

## Darstellung von 1-(Bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-yl)-1,4-hexandion

### Chemikalien

**Tab. 1** Chemikalien. – Edukte und Hilfsstoffe.

13,2 mL (0,110 mol) Dicyclopentadien	R: 11, 20/22, 36/37/38 S: 36/37, 61 F: – [77-73-6]	$Kp = 164-168\text{ °C}$ $d_4^{20} = 0,979\text{ g mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,511$ $M_r = 132,21\text{ g mol}^{-1}$
11,2 g (0,200 mol) Acrolein	R: 11, 25, 26, 34 S: 3/9, 14.1, 26, 36/37/39 F: 19 [107-02-08]	$Kp = 51-53\text{ °C}$ $d_4^{20} = 0,845\text{ g mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,401$ $M_r = 56,06\text{ g mol}^{-1}$
Ethylvinylketon	R: 11, 36 S: 16, 26, 36 F: – [1629-58-9]	$Kp = 103-105\text{ °C}$ $d_4^{20} = 0,849\text{ g mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,419$ $M_r = 84,06\text{ g mol}^{-1}$
5-(2-Hydroxyethyl)-4-methyl-3-benzyl-thiazoliumchlorid	R: – S: – F: –	$Fp = 140-141\text{ °C}$  $M_r = 269,80\text{ g/mol}$
Triethylamin	R: 11, 20/21/22, 35 S: 3, 16, 26, 29, 36/37/39 F: 34 [121-44-8]	$Kp = 88-89\text{ °C}$ $d_4^{20} = 0,726\text{ g mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,401$ $M_r = 101,19\text{ g mol}^{-1}$
100 mL Chloroform	R: 22, 38, 40, 48/20/22 S: 36/37 F: – [67-66-3]	$Kp = 60-62\text{ °C}$ $d_4^{20} = 1,485-1,489\text{ g mL}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,444-1,446$ $M_r = 119,38\text{ g mol}^{-1}$

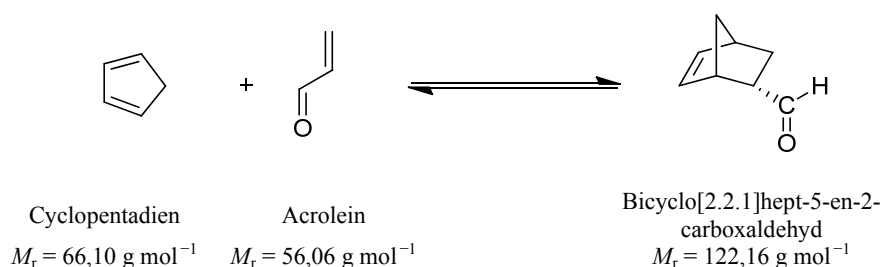
**Tab. 2** Chemikalien. – Zwischenprodukt und Produkt.

Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxaldehyd	R: – S: – F: –	$Kp_{20} = 70-72\text{ °C}$  $M_r = 122,16\text{ g mol}^{-1}$
1-(Bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-yl)-1,4-hexandion	R: – S: – F: –	$Kp_{0,3} = 100\text{ °C}$  $M_r = 182,24\text{ g mol}^{-1}$

## Einleitung

Die Darstellung von 1-(Bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-yl)-1,4-hexandion erfolgt in zwei Stufen: Der bicyclische Grundkörper Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxaldehyd ist durch eine DIELS-ALDER-Reaktion aus Cyclopentadien und Acrolein zugänglich und wird durch eine der Benzoin-Kondensation ähnliche thiazoliumkatalysierte Umsetzung mit Ethylvinylketon in das Produkt umgewandelt.

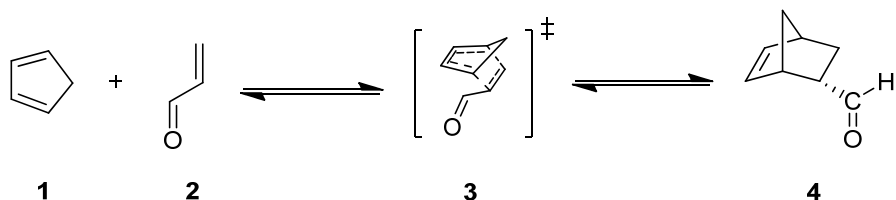
## Reaktionsgleichung 1. Stufe



## Reaktionsmechanismus 1. Stufe

Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxaldehyd wird aus Cyclopentadien **1** und Acrolein **2** mittels einer DIELS-ALDER-Reaktion dargestellt. Darunter wird eine [4+2]-Cycloaddition eines sogenannten Dienophils, hier Acrolein, an ein 1,3-Dien, hier Cyclopentadien, verstanden; das Reaktionsprodukt wird als DIELS-ALDER-Addukt bezeichnet. Elektronenliefernde Gruppen am Dien und elektronenziehende Gruppen am Dienophil steigern das Reaktionsvermögen (normaler Elektronenbedarf); Lösemiteleinflüsse werden kaum gefunden. Die hohe Reaktivität des Diens ist hier nicht auf elektronische Effekte zurückzuführen, sondern auf die Fixierung der für die Reaktion notwendigen cisoiden Form.

Allgemein wird ein Vierzentren-Mechanismus mit einem nicht nachzuweisenden sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand **3** bei der reversibel verlaufenden Reaktion angenommen (Abb. 1). Obwohl das *exo*-Produkt thermodynamisch stabiler ist, entsteht hier das *endo*-Produkt **4**, da es zu seiner Bildung einer geringeren Aktivierungsenergie bedarf.



**Abb. 1** Reaktionsmechanismus. – DIELS-ALDER-Reaktion.

## Versuchsdurchführung 1. Stufe

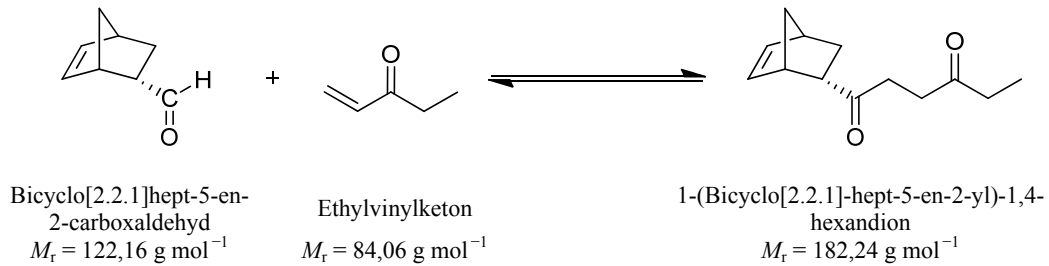
In einem 150 mL-Zweihalskolben mit Intensivkühler und Rührer wurden 13,2 g (0,200 mol, 1,0 eq.) Cyclopentadien, zuvor durch thermisches Cracken (Retro-DIELS-ALDER-Reaktion) von Dicyclopentadien gewonnen, und 11,2 mL (0,20 mol, 1,0 eq.) Acrolein 1 d refluxiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei 5,3 kPa fraktioniert.

## Auswertung 1. Stufe

**Tab. 3** Auswertung. – Zwischenproduktausbeute und Zwischenprodukteigenschaften.

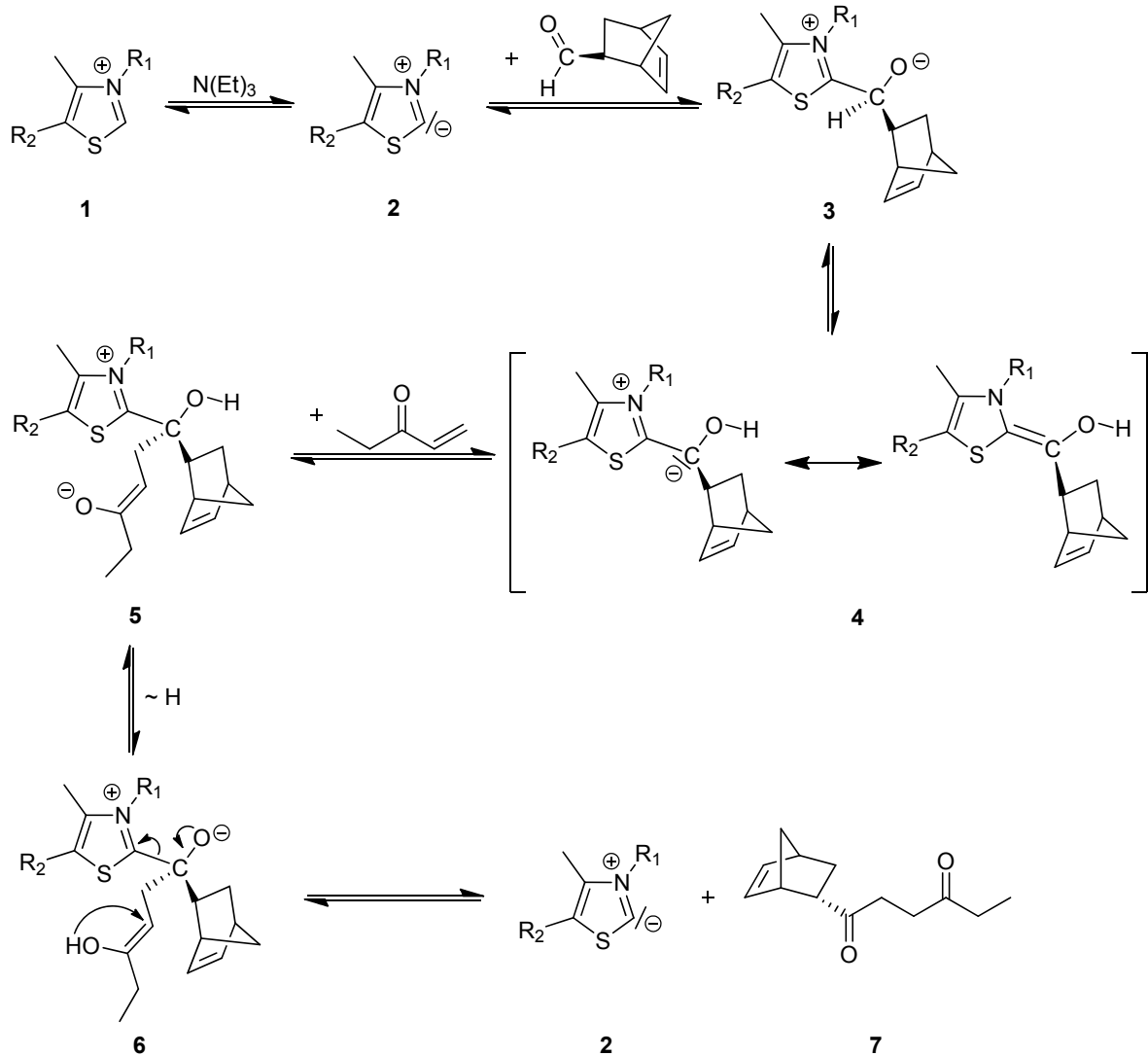
theoretische Ausbeute:	24,4 g	(0,200 mol)
Literaturausbeute [1]:	22,0 g	(0,180 mol, 90,0% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	22,8 g	(0,187 mol, 93,4% der Theorie, 103,6% der Literatur)
Literatursiedepunkt [1], $Kp_{20}$ :	70-72 °C	
experimenteller Siedepunkt, $Kp_{40}$ :	90-91 °C	

## Reaktionsgleichung 2. Stufe



## Reaktionsmechanismus 2. Stufe

Quartäre Thiazolium-Salze katalysieren in Anwesenheit einer Base, hier Triethylamin, die Addition von aliphatischen Aldehyden an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone (Abb. 2).



**Abb. 2** Reaktionsmechanismus. – Thiazoliumkatalysierte Reaktion analog der Bezoïn-Kondensation.

Die Aktivierung des Thiazolium-Katalysators **1** erfolgt durch basenkatalysierte Abstraktion eines Hydrons unter Ausbildung des Zwitterions **2**, das an den Aldehyd addiert. Durch die Thiazolium-Gruppe in der entstandenen Spezies **3** wird die Acidität des Aldehydwasserstoffs erhöht und es bildet sich das tautomere mesomeriestabilisierte Carbanion **4**, welches MICHAEL-artig an das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton addiert. Die Stabilisierung der entstandenen Zwischenstufe **5** zum Produkt **7** erfolgt nach Umprotonierung durch Abspaltung des Zwitterions **2**.

## Versuchsdurchführung 2. Stufe

In einem 150 mL-Zweihalskolben mit Intensivkühler, Trockenrohr und Rührer wurden 6,1 g (0,050 mol, 1,0 eq.) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxaldehyd, 4,2 g (0,050 mol, 1,0 eq) Ethylvinylketon, 2,5 g (0,025 mol, 0,5 eq) trockenes Triethylamin und 1,3 g (0,005 mol, 0,1 eq.) 5-(2-Hydroxyethyl)-4-methyl-3-benzyl-thiazoliumchlorid 1 d refluxiert. Nach Einengen der Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in 100 mL Chloroform aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert.

## Auswertung 2. Stufe

**Tab. 4** Auswertung. – Produktausbeute und Produkteigenschaften.

theoretische Ausbeute:	9,1 g	(0,050 mol)
Literaturausbeute [1]:	5,9 g	(0,033 mol, 65,0 % der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	3,9 g	(0,021 mol, 42,9 % der Theorie, 66,1 % der Literatur)
Literatursiedepunkt [1], $Kp_{0,3}$ :	100 °C	
experimenteller Siedepunkt, $Kp_7$ :	115-118 °C	

## Literatur

[1] Versuchsskript zum Praktikum.