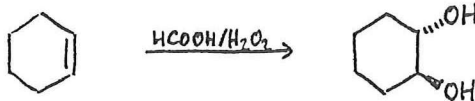


2.2.1. trans-1,2-Cyclohexandiol

trans-1,2-Cyclohexandiol ist eine Stufe eines Dreistufenpräparates:

Cyclohexen (3.5.) → trans-1,2-Cyclohexandiol → Cyclopentancarbaldehyd (11.1.)

Reaktion:



Ansatz: 20,5 g (25,3 mL) Cyclohexen

150 mL Ameisensäure (98-100 %ig)

30,6 g (27,5 mL) 30%-iges Wasserstoffperoxid

20 g NaOH

Kaliumiodid-Stärke-Papier, NaCl, Na₂SO₄, 250 mL Ethylacetat

Vorschrift: In einem 500-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer wird zu dem Gemisch aus Ameisensäure und 30 %-igem Wasserstoffperoxid innerhalb von 15 min unter intensivem Rühren das Cyclohexen getropft. Dabei soll die Innentemperatur 40°C nicht übersteigen. Evtl. muss von außen gekühlt werden. Nach vollständiger Zugabe wird weitere 2 h bei 40 °C (Innentemperatur) gerührt.

Nun wird ein Tropfen der Reaktionslösung auf Kaliumjodid-Stärke-Papier getüpfelt. Wenn sich eine tiefbraune Farbe ergibt, dann läßt man bis zur negativen Reaktion weiterreagieren. Ist nur noch eine schwache Farbreaktion zu erkennen, so wird etwas Natriumhydrogensulfit (fest) zugesetzt und 5-10 min erwärmt. Die Farbreaktion ist dann negativ.

Anschließend wird die Hauptmenge des Wassers und der Ameisensäure im Vakuum abdestilliert - die Badtemperatur sollte dabei höchstens 40 °C betragen.

Nachdem der Rückstand im Eisbad abgekühlt wurde, wird eine eiskalte Lösung von 20 g Natriumhydroxid in 40 mL Wasser so zugegeben, dass die Innentemperatur 40°C nicht übersteigt. Es wird noch 30 min bei 40°C gerührt.

Wenn die Reaktionslösung zu stark eingengt wurde, kann nach der Neutralisation mit Natronlauge ein Salzniederschlag auftreten, der durch Zugabe von Wasser vor der Extraktion mit Ethylacetat wieder zu lösen ist. Die Reaktionsmischung wird mit Kochsalz gesättigt (ca. 30,0 g/100 mL) und fünfmal mit je 50 mL warmen Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 25 mL einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Einengen im Vakuum kristallisiert der Rückstand durch. Falls das nicht der Fall ist, wird das Produkt unter Unterdruck destilliert. Um die Auskristallisation im Kühler zu verhindern, muss ein Luftkühler oder ein Liebigkühler ohne Kühlwasser verwendet werden. Evtl. soll der Liebigkühler von außen mit dem Fön erwärmt werden. Nach der Destillation ist in der Regel keine Umkristallisation nötig. Umkristallisation aus Ethylacetat oder Aceton (1,0 g pro 3,5 mL).

Literatur: A. ROEBUCK und H. ADKINS. *Org. Synth. Coll. Vol. III*, Verlag J.Wiley, 1955, S.217 - 218; VOGEL's *Textbook of practical organic chemistry*, Longman (4.Auflage) 1978, S.381; HÜNIG, MÄRKEL, SAUER, *Integriertes organisches Praktikum*, Verlag Chemie 1979, S.54; GATTERMANN und WIELAND, *Praxis des organischen Chemikers*, de Gruyter (43.Auflage) 1982, S.493; Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, 1999, 20. Auflage, S.293; TIETZE, EICHER, *Reaktionen und Synthesen*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, (2.Auflage) 1991, S.62; EICHER, TIETZE, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, (1.Auflage) 1993, S.83

Produkt: trans-1,2-Cyclohexandiol: Schmp.: 104°C; Sdp.: 120°C/14Tor r

trans-1,2-Cyclohexandiol

Mechanismus: Addition an nicht aktivierte C-C-Mehrfachbindungen

Bemerkungen: Je 100 g Wasser lösen bei 20 °C 35,8 g reines NaCl.

Gefährdung: Ameisensäure, Wasserstoffperoxid und Natriumhydroxid wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Cyclohexen ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Cyclohexen und Ethylacetat sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Entsorgung: Cyclohexen und Ethylacetat in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Ameisensäure in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Alkalische Reaktionslösung in Sammelbehälter für Laugen und Laugengemische. Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen.

Zeitaufwand: Apparaturaufbau: 1,0 h; Reaktionsdauer: 4,0 - 5,5 h; Aufarbeitung: 5,0 h

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	R-Sätze	S-Sätze
trans-1,2-Cyclohexandiol	116,16	101-04	231 - 233			
Ameisensäure, > 90 %	46,03	8	100	C	35	1/2-23-26-45
Wasserstoffperoxid 30%		-25,5	108	C	34	3-26-36/37/39-45
Natriumhydroxid	40,0	324	1390	C	35	26-37/39-45
Cyclohexen	82,15	-104	83	Xn, F	11-21/22	16-23.2-33-36/37
Natriumchlorid	58,45	801	1461			
Natriumsulfat	142,04	888				
Ethylacetat (Essigester)	88,10	-83	77	F, Xi	11-36-66-67	16-23-36

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
trans-1,2-Cyclohexandiol		BHK	KW	W	L	WEA	PSch
Ameisensäure, > 90 %	ADL	BHK	KW	WVA	LAD	WA	CSchP
Wasserstoffperoxid 30%	KL	BHK	KWF	WA	LA	WA	W
Natriumhydroxid	TD	BHK	WFK	WA	LA	WA	CPSch
Cyclohexen	DKL	BHK	WK	WA	L	W	PSch
Ethylacetat (Essigester)	ADL	BKH	WK	WA	LB	WKFA	PSch
Natriumchlorid	AD	BK	W	W	L	A	
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		