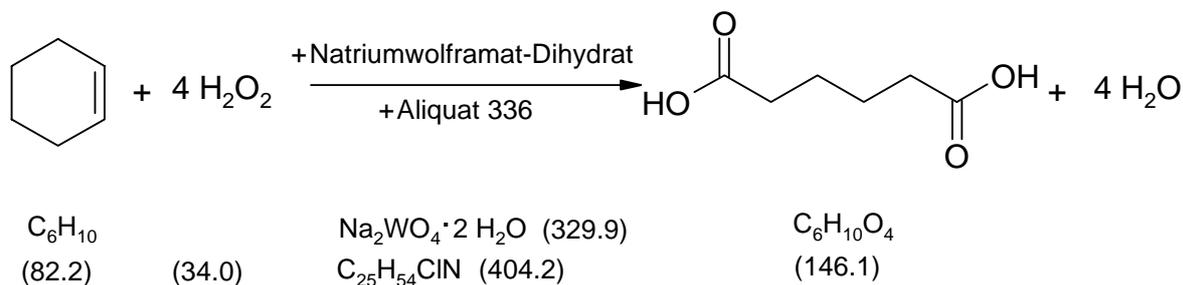


4009 Synthese von Adipinsäure aus Cyclohexen



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Oxidation, Phasentransferkatalyse
 Peroxid, Alken, Carbonsäure

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Erhitzen unter Rückfluss, Umkristallisieren, Abfiltrieren, Abrotieren, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

25 mL Zweihalskolben oder 25 mL Rundkolben mit Anschützaufsatz, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Rückflusskühler, Büchnertrichter, Absaugflasche, Exsikkator, Ölbad

Chemikalien

Cyclohexen (Sdp. 83 °C)	0.82 g (1.0 mL, 10 mmol)
Wasserstoffperoxid 30% (Sdp. 107 °C)	4.4 mL (43 mmol)
Natriumwolframat-Dihydrat	44 mg (0.13 mmol)
Methyltrioctylammoniumchlorid (Aliquat 336 oder Adogen 464)	0.03 g (0.07 mmol)
Schwefelsäure (0.5 M)	0.30 mL (0.15 mmol)

Durchführung der Reaktion

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Magnetrührstab werden 0.03 g (0.07 mmol) Methyltrioctylammoniumchlorid eingewogen. Man setzt auf den Rundkolben einen Anschützaufsatz mit Rückflusskühler auf dem gebogenen Arm. Man gibt 0.30 mL (0.15 mmol) 0.5 M Schwefelsäure zu und rührt 5 Minuten bei Raumtemperatur. Dann gibt man durch den freien Schliff des Anschützaufsatzes 44 mg (0.13 mmol) Natriumwolframat-Dihydrat und 4.4 mL (43 mmol) Wasserstoffperoxid zu und rührt weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur. Anschließend wird 1.0 mL (10 mmol) Cyclohexen zugegeben und unter Rühren bei 110 °C Ölbadtemperatur 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird abgekühlt und zum Auskristallisieren der Adipinsäure über Nacht in den Kühlschrank (4 °C) gestellt. Der Feststoff wird mit einem Büchnertrichter abgesaugt, mit wenig Wasser (1 mL) gewaschen und im Exsikkator über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 920 mg (6.30 mmol, 63%); Schmp. 154 °C, weiße Kristalle

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig, schwermetallhaltig

Zeitbedarf

4-5 Stunden, Auskristallisieren über Nacht

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen der Reaktionslösung

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)**Geräte**

100 mL Dreihalskolben, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Rückflusskühler, Büchnertrichter, Absaugflasche, Rotationsverdampfer, Exsikkator, Ölbad

Chemikalien

Cyclohexen (Sdp. 83 °C)	8.22 g (10.1 mL, 100 mmol)
Wasserstoffperoxid 30% (Sdp. 107 °C)	44.0 mL (430 mmol)
Natriumwolframat-Dihydrat	0.44 g (1.3 mmol)
Methyltrioctylammoniumchlorid (Aliquat 336, oder Adogen 464)	0.61 g (1.5 mmol)
Schwefelsäure (0.5 M)	3.0 mL (1.5 mmol)
Aceton (Sdp. 56.2 °C) zum Umkristallisieren	etwa 100 mL

Durchführung der Reaktion

In einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetprührstab werden 0.61 g (1.5 mmol) Methyltrioctylammoniumchlorid eingewogen. Man setzt den Rückflusskühler auf, gibt 3.0 mL (1.5 mmol) 0.5 M Schwefelsäure zu und rührt 5 Minuten bei Raumtemperatur. Dann gibt man 0.44 g (1.3 mmol) Natriumwolframat-Dihydrat und 44.0 mL (430 mmol) Wasserstoffperoxid zu und rührt weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur. Anschließend werden 8.22 g (10.1 mL, 100 mmol) Cyclohexen zugegeben. Unter Rühren wird bei 110 °C (Ölbad) 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird abgekühlt und zum Auskristallisieren der Adipinsäure über Nacht in den Kühlschrank (4 °C) gestellt. Der Feststoff wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und mit 10 mL Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer auf die Hälfte des Volumens eingengt und ebenfalls in den Kühlschrank gestellt. Wenn sich aus der eingengten Mutterlauge Kristalle abscheiden, werden sie abgesaugt und mit der Hauptfraktion vereinigt. Die vereinigten Kristallfraktionen werden im Exsikkator getrocknet.

Rohausbeute: 12.2 g

Das Rohprodukt wird aus etwa 100 mL Aceton umkristallisiert. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer eingengt; eventuell fällt eine weitere Kristallfraktion aus, deren Reinheit (z.B. Schmp.) getrennt zu prüfen ist.

Ausbeute: 10.5 g (71.9 mmol, 72%,); Schmp. 152 °C, weiße Kristalle

Abfallbehandlung**Recycling**

Das Aceton der Mutterlauge wird abrotiert, gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig, schwermetallhaltig
Rückstand aus der Mutterlauge der Umkristallisation	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenfrei

Zeitbedarf

6-7 Stunden, Auskristallisieren über Nacht

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen der Reaktionslösung.

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 1 mol)**Geräte**

1 L Zwei- oder Dreihalskolben, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Rückflusskühler, Büchnertrichter, Absaugflasche, Rotationsverdampfer, Exsikkator, Ölbad

Notwendige Chemikalien

Cyclohexen (Sdp. 83 °C)	82.2 g (101 mL, 1.00 mol)
Wasserstoffperoxid 30% (Sdp. 107 °C)	440 mL (4.30 mol)
Natriumwolframat-Dihydrat	4.4 g (13 mmol)
Methyltrioctylammoniumchlorid (Aliquat 336,	

oder Adogen 464)	6.1 g (15 mmol)
Schwefelsäure (0.5 M)	30 mL (15 mmol)
Aceton (Sdp. 56.2 °C) zum Umkristallisieren	etwa 1.0 L

Durchführung der Reaktion

In einem 1 L Dreihalskolben mit Magnetrührstab werden 6.1 g (15 mmol) Methyltrioctylammoniumchlorid eingewogen. Man setzt den Rückflusskühler auf, gibt 30 mL (15 mmol) 0.5 M Schwefelsäure zu und rührt 5 Minuten bei Raumtemperatur. Dann gibt man 4.4 g (13.2 mmol) Natriumwolframat-Dihydrat und 440 mL (4.30 mol) Wasserstoffperoxid zu und rührt weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur. Anschließend werden 82.2 g (101 mL, 1.00 mol) Cyclohexen zugegeben. Unter Rühren wird bei 110 °C (Ölbad) 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird abgekühlt und zum Auskristallisieren der Adipinsäure über Nacht in den Kühlschrank (4 °C) gestellt. Der Feststoff wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und mit 50 mL Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer auf die Hälfte des Volumens eingengt und ebenfalls in den Kühlschrank gestellt. Wenn sich aus der eingengten Mutterlauge Kristalle abscheiden, werden sie abgesaugt und mit der Hauptfraktion vereinigt. Die vereinigten Kristallfraktionen werden im Exsikkator getrocknet.

Rohausbeute: 123 g, Schmp. 146 °C

Das Rohprodukt wird aus etwa 1000 mL Aceton umkristallisiert. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer eingengt; eventuell fällt eine weitere Kristallfraktion aus, deren Reinheit (z.B. Schmp.) getrennt zu prüfen ist.

Ausbeute: 105 g (0.719 mol, 72%); weiße Kristalle, Schmp. 154 °C

Abfallbehandlung

Recycling

Das Aceton der Mutterlauge wird abrotiert, gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig, schwermetallhaltig
Rückstand aus der Mutterlauge der Umkristallisation	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenfrei

Zeitbedarf

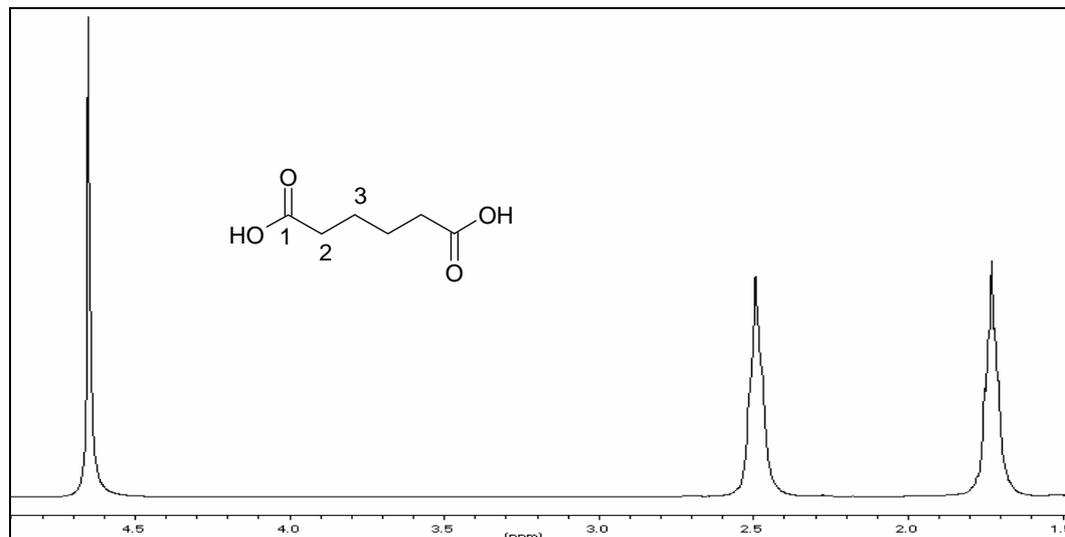
6-7 Stunden, Auskristallisieren über Nacht

Unterbrechungsmöglichkeit

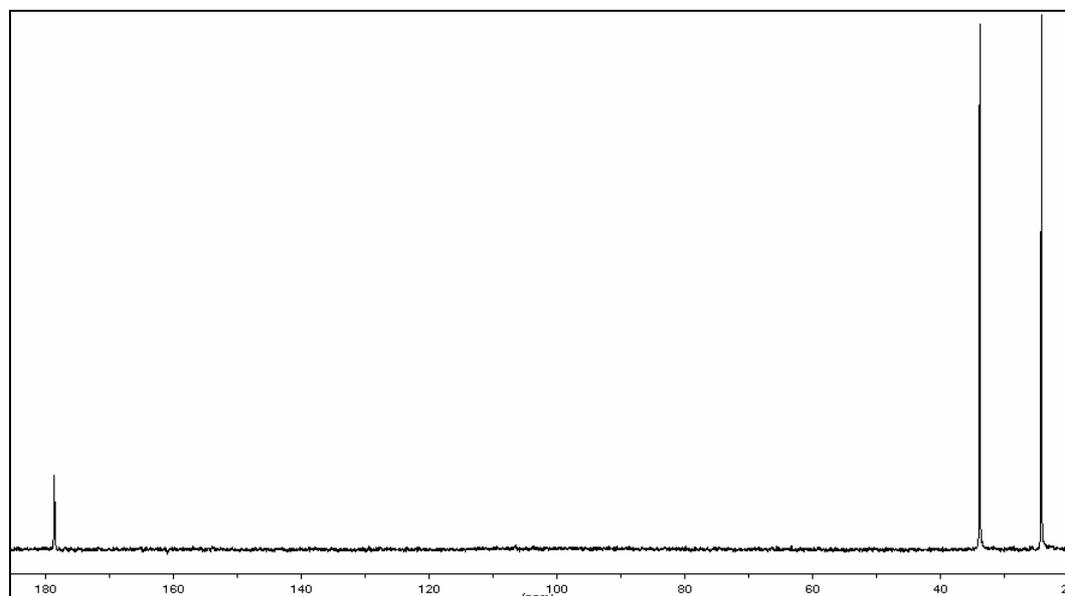
Nach dem Erhitzen der Reaktionslösung

Schwierigkeitsgrad

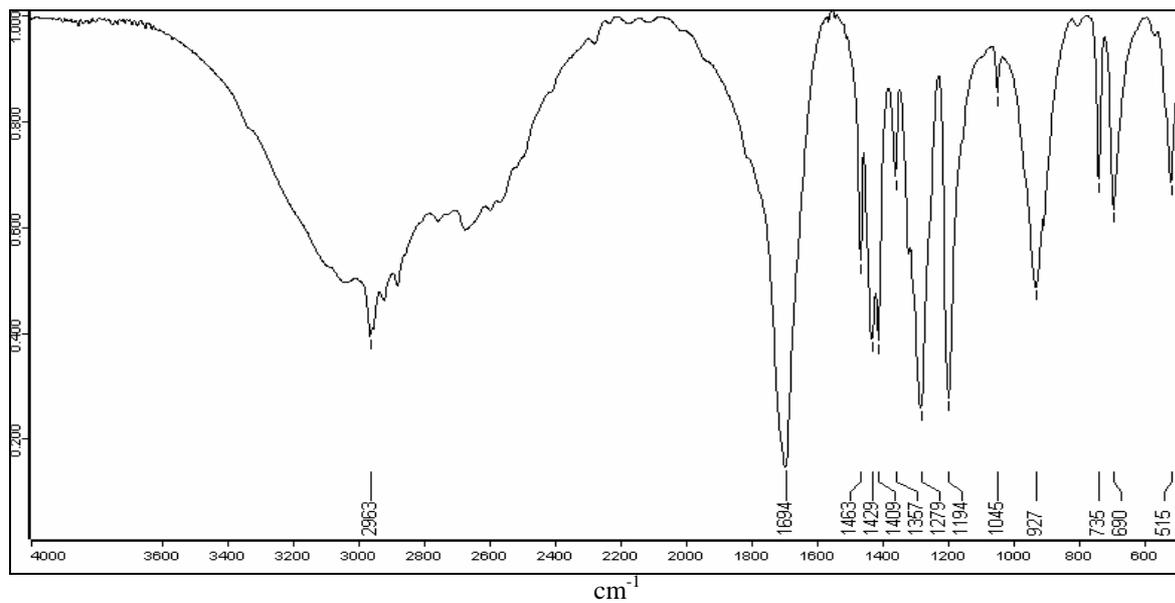
Leicht

Analytik **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, D_2O , 60 °C)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.71	m	4	3-H
2.48	m	4	2-H

 ^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz, D_2O , 60 °C)

δ (ppm)	Zuordnung
178.6	C-1
33.8	C-2
24.2	C-3

IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3500-2500	O-H-Valenz, Carbonsäure, überlagert von C-H-Valenz, Alkan
1694	C=O-Valenz, Carbonsäure