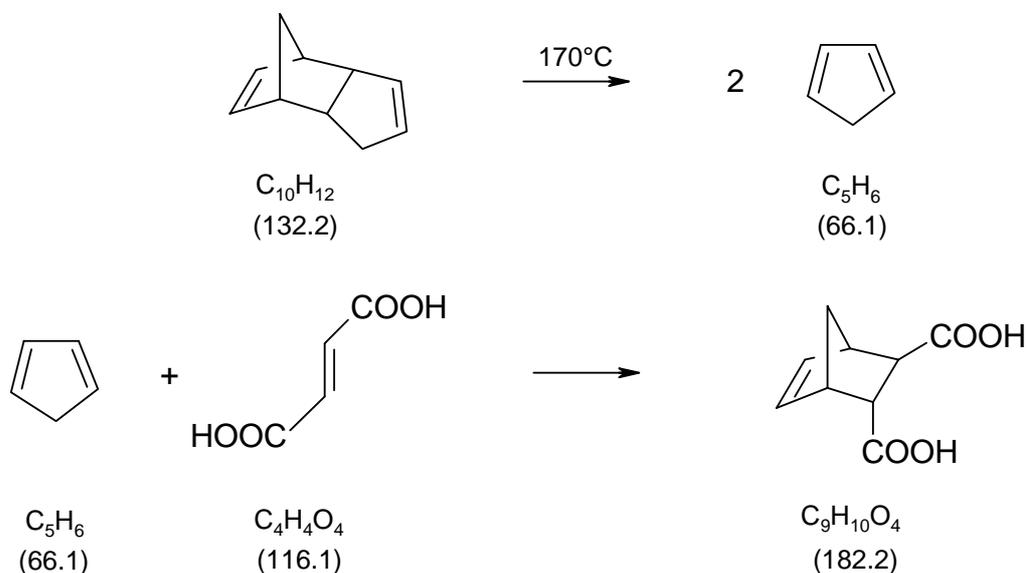


3009 Synthese von *trans*-5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure aus Fumarsäure und Cyclopentadien



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Cycloeliminiierung, Cycloaddition, Diels-Alder-Reaktion

Alken, Carbonsäure, Dien, Dienophil

Arbeitsmethoden

Destillieren über eine Kolonne, Rühren mit Magnetprüher, Erhitzen unter Rückfluss, Zutropfen mit Tropftrichter, Abfiltrieren, Umkristallisieren, Kühlen mit Kältebad, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

250 mL Rundkolben, 30 cm Vigreux- oder Füllkörper-Kolonne, Destillationsapparatur, Trockenrohr, 250 mL Dreihalskolben, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Büchnertrichter, Absaugflasche, Exsikkator, Eiskochsalz-Bad, Ölbad

Chemikalien

Dicyclopentadien (Sdp. 166 °C)	66.1 g (67.5 mL, 500 mmol)
oder Cyclopentadien (Sdp. 40 °C)	7.27 g (9.1 mL, 110 mmol)
Fumarsäure (Schmp. 287 °C, Sdp. 290 °C)	11.6 g (100 mmol)
Wasser	100 mL

Durchführung der Reaktion

Darstellung von Cyclopentadien:

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 250 mL Rundkolben, auf dem eine 30 cm Vigreux- oder Füllkörper-Kolonne mit einer Destillationsbrücke sitzt. Die Destillationsbrücke ist mit einem Trockenrohr verbunden, der Vorlagekolben wird in einem Eis-Kochsalz-Bad gekühlt. Da bei der Reaktion starkes Schäumen auftritt, darf der Kolben nicht kleiner gewählt werden. In dem Reaktionskolben werden 66.1 g (67.5 mL, 500 mmol) Dicyclopentadien unter Rühren langsam erhitzt, bis es bei einer Ölbadtemperatur von 170-200 °C kräftig siedet. Nach kurzer Zeit beginnt das monomere Cyclopentadien abzudestillieren. Die Ölbadtemperatur wird so reguliert, dass die Destillationstemperatur nicht über 45 °C ansteigt. Die Reaktion ist beendet, wenn unter diesen Bedingungen nichts mehr übergeht. Das Cyclopentadien sollte sofort eingesetzt werden, weil es bei Raumtemperatur wieder dimerisiert. Notfalls kann es über Nacht im Tiefkühlschrank aufbewahrt werden.

Durchführung der Cycloaddition:

In einen 250 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter, Rückflusskühler und Innenthermometer gibt man 11.6 g (100 mmol) Fumarsäure und 100 mL Wasser. Zu dieser Mischung tropft man unter Rühren 7.27 g (9.1 mL, 110 mmol) Cyclopentadien. Nach beendeter Zugabe erhitzt man vorsichtig bis zu einer Innentemperatur von etwa 70 °C unter Rückfluss. Wenn der größte Teil des Cyclopentadiens umgesetzt ist, erkennbar am Verschwinden der oberen Phase, erhitzt man noch eine Stunde weiter bis zur Rückflusstemperatur des Wassers. Danach kühlt man die Reaktionslösung auf 0 °C ab.

Aufarbeitung

Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen und im Exsikkator über Blaugel im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.2 g (88.9 mmol, 89%), farblose Kristalle, Schmp. 88 °C. Die Substanz ist NMR-spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch einheitlich (siehe Analytik).

Das Produkt kann aus Wasser umkristallisiert werden.

Abfallbehandlung

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenfrei
Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei

Zeitbedarf

3-4 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Absaugen des Produkts

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

50 mL Rundkolben, 30 cm Vigreux- oder Füllkörper-Kolonne, Destillationsapparatur, Trockenrohr, 25 mL Zweihalskolben, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Innenthermometer, Messpipette, Büchnertrichter, Absaugflasche, Exsikkator, Eis-Kochsalz-Bad, Ölbad

Chemikalien

Dicyclopentadien (Sdp. 166 °C)	6.61 g (6.8 mL, 50 mmol)
oder Cyclopentadien (Sdp. 40 °C)	727 mg (0.91 mL, 11.0 mmol)
Fumarsäure (Schmp. 287 °C, Sdp. 290 °C)	1.16 g (10.0 mmol)
Wasser	10 mL

Durchführung der Reaktion

Darstellung von Cyclopentadien:

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 50 mL Rundkolben, auf dem eine 30 cm Vigreux- oder Füllkörper-Kolonne mit einer Destillationsbrücke sitzt. Die Destillationsbrücke ist mit einem Trockenrohr verbunden, der Vorlagekolben wird in einem Eis-Kochsalz-Bad gekühlt. Da bei der Reaktion starkes Schäumen auftritt, darf der Kolben nicht kleiner gewählt werden. In dem Reaktionskolben werden 6.61 g (6.8 mL, 50 mmol) Dicyclopentadien unter Rühren langsam erhitzt, bis es bei einer Ölbadtemperatur von 170-200 °C kräftig siedet. Nach kurzer Zeit beginnt das monomere Cyclopentadien abzudestillieren. Die Ölbadtemperatur wird so reguliert, dass die Destillationstemperatur nicht über 45 °C ansteigt. Die Reaktion ist beendet, wenn unter diesen Bedingungen nichts mehr übergeht. Das Cyclopentadien sollte sofort eingesetzt werden, weil es bei Raumtemperatur wieder dimerisiert. Notfalls kann es über Nacht im Tiefkühlschrank aufbewahrt werden.

Durchführung der Cycloaddition:

In einen 25 mL Zweihalskolben mit Magnetprührstab, Rückflusskühler und Innenthermometer gibt man 1.16 g (10.0 mmol) Fumarsäure und 10 mL Wasser. Zu dieser Mischung tropft man mit einer Pipette unter Rühren 727 mg (0.91 mL, 11.0 mmol) Cyclopentadien. Nach beendeter Zugabe erhitzt man vorsichtig bis zu einer Innentemperatur von etwa 70 °C unter Rückfluss. Wenn der größte Teil des Cyclopentadiens umgesetzt ist, erkennbar am Verschwinden der oberen Phase, erhitzt man noch eine Stunde weiter bis zur Rückflusstemperatur des Wassers. Danach kühlt man die Reaktionslösung auf 0 °C ab.

Aufarbeitung

Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen und im Exsikkator über Blaugel im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.50 g (8.20 mmol, 82%), farblose Kristalle, Schmp. 88 °C. Die Substanz ist NMR-spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch einheitlich (siehe Analytik).

Das Produkt kann aus Wasser umkristallisiert werden.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenfrei
Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei

Zeitbedarf

etwa 3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Absaugen des Produkts

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik**Dünnschichtchromatographie**

DC-Bedingungen:

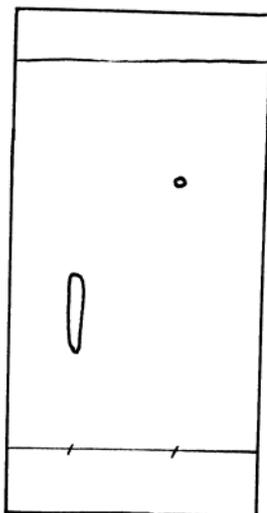
Trägermaterial: Merck Kieselgel 60 F₂₅₄, 5 x 10 cm

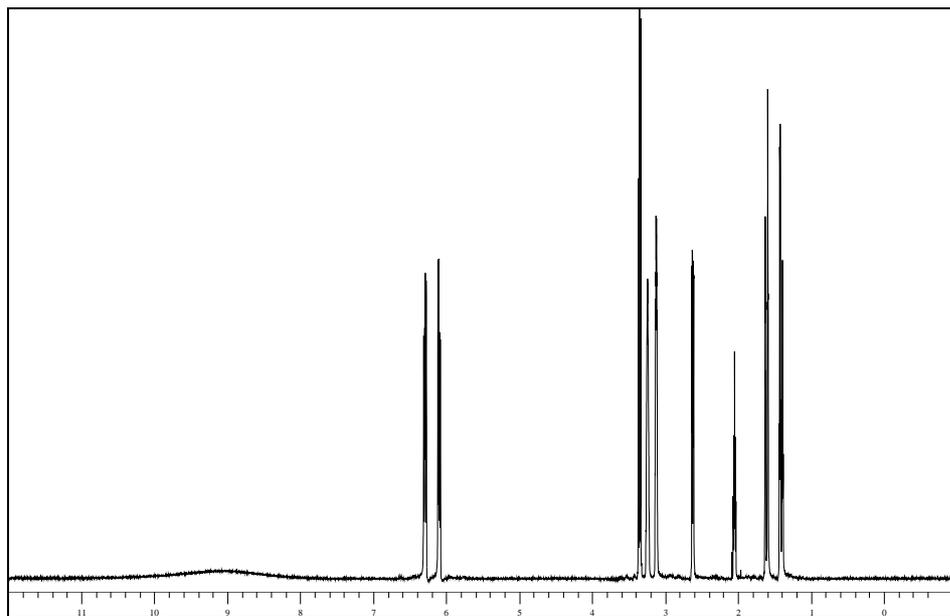
Laufmittel: Ethanol

Anfärbereagenz: Ioddampf in der Jodkammer

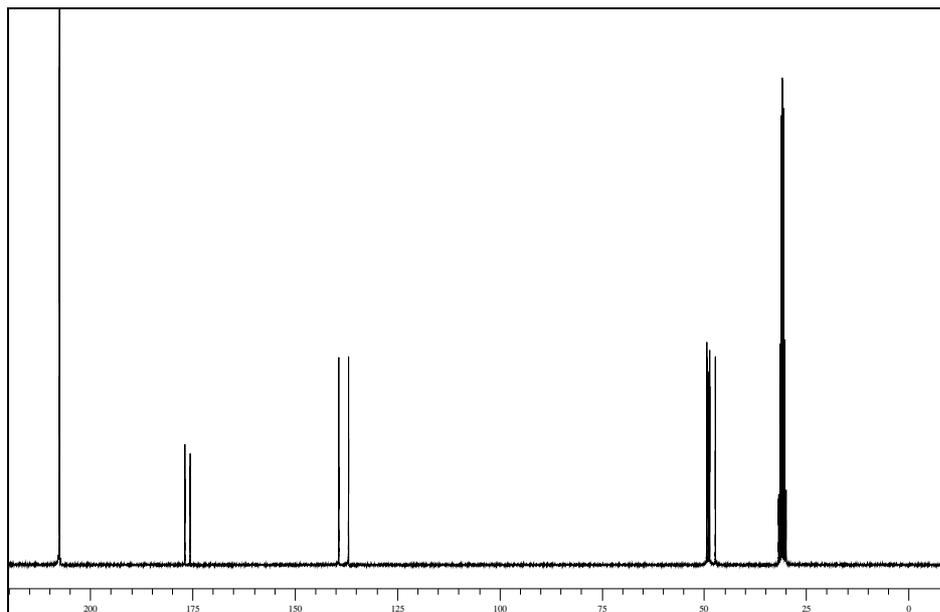
R_f (Produkt) 0.69

Fumarsäure Produkt

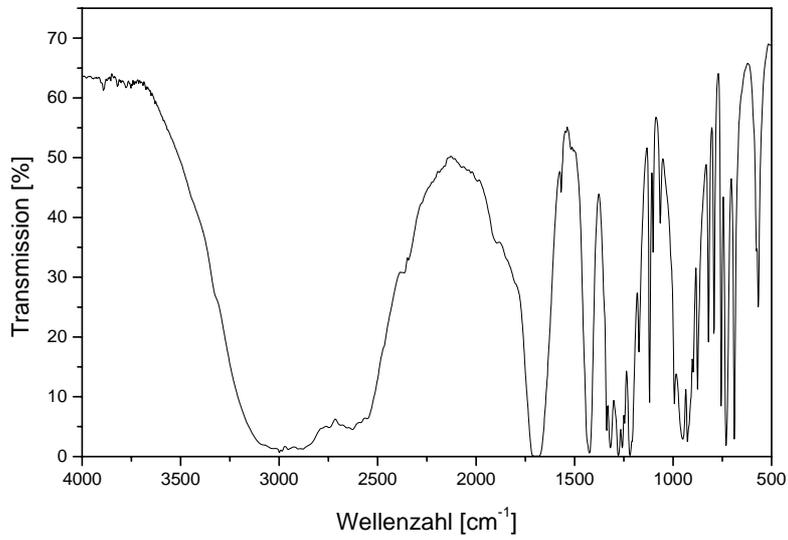


¹H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, Aceton-D₆)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.41	ddd, $^2J = 8.5$, $^3J = 4.0$, $J = 1.8$	1	CH ₂
1.61	m, $^2J = 8.5$	1	CH ₂
2.62	dd, $^3J = 4.6$, $J = 1.8$	1	CH-COOH
3.12	m	1	CH
3.24	m	1	CH
3.35	dd, $^3J = 4.6$; $^3J = 4.1$	1	CH-COOH
6.09	dd, $^3J = 5.8$, $J = 2.7$	1	CH=CH
6.29	dd, $^3J = 5.8$, $J = 3.0$	1	CH=CH
9	bs	2	COOH
2.09			Lsgm.

^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (62.5 MHz, Aceton- D_6)

δ (ppm)	Zuordnung
47.2	CH_2
48.6	CH
48.9	CH
49.3	CH-COOH
49.4	CH-COOH
136.8	CH=CH
139.2	CH=CH
175.7	COOH
176.9	COOH
30.6, 206.6	Lsgm.

IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2300-3300	O-H-Valenz, Carbonsäure C-H-Valenz, überlagert von O-H
1725	C=O-Valenz, Carbonsäure