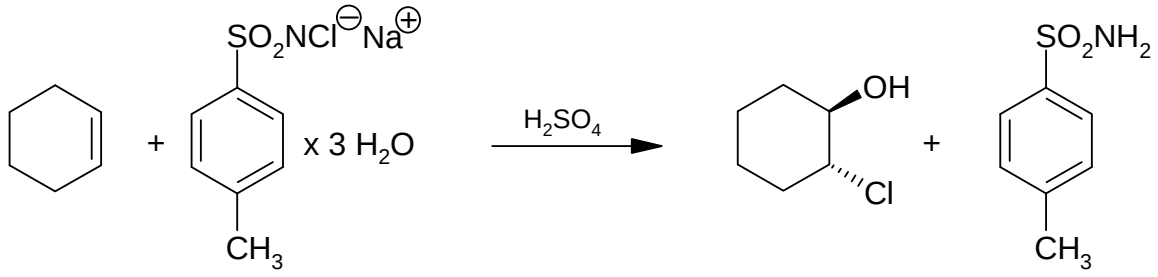
3003 تخليق ترانس-2-كلوروسايكلوهكسانول من الهكسين الحلقي



C_6H_{10}	$C_7H_{13}ClNNaO_5S$		$C_6H_{11}ClO$	$C_7H_9NO_2S$
(82.2)	(281.7)	(98.1)	(134.6)	(171.2)

المراجع

B. Damin, J. Garupon, B. Sillon, *Synthesis* **1981**, 362

التصنيف

انواع التفاعل وتصنيف المواد

الاضافه الى الالكين,الاضافه الفراغيه الانتقائيه, الالكين,الهالوهايدرين.

طرق العمل

التسخين تحت مكثف راجع, التحريك بمحرك مغناطيسي, الاضافه نقطة نقطة بواسطة قمع اضافه, التقطير البخاري, ، الرج ، الاستخلاص, ، الترشيح ، التبخير بمبخر دوار,التقطير تحت ضغط منخفض, التسخين باستخدام حمام زيتي.

التعليمات (بمستوى 100 ملمول)

المعدات

دورق كروي ذو ثلاث رقبات او رقبتان سعة250مل, محرك مغناطيسي مع صفيحة تسخين,قضيب تحريك مغناطيسي,مكثف راجع, قمع اضافه مع منظم ضغط,جهاز تقطير, قمع فصل,جهاز تقطير بخاري,مجفف هواء ساخن , مبخر دوار,مفرغة هواء, حمام زيت.

المواد

الهكسين الحلقي (درجة غليان 83م) 8.22غم (10.1مل,100ملمول)

(N –كلور -4-تولوين سلفونااميد,ملح صوديوم)	28.2غم (100ملمول)
(درجة انصهار 70م)	
حامض كبريتيك مركز (98%)	9.8غم(5.3مل,100ملمول)
اسيتون (درجة غليان 56م)	40مل
ثلاثي- بيوتيل مثيل ايثر (درجة غليان 55م)	75مل
كلوريد الصوديوم	حوالي 120غم
كبريتات الصوديوم	حوالي 5غم

التفاعل

ضع في دورق كروي ذو ثلاث رقبات او رقبتان سعة250مل مجهز بمكثف راجع, قمع اضافه مع منظم ضغط,وقضيب تحريك مغناطيسي , 28.2غم (100ملمول) كلورامين T ترايهيدرات,80مل مخلوط 1:1
اسيتون و ماء. 8.22غم (10.1مل,100ملمول) الهكسين الحلقي تضاف الى هذا العالق ثم 9.8غم(5.3مل ,100ملمول) حامض كبريتيك مركز (98%)تضاف نقطة نقطه تحت التحريك خلال ساعه.يسخن الخليط تحت المكثف الراجع حتى ينقطع تكوين اليود,عندما تخلط عينة 1مل من محلول التفاعل بيوديد البوتاسيوم المحمض (حوالي 45دقيقه).

اكمال العمل

يشبع خليط التفاعل ,والذي يتكون من طبقتين, ب 13غم من كلوريد الصوديوم ثم يقطر الاسيتون.والمتبقي يقطر بخاريا بحيث يجمع 250مل من المتقطر على الاقل.يشبع المقطر بكلوريد الصوديوم ثم تفصل الطبقه الزيتيه بقمع الفصل.ترج الطبقه المائيه ثلاث مرات ب 25مل لاثي- بيوتيل مثيل ايثر في كل مره. تضا ف الطبقه الزيتيه المفصوله سابقا الى مستخلص الايثر ثم ترج ب 25مل من محلول كلوريد الصوديوم مرتين.تجفف الطبقه العضويه بكبريتات الصوديوم. بعد ترشيح عامل التجفيف يبخر المذيب بالمبخر الدوار.ويتبقى ماده زيتيه.
الناتج: 8.91غم (66.2ملمول,66%) نقاوة كروماتوغرافيا الغاز 98% ولمعظم الاغراض فان الماده هذه نقيه.
لمزيد من التنقيه يمكن تقطير الناتج جزئيا تحت ضغط منخفض.وفي اثناء التقطير يمكن ان تتصلب المده الناتجه في المبرد.لذلك يجب تمرير الماء ببطء بالمكثف ويكون مجفف الشعر جاهزا.

الناتج من التقطير:8.20غم (60.9ملمول,61%) سائل غير ملون. (درجة غليان 79م 13hPa) درجة انصهار 27-29م نقاوة كروماتوغرافيا الغاز 98%.
المتبقي المائي من التقطير البخاري يحتوي على 4-تولوين سلفوناميد كماده صلبه,والتي ترشح وتغسل بالماء وتجفف فوق سليكاجل.
الناتج:16.8غم)98ملمول,98%)

طريقه بديله لاكمال العمل

وكبديل للتقطير البخاري العادي يستخدم التقطير البخاري الاستخلاصي ان توفرت التجهيزات اللازمه.بعد التخلص من الاستون بالتقطير يوضع خليط التفاعل في الجهازويستخلص لمدة ساعتين بثلاثي- بيوتيل مثيل ايثر.ثم تجفف الطبقه الايثرية بكبريتات الصوديوم .بعد ترشيح العامل المجفف يزال المذيب بالمبخر الدوار ويتخلف ماده زيتيه.
الناتج: 9.16غم (68.1ملمول,68%) نقاوة كروماتوغرافيا الغاز 98%. ولمعظم الاغراض فان الماده هذه نقيه.والتقطير ممكن كما اسلفنا. المتبقي المائي من التقطير البخاري يحتوي على 4-تولوين سلفوناميد كماده صلبه,والتي ترشح وتغسل بالماء وتجفف فوق سليكاجل.
الناتج:16.8غم)98ملمول,98%)

ادارة المخلفات

التخلص من الفضلات

المخلفات	التخلص منها
الاسيتون المقطر(يمكن ان يحتوي على الهكسين الحلقي	المذيبات العضويه, خال من الهالوجين
مخلوط المذيبات المبخره	المذيبات العضويه, خال من الهالوجين
ثلاثي-بيوتيل مثيل ايثر ,يمكن ان يحتوي على استون	المذيبات العضويه, خال من الهالوجين
الطبقه المائيه بعد التقطيرالبخاري	اذبها بالاستون ثم المذيبات العضويه, يحتوي على الهالوجين
كبريتات الصوديوم	المخلفات الصلبه,خال من الزئبق

الوقت :
5 ساعات.
استراحه :
بعد اكمال التفاعل

بعد التقطير البخاري
قبل التقطير.
درجه الصعوبه
وسط

التعليمات (بمستوى 10 ملمول)

المعدات

دورق كروي ذو ثلاث رقبات او رقبتان سعة100مل, محرك مغناطيسي مع صفيحة تسخين,قضيب تحريك مغناطيسي,مكثف راجع, قمع اضافه مع منظم ضغط,جهاز تقطير, قمع فصل,جهاز تقطير بخاري,مجفف هواء ساخن , مبخر دوار,مفرغة هواء, حمام زيت.

المواد

الهكسين الحلقي (درجة غليان 83م)	822 ملغم (1.01مل,10ملمول)
(N -كلور -4-تولوين سلفوناميد,ملح صوديوم) (درجة انصهار 70م)	2.82غم (10ملمول)
حامض كبريتيك مركز (98%)	980ملغم(53.مل,10ملمول)
اسيتون (درجة غليان 56م)	4مل
ثلاثي- بيوتيل مثيل ايثر (درجة غليان 55م)	7.5مل
كلوريد الصوديوم	حوالي 12غم
كبريتات الصوديوم	حوالي 1غم

التفاعل

ضع في دورق كروي ذو ثلاث رقبات او رقبتان سعة100مل مجهز بمكثف راجع, قمع اضافه مع منظم ضغط,وقضيب تحريك مغناطيسي , 2.82ملغم (10ملمول) كلورامين T ترايهيدرات,80مل مخلوط 1:1
اسيتون و ماء. 822ملغم (1.01مل,10ملمول) الهكسين الحلقي تضاف الى هذا العالق ثم 980ملغم(0.53مل ,10ملمول) حامض كبريتيك مركز (98%)تضاف نقطة نقطه تحت التحريك خلال ساعه.يسخن الخليط تحت المكثف الراجع حتى ينقطع تكوين اليود,عندما تخلط عينة 1مل من محلول التفاعل بيوديد البوتاسيوم المحمض (حوالي 45دقيقه).

اكمال العمل

يشبع خليط التفاعل ,والذي يتكون من طبقتين, ب 1.3غم من كلوريد الصوديوم ثم يقطر الاسيتون.والمتبقي يقطر بخاريا بحيث يجمع 25مل من المتقطر على الاقل.يشبع المقطر بكلوريد الصوديوم ثم تفصل الطبقه الزيتيه بقمع الفصل.ترج الطبقه المائيه ثلاث مرات ب 25مل لاثي- بيوتيل مثيل ايثر في كل مره. تضا ف الطبقه الزيتيه المفصوله سابقا الى مستخلص الايثر ثم ترج ب 25مل من محلول كلوريد الصوديوم مرتين.تجفف الطبقه العضويه بكبريتات الصوديوم. بعد ترشيح عامل التجفيف يبخر المذيب بالمبخر الدوار.ويتبقى ماده زيتيه.

الناتج: 891ملغم (6.62ملمول,66%) نقاوة كروماتوغرافيا الغاز 98% ولمعظم الاغراض فان الماده هذه نقيه.

لمزيد من التنقيه يمكن تقطير الناتج جزئيا تحت ضغط منخفض.وفي اثناء التقطير يمكن ان تتصلب المده الناتجه في المبرد.لذلك يجب تمرير الماء ببطء بالمكثف ويكون مجفف الشعر جاهزا.

الناتج من التقطير:820ملغم (6ملمول,61%) سائل غير ملون. (درجة غليان 79م 13hPa) درجة انصهار 27-29م نقاوة كروماتوغرافيا الغاز 98%.

المتبقي المائي من التقطير البخاري يحتوي على 4-تولوين سلفوناميد كماده صلبه,والتي ترشح وتغسل بالماء وتجفف فوق سليكاجل.

الناتج:1.68غم)9.8ملمول,98%)

طريقه بديله لاكمال العمل

وكبديل للتقطير البخاري العادي يستخدم التقطير البخاري الاستخلاصي ان توفرت التجهيزات اللازمه.بعد التخلص من الاستون بالتقطير يوضع خليط التفاعل في الجهازويستخلص لمدة ساعتين بثلاثي- بيوتيل مثيل ايثر.ثم تجفف الطبقه الايثرية بكبريتات الصوديوم .بعد ترشيح العامل المجفف يزال المذيب بالمبخر الدوار ويتخلف ماده زيتيه.

الناتج: 9.16غم (68.1ملمول,68%) نقاوة كروماتوغرافيا الغاز 98%. ولمعظم الاغراض فان الماده هذه

نقيه.والتقطير ممكن كما اسلفنا. المتبقي المائي من التقطير البخاري يحتوي على 4-تولوين سلفوناميد كماده صلبه,والتي ترشح وتغسل بالماء وتجفف فوق سليكاجل.

الناتج:1.68غم)9و8ملمول,98%)

ادارة المخلفات

التخلص من الفضلات

المخلفات	التخلص منها
الاسيتون المقطر(يمكن ان يحتوي على الهكسين	المذيبات العضويه, خال من الهالوجين

الحلقي	
مخلوط المذيبات المبخره	المذيبات العضويه, خال من الهالوجين
ثلاثي-بيوتيل مثيل ايثر ,يمكن ان يحتوي على استون	المذيبات العضويه, خال من الهالوجين
الطبقه المائيه بعد التقطيرالبخاري	اذبها بالاستون ثم المذيبات العضويه, يحتوي على الهالوجين
كبريتات الصوديوم	المخلفات الصلبه,خال من الزئبق

الوقت :

5 ساعات.

استراحه :

بعد اكمال التفاعل

بعد التقطير البخاري

قبل التقطير.

درجه الصعوبه

وسط

التحاليل GC

تحضير عينة GC

تخفف عينه من الماده ب 1مل ثلاثي بيوتيل مثيل ايثر ويحقن منها1 ميكروليتر

:

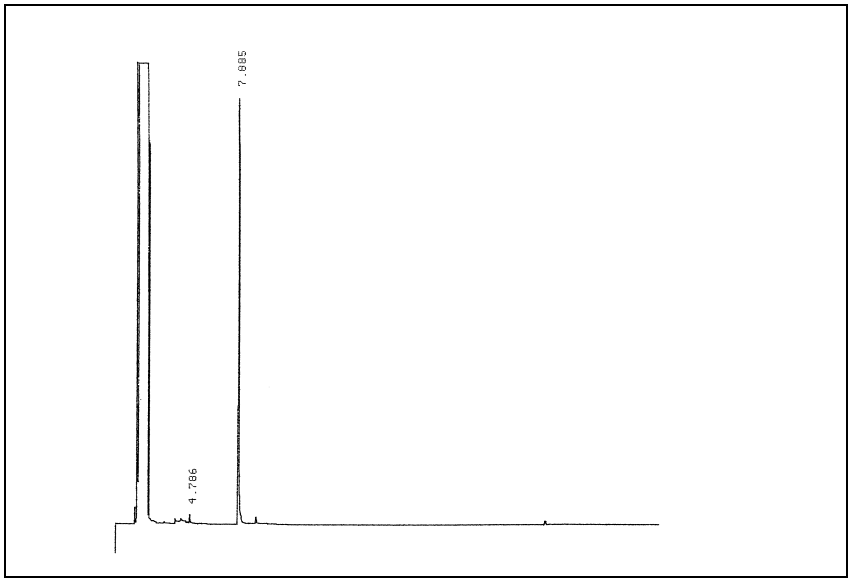
GC-conditions:

column:	Macherey and Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, length 25 m, ID 0.32 mm, DF 0.25 µm
inlet:	Gerstel KAS with control unit, injector temperature250 °C; split injection 1:20, injected volume 1 µL
carriergas:	nitrogen, pre-column pressure 62 kPa, flow rate 1.04 mL/min

oven: start temperature: 80 °C (1 min), 5 °C/min, final temperature 250 °C (30 min)
detector: FID, 275 °C

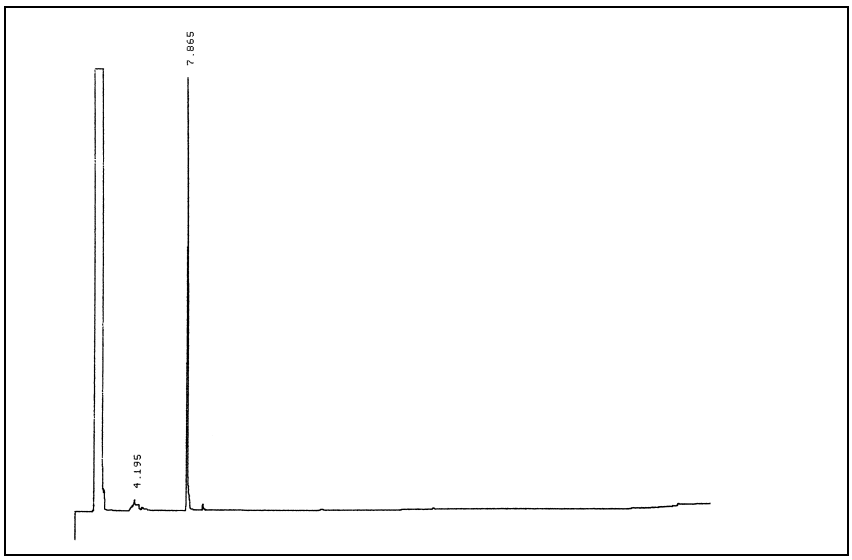
تحسب نسبة التركيز من المساحه تحت المنحنى.

كروماتوغرافيا الغاز للناتجالنقي GC



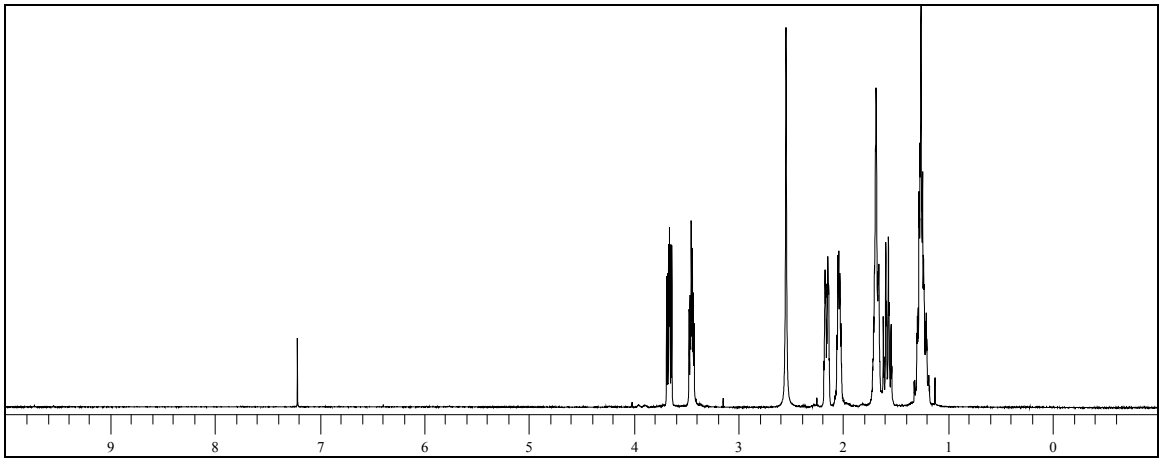
زمن الانحباس(د)	الماده	مساحة المنحنى%
7.8	product (*trans*-2-chlorocyclohexanol)	98
4.8	not identified	2

كروماتوغرافيا الغاز للناتجالنقي GC

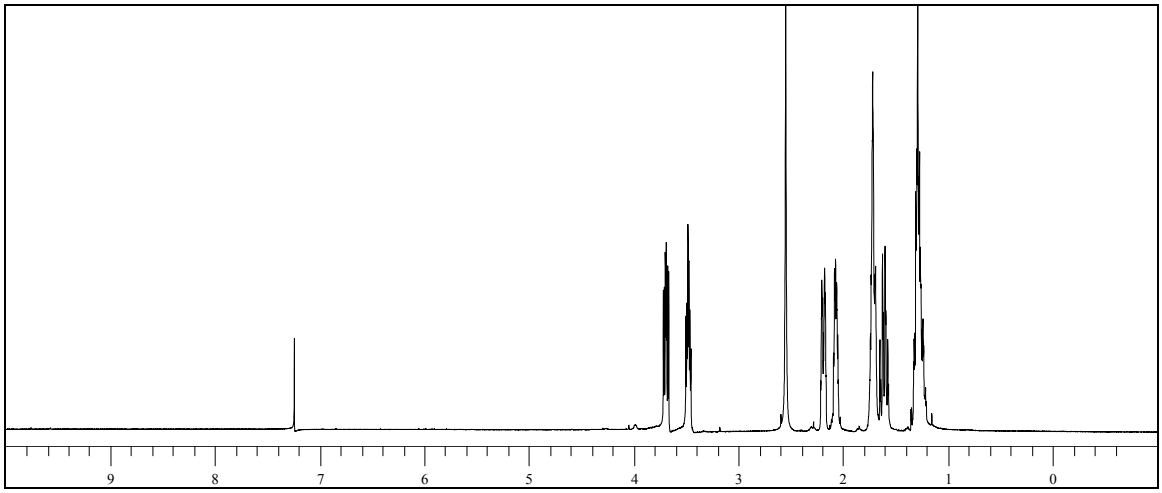


زمن الانحباس(د)	الماده	مساحة المنحنى%
7.8	product (*trans*-2-chlorocyclohexanol)	98
4.2	not identified	2

الرنين المغناطيسيي الهيدروجيني للناتج الخام(500 MHz, $CDCl_3$)

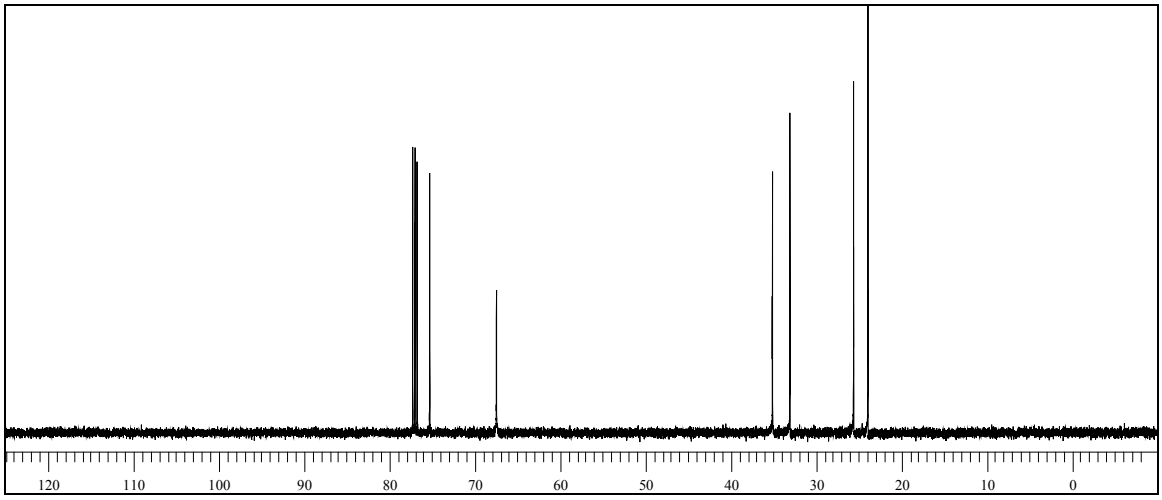


الرنين المغناطيسيي الهيدروجيني للناتج النقي(500 MHz, $CDCl_3$)

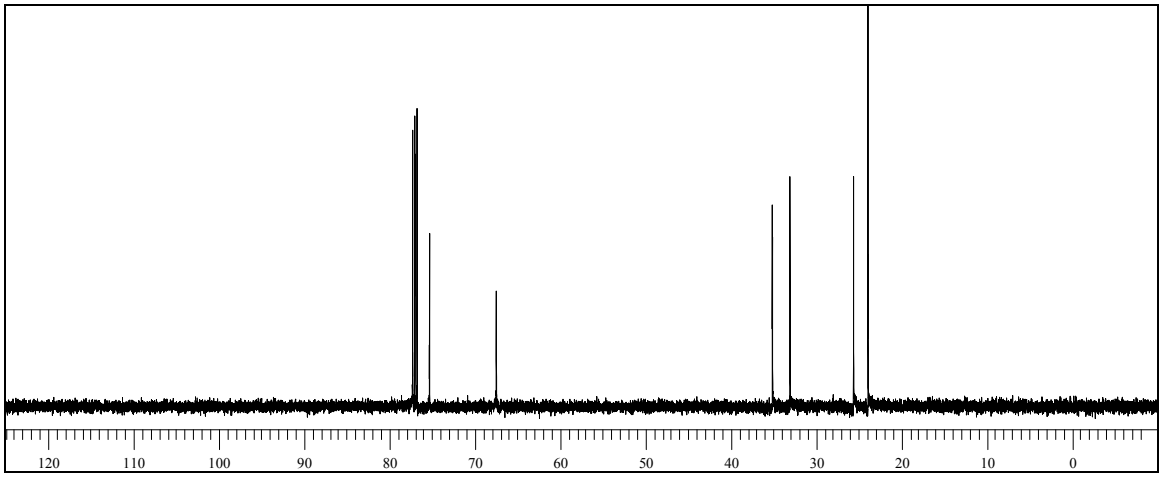


δ (ppm)	Multiplicity	Number of H	Assignment
1.20 - 1.36	M	3	C**H**$_2$
1.56 - 1.65	m	3	C**H**$_2$
2.04 - 2.10	m	1	C**H**$_2$
2.16 - 2.22	m	1	C**H**$_2$
2.55	s	1	O**H**
3.45 - 3.56	m	1	C**H**-OH
3.66 - 3.72	m	1	C**H**-Cl
7.26			solvent

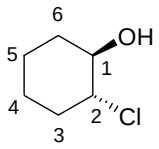
الرنين المغناطيسي للكربون-13 للناتج الخام(125 MHz, $CDCl_3$)



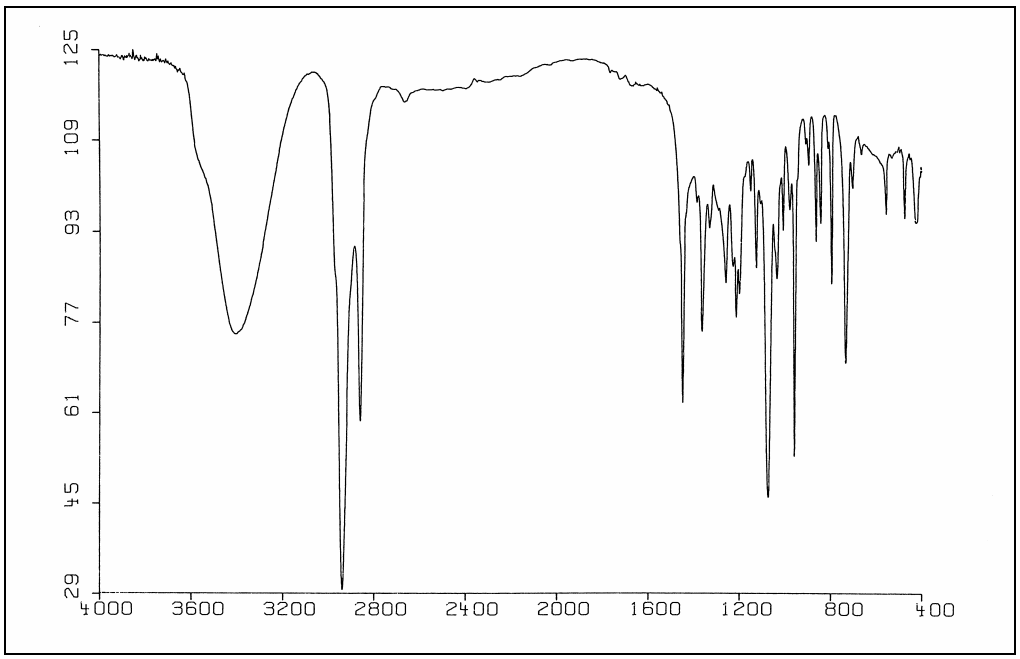
الرنين المغناطيسي للكربون-13 للناتج النقي (125 MHz, $CDCl_3$)



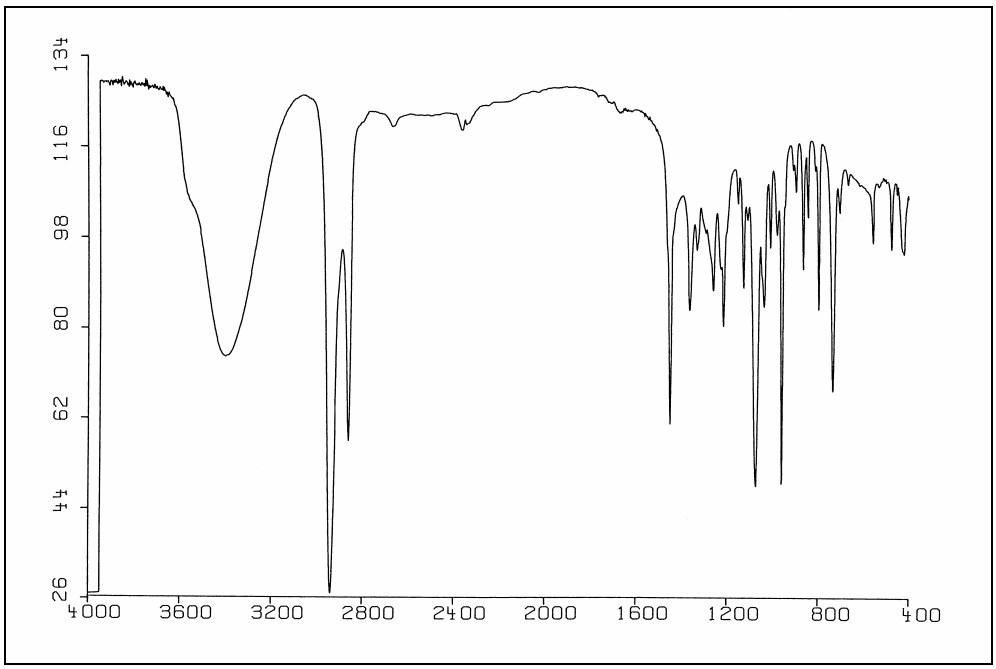
δ (ppm)	Assignment
24.0	C-5
25.6	C-4
33.2	C-3
35.2	C-6
67.3	C-2
75.3	C-1
76.5-77.5	solvent



طيف الاشعه تحت الحمراء للناتج الخام - طبقه رقيقه



طيف الاشعه تحت الحمراء للناتج النقي - طبقه رقيقه



(cm^{-1})	Assignment

3400	O-H-valence
2941, 2862	C-H-valence, alkane