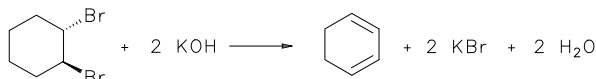


3.1. 1,3-Cyclohexadien

1,3-Cyclohexadien ist eine Stufe eines Vierstufenpräparates:

1. Stufe: Cyclohexen (3.5)
2. Stufe: *trans*-1,2-Dibromcyclohexan (2.1.1.)
3. Stufe: 1,3-Cyclohexadien (3.1.)
4. Stufe: Bis-(endomethylen)-octahydroanthrachinon (2.3.3.)

Reaktion:



Ansatz:

Evtl. muss die Ansatzgröße aufgrund der Produktmenge des vorangegangenen Präparates verkleinert werden.

36,0 g (20 mL, 0,15 mol) *trans*-1,2-Dibromcyclohexan (Präparat 2.1.1.);

42,0 g (0,75 mol) KOH;

180 mL Triglycol (Triethylenglycol), Natriumsulfat

Vorschrift: Zunächst werden unter Rühren^(1, 2) und Erwärmen auf ca. 100 °C 42 g Kaliumhydroxid in 180 mL Triglycol gelöst. Dabei färbt sich die Lösung braun. Nach kurzer/ leichter Abkühlung der Lösung werden 5 mL *trans*-1,2-Dibromcyclohexan zugegeben. Die Mischung wird auf ca. 180-200 °C Badtemperatur erwärmt⁽⁴⁾. Gleichzeitig destilliert das Produkt in eine mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlte Vorlage. Nach Anspringen⁽³⁾ der Reaktion werden weitere 15 mL *trans*-1,2-Dibromcyclohexan innerhalb ca. 15 min zugetropft⁽⁵⁾. In der Regel soll nach ca. 30 min die Reaktion beendet sein.

Das abdestillierte Reaktionsprodukt wird sorgfältig von der wässrigen Phase abgetrennt, über möglichst wenig Natriumsulfat getrocknet und dann fraktioniert destilliert^(6, 7).

Bemerkungen:

(1) Da während der Reaktion das Glas durch die heiße Alkalilösung sehr stark angegriffen wird, soll ein 500 mL Ätzkolben aus dem Glaslager entliehen werden. Dieser wird in eine Destillationsapparatur eingebaut. Auf den mittleren Hals soll ein Tropftrichter aufgesetzt werden.

(2) Es soll kein Innenthermometer verwendet werden.

(3) Ein Anspringen der Reaktion ist zu erkennen, wenn das Eliminierungsprodukt abdestilliert.

(4) Die Reaktion kann plötzlich und unter Schäumen eintreten, deshalb soll relativ langsam auf 180-200 °C geheizt werden.

(5) Das Produkt destilliert sofort während der Zugabe des Dibromcyclohexans ab. In der Regel danach nicht mehr.

(6) Bei deutlicher Gelbfärbung des Rohproduktes soll über eine kleine Vigreux-Kolonnen destilliert werden.

(7) Das Produkt kann bis ca. 90-95 °C destilliert werden.

(8) Der Rückstand ist sofort aus dem Kolben zu entfernen, da sonst durch Polymerisation die Reinigung erschwert wird. Das Produkt enthält ca. 10-15% Cyclohexa-1,4-dien.

(9) Soll sich eine Weiterverarbeitung, z.B. Einsatz in Cycloadditionen, anschließen, hat die Umsetzung sofort mit dem frisch destillierten 1,3-Cyclohexadien zu erfolgen.

(10) Das IR ist von dem frisch destilliertem Produkt schnell anzufertigen! Schon nach 10 Minuten ist es aufgrund einer Diels Alder Reaktion völlig verändert.

(11) Bei Weiterverwendung des Produktes im Folgepräparat muss ein eventueller Überschuss bei Frau Leon abgeben werden.

Produkt: 1,3-Cyclohexadien, Sdp.: 80°C

Mechanismus: Eliminierung unter Bildung von C-C-Mehrfachbindungen

Literatur:

[1] J.HINE u.a., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, S.594;

[2] H.G.O. Becker u.a., *Organikum*, 24. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 283

Gefährdung: Kaliumhydroxid wirkt ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen, Haut und Kleidung vermeiden. 1,3-Cyclohexadien ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

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

Abzug schließen

Entsorgung: Reaktionslösung (nach Neutralisation) und Destillationsrückstand in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel. 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
Kaliumhydroxid	56,11	361	1320	C	H302, H314	P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Natriumsulfat	142,04	888				
1,3-Cyclohexadien	80,13	-98	80,5	F	H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501
Triethylenglycol (Triglycol)	150,18	-7	285	Xi	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
<i>trans</i> -1,2-Dibromcyclohexan	241,95		145			

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
1,3-Cyclohexadien	DKL	BHK	WK	WA	LA	WEA	PFeuerlöscher P u. K
<i>trans</i> -1,2-Dibromcyclohexan							
Kaliumhydroxid	TD	BHK	WK	WA	LA	WA	
Triethylenglycol (Triglycol)	D	BHK	WK	WA	LA	WEA	WCP
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	Frischlucht 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