

Diels-Alder-Reaktion: Umsetzung von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid

Reaktionstyp: *Diels-Alder-Reaktion*

Arbeitstechniken und Methoden:

Destillieren unter Normaldruck, Arbeiten in der Kälte

Geräte:

Vigreux-Kolonne und NS 14.5-Destillationsapparatur mit CaCl₂-Rohr am Vorstoß, eisgekühlte Vorlage, zwei 100 mL-Rundkolben

Chemikalien:

- Maleinsäureanhydrid (5.0 g)
- Cyclopentadien (5.0 g) (*dargestellt in Zweiergruppen unmittelbar vor dem Gebrauch aus ca. 50 mL Dicyclopentadien*)
- Toluol (10 mL)

Warnhinweise:

Maleinsäureanhydrid ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken und verursacht Verätzungen. Eine Sensibilisierung durch Einatmen oder Hautkontakt ist möglich.

Dicyclopentadien ist leichtentzündlich und gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken. Es reizt Augen, Haut und Atmungsorgane und ist schädlich für Wasserorganismen.

Über das Gefährdungspotential von Toluol erkundigen Sie sich bitte in einem geeigneten Lehrbuch oder der „Allgemeinen Gefahrenstoffliste für das Grundpraktikum“.

Durchführung:

Teil 1: *Thermische Spaltung von Dicyclopentadien zu Cyclopentadien:*

Etwa 50 mL (0.373 mol) Dicyclopentadien werden in der oben beschriebenen Apparatur in einem Ölbad auf 170-200 °C Badtemperatur erhitzt. **Die Vorlage ist mit Eis zu kühlen.**

Die Ölbadtemperatur ist so einzustellen, dass die Destillationsgeschwindigkeit des destillierenden Cyclopentadiens etwa 10-15 Tropfen pro Minute ist. Bei zu schneller Destillation folgt ungenügende Reinheit des Cyclopentadiens. Nach etwa einer Stunde sind ca. 15 g Cyclopentadien ($n_D^{20} = 1.4449$; nachprüfen und protokollieren!) übergegangen. Rasch weiterarbeiten! (*Warum?*)

Destillationsprotokoll:

Fraktion	1	2	3
Siedepunkt (°C)			
Druck (mbar)			
Badtemp. (°C)			
Menge (g)			
Brechungsindex			

Teil 2: *Diels-Alder Reaktion von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid:*

In einem offenen 100-mL-Rundkolben mit eingestecktem Thermometer werden 5.0 g (51 mmol) fein pulverisiertes Maleinsäureanhydrid in 5.0 mL Toluol suspendiert. Es wird auf +10 °C abkühlt und fügt unter kräftigem Umschwenken eine Lösung von 5.0 g (76 mmol) frisch hergestelltem Cyclopentadien in 5 mL Toluol in Portionen von 1-2 mL zu.

Nach jeder Zugabe soll der Kolben wieder auf 10 °C abgekühlt werden. Zuletzt wird zur Vervollständigung der Reaktion noch 20 min stehengelassen.

Zur Ausfällung des Produktes werden 50 mL mittelsiedenden Petrolether innerhalb von ca. zwei Minuten unter Schütteln zugegeben. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wird abgesaugt, wäscht mit 30 mL mittelsiedendem Petrolether nach und trocknet, indem unter Umrühren wenige Minuten lang Luft durch den Filter abgesaugt wird. Für die anschließende Umsetzung ist das Produkt rein genug.

Hinweis: *Kleine Probe trocknen und aufheben um Schmelzpunkt später zusammen mit dem Endprodukt zu bestimmen.*

Teil 3: *Hydrolyse des Anhydrids zur Dicarbonsäure:*

Das Anhydrid wird in einem Erlenmeyerkolben in 75 mL Wasser suspendiert und so lange gekocht, bis die organische Phase (die sich vorübergehend z. T. zu einem Öl verflüssigen kann) verschwunden ist. Dann wird erst langsam auf RT abgekühlt, dann im Eisbad (oder Kühlschranks über Nacht) auf 0 °C. Sollte die Säure nicht gleich auskristallisieren, wird die Kolbenwand in der Lösung mit einem Glasstab gerieben. Es wird abfiltriert und mit wenig Eiswasser nachgewaschen.

Fragen vor Durchführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion im Detail an.
2. Wie kann das Reaktionsende festgestellt werden?
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und deren Struktursicherung.
4. Wie unterscheiden sich Edukte und Produkt im IR- und ^1H -NMR-Spektrum?

Aufgaben nach Durchführung des Versuchs:

5. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 3!
6. Vergleichen Sie das Schmelzverhalten von Maleinsäureanhydrid und dem Endprodukt.
(Schmp.-Gerät auf 155 °C vorheizen und relativ rasch hochheizen. Nach dem Schmelzen der beiden Proben wird abgekühlt, bis beide Substanzen erstarrt sind und wiederholt die Schmelzpunktbestimmung. Beobachtung protokollieren).

Literatur:

Houben-Weyl, *Methoden der org. Chemie*, Bd. V, 1c, (**1970**), S. 786;
O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460 (98), 111;
O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1930**, 478, 141;
G. Fechtel, *J. Prakt. Chem.* **1982**, 324 (6), 1037-1044;
Organikum, 21. Aufl. S. 330.