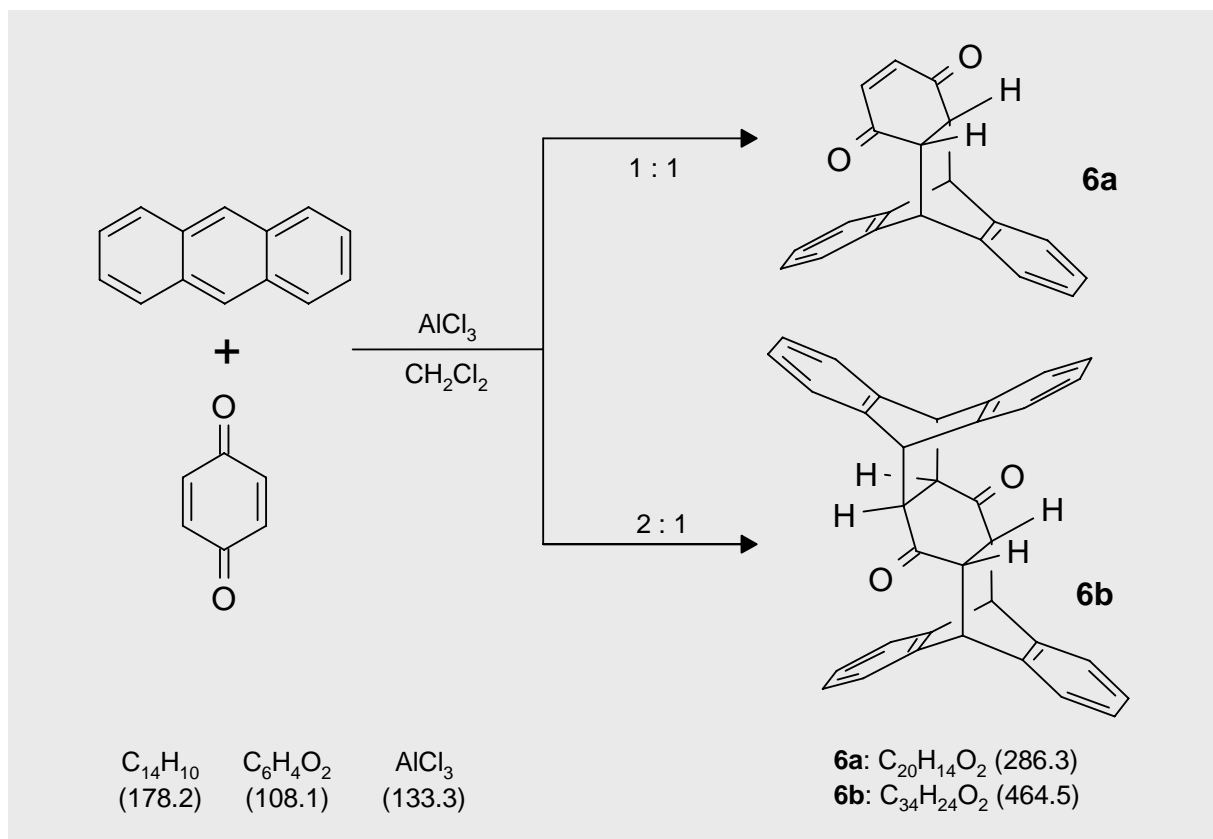


3.4.6 Cycloaddition von Anthracen und 1,4-Benzochinon unter Aluminiumchlorid-Katalyse zum 1:1-Addukt 6a und zum 2:1-Addukt 6b



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

Chemikalien

p-Benzochinon Gelbe Kristalle, Schmp. 116 °C. **Giftig.**

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

Umsetzung mit *p*-Benzochinon im Überschuss

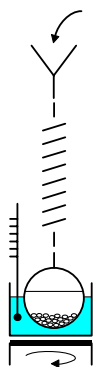
Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen!

Siehe [allgemeine Arbeitsvorschrift 3.4.4](#); Dienophil: *p*-Benzochinon. Es wird nur dann ein einheitliches Produkt **6a** erhalten, wenn abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift für 20 mmol (3.56 g) Anthracen 30–40 mmol (3.2–4.3 g) *p*-Benzochinon eingesetzt werden. Nach der Zugabe von Aluminiumchlorid (20.0 mmol) und 15-minütigem Rühren des Ansatzes unter Eiskühlung entfernt man das Eisbad, rührt nochmals 15 min und arbeitet die Reaktionsmischung auf.

Isolierung und Reinigung von 6a

Zunächst arbeitet man auf, wie in der [allgemeinen Vorschrift 3.4.4](#) beschrieben. Vom Rohprodukt werden Ausbeute (6.3 g, >100 %) und Schmelzpunkt (oberhalb 200 °C, Kupferblock) bestimmt.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

Xylol (Sdp. 138-144 °C, DK 2.6) ($\rightarrow E_2$)

Eisessig (Sdp. 118 °C, DK 6.2) ($\rightarrow E_2$)

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

Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert ($\rightarrow E_2$) und im Vakuumexsikkator über KOH sorgfältig getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt der Reinsubstanz **6a** und vergleiche mit den Daten des Rohproduktes. Ausbeute an **6a**: 85–96 %, Schmp. 210–215 °C.

Umsetzung mit Anthracen im Überschuss

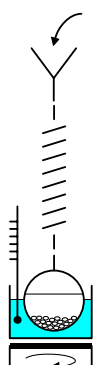
Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen!

Siehe [allgemeine Arbeitsvorschrift 3.4.4](#); 25.0 mmol (4.46 g) Anthracen, 10 mmol (1.08 g) *p*-Benzochinon, 10 mmol (1.34 g) Aluminiumchlorid.¹

Isolierung und Reinigung von 6b

Zunächst arbeitet man auf, wie in der [allgemeinen Vorschrift 3.4.4](#) beschrieben. Vom Rohprodukt werden Ausbeute (5.2 g, >100 %) und Schmelzpunkt (oberhalb 200 °C, Kupferblock) bestimmt.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

Xylol (Sdp. 138-144 °C, DK 2.6) ($\rightarrow E_2$)

Eisessig (Sdp. 118 °C, DK 6.2) ($\rightarrow E_2$)

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

Zur Umkristallisation gibt man in einen 100-ml-Kolben 2.0 g Rohprodukt **6b** in 80 ml Xylol und erhitzt unter Rückfluss, bis alles gelöst ist. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur und Stehen über Nacht saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit wenig Xylol und dann mit Essigsäureethylester² nach ($\rightarrow E_2$). Das Produkt wird im Vakuumexsikkator getrocknet. Man bestimmt Ausbeute und Schmelzpunkt des Produktes **6b**. Ausbeute an **6b**: 60–70%, Schmp. 243 °C.

¹ Weshalb wird diese Stöchiometrie gewählt? Was ist zu beobachten?

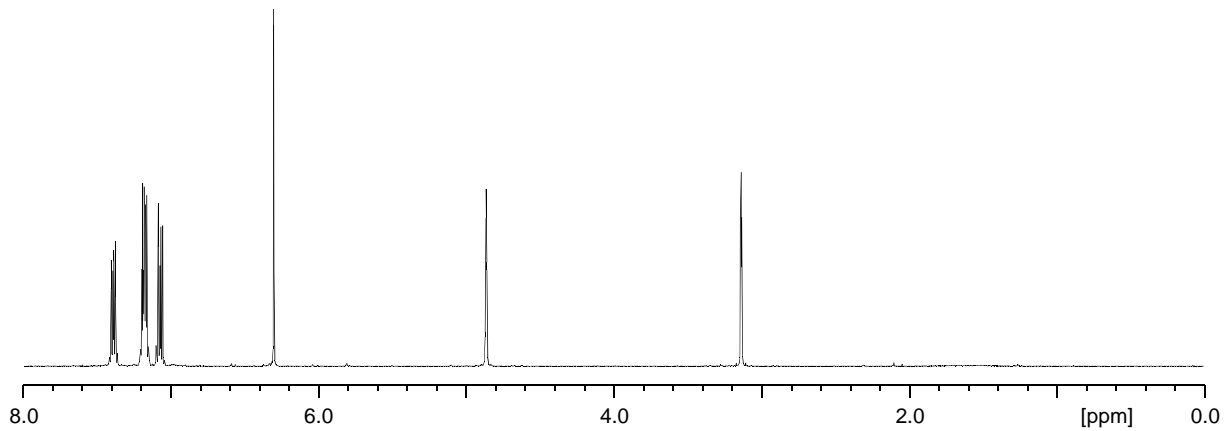
² Welchem Zweck dient diese Maßnahme?

Hinweise zur Entsorgung (E)

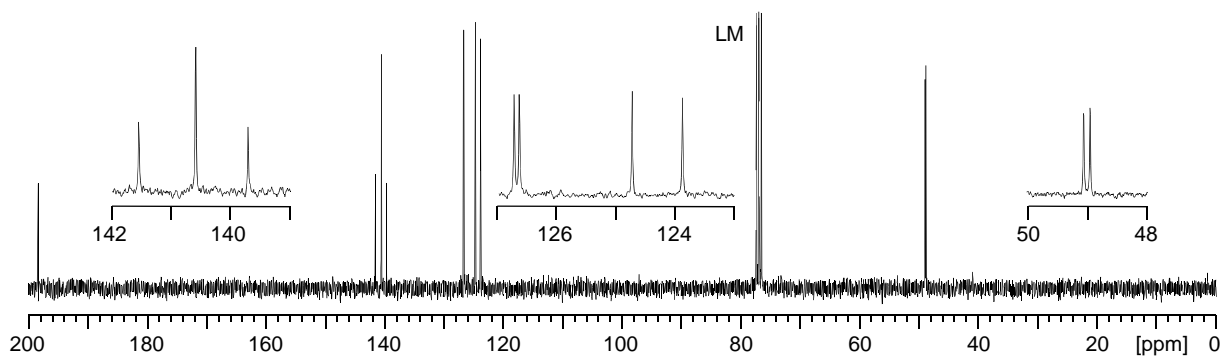
E_2 : Mutterlaugen \rightarrow Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

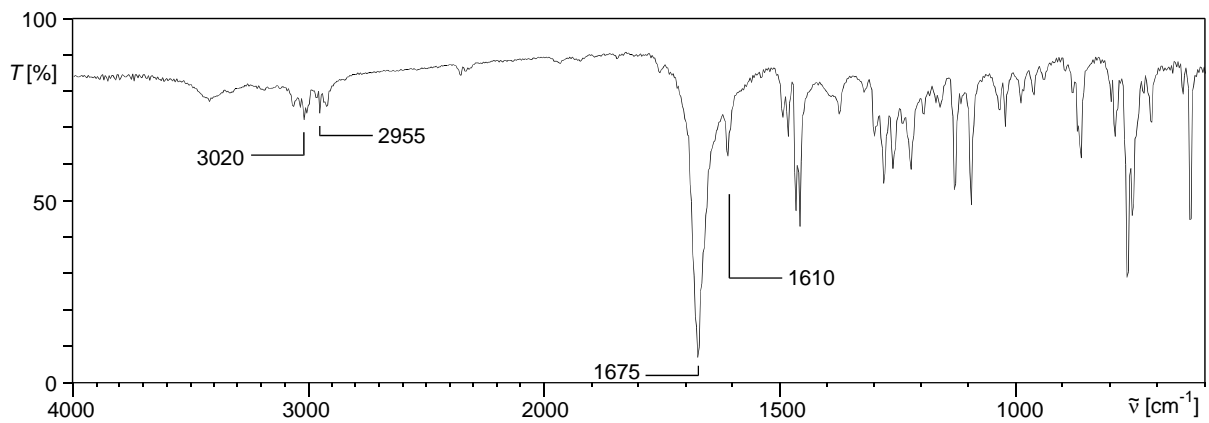
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.14$ (2 H), 4.87 (2 H), 6.31 (2 H), 7.04–7.12 (2 H), 7.15–7.23 (4 H), 7.36–7.44 (2 H).



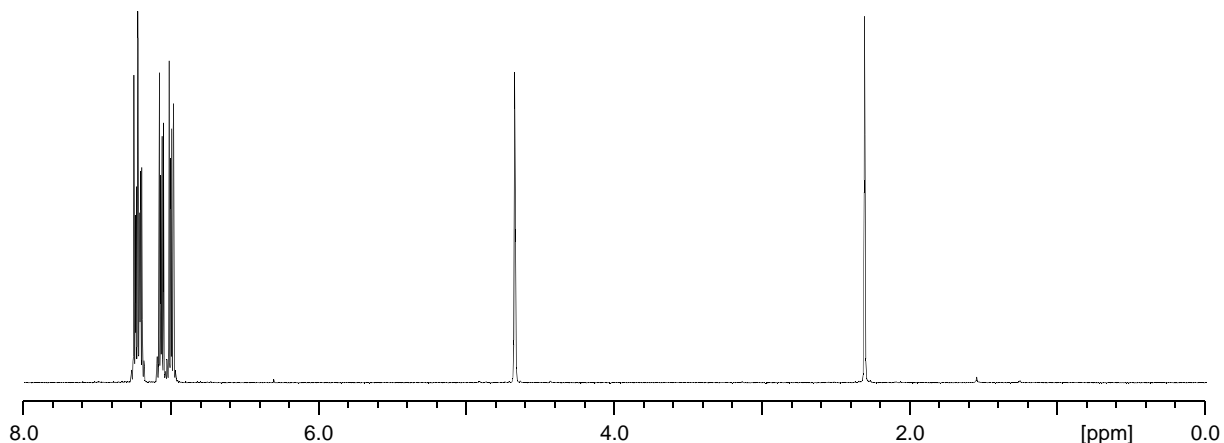
$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum von **6a** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 48.93$ (CH), 49.07 (CH), 123.89 (CH), 124.74 (CH), 126.66 (CH), 126.75 (CH), 139.72 (C), 140.60 (CH), 141.56 (C), 198.35 (C).



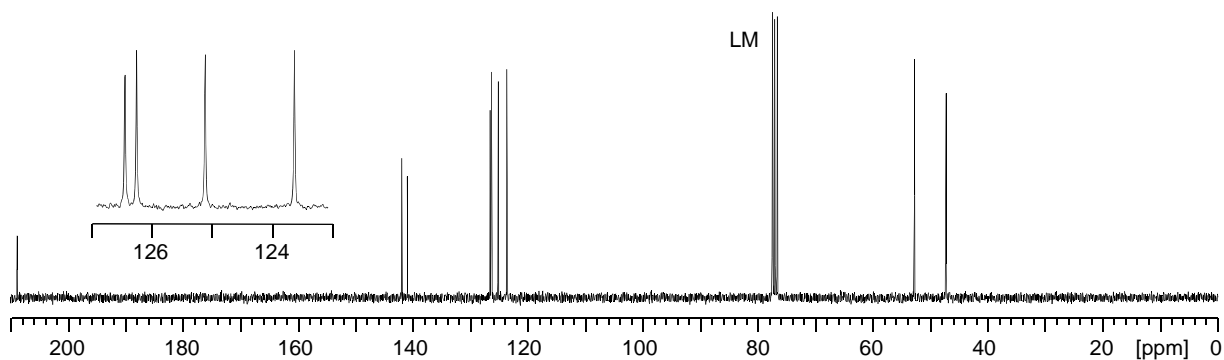
IR-Spektrum von **6a** (KBr):



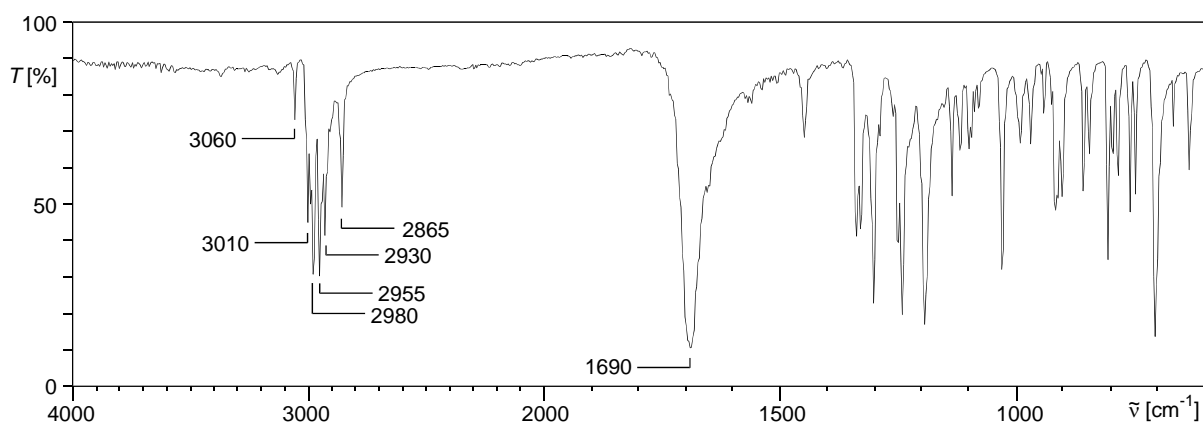
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **6b (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.32$ (4 H), 4.68 (4 H), 6.97–7.04 (4 H), 7.04–7.11 (4 H), 7.18–7.28 (8 H).**



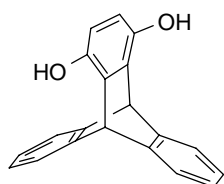
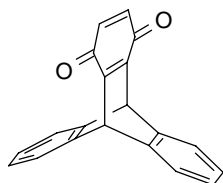
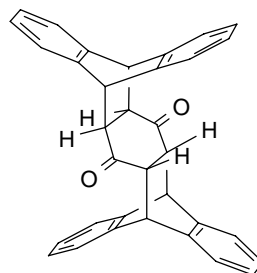
$^{13}\text{C-NMR Spektrum}$ von **6b (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 47.31$ (CH), 52.76 (CH), 123.59 (CH), 125.12 (CH), 126.31 (CH), 126.52 (CH), 140.90 (C), 141.89 (C), 208.69 (C).**



IR-Spektrum von **6b (KBr):**



- * Formulieren Sie die zu **6a** und **6b** führenden Reaktionsmechanismen, evtl. unter Zuhilfenahme von Molekülmodellen.
- * Welche Funktion hat das Aluminiumchlorid? Von welchen Komplexbildnern sind ähnliche Effekte zu erwarten? (Siehe auch [Einführung zu Kap. 3.4](#)).

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**A****B****C anti (syn?)**

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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

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

Siehe auch F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 610–611.