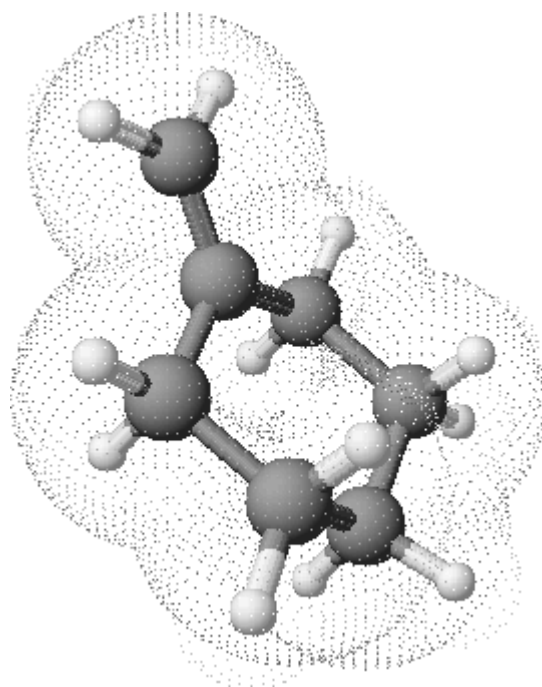


Praktikum Anorganische und Organische Chemie I

Assistent: Matthias Oberli

Synthese von Methylcyclohexan



Dietikon, 28. April 2008

Jorge Ferreiro
fjorge@student.ethz.ch

Zusammenfassung

Durch die Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen dem Natriumhydrid und dem DMSO wurde das sehr reaktive Ylid hergestellt, das in einem zweiten Schritt aus dem Cyclohexanon ein Methylcyclohexan bilden sollte. Bei der Destillation hat sich jedoch das DMSO zersetzt, so dass keine Ausbeute entstanden ist.

Einleitung

Die Wittig-Reaktion erlaubt es, mithilfe von Yliden aus Carbonylgruppen Alkene herzustellen. Die Reaktion wurde in den 1940er Jahren durch den deutschen Chemiker Georg Wittig entdeckt und beschrieben. Ylide sind Stoffe, die innerhalb einer Bindung eine positive und eine negative Formalladung tragen. Sie sind besonders stabil, weil sie resonanzstabil sind und dadurch ihre Ladungen meistens über das ganze Molekül verteilen können. [2]

Stoffeigenschaften und Reaktionsmechanismus

Tab. 1: Chemikalienliste und Eigenschaften für Reaktanden und Produkt [1]

	Methyltriphenylphosphoniumbromid	Natriumhydrid	DMSO	Produkt: Methylcyclohexan
Molare Masse [g·mol⁻¹]	357.209	23.99	78.13	96.17
Masse [g]	7.14	0.872 (55%)	33	1.92
Mol [mmol]	20	19.99	4.06 mol	19.99
Äquivalenz	1.01	1.0	263	Keine Ausbeute
Dichte [g·ml⁻¹]	-	-	1.10	
Volumen [ml]	-	-	30	

R-Sätze: [1]

- R15 Hochentzündlich
 R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
 R 36/37/38 Reizt die Augen, Atemorgane und die Haut
 R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann im Wasser Langzeitschäden anrichten

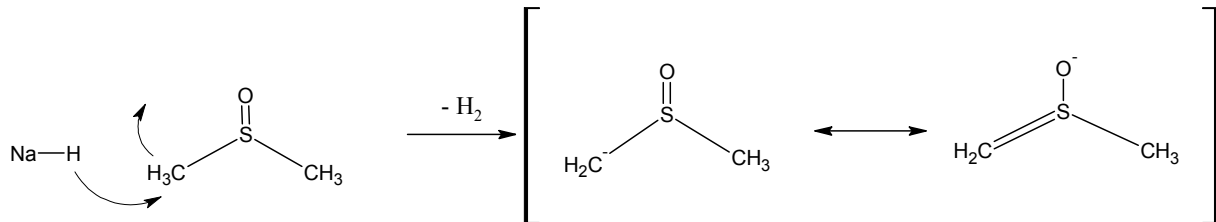
S-Sätze: [1]

- S 7/8 Behälter dicht und gut verschlossen halten.
 S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
 S28 Bei Berührung mit Haut sofort abwaschen.
 S 37/39 Geeignete Schutzkleidung tragen
 S 60 Dieses Produkt inkl. Behälter als gefährlichen Abfall entsorgen
 S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden

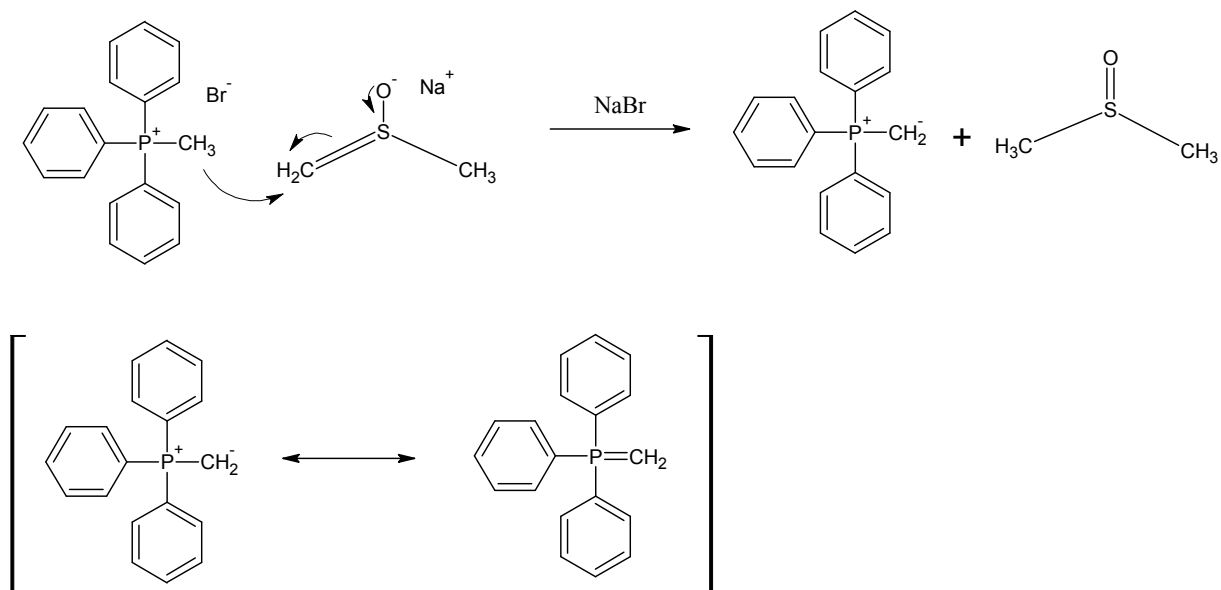
Alle entstandenen Abfälle wurden in den nicht-chlorierten Lösungsmitteln entsorgt.

Im Folgenden wird der exakte Reaktionsmechanismus beschrieben.

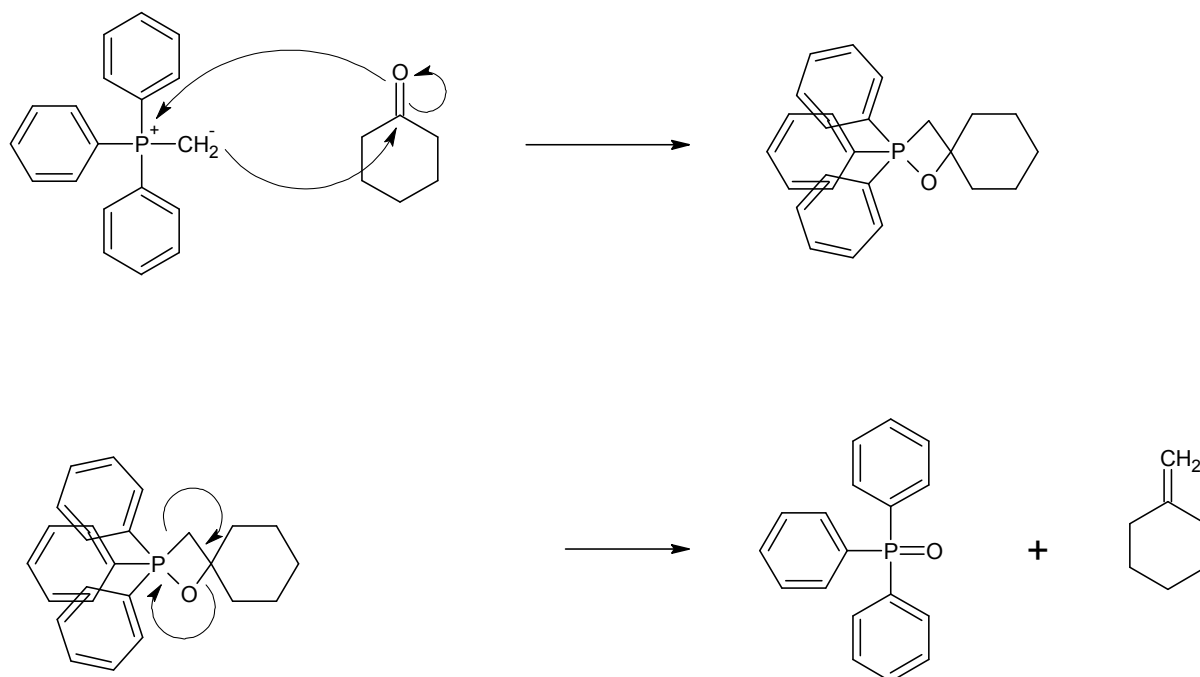
1.) Im ersten Schritt wird das Natriummethylsulfoxid ausgebildet. Dabei deprotoniert das Natriumhydrid (sehr starke Base) die Methylgruppe des Sulfoxids unter Bildung von H_2 . Es entsteht ein resonanzstabiles Anion.



2.) Die CH_2 -Gruppe zieht die Ladungsdichte der Doppelbindung zu sich hin (Schwefelatom verliert Ladungsdichte an stark elektronegatives Sauerstoffatom), so dass es in der Lage ist, die Methylgruppe des Methyltriphenylphosphoniumsalzes zu deprotonieren. Dadurch bildet sich das DMSO wieder zurück (Man könnte es als Katalysator bezeichnen; hier ist es jedoch das Lösungsmittel). In dieser Reaktion bildet sich das Ylid, das sehr stabil ist aufgrund seiner mesomeren Grenzstrukturen.



3.) Das Sauerstoffatom des Cyclohexanons ist partiell negativ geladen. Sauerstoff und Phosphor gehen sehr starke kovalente Bindungen ein. Sie haben eine hohe Affinität füreinander, weil Phosphor sehr polarisierbar ist und Sauerstoff stark elektronegativ. Somit kann die negativ geladene Methylgruppe den Carbonyl-Kohlenstoff nucleophil angreifen und es bildet sich ein Übergangszustand. Anschliessend spaltet dieser sich ab, wobei sich das Produkt ausbildet.



Versuchsdurchführung

In einem 100 ml Dreihalsrundkolben wurde ein Dimroth-Kühler aufgesetzt und Natriumhydrid (872 mg, 1.0 eq.) zugeführt. Man gab einen Magnetrührer hinein und auf den Dimroth-Kühler einen Dreiweghahnen, um eine Stickstoffumgebung zu machen. Danach wurde 10 ml DMSO mit einer Spritze durch das Septum hinzuge trofft und die Lösung auf rund 80 °C im Ölbad während 45 min gekocht. Während der Reaktion wurde dauernd refluxiert. Anschliessend wurde die Lösung mithilfe eines Eisbades auf RT abgekühlt und dabei wurde das Methyltriphenylphosphoniumbromid (7.14 g, 1,1 eq gelöst in 20 ml DMSO) zugegeben. Anschliessend wurde die gelbe Lösung weitergerührt (ca. 30 min). Als nächstes wurde die Lösung destilliert, was jedoch nicht zum gewünschten Resultat geführt hat, sondern zum Abbruch der Reaktion. Daher habe ich keine Ausbeute.

Quellenverzeichnis

- [1] Fluka Katalog (CH) Riedel de Häen, Sigma-Aldrich, 2007/2008
 [2] <http://www.cdch.de>