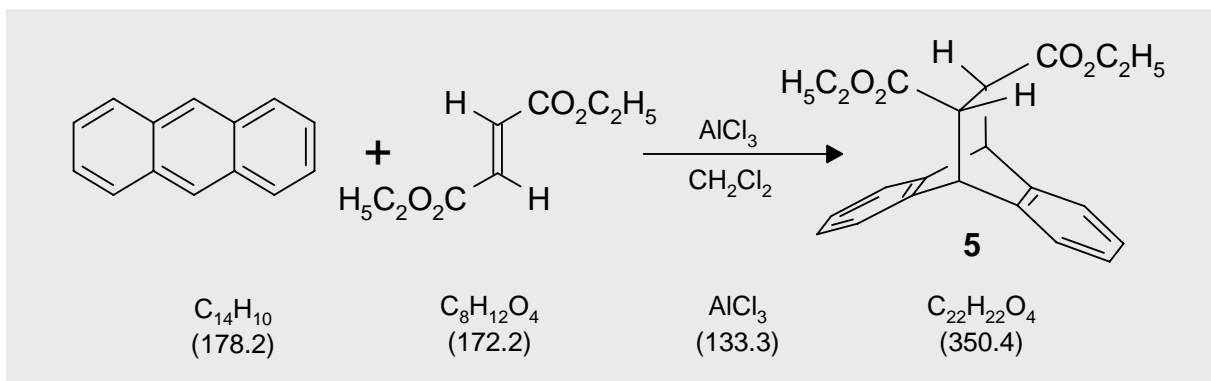


3.4.5 Cycloaddition von Anthracen mit Fumarsäurediethylester unter Aluminiumchlorid-Katalyse zu 9,10-Dihydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-trans-dicarbonsäurediethylester



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

Chemikalien

Fumarsäurediethylester Sdp. 100 °C/14 hPa, $d = 1.05$ g/ml.

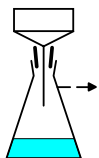
Anthracen, Dichlormethan, Aluminiumchlorid, Natriumcarbonatdecahydrat und Natriumcarbonat: Siehe [allgemeine Arbeitsvorschrift 3.4.4](#).

Durchführung

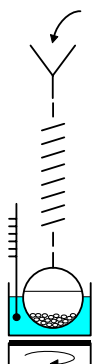
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen!

Siehe [allgemeine Arbeitsvorschrift 3.4.4](#). Dienophil: 20.0 mmol (3.44 g) Fumarsäurediethylester, Reaktionszeit 2 h.

Isolierung und Reinigung



Zunächst arbeitet man auf, wie in der [allgemeinen Vorschrift 3.4.4](#) beschrieben. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand kristallisiert in der Kälte beim Anreiben mit wenig Ethanol. Man saugt die Kristalle in der Kälte ab ($\rightarrow E_2$) und bestimmt Ausbeute (7.4 g, > 100 %) und Schmelzpunkt des Rohproduktes.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) ($\rightarrow E_2$)

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow E_2$)

Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK <2) ($\rightarrow E_2$)

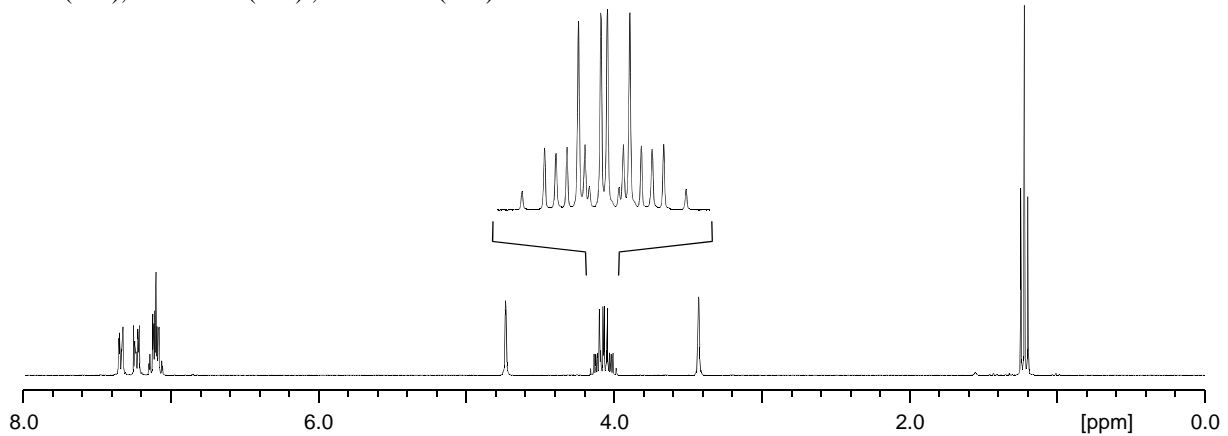
Das Rohprodukt wird aus wenig Essigsäureethylester umkristallisiert ($\rightarrow E_2$). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt der Reinsubstanz **5** und vergleiche mit den Daten des Rohproduktes. Ausbeute an **5**: 90–98 %, blassgelbe Kristalle, Schmp. 103 °C.

Hinweise zur Entsorgung (E)

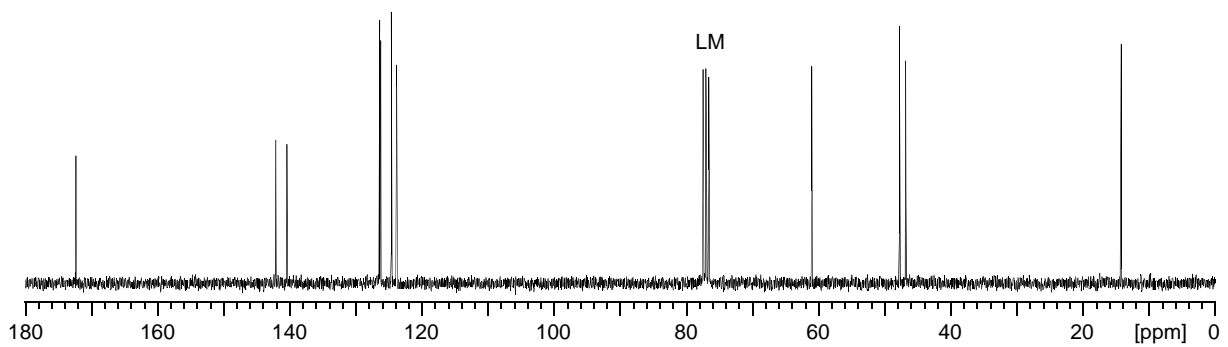
E_2 : Mutterlaugen \rightarrow Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

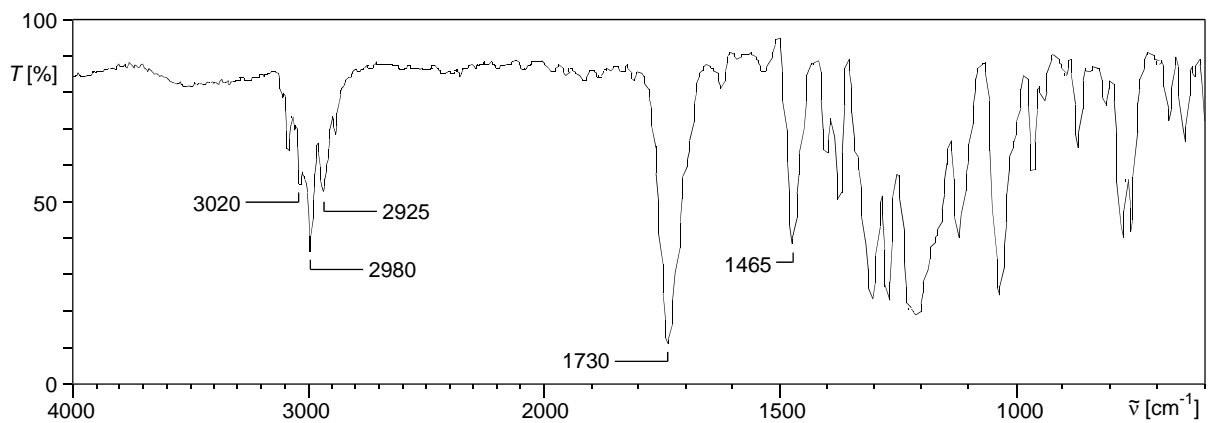
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ (6 H), 3.43 (2 H), 3.98–3.17 (4 H), 4.74 (2H), 7.06–7.16 (4 H), 7.18–7.28 (2 H), 7.31–7.39 (2 H).



$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum von **5** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.31$ (CH_3), 46.84 (CH), 47.77 (CH), 61.03 (CH_2), 123.81 (CH), 124.61 (CH), 126.23 (CH), 126.40 (CH), 140.42 (C), 142.10 (C), 172.33 (C).

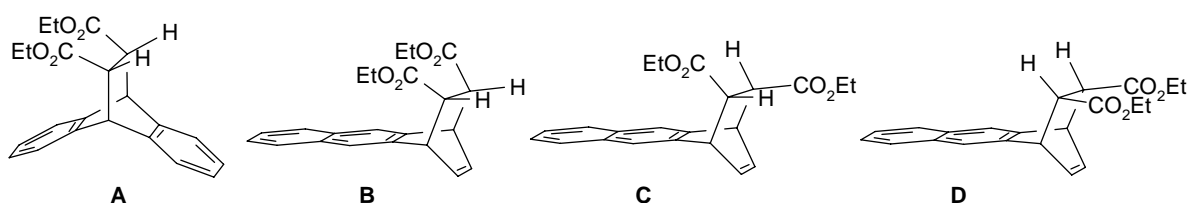


IR-Spektrum von **5** (KBr):



- * Formulieren Sie den zu **5** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Welche Funktion hat das Aluminiumchlorid? Von welchen Komplexbildnern sind ähnliche Effekte zu erwarten? (Siehe auch [Einführung zu Kap. 3.4](#)).

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Unkatalysiert benötigt diese Reaktion in siedendem Dioxan (Sdp. 101 °C) 3 Tage!^[1] Siehe auch F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 610–611.

[1] P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4436–4437.