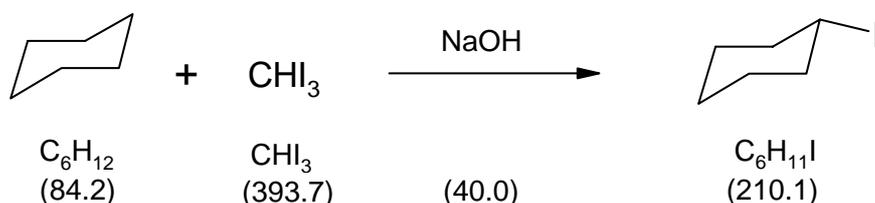


## 3015 Synthese von Iodcyclohexan aus Cyclohexan und Iodoform



### Literatur

P. R. Schreiner, O. Lauenstein, E. D. Butova, and A. A. Fokin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2956-2958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2786-2788

P. R. Schreiner, O. Lauenstein, E. D. Butova, P. A. Cunchenko, I. V. Kolomistin, A. Wittkopp, G. Feder, A. A. Fokin, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 4997

### Klassifizierung

#### Reaktionstypen und Stoffklassen

Iodierung, Radikalreaktion

Alkan, Iodalkan

#### Arbeitsmethoden

Arbeiten unter Lichtausschluss, Rühren mit Magnetrührer, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Abrotieren, Destillieren unter vermindertem Druck

### Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 50 mmol)

#### Geräte

250 mL Rundkolben, Magnetrührer, Magnetrührstab, Destillationsapparatur, Vakuumpumpe, Rotationsverdampfer, Ölbad

#### Chemikalien

Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	180 mL (140 g, 1.66 mol)
Iodoform (Triiodmethan) (Schmp. 123 °C)	19.7 g (50.0 mmol)
Natriumhydroxid	28.2 g (706 mmol)
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	150 mL

#### Durchführung der Reaktion

In einen 250 mL Rundkolben mit einem effizienten Magnetrührstab werden 180 mL (140 g, 1.66 mol) Cyclohexan, 28.2 g (706 mmol) fein gepulvertes NaOH und 19.7 g (50.0 mmol) Iodoform gegeben. Der Kolben wird mit einem Glasstopfen verschlossen und mit Alufolie

umwickelt, um den Inhalt vor Lichteinwirkung zu schützen. Die Mischung wird bei Raumtemperatur 48 Stunden mit höchstmöglicher Rührgeschwindigkeit gerührt.

### Aufarbeitung

Die Mischung wird filtriert und der feste Rückstand 5 mal mit je 30 mL Cyclohexan extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wird unter leicht reduziertem Druck (300 hPa) das Lösungsmittel abrotiert. Als Rohprodukt bleibt ein öliger Rückstand.

Rohausbeute: 8.90 g

Das Rohprodukt wird bei vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 5.80 g (27.6 mmol, 55%); Sdp. 72 °C (13 hPa), klare, leicht gelbe, viskose Flüssigkeit

### Abfallbehandlung

#### Entsorgung

Abfall	Entsorgung
Filterrückstand	Feststoffabfall, quecksilberfrei
abrotiertes Cyclohexan	Lösungsmittel, halogenfrei
Destillationsrückstand	lösen in wenig Aceton, dann: Lösungsmittel, halogenhaltig

### Anmerkungen

Da das Reaktionsgemisch heterogen ist, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Rührgeschwindigkeit ab.

### Zeitbedarf

50 Stunden, davon 48 Stunden Rühren

### Unterbrechungsmöglichkeit

Vor der Aufarbeitung

### Schwierigkeitsgrad

Leicht

## Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

### Geräte

100 mL Rundkolben, Magnetrührer, Magnetührstab, Mikrodestillationsapparatur, Vakuumpumpe, Rotationsverdampfer, Ölbad

### Chemikalien

Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	60 mL (46.8 g, 556 mmol)
Iodoform (Triiodmethan) (Schmp. 123 °C)	3.94 g (10.0 mmol)
Natriumhydroxid	5.65 g (142 mmol)
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	50 mL

**Durchführung der Reaktion**

In einen 100 mL Rundkolben mit einem effizienten Magnetrührstab werden 80 mL (46.8 g, 556 mmol) Cyclohexan, 5.65 g (142 mmol) fein gepulvertes NaOH und 3.94 g (10.0 mmol) Iodoform gegeben. Der Kolben wird mit einem Glasstopfen verschlossen und mit Alufolie umwickelt, um den Inhalt vor Lichteinwirkung zu schützen. Die Mischung wird bei Raumtemperatur 48 Stunden mit höchstmöglicher Rührgeschwindigkeit gerührt.

**Aufarbeitung**

Die Mischung wird filtriert und der feste Rückstand 5 mal mit je 10 mL Cyclohexan extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wird unter leicht reduziertem Druck (300 hPa) das Lösungsmittel abrotiert. Als Rohprodukt bleibt ein öliger Rückstand.

Rohausbeute: 1.90 g

Das Rohprodukt wird in einer Mikrodestillationsapparatur bei vermindertem Druck destilliert. Ausbeute: 1.20 g (5.71 mmol, 57%, bezogen auf eingesetztes Iodoform); Sdp. 72 °C (13 hPa), klare, leicht gelbe, viskose Flüssigkeit

**Abfallbehandlung****Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
Filterrückstand	Feststoffabfall, quecksilberfrei
abrotiertes Cyclohexan	Lösungsmittel, halogenfrei
Destillationsrückstand	lösen in wenig Aceton, dann: Lösungsmittel, halogenhaltig

**Anmerkungen**

Da das Reaktionsgemisch heterogen ist, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Rührgeschwindigkeit ab.

**Zeitbedarf**

50 Stunden, davon 48 Stunden Rühren

**Unterbrechungsmöglichkeit**

Vor der Aufarbeitung

**Schwierigkeitsgrad**

Leicht

## Analytik

### GC

Probenvorbereitung:

Ein Probe der Substanz wird mit 1 mL *tert*-Butylmethylether verdünnt und davon wird 1 µL eingespritzt.

GC-Bedingungen:

Säule: Macherey und Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, Länge 25 m, ID 0.32 mm, DF 0.25 µm

Aufgabesystem: Gerstel Kaltaufgabesystem KAS mit Steuergerät, Injektortemperatur 250 °C;

Splitverhältnis 1:20, eingespritzte Menge 1 µL

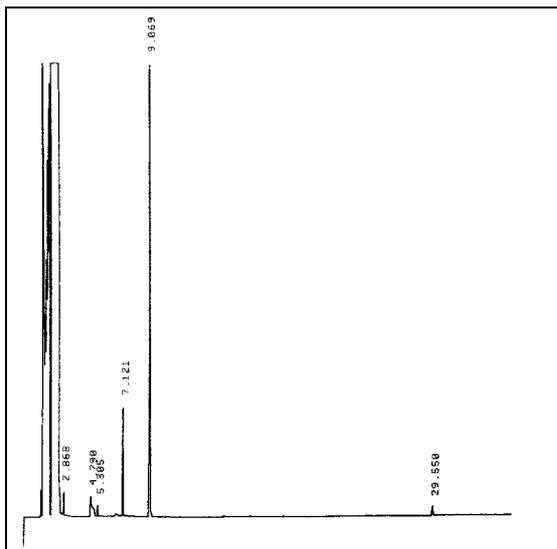
Trägergas: Stickstoff, Säulenvordruck 62 kPa, Flussrate 1.04 mL/min

Ofentemperatur: Starttemperatur 80 °C, Haltezeit 1 min, Heizrate 5 °C/min, Endtemperatur 250 °C, Haltezeit 30 min

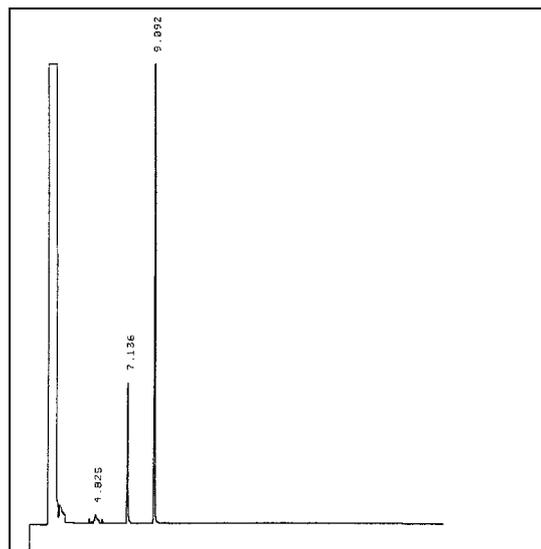
Detektor: FID, 275 °C

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

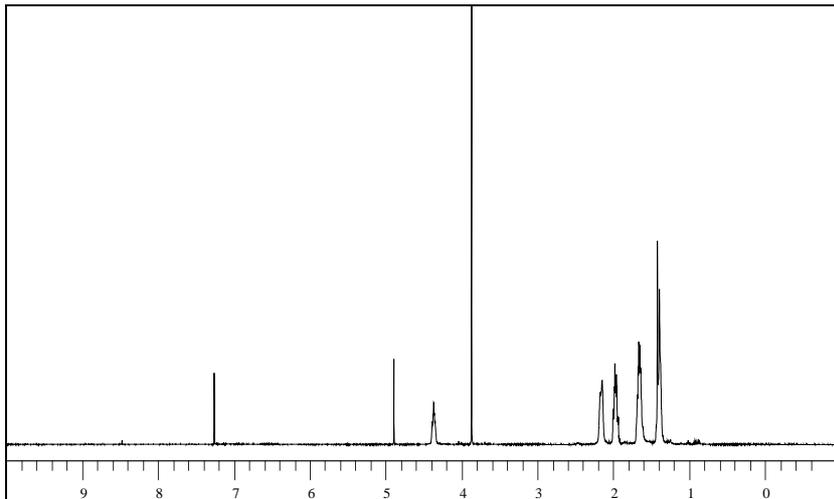
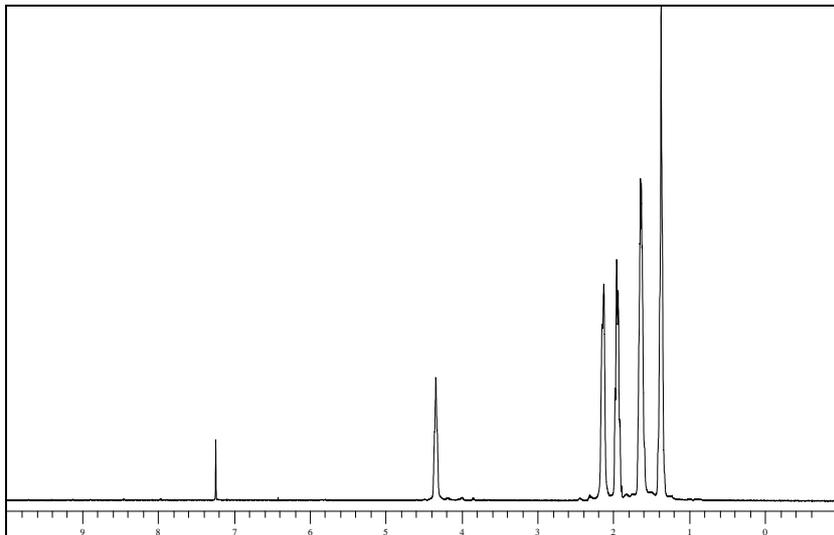
#### GC vom Rohprodukt



#### GC vom Reinprodukt

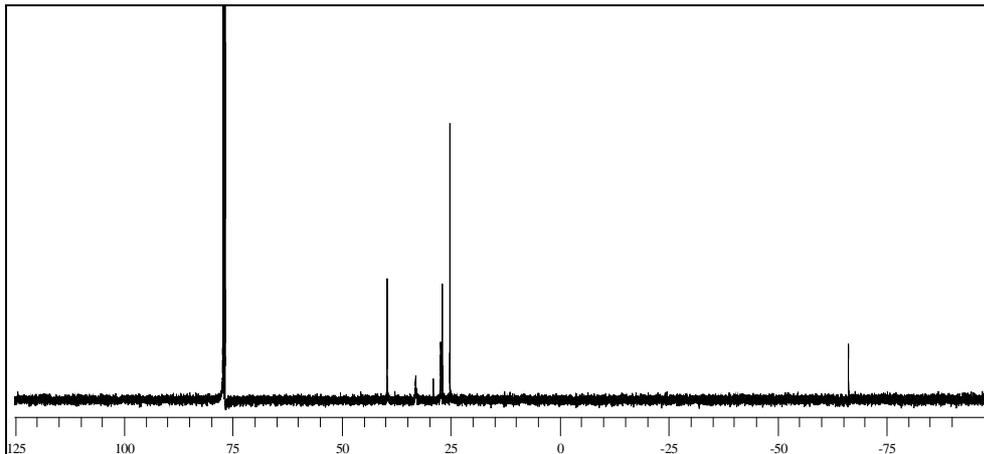
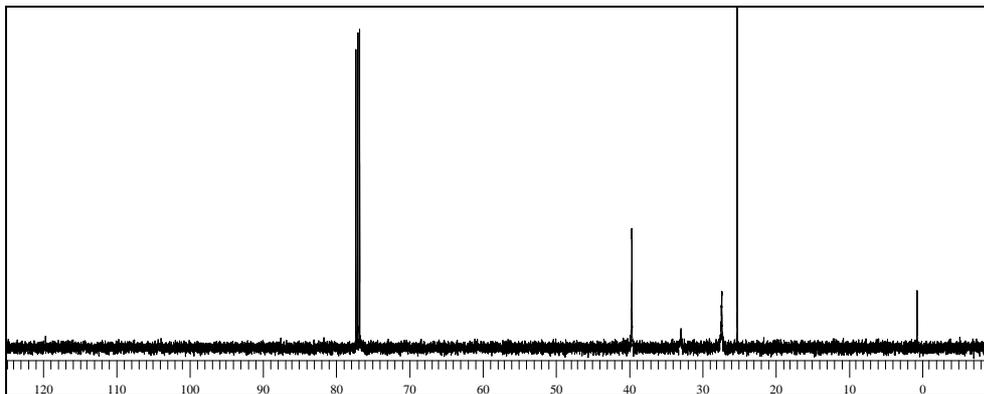


Retentionszeit (min)	Verbindung		Flächen-Prozent	
			Rohprodukt	Reinprodukt
9.1	Produkt (Iodcyclohexan)		72	81
7.1	nicht identifiziert	(möglicherweise thermische	15	16
sonstige	nicht identifiziert	Zersetzungsprodukte)	13	3.5

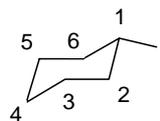
**$^1\text{H}$  NMR-Spektrum vom Rohprodukt (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^1\text{H}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.32 - 1.42	m	3	$\text{CH}_2$
1.58 - 1.69	m	3	$\text{CH}_2$
1.89 - 2.00	m	2	$\text{CH}_2$
2.10 - 2.18	m	2	$\text{CH}_2$
4.30 - 4.38	m	1	CHI
7.26			Lsgm.

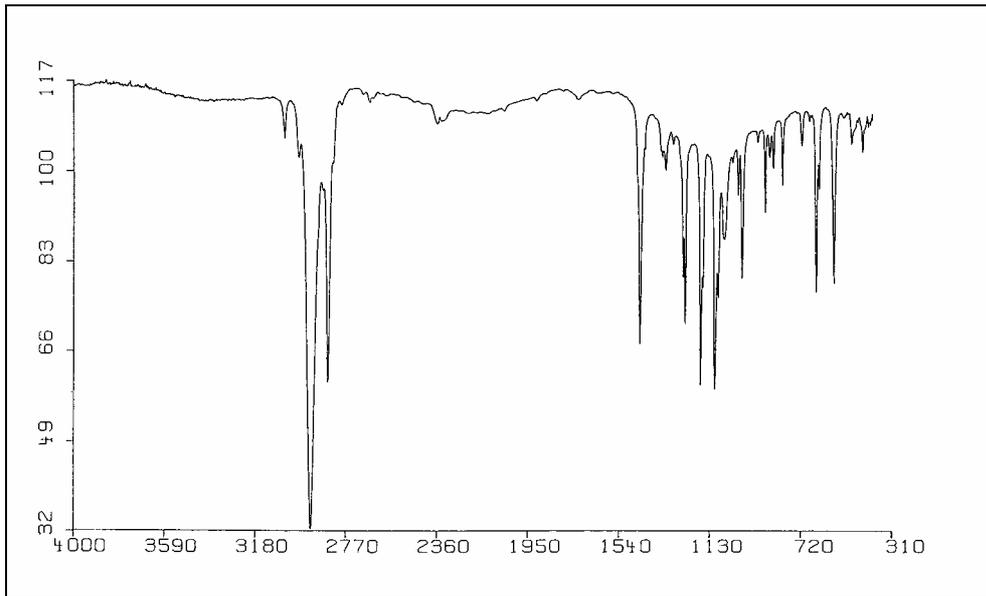
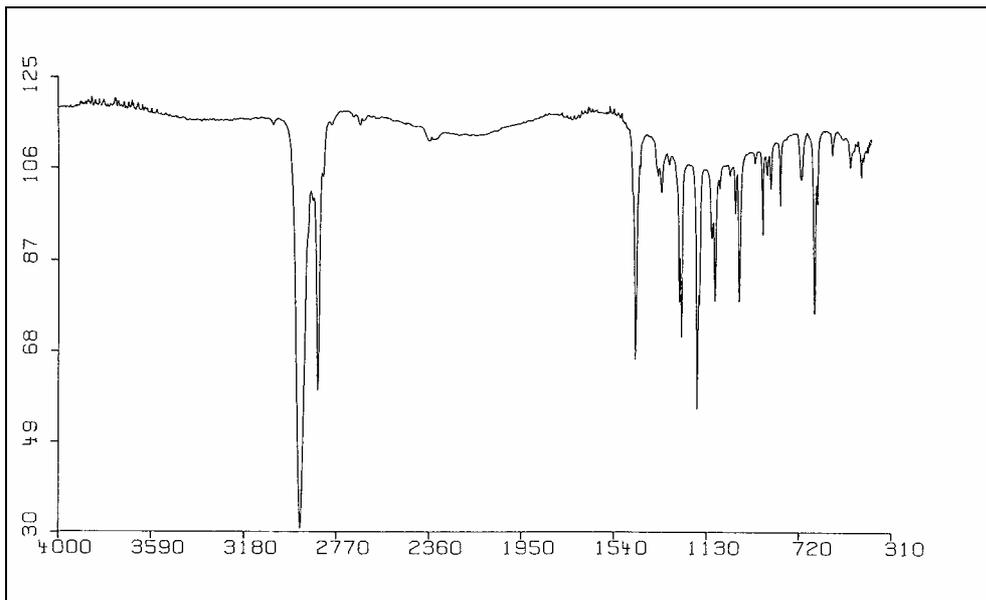
Das Signal bei 3.87 ppm im Spektrum des Rohprodukts stammt von Diiodmethan.

**$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Rohprodukt (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Zuordnung
25.2	C-4
27.3	C-3, C-5
32.9	C-1
39.6	C-2, C-6
76.5-77.5	Lsgm.



Das Signal bei - 66.3 ppm im Spektrum des Rohprodukts stammt von Diiodmethan.

**IR-Spektrum vom Rohprodukt (Film)****IR-Spektrum vom Reinprodukt (Film)**

Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
2931, 2875, 2853, 2829	C-H-Valenz, Alkan
574	C-I-Valenz