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird mit 70 ml *tert*-Butylmethylether und 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und bis zum Abklingen der heftigen Gasentwicklung gerührt. Danach wird in einen Scheidetrichter überführt und mit 30 ml Portionen gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Anschließend wird noch mit 20 ml Wasser gewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) wird das Lösungsmittel abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$), der ölige Rückstand wird in einen tarierten 10 ml Rundkolben überführt und die Lösungsmittelreste werden bei vermindertem Druck abgezogen. Ausbeute des Rohprodukts?



Das Rohprodukt wird in einer Mikrodestille mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert, Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt (Destillationsrückstand \rightarrow **E**₃). Man bestimme die Ausbeute (g, %) des Reinprodukts. Ausbeute an **8**: 60–70%, Sdp. 80–81 °C/0.1 hPa, 141–142 °C/27 hPa, $n_D^{20} = 1.4725$.

¹ Welche Funktion hat das Acetylchlorid?

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

E₁: Wässrige Phasen \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

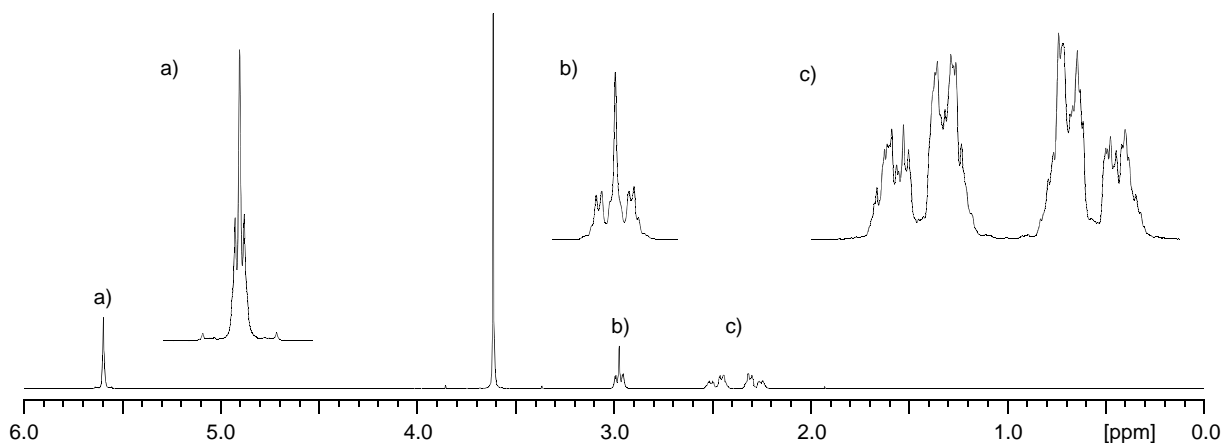
E₂: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₃: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RH).

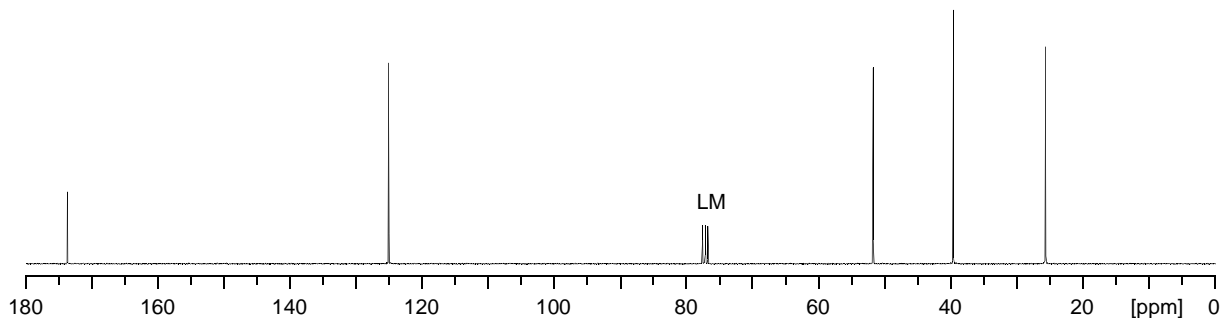
R₁: abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (*tert*-Butylmethylether).

Auswertung des Versuchs

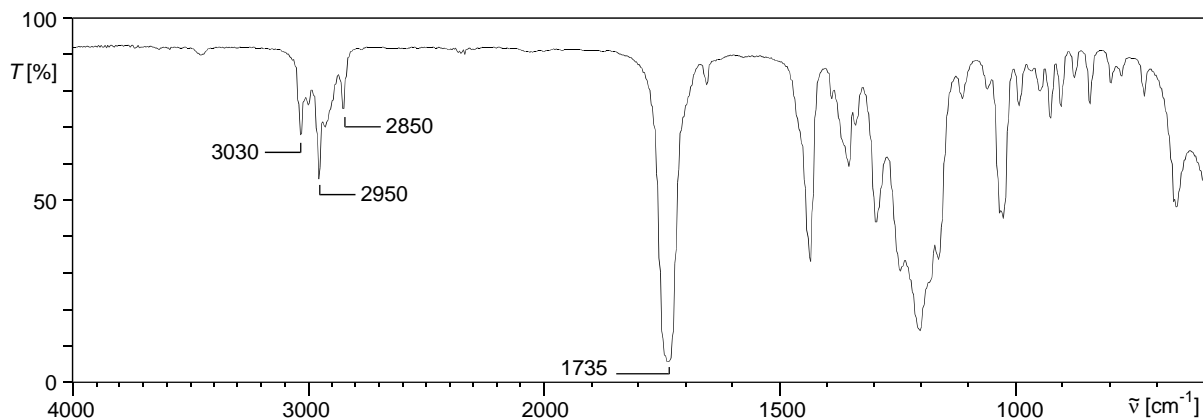
¹H-NMR-Spektrum von **8** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.21\text{--}2.35$ (2 H), 2.41–2.55 (2 H), 2.97 (2 H), 3.61 (6 H), 5.60 (2 H).



¹³C-NMR-Spektrum von **8** (75.5 MHz, CDCl₃): 25.67 (CH₂), 39.62 (CH), 51.76 (CH₃), 125.06 (CH), 173.66 (C).

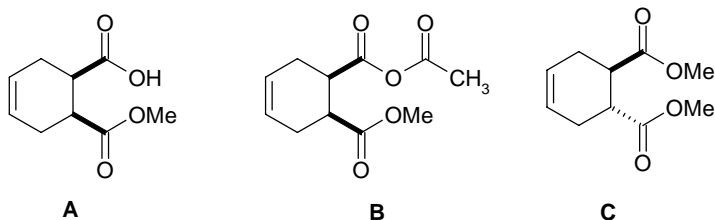


IR-Spektrum von 8 (Film):



* Formulieren Sie den zu **8** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A** und **B**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Acetylchlorid in Methanol ist eine milde HCl-Quelle für die sauer katalysierte Veresterung.^[1,2] Siehe auch [Einführung Kap. 4.2.2.](#)

[1] U. Gerlach, Th. Haubenreich, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1969–1980.

[2] A. Nudelman, Y. Bechor, E. Falb, B. Fischer, B.A. Wexler, A. Nudelman, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 471–474.