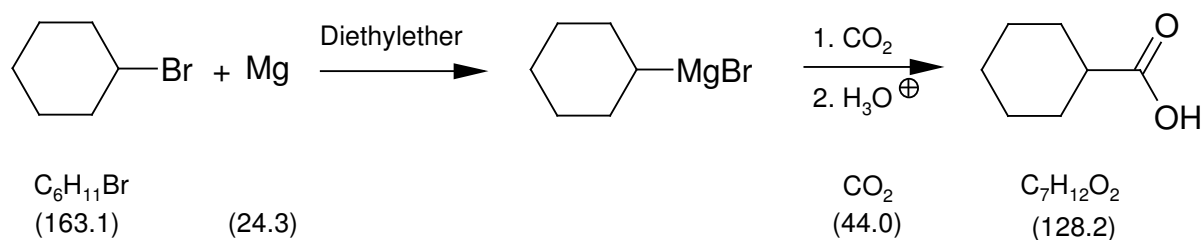


2028 Reaktion von Cyclohexylmagnesiumbromid mit Kohlendioxid zu Cyclohexancarbonsäure



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Grignard-Reaktion, Reaktion der Carbonylgruppe in Kohlendioxid
 Metallorganische Verbindung, Bromalkan, Carbonsäure

Arbeitsmethoden

Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Zutropfen mit Tropftrichter, Erhitzen unter Rückfluss, Rühren mit Magnetrührer, Heizen mit Wasserbad und Ölbad, Kühlen mit Eisbad, Arbeiten mit Trockeneis, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Abrotieren, Destillieren unter vermindertem Druck

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

500 mL Dreihalskolben (mit NS 29 Schliff an einem Seitenarm), Rückflusskühler mit Trockenrohr, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Heißluftgebläse, Tropftrichter mit Druckausgleich, Scheidetrichter, Pulvertrichter, Destillationsapparatur, Eisbad, Ölbad, Vakuumpumpe

Chemikalien

Bromcyclohexan (Sdp. 163-165 °C)	16.3 g (10.3 mL, 100 mmol)
Diethylether (Sdp. 35 °C) trocken	70 mL
Diethylether (Sdp. 35 °C)	500 mL
Magnesiumspäne	2.67 g (110 mmol)
Iod	40-50 mg
Trockeneis	44 g (1.0 mol)
wässrige NaOH-Lösung (20%)	50 mL
konz. Salzsäure (32%)	etwa 60 mL
Eis	
Natriumsulfat	etwa 5 g

Durchführung der Reaktion

In einen 500 mL Dreihalskolben mit einem 100 mL Tropftrichter und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Trockenrohr gibt man einige Iodkörnerchen (40-50 mg), überschichtet diese mit 2.67 g (110 mmol) Magnesiumspänen und erhitzt nun mit einem Heißluftgebläse den Kolben an der Stelle, wo das Iod liegt, bis violette Ioddämpfe aufsteigen. Man wartet bis der Kolben wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Die Magnesiumspäne werden dann mit so viel trockenem Ether überschichtet, dass sie gerade bedeckt sind (ca. 6 mL).

Ohne Rühren lässt man nun durch den Tropftrichter 0.6 mL von den insgesamt 10.3 mL Bromcyclohexan zufließen. Wenn die Reaktion innerhalb von wenigen Minuten nicht "anspringt", erkennbar am Sieden des Ethers und Auftreten einer grauen Trübung, erhitzt man (immer noch ohne Rühren) kurz mit einem Heißluftgebläse bis das Sieden einsetzt und ohne Heizung andauert. Nun lässt man unter Rühren die Lösung des restlichen Bromcyclohexans in 64 mL trockenem Diethylether aus dem Tropftrichter so zutropfen, dass die Reaktionsmischung schwach siedet; die Reaktion darf aber auch auf keinen Fall "einschlafen". (Zutropfzeit: etwa 30 Minuten). Nach Ende der Zugabe wird die farblose Lösung noch etwa 1 Stunde im Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis sich die Magnesiumspäne weitgehend gelöst haben. Man kühlt mit einem Eisbad ab.

Unter Rühren (solange möglich) werden nun durch den NS 29 Schliff des seitlichen Kolbenarms etwa 44 g (1.0 mol) Trockeneis in kleinen Brocken (Größe so, dass sie gerade durch den NS 29 Schliff passen) zu der Reaktionslösung gegeben; die einzelnen Trockeneis-Brocken müssen vor der Zugabe jeweils trocken gewischt werden. Man lässt etwa 1 Stunde stehen, bis alles Trockeneis verdampft ist und der Kolbeninhalt eine Temperatur von etwa 0 °C aufweist, notfalls beschleunigt man das Auftauen etwas mit einem kalten Wasserbad.

Aufarbeitung

Die Reaktionsmischung versetzt man mit 100 ml Diethylether und durchmischt den Kolbeninhalt mit einem Glasstab. Nun gibt man unter Rühren mit dem Magnetrührer eine Mischung aus 15 mL konz. Salzsäure (32%) und 100 g Eis langsam über einen Pulvertrichter zu. Man prüft den pH-Wert der Lösung, bei Bedarf gibt man noch Salzsäure bis zur eindeutig sauren Reaktion zu. Es wird so lange weiter gerührt, bis sich alle Reste von Magnesium gelöst haben und der Kolbeninhalt völlig klar ist (etwa 1 Stunde).

Man überführt den Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter, schüttelt kräftig durch und trennt die beiden Phasen. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 50 mL Ether ausgeschüttelt, die drei Etherphasen werden vereinigt. Die wässrige Phase wird entsorgt.

Die vereinigten Etherphasen werden nun mit 50 mL einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung kräftig ausgeschüttelt. Die Etherphase wird entsorgt.

Die alkalische wässrige Phase, die neben dem Salz der Cyclohexancarbonsäure auch einen Teil des Nebenprodukts Cyclohexanol enthält, wird noch dreimal mit je 30 mL Diethylether ausgeschüttelt, um dieses Nebenprodukt weitgehend zu entfernen. Die drei Etherphasen werden vereinigt und entsorgt (siehe Anmerkungen).

Die alkalische wässrige Phase wird anschließend mit 65 mL halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert (pH überprüfen) und einmal mit 100 mL, dann noch zweimal mit je 50 mL Ether ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird entsorgt.

Die Etherextrakte werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Nachwaschen mit 10 mL Ether wird der Ether am Rotationsverdampfer bei Normaldruck abdestilliert. Als Rohprodukt bleibt eine fast farblose Flüssigkeit zurück. Rohausbeute: 8.70 g; GC-Reinheit > 99.5% (siehe Analytik)

Das Rohprodukt wird im Vakuum fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 7.77 g (60.6 mmol, 61%); Sdp. 99-100 °C (2.9-3.1 hPa); farblose Flüssigkeit. Alle Fraktionen gehen beim gleichen Siedepunkt über und weisen eine GC-Reinheit von > 99.5% auf.

Destillationsrückstand: 930 mg

Anmerkungen

Wenn das "Anspringen" der Grignard-Reaktion Probleme macht, kann man die Reaktionsmischung anstatt mit einem Gebläse zu heizen auch einige Minuten in ein Ultraschallbad eintauchen.

Für die Produktausbeute bei der Reaktion ist unter anderem auch die Größe der zugegebenen Trockeneisbrocken von Bedeutung. Wird das Trockeneis sehr stark zerkleinert, kondensiert an der dann entsprechend größeren Oberfläche mehr Feuchtigkeit und mehr Grignard-Reagenz wird der gewünschten Reaktion durch Hydrolyse entzogen.

Nach der sauren Hydrolyse der Reaktionsmischung zeigt das Gaschromatogramm der Etherphase einige Substanzen, die den Nebenprodukten entsprechen, die häufig bei Grignard-Reaktionen beschrieben sind (siehe Analytik).

Das Nebenprodukt Cyclohexanol löst sich sowohl in Diethylether als auch in Wasser. Beim Ausschütteln der Etherphase mit wässriger NaOH-Lösung wandert es deshalb zum Teil zusammen mit dem Salz der Cyclohexancarbonsäure in die wässrige Phase. Es ist zweckmäßig, das Cyclohexanol, wie oben bei der Aufarbeitung beschrieben, durch mehrmaliges Ausschütteln der alkalischen wässrigen Phase mit Diethylether weitgehend aus der wässrigen Phase zu entfernen, weil es sonst im Laufe der weiteren Aufarbeitung in das Rohprodukt gelangt und bei der Destillation in die ersten Fraktionen mitgeschleppt wird.

Abfallbehandlung

Recycling

Der Diethylether vom Ausschütteln der alkalischen wässrigen Phase wird gesammelt und redestilliert, er enthält als Verunreinigung nur Cyclohexanol (Sdp. 161 °C).

Der vom Rohprodukt abrotierte Diethylether wird ebenfalls gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase, entstanden beim Ansäuern der Reaktionslösung, nach dem Ausschütteln mit Diethylether	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
wässrige Phase, entstanden beim Ansäuern der alkalischen wässrigen Phase und anschließenden Ausschütteln mit Diethylether	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Diethyletherphase nach dem Ausschütteln mit wässriger NaOH-Lösung (enthält auch leichtflüchtige Substanzen)	Lösungsmittel, halogenfrei
Destillationsrückstand	Feststoffabfall, quecksilberfrei
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

Insgesamt etwa 8 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Ansäuern der Reaktionslösung (5 Stunden), dann zwischen den einzelnen Arbeitsschritten

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik

GC-Messungen

GC-Bedingungen:

Säule: Zebtron ZB-1, Länge 15 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μm
(Phenomenex, Torrance, CA, USA)

Aufgabesystem: Injektortemperatur 250 °C; Splitinjektion; eingespritzte Menge 0.1 μL

Trägergas: H₂, Säulenvordruck 25 kPa (für Cyclohexan/Cyclohexen-Trennung nötig)

Ofentemperatur: Starttemperatur 30 °C (3.5 min), 4 °C/min auf 180 °C (5 min)

Detektor: FID, 300 °C, H₂ 25.1 mL/min; Synth Luft 393 mL/min

Integration: Integrator 4290 (Thermo Separation Products)

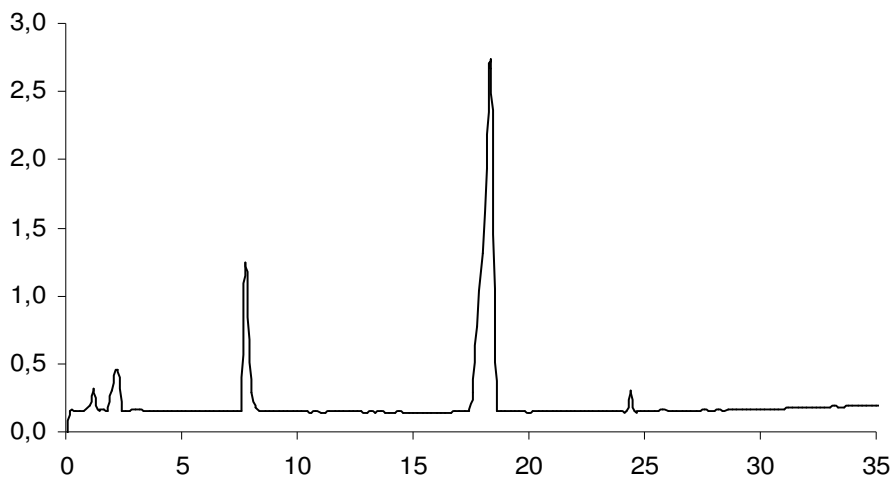
Probenvorbereitung:

Etwa 25 mg Substanz wurden in 0.5 mL Dichlormethan gelöst.

Die untersuchten Etherlösungen wurden unverdünnt eingespritzt.

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

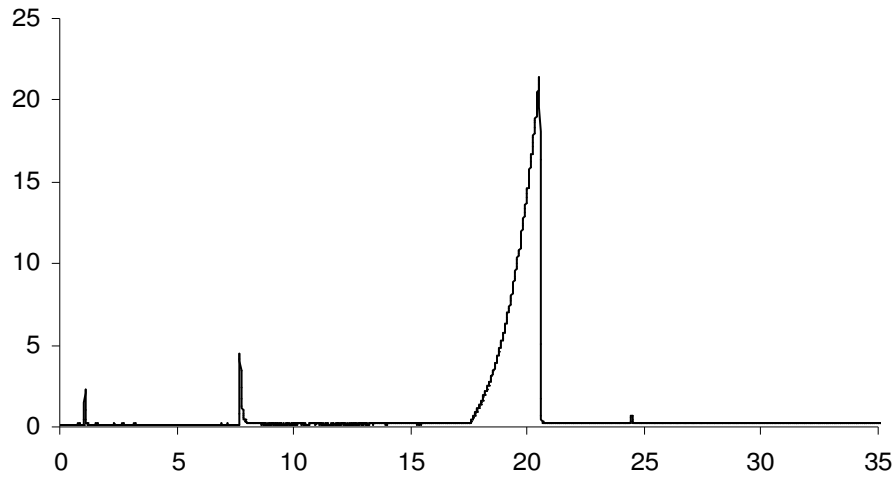
GC von der Etherphase der Reaktionsmischung nach dem Ansäuern



Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
2.0	Cyclohexan	6.4
2.2	Cyclohexen	4.6
7.8	Cyclohexanol	9.4
18.4	Cyclohexancarbonsäure	68.2
24.5	Bicyclohexyl	11.4

GC vom Rohprodukt

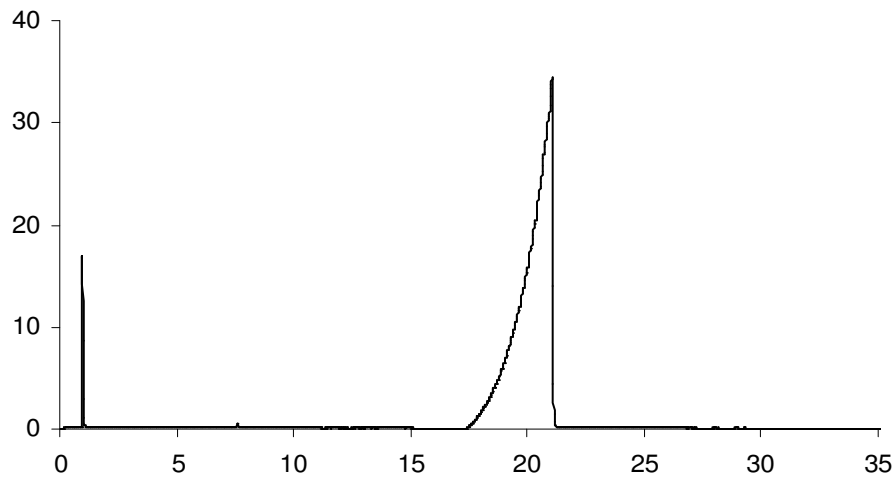
Die alkalische wässrige Phase wurde in diesem Fall vor dem Ansäuern **nicht mit Ether ausgeschüttelt**.



Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
< 2	Lsgm.	
7.8	Cyclohexanol	1.8
20.5	Cyclohexancarbonsäure	97.8
24.5	Bicyclohexyl	0.2

GC vom Rohprodukt

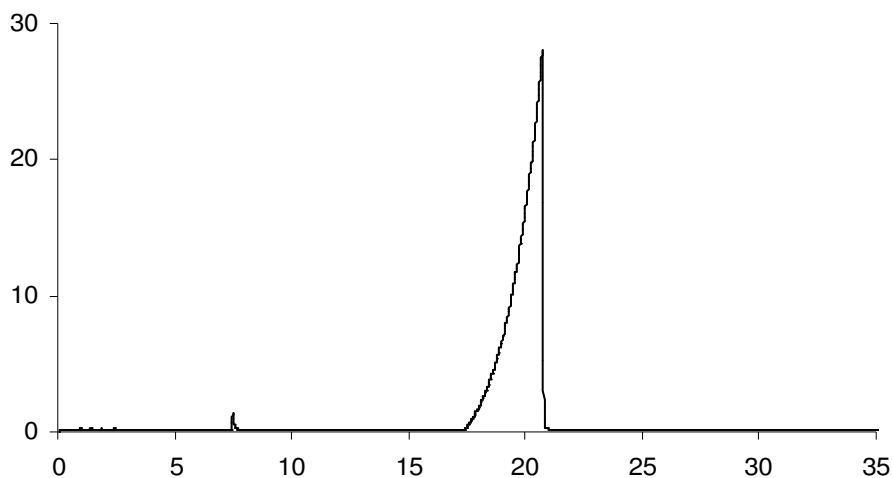
Die alkalische wässrige Phase wurde in diesem Fall vor dem Ansäuern **mit Ether ausgeschüttelt**.



Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
< 2	Lsgm.	
7.8	Cyclohexanol	0.1
21.1	Cyclohexancarbonsäure	99.9

GC vom Reinprodukt, Vorlauf der Destillation (10% der gesamten Produktmenge)

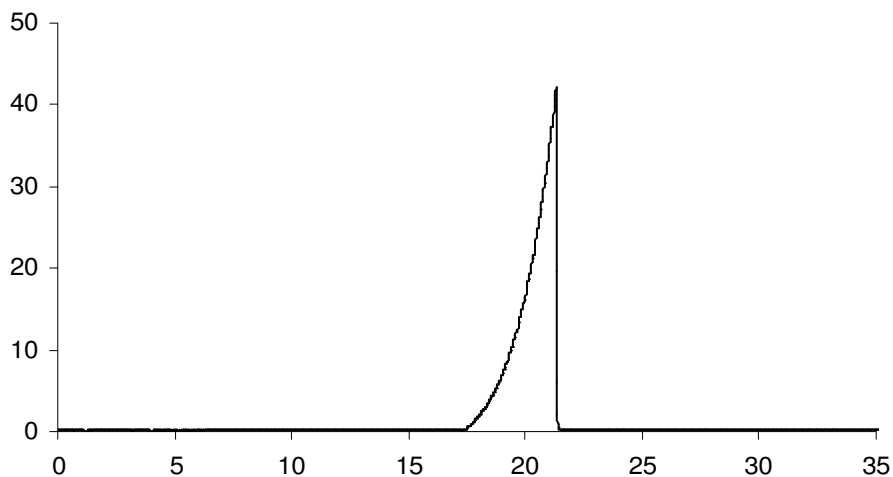
Alkalische wässrige Phase vor dem Ansäuern mit Ether ausgeschüttelt.



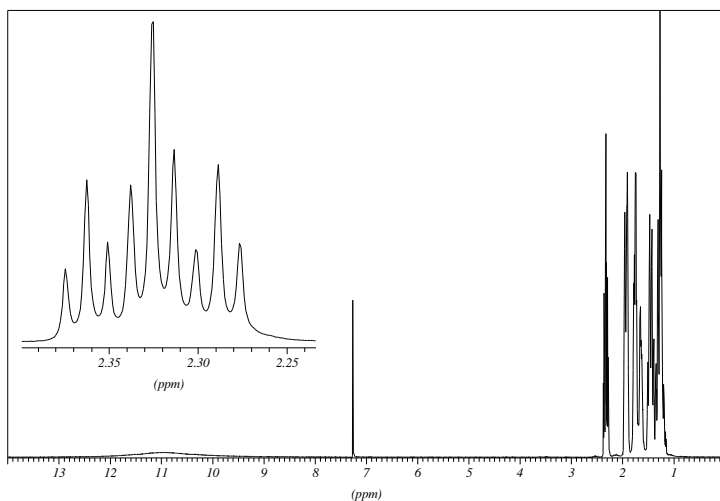
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
7.4	Cyclohexanol	0.4
20.8	Cyclohexancarbonsäure	99.6

GC vom Reinprodukt, Hauptfraktion (90% der gesamten Produktmenge)

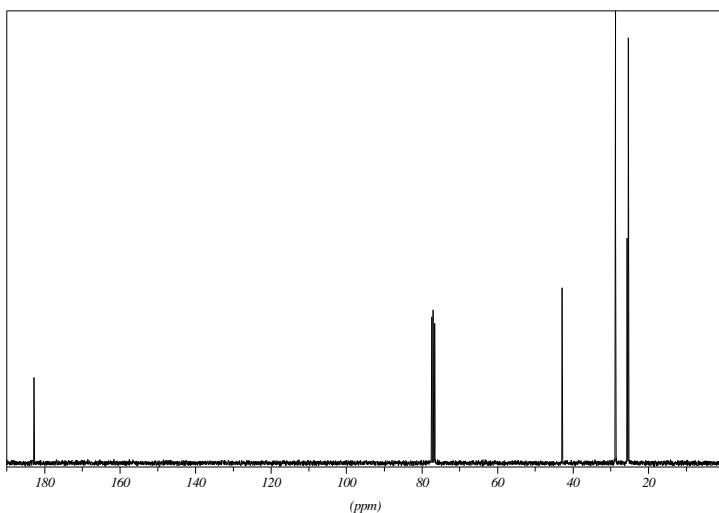
Alkalische wässrige Phase vor dem Ansäuern mit Ether ausgeschüttelt.



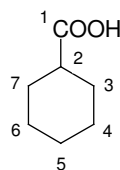
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
7.4	Cyclohexanol	0.04
21.3	Cyclohexancarbonsäure	99.9

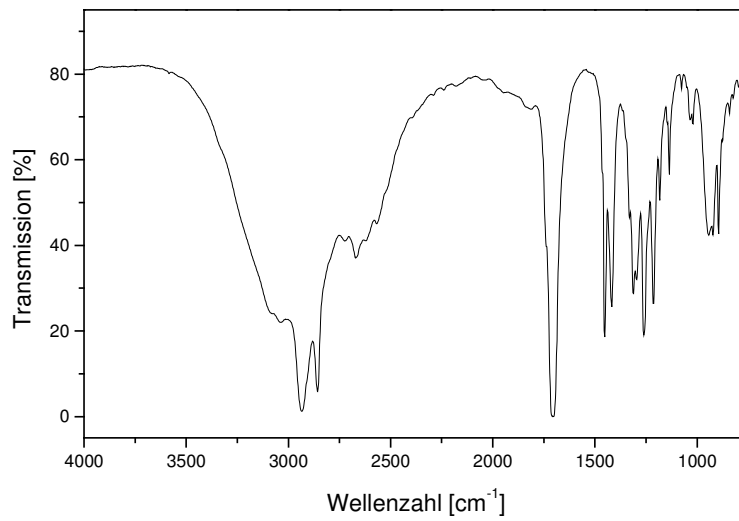
^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.1-2.0	m	10	CH_2
2.33	m (tt)	1	$\text{CH} - \text{COOH}$
11.0	breites s	1	OH
7.26			Lsgm.

 ^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung
25.31	C-4, C-6
25.67	C-5
28.53	C-3, C-7
42.92	C-2
182.77	C-1
76.5-77.5	Lsgm.



IR-Spektrum vom Reinprodukt (Film)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3300-2500	O – H – Valenz, Carbonsäuren
2935, 2855	C – H – Valenz, Alkan, überlagert von O-H
1705	C = O – Valenz, Carbonsäure

IR-, ¹H NMR- und ¹³C NMR-Spektrum des Rohprodukts sind mit denen des Reinprodukts identisch.