

1.7

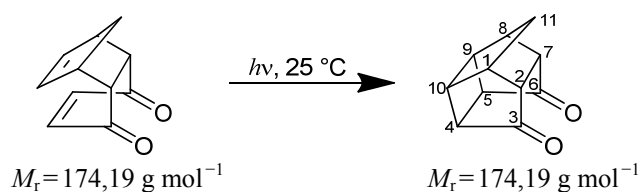
Herstellung von Pentacyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{4,10}.0^{5,9}.0^{11,3}]undecan-3,6-dion durch Photolyse

Chemikalien

120 mL Essigsäureethylester	R: 11	$K_p = 77\text{ °C}$
	S: 15, 23, 29, 33	
930 mg (5,3 mmol) Dien	(R: 45)	

R 11:	Leichtentzündlich
R 45:	Kann Krebs erzeugen
S 15:	Vor Hitze schützen
S 23:	Dampf nicht einatmen
S 29:	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 33:	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen

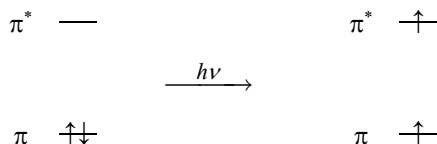
Reaktionsgleichung



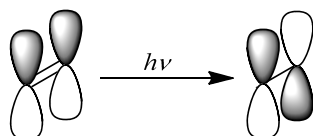
Reaktionsmechanismus

Bei Betrachtung der Reaktion wird aus einem Dien ein cyclisches Alkan. Exemplarisch kann die Reaktion beschrieben werden, indem von zwei Alkenen ausgegangen wird, die in einer [2+2]-Cycloaddition ein Cyclobutan-Derivat bilden. Dabei werden die π -Bindungen der Alkene aufgespalten und es bilden sich neue σ -Bindungen, wobei ein gesättigter Vierring entsteht.

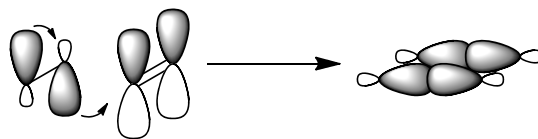
Unter Einwirkung von UV-Strahlung werden die Elektronen vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO), hier dem π -Orbital, in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO), hier dem π^* -Orbital, angeregt:



Bei diesem Übergang wechselt das Vorzeichen der betreffenden Molekülorbitale, wobei die vorher bestehende Orbitalüberlappung und die damit verbundene π -Bindung unter Hybridisierungswechsel der Kohlenstoffatome von sp^2 nach sp^3 aufgelöst wird.



Das LUMO des nicht angeregten Alkens wird vom HOMO des angeregten angegriffen. Die Orbitale des ehemaligen Alkens drehen sich gegenläufig um 90° , dabei bricht die noch vorhandene π -Bindung auf und es kommt zu neuen Orbitalüberlappungen, so dass zwei neue σ -Bindungen entstehen.



Durchführung

0,93 g des Diens wurden in 100 mL Essigester gelöst und in die Photoapparatur gegeben, in der 1,5 h bestrahlt wurde. Währenddessen war die Apparatur mit Alufolie abgedeckt, da das verwendete UV-Licht für Haut und Augen schädlich ist. Nach der Bestrahlung wurde die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft, nach dem Lösen des gelblich-weißen Feststoffes in wenig Essigsäureethylester wurde *n*-Pentan zugesetzt. Über Nacht wurde das Produkt bei 2°C auskristallisiert. Nach dem Absaugen des weißlichen Feststoffes über dem Büchnertrichter wurde gewogen.

Auswertung

Einwaage an Dien:	0,93 g (5,3 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	0,93 g
Literaturausbeute [1]:	0,28 g (30% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	0,26 g (1,5 mmol; 28,0% der Theorie, 92,9% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [1]:	245°C
experimenteller Schmelzpunkt:	(> 180°C)

Literatur

[1] R. C. Cookson, E. Crundwell, R. R. Hill, J. Hudec, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3062-3075.