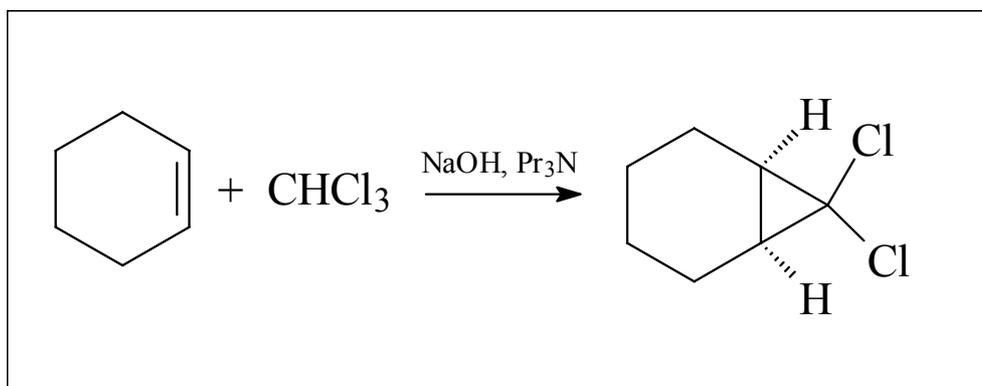


Präparat Nr. 7: Synthese von 7,7-Dichlorbicyclo[4.1.0]heptan



Cyclohexen (C ₆ H ₁₀)	Chloroform (CHCl ₃)	7,7-Dichlorbicyclo[4.1.0]heptan (C ₇ H ₁₀ Cl ₂)
82,1 g/mol	119,4 g/mol	165,0 g/mol

1. Ansatz:

Es sollen 10 g des Produkts hergestellt werden.

Literaturausbeute [1]: 79 %

	Cyclohexen	Tripropylamin	Chloroform	Ethanol	NaOH (s)	Wasser	Produkt
Literatur	8,2 g	0,14 g	48,8 g	1 ml	16,0 g	16 g	13,0 g
Eingesetzt	6,3 g (7,8 ml)	0,11 g (0,15 ml)	37,5 g (25,3 ml)	0,8 ml	12,3 g	12,3 g (12,3 ml)	

2. Durchführung und Beobachtungen:

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer, Tropftrichter und Magnetrührer wurden 12,3 g NaOH-Plätzchen in 12,3 ml Wasser gelöst und mit Hilfe einer Eis-Kochsalz-Kältemischung auf 0 °C gekühlt. Zu dieser konzentrierten Natronlauge wurde unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung so langsam eine Mischung aus 7,8 ml Cyclohexen, 0,11 g Tripropylamin, 25,3 ml Chloroform und 0,8 ml Ethanol zugetropft, dass die Temperatur nicht über 0 °C stieg. Dabei fiel ein weißer, voluminöser Feststoff aus. Zum Ende der Zugabe erwärmte sich die Lösung auf ca. 30 °C.

Anschließend wurde die Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur möglichst stark gerührt (1100 U/min.). Dann wurde noch drei Stunden bei 50 °C gerührt.

Die Suspension wurde auf 400 ml Wasser gegossen, wobei der Feststoff in Lösung ging. Es bildete sich eine Emulsion, die sich nur schwer trennte. Daher wurde die Chloroformphase abgetrennt, die Emulsion mit 20 ml Chloroform extrahiert und anschließend die verbleibende Emulsion durch dreimaliges Eingießen in ein Gemisch aus 300 ml Wasser und 10 ml Chloroform und jeweiliges Abtrennen der Chloroform-Phase „zerstört“.

Die Chloroform-Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet; anschließend wurde am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen. Die erhaltene klare rotbraune Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert; es gingen bei 76 °C 10,5 g einer klaren, öligen Flüssigkeit über.

3. Ausbeute:

Es wurden 10,5 g 7,7-Dichlorbicyclo[4.1.0]heptan gewonnen (ca. 79 %), Literatursausbeute [1]: 79 %.

4. Charakterisierung:

a) Siedepunktbestimmung:

Literaturwert [1]: 74-75 °C (im Wasserstrahlvakuum)

Gemessener Wert: 76 °C (im Wasserstrahlvakuum)

b) Brechungsindex:

Literaturwert [1]: $n_D^{23} = 1,5014$

Gemessener Wert: $n_D^{22} = 1,5010$. Nach Umrechnung auf 23 °C ergibt sich:

$n_D^{23} = 1,5014$

c) IR-Spektrum:

Flüssig-IR auf Kochsalzplatten

<i>Wellenzahl [1/cm]</i>	<i>Schwingungstyp</i>	<i>Verbindungen</i>
2900, 2840	-CH ₂ -Valenz	Gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
1430	-CH ₂ -Deform.	Gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
650	-C-Hal-Valenz	Halogenverbindungen

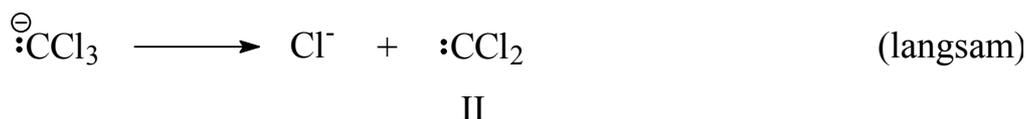
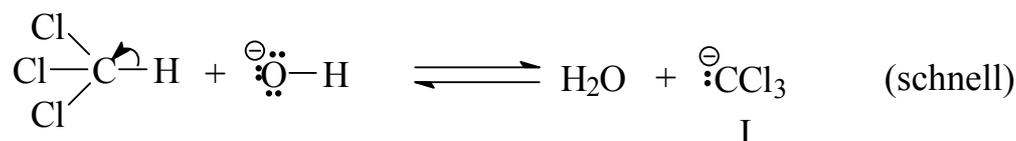
Anmerkung: Da das IR-Gerät lange Zeit defekt war, konnte nicht umgehend ein IR gemacht werden, und die Substanz zog Wasser. So erklärt sich der „Wasserbauch“ im eigenen IR, ansonsten stimmt es aber mit dem Vergleichs-IR überein.

Ein Vergleichs-IR ist in der einschlägigen Literatur nicht enthalten, sodass kein Vergleichs-IR geliefert werden kann.

5. Mechanismus:

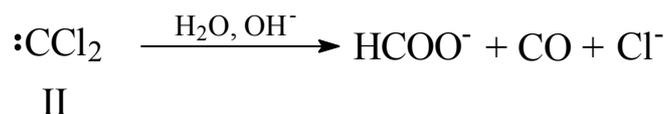
Die Umsetzung von Cyclohexen mit Chloroform bei Anwesenheit einer starken Base und eines tertiären Amins läuft im Sinne einer phasentransferkatalysierten Carbenaddition ab.

Zunächst wird durch die Hydrolyse des Chloroforms mit der starken Base OH^- über ein Carbanion (I) im Sinne einer α -Eliminierung das Dichlorcarben (II) gebildet; diese Reaktion kann erfolgen, weil aufgrund des dreifachen $-I$ -Effekts, der von den drei Chloratomen ausgeht, die C-H-Bindung im Chloroform stark polarisiert und damit acide ist:



Das Dichlorcarben (II) entsteht als Singulett-Carben, d.h. die Spins der beiden nicht an Bindungen beteiligten Elektronen sind entgegengesetzt, die beiden Elektronen liegen also in demselben Orbital als gepaarte Elektronen vor.

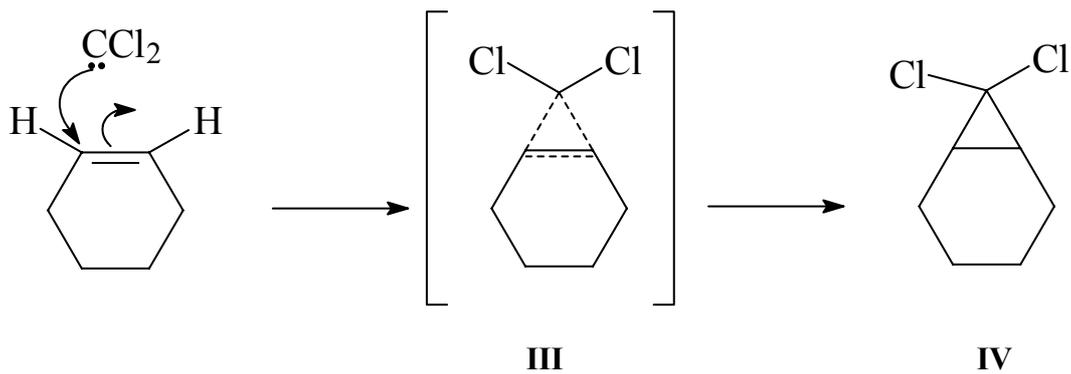
Unter den herrschenden Bedingungen wird das gebildete Dichlorcarben (II) leicht hydrolysiert:



Diese unerwünschte Reaktion wird durch die Anwendung der Phasentransfer-Katalyse weitestgehend verhindert. Durch Zusatz des Tripropylamins wird an der Phasengrenze zwischen der 50%-igen Natronlauge und der Chloroformphase der phasentransferkatalytische Prozess eingeleitet, der letztlich zur Folge hat, dass die für die Eliminierung erforderliche Base OH^- in

der wässrigen Phase verbleibt, und somit das in der organischen Phase entstehende Dichlorcarben (II) nicht hydrolysiert werden kann.

Somit reagiert das wegen seines Elektronensextetts hochreaktive Singulett-Dichlorcarben störungsfrei mit dem in der organischen Phase angebotenen Reaktionspartner Cyclohexen im Sinne einer konzertierten, stereospezifischen cis-[1+2]-Cycloaddition, wobei über einen Zwischenzustand (III) das erwünschte Produkt (IV) gebildet wird:



6. Literatur:

[1] Tietze, L.; Eicher, T.: Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium, 2., neubearb., Aufl. Stuttgart, New York: Thieme 1991, S. 246 f.