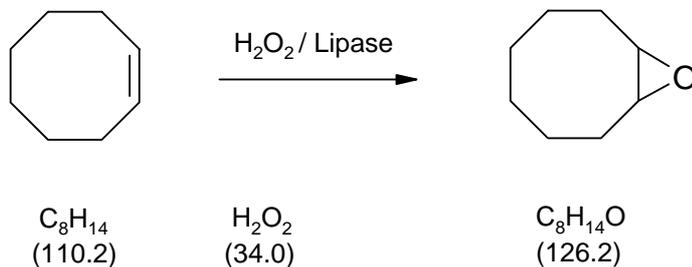


3035 Synthese von *cis*-1,2-Epoxycyclooctan aus *cis*-Cycloocten**Literatur**

S. Warwel, M. Rüsç gen. Klaas, *J. Mol. Catalysis B: Enzym. I* **1995**, 29-35

M. Rüsç gen. Klaas und S. Warwel, *Organic Lett.* **1999**, 1, 1025-6.

Klassifizierung**Reaktionstypen und Stoffklassen**

Addition an Alkene, Oxidation

Alken, Epoxid, Peroxid, Enzym, Naturstoff

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Destillieren unter vermindertem Druck, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Abrotieren, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)**Geräte**

100 mL Rundkolben, 250 mL Erlenmeyerkolben, Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Scheidetrichter, Kurzweg-Destillationsapparatur oder Mikro-Destillationsapparatur, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

<i>cis</i> -Cycloocten (Sdp. 145-146 °C)	1.10 g (1.31 mL, 10.0 mmol)
Wasserstoffperoxid (33%)	5.7 g (5.1 mL, 55 mmol)
Chirazym L2-cf (Roche Biochemicals 1 865 439)	0.5 g
Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C)	50 mL
Peroxid-Teststäbchen oder KI-Stärke-Lösung	
Natriumsulfit-Lösung, gesättigt	
Natriumhydrogencarbonat-Lösung, gesättigt	
Natriumsulfat, wasserfrei	

Durchführung der Reaktion

Beim Arbeiten mit Wasserstoffperoxid müssen alle Arbeitsgeräte frei von Schwermetallen sein, insbesondere ist bei Magnetrührstäbchen auf eine unversehrte Kunststoffhülle zu achten.

In einem 100 mL Rundkolben mit Magnetrührstab werden 1.10 g (10.0 mmol) *cis*-Cycloocten in 50 mL Essigsäureethylester gelöst und 0.5 g der Lipase zugegeben. Dann gibt man im Laufe von drei Stunden in Abständen von 15 Minuten unter Rühren jeweils 425 µL Wasserstoffperoxid zu (insgesamt 5.1 mL). Anschließend lässt man noch 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren.

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird über ein Faltenfilter in einen 250 mL Erlenmeyerkolben filtriert. Die im Filter zurückbleibende Lipase wird in Essigsäureethylester aufbewahrt. Zum Filtrat gibt man unter Rühren tropfenweise Natriumsulfatlösung bis Peroxid-Teststäbchen oder KI-Stärke-Lösung kein Peroxid mehr anzeigen. Anschließend schüttelt man mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung aus bis keine Gasentwicklung mehr beobachtbar ist, trennt die Phasen und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Das Trockenmittel wird abfiltriert, mit etwas Lösungsmittel nachgewaschen und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei nicht weniger als 200 hPa entfernt. Das als Rückstand erhaltene Cyclooctenoxid sollte einen Schmelzpunkt von mindestens 52 °C haben.

Das Rohprodukt kann zur weiteren Reinigung mit einer Kurzweg-Destillationsapparatur oder einer Mikro-Destillationsapparatur im Vakuum destilliert werden.

Ausbeute: 950 mg (7.53 mmol, 75%); farbloser wachsartiger Feststoff, Sdp. 69 °C (13 hPa), Schmp. 52 °C

Anmerkungen

Das Enzym kann mehrfach wiederverwendet werden. Dazu sollte man es nicht trocknen, sondern im jeweiligen Lösungsmittel aufbewahren.

Abfallbehandlung**Recycling**

Der abrotierte Essigsäureethylester wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

4 Stunden, zusätzlich 24 Stunden Rühren

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik**GC**

Probenvorbereitung:

Etwa 100 mg der Substanz werden in 1 mL *tert*-Butylmethylether gelöst. Davon wird 1 µL eingespritzt.

GC-Bedingungen:

Säule: Macherey und Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, Länge 25 m, ID 0.32 mm, DF 0.25 µm

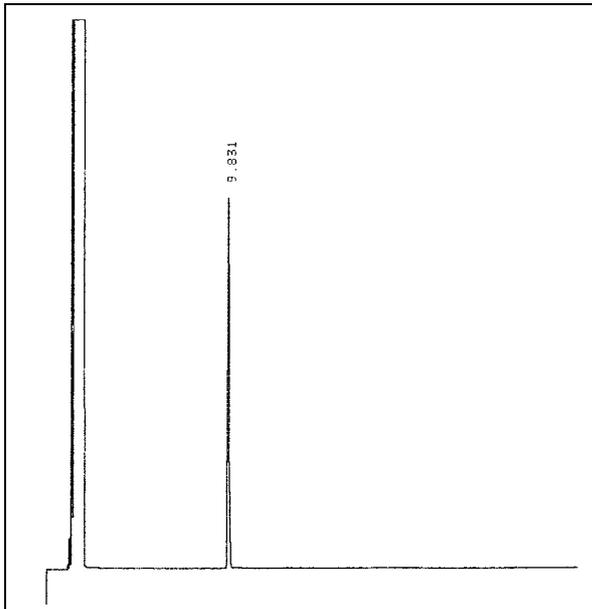
Aufgabesystem: Gerstel Kaltaufgabesystem KAS mit Steuergerät, Injektortemperatur 250 °C;
Splitverhältnis 1:20, eingespritzte Menge 1 µL

Trärgas: Stickstoff, Säulenvordruck 62 kPa, Flussrate 1.04 mL/min

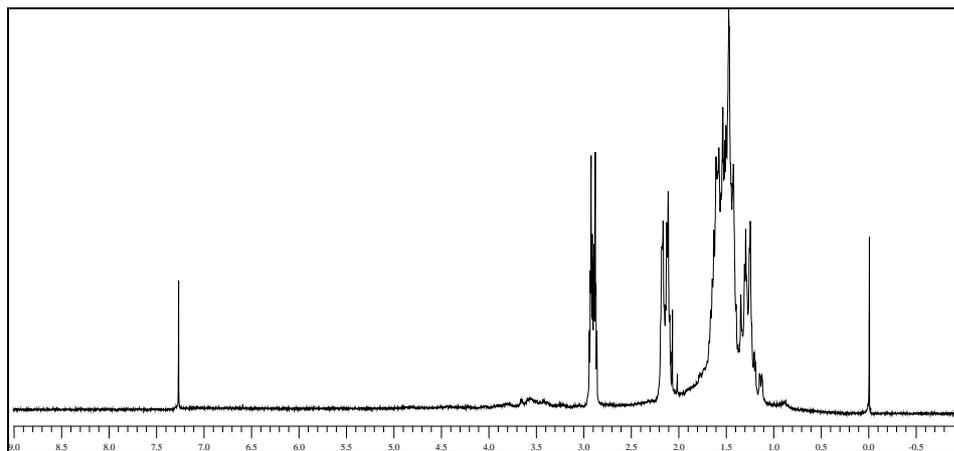
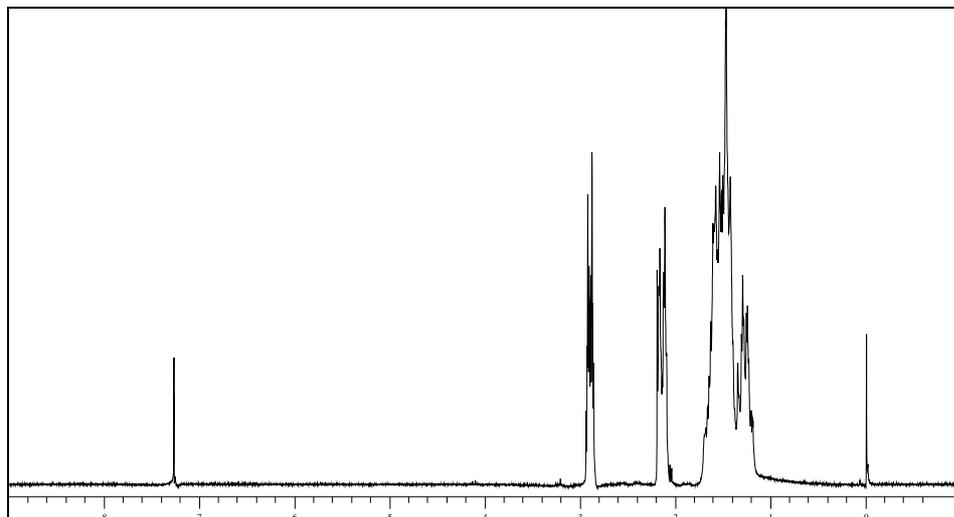
Ofentemperatur: Starttemperatur 80 °C, Haltezeit 1 min, Heizrate 5 °C/min, Endtemperatur 250 °C, Haltezeit 30 min

Detektor: FID, 275 °C

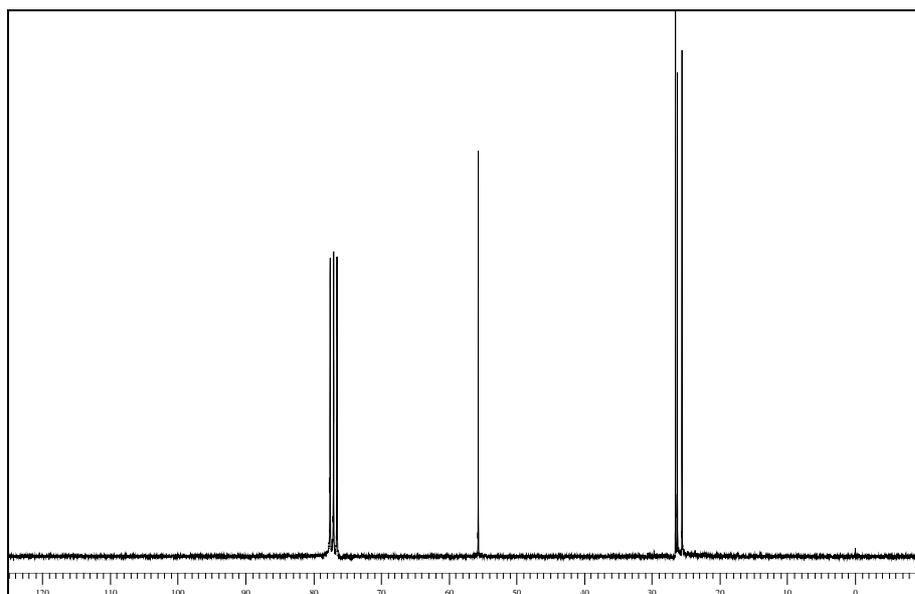
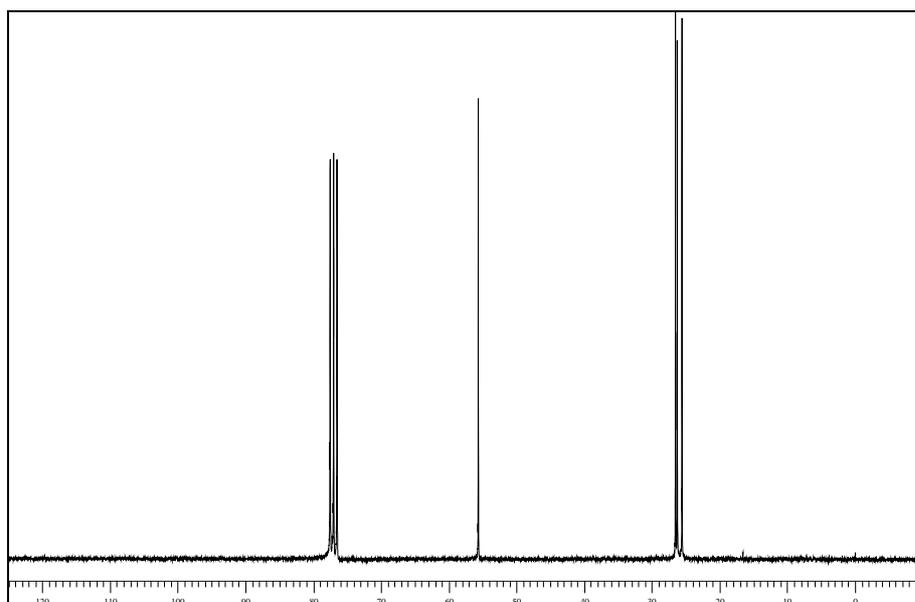
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Reinprodukt

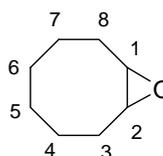
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
9.8	Produkt (Epoxycyclooctan, bestimmt mit GC/MS) m/e: 111, 98, 97, 93, 84, 83, 82, 79, 67, 57, 55, 42, 41, 39	100

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (250 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, CDCl_3)**

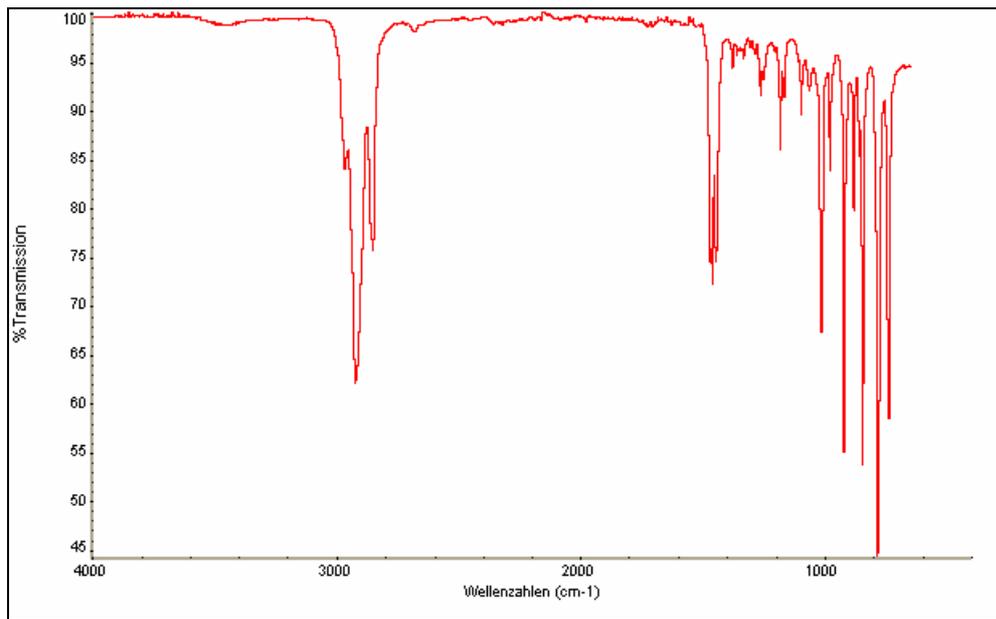
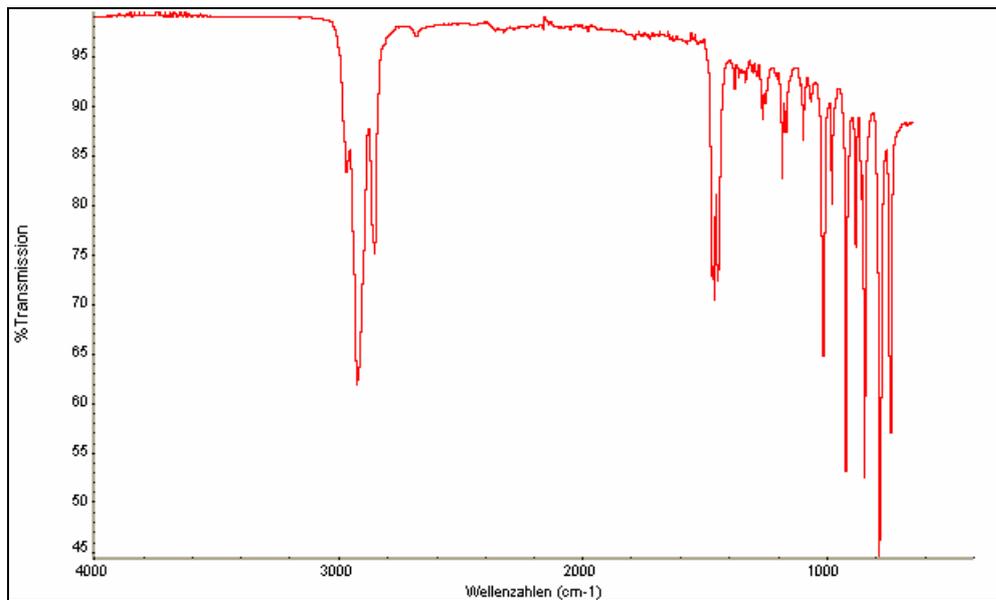
δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.10-1.79	m	10	
2.14	m	2	
2.90	m	2	CH-O-CH
7.26			Lsgm.

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (62.5 MHz, CDCl_3) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (62.5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Zuordnung ¹
25.5	C-5, C-6
26.2	C-4, C-7
26.5	C-3, C-8
55.6	C-1, C-2
76.5-77.5	Lsgm.



¹ N. R. Easton, Jr., F. A. L. Anet, P. A. Burns and C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3945.

IR-Spektrum vom Rohprodukt (ATR)**IR-Spektrum vom Reinprodukt (ATR)**

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2969	C-H-Valenz, Alkan
2924	
2853	