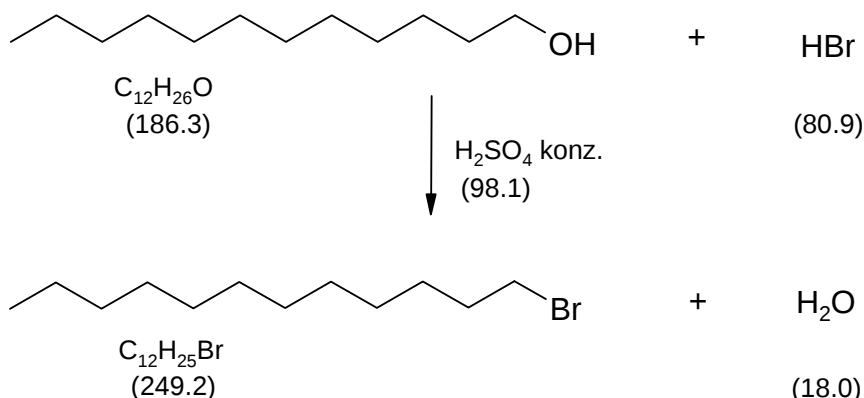


4028 Synthese von 1-Bromdodecan aus 1-Dodecanol



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Nukleophile Substitution

Alkohol, Bromalkan, Säurekatalysator

Arbeitsmethoden

Erhitzen unter Rückfluss, Rühren mit Magnetrührer, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Rektifizieren, Abrotieren, Destillieren unter vermindertem Druck, Destillieren über eine Kolonne, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

10 mL Zweihalskolben oder 10 mL Rundkolben mit Anschützaufsatz, Rückflusskühler, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Scheidetrichter, Rotationsverdampfer, Mikrodestillationsapparatur, 10 cm Vigreux-Kolonne, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

1-Dodecanol (Schmp. 22-24 °C, Sdp. 258-265 °C)	1.86 g (10 mmol)
Bromwasserstoffsäure (48%) (Sdp. 126 °C)	3.4 g (2.3 mL, 20 mmol)
konz. Schwefelsäure	0.59 g (0.32 mL, 6.0 mmol)
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	20 mL
Natriumhydrogencarbonat	etwa 2 g (für 20 mL gesättigte wässrige Lösung)
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 1 g

Durchführung der Reaktion

In einem 10 mL Zweihalskolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler werden 1.86 g (10 mmol) 1-Dodecanol vorgelegt. Unter Rühren werden nacheinander 0.59 g (0.32 mL,

6.0 mmol) konz. H_2SO_4 und 3.4 g (2.3 mL, 20 mmol) Bromwasserstoffsäure(48%) zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren bei 140 °C Ölbadtemperatur 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Rückflusskühler wird einmal mit Wasser gefüllt und der Wasserdurchlauf dann abgestellt, um ein Abscheiden von Dodecanol am Rückflusskühler zu vermeiden. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch überprüft (siehe Analytik).

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 6 mL Eiswasser versetzt und im Scheidetrichter mit 10 mL Cyclohexan ausgeschüttelt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird aufbewahrt, die wässrige Phase wird erneut mit 10 mL Cyclohexan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Bei schlechter Phasentrennung kann man das Gemisch über Nacht stehen lassen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird vom Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Es bleibt eine Flüssigkeit als Rückstand. Rohausbeute: 2.20 g

Das Rohprodukt wird in einer Mikrodestillationsapparatur über eine 10 cm Vigreux-Kolonne bei etwa 0.1 hPa fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 1.60 g (6.42 mmol, 64%); Sdp. 72 °C ($2.3 \cdot 10^{-1}$ hPa, Ölbadtemperatur 118 °C), farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1.4581$

Anmerkungen

Das Produkt wird in Versuch 4029 als Edukt eingesetzt.

Abfallbehandlung

Recycling

Das abrotierte Cyclohexan wird gesammelt und rektifiziert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Destillationsvorlauf und -rückstand	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

8-9 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss (5 Stunden)

Nach dem Ausschütteln

Vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

100 mL Zwei- oder Dreihalskolben, Rückflusskühler, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Scheidetrichter, Rotationsverdampfer, Destillationsapparatur, 10 cm Vigreux-Kolonnen, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

1-Dodecanol (Schmp. 22-24 °C, Sdp. 258-265 °C)	18.6 g (100 mmol)
Bromwasserstoffsäure (48%) (Sdp. 126 °C)	34 g (23 mL, 200 mmol)
konz. Schwefelsäure	7.4 g (4.0 mL, 75 mmol)
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	90 mL
Natriumhydrogencarbonat	etwa 6 g (für 60 mL gesättigte wässrige Lösung)
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 5 g

Durchführung der Reaktion

In einem 100 mL Zweihalsrundkolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler werden 18.6 g (100 mmol) 1-Dodecanol vorgelegt. Unter Rühren werden nacheinander 7.4 g (4.0 mL, 75 mmol) konz. H_2SO_4 und 34 g (23 mL, 200 mmol) Bromwasserstoffsäure zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren bei 140 °C Ölbadtemperatur 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Rückflusskühler wird einmal mit Kühlwasser gefüllt und der Wasserdurchlauf dann abgestellt, um ein Abscheiden von Dodecanol am Rückflusskühler zu vermeiden. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch überprüft (siehe Analytik).

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 60 mL Eiswasser versetzt und im Scheidetrichter mit 50 mL Cyclohexan ausgeschüttelt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird aufbewahrt, die wässrige Phase wird erneut mit 40 mL Cyclohexan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 60 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Bei schlechter Phasentrennung kann man das Gemisch über Nacht stehen lassen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird vom Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Es bleibt eine Flüssigkeit als Rückstand. Rohausbeute: 23.1 g

Das Rohprodukt wird über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen bei etwa 0.1 hPa fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 20.7 g (82.7 mmol, 83%,); Sdp. 72 °C ($2.3 \cdot 10^{-1}$ hPa, Ölbadtemperatur 120 °C), farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1.4581$

Anmerkungen

Das Produkt wird in Versuch 4029 als Edukt eingesetzt.

Abfallbehandlung**Recycling**

Das abrotierte Cyclohexan wird gesammelt und rektifiziert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Destillationsvorlauf und -rückstand	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

8-9 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss (5 Stunden)

Nach dem Ausschütteln

Vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 1 mol)**Geräte**

1 L Zwei- oder Dreihalskolben, Rückflusskühler, heizbarer Magnetrührer, Magnetührstab, Scheidetrichter, Rotationsverdampfer, Destillationsbrücke, Anschütz-Thiele-Vorstoß oder Spinne, 30 cm verspiegelte Vigreux-Kolonne, Vakuumpumpe, Ölbad

Chemikalien

1-Dodecanol (Schmp. 22-24 °C, Sdp. 258-265 °C)	186 g (1.00 mol)
Bromwasserstoffsäure(48%) (Sdp. 126 °C)	340 g (230 mL, 2.0 mol)
konz. Schwefelsäure	74 g (40 mL, 750 mmol)
Cyclohexan (Sdp. 81 °C)	400 mL
Natriumhydrogencarbonat	etwa 25 g (für 250 mL gesättigte wässrige Lösung)
Natriumsulfat zum Trocknen	etwa 50 g

Durchführung der Reaktion

In einem 1 L Zweihalskolben mit Magnetührstab und Rückflusskühler werden 186 g (1.00 mol) 1-Dodecanol vorgelegt. Unter Rühren werden nacheinander 74 g (40 mL, 750 mmol) konz. H_2SO_4 und 340 g (230 mL, 2.0 mol) Bromwasserstoffsäure zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren bei 140 °C Ölbadtemperatur 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Rückflusskühler wird einmal mit Kühlwasser gefüllt

und der Wasserdurchlauf dann abgestellt, um ein Abscheiden von Dodecanol am Rückflusskühler zu vermeiden. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch überprüft (siehe Analytik).

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 300 mL Eiswasser versetzt und im Scheidetrichter mit 240 mL Cyclohexan ausgeschüttelt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird aufbewahrt, die wässrige Phase wird erneut mit 160 mL Cyclohexan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 250 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Bei schlechter Phasentrennung kann man das Gemisch über Nacht stehen lassen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird vom Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Es bleibt eine Flüssigkeit als Rückstand. Rohausbeute: 235 g

Das Rohprodukt wird über eine 30 cm Vigreux-Kolonne bei etwa 0.1 hPa fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 210 g (0.843 mol, 84%,); Sdp. 65 °C ($1.6 \cdot 10^{-1}$ hPa, Ölbadtemperatur 115 °C), farblose Flüssigkeit; $n_D^{20} = 1.4581$

Anmerkungen

Das Produkt wird in Versuch 4029 als Edukt eingesetzt.

Abfallbehandlung

Recycling

Das abrotierte Cyclohexan wird gesammelt und rektifiziert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässrige Phase	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Destillationsvorlauf und -rückstand	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

11-12 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss (5 Stunden)

Nach dem Ausschütteln

Vor dem Destillieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik

Reaktionskontrolle mit DC

Probenvorbereitung:

Dem Reaktionsgemisch werden mit Hilfe einer Pasteurpipette 2 Tropfen aus der oberen Phase entnommen und mit 0.5 mL Diethylether verdünnt.

DC-Bedingungen:

Trägermaterial: DC-Aluminiumfolie (Kieselgel 60)
Laufmittel: Petrolether : Essigester im Verhältnis 6 : 4
Sichtbarmachung: Die DC-Aluminiumfolie wird in 2N H₂SO₄ eingetaucht und anschließend mit einem Heißluftföhn getrocknet.

R_f (Dodecanol) 0.44

R_f (Bromdodecan) 0.72

Reaktionskontrolle mit GC

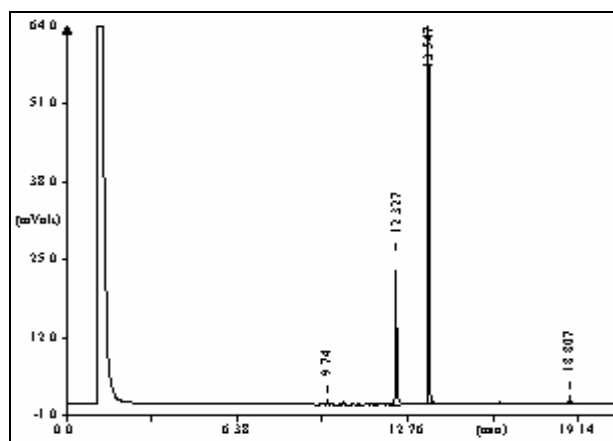
Probenvorbereitung:

Dem Reaktionsgemisch wird mit Hilfe einer Pasteurpipette ein Tropfen entnommen und mit 10 mL Dichlormethan verdünnt. Von dieser Lösung werden 0.2 µL injiziert.

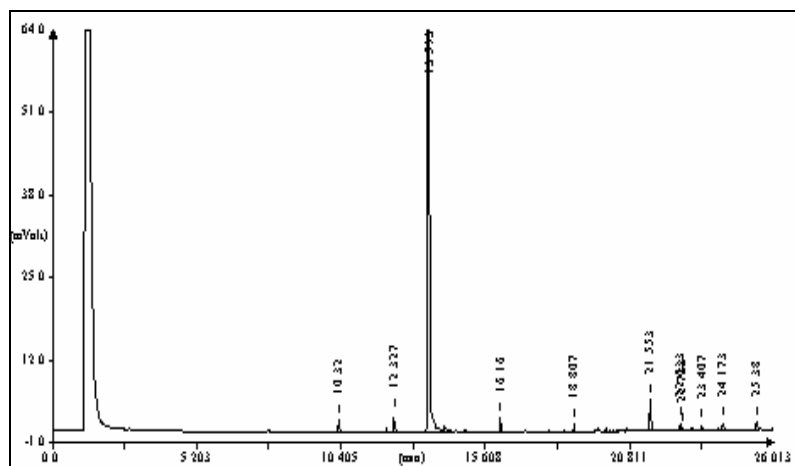
GC-Bedingungen:

Säule: DB-1, 28 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 µm
Aufgabesystem: On-Column-Injektion
Trägergas: Wasserstoff (40 cm/sec)
Ofentemperatur: 90 °C (5 min), 10 °C/min auf 240 °C (30 min)
Detektor: FID, 270 °C

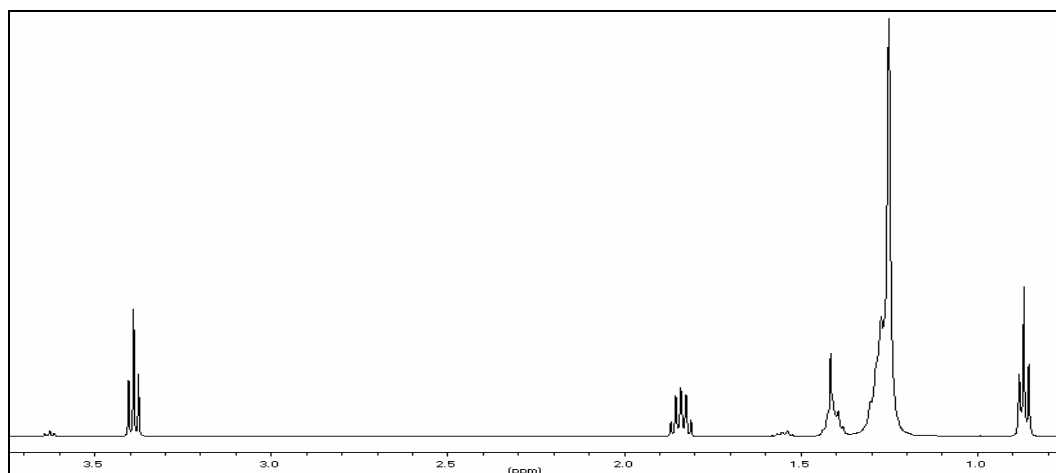
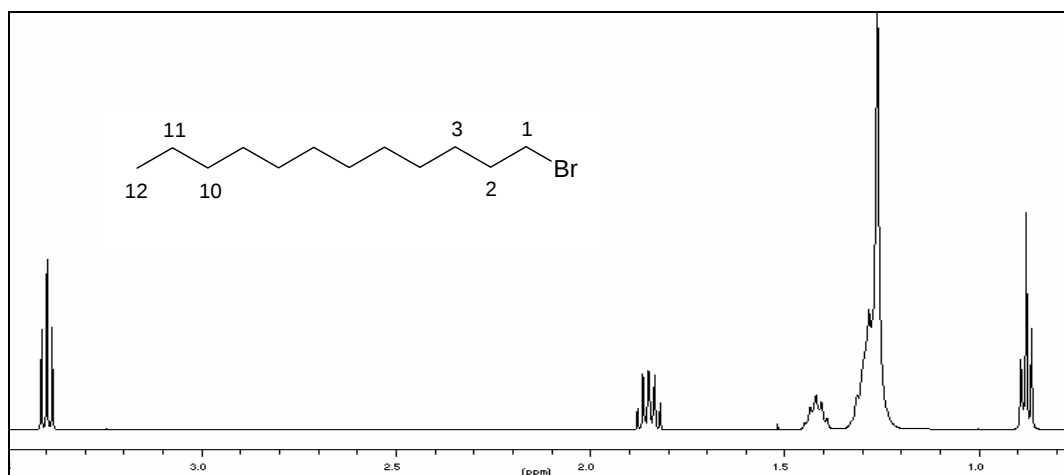
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Rohprodukt (1 mol Ansatz)

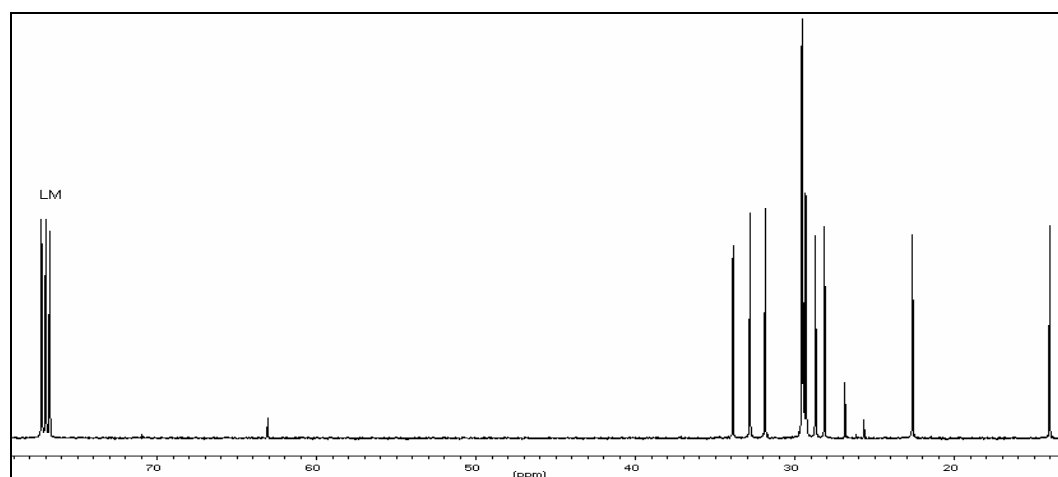
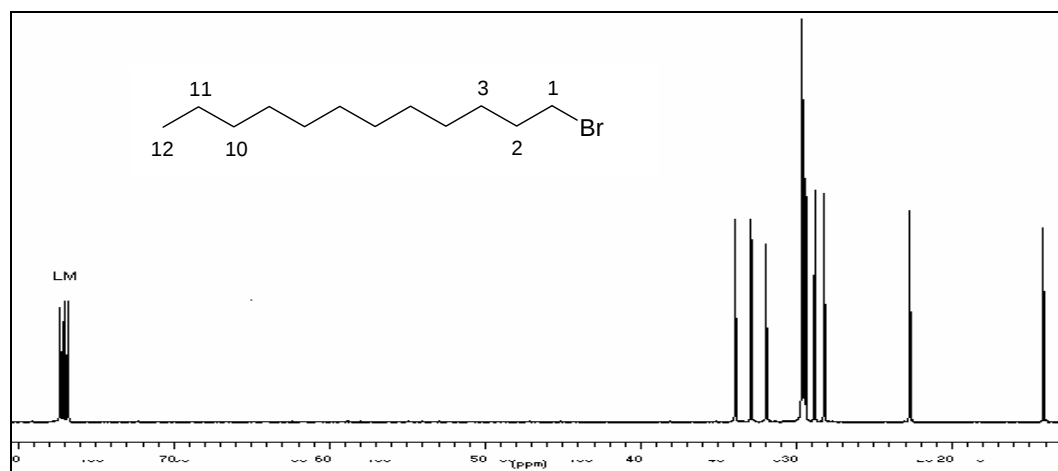
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
12.33	Edukt (Dodecanol)	9.1
13.55	Produkt (1-Bromdodecan)	89.5
sonstige	unbekannt	< 1

GC vom Reinprodukt (1 mol Ansatz)

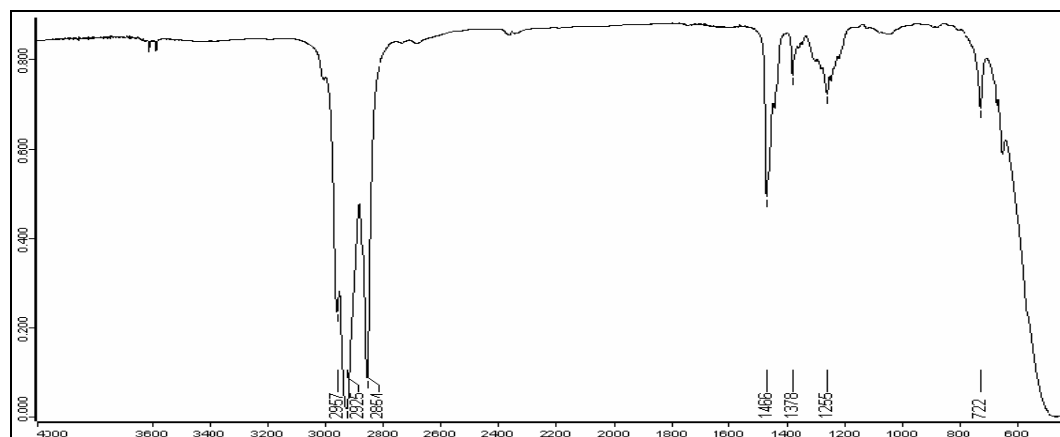
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
13.59	Produkt (1-Bromdodecan)	97.8
sonstige		< 1 pro Peak

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

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
0.88	t	3	12-H
1.26	m	16	restliche CH_2
1.42	m	2	3-H
1.85	m	2	2-H
3.39	t	2	1-H

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (125.7 MHz, CDCl_3) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (125.7 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Zuordnung
14.1	C-12
22.7	C-11
31.9	C-10
32.9	C-2
33.8	C-1
76.5-77.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Reinprodukt (Film)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
2925, 2851	C-H-Valenz, Alkan
1466	C-H-Deformation, Alkan
722	C-Br-Valenz