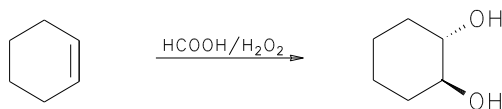


2.2.1. *trans*-1,2-Cyclohexandiol

trans-1,2-Cyclohexandiol ist eine Stufe eines Dreistufenpräparates:

1. Stufe: Cyclohexen (3.5.), 2. Stufe: *trans*-1,2-Cyclohexandiol, 3. Stufe: Cyclopentancarbaldehyd (11.1.)

Reaktion:



Ansatz: 20,5 g (25,3 mL) Cyclohexen

150 mL Ameisensäure (98-100 %ig)

30,6 g (27,5 mL) 30%-iges Wasserstoffperoxid

20 g NaOH

Kaliumiodid-Stärke-Papier, NaCl, Na₂SO₄, 250 mL Ethylacetat

Vorschrift:

In einem 500-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer wird zu dem Gemisch aus Ameisensäure und 30 %-igem Wasserstoffperoxid innerhalb von 15 min unter intensivem Rühren das Cyclohexen so getropft, dass die Innentemperatur 40°C nicht übersteigt. Evtl. muss von außen gekühlt werden. Nach vollständiger Zugabe wird weitere 2 h bei 40 °C (Innentemperatur) gerührt.

Nun wird ein Tropfen der Reaktionslösung auf Kaliumjodid-Stärke-Papier getüpfelt. Wenn sich eine tiefbraune Farbe ergibt, dann ist die Reaktion noch nicht abgeschlossen und es wird weiter gerührt. Ist nur noch eine schwache Farb-reaktion zu erkennen, wird etwas Natriumdisulfid (fest) zugesetzt und 5-10 min erwärmt. Danach ist die Farbreaktion negativ.

Anschließend wird die Hauptmenge des Wassers und der Ameisensäure im Vakuum abdestilliert - die Badtemperatur sollte dabei höchstens 40 °C betragen.

Nachdem der Rückstand im Eisbad abgekühlt wurde, wird eine eiskalte Lösung von 20 g Natriumhydroxid in 40 mL Wasser so zugetropft, dass die Innentemperatur 40°C nicht übersteigt. Es wird weitere 30 min bei 40°C gerührt.

Wenn die Reaktionslösung zu stark eingeeengt wurde, kann nach der Neutralisation mit Natronlauge ein Salzniederschlag auftreten, der durch Zugabe von Wasser vor der Extraktion mit Ethylacetat wieder zu lösen ist. Die Reaktionsmischung wird mit Kochsalz gesättigt (ca. 30,0 g/100 mL) und fünfmal mit je 50 mL warmen Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 25 mL einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Einengen im Vakuum kristallisiert der Rückstand durch. Eine Umkristallisation aus Ethylacetat oder Aceton (1,0 g pro 3,5 mL) erfolgt zum Abschluss. (1)

Bemerkung

(1) Falls nach dem Einengen am Rotationsverdampfer keine Feststoff erhalten wird, wird das Produkt unter Unterdruck destilliert. Um die Auskristallisation im Kühler zu verhindern, muss ein Luftkühler oder ein Liebigkühler ohne Kühlwasser verwendet werden. Evtl. soll der Liebigkühler von außen mit dem Fön erwärmt werden. Nach der Destillation ist in der Regel keine Umkristallisation nötig.

(2) Je 100 g Wasser lösen bei 20 °C 35,8 g reines NaCl.

Mechanismus: Addition an nicht aktivierte C-C-Mehrfachbindungen

Produkt: *trans*-1,2-Cyclohexandiol: Schmp.: 104°C; Sdp.: 120°C/14Torr

Literatur:

- [1] A. Roebuck, H. Adkins, *Org. Synth. Coll. Vol. III*, Verlag J.Wiley, **1955**, S.217 - 218;
[2] Vogel, *Textbook of practical organic chemistry*, Longman (4.Auflage) **1978**, S.381;
[3] Hünig, Märkel, Sauer, *Integriertes organisches Praktikum*, Verlag Chemie **1979**, S.54;
[4] Gattermann, Wieland, *Praxis des organischen Chemikers*, de Gruyter (43.Auflage) 1982, S.493;
[5] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, **1999**, 20. Auflage, S.293;
[6] Tietze, Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, (2.Auflage) **1991**, S.62;
[7] Eicher, Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, (1.Auflage) **1993**, S.83

Gefährdung: Ameisensäure, Wasserstoffperoxid und Natriumhydroxid wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Cyclohexen ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Cyclohexen und Ethylacetat sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Heizbad entfernen, Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, abkühlen lassen

Abzug schließen, Heißluftföhn immer ausserhalb des Abzugs lagern und stecker ziehen

Entsorgung: Cyclohexen und Ethylacetat in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Ameisensäure in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Alkalische Reaktionslösung in Sammelbehälter für Laugen und Laugengemische. Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol	116,16	101-04	231 - 233			
Ameisensäure, > 90 %	46,02	8	101	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Wasserstoffperoxid 30%		-25,5	108	C, Xn	H302, H318	P264, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P310, P330, P501
Natriumhydroxid	40,0	318	1390	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Cyclohexen	82,14	-104	83	Xn, F	H225, H302, H312	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P303+P361+P353, P322, P330, P370+P378, P403+P235, P501

Natriumchlorid	58,44	802	1413			
Natriumsulfat	142,04	884				
Ethylacetat (Essigester)	88,11	-83	77	F, Xi	H225, H319, EUH066, H336	P210, P241, P243, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P405, P501

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandiol		BHK	KW	W	L	WEA	PSch
Ameisensäure, > 90 %	ADL	BHK	KW	WVA	LAD	WA	CSchP
Wasserstoffperoxid 30%	KL	BHK	KWF	WA	LA	WA	W
Natriumhydroxid	TD	BHK	WFK	WA	LA	WA	CPSch
Cyclohexen	DKL	BHK	WK	WA	L	W	PSch
Ethylacetat (Essigester)	ADL	BKH	WK	WA	LB	WKFA	PSch
Natriumchlorid	AD	BK	W	W	L	A	
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		

Kürzel

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atemschutzmaske mit Filter	T	Trockenlöscher verwenden
D	Behälter dicht verschlossen halten	B	Schutzbrille	W	mit Wasser löschen
K	Behälter kühl aufbewahren	G	Gesichtsschutzschirm	F	mit flüssigkeitsbindendem Mittel aufnehmen
L	Aufbewahrung und Verarbeitung an gut belüfteten Ort	H	Schutzhandschuhe	C	CO ₂ -Löscher verwenden
S	Sichern mit Schutzscheibe	K	Schutzkittel oder Schürze	S	Mit Sand löschen
T	Behälter trocken halten			Sch	Schaumlöscher
G	Behälter im Gefrierschrank lagern			P	Pulverlöscher

Anweisungen zur Ersten Hilfe							
bei Hautkontakt		bei Augenkontakt		bei Inhalation		bei Verschlucken	
K	Kontaminierte Kleidung sofort entfernen	T	gesondert aufgeführte Augentropfen benutzen	L	Frischlufzt zuführen	F	gesondert aufgeführte Flüssigkeit trinken
F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	B	Atmung kontrollieren, künstliche Beatmung	W	Wasser trinken
W	mit Wasser spülen, waschen oder duschen	W	mit Wasser spülen	A	Arzt aufsuchen	A	Arzt aufsuchen
V	Verband als Infektionsschutz erforderlich	V	Augenverband erforderlich	D	Dexamethason-Spray anwenden	E	Erbrechen auslösen
A	Arzt aufsuchen	A	Augenarzt aufsuchen			K	Aktivkohleschlammung trinken