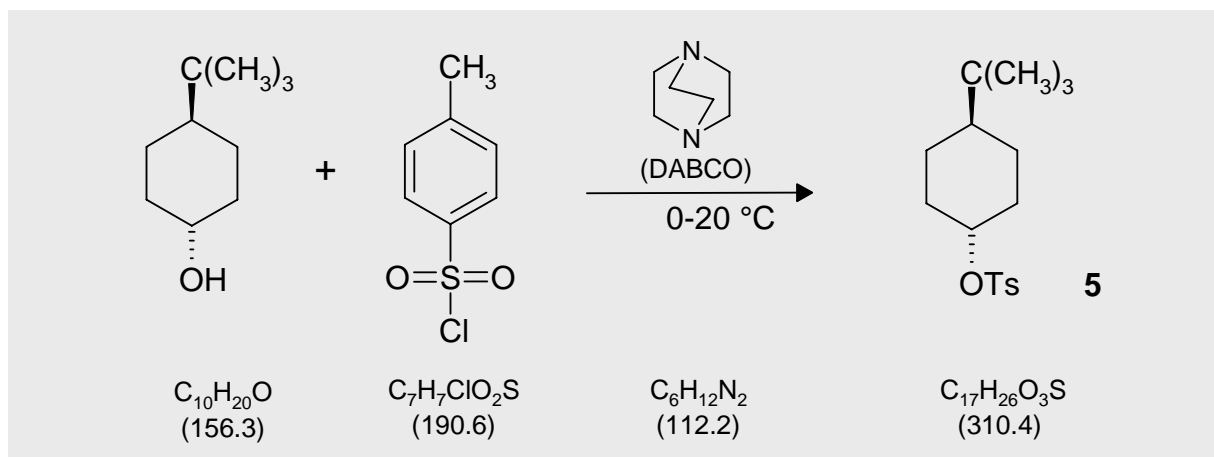


### 1.2.5 Veresterung von *trans*-4-*tert*-Butylcyclohexanol mit 4-Toluolsulfonsäurechlorid (Tosylchlorid) zu *trans*-4-*tert*-Butylcyclohexyltoslat (5)



**Arbeitsmethoden:** Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation, Gaschromatographie

**Edukt für 1.4.1**

#### Chemikalien

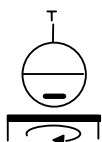
4- <i>tert</i> -Butylcyclohexanol (Isomerengemisch)	Schmp. 59–62 °C, käufliches Isomerengemisch ( <i>trans</i> : <i>cis</i> ca. 3:1).
Calciumchlorid	wasserfrei, CaCl <sub>2</sub> (111.0). <b>Hautkontakt</b> vermeiden.
4-Toluolsulfonsäurechlorid	Schmp. 71 °C. Verursacht <b>Verätzungen</b> , <b>Hautkontakt</b> vermeiden. Das käufliche Material muss aus Cyclohexan umkristallisiert werden.
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	(DABCO), Schmp. 156–159 °C.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, <i>d</i> = 0.74 g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, <i>d</i> = 0.78 g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.

#### A) Isolierung von *trans*-4-*tert*-Butylcyclohexanol aus dem käuflichen Isomerengemisch

##### Durchführung

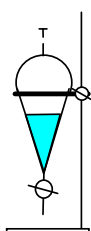
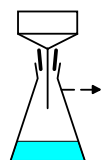
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

80 mmol (13.8 g) 4-*tert*-Butylcyclohexanol, 0.5 ml trockenes Ethanol, 125 ml Cyclohexan und 3.1 g wasserfreies, fein gemörstertes Calciumchlorid (sehr rasch arbeiten!) werden in einen 250 ml Rundkolben gegeben, mit einem Schliffstopfen verschlossen und 4 h bei Raumtemperatur gerührt.



##### Isolierung und Reinigung

Der entstandene Calciumchlorid-Alkohol-Komplex wird abfiltriert und zweimal mit je 15 ml Cyclohexan gewaschen (→ **E**<sub>1</sub>). Hier kann der Versuch unterbrochen und der Komplex verschlossen aufbewahrt werden. Der Komplex wird mit 170 ml Wasser und 170 ml *tert*-Butylmethylether in einen Scheidetrichter überführt. Es wird so lange geschüttelt, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hat. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch einmal mit 250 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt (→ **E**<sub>2</sub>). Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels (→ **E**<sub>3</sub>) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R**<sub>1</sub>).

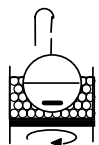


Der erhaltene Feststoff wird im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute und Schmelzpunkt des Produktes werden bestimmt (Schmp. 80–81 °C).

Es wird ein Gaschromatogramm angefertigt (3 m Säule Carbowax 600, 5% auf Volasphere A2; T = 140 °C, Retentionszeiten: 14 min (*cis*), 18 min (*trans*); Verhältnis *cis* : *trans* ca. 5:95).

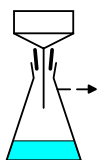
## B) Umsetzung von *trans*-4-*tert*-Butylcyclohexanol mit 4-Toluolsulfonsäurechlorid

### Durchführung



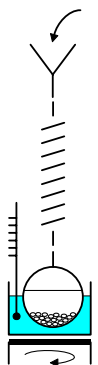
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250 ml-NS29-Einhalsskolben mit Trockenrohr werden unter Rühren 40.0 mmol (6.25 g) *trans*-4-*tert*-Butylcyclohexanol in 50 ml trockenem *tert*-Butylmethylether gelöst und auf 0 °C abgekühlt, 52.0 mmol (5.83 g) DABCO<sup>1</sup> und anschließend portionsweise 44.0 mmol (8.39 g) 4-Toluolsulfonsäurechlorid unter Rühren zugesetzt und 1 h bei 0 °C und danach 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt.<sup>2</sup>



### Isolierung und Reinigung

Man filtriert den entstandenen Niederschlag<sup>3</sup> auf einem mit Kieselgur ca. 1 cm hoch bedeckten Büchnertrichter (Ø = 5 cm) ab und wäscht diesen 8x mit 25 ml *tert*-Butylmethylether sorgfältig aus (→ **E**<sub>4</sub>). Dabei ist vor jeder Zugabe von Solvens der Unterdruck wegzunehmen. Anschließend wird das Solvens bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R**<sub>1</sub>) und die Rohausbeute bestimmt.



Zur Umkristallisation des festen Rohproduktes prüfe man:

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) (→ **E**<sub>5</sub>)

Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0) (→ **E**<sub>5</sub>)

Man kristallisiere aus Cyclohexan um (→ **E**<sub>5</sub>) und bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinproduktes. Ausbeute an **5**: 70–80%, Schmp. 89–90 °C (*cis*-Tosylat: Schmp. 77–79 °C).

Das *trans*-4-*tert*-Butylcyclohexyltosylat **5** wird in [Versuch 1.4.1](#) weiter umgesetzt.

<sup>1</sup> Welche Funktion hat DABCO? Welches Reagens wirkt ähnlich?

<sup>2</sup> Weshalb benötigt die Reaktion so lange Zeit?

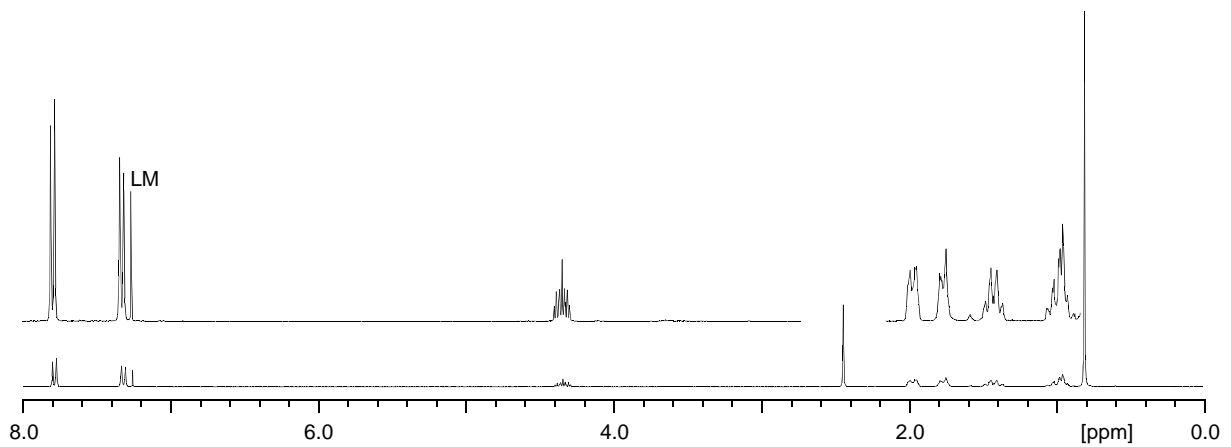
<sup>3</sup> Um welchen Feststoff handelt es sich?

### Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

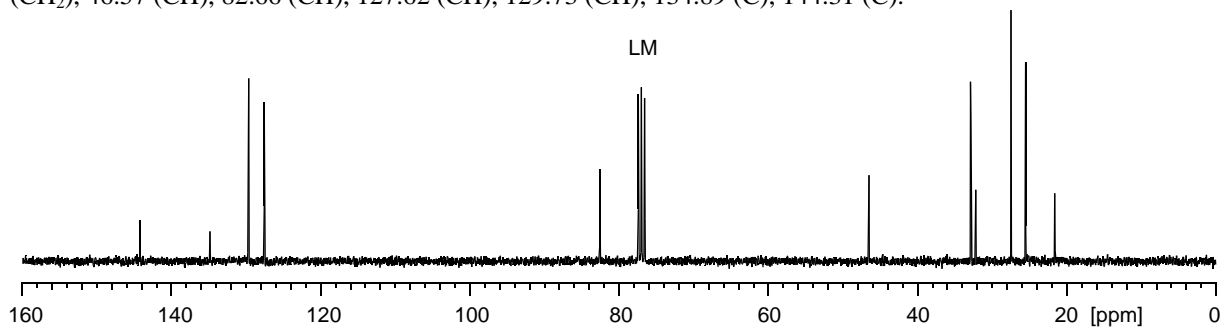
- E**<sub>1</sub>: Lösungsmittel mit Resten von Calciumchlorid und Edukt → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/ Halogenid).
- E**<sub>2</sub>: Wässrige salzhaltige Lösung mit Resten organischer Lösungsmittel → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/ Halogenid).
- E**<sub>3</sub>: Kontaminiertes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E**<sub>4</sub>: Filterrückstand → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E**<sub>5</sub>: Mutterlauge → Entsorgung (RH).
- R**<sub>1</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

**Auswertung des Versuchs**

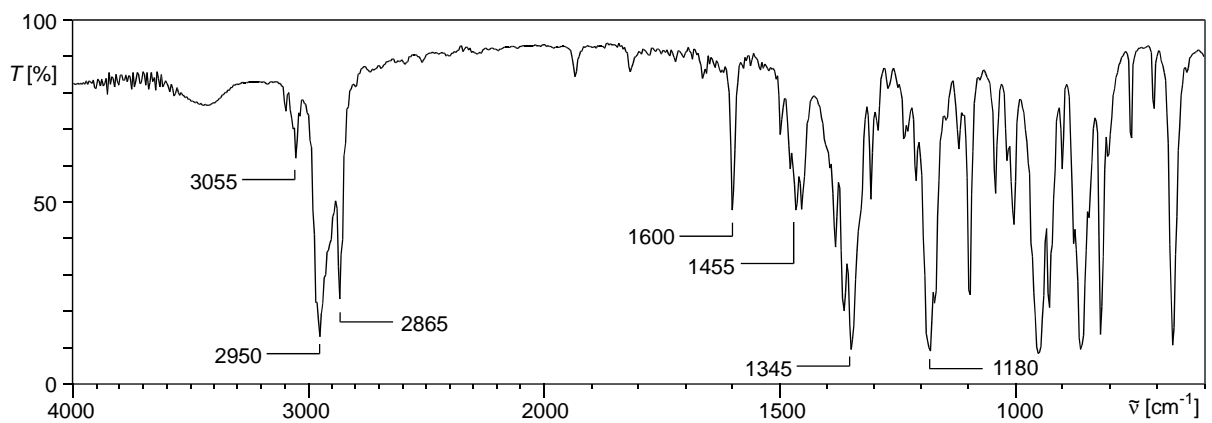
**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  von **5** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.81$  (9 H),  $0.86\text{--}1.08$  (3 H),  $1.33\text{--}1.52$  (2 H),  $1.70\text{--}1.83$  (2 H),  $1.90\text{--}2.03$  (2 H),  $2.44$  (3 H),  $4.34$  (1 H),  $7.32$  (2 H),  $7.79$  (2 H).



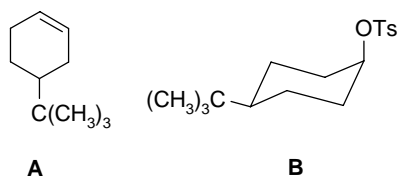
**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **5**:  $\delta = 21.63$  ( $\text{CH}_3$ ),  $25.55$  ( $\text{CH}_2$ ),  $27.51$  ( $\text{CH}_3$ ),  $32.22$  (C),  $32.91$  ( $\text{CH}_2$ ),  $46.57$  (CH),  $82.66$  (CH),  $127.62$  (CH),  $129.73$  (CH),  $134.89$  (C),  $144.31$  (C).



**IR-Spektrum** von **5** (KBr):



\* Formulieren Sie den zu **5** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**

- \* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A** und **B** ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Nach dieser Arbeitsvorschrift lassen sich primäre und sekundäre Alkohole umsetzen. Beim Umsatz kurzkettiger Alkohole entsteht in der Regel kein festes Produkt. In diesen Fällen müssen die ölig anfallenden Produkte im Ölpumpenvakuum aus einer Feststoffdestillationsapparatur destilliert werden.

DABCO ersetzt das toxische Pyridin, das bisher bei diesen Reaktionen eingesetzt wurde.<sup>[1]</sup>

[1] S. Hünig, J. Hartung, R. Kreuer, M. Schwarz, H. Wenner, *Synthesis* **1997**, 1433–1438.