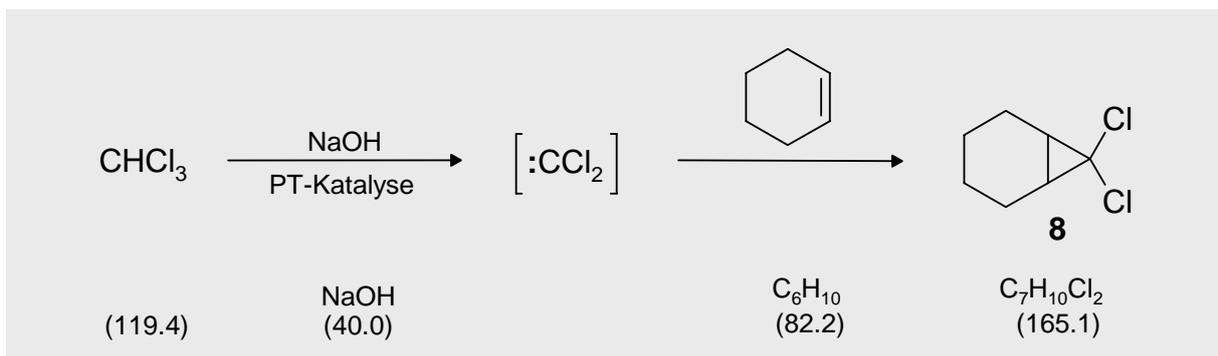


### 3.4.8 [2+1] Cycloaddition von in situ erzeugtem Dichlorcarben an Cyclohexen zu 7,7-Dichlornorcaran (8) (Phasentransfer Katalyse)



**Arbeitsmethoden:** Destillation

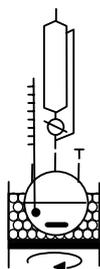
#### Chemikalien

Cyclohexen	Sdp. 83 °C, $d = 0.81$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 90 hPa.
Chloroform	Sdp. 61 °C, $d = 1.49$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 210 hPa, <b>Cancerogen</b> .
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
Adogen 464 (Aliquat 336)	technisches Methyltrioctylammonium-chlorid (C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> ClN, 404.2), Phasentransfer-Katalysator. <sup>1</sup>
Natriumhydroxid	Wirkt <b>stark ätzend</b> auf Haut und Augen. Sofort mit viel Wasser spülen.

#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

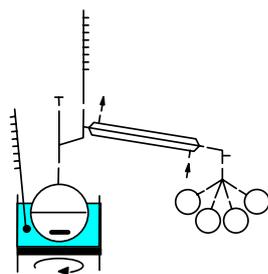
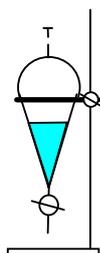
In einen 250-ml-Dreihalskolben werden 0.3 g Adogen 464® eingewogen und erst danach werden KPG-Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler eingebaut. Anschließend werden 50.0 mmol (4.11 g, 5.07 ml) Cyclohexen sowie 150 mmol (17.9 g, 12.0 ml) Chloroform zugegeben und die Mischung unter kräftigem Rühren auf 50 °C erhitzt. Dann tropft man während 15 min die Lösung von 0.40 mol (16.0 g) Natriumhydroxid<sup>2</sup> in 30 ml Wasser zu<sup>3</sup> und rührt weitere 2 h bei 50 °C.



#### Isolierung und Reinigung

Man kühlt die Mischung ab, setzt 50 ml Eiswasser zu und bringt sie mit 1 M Schwefelsäure (ca. 50 ml) auf pH 3–4. Die Reaktionsmischung wird dreimal mit je 25 ml *tert*-Butyl-methylether<sup>4</sup> extrahiert (→ E<sub>1</sub>), die vereinigten organischen Phasen werden mit 25 ml Wasser gewaschen<sup>5</sup> (→ E<sub>1</sub>) und über Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert über einen Büchnertrichter vom Trockenmittel ab (→ E<sub>2</sub>), destilliert das Lösungsmittel aus einem tarierten Kolben am Rotationsverdampfer ab (→ E<sub>3</sub>) und bestimmt die Rohausbeute (ca. 9.1 g, >100 %).

Das Rohprodukt wird aus einem 10-ml-Kolben in einer Mikrodestillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert (→ E<sub>4</sub>). Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt. Ausbeute an **8**: 90–98%, Sdp. 75–76 °C/20 hPa.



- <sup>1</sup> Adogen ist honigartig zäh. Als Phasentransferkatalysatoren können auch die Kronenether (z.B. [18]Krone-6) oder quartäre Ammonium-Salze mit genügend großen hydrophoben Resten, z.B. Tetrabutylammoniumchlorid oder Triethylbenzylammoniumchlorid eingesetzt werden
- <sup>2</sup> Welche Funktion übernimmt das Natriumhydroxid in Kombination mit dem Phasentransferkatalysator?
- <sup>3</sup> Was ist zu beobachten?
- <sup>4</sup> Weshalb wird mit 3 x 25 ml und nicht mit 1 x 75 ml Solvens extrahiert? (Siehe "Arbeitsmethoden").
- <sup>5</sup> Weshalb wird die organische Phase mit Wasser extrahiert?

### Hinweise zur Entsorgung (E)

**E<sub>1</sub>**: Wässrige Phase mit Resten organischer Verbindungen → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

**E<sub>2</sub>**: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

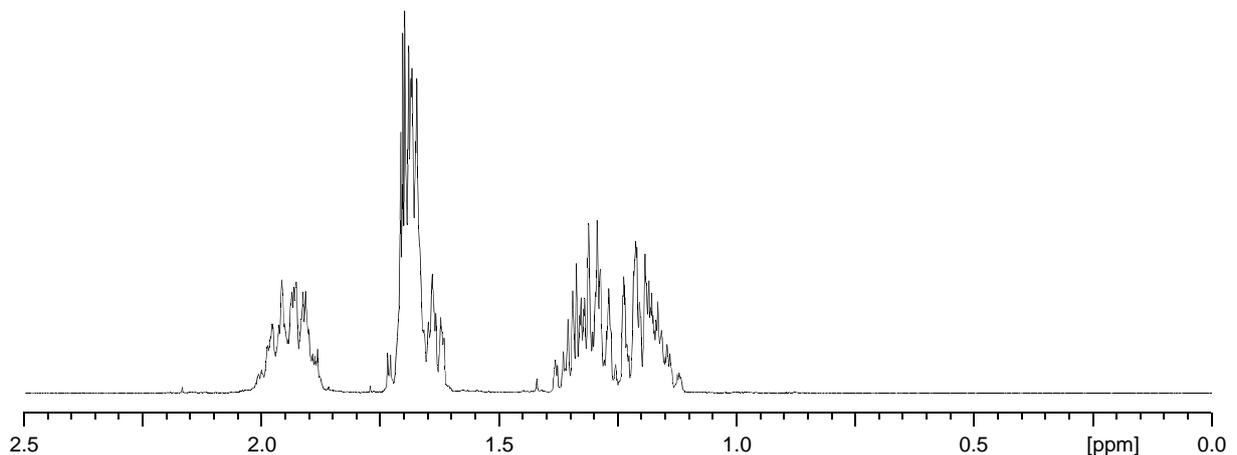
**E<sub>3</sub>**: Chloroformhaltiges Solvens → Entsorgung (RHal).

**E<sub>4</sub>**: Rückstand und verunreinigte Fraktionen → Entsorgung (RHal).

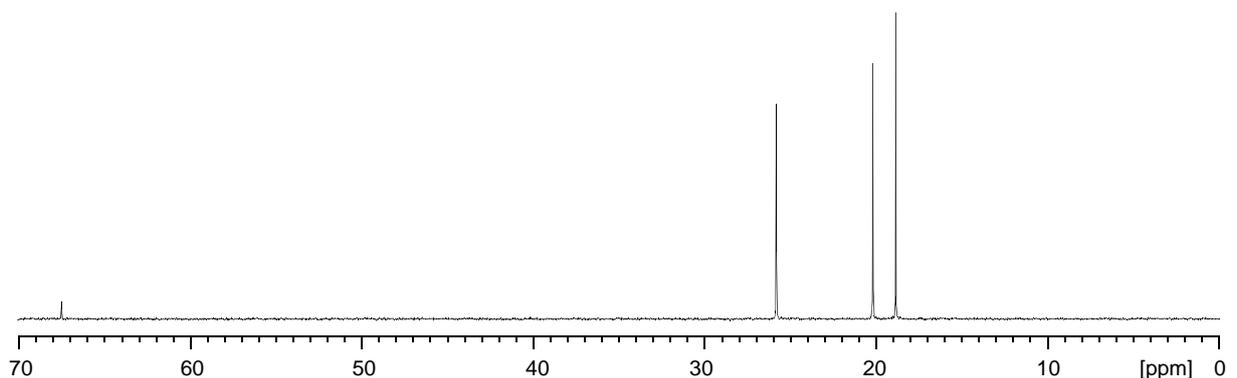
### Auswertung des Versuchs

Man prüfe **8** mit der Beilstein-Reaktion auf Halogen (Abzug!).

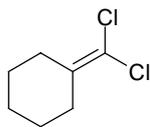
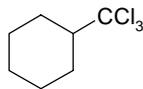
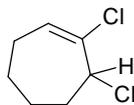
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **8** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10–1.40 (4 H), 1.59–1.75 (4 H), 1.84–2.05 (2 H).



**<sup>13</sup>C-NMR Spektrum** von **8** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.88 (CH<sub>2</sub>), 20.22 (CH<sub>2</sub>), 25.83 (CH), 67.44 (C).



\* Formulieren Sie den zu **8** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:****A****B****C**

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

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Von den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Varianten zur in situ Erzeugung von Dichlorcarben und dessen Cycloaddition an Alkene erzielt die Phasentransfer-katalysierte Methode bei kurzen Reaktionszeiten besonders hohe Ausbeuten bei einfachster experimenteller Durchführung.<sup>[1]</sup>

Die Addition verschiedener kurzlebiger Carbene an Alkene zählt zu den wichtigsten Methoden der Cyclopropan-synthese.<sup>[2]</sup> Für die Darstellung der Dihalogencarbene ist die phasentransferkatalysierte HHal  $\alpha$ -Eliminierung aus CHHal<sub>3</sub> die Methode der Wahl.

Die Phasentransfer-Katalyse hat wegen ihrer leichten Durchführbarkeit und hoher Ausbeuten inzwischen einen festen Platz, z.B. bei  $\beta$ -Eliminierungen (E2), bei S<sub>N</sub>-Reaktionen und bei  $\alpha$ -Eliminierungen zu Carbenen. Sie ist für alle Reaktionen anwendbar, bei denen ein stark hydrophiler anionischer Reaktionspartner mit einem lipophilen Partner im nicht mit Wasser mischbaren Solvens zur Reaktion gebracht werden soll.<sup>[3]</sup>

[1] G.C. Joshi, N. Singh, L.M. Pande, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *15*, 1461–1464.

[2] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 1278–1284.

[3] E.V. Dehmlow, S.S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, VCH Weinheim, 3. Aufl. **1993**.