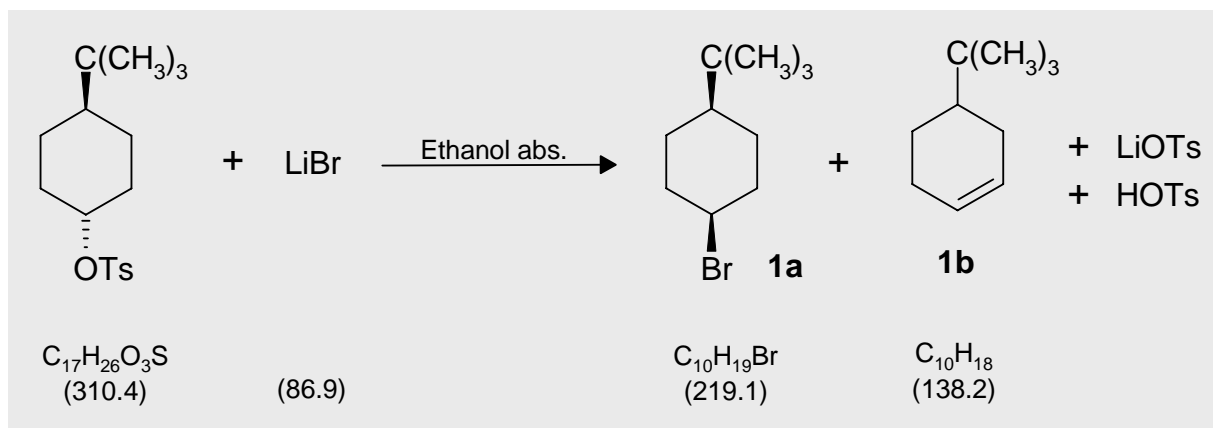


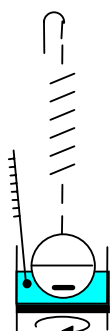
### 1.4.1 Umsetzung von *trans*-4-*tert*-Butylcyclohexyltosylat mit Lithiumbromid zu *cis*-4-*tert*-Butylcyclohexylbromid (**1a**) und 4-*tert*-Butylcyclo-1-hexen (**1b**)



**Arbeitsmethoden:** Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

#### Chemikalien

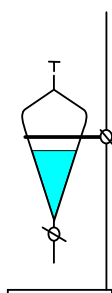
<i>trans</i> -4- <i>tert</i> -Butylcyclohexyltosylat	Schmp. 89–90 °C, wird in <a href="#">Versuch 1.2.5</a> dargestellt.
Lithiumbromid (wasserfrei)	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
Ethanol (wasserfrei)	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
Cyclohexan	



#### Durchführung

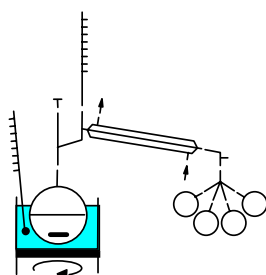
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 50 ml Einhalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden unter Rühren 60 mmol (5.21 g) wasserfreies Lithiumbromid in 15 ml trockenem Ethanol gelöst, mit 30.0 mmol (9.31 g) des stereochemisch einheitlichen *trans*-4-*tert*-Butylcyclohexyltosylats versetzt und 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.



#### Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 15 ml Wasser verdünnt. Es wird dreimal mit je 20 ml Cyclohexan ausgeschüttelt ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ), die vereinigten organischen Phasen werden noch zweimal mit je 15 ml Wasser gewaschen ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel ( $\rightarrow \mathbf{E}_2$ ) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ( $\rightarrow \mathbf{R}_1$ ). Der verbleibende Rückstand wird in 10 ml Cyclohexan aufgenommen und über eine kurze Säule chromatographiert (10 g Kieselgel 60, ca. 25 ml, Laufmittel Cyclohexan). Es werden etwa 150 ml Eluat aufgefangen ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ ) und das Laufmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ( $\rightarrow \mathbf{R}_1$ ). Der Destillationsrückstand wird in einen 25 ml Rundkolben überführt und mit einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme Menge und Brechungsindizes der erhaltenen Fraktionen ( $\rightarrow \mathbf{E}_4$ ).



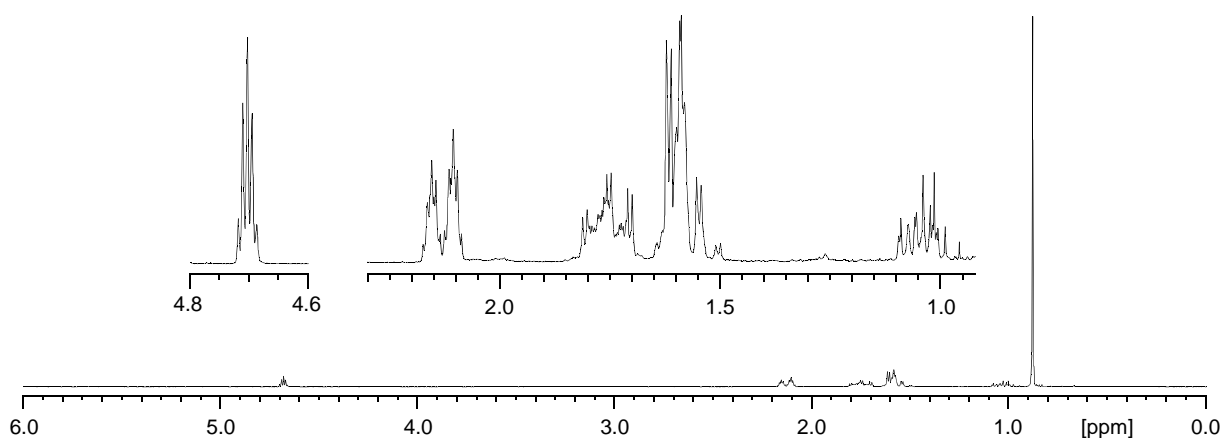
Führen Sie mit jeder Fraktion eine Beilsteinprobe durch (Abzug!).  
Ausbeute an **1a**: 35–42%, Sdp. 98–100 °C/21 hPa,  $n_D^{20}=1.4912$ ; Ausbeute an **1b**: 45–52%, Sdp. 60–65 °C/21 hPa,  $n_D^{20}=1.4589$ .

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

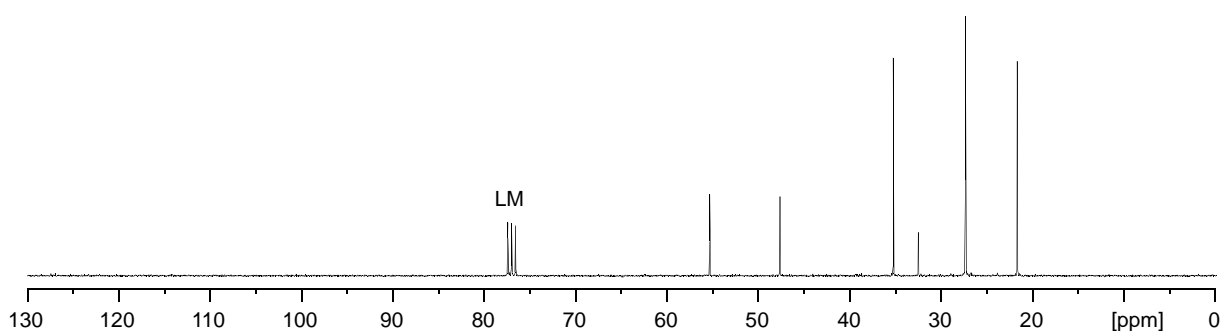
- E**<sub>1</sub>: Wässrige halogenhaltige Phase → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).  
**E**<sub>2</sub>: Verunreinigtes Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).  
**E**<sub>3</sub>: Kieselgel im Abzug trocknen lassen → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).  
**E**<sub>4</sub>: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen → Entsorgung (RHal).  
**R**<sub>1</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Cyclohexan).

### Auswertung des Versuchs

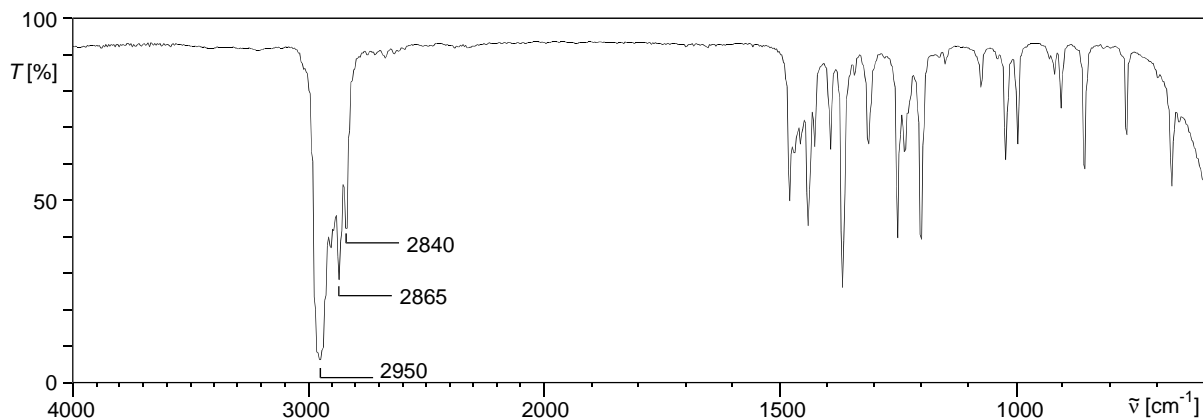
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1a** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.88$  (9 H), 0.94–1.09 (1 H), 1.48–1.65 (4 H), 1.66–1.84 (2 H), 2.08–2.18 (2 H), 4.68 (1 H).



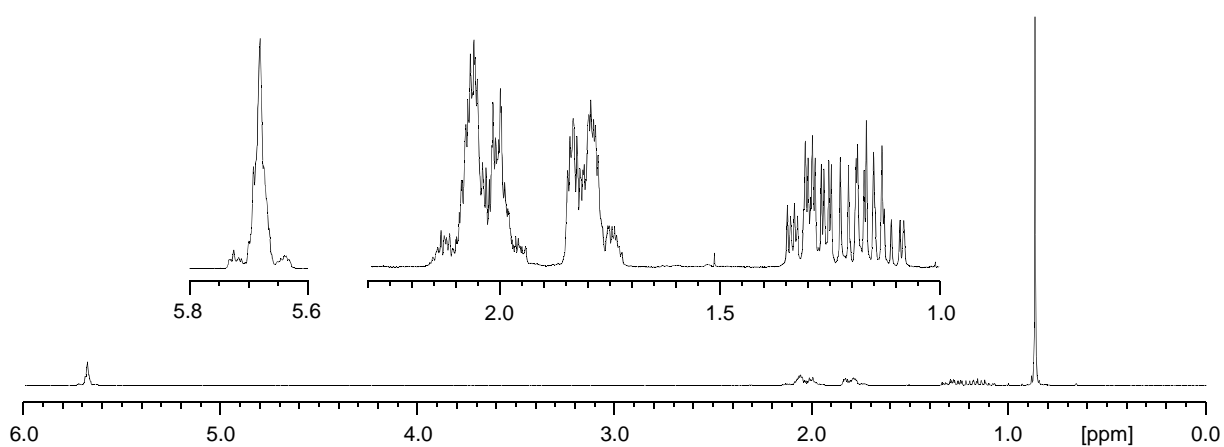
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von **1a**:  $\delta = 21.74$  (CH<sub>2</sub>), 27.45 (CH<sub>3</sub>), 32.60 (C), 35.33 (CH<sub>2</sub>), 47.73 (CH), 55.38 (CH).



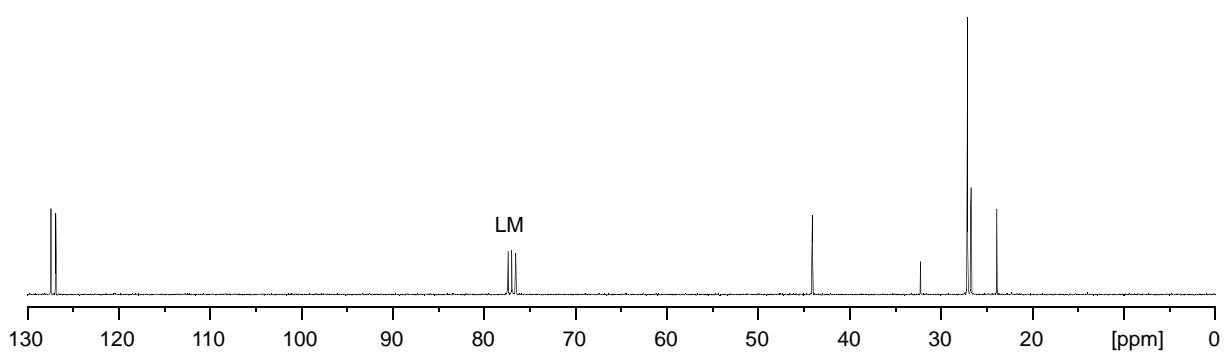
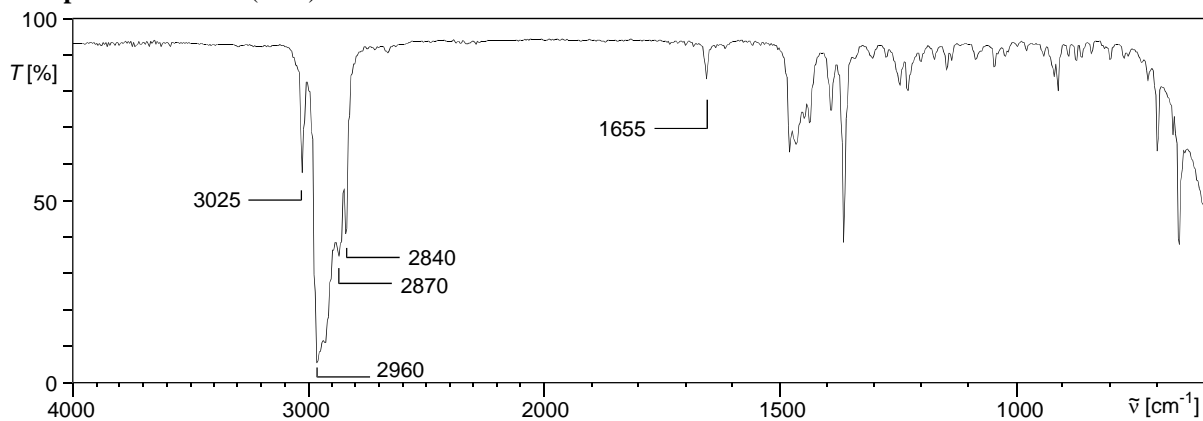
<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von *cis*-4-*tert*-Butylcyclohexylbromid:<sup>[1]</sup>  $\delta = 0.84$  (*s*, 9 H), 0.91–1.83 (*m*, 7 H), 2.28–2.40 (*m*, 2 H), 3.96 (*tt*,  $J = 11.8, 4.0$  Hz, 1 H).

**IR-Spektrum von 1a (Film):**

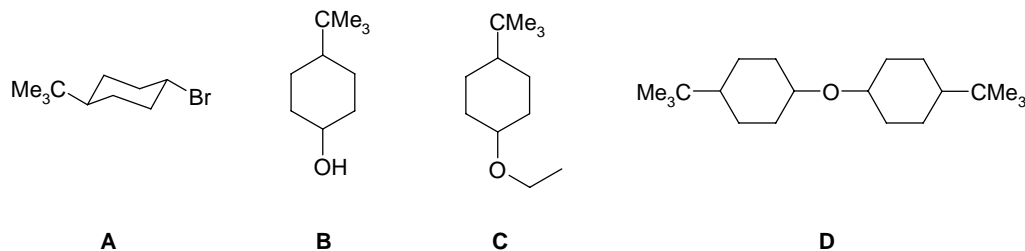
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1b (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 0.87$  (9 H), 1.07–1.36 (2 H), 1.72–1.86 (2 H), 1.94–2.17 (3 H), 5.62–5.74 (2 H).



**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von 1b:**  $\delta = 23.97$  (CH<sub>2</sub>), 26.79 (CH<sub>3</sub>), 26.82 (C), 27.18 (CH<sub>3</sub>), 32.29 (CH), 44.16 (CH), 126.87 (CH), 127.40 (CH).

**IR-Spektrum von 1a (Film):**

- \* Formulieren Sie die zu **1a** und **1b** führenden Reaktionsmechanismen.
- \* Ist unter den gleichen Reaktionsbedingungen für *cis*-4-*tert*-Butylcyclohexyltosylat eine raschere oder langsamere Reaktion zu erwarten?

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**

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

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Auf dem Umweg über Sulfonsäureester lassen sich insbesondere sekundäre Alkohole durch Umsetzung des Esters mit Alkalihalogeniden unter milden Bedingungen in die Halogenalkane überführen. Mit anderen Methoden ( $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ) treten bei sekundären Alkoholen häufig Isomerisierungsprodukte auf. Eliminierungsreaktionen in Konkurrenz zu Substitutionen lassen sich bei den Sulfonsäureestern weitgehend unterdrücken (siehe [Einführung Kap. 1.4](#)).

- [1]  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *cis*-4-*tert*-Butylcyclohexylbromid: W. Damm, B. Giese, J. Hartung, T. Hasskerl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4067.