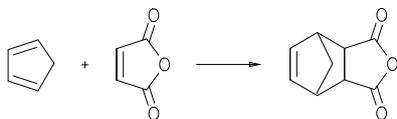


2.3.1. *endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid

Reaktion:



Ansatz: 2,45 g frisch sublimiertes Maleinsäureanhydrid;
2,5 g Cyclopentadien (aus 20 g Dicyclopentadien)
20 mL Toluol; Petrolether

Vorschrift: Innerhalb von 10 Minuten werden unter Rühren und Außenkühlung mit Eiswasser zu einer Suspension aus 2,45 g gepulvertem Maleinsäureanhydrid in 20 mL Toluol 2,5 g Cyclopentadien gegeben. Dabei geht das Maleinsäureanhydrid in Lösung. Meist beginnt schon während der Umsetzung die Abscheidung des Produktes in farblosen Nadeln. Nach anschließendem Rühren (30 min) ohne Kühlung ist die Reaktion beendet. Nachdem mit 20 mL Petrolether (50 - 70°C) verdünnt wurde, wird das Reaktionsgemisch bis zur vollständigen Kristallisation im Kühlschrank stehen gelassen. Dann wird saugfiltriert und mit eiskaltem Petrolether gewaschen.

Bemerkungen:

(1) Bitte verwenden Sie zur Bestellung von Dicyclopentadien eine Flüssigkeitsflasche.

(2) Zunächst wird Cyclopentadien durch thermische Spaltung des technischen Dicyclopentadiens hergestellt, welches dann zügig weiterverarbeitet werden soll. Diese Destillation ist unbedingt erforderlich!

Ca. 20 g Dicyclopentadien werden unter Verwendung der Vigreuxkolonne destilliert, wobei das Ölbad auf 170-180°C geheizt werden muss. Das Monomer siedet bei 40-41°C.

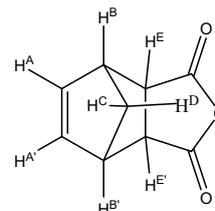
Auch Maleinsäureanhydrid soll mit hohem Reinheitsgrad verwendet werden! Es wird durch Sublimation gereinigt. Bestellen Sie mindestens die doppelte Menge.

Hinweis zur Sublimation: Zur Sublimation gibt es spezielle Sublimationsapparaturen. Sie können sich eine im Glaslager oder eine selbstgebaute einfachere bei Frau Dr. Werner ausleihen. Möglich ist aber ebenfalls ein eigener Aufbau. Meine Empfehlung ist, die Substanz im Kolben mit 29er Schliff vorzulegen und im Ölbad zu erhitzen. Entweder versehen Sie den Kolben direkt mit einem Luftkühler oder Dimrothkühler, so dass die Substanz dahineinsublimiert oder sie „bauen“ darüber ein von oben gekühltes Gefäß wie z.B. Rundkolben oder Kristallisierschale, wo sich die sublimierten Kristalle abscheiden können. (Nicht erschrecken! Sublimieren macht Spaß!)

(3) In der Regel wird ein reines, farbloses Produkt erhalten. Bei Abweichung des Schmelzpunktes vom Literaturwert muss das Rohprodukt gereinigt werden, indem es in wenig heißem Toluol gelöst, anschließend vorsichtig mit Petrolether versetzt und dann abgekühlt wird. Alternativ erfolgt eine Umkristallisation aus einem 1:1 Gemisch von Toluol: Petrolether (50-70°C).

(4) Hinweise zum NMR-Spektrum: Das NMR-Spektrum ist relativ kompliziert!

Erwartungsgemäß werden Sie fünf verschiedene Signale finden, wobei nur die H-Atome (H^A , H^A) an der Doppelbindung und die H-Atome der CH_2 -Gruppe (H^C , H^D) eindeutig zugeordnet werden können! B und E haben eine ähnliche Lage, Kopplungskonstanten, Aufspaltung nicht notwendig, H^C : Aufspaltung und Kopplungskonstante angeben; H^D : Aufspaltung und nur wenn möglich Kopplungskonstante angeben



(5) Bei der Suche in Claks geben Sie bitte die CAS Nummer 129-64-6 in Claks ein.

Mechanismus: [4+2]-Cycloaddition - Diels-Alder-Reaktion

Produkt: *endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid: Schmp.: 162-163°C

Literatur:

[1] nach GATTERMANN und WIELAND "Praxis des organischen Chemikers" de Gruyter (43.Auflage) **1982**, S.201;

[2] HÜNIG, MÄRKEL, SAUER "Integriertes organisches Praktikum" Verlag Chemie **1979**, CD

Gefährdung: Dicyclopentadien, Cyclopentadien, Maleinsäureanhydrid und Toluol sind gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Maleinsäureanhydrid wirkt reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Cyclopentadien und Petrolether sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Entsorgung: Die Reaktionslösung sowie die Kristallisationslaugen in den Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	M g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
<i>endo</i> -Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid						
Maleinsäureanhydrid	98,06	54-56	202	C	H302, H314, H317, H334	P260, P264, P280, P285, P301+P312, P301+P330+P331, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P333+P313, P342+P311, P405, P501
Cyclopentadien	66,10	-97	41	F		
Dicyclopentadien	132,2	11-13	171-173	F, Xn, N	H225, H302, H315, H319, H332, H335, H411	P210, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P273, P280, P301+P312, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P370+P378, P391, P403+P233, P403+P235, P405, P501
Petrolether	>-80	50 - 70		F, Xn, N	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P273, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P308+P313, P321, P331, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P405, P501
Toluol	92,14	-95	111	Xn, F	H225, H304, H315, H336, H361d, H373	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P308+P313, P321, P331, P332+P313, P370+P378, P403+P235, P405, P501

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
<i>endo</i> -Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid							
Maleinsäureanhydrid	D	BK	WKF	WA	LA	WA	SchWFeuerlöscherK
Cyclopentadien	DKL	BHK	WK	WA	LA	WA	WPC
Dicyclopentadien	DKL	BHK	WK	WA	L	WEA	WCSchP
Petrolether	ADL	BHK	WK	WA	LA	A	PSch
Toluol	ADKL	BHK	WK	W	LA	A	PSch