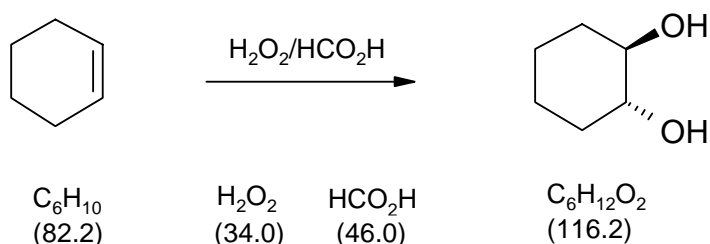


3034 Synthese von *trans*-1,2-Cyclohexandiol aus Cyclohexen**Klassifizierung****Reaktionstypen und Stoffklassen**

Addition an Alkene, Stereoselektive Addition, Oxidation

Alken, Persäure, Alkohol

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Zutropfen mit Tropftrichter, Abrotieren, Destillieren unter vermindertem Druck, Kühlen mit Eisbad, Heizen mit Wasserbad, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (100 mmol Ansatzgröße)**Geräte**

250 mL Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter mit Druckausgleich, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Innenthermometer, Rotationsverdampfer, Kurzwegdestillationsapparatur oder Brücke mit Luftkühler, Heißluftföhn, Eisbad, Vakuumpumpe, Wasserbad, Ölbad

Chemikalien

| | |
|--|----------------------------|
| Cyclohexen (Sdp. 83 °C) | 8.22 g (10.2 mL, 100 mmol) |
| Ameisensäure (99%) (Sdp. 101 °C) | 37 g (30 mL, 800 mmol) |
| Wasserstoffperoxid (30%) (Sdp. 107 °C) | 14 g (13 mL, 130 mmol) |
| Natriumhydroxid | 6.0 g (150 mmol) |
| konz. Salzsäure | etwa 2 mL |
| Kaliumiodidstärkepapier | |
| Natriumdisulfit oder Natriumsulfit | |

Durchführung der Reaktion

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührstab wird unter Kühlung in einem Eisbad eine Lösung aus 30 mL (37 g, 0.80 mol) Ameisensäure (99%) und 13 mL (14 g, 0.13 mol) Wasserstoffperoxid (30%) hergestellt. Zu dieser auf 0 °C gekühlten Lösung lässt man zunächst ohne weitere Kühlung unter Rühren langsam 10.2 mL (8.22 g, 100 mmol) Cyclohexen zutropfen. Während der Zugabe soll die

Innentemperatur nicht über 80 °C ansteigen; man kühlt gegebenenfalls im Eisbad. Nach 35 Minuten sollte die Reaktion beendet sein. Man prüft mit Kaliumiodidstärkepapier auf Peroxid. Bei positivem Peroxidtest muss das Reaktionsgemisch im Wasserbad auf 60-70 °C erwärmt werden, bis der Test negativ ausfällt. Sollte der Test nach 1 Stunde immer noch positiv sein, zerstört man das restliche Peroxid durch Zugabe von Natriumdisulfit.

Die Säure und das Wasser werden am Rotationsverdampfer bei etwa 12 hPa entfernt. Der zurückbleibende viskose Rückstand wird abgekühlt und zur Hydrolyse des intermediär gebildeten Ameisensäureesters mit einer Lösung von 6.0 g (150 mmol) NaOH in 30 mL Wasser versetzt; die Innentemperatur soll dabei 60 °C nicht übersteigen. Anschließend wird mit etwa 2 mL konz. Salzsäure neutralisiert (pH prüfen!).

Aufarbeitung

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei etwa 12 hPa und bei einer Wasserbadtemperatur von 50 °C vollständig entfernt. Den festen Rückstand destilliert man im Vakuum in einer Kurzwegdestillationsapparatur oder über eine Brücke mit Luftkühler. Das Produkt kristallisiert beim Destillieren aus, daher muss gelegentlich mit einem Heißluftföhn erwärmt werden.

Ausbeute: 9.48 g (81.6 mmol, 82%); Sdp. 123 °C (13 hPa), Schmp. 105 °C; farblose Kristalle

Anmerkungen

Die hier beschriebene Aufarbeitung liefert deutlich verbesserte Ausbeuten im Vergleich zu anderen Verfahren, bei denen eine Extraktion mit Essigsäureethylester durchgeführt wird.

Abfallbehandlung

Entsorgung

| Abfall | Entsorgung |
|---|---|
| wässriges Destillat mit Ameisensäure | neutralisieren mit Natronlauge, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei |
| wässriges Destillat nach dem Neutralisieren | Abwasser |
| Destillationsrückstand | Feststoffabfall, quecksilberfrei |

Zeitbedarf

Etwa 3 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Abrotieren der Ameisensäure

Nach dem Neutralisieren

Vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

50 mL Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter mit Druckausgleich, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Innenthermometer, Rotationsverdampfer, Kurzwegdestillationsapparatur oder Brücke mit Luftkühler, Heißluftföhn, Eisbad, Vakuumpumpe, Wasserbad, Ölbad

Chemikalien

| | |
|---|--------------------------|
| Cyclohexen (Sdp. 83 °C) | 822 mg (1.0 mL, 10 mmol) |
| Ameisensäure (99%ig) (Sdp. 101 °C) | 6.2 g (5.0 mL, 130 mmol) |
| Wasserstoffperoxid (30 %) (Sdp. 107 °C) | 1.4 g (1.3 mL, 13 mmol) |
| Natriumhydroxid | 600 mg (15 mmol) |
| konz. Salzsäure | |
| Kaliumiodidstärkepapier | |
| Natriumdisulfit oder Natriumsulfit | |

Durchführung der Reaktion

In einem 50 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührstab wird unter Kühlung in einem Eisbad eine Lösung aus 5 mL (6.2 g, 134 mmol) Ameisensäure (99%) und 1.3 mL (1.4 g, 13 mmol) Wasserstoffperoxid (30%) hergestellt. Zu dieser auf 0 °C gekühlten Lösung lässt man zunächst ohne weitere Kühlung unter Rühren langsam 1.0 mL (822 mg, 10 mmol) Cyclohexen zutropfen. Während der Zugabe sollte die Innentemperatur nicht über 80 °C ansteigen; man kühlt gegebenenfalls im Eisbad. Nach 35 Minuten sollte die Reaktion beendet sein. Man prüft mit Kaliumiodidstärkepapier auf Peroxid. Bei positivem Peroxidtest muss das Reaktionsgemisch im Wasserbad auf 60-70 °C erwärmt werden, bis der Test negativ ausfällt. Sollte der Test nach 1 Stunde immer noch positiv sein, wird das restliche Peroxid durch Zugabe von Natriumdisulfit zerstört.

Die Säure und das Wasser werden am Rotationsverdampfer bei etwa 12 hPa entfernt. Der zurückbleibende viskose Rückstand wird abgekühlt und zur Hydrolyse des intermediär gebildeten Ameisensäureesters mit einer Lösung von 600 mg (15 mmol) NaOH in 3 mL Wasser versetzt; die Innentemperatur soll dabei 60 °C nicht übersteigen. Anschließend wird mit konz. Salzsäure neutralisiert (pH prüfen!).

Aufarbeitung

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei etwa 12 hPa und bei einer Wasserbadtemperatur von 50 °C vollständig entfernt. Den festen Rückstand destilliert man im Vakuum in einer Kurzwegdestillationsapparatur oder über eine Brücke mit Luftkühler. Das Produkt kristallisiert beim Destillieren aus, daher muss gelegentlich mit einem Heißluftfön erwärmt werden.

Ausbeute: 930 mg (8.02 mmol, 80%); Sdp. 123 °C (13 hPa), Schmp. 105 °C; farblose Kristalle

Anmerkungen

Die hier beschriebene Aufarbeitung liefert deutlich verbesserte Ausbeuten im Vergleich zu anderen Verfahren, bei denen eine Extraktion mit Essigsäureethylester durchgeführt wird.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

| Abfall | Entsorgung |
|---|---|
| wässriges Destillat mit Ameisensäure | neutralisieren mit Natronlauge, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei |
| wässriges Destillat nach dem Neutralisieren | Abwasser |
| Destillationsrückstand | Feststoffabfall, quecksilberfrei |

Zeitbedarf

Etwa 2 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Abrotieren der Ameisensäure

Nach dem Neutralisieren

Vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik**Reaktionskontrolle mit GC**

Wenn das Cyclohexen vollständig zugegeben ist, entnimmt man für jede Probe wenige Tropfen des Reaktionsgemisches und schüttelt sie mit 1 mL Diethylether in einem kleinen Präparatgläschen oder einem GC-Vial aus. Die organische Phase wird gaschromatographisch untersucht.

GC

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;

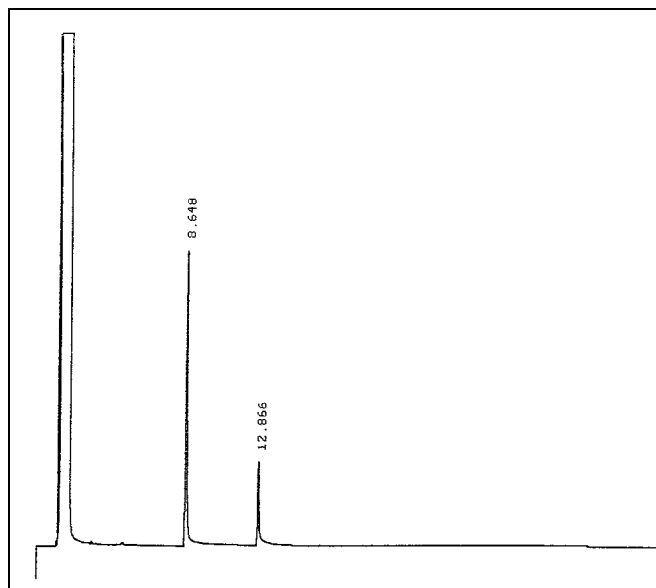
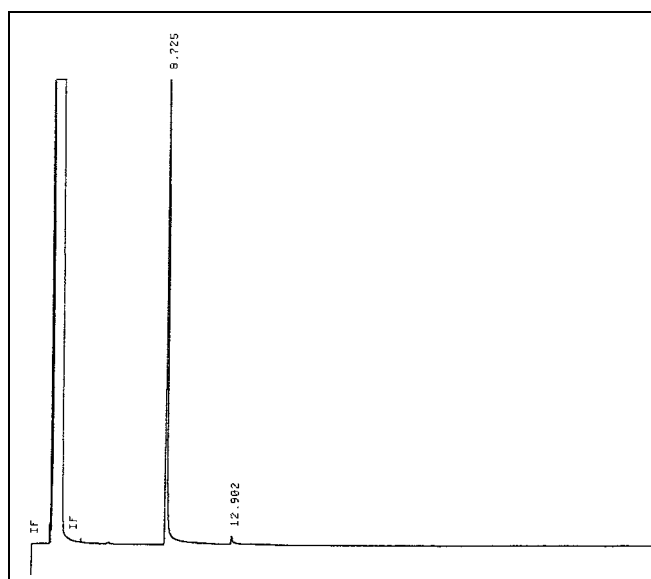
Splitverhältnis 1:20, eingespritzte Menge 1 µL

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

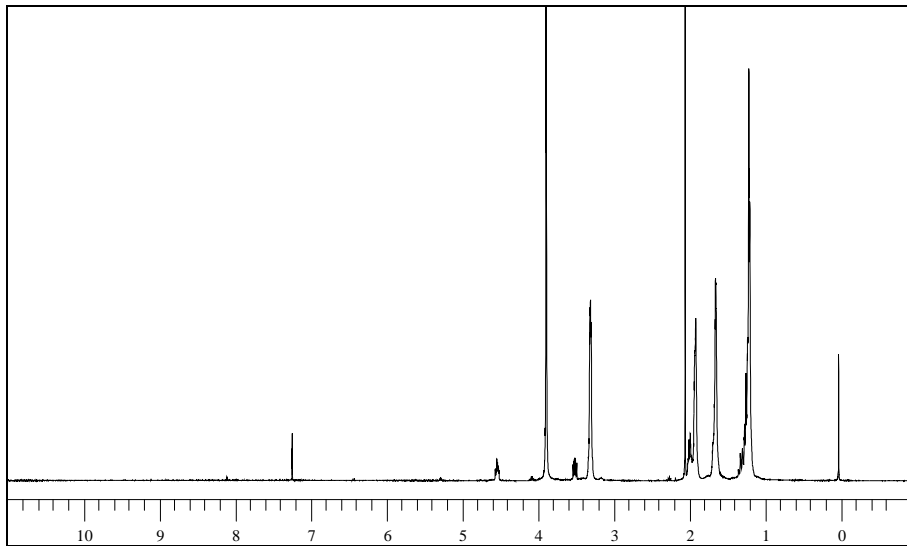
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt**GC vom Reinprodukt**

| Retentionszeit (min) | Verbindung | Flächen-Prozent | |
|----------------------|--|-----------------|-------------|
| | | Rohprodukt | Reinprodukt |
| 8.7 | Produkt (1,2-Cyclohexandiol) | 74 | 98 |
| 12.9 | Zwischenprodukt (Ameisensäure-2-hydroxy-cyclohexylester, bestimmt mit GC/MS) | 26 | 2 |

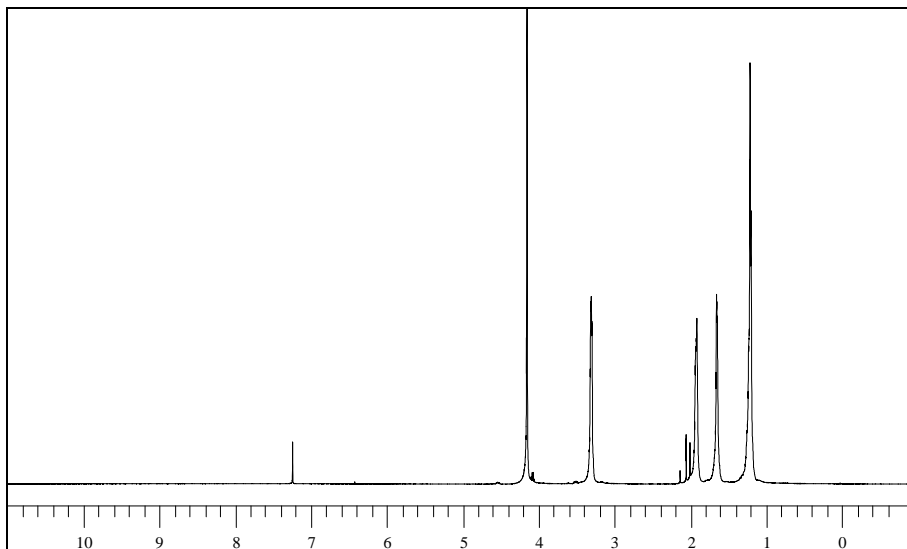
Das Zwischenprodukt kann nur nachgewiesen werden, wenn die Hydrolyse zu früh beendet wird.

^1H NMR-Spektrum vom Reaktionsprodukt bei unvollständiger Hydrolyse
(500 MHz, CDCl_3)

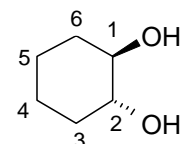


Bei unvollständiger Hydrolyse sind im Reaktionsprodukt die Signale des als Zwischenprodukt gebildeten Esters zu erkennen.

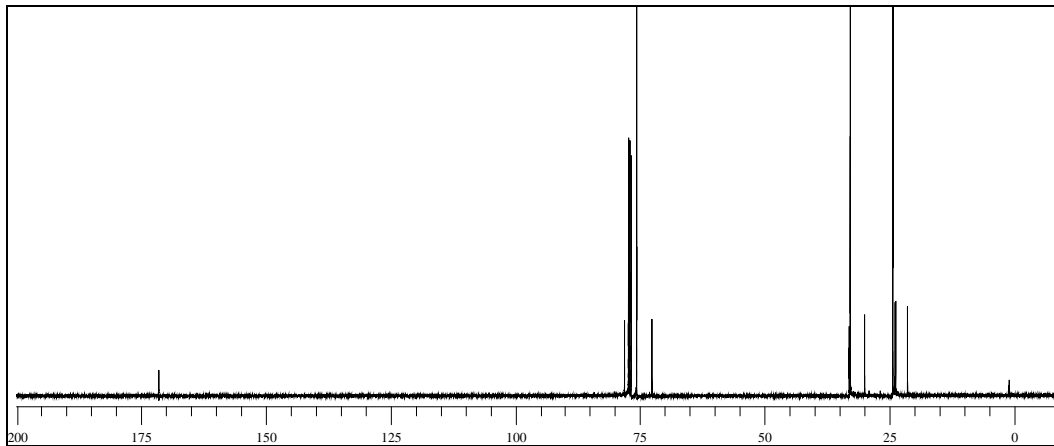
^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (500 MHz, CDCl_3)



| δ (ppm) | Multiplizität | Anzahl H | Zuordnung |
|----------------|---------------|----------|-----------------------|
| 1.21 | m | 4 | 4-H, 5-H |
| 1.65 | m | 2 | 3-H, 6-H (axial) |
| 1.92 | m | 2 | 3-H, 6-H (äquatorial) |
| 3.30 | m | 2 | 1-H, 2-H |
| 4.15 | s | 2 | OH |
| 7.26 | | | Lsgm. |



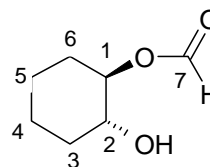
^{13}C NMR-Spektrum vom Reaktionsprodukt bei unvollständiger Hydrolyse
(125 MHz, CDCl_3)



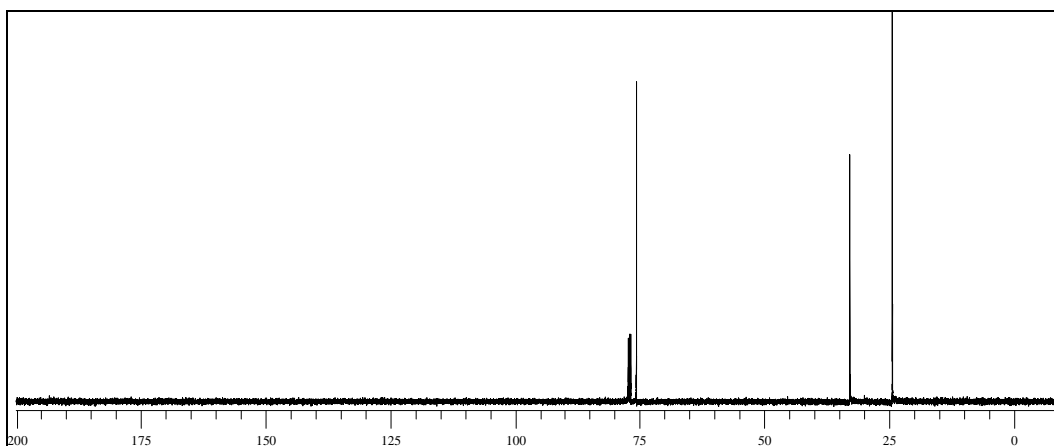
Bei unvollständiger Hydrolyse sind im Reaktionsprodukt die Signale des als Zwischenprodukt gebildeten Esters zu erkennen.

Signalzuordnung für Ameisensäure-2-hydroxy-cyclohexylester

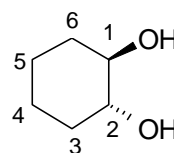
| δ (ppm) | Zuordnung |
|----------------|-----------|
| 21.3 | C-4 |
| 23.8 | C-5 |
| 29.9 | C-6 |
| 33.0 | C-3 |
| 72.6 | C-2 |
| 78.1 | C-1 |
| 171.5 | C-7 |
| 76.5-77.5 | Lsgm. |

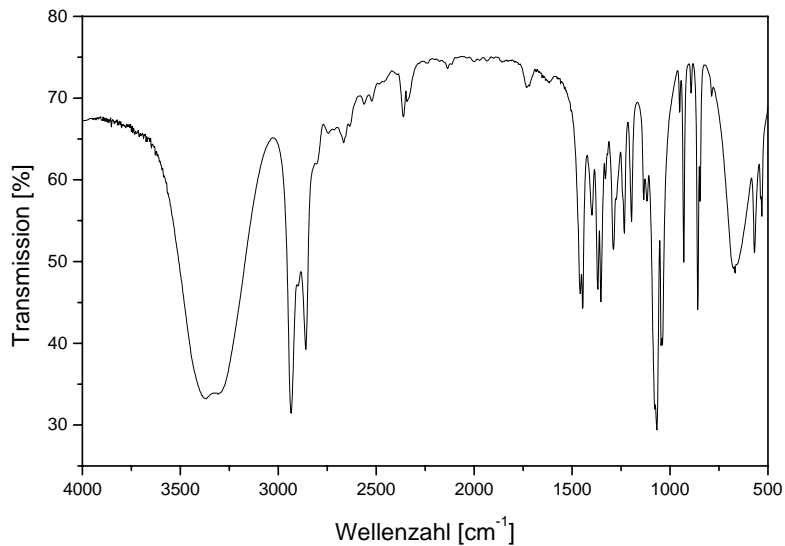
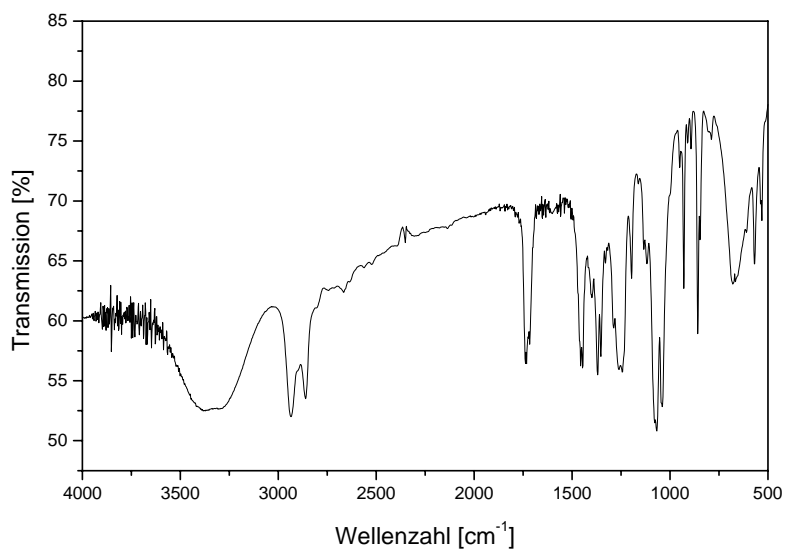


^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (125 MHz, CDCl_3)



| δ (ppm) | Zuordnung |
|----------------|-----------|
| 24.3 | C-4, C-5 |
| 32.8 | C-3, C-6 |
| 75.6 | C-1, C-2 |
| 76.5-77.5 | Lsgm. |



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

| Wellenzahl (cm ⁻¹) | Zuordnung |
|--------------------------------|-------------------|
| 3340 | O-H-Valenz |
| 2939, 2862 | C-H-Valenz, Alkan |