

2.11A

Herstellung und Oxidation von Cyclohexanol

Chemikalien

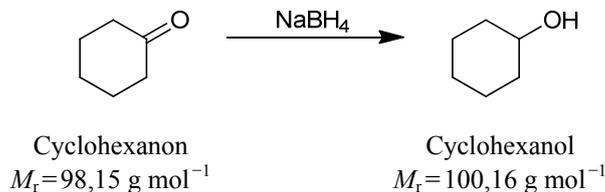
130 mg Natrium	R: 14, 15, 34 S: 5.1, 8, 43.11	
Natriumborhydrid	R: 15, 25, 34 S: 26, 36, 37, 39	
Methanol	R: 11, 23, 25 S: 7, 16, 24, 25	$K_p=64-65\text{ }^\circ\text{C}$
4,91 g (50 mmol) Cyclohexanon	R: 10, 20, 40 S: 25	
Salzsäure	R: 35 S: 2, 23, 26, 27	
MTBE	R: 11, 36, 37, 38 S: 9, 16, 26, 33, 36, 39	$K_p=55\text{ }^\circ\text{C}$
Natriumhydrogencarbonat	R: – S: 22, 24, 25	
Magnesiumsulfat	R: – S: 22, 24, 25	
Ammoniumvanadat	R: 23, 35, 37, 38, 41 S: 26, 36, 37, 39, 45	
Salpetersäure (65%ig)	R: 35 S: 2, 23, 26, 27	
Kalilauge	R: 34 S: 2, 26, 27, 37, 39	

R 10:	Entzündlich
R 11:	Leichtentzündlich
R 14:	Reagiert heftig mit Wasser
R 15:	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R 20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 23:	Giftig beim Einatmen
R 25:	Giftig beim Verschlucken
R 34:	Verursacht Verätzungen
R 35:	Verursacht schwere Verätzungen
R 36:	Reizt die Augen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
R 40:	Irreversibler Schaden möglich
R 41:	Gefahr ernster Augenschäden
S 2:	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 7:	Behälter dicht geschlossen halten
S 8:	Behälter trocken halten
S 9:	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 16:	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 22:	Staub nicht einatmen
S 23:	Dampf nicht einatmen
S 24:	Berührung mit der Haut vermeiden
S 25:	Berührung mit den Augen vermeiden

- S 26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
 S 33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
 S 36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
 S 39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
 S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

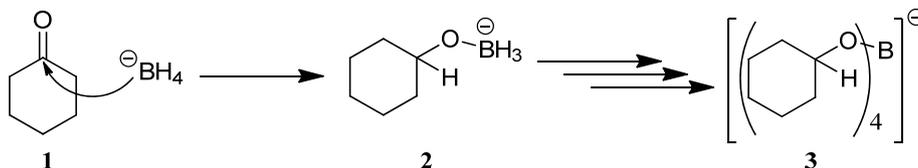
Herstellung von Cyclohexanol

Reaktionsgleichung:

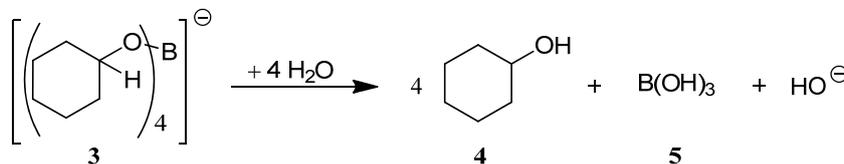


Reaktionsmechanismus:

Die Hydrierung des Cyclohexanons **1** erfolgt mithilfe des Borhydrid-Ions, welches insgesamt alle vier Wasserstoffatome unter Ausbildung eines quartären Boresters **3** überträgt.



Die anschließende Hydrolyse des Boresters **3** setzt Cyclohexanol **4** und Borsäure **5** frei.



Durchführung:

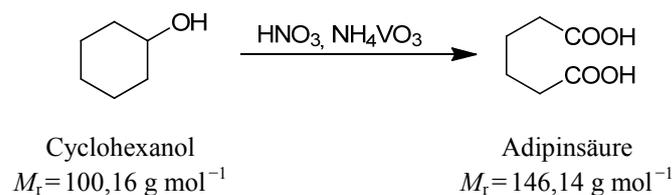
Zuerst wurde eine Reduktionslösung aus 130 mg Natrium und 0,6 g Natriumborhydrid in 15 mL Methanol hergestellt. Diese wurde unter Eiskühlung zu 4,91 g Cyclohexanon, gelöst in 13 mL Methanol, getropft. Anschließend wurden 50 mL kalte verdünnte Salzsäure zugegeben. Die so erhaltene Lösung wurde dreimal mit je 50 mL MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Abschließend wurde das MTBE am Rotationsverdampfer entfernt.

Auswertung:

Einwaage an Cyclohexanon:	4,91 g (50 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	5,73 g
Literaturausbeute:	4,64 g (81% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	4,62 g (46,1 mmol; 80,6% der Theorie, 99,6% der Literatur)

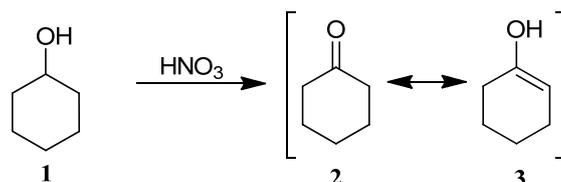
Oxidation von Cyclohexanol

Reaktionsgleichung:

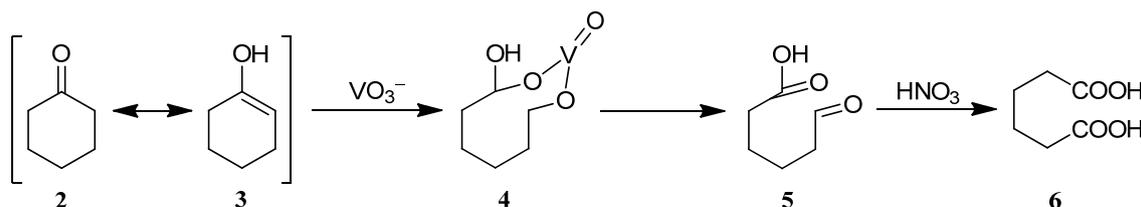


Reaktionsmechanismus:

Im ersten Schritt erfolgt mittels Salpetersäure die Oxidation des Cyclohexanols **1** zum Cyclohexanon **2**, das mit seiner Enolform **3** im Gleichgewicht steht.



An die Doppelbindung von **3** addiert sich das Vanadatan-Ion *syn*-periplanar und es erfolgt eine oxidative Ring-spaltung. Abschließend wird die dadurch entstandene Carbonsäure **5** zur Dicarbonsäure **6** oxidiert.



Durchführung:

Zu einer auf 90 °C erhitzten Mischung aus 0,2 g Ammoniumvanadat, 0,7 g Wasser und 3,08 g konzentrierte Salpetersäure wurden 2 g Cyclohexanol getropft, anschließend wurde 30 min. gerührt. Die entstandenen nitrosen Gase wurden in ein Becherglas mit Kalilauge geleitet. Die sich beim Kühlen im Eisbad gebildeten Kristalle wurden abfiltriert, gewaschen und in wenig Wasser umkristallisiert, erneut abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Auswertung:

Einwaage an Cyclohexanol:	2 g (20 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	2,89 g
Literaturausbeute:	1,68 g (58% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	1,55 g (10,6 mol; 53,6% der Theorie, 92,3% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt:	151-152 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	148-149 °C

Literatur

- [1] D. W. Mayo, R. M. Pike, P. K. Trumper, *Microscale Organic Laboratory* 3rd. ed., John Wiley & Sons, New York, 1994, 156-159.