



Organisch-Chemisches Grundpraktikum

Präparat 19: Photodimerisierung von Ace- naphthylen

Gliederung:

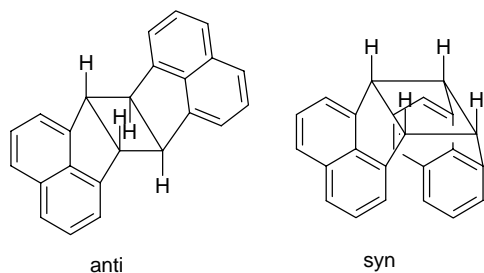
I. Literatur	1
II. Präparateigenschaften	1
III. Stöchiometrische Reaktionsgleichung	1
IV. Reaktionsmechanismus	1
V. Versuchsdurchführung	2
a) Ansatz.....	2
b) Durchführung	2
c) Aufarbeitung.....	2
d) Apparatur	3
e) Beobachtungen.....	3
VI. Meßergebnisse	3
a) Ausbeute.....	3
b) Reinheit (physikalische Eigenschaften)	3
Erklärung	4

I. Literatur

Durchführung: Skript „Organisch-chemisches Grundpraktikum 1999“

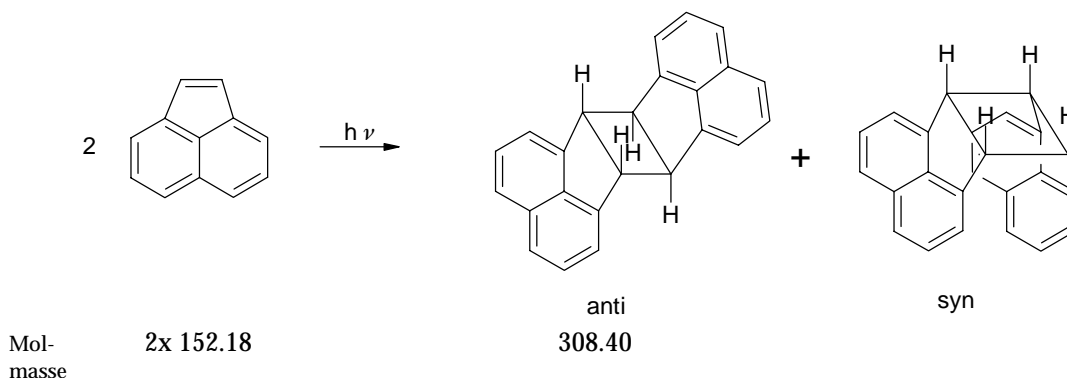
Reaktionsmechanismus: Vollhardt/Schore: „Organische Chemie“, 2. Auflage, VCH, S. 578ff., 1140; Morrison/Boyd: „Lehrbuch der organischen Chemie“, 3. Auflage, VCH, S. 1362ff.

II. Präparateigenschaften



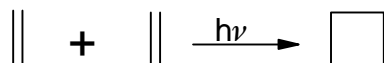
Das Dimer des *Acenaphthylens* bildet zwei Stereoisomere. Das *anti*-Isomer bildet weiße Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 307° C aufweisen. Das *syn*-Dimer bildet ebenfalls Kristalle, die jedoch schon bei einer Temperatur von 232° C schmelzen.

III. Stöchiometrische Reaktionsgleichung

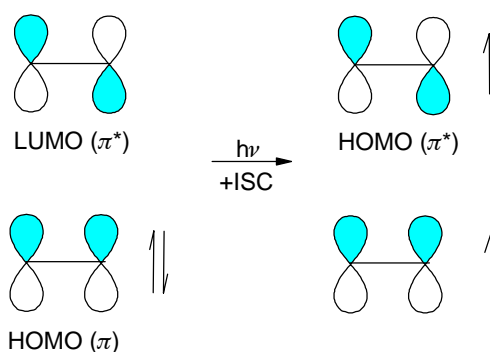


IV. Reaktionsmechanismus

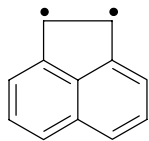
Im Gegensatz zur Diels-Alder-Reaktion handelt es sich hierbei um eine 2+2-Cycloaddition. Formal addieren sich zwei Doppelbindungen zu einem Cyclobutan:



Aufgrund des Aufbaus der Molekülorbitale kann die Reaktion nur durch Lichtbestrahlung durchgeführt werden. Dadurch wird ein Elektron des HOMO (highest occupied MO) in das LUMO (lowest unoccupied MO) angeregt, wodurch dieses zum HOMO wird. Da immer nur ein LUMO mit einem HOMO wechselwirkt, ist jetzt eine gute Ausgangssituation gegeben.



Eine häufig beobachtete Nebenreaktion ist die Bildung eines Acenaphthylen-Diradikals, das wegen seiner zwei benzoiden Ringe stark stabilisiert wird:



Diese Struktur ist zwei Benzyl-Radikalen äquivalent.

V. Versuchsdurchführung

a) Ansatz

Für die *Reaktion* werden 5 g (0.17 mol) Acenaphthylen benötigt.

b) Durchführung

Das Acenaphthylen wird in einen Photoreaktor (siehe Aufbau) gegeben und in 150 ml Toluol gelöst. Die Stickstoffzufuhr wird geöffnet und nach einer halben Stunde die Bestrahlung fünf Stunden lang durchgeführt.

c) Aufarbeitung

i) *anti*-Dimer

Das Photolysegemisch wird in einen 500-ml-Rundkolben (NS 29) überführt und das Reaktionsgefäß dreimal mit etwas Toluol ausgespült. Im Rotationsverdampfer engt man bis auf etwa die Hälfte ein und kühlt anschließend. Der entstandene Niederschlag wird über eine kleine Glasfritte abgenutscht und mit 5-10 ml kaltem Toluol gewaschen. Der Niederschlag wird in wenig Toluol in einem 100-ml-Rundkolben umkristallisiert.

ii) *syn*-Dimer

Das Filtrat aus i) wird im Rotationsverdampfer bei 40-50° C Wasserbadtemperatur bis zur Trockenheit eingedampft. Um das nicht dimerisierte Acenaphthylen in Lösung zu bringen, werden 100 ml Methanol zugesetzt und etwa 10 min lang gerührt. Die Mischung wird mit Eiswasser gekühlt und abgenutscht. Die Mutterlauge wird für die Rückgewinnung des Acenaphthylens aufgehoben, der Niederschlag wird mit 5-10 ml kaltem Methanol gewaschen und anschließend in einem 250-ml-Rundkolben unter Rückfluß für 5 min gekocht. Wenn die Lösung klar ist, läßt man langsam abkühlen. Andernfalls muß portionsweise die heiße Lösung über einen Faltenfilter gereinigt werden. Das Filtrat wird erneut aufgeköcht und langsam mit Eiswasser gekühlt; der Niederschlag wird abgenutscht.

iii) Rückgewinnung des Acenaphthylens

Die Mutterlauge des *syn*-Dimers wird im Rotationsverdampfer eingedampft.

iv) Dünnschichtchromatogramm

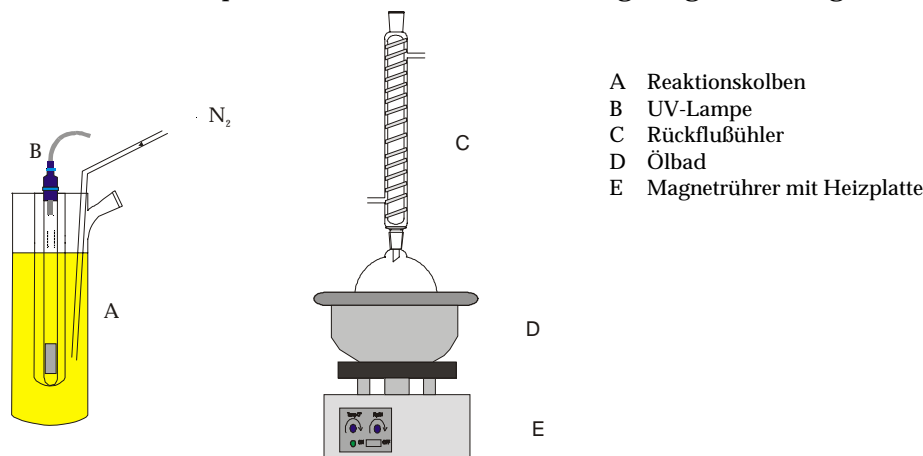
Zur Überprüfung der Reinheit führt man eine DC durch. Dazu verwendet man eine DC-Platte mit Kieselgel 60, F₂₅₄ und als Laufmittel ein Gemisch aus n-Hexan und THF im Verhältnis 99.5:0.5 V/V.

Für die Aufgabe der Proben müssen zunächst ca. 0.2%ige Lösungen in THF angesetzt werden. Die Startlinie wird markiert und mit je einem gezogenen Schmelzpunktröhrchen trägt man wenig der jeweiligen Probenlösung auf.

Nach 5 min entfernt man die DC-Platte aus dem Lösungsmittel und markiert die Laufstrecke des Lösungsmittels.

d) Apparatur

Im Raum für die Photodimerisierung ist eine Apparatur aufgebaut, die schematisch wie 1. aussieht. Die Lampe ist von einer Wasserkühlung umgeben, das gesamte Gefäß



1. Photodimerisierung

2. Umkristallisierung

wird mit einem Eisbad gekühlt. Für die Destillation wird der Rotationsverdampfer benutzt.

e) Beobachtungen

Ein Teil des *anti*-Dimeren fällt schon während der Photodimerisierung aus. Nach dem Einengen und Abkühlen ist eine größere Menge des Niederschlags erkennbar. Er bleibt nach der Aufarbeitung als leicht braunes Kristallpulver zurück.

Der zweite Niederschlag war leicht gelb-braun, das zurück gewonnene Acenaphthylen gelb-orange.

VI. Meßergebnisse

a) Ausbeute

Laut der Reaktionsgleichung unter III sind maximal $5 \text{ g} \cdot 308.40 \div (2 \cdot 152.18) = 5.07 \text{ g}$ an Isomergemisch darstellbar. Ich erhielt folgende Mengen an Substanzen:

- *anti*: ca. 300 mg
- *syn*: ca. 400 mg
- *Edukt*: ca. 4 g

b) Reinheit (physikalische Eigenschaften)

Die Auswertung der Reinheit erfolgt über die Dünnschichtchromatographie. Ausschlaggebend sind dabei die R_f-Werte der Substanzen:

Substanz	Laufstrecke (cm)	R _f -Werte	
		soll	ist
Lösungsmittel	6.8		
Acenaphthylen	4.5	0.5	0.66
<i>syn</i> -Produkt	3.8	0.4	0.56
<i>anti</i> -Produkt	0.05	~0	0.007

Die relativen Abstände des Edukts und des *syn*-Produkts stimmen, jedoch sind die R_f-Werte um 0.16 zu hoch, da die DC-Platte gegen die Einschübe am Rand des Gefäßes gekommen ist und sich daher zu schnell mit Laufmittel vollgesogen hat.

Zudem wird vom *syn*-Dimer der Schmelzpunkt bestimmt. Er sollt zwischen 223 und 225° C liegen. Mein Produkt hat einen Schmelzpunkt von **218° C**, was aufgrund der unkorrigierten Temperatur noch tolerabel ist.

Dünnschichtchromatogramm:

Erklärung

Das vorliegende Präparat habe ich selbst hergestellt und nicht käuflich erworben oder durch solche Substanzen verbessert.

Datum: _____

Unterschrift: _____