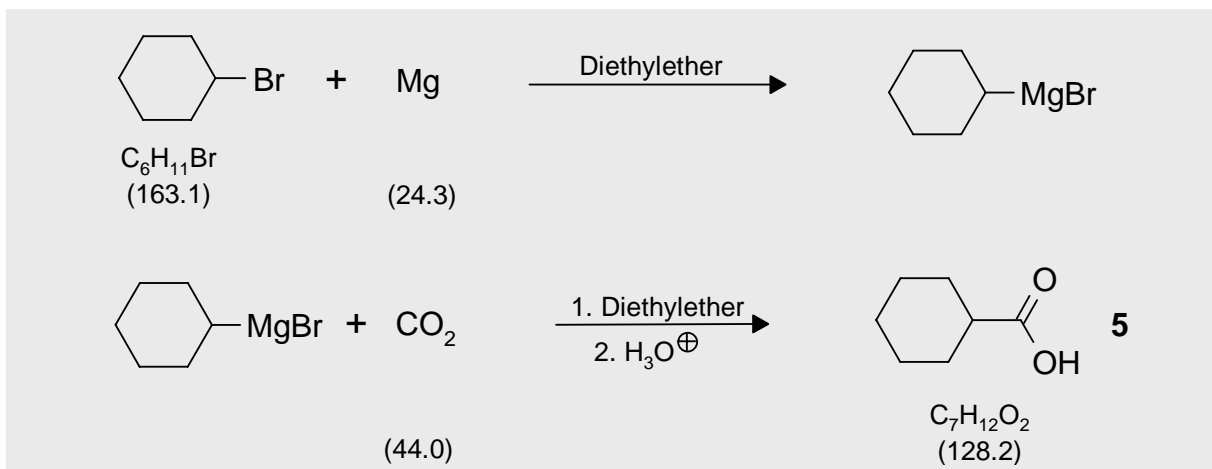


4.3.2.5 Reaktion von Cyclohexylmagnesiumbromid mit Trockeneis zu Cyclohexancarbonsäure (5)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Destillation

Chemikalien

Bromcyclohexan
Trockeneis

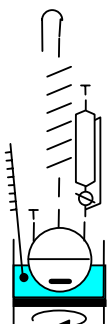
Sdp. 163–165, $d = 1.33$ g/ml.

Gefrorenes Kohlendioxid. Nicht direkt mit der Haut berühren, Kälteschutzhandschuhe tragen oder Trockeneis in Handtuch einwickeln. **Gefahr von Verbrennungen!**

Diethylether, Magnesium-Späne

Siehe [allgemeine Vorschrift 4.3.2](#).

Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Achtung! Da die Cyclohexancarbonsäure sehr unangenehm riecht, sollten alle Reaktionsschritte ebenso wie die Aufarbeitung im Abzug durchgeführt werden!

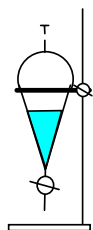
In einer Reaktionsapparatur aus 250-ml-Dreihalskolben, Magnetrührstab, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr wird aus 0.11 mol (2.67 g) Magnesium, 0.10 mol (16.31 g, 12.3 ml) Bromcyclohexan und 80 ml trockenem Diethylether entsprechend der [allgemeinen Vorschrift 4.3.2](#) die Grignard-Lösung dargestellt.

Die Bromcyclohexanlösung wird so zugetropft, dass die Reaktionsmischung nur schwach siedet.¹ Nach Zugabe wird noch 15 min im Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt erkalten und verdünnt mit 100 ml trockenem Diethylether.

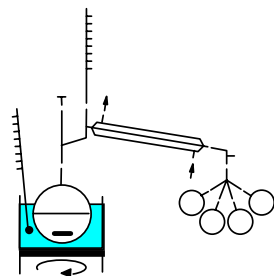
Umsetzung der Grignardverbindung: Ca. 1 mol Trockeneis (etwa 44 g, am Stück) werden in ein Tuch eingeschlagen, zur Entfernung von Feuchtigkeit² drückt man fest ab, anschließend wird das Trockeneis mit einem Hammer so zerschlagen, dass die zerkleinerte feste Kohlensäure im Tuch verbleibt. Man überführt in ein 1 l-Becherglas und gießt die Grignardlösung sofort auf das Trockeneis.³

Isolierung und Reinigung

Man lässt im Abzug stehen, bis die Kohlensäure verdampft ist, gibt dann 70 ml 2 M Salzsäure dazu und überführt die Mischung in einen



Scheidetrichter. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase noch 3x mit 25 ml Diethylether extrahiert ($\rightarrow E_1$). Die Etherlösungen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Danach wird auf einem Büchnertrichter vom Trockenmittel abgesaugt, mit wenig Ether nachgewaschen ($\rightarrow E_2$). Der Ether wird am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow R_1$), der ölige Rückstand in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt. Man bestimme die Ausbeute an Reinprodukt **5** (Destillationsrückstand $\rightarrow E_3$). Ausbeute an **5**: 55–65%, Sdp. 113–115 °C/18 hPa, Schmp. 30–32 °C.



- 1 Welche Nebenreaktionen könnten stattfinden, wenn das Grignardreagens in heftig siedendem Ether dargestellt wird?
- 2 Warum überzieht sich Trockeneis sehr schnell mit einem Wasserfilm?
- 3 Man muss hier sehr rasch arbeiten, ansonsten Ausbeuteverluste, Begründung!

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

E₁: Wässrige Phase: Neutralisation \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

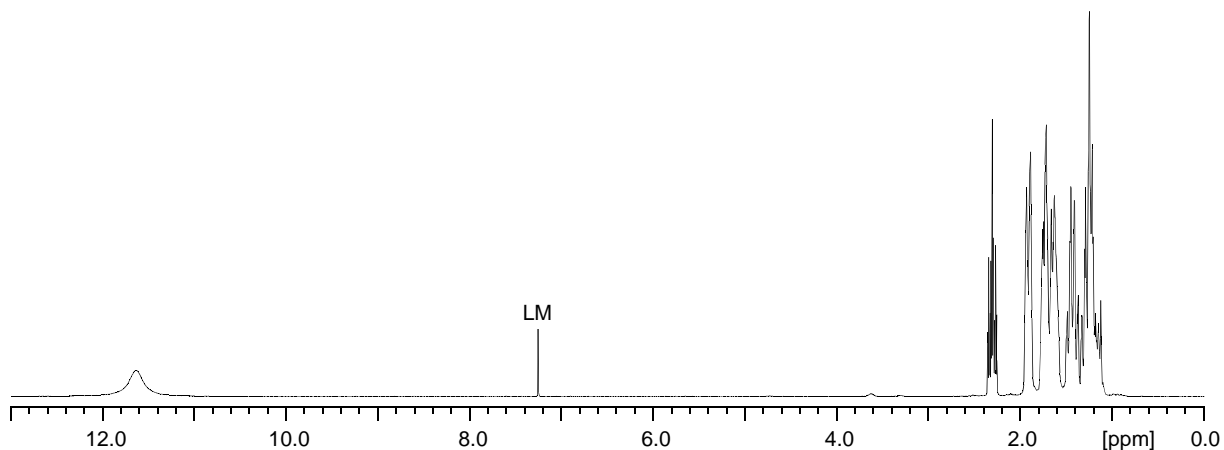
E₂: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₃: Destillationsrückstand und verunreinigte Fraktionen in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RH).

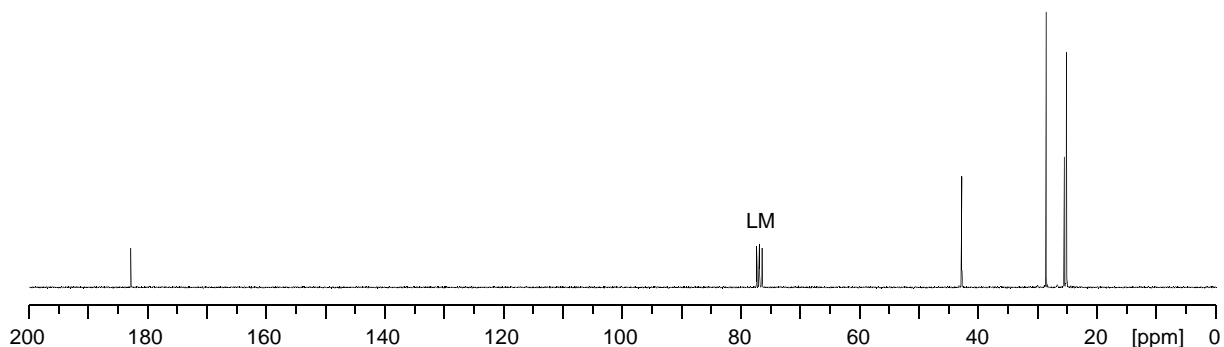
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Diethylether).

Auswertung des Versuchs

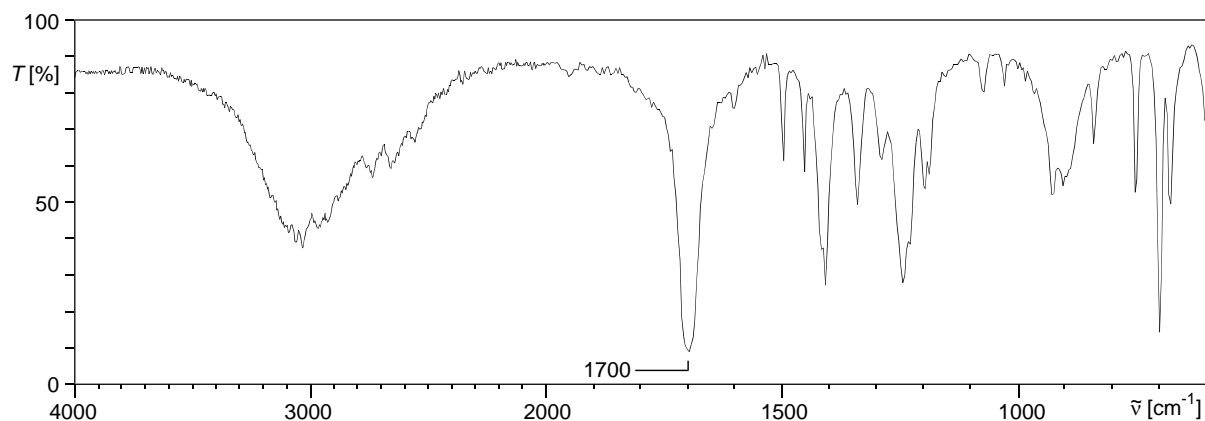
¹H-NMR-Spektrum von **5** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.10\text{--}1.84$ (8 H), 1.93 (2 H), 2.32 (1 H), 11.63 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **5** (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 25.33$ (CH₂), 25.69 (CH₂), 28.76 (CH₂), 42.96 (CH), 182.88 (C).

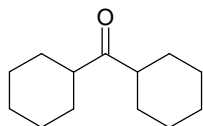


IR-Spektrum von 5 (Film):

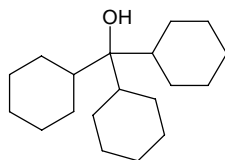


* Formulieren Sie den zu **5** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



A



B

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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe [Einführung zu 4.3.2](#). Grignardverbindungen reagieren mit CO₂ unter Kettenverlängerung um ein C zu Carbonsäuren. Diese Reaktion ist insbesondere für die Synthese von Carbonsäuren mit Isotopenmarkierung am Carboxyl-Kohlenstoff von Bedeutung.