

Diels-Alder-Reaktion

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardmethoden

Geräte:

Standardgeräte, Metallbad

Chemikalien:

- Anthracen (3.0 g)
- Isoamylnitrit (3-Methylbutylnitrit) (6 mL)
- 1,2-Dimethoxyethan (Ethylenglycol-dimethylether) (60 mL)
- Anthranilsäure (2-Aminobenzoessäure) [aus Versuch 13-03] (7.8 g)
- Maleinsäure-anhydrid (1.5 g)
- Triethylglycoldimethylether ("Triglyme" Kp. 222 °C) (30 mL)
- Ethanol (30 mL)
- 20%iges Ethanol (ca. 150 mL)
- Natronlauge (9.0 g Natriumhydroxid auf 120 mL Wasser)

Warnhinweise:

Anthracen ist gesundheitsschädlich. Anthranilsäure ist hautreizend. Maleinsäure-anhydrid ist ein Reizstoff und hat allergene Wirkung. Isoamylnitrit ist giftig und sehr geruchsbelästigend.

Führen Sie die Umsetzung in Teil 1 im gut ziehenden Abzug aus!

Hinweis:

Stellen Sie 20%iges Ethanol und die angegebene Natronlauge vor Beginn des Versuchs her (Verschlossen aufbewahren!)

Ausführung:

Teil 1:

In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden Anthracen (3.0 g), Isoamylnitrit (3 mL) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) (30 mL) eingebracht und unter langsamem Rühren zum Sieden erhitzt.

(Es schadet nichts, dass sich das Anthracen dabei nicht vollständig auflöst).

Innerhalb von ca. 45 min wird zu der siedenden Mischung eine Lösung von Anthranilsäure (3.9 g) in DME (15 mL) hinzutropft.

Die Lösung wird abgekühlt, mit weiterem Isoamylnitrit (3 mL) versetzt und erneut zum Sieden erhitzt. Innerhalb einer weiteren Stunde wird nochmals eine Lösung von Anthranilsäure (3.9 g) in DME (15 mL) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 min unter Rückfluss gekocht, etwas abgekühlt und dann mit Ethanol (15 mL) und der Hälfte der oben angegebenen Natronlauge (60 mL) versetzt. Die braune alkalische Mischung wird im Eis-Wasser-Bad auf 0 °C abgekühlt und der Niederschlag abgesaugt und mit 20%igem Ethanol gewaschen. Das erhaltene Produkt A wird im Exsikkator ausgiebig getrocknet.

Ausbeute: g Schmelzpunkt.: °C

Entsorgungshinweis:

Das Filtrat wird zu den organischen Lösungsmittelabfällen gegeben.

Prüfen Sie die Substanz dünnschichtchromatographisch auf Einheitlichkeit (Laufmittel: Petrolether) Bewahren Sie eine kleine Probe zur Abgabe bei Ihrem Assistenten auf und setzen Sie den Rest weiter um!

Teil 2:

Das Produkt A wird in einem 250-mL-Kolben mit Rückflusskühler zusammen mit Maleinsäureanhydrid (1.5 g) und Triglyme (30 mL) in einem Metallbad langsam erwärmt und 10 min unter Rückfluss gekocht (bei wieviel °C?). Nach dem Abkühlen auf etwa 90 °C wird durch den Kühler vorsichtig mit Ethanol (15 mL) und dem Rest der angegebenen Natronlauge (60 mL) versetzt.

Die alkalische Mischung wird auf 0 °C abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit 20%igem Ethanol gewaschen. Das erhaltene Produkt wird im Vakuum ausgiebig getrocknet.

Ausbeute: g

Die Substanz wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: g Schmelzpunkt.: °C

Fragen vor der Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an!
2. Geben Sie Erklärungen,
 - a) weshalb die Anthranilsäure nicht vorgelegt, sondern langsam zugetropft wird,
 - b) weshalb das relativ teure DME und Triglyme bei diesen Reaktionen als Lösungsmittel eingesetzt wird und
 - c) weshalb es notwendig ist, das Produkt A mit Maleinsäureanhydrid umzusetzen? (*Was geschieht dabei?*).
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!
4. Wie unterscheiden sich Edukte und Produkt im IR- und ^1H -NMR-Spektrum?

Aufgaben nach der Durchführung des Versuchs:

5. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 3!

Weiterführende Frage:

Wie würden Sie Anthranilsäure herstellen?

Literatur:

L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85(10), 1549-1549.

Fieser, Williamson, *Org. Exp.* 281-284.