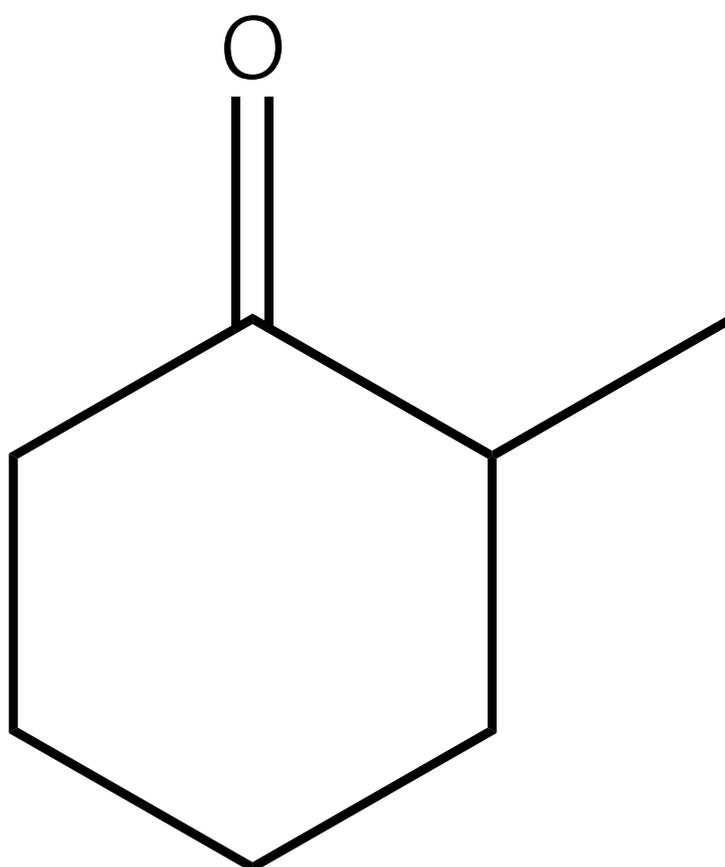


Synthese von

2-Methylcyclohexanon



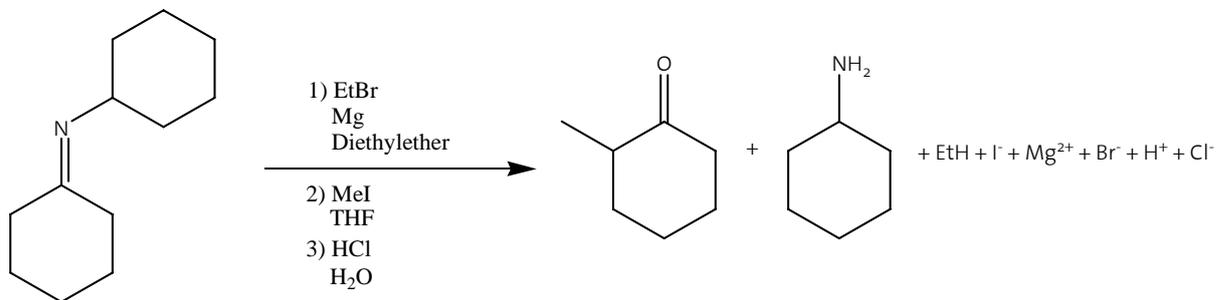
1. Einleitung¹

Das Ausgangsprodukt dieser Reaktion war N-Cyclohexyliden-cyclohexylamin, welches in der vorangegangenen Synthese aus Cyclohexanon und Cyclohexylamin am Wasserabscheider synthetisiert worden war. Das Ausgangsprodukt wurde mit einem Grignard-Reagenz, welcher hier als Base diente, Methyljodid und einer wässriger Aufarbeitung zu 2-Methylcyclohexanon umgesetzt.

Würde man statt N-Cyclohexyliden-cyclohexylamin direkt Cyclohexanon verwenden, so würde man ein Gemisch aus 1-Methoxycyclohex-1-en und 2-Methylcyclohexanon erhalten. Dies ist aber nicht erwünscht.

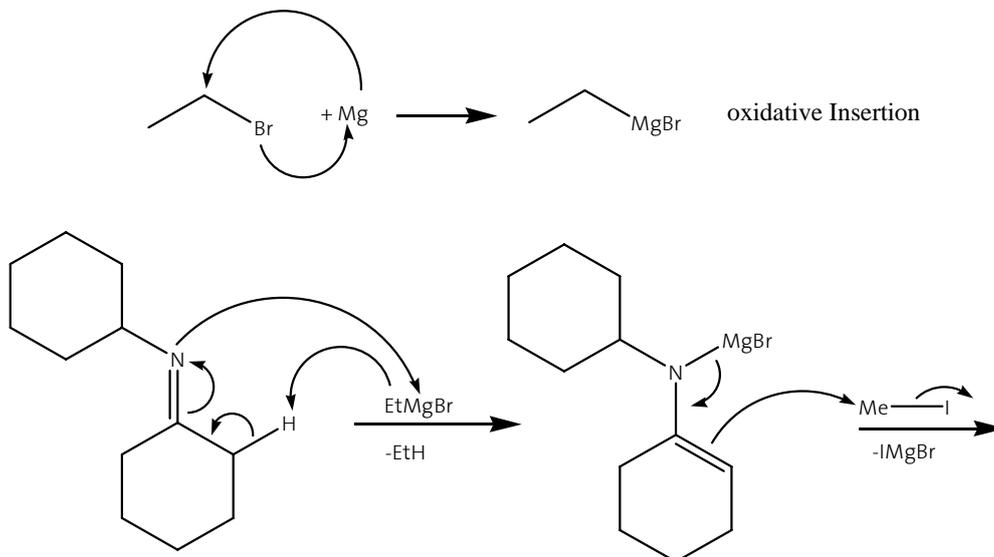
2. Reaktionsmechanismus

2.1. Bruttogleichung



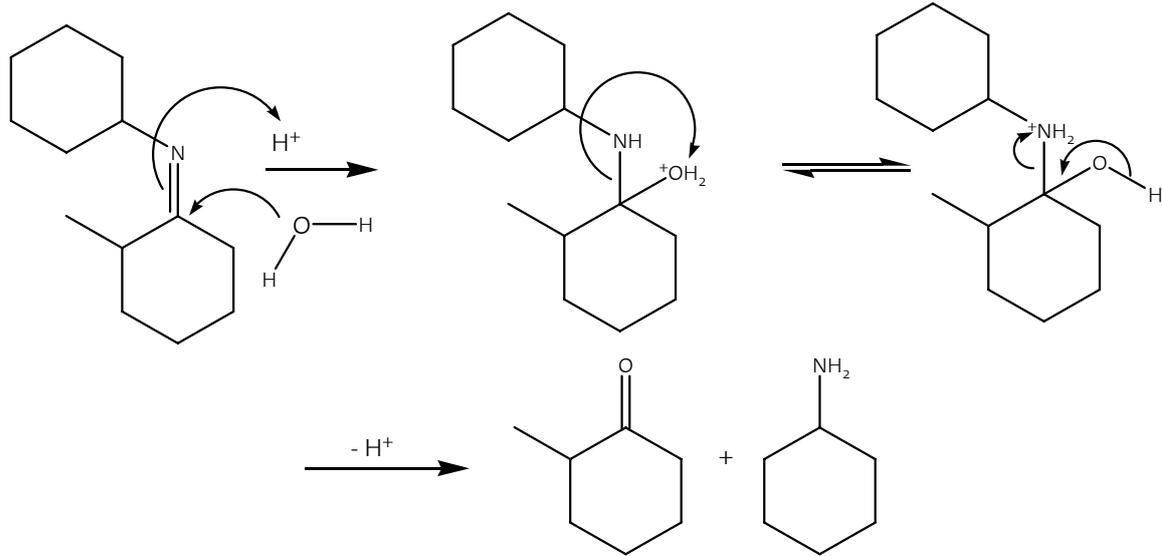
2.2. Reaktionsverlauf

Bildung des Grignard-Reagenzes



¹ L. F. Tietze, Th. Eicher, Reaktionen und Synthesen, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, 1991.

Hydrolyse



3. Experimentelle Ausführung¹

3.1. Ansatz

Substanz	Mg	CH ₃ CH ₂ Br	N-Cyclohexyliden-cyclohexylamin	CH ₃ I
Molmasse [g/mol]	24.31	108.96	179.3	141.93
Dichte [g/cm ³]		1.46		2.28
Menge [mmol]	25.1	33.5	25.0	24.1
	0.609 g	2.50 ml	4.48 g	1.50 ml
Equiv.	1.04	1.39	1.04	1.00

3.2. Durchführung

In den ausgeizten und unter Stickstoff stehenden Dreihalskolben wurden 0.61 g Mg gegeben. Über den Tropftrichter wurden 3.00 ml Diethylether zu gegeben. 2.50 ml Bromethan wurden in 20.0 ml Diethylether gelöst. Über den Tropftrichter wurden circa 2 ml davon zum Magnesium-Ether-Gemisch zugegeben; anschliessend wurde das Ganze kurz erwärmt. Die restliche Lösung wurde nach und nach so zugegeben, dass die Mischung ständig kochte. Anschliessend wurde das Gemisch während dreissig Minuten unter Rückfluss gekocht.

Zu der abgekühlten Reaktionsmischung wurden langsam 20 ml THF mit 5.00 ml N-Cyclohexyliden-cyclohexylamin zugetropft, so dass die Mischung wiederum schwach siedete.

Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, mit 10 ml THF und 1.5 ml Iodmethan versetzt und während 22 Stunden zum Rückfluss erhitzt.

Dem Reaktionsgemisch wurden 50 ml 1.5 M HCl zu gegeben, das Ganze wurde wiederum unter Rückfluss während zwei Stunden gekocht. Anschliessend wurde erneut abgekühlt. Zur Aufarbeitung des Gemisches wurde es mit fünf Löffeln Natriumchlorid versetzt und einmal mit 10 ml und zweimal mit 7 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-

und Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschliessend mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig abrotiert und der Rückstand destilliert. Es wurden 0.69 g (15%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

4. Charakterisierung des Produkts

4.1. Brechungsindex

Bei der Hauptfraktion wurde ein $n_D^{26.1}$ von 1.445 gemessen, bei der Nebenfraktion lag der $n_D^{25.8}$ bei 1.443. In der Referenz⁴ wurde n_D^{20} mit 1.447-1.449 angegeben.

4.2. Infrarotspektrum

Hauptfraktion

Banden [cm ⁻¹]	2980 (w)	2935 (m)	2864 (m)
Interpretation	C-H / C-H ₂ / C-H ₃	C-H / C-H ₂ / C-H ₃	C-H / C-H ₂ / C-H ₃
Banden [cm ⁻¹]	2358 (w)	1713 (s)	1450 (w)
Interpretation		C=O	CH ₂ Beugung
Banden [cm ⁻¹]	1273 (m)	1251 (m)	1222 (w)
Interpretation			
Banden [cm ⁻¹]	1111 (w)	1052 (w)	
Interpretation	C-C-C Beugung		

Vorlauf

Banden [cm ⁻¹]	2938 (m)	2865 (m)	1715 (s)
Interpretation	C-H / C-H ₂ / C-H ₃	C-H / C-H ₂ / C-H ₃	C=O
Banden [cm ⁻¹]	1450 (w)	1312 (w)	1221 (w)
Interpretation	CH ₂ Beugung		
Banden [cm ⁻¹]	1119 (w)		
Interpretation	C-C-C Beugung		

Referenzspektrum² im Anhang.

4.3. Siedepunkt

Die Hauptfraktion hatte einen Siedepunkt von circa 50 °C bei 40 mbar, das entspricht bei Normaldruck einem Siedepunkt von circa 155-160 °C. Dieser Wert liegt nahe am Referenzwert³ von 162-163 °C.

² http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng

³ <http://inventory-loc.ethz.ch>

5. Sicherheit und Toxikologie³

Magnesium

Molekül Formel:	Mg
Mol Gewicht:	24.30 g
CAS Nummer:	7439-95-4
Dichte:	1.74 kg /m ³
Schmelzpunkt:	648 °C
Flammpunkt:	500 °C

Mg

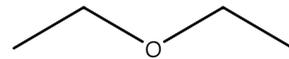
F Leichtentzündlich

R 11 / 15 Vor Wasser schützen, leichtentzündlich.

S 7/8 Behälter geschlossen halten und vor Feuchtigkeit schützen.

Diethylether

Molekül Formel:	C ₄ H ₁₀ O
Mol Gewicht:	74.12 g
CAS Nummer:	60-29-7
Dichte:	0.715 kg /m ³
Siedepunkt:	34.6 – 35.5 °C
Flammpunkt:	-45 °C



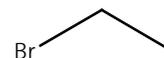
F+ Hochentzündlich

R 12 / 19 Kann explosive Peroxide bilden, hochentzündlich.

S16 /29 / 33 / 9 Von Feuer fern halten, vor statischer Entladung schützen.

Bromethan

Molekül Formel:	C ₂ H ₅ Br
Mol Gewicht:	108.96 g
CAS Nummer:	74.96-4
Dichte:	1.46 kg /m ³
Siedepunkt:	34 - 40 °C
Flammpunkt:	-23 °C



Xn Gesundheitsschädlich

R20 / 21 / 22 Nicht einatmen, Kontakt mit der Haut vermeiden.

Tetrahydrofuran

Molekül Formel:	C ₄ H ₈ O
Mol Gewicht:	72.10 g
CAS Nummer:	109-99-9
Dichte:	0.889 kg /m ³
Siedepunkt:	67 °C
Flammpunkt:	-21 °C



F Leichtentzündlich

R11 / 19 / 36 / 37 Leichtentzündlich, kann explosive Peroxide bilden, nicht einatmen.
S16 / 29 / 33 Von Feuer fern halten, vor statischer Entladung schützen.

Iodmethan

Molekül Formel:	CH ₃ I
Mol Gewicht:	141.93 g
CAS Nummer:	74-88-4
Dichte:	2.28 kg /m ³
Siedepunkt:	41-43 °C



T Giftig

R21 / 23 / 25 / 37 / 38 / 40 Hautkontakt vermeiden, irreversibler Schaden möglich.
S 36 / 37 / 38 / 44 Schutzkleidung tragen, bei Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.

6. Bemerkungen

Da die Ausgangssubstanz N-Cyclohexyliden-cyclohexylamin bei der vorhergehenden Synthese nicht in Reinform gewonnen werden konnte, wurde die Substanz von Matthias Geibel benutzt.

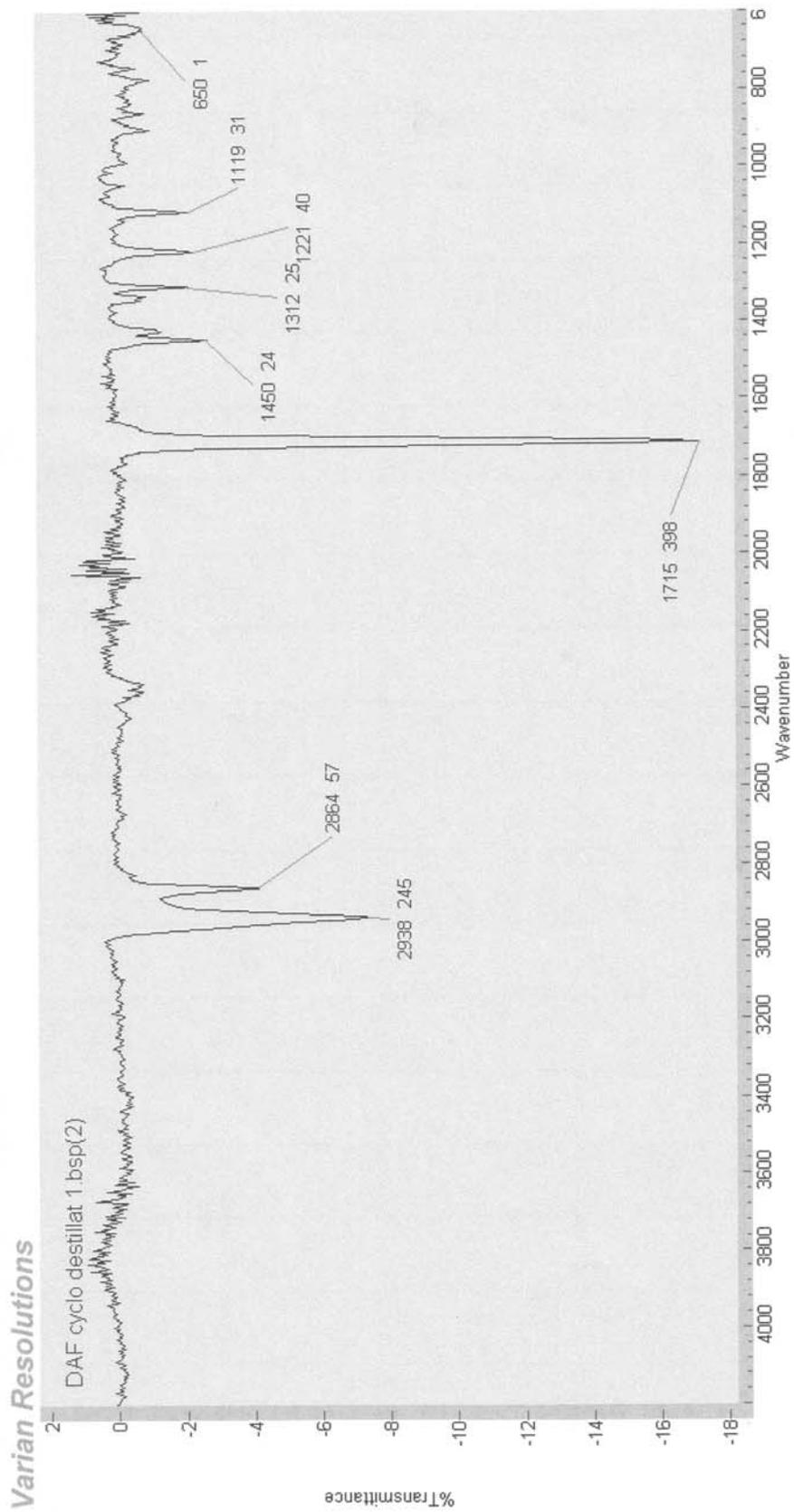
Bei der Synthese traten keine Probleme auf.

Mit der Zugabe von N-Cyclohexyliden-cyclohexylamin wechselte die Farbe nach milchig-weiss. Nach der Zugabe von Iodmethan wechselte die Farbe von milchig-weiss nach lachs-farbig. Mit der Zugabe von Salzsäure wechselte die Farbe nach Orange.

Beim Destillieren blieb ein dunkelbrauner Rest zurück. Es wurden 0.69 g (15%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Dies liegt weit unter der erwarteten Ausbeute¹ von 63%.

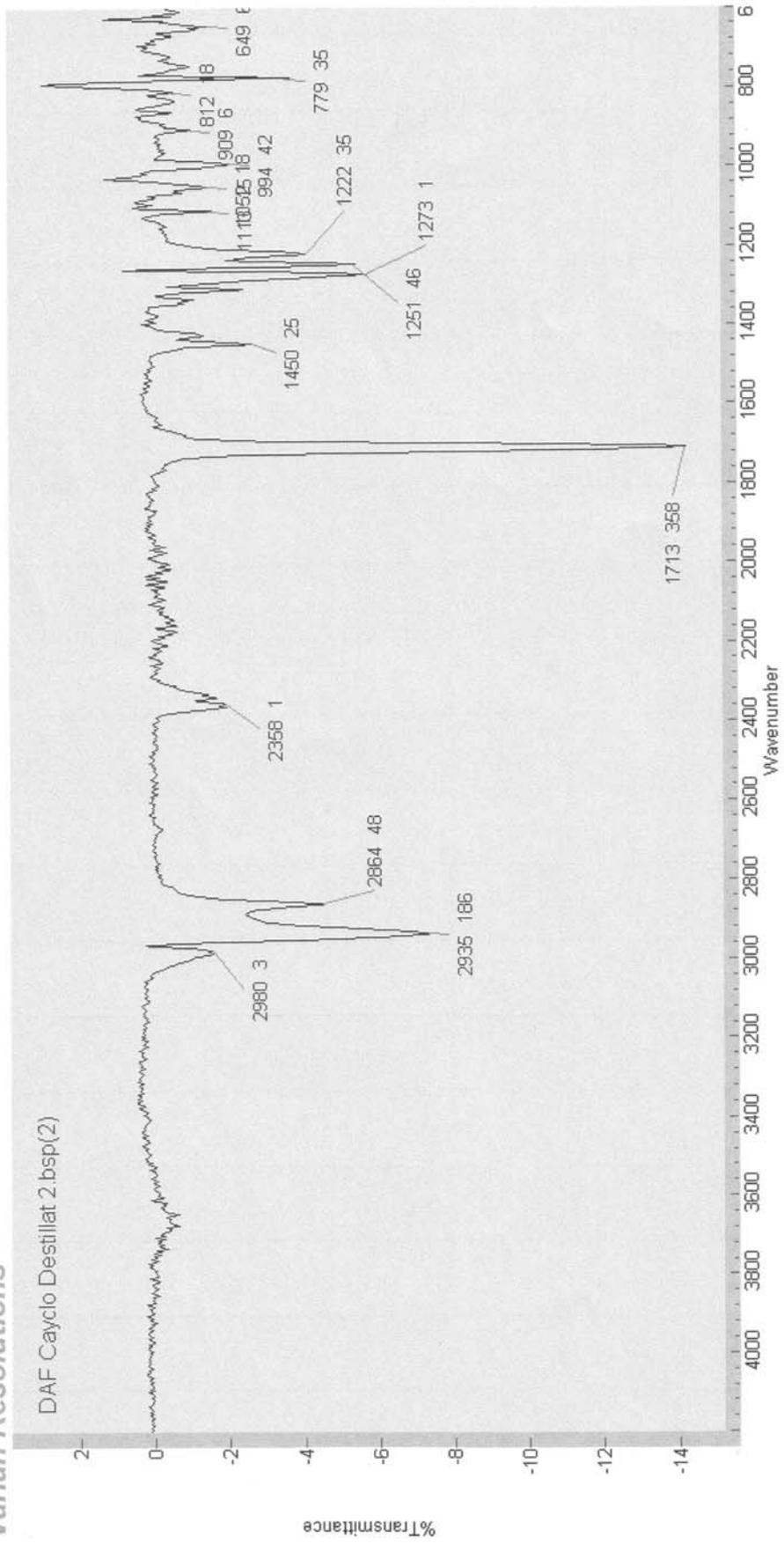
7. Anhang

7.1. Gemessenes Infrarotspektrum



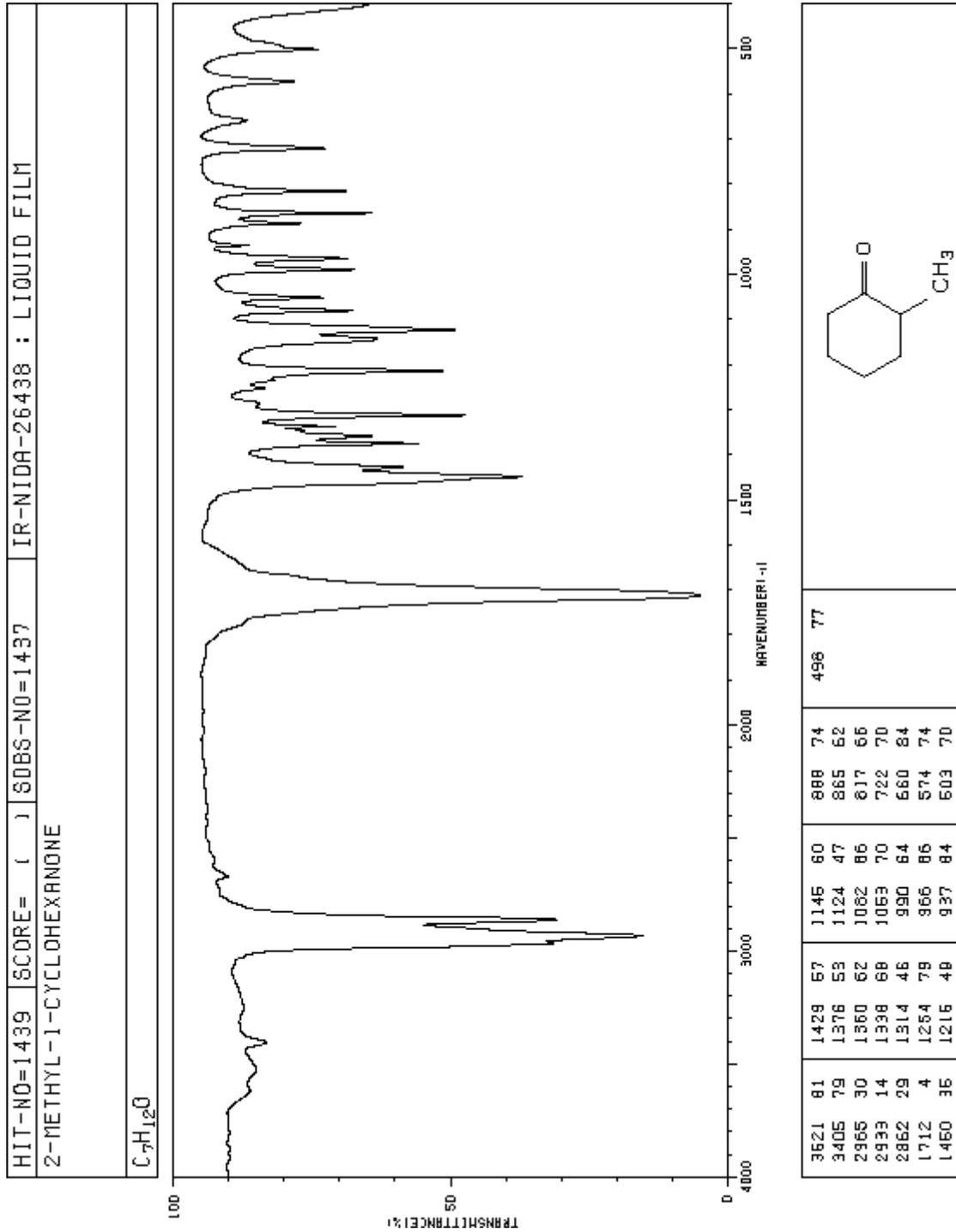
Hauptfraktion der Destillation

Varian Resolutions



Vorlauf der Destillation

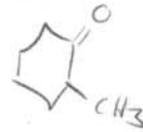
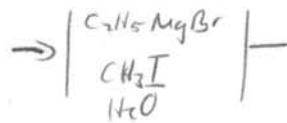
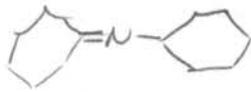
7.2. Referenzspektrum⁴



7.3. Laborjournal

10

2-Methylcyclohexanon



Mg: 0,6094g

Diethylether: 3,00ml → in ausgeheizte Apparatur

2,5ml Bromethin in 20ml Diethylether

2ml → erwärmt

→ immer siedend → langsam umgelen

→ wenn alles reingelassen → Sieden abbrechen

20min → Start 14:10

Ende 14:50

→ 20ml THF

5ml N-Cyclohexylamin (→ 

→ mitchig - siedet

→ abkühlen

kurz Ether abgedampft

10ml THF

1,5ml Methan

Start Rückfluss 15:45

Temperatur: < 80°C

Ende 12:35 13/06

13/06

→ von Startkollektoren → Locks

50ml 1,5M HCl

→ Orange

Start Rückfluss: 12:55

14:55

Ende Rückfluss:

→ Abkühlen → 5 Polylöffel NaCl → 10ml Diethylether

→ 7ml Diether → 7ml Diether → NaHCO₃ / NaCl sal

TAR 102,707 → brauner Rest

13/06 12

Destillation

① 40°C - 50° 40min
Hauptfraktion 550° 40min

leer 48,1127g
voll 48,5155g
Δ 0,4028

① leer 19,6341g
voll 19,9161g
Δ 0,282

└ 0,6848 ┘

①
 $n_D = 1,443 @ 25,80C$

(HF)
 $n_D = 1,445 @ 26,10C$