

Darstellung von Thiomaleinsäureanhydrid

Chemikalien

Tab. 1. Chemikalien. – Edukte und Hilfsstoffe.

| | | |
|--|--|---|
| 20,0 mL (0,275 mol) Furan | R: 12, 26, 40 S: 9, 16, 33, 36/37/39, 45 F: 8, 9, 23 [110-00-9] | $Kp=31-33\text{ °C}$ $d_4^{20}=0,936\text{ g/mL}$ $n_D^{20}=1,421$ $M_r=68,08\text{ g/mol}$ |
| 16,0 g (0,163 mol) Maleinsäureanhydrid | R: 22, 34, 42/43 S: 22, 26, 36/37/39, 45 F: 21 [108-31-6] | $Fp=52-54\text{ °C}$ $M_r=98,06\text{ g/mol}$ |
| 37,4 g (0,180 mol) Natriumsulfid | R: 31, 34, 50 S: 26, 45, 61 F: 3, 8, 9, 23 [1313-84-4] | $M_r=78,04+aq\text{ g/mol}$ |
| 100 mL Chloroform | R: 22, 38, 40, 48/20/22 S: 36/37 F: – [67-66-3] | $Kp=60-62\text{ °C}$ $d_4^{20}=1,485-1,489\text{ g/mL}$ $n_D^{20}=1,444-1,446$ $M_r=119,38\text{ g/mol}$ |
| Salzsäure, 20% | R: 34, 37 S: 26, 45 F: – [7647-01-0] | $d_4^{20}=1,10-1,12\text{ g/mL}$ $M_r=36,46\text{ g/mol}$ |
| Diethylether | R: 12, 19, 22, 66, 67 S: 9, 16, 29, 33 F: – [60-29-7] | $Kp=34-36\text{ °C}$ $d_4^{20}=0,714\text{ g/mL}$ $n_D^{20}=1,353$ $M_r=74,12\text{ g/mol}$ |

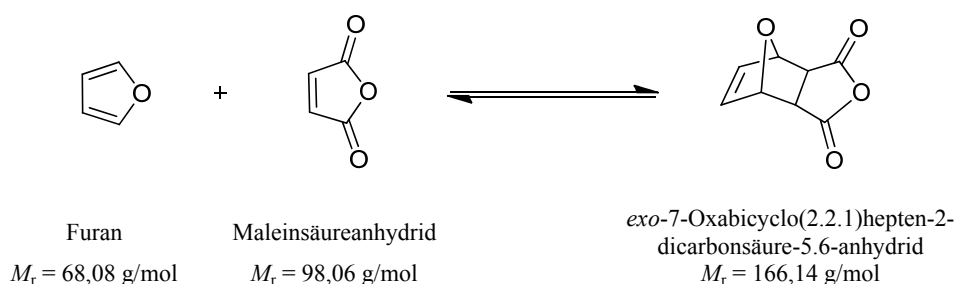
Tab. 2. Chemikalien. – Zwischenprodukt und Produkt.

| | | |
|--|----------------------|---|
| <i>exo</i> -7-Oxabicyclo(2.2.1)hept-2-dicarbonsäure-5.6-anhydrid | R: – S: – F: – | $Fp=101-104\text{ °C}$ $M_r=166,14\text{ g/mol}$ |
| Thiomaleinsäureanhydrid | R: – S: – F: – | $Fp=28\text{ °C}$ $Kp_{15}=70-80\text{ °C}$ $M_r=114,13\text{ g/mol}$ |

Einleitung

Thiomaleinsäureanhydrid ist nicht auf direktem Weg aus Maleinsäureanhydrid zugänglich (Bildung von Maleinsäure bzw. Thiomaleinsäure). Zu seiner Darstellung wird von *exo*-7-Oxabicyclo(2.2.1)hepten-2-dicarbonsäure-5.6-anhydrid, dem DIELS-ALDER-Addukt aus Furan und Maleinsäureanhydrid, ausgegangen. Nach Substitution des Ringsauerstoffatoms durch Schwefel erfolgt die Produktgewinnung durch eine Retro-DIELS-ALDER-Reaktion.

Reaktionsgleichung 1. Stufe



Reaktionsmechanismus 1. Stufe

Exo-7-Oxabicyclo(2.2.1)hept-2-dicarbonsäure-5.6-anhydrid wird aus Furan **1** und Maleinsäureanhydrid **2** mittels einer DIELS-ALDER-Reaktion dargestellt. Darunter wird eine [4+2]-Cycloaddition eines so genannten Dienophils (hier Maleinsäureanhydrid) an ein 1,3-Dien (hier Furan) verstanden; das Reaktionsprodukt **4** wird als DIELS-ALDER-Addukt bezeichnet. Elektronenliefernde Gruppen am Dien und elektronenziehende Gruppen (hier die Anhydrid-Gruppe) am Dienophil steigern das Reaktionsvermögen (normaler Elektronenbedarf); Lösemittelinflüsse werden kaum gefunden. Die hohe Reaktivität des Diens ist hier nicht auf elektronische Effekte zurückzuführen, sondern auf die Fixierung der für die Reaktion notwendigen cisoiden Form.

Allgemein wird ein Vierzentrenmechanismus mit einem nicht nachzuweisenden sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand **3** bei der reversibel verlaufenden Reaktion angenommen. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Anhydridgruppe entsteht das thermodynamisch stabilere *exo*-Addukt **4** (*product-development control*).

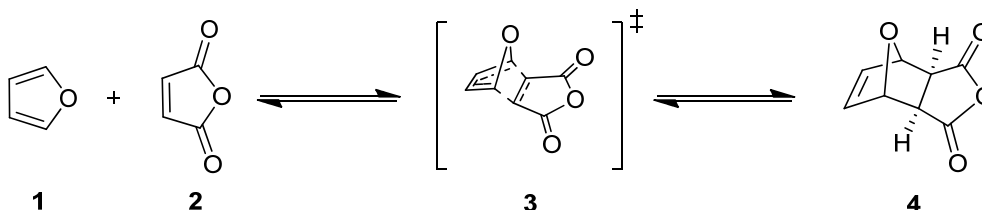


Abb. 2. Reaktionsmechanismus. – DIELS-ALDER-Reaktion.

Versuchsdurchführung 1. Stufe

In einem 100 mL-Rundkolben wurden unter gelindem Erwärmen 16,0 g (0,163 mol, 1,0 eq.) Maleinsäureanhydrid in einer Mischung aus 20,0 mL (0,275 mol, 1,7 eq.) Furan und 20,0 ml absoluten Diethylether gelöst und

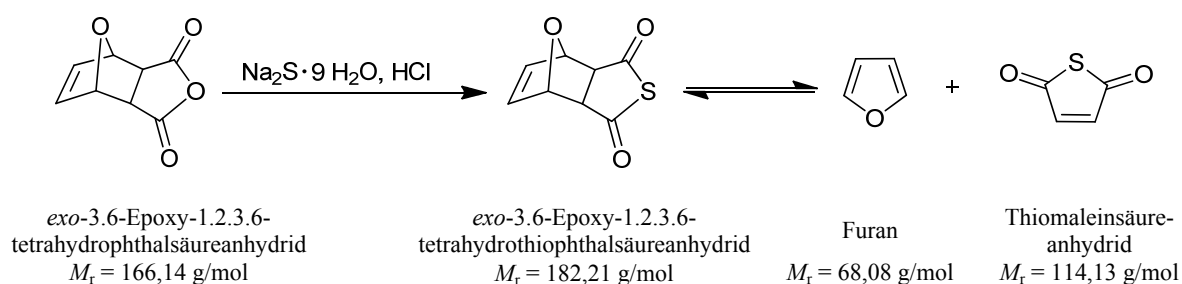
anschließend 1 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Die entstandenen weißen, nadelförmigen Kristalle wurden abgesaugt und bei etwa 40 Pa getrocknet.

Auswertung 1. Stufe

Tab. 3. Auswertung. – Zwischenproduktausbeute und Zwischenprodukteigenschaften.

| | | |
|---|------------|--|
| theoretische Ausbeute: | 27,1 g | (0,163 mol) |
| Literatursausbeute [1]: | 17,6 g | (0,106 mol, 65,0% der Theorie) |
| experimentelle Ausbeute: | 18,6 g | (0,112 mol, 68,6% der Theorie, 105,7% der Literatur) |
| Literaturschmelzpunkt [1], <i>Fp</i> : | 101-104 °C | |
| experimenteller Schmelzpunkt, <i>Fp</i> : | 103 °C | |

Reaktionsgleichung 2. Stufe



Reaktionsmechanismus 2. Stufe

Die Substitution des Ringsauerstoffatoms durch Schwefel im *exo*-7-Oxabicyclo(2.2.1)hepten-2-dicarbonsäure-5,6-anhydrid **1** erfolgt säurekatalysiert. Zunächst greift ein Hydrogensulfid-Ion **2** nucleophil am positiv polarisierten Carbonylkohlenstoffatom (Elektrophil) unter Ringöffnung an. Nach Umprotonierung und weiterer Protonierung stabilisiert sich die entstandene Spezies **5** unter Wasserabspaltung (gute Abgangsgruppe) durch eine intramolekulare $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion zu **6**.

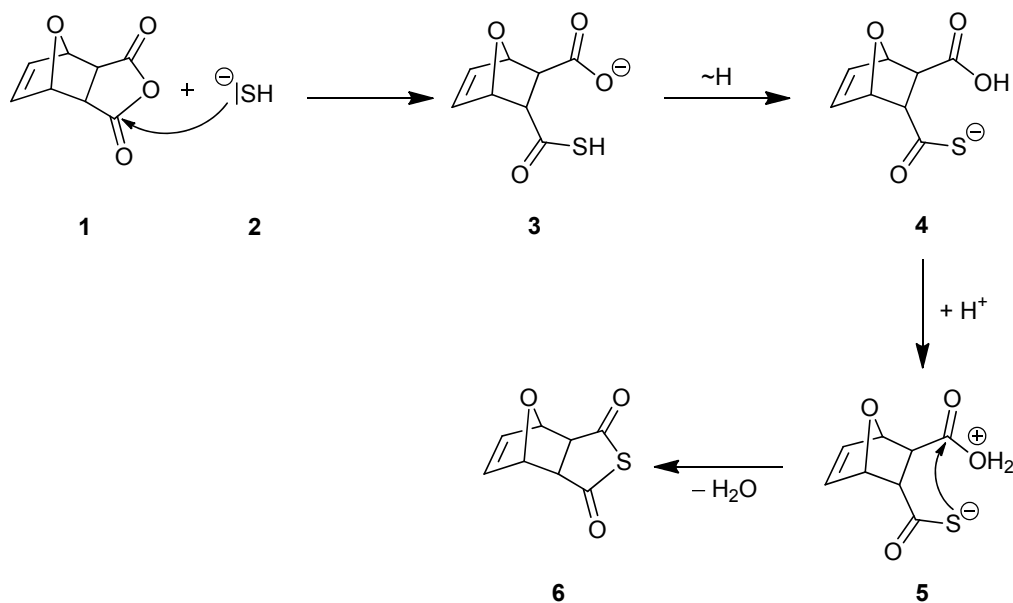


Abb. 3. Reaktionsmechanismus. – Säurekatalysierte Substitutionsreaktion.

Die als DIELS-ALDER-Addukt aus Furan und Thiomaleinsäure aufzufassende Spezies **6** wird thermisch in einer Retro-DIELS-ALDER-Reaktion in Furan **7** und Thiomaleinsäureanhydrid **8** überführt. Die Triebkraft der Reaktion nimmt mit steigender Temperatur aufgrund der Reaktionsentropie (aus einem Molekül entstehen zwei) zu.

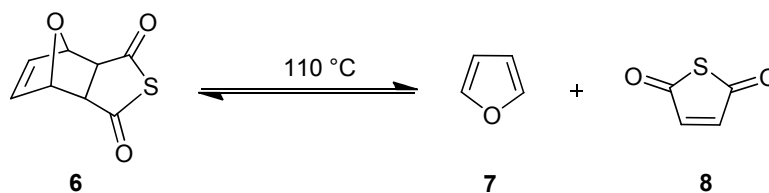


Abb. 4. Reaktionsmechanismus. – Retro-DIELS-ALDER-Reaktion.

Versuchsdurchführung 2. Stufe

In einem Mörser wurden 18,5 g (0,111 mol, 1,0 eq.) *exo*-3.6-Epoxy-1.2.3.6-tetrahydrophthalsäureanhydrid **2** h mit 37,4 g (0,180 mol, 1,6 eq) Natriumhydrogensulfid verrieben. Die dabei entstandene hellbraune Paste wurde in 200 mL 20%iger Salzsäure aufgelöst. Die Lösung wurde mit Chloroform (4x50 mL) extrahiert, der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende zähflüssige Öl wurde bei 2 kPa und 100 °C destilliert.

Auswertung 2. Stufe

Tab. 4. Auswertung. – Produktausbeute und Produkteigenschaften.

| | | |
|--|----------|--|
| theoretische Ausbeute: | 12,7 g | (0,111 mol) |
| Literaturausbeute [1]: | 3,3 g | (0,028 mol, 25,6% der Theorie) |
| experimentelle Ausbeute: | 1,2 g | (0,010 mol, 9,4% der Theorie, 36,4% der Literatur) |
| Literaturschmelzpunkt [1], <i>Fp</i> : | 28 °C | |
| experimenteller Schmelzpunkt, <i>Fp</i> : | 28 °C | |
| Literatursiedepunkt [1], <i>Kp₁₅</i> : | 70-80 °C | |
| experimenteller Siedepunkt, <i>Kp₁₁</i> : | 65-70 °C | |

Literatur

[1] Y. Tamura, K. Imanisill, *Synthesis* **1977**, *8*, 559.