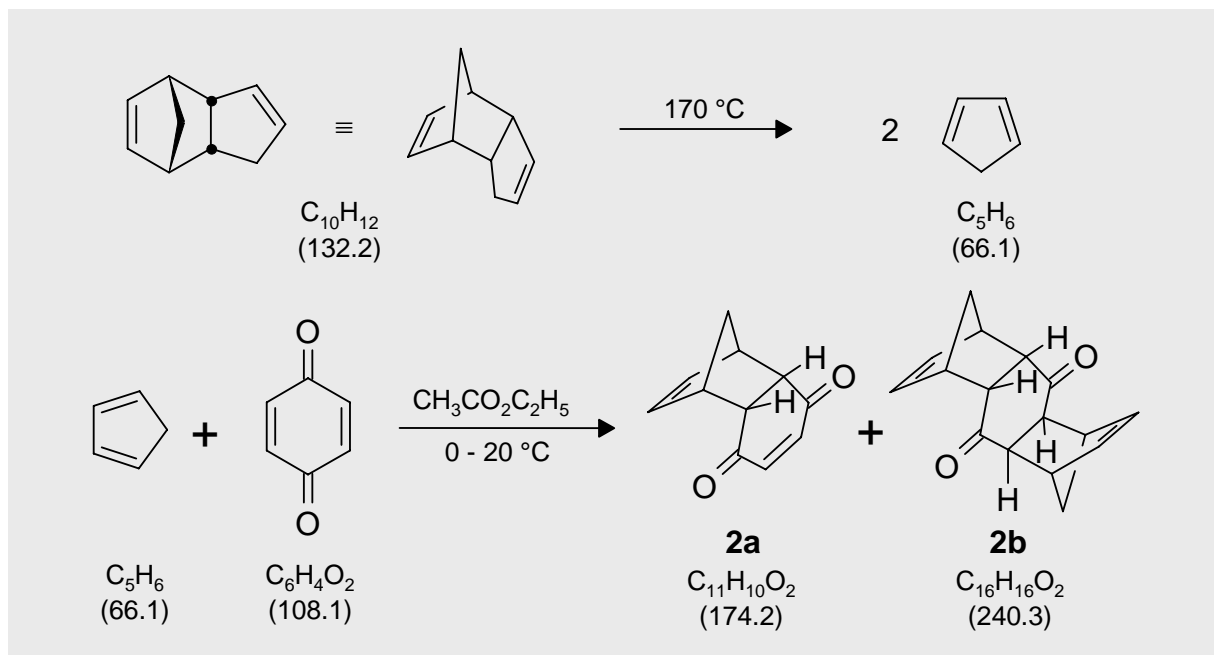


3.4.2 Darstellung von Cyclopentadien durch thermische Spaltung von Dicyclopentadien. [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien mit *p*-Benzochinon zum 1:1-Addukt (2a) und zum 2:1-Addukt (2b)



Arbeitsmethoden: Thermolyse, Umkristallisation

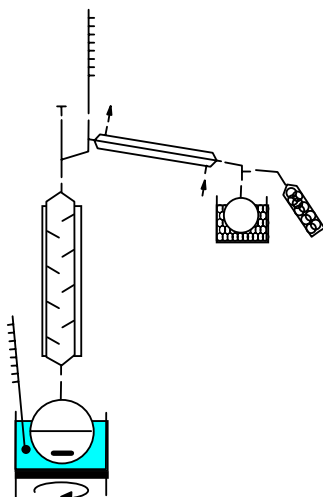
Darstellung von Cyclopentadien durch thermische Spaltung von Dicyclopentadien

Chemikalien

Dicyclopentadien
Cyclopentadien

Im reinen Zustand Schmp. 32 °C. Sdp. ca. 170 °C unter Zersetzung.
Sdp. 40 °C, *d* = 80 g/ml. Dimerisiert beim Stehenlassen.

Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen!

In der Reaktionsapparatur (NS 29) mit einer etwa 30-cm-Vigreux- oder Füllkörperkolonne, einer mit Eis/Kochsalz gekühlten Vorlage und Trockenrohr werden 1.00 mol (1.32 g) Dicyclopentadien im Ölbad langsam erhitzt, bis das Dicyclopentadien kräftig siedet (Ölbadtemperatur 170–200 °C). Da beim Erhitzen starkes Schäumen auftritt, empfiehlt es sich, den Reaktionskolben höchstens bis zur Hälfte zu füllen. Nach kurzer Zeit beginnt das monomere Cyclopentadien¹ abzudestillieren. Die Destillationstemperatur soll nicht über 45 °C ansteigen, andernfalls ist die Ölbadtemperatur etwas zu verringern.

Die Spaltung ist beendet, wenn kein Cyclopentadien mehr übergeht. Das Cyclopentadien sollte sofort weiter umgesetzt werden, eine kurzzeitige Lagerung (z.B. über Nacht) ist nur unter 0 °C möglich;² Destillationsrückstand³ (→ E₁).

¹ Durch welche Reaktion wird das Cyclopentadien gebildet?

² Man gebe hierfür eine Begründung.

³ Welche Produkte könnten in dem beträchtlichen Destillationsrückstand enthalten sein?

Hinweise zur Entsorgung (E)

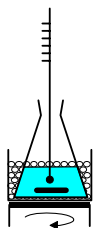
E₁: Destillationsrückstand in Aceton lösen → Entsorgung (RH).

Umsetzung von Cyclopentadien mit *p*-Benzochinon**Chemikalien**

Cyclopentadien	Sdp. 40 °C, <i>d</i> = 80 g/ml. Dimerisiert beim Stehenlassen.
<i>p</i> -Benzochinon	Gelbe Kristalle, Schmp. 116 °C. Giftig .
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, <i>d</i> = 0.90 g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen!

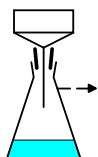


Ansatz A: In einem eingespannten Erlenmeyer- oder 3-Hals-Rundkolben (50 ml) mit Innenthermometer kühlt man die Suspension von 27.0 mmol (2.91 g) *p*-Benzochinon in 10 ml Essigsäureethylester auf 0 °C ab (Eisbad) und gibt 25.0 mmol (1.65 g, 2.06 ml) frisch destilliertes Cyclopentadien auf einmal mit einer Pipette zu.¹ Man rührt die Mischung 30 min bei 0–5 °C,¹ setzt nochmals 10 ml Essigsäureethylester zu und rührt weitere 30 min bei Raumtemperatur.

Ansatz B: Im Anschluss daran werden unter den gleichen Reaktionsbedingungen 25 mmol (2.70 g) *p*-Benzochinon mit 100 mmol (7.28 g, 9.1 ml) Cyclopentadien in 10 ml Essigsäureethylester umgesetzt.²

Isolierung und Reinigung

Nach dem erneuten Abkühlen auf 0 °C³ wird das Reaktionsprodukt **2a** (**Ansatz A**) abgesaugt, mit wenig eiskaltem Essigsäureethylester nachgewaschen (→ **E₂**) und im Vakuumexsikkator getrocknet.



Aus dem **Ansatz B** wird das Solvens am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abgezogen (→ **E₂**) und der verbliebene Rückstand unter Rühren mit ca. 20 ml Cyclohexan versetzt. Das ausgefallene Produkt **2b** wird abgesaugt, dreimal mit je 10 ml Cyclohexan (→ **E₂**) gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

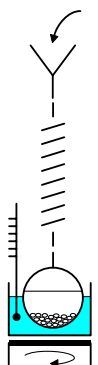
Von den Rohprodukten **2a** (3.9 g, 90 %) und **2b** (6.1 g, 98%) werden Ausbeute und die Schmelzpunkte sowohl im Schmelzpunktröhrchen als auch auf dem Koflerheiztisch unter dem Mikroskop bestimmt.⁴ Durch einen Mischschmelzpunkt wird geprüft, ob die Produkte **2a** und **2b** identisch sind.

Zur Umkristallisation von **2a** und **2b** prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) (→ **E₂**)
- Toluol (Sdp. 111 °C, DK 2.4) (→ **E₂**)
- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK <2) (→ **E₂**)

2a wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert, Kühlen im Eisbad. **2b** wird aus Ethanol umkristallisiert. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuumexsikkator über Silicagel werden die Ausbeuten (g, %) und Schmelzpunkte der reinen Produkte werden bestimmt.

Ausbeute an **2a**: 70–79%, gelb-grüne Plättchen, Schmp. 78–79 °C; Ausbeute an **2b**: 80–90 %, farblose Nadeln, Schmp. 158 °C.



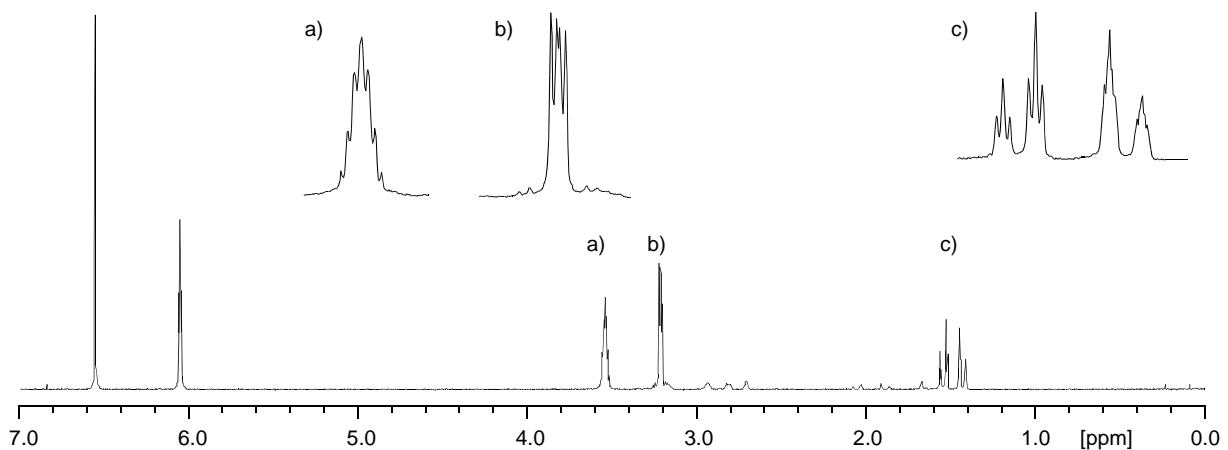
- ¹ Was ist zu beobachten?
- ² Erläutern Sie diese Stöchiometrie.
- ³ Wozu?
- ⁴ Was ist zu beobachten? Was lässt sich hieraus folgern?

Hinweise zur Entsorgung (E)

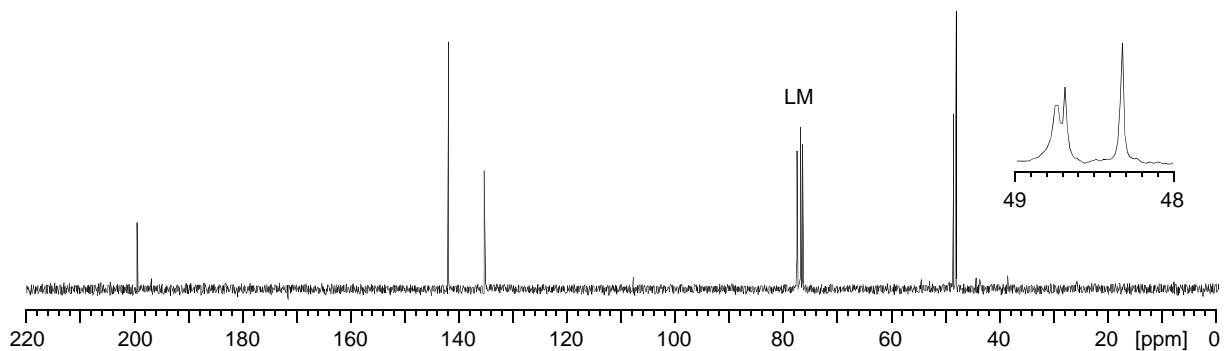
E₂: Filtrate, Mutterlaugen und abdestilliertes Lösungsmittel → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

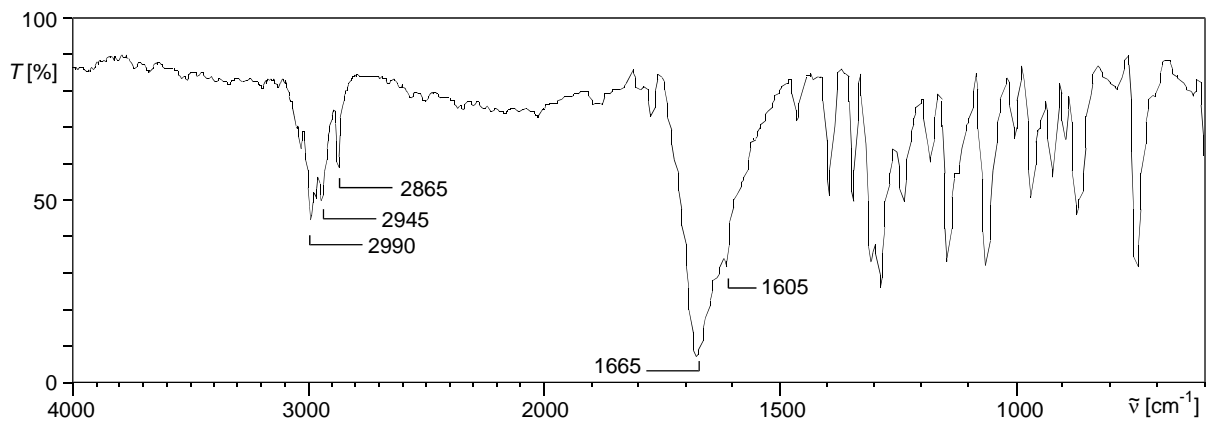
¹H-NMR-Spektrum von **2a** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.40–1.56 (2 H), 3.17–3.20 (2 H), 3.54 (2 H), 6.06 (2 H), 6.56 (2 H).



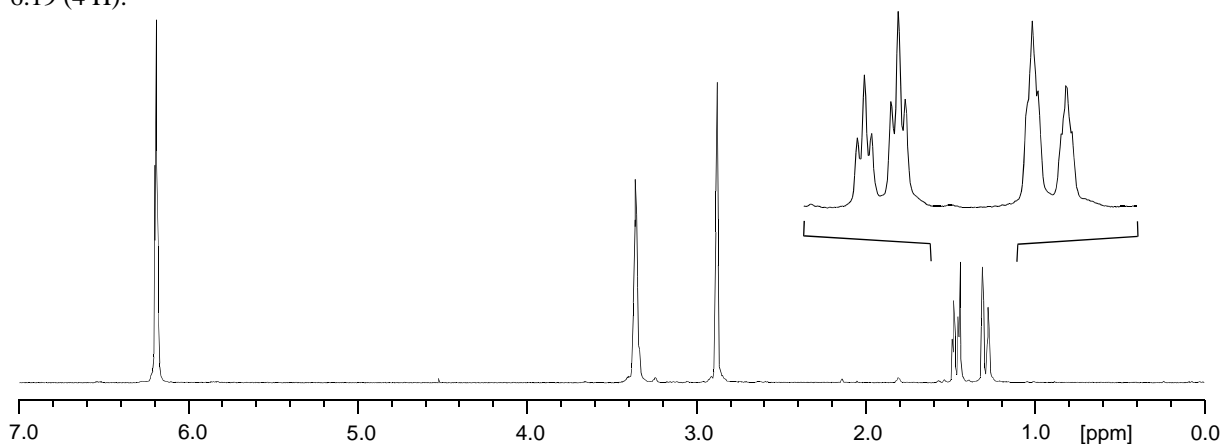
¹³C-NMR Spektrum von **2a** (62.8 MHz, CDCl₃): δ = 48.36 (CH), 48.73 (CH₂), 48.794 (CH), 135.32 (CH), 142.08 (CH), 199.48 (C).



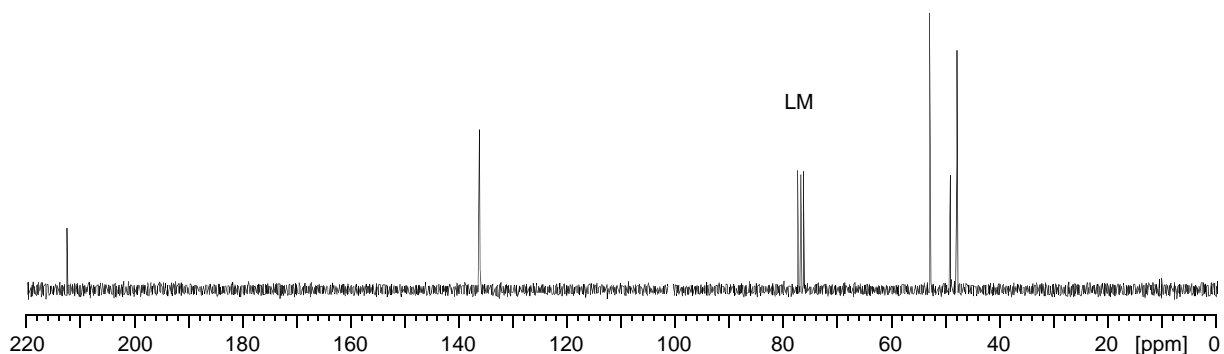
IR-Spektrum von **2a** (KBr):



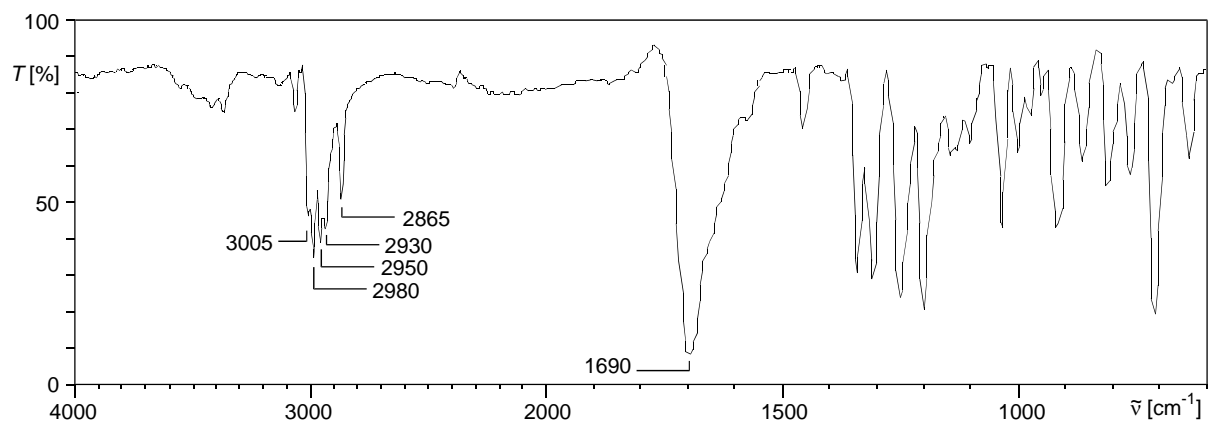
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2b** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27\text{--}1.31$ (2 H), $1.44\text{--}1.48$ (2 H), 2.88 (4 H), 3.36 (4 H), 6.19 (4 H).



$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum von **2b** (62.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 48.25$ (CH), 49.57 (CH_2), 53.19 (CH), 136.36 (CH), 212.58 (C).



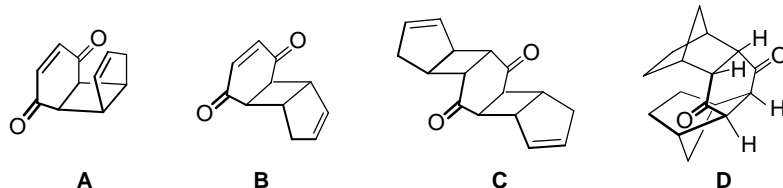
IR-Spektrum von **2b** (KBr):



* Formulieren Sie die zu **2a** und **2b** führenden Reaktionsmechanismen. Man baue für **2a** und **2b** und seine Stereoisomeren Molekülmodelle und nehme diese als Anhaltspunkt für die jeweiligen Übergangszustände.

* Diskutieren Sie die Unterschiede in den Spektren von **2a** und **2b**.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Addition von *p*-Benzochinon an Cyclopentadien wurde bereits 1906 beschrieben,^[1] aber erst O. Diels und K. Alder erkannten, dass es sich um eine Cycloaddition handelt und konnten den beiden Produkten **2a** und **2b** die richtige Struktur zuweisen.^[2]

[1] W. Albrecht, *Liebigs Ann. Chem.* **1906**, 348, 31–49.

[2] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98–122.