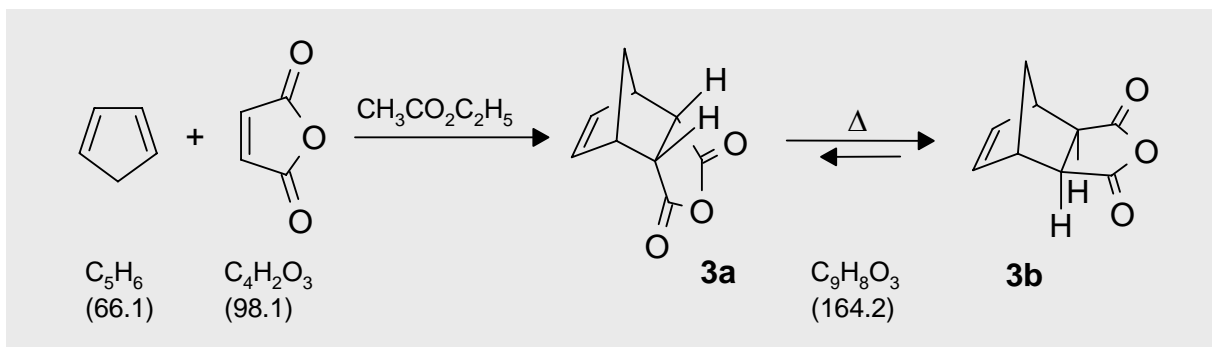


### 3.4.3 [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid zum *endo*- bzw. *exo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (**3a**), Umwandlung in das *exo*-Addukt **3b**



**Arbeitsmethoden:** Thermolyse, Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

### Darstellung von Cyclopentadien durch thermische Spaltung von Dicyclopentadien

#### Chemikalien

Cyclopentadien	Sdp. 40 °C, $d = 0.80$ g/ml. Dimerisiert beim Stehenlassen. Darstellung aus Dicyclopentadien, <a href="#">siehe Versuch 3.4.2</a> .
Maleinsäureanhydrid:	Schmp. 56 °C.
Cyclohexan	Schmp. 6.5 °C, Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
Essigsäureethylester (wasserfrei)	Sdp. 77 °C, $d = 0.90$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa. Zur Trocknung siehe "Arbeitsmethoden".

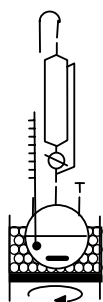
#### Vorversuch

In einem Reagenzglas versetzt man vorsichtig eine Spatelspitze fein pulverisiertes Maleinsäureanhydrid mit einigen Tropfen Cyclopentadien. Was ist zu beobachten? Welche Konsequenzen sind daraus für die Versuchsdurchführung im größeren Maßstab zu ziehen?

#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen!

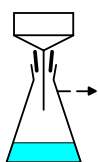
In einem 100 ml-3-Hals-Rundkolben mit Innenthermometer und Tropftrichter mit aufgesetztem Trockenrohr werden 30.0 mmol (2.94 g) frisch sublimiertes Maleinsäureanhydrid in 25 ml wasserfreiem Essigsäureethylester gelöst. Man kühlt die Lösung in einem Eisbad auf etwa 5 °C und lässt dann unter Kühlung eine Lösung von 35 mmol (2.31 g, 2.90 ml) frisch destilliertem Cyclopentadien<sup>1</sup> in 5 ml wasserfreiem Essigsäureethylester innerhalb von 5 Minuten zutropfen. Hierauf rührt man die Mischung 1 h bei Raumtemperatur.

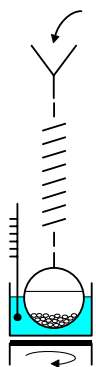


#### Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen versetzt man vorsichtig mit etwa 30 ml Cyclohexan und stellt zur Kristallisation 30 Minuten in den Kühlschrank oder in ein Eisbad, hierauf wird **3a** möglichst schnell abgesaugt ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ).

Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator werden Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohproduktes **3a** bestimmt.<sup>2</sup>





Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:<sup>3</sup>

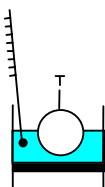
Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) (→ **E<sub>1</sub>**)

Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK <2) (→ **E<sub>1</sub>**)

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) (→ **E<sub>1</sub>**)

Essigsäureethylester/Cyclohexan (→ **E<sub>1</sub>**)

Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Essigsäureethylester/ Cyclohexan umkristallisiert, 1.5 g des Rohproduktes werden für die Umlagerung zu **3b** zurückbehalten. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird im Eisbad gekühlt (→ **E<sub>1</sub>**). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt der reinen Verbindung **3a** und vergleiche mit den Daten des Rohproduktes. Ausbeute an **3a**: 80–97%, Schmp. 164 °C.



### Umlagerung von **3a** zu **3b**

1.5 g Rohprodukt **3a** werden in einem 25-ml-Rundkolben mit einem geeigneten Heizbad (Metallbad, Siliconölbad oder Sandbad) auf 190 °C erhitzt. Man verschließt hierauf mit einem Schliffstopfen,<sup>4</sup> hält noch 90 min bei 190 °C und lässt erkalten. Der Schmelzpunkt des gebildeten Reaktionsproduktes **3b** wird bestimmt; welche Aussage ist jetzt bereits möglich?

Nach der Umkristallisation aus wenig Essigsäureethylester (→ **E<sub>1</sub>**) (direkt im Reaktionskölbchen mit aufgesetztem Rückflusskühler) (Ausbeute?) wird der Schmelzpunkt des Produktes **3b** mit dem von **3a** verglichen. Man benutzt den Mischschmelzpunkt zum Identitätsvergleich von **3a** und **3b**. Ausbeute an **3b**: 60–70%, Schmp. 143 °C.

- 1 Lässt sich für diese Stöchiometrie eine Begründung angeben?
- 2 Auf welchen Reaktionspartner muss die Ausbeutebestimmung bezogen werden?
- 3 Kann eines der aufgeführten Lösungsmittel mit dem Produkt in Reaktion treten?
- 4 Warum muss das Kölbchen verschlossen werden?

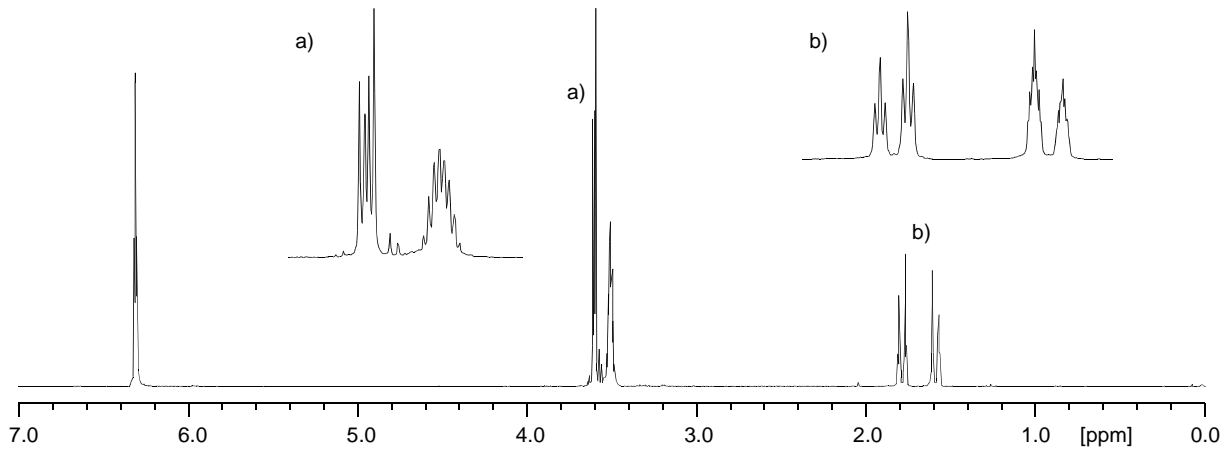
### Hinweise zur Entsorgung (E)

**E<sub>1</sub>**: Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

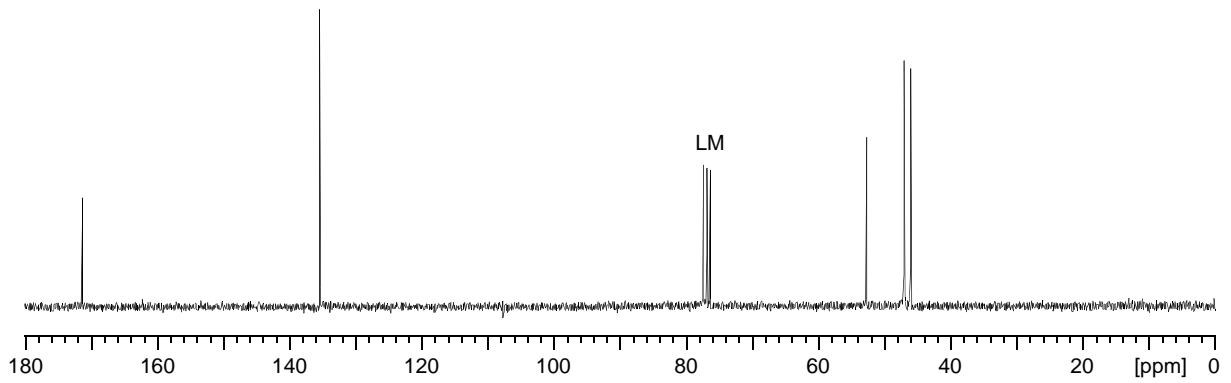
### Auswertung des Versuchs

Um welche Reaktion handelt es sich bei der Umlagerung **3a** → **3b**? Durch Vergleich der gewonnenen Daten und Spektren der Edukte und Produkte charakterisiere man Veränderungen der Funktionalitäten und versuche, die vorzuschlagenden Strukturen für **3a** und **3b** zu belegen.

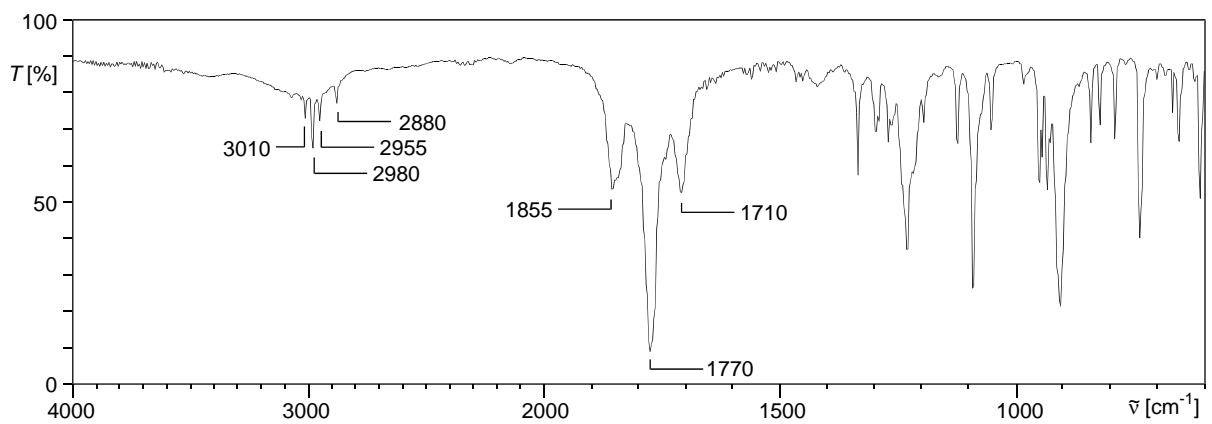
**$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.58$  (1 H), 1.78 (1 H), 3.48–3.55 (2 H), 3.56–3.64 (2 H), 6.31 (2 H).



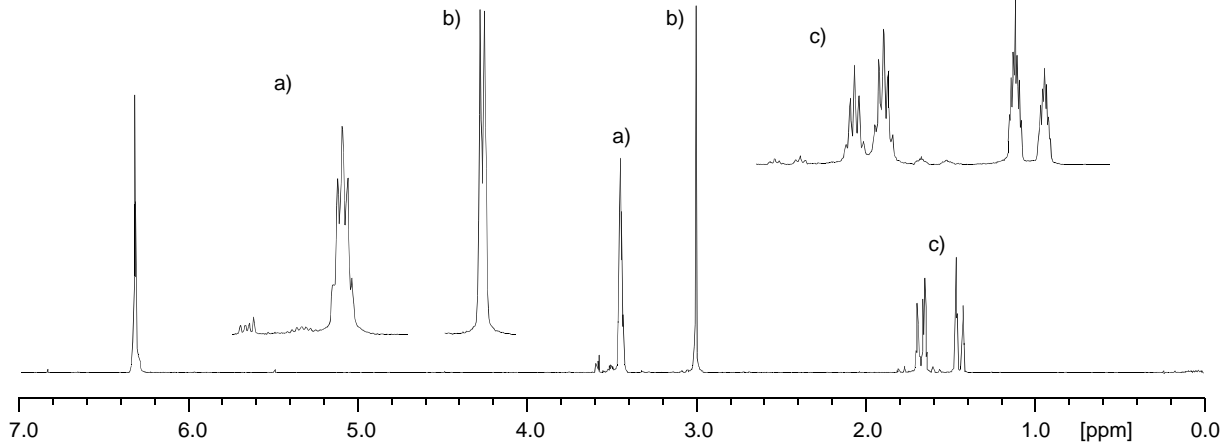
**$^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum von **3a** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 46.07$  (CH), 47.07 (CH), 52.74 ( $\text{CH}_2$ ), 135.53 (CH), 171.48 (C).



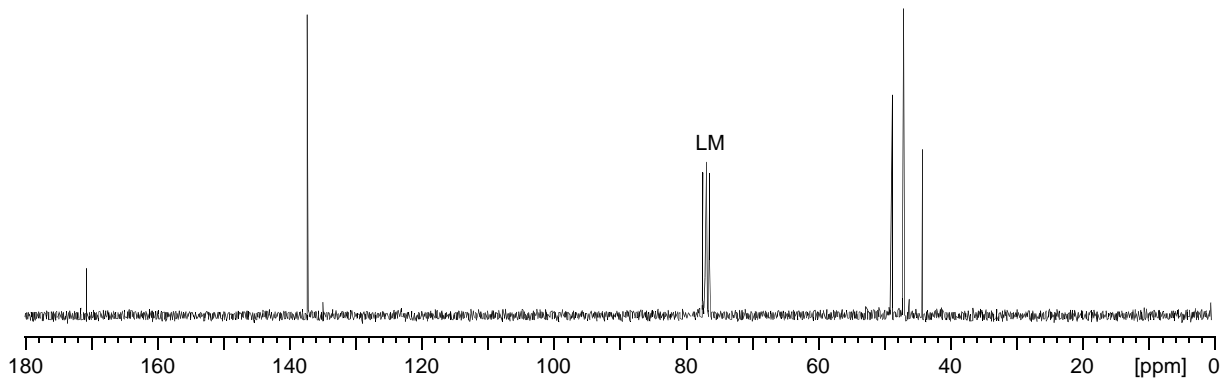
**IR-Spektrum von **3a** (KBr):**



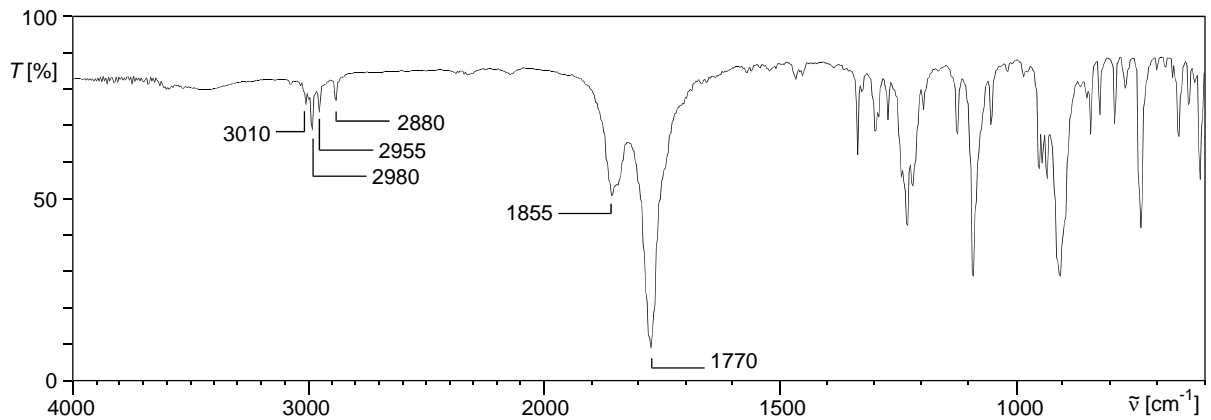
**$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3b**** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.43$  (1 H), 1.66 (1 H), 2.99 (2 H), 3.45 (2 H), 6.32 (2 H).



**$^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum von **3b**** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 44.12$  ( $\text{CH}_2$ ), 46.68 (CH), 48.78 (CH), 137.97 (CH), 171.61 (C).

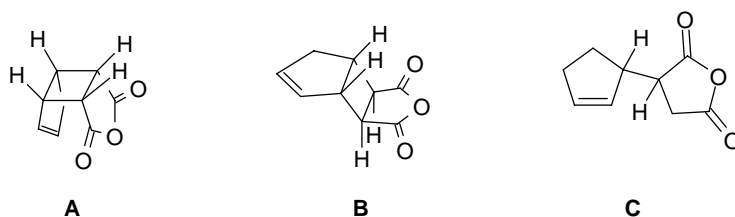


**IR-Spektrum von **3b**** (KBr):



\* Formulieren Sie die zu **3a** und **3b** führenden Reaktionsmechanismen. Bauen Sie für **3a** und **3b** Molekülmodelle. Wie müssen die zu **3a** bzw. **3b** führenden Übergangszustände aussehen?

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**



\* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

### **Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

[1] C. Ganter, U. Scheidegger, J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2771–2772.