

## Handversuche zur DIELS-ALDER-Reaktion

### Chemikalien

1,00 g (9,3 mmol) <i>p</i> -Benzochinon	R: 22, 25, 36 37, 38 S: 36, 28, 45	<i>Fp</i> =116 °C (sublimiert)
Cyclopentadien	R: 10, 36, 38 S: 23	<i>Kp</i> =40 °C
1,63 g (16,7 mmol) Maleinsäureanhydrid	R: 22, 36, 37, 38, 42 S: 22, 28	<i>Fp</i> =53 °C
Kaliumpermanganat	R: 8, 22 S: 2	
Ethanol	R: 11 S: 7, 16	<i>Kp</i> =78 °C
Methanol	R: 11, 23, 25 S: 7, 16, 24, 45	<i>Kp</i> =64-65 °C
Toluol	R: 11, 22 S: 16, 25, 39, 33	<i>Kp</i> =111 °C
Cyclohexan	R: 11 S: 9, 16, 33	<i>Kp</i> =80-81 °C

R 8:	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
R 10:	Entzündlich
R 11:	Leichtentzündlich
R 20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 22:	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 23:	Giftig beim Einatmen
R 25:	Giftig beim Verschlucken
R 36:	Reizt die Augen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
R 42:	Sensibilisierung durch Einatmen möglich
S 2:	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 7:	Behälter dicht geschlossen halten
S 9:	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 16:	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 22:	Staub nicht einatmen
S 23:	Dampf nicht einatmen
S 24:	Berührung mit der Haut vermeiden
S 25:	Berührung mit den Augen vermeiden
S 26:	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
S 28:	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen
S 29:	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 33:	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
S 39:	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 45:	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

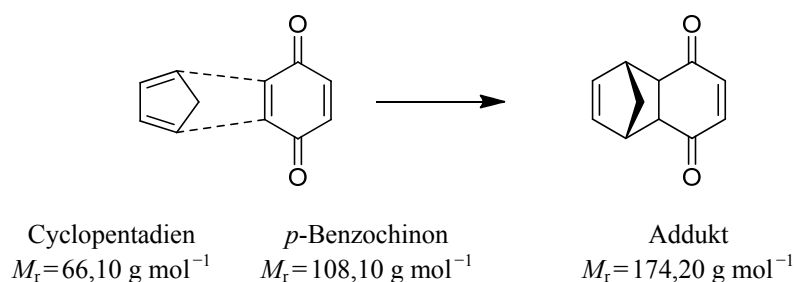
## Allgemeines

Unter einer DIELS-ALDER-Reaktion versteht man die *cis*-[4+2]-Cycloaddition eines sogenannten Dienophils (Doppel- oder Dreifachbindung) an ein 1,3-Dien; das Reaktionsprodukt wird oft kurz als DIELS-ALDER-Addukt bezeichnet. Elektronen-spendende Gruppen am Dien und Gruppen vom  $-M$ -Typ am Dienophil steigern das Reaktionsvermögen; Lösungsmiteleinflüsse werden kaum gefunden.

Allgemein wird ein Vierzentren-Mechanismus mit einem nicht nachzuweisenden cyclischen Übergangszustand angenommen. Obwohl meist das *exo*-Addukt thermodynamisch stabiler ist, wird das *endo*-Addukt gebildet, da es zu seiner Bildung einer geringeren Aktivierungsenergie bedarf. Dieser Befund lässt sich mit der maximalen Akkumulation der ungesättigten Bindungen und deren sekundären bindenden Wechselwirkungen bzw. der Hyperkonjugation während des Übergangszustandes erklären.

## Handversuch 4A

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

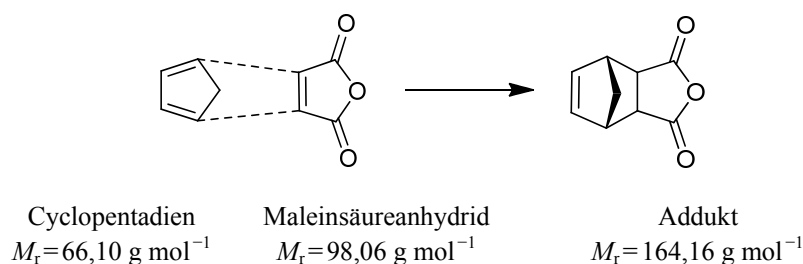
In 2 mL Ethanol wurde 1,0 g *p*-Benzochinon suspendiert und anschließend unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von etwa 20 min. 0,6 g Cyclopentadien, in 2 mL Ethanol gelöst, gegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde noch eine halbe Stunde unter Eiskühlung gerührt, wobei teilweise die Kühlung entfernt werden musste, da die Flüssigkeit gefror. Überschüssiges Cyclopentadien und Ethanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der entstandene bräunliche Rückstand wurde in heißem Methanol gelöst und das gelbliche Addukt durch Wasserzugabe ausgefällt, anschließend abgesaugt und mit wenig Cyclohexan gewaschen. Der zu niedrige Schmelzpunkt des Adduktes lässt sich auf Lösemittelreste zurückführen.

Auswertung:

Einwaage an Cyclopentadien:	0,60 g (9 mmol)
theoretische Ausbeute an Addukt:	1,57 g
Literaturausbeute [1]:	0,65 g (41 % der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	0,60 g (3,44 mmol; 38,2 % der Theorie, 92,3 % der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [1]:	71-73 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	64-66 °C

## Handversuch 4B

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

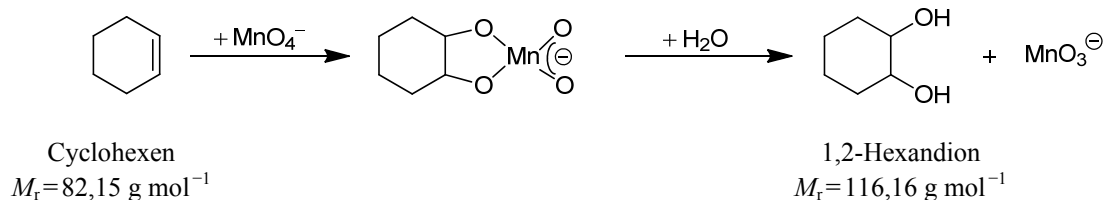
In einer Suspension von 1,63 g Maleinsäureanhydrid in 8 mL Toluol wurde unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 10 min. 1,5 mL Cyclopentadien gegeben. Nach 30 min. Rühren ohne Kühlung wurde die Lösung mit 17 mL Cyclohexan versetzt. Nach dem Auskristallisieren im Kühlschrank wurde das weiße Produkt abfiltriert und mit wenig Cyclohexan gewaschen. Der zu niedrige Schmelzpunkt des Adduktes lässt sich auf Lösemittelreste zurückführen.

Auswertung:

Einwaage an Maleinsäureanhydrid:	1,63 g (16,7 mmol)
theoretische Ausbeute an Addukt:	2,74 g
Literaturausbeute [2]:	2,30 g (87% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	2,40 g (14,62 mmol; 87,6% der Theorie, 104% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [2]:	162-163 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	158-160 °C

## Handversuch 4D (BAEYER-Probe)

Reaktionsgleichung:



Reaktionsmechanismus:

Das Permanganat-Anion cycloaddiert in schwach alkalischen Lösungen an Cycloalkene unter Bildung eines bicyclischen Esters, der zu einem *cis*-1,2-Cycloalkandiol hydrolysiert. Das dabei entstehende  $\text{MnO}_3^-$  reagiert sofort mit Wasser zu Permanganat und Braunstein weiter. Bei höherer Temperatur kann das Permanganat-Anion das entstandene Diol bis zur Dicarbonsäure weiteroxidieren.

Durchführung:

In einem Reagenzglas wurde zu einer Suspension von etwas Cyclohexen tropfenweise solange 2%ige Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben, bis sich diese nicht mehr entfärbte; bei dem sich bildenden braunen Niederschlag handelte es sich um Braunstein.

## Literatur

- [1] W. Albrecht, *Liebigs Ann. Chem.* **1906**, 348(1-2), 31-49.
- [2] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460(1), 98-122.
- [3] M. S. Morgan, R. S. Tipson, A. Lowy, W. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 404-407.