

2.12A

Herstellung von *N*-Phenylmaleimid

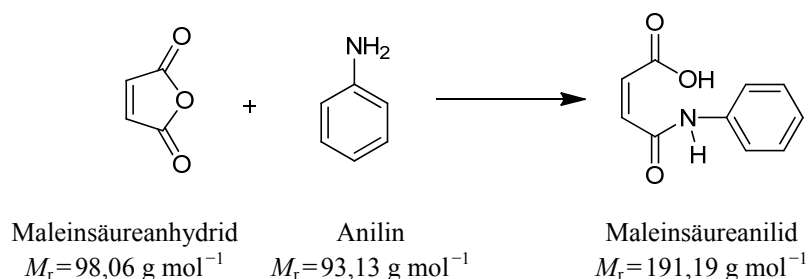
Chemikalien

19,6 g (0,2 mol) Maleinsäureanhydrid	R: 22, 36, 37, 38, 42 S: 22, 28, 39	<i>F_p</i> = 52-54 °C
18,6 g (0,2 mol) Anilin	R: 20, 21, 22, 40, 48, 50 S: 28, 36, 37, 45, 61	<i>K_p</i> = 70-71 °C
MTBE	R: 11, 36, 37, 38, S: 9, 16, 26, 29, 33, 36	<i>K_p</i> = 55 °C
Essigsäureanhydrid	R: 10, 34 S: 26, 45	<i>K_p</i> = 136-138 °C
Natriumacetat	R: – S: 22, 24, 25	
Petrolether	R: 11 S: 9, 16, 29, 33	<i>K_p</i> = 30-70 °C
Cyclohexan	R: 11 S: 9, 16, 33	<i>K_p</i> = 80-81 °C

R 10:	Entzündlich
R 11:	Leichtentzündlich
R 20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 21:	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
R 22:	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 23:	Giftig beim Einatmen
R 24:	Giftig beim Berühren mit der Haut
R 25:	Giftig beim Verschlucken
R 34:	Verursacht Verätzungen
R 36:	Reizt die Augen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
R 40:	Irreversibler Schaden möglich
R 42:	Sensibilisierung durch Einatmen möglich
R 48:	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
R 50:	Sehr giftig für Wasserorganismen
S 9:	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 16:	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 22:	Staub nicht einatmen
S 24:	Berührung mit der Haut vermeiden
S 25:	Berührung mit den Augen vermeiden
S 26:	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
S 28:	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen
S 29:	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 33:	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
S 36:	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
S 39:	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 45:	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen
S 61:	Freisetzung in die Umwelt vermeiden

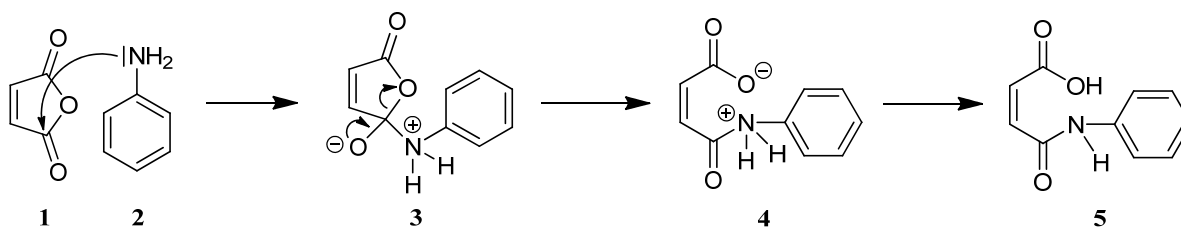
Herstellung von Maleinsäureanilid

Reaktionsgleichung:



Reaktionsmechanismus:

Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs im Anilin **2** greift das positiv polarisierte Carbonylkohlenstoffatom des Maleinsäureanhydrids **1** nucleophil an; unter Umhybridisierung entsteht eine tetraedrische Koordination des Kohlenstoffatoms in der Übergangsstufe **3**. Durch die Rückbildung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung kommt es zur Ringspaltung. Die so entstandene Zwischenstufe **4** stabilisiert sich durch Protonenumlagerung zum Produkt **5**.



Durchführung:

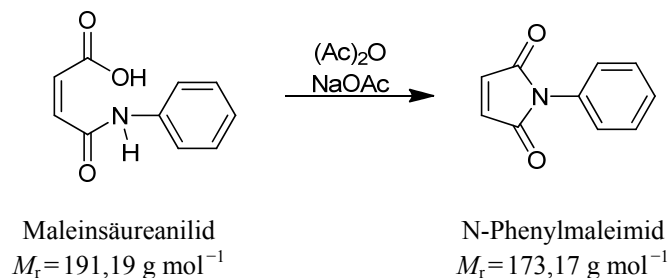
In einem Dreihalskolben wurden zu einer Lösung von 9,8 g Maleinsäureanhydrid in 110 mL MTBE unter Rühren 9,3 g Anilin, in 10 mL MTBE gelöst, zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde im Eisbad gekühlt und anschließend das gelblich-weiße Produkt abgesaugt.

Auswertung:

Einwaage an Anilin:	9,8 g (0,1 mol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	19,12 g
Literaturausbeute:	18,55 g (97% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	17,52 g (91,6 mmol; 91,6% der Theorie, 94,4% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt:	201-202 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	(> 180 °C)

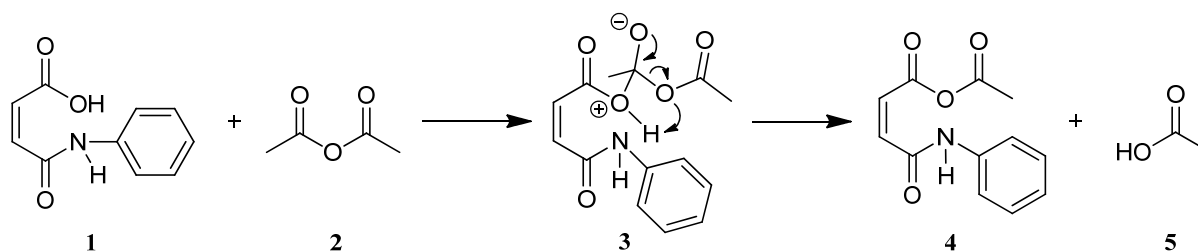
Herstellung von N-Phenylmaleimid

Reaktionsgleichung:

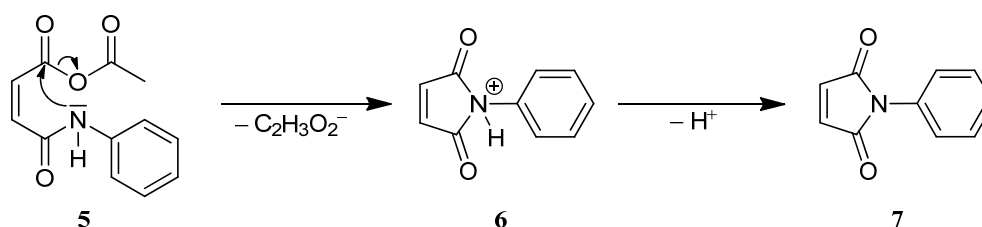


Reaktionsmechanismus:

Eines der freien Elektronenpaare am Hydroxysauerstoffatom des Maleinsäureanilids **1** greift nucleophil das Carbonylkohlenstoffatom des Essigsäureanhydrids **2** an. Unter Freisetzung von Essigsäure **5** wird die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung in der Zwischenstufe **4** wiederhergestellt.



Die auf diese Weise entstandene Ester-Gruppe ist eine bessere Abgangsgruppe als zuvor die Hydroxy-Gruppe. Unter Abspaltung eines Acetat-Anions erfolgt ein intramolekularer Ringschluss, indem das freie Elektronenpaar am Stickstoff nucleophil das δ -Carbonylkohlenstoffatom angreift. Die dadurch gebildete Zwischenstufe **6** stabilisiert sich unter Abspaltung eines Protons zum Produkt **7**.



Die Gesamtreaktion zur Darstellung von *N*-Phenylmaleimid wird als Aminolyse bezeichnet.

Durchführung:

In einem 100 mL Kolben wurden 33,5 mL Essigsäureanhydrid und 3,25 g wasserfreies Natriumacetat vorgelegt und 15,8 g Maleinsäureanilid unter Rühren zugegeben. Nach dem Erhitzen auf 100 °C für 30 min. wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde in 65 mL Eiswasser gegossen und das ausfallende Produkt wurde abgesaugt und mehrmals mit Eiswasser und Petrolether gewaschen. Zum Schluss wurde das Produkt aus Cyclohexan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Auswertung:

Einwaage an Maleinsäureanilid:	15,8 g (82,6 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	14,31 g
Literaturausbeute:	10 g (70 % der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	9,49 g (54,8 mmol; 66,3 % der Theorie, 94,9 % der Literatur)
Literaturschmelzpunkt:	89 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	87-88 °C

Literatur

- [1] M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, M. J. Mitchell, *Org. Synth.* **1961**, *41*, 93;
M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, M. J. Mitchell, *Org. Synth.* **1973**, *Coll. Vol. 5*, 944.