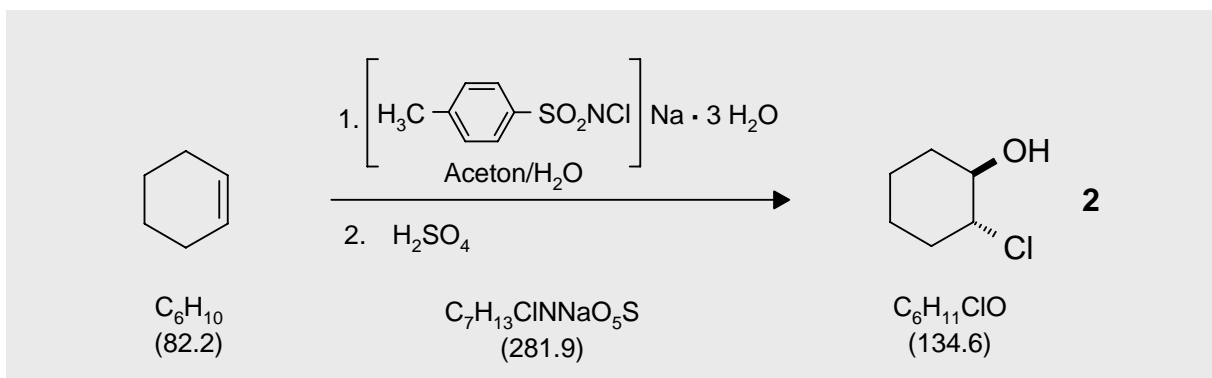


### 3.3.2 Addition von unterchloriger Säure an Cyclohexen mit Chloramin T zu *rac-trans*-2-Chlorcyclohexanol (2)



**Arbeitsmethoden:** Wasserdampfdestillation, Destillation

**Edukt für 3.3.3**

#### Chemikalien

Cyclohexen  
Chloramin T

Sdp. 83 °C,  $d = 0.81$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 90 hPa.

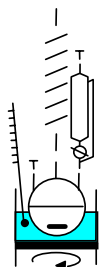
Trivialname für das Natriumsalz des *N*-Chlor-4-toluolsulfonamid Trihydrats. Verursacht **Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen. Entwickelt mit Säuren unterchlorige Säure bzw. Chlor.

Aceton  
*tert*-Butylmethylether  
Konz. Schwefelsäure

Sdp. 56 °C,  $d = 0.79$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 233 hPa.

Sdp. 55 °C,  $d = 0.74$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

95–98proz.,  $d = 1.84$  g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.



#### Durchführung

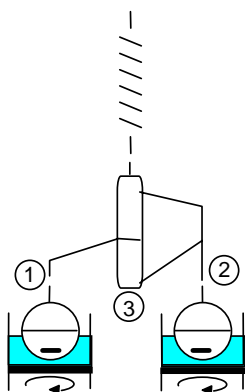
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

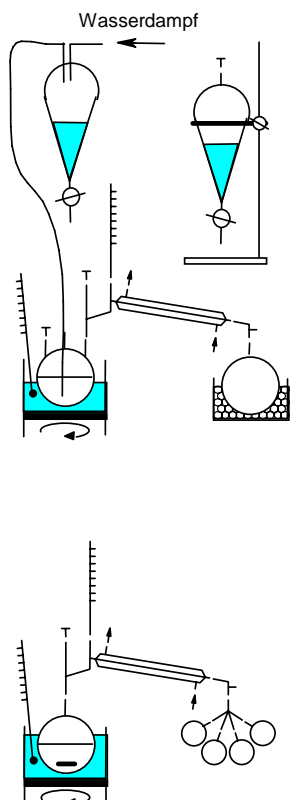
In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und 50-ml-Tropftrichter gibt man zu einer Suspension von 200 mmol Chloramin T (56.34 g) in 160 ml Aceton/ Wasser (1:1) 200 mmol (16.4 g, 20.3 ml) Cyclohexen. Man tropft unter Rühren innerhalb einer Stunde 200 mmol konz. Schwefelsäure<sup>1</sup> zu. Dann erhitzt man unter Rückfluss, bis ein Tropfen der Reaktionslösung mit Kaliumiodid-Stärke-Papier keine Farbreaktion (tiefbraun) mehr zeigt (etwa 30 Minuten).<sup>2</sup>

#### Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung besteht aus zwei Phasen, sie wird mit etwa 25 g Natriumchlorid<sup>3</sup> gesättigt und das Aceton am Rotationsverdampfer abdestilliert ( $\rightarrow \text{R}_1$ ).

*Variante 1:* Zur extraktiven Wasserdampfdestillation (siehe Arbeitsmethoden) benutzt man den Phasenteiler (3). Der Kolben mit der wässrigen Produktlösung wird an den Schliff 2 an den Phasenteiler angeschlossen. Am Schliff 1 schließt man einen 250-ml-Kolben mit 150 ml *tert*-Butylmethylether an, füllt den Phasenteiler 3 bis knapp unter den Überlauf mit Wasser und setzt den Kühler auf. Nun werden beide Kolben 2 h zum gleichmäßigen Sieden erhitzt. Anschließend wird die wässrige Phase verworfen ( $\rightarrow \text{E}_1$ ) und die Etherlösung weiterverarbeitet.





*Variante 2:* Man unterwirft das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation (500 ml Destillat). Der Destillationsrückstand wird verworfen ( $\rightarrow E_1$ ), das Destillat wird mit Natriumchlorid<sup>3</sup> gesättigt und die ausgeschiedene farblose, ölige Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert ( $\rightarrow E_2$ ). Nach Vereinigung des Öls mit den Extrakten wird zweimal mit je 50 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen ( $\rightarrow E_2$ ).

*Weitere Aufarbeitung beider Varianten:* Nach Trocknen des Extraktes mit Natriumsulfat und Abfiltrieren vom Trockenmittel ( $\rightarrow E_3$ ) wird zur Isolierung des Rohproduktes das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ( $\rightarrow E_4$ ) und die Rohausbeute bestimmt (ca. 74%).

Das Rohprodukt wird in einen kleinen Kolben überführt und bei vermindertem Druck in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen fraktionierend destilliert. Während der Destillation kann das Produkt im Kühler erstarren, deshalb sollte die Wasserkühlung nur bei Bedarf kurz eingeschaltet werden ( $\rightarrow E_5$ ). Ausbeute an **2**: 55–63%, Sdp. 84–86 °C/17 hPa, Schmp. 27–29 °C.

<sup>1</sup> Welche Reaktion bewirkt die Schwefelsäure?

<sup>2</sup> Wozu dient dieser Test? Welche Reaktion erfolgt bei I<sub>2</sub>-Abscheidung?

<sup>3</sup> Weshalb wird mit NaCl gesättigt?

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

**E<sub>1</sub>:** Beim Abkühlen fällt aus der wässrigen Lösung Toluolsulfonamid aus: Nach Abfiltrieren in einen Plastikbeutel verpackt  $\rightarrow$  Entsorgung (Org. Feststoffe); Filtrat  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

**E<sub>2</sub>:** Wässrige Phase  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

**E<sub>3</sub>:** Verunreinigtes Trockenmittel  $\rightarrow$  Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

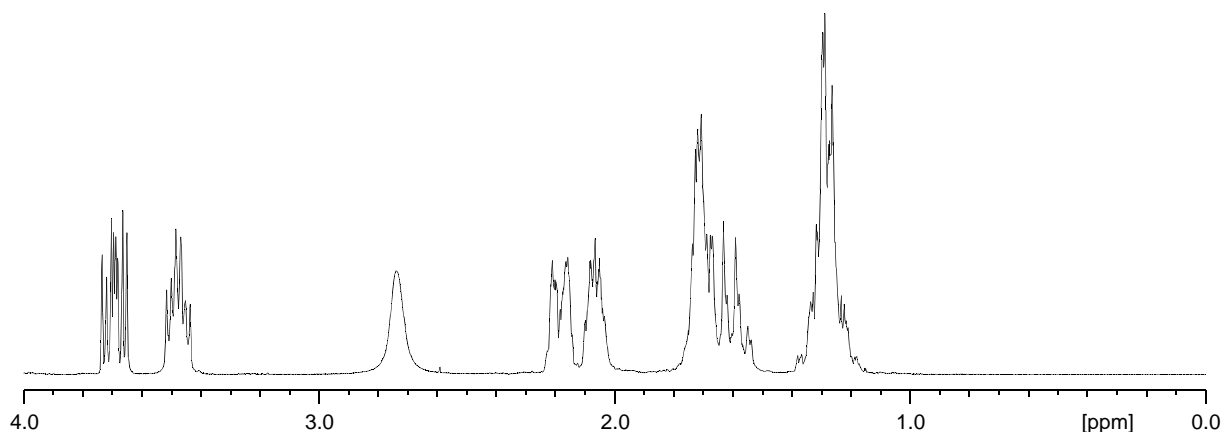
**E<sub>4</sub>:** Der abdestillierte *tert*-Butylmethylether ist mit Aceton verunreinigt  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

**E<sub>5</sub>:** Destillationsrückstand mit wenig Aceton lösen  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

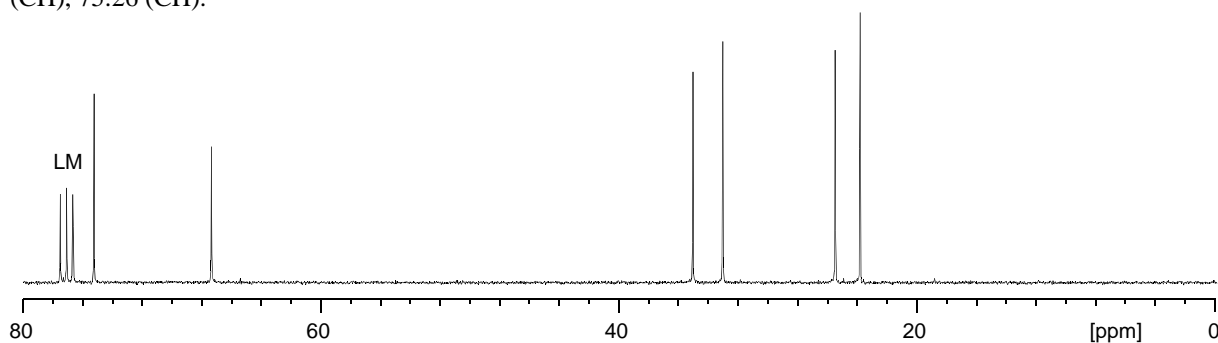
**R<sub>1</sub>:** Abdestilliertes Lösungsmittel  $\rightarrow$  Recycling (Aceton).

### Auswertung des Versuchs

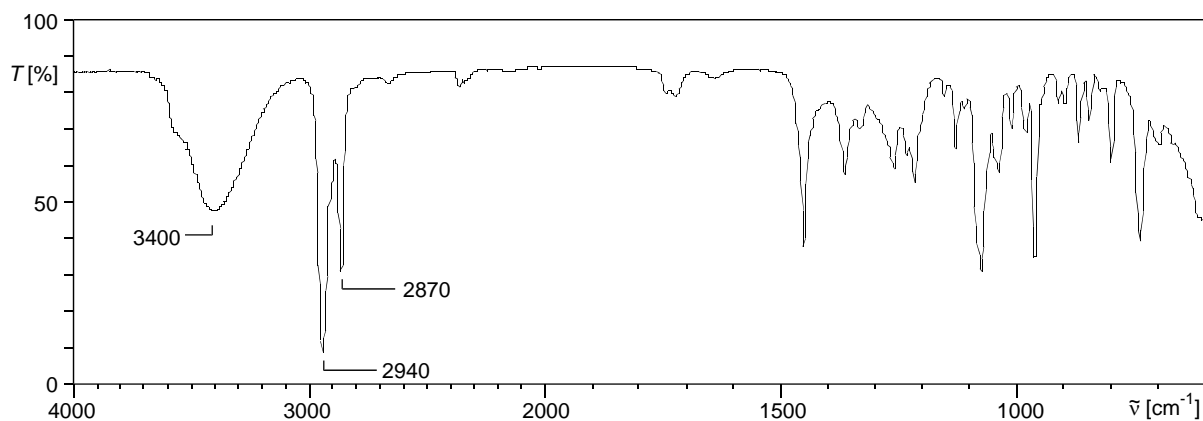
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **2** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.12\text{--}1.41$  (3 H), 1.48–1.82 (3 H), 2.07 (1 H), 2.18 (1 H), 2.74 (1 H), 3.48 (1 H), 3.69 (1 H).



**$^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 2** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.94$  ( $\text{CH}_2$ ),  $25.60$  ( $\text{CH}_2$ ),  $33.14$  ( $\text{CH}_2$ ),  $35.14$  ( $\text{CH}_2$ ),  $67.39$  ( $\text{CH}$ ),  $75.26$  ( $\text{CH}$ ).

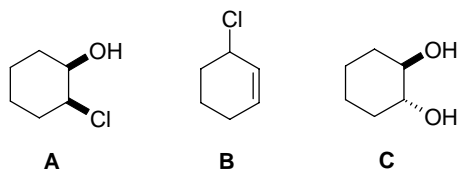


**IR-Spektrum von 2** (Film):



\* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**

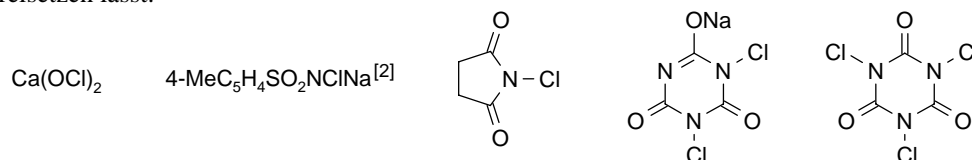


\* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

### Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Zahlreiche Alkene addieren glatt unterchlorige Säure.<sup>[1]</sup> Voraussetzung für die Praktikabilität der Reaktion sind feste, lagerfähige Chlorverbindungen (mit „positivem Chlor“) aus denen sich unterchlorige Säure stöchiometrisch freisetzen lässt:



Die Derivate der Isocyanursäure sind billige technische Produkte, die für die Chlorierung von Schwimmbädern eingesetzt werden. Aus ihnen werden 2 bzw. 3 Äquivalente  $\text{HOCl}$  freigesetzt.<sup>[2]</sup>

[1] „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Band 6/1a1 (Hrsg. H.E. Kropf). Thieme Verlag, Stuttgart, **1979**, S. 564.

[2] B. Damin, J. Garupon, B. Sillon, *Synthesis* **1981**, 362–363.