

4.1.4. Bromcyclohexan

Reaktion:



Ansatz: 15,0 g (16,5 mL) Cyclohexanol
37,95 g (26,25 mL) Bromwasserstoffsäure (48 %)
konz. Salzsäure
Methanol
NaHCO₃-Lösung (5 %)
Natriumsulfat

Vorschrift: Nachdem zunächst Cyclohexanol unter Kühlung (Wasserbad) mit Bromwasserstoffsäure versetzt wurde, wird anschließend das Gemisch 5 bis 6 Stunden unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Die Abtrennung des Produktes erfolgt durch eine Wasserdampfdestillation. Sie soll solange durchgeführt werden, bis das Destillat nur noch aus Wasser besteht (klare Lösung).

Danach wird die organische Phase abgetrennt und zweimal mit je 7,5 mL kalter konz. Salzsäure (Vorsicht !) extrahiert, um unumgesetztes 1-Cyclohexanol herauszulösen. Es ist eine Emulsionsbildung möglich. Aber die Schichten trennen sich gewöhnlich nach 5 min. Danach wird mit 15 mL eines Gemisches aus Methanol und Wasser im Verhältnis 2:1 sowie nacheinander zweimal mit je 8 mL Wasser, 15 mL 5%-iger NaHCO₃-Lösung und erneut 8 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird das Produkt destilliert.

Bemerkungen:

- (1) Bei den verschiedenen Reinigungsoperationen im Schütteltrichter ist jeweils genau zu überlegen, welche der Schichten das Produkt enthält. Als Test können einige Tropfen der unteren Schicht auf ihre Mischbarkeit mit Wasser geprüft werden. Bromcyclohexan ist nicht in Wasser löslich. Beim Extrahieren ist auf eine sorgfältige Trennung der Schichten zu achten, damit möglichst kein Produkt verloren geht.
- (2) Beim letzten Ausschütteln sollte darauf geachtet werden, dass das Wasser möglichst vollständig abgetrennt wird, damit nur wenig Natriumsulfat zur Trocknung verwendet werden muss.
- (3) Sorgfältiges Waschen (säurefrei) ist erforderlich, da Reste von Schwefelsäure bei der Destillation zur Bildung von Cyclohexen führen.
- (4) Vom Produkt ist ein NMR anzufertigen!

Mechanismus: Nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom - Ersatz der Hydroxylgruppe in Alkoholen durch anorganische Säurereste

Produkt: Bromcyclohexan: Sdp.: 163 -165°C

Literatur:

- [1] Vogel's *Textbook of practical organic chemistry*, Longman, **1978**, 4.Auflage, 387 –388;
- [2] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, **1999**, 20. Auflage, 220

Gefährdung: Cyclohexanol ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Methanol ist giftig (T), jeglichen Kontakt mit dem menschlichen Körper sowie Einatmen der Dämpfe vermeiden. Methanol ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

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

Abzug schließen, bei Kontakt mit Säure mit viel Wasser spülen

Entsorgung: Destillationsvorlauf und -rückstand in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel. die methanolische Waschlösung in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Salzsäure in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Waschwasser in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). 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
Bromcyclohexan	163,06		163-165			
Cyclohexanol	100,16	24	161	Xn	H302, H315, H332, H335	P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P321, P330, P332+P313, P362, P403+P233, P405, P501
Bromwasserstoff, in Lösung, 47 %		-11	126	C	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501
Salzsäure, >25 %		-70	107	C	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501
Methanol	32,04	-98	64,6	T, F	H225, H301, H311, H331, H370	P210, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P307+P311, P321, P330, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501
Natriumhydrogencarbonat	84,10	270				
Natriumsulfat	142,04	888				

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
Bromcyclohexan	AD	BK	WK	W	LA		
Cyclohexanol	AD	BHK	WK	W	LA	WEA	CSchP
Bromwasserstoff, in Lösung, 47 %	ADL	BK	WFK	WA	LA	WA	WSch
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	
Methanol	ADL	BHK	WK	WA	LB	EFA	PSch
Natriumhydrogencarbonat	AD	BK	W	W	L		
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	Frischlufte 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