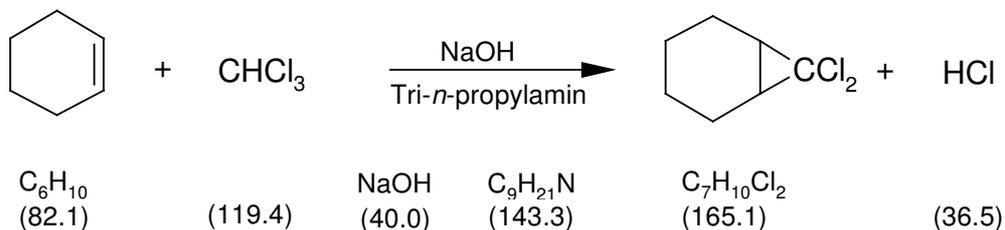


3005 Synthese von 7,7-Dichlorbicyclo[4.1.0]heptan (7,7-Dichlornorcaran) aus Cyclohexen



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Addition an Alkene, Eliminierung, Cycloaddition

Alken, Carben, Chloralkan

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetprüher, Zutropfen mit Tropftrichter, Destillieren unter vermindertem Druck, Abrotieren, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Kühlen mit Eisbad, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

100 mL Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter mit Druckausgleich, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Innenthermometer, Scheidetrichter, Destillationsapparatur, Rotationsverdampfer, Ölbad, Eisbad, Vakuumpumpe

Chemikalien

Cyclohexen (Sdp. 83 °C)	8.21 g (10.1 mL, 100 mmol)
Chloroform (Sdp. 61 °C)	48.0 g (32.7 mL, 400 mmol)
Natriumhydroxid	16.0 g (400 mmol)
Tri- <i>n</i> -propylamin (Sdp. 156 °C)	0.14 g (0.19 mL, 1.0 mmol)
Wasser	16 mL
Ethanol (Sdp. 78 °C)	1 mL
Pentan (Sdp. 36 °C)	120 mL
Natriumsulfat	etwa 5 g
Natriumchlorid	etwa 18 g

Durchführung der Reaktion

In einen 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetprührstab werden 8.21 g (10.1 mL, 100 mmol) Cyclohexen, 0.14 g (0.19 mL,

1.0 mmol) Tri-*n*-propylamin, 48.0 g (32.7 mL, 400 mmol) Chloroform und 1 mL Ethanol gegeben. Man kühlt diese Mischung im Eisbad auf 0 °C und lässt bei dieser Temperatur unter Rühren eine Lösung von 16.0 g (400 mmol) Natriumhydroxid in 16 mL Wasser aus dem Tropftrichter einfließen. Man rührt mit möglichst hoher Rührgeschwindigkeit zunächst noch 20 Minuten bei 0 °C weiter, dann 1 Stunde bei Raumtemperatur und schließlich noch 3 Stunden bei 50 °C.

Aufarbeitung

Man entfernt das Chloroform am Rotationsverdampfer und überführt den Rückstand mit etwa 50 mL Wasser und etwa 30 mL Pentan in einen Scheidetrichter. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit je 30 mL Pentan ausgeschüttelt. Sollte sich dabei eine Emulsion bilden, sättigt man die wässrige Phase mit Natriumchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Als Rückstand bleibt eine fast farblose Flüssigkeit. Rohausbeute: 14.6 g

Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 13.6 g (82.3 mmol, 82%), farblose Flüssigkeit; Sdp. 77 °C (11 hPa)

Abfallbehandlung

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
abrotiertes Chloroform (kann Cyclohexen enthalten)	Lösungsmittel, halogenhaltig
abrotiertes Pentan (kann Chloroform enthalten)	Lösungsmittel, halogenhaltig
wässrige Phase nach dem Ausschütteln	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

6 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor der Aufarbeitung

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

10 mL Zweihalskolben oder 10 mL Rundkolben und Anschützaufsatz, Rückflusskühler, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Thermometer, Messpipette, Scheidetrichter, Mikrodestillationsapparatur, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Ölbad, Eisbad

Chemikalien

Cyclohexen (Sdp. 83 °C)	0.821 g (1.01 mL, 10.0 mmol)
Chloroform (Sdp. 61 °C)	7.5 g (5.0 mL, 62 mmol)
Natriumhydroxid	1.60 g (40.0 mmol)
Tri- <i>n</i> -propylamin (Sdp. 156 °C)	0.014 g (0.02 mL, 0.10 mmol)
Wasser	1.6 mL
Ethanol (Sdp. 78 °C)	0.1 mL
Pentan (Sdp. 36 °C)	65 mL
Natriumsulfat	etwa 1 g
Natriumchlorid	etwa 2 g

Durchführung der Reaktion

In einen 10 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührstab werden 0.821 g (1.01 mL, 10.0 mmol) Cyclohexen, 0.014 g (0.02 mL, 0.10 mmol) Tri-*n*-propylamin, 7.5 g (5.0 mL, 62 mmol) Chloroform und 0.1 mL Ethanol gegeben. Man kühlt diese Mischung im Eisbad auf 0 °C und lässt bei dieser Temperatur unter Rühren eine Lösung von 1.60 g (40.0 mmol) Natriumhydroxid in 1.6 mL Wasser durch den freien Schliff aus einer Pipette einfließen. Man verschließt den Kolben mit einem Glasstopfen und rührt mit möglichst hoher Rührgeschwindigkeit zunächst noch 20 Minuten bei 0 °C weiter, dann 1 Stunde bei Raumtemperatur und schließlich noch 3 Stunden bei 50 °C.

Aufarbeitung

Man entfernt das Chloroform am Rotationsverdampfer und überführt den Rückstand mit etwa 5 mL Wasser und etwa 5 mL Pentan in einen Scheidetrichter. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit je 20 mL Pentan ausgeschüttelt. Sollte sich dabei eine Emulsion bilden, sättigt man die wässrige Phase mit Natriumchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Als Rückstand bleibt eine fast farblose Flüssigkeit. Rohausbeute: 1.50 g

Das Rohprodukt wird in einer Mikrodestillationsapparatur im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 1.30 g (7.87 mmol, 79%), farblose Flüssigkeit; Sdp. 77 °C (11 hPa)

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
abrotiertes Chloroform (kann Cyclohexen enthalten)	Lösungsmittel, halogenhaltig
abrotiertes Pentan (kann Chloroform enthalten)	Lösungsmittel, halogenhaltig
wässrige Phase nach dem Ausschütteln	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

6 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor der Aufarbeitung

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 1 mol)**Geräte**

1000 mL Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter mit Druckausgleich, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Innenthermometer, Scheidetrichter, Destillationsapparatur, Rotationsverdampfer, Vakuumpumpe, Ölbad, Eisbad

Chemikalien

Cyclohexen (Sdp. 83 °C)	82.1 g (101 mL, 1.00 mol)
Chloroform (Sdp. 61 °C)	480 g (327 mL, 4.00 mol)
Natriumhydroxid	160 g (4.00 mol)
Tri- <i>n</i> -propylamin (Sdp. 156 °C)	1.4 g (1.9 mL, 10 mmol)
Wasser	160 mL
Ethanol (Sdp. 78 °C)	10 mL
Pentan (Sdp. 36 °C)	600 mL
Natriumsulfat	etwa 5 g
Natriumchlorid	etwa 35 g

Durchführung der Reaktion

In einen 1000 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührstab werden 82.1 g (101 mL, 1.00 mol) Cyclohexen, 1.4 g (1.9 mL, 10 mmol) Tri-*n*-propylamin, 480 g (327 mL, 4.00 mol) Chloroform und 10 mL Ethanol gegeben. Man kühlt diese Mischung im Eisbad auf 0 °C und lässt bei dieser Temperatur unter Rühren eine Lösung von 160 g (4.00 mol) Natriumhydroxid in 160 mL Wasser aus dem Tropftrichter einfließen.

Man rührt mit möglichst hoher Rührgeschwindigkeit zunächst noch 20 Minuten bei 0 °C weiter, dann 1 Stunde bei Raumtemperatur und schließlich noch 3 Stunden bei 50 °C.

Aufarbeitung

Man entfernt das Chloroform am Rotationsverdampfer und überführt den Rückstand mit etwa 100 mL Wasser und etwa 150 mL Pentan in einen Scheidetrichter. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit je 150 mL Pentan ausgeschüttelt. Sollte sich dabei eine Emulsion bilden, sättigt man die wässrige Phase mit Natriumchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel wird abfiltriert und das Solvens am Rotationsverdampfer entfernt. Als Rückstand bleibt eine fast farblose Flüssigkeit. Rohausbeute: 151 g

Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 139 g (0.842 mol, 84%), farblose Flüssigkeit; Sdp. 77 °C (11 hPa)

Abfallbehandlung

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
abrotiertes Chloroform (kann Cyclohexen enthalten)	Lösungsmittel, halogenhaltig
abrotiertes Pentan (kann Chloroform enthalten)	Lösungsmittel, halogenhaltig
wässrige Phase nach dem Ausschütteln	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Destillationsrückstand	Lösungsmittel, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

6 Stunden

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

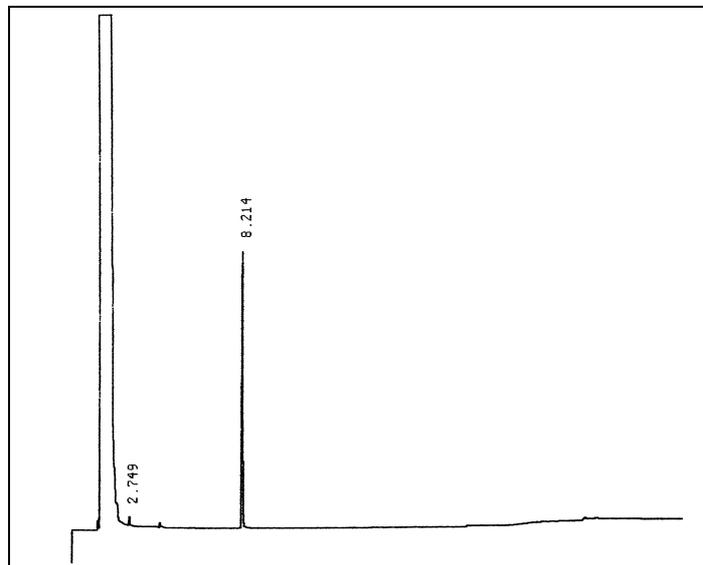
Aufgabesystem: Gerstel Kaltaufgabesystem KAS mit Steuergerät, Injektortemperatur 250 °C;
Splitverhältnis 1:20, eingespritzte Menge 1 µL

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

Ofentemperatur: Starttemperatur: 80 °C, Haltezeit 1 min, Heizrate 10 °C/min, Endtemperatur 250 °C,
 Haltezeit 30 min
 Detektor: FID, 275 °C

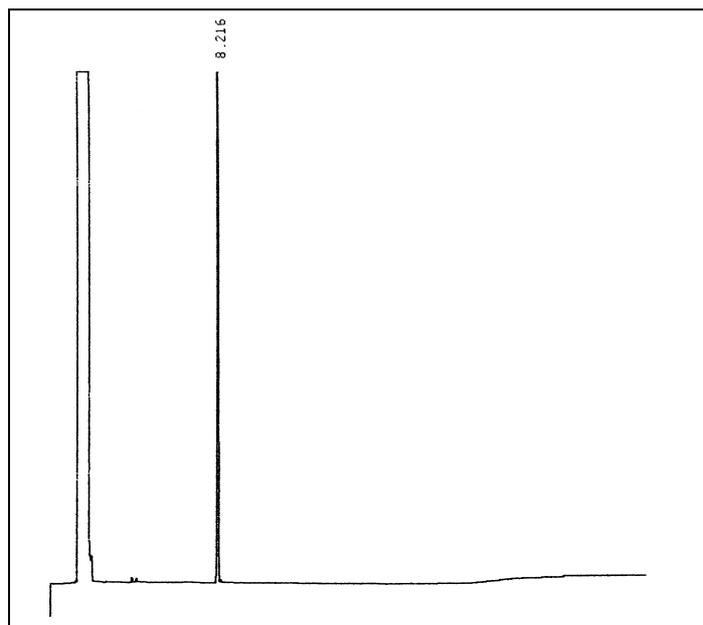
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt

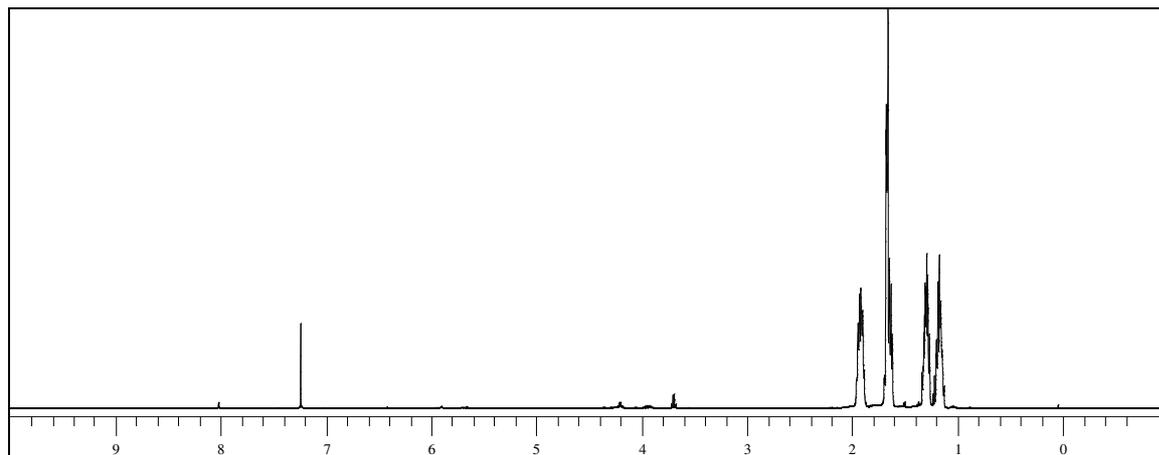
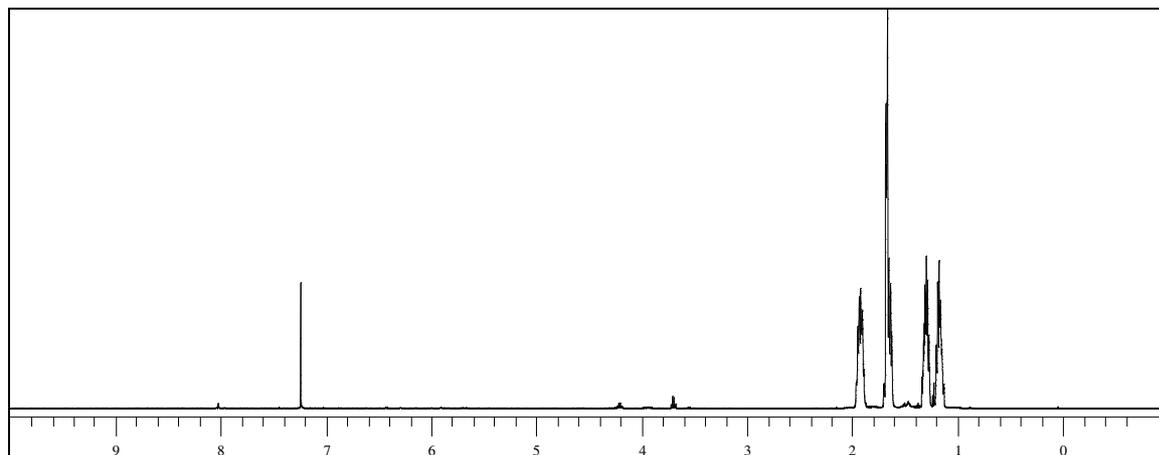


Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
8.2	Produkt (7,7-Dichlornorcaran)	98
2.7	nicht identifiziert	2

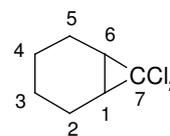
GC vom Reinprodukt

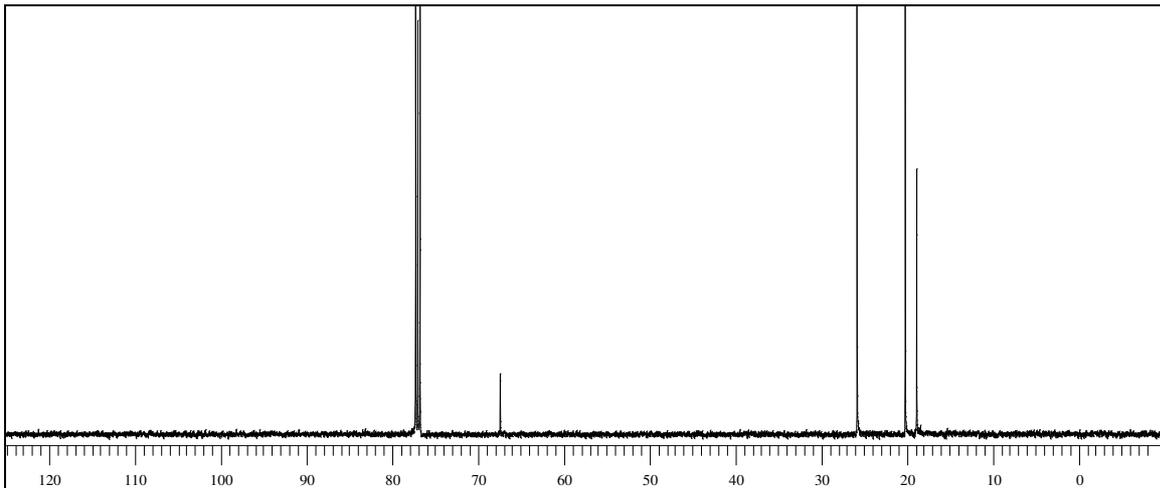
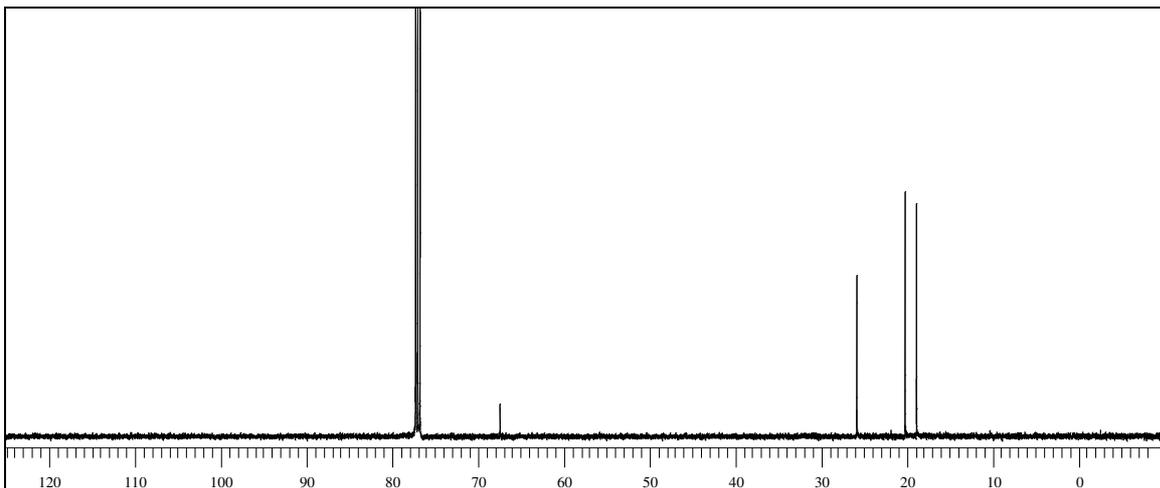


Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
8.2	Produkt (7,7-Dichlornorcaran)	> 99

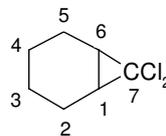
^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (500 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (500 MHz, CDCl_3)**

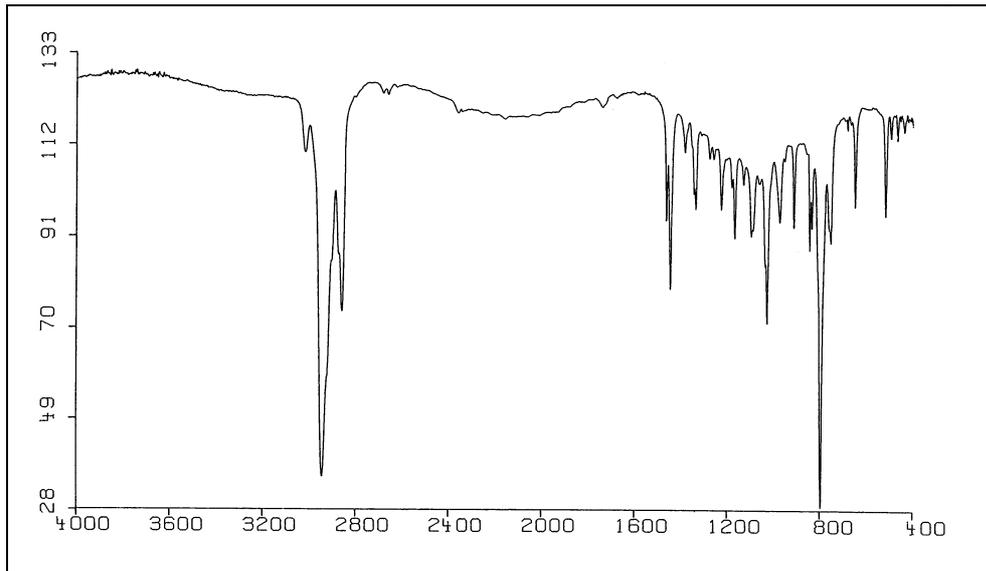
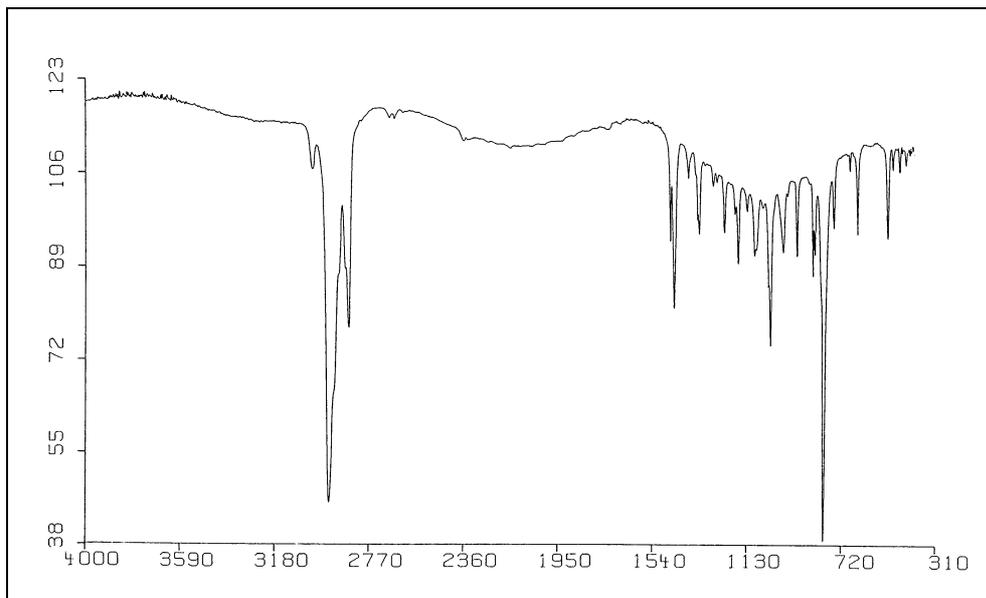
δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.12 - 1.36	m	4	3-H, 4-H
1.61 - 1.71	m	4	2-H, 5-H
1.88 - 1.98	m	2	1-H, 6-H
7.26			Lsgm.



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

δ (ppm)	Zuordnung
18.9	C-3, C-4
20.2	C-2, C-5
25.8	C-1, C-6
67.4	C-7
76.5-77.5	Lsgm.



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

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2944, 2859	C-H-Valenz, Alkan
796	C-Cl-Valenz