

Beckmann-Umlagerung

Reaktionstyp: Beckmann-Umlagerung

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren

Geräte:

Standardgeräte

Chemikalien:

- Cyclohexanon (12.27 g)
- Hydroxylamin-hydrochlorid (13.03 g)
- Natriumacetat (12.30 g)
- konz. Schwefelsäure (17.16 g)
- konz. Ammoniak
- Phenolphthalein
- Chloroform (30 mL)
- Kalziumchlorid
- Natriumsulfat

Warnhinweise:

Cyclohexanon ist entzündlich und gesundheitsschädlich beim Einatmen.

Cyclohexanonoxim ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Nach dem Verschlucken viel Trinken und Erbrechen auslösen.

Hydroxylamin-hydrochlorid ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken, es reizt die Atmungsorgane und die Haut. Es besteht ein Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Es besteht die Gefahr ernster Augenschäden und einer Sensibilisierung. Es ist sehr giftig für Wasserorganismen. Nach Verschlucken viel Trinken und Erbrechen auslösen.

Über die Gefahrenpotentiale von konz. Schwefelsäure und konz. Ammoniak erkundigen Sie sich bitte in einem geeigneten Lehrbuch oder der „Allgemeinen Gefahrenstoffliste für das Grundpraktikum“.

Durchführung:

Teil 1: Cyclohexanonoxim

In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter werden 13.03 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 12.30 g kristallisiertes Natriumacetat in 50 mL Wasser gelöst und in einem Wasserbad auf 60 °C erwärmt.

Unter Rühren werden 12.27 g Cyclohexanon zugetropft, rührt dann noch eine halbe Stunde bei gleicher Temperatur, kühlt auf 0 °C und saugt das abgeschiedene Oxim ab. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit Ether extrahiert. Das feste Oxim wird im Vakuumexsikator, die etherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet.

Der Rückstand und das abgesaugte Oxim werden vereinigt und im Vakuum destilliert.

Bei einer Feststoffdestillation verwenden Sie eine *Crigée*-Apparatur **OHNE** Kolonne! (*Warum?*).

Destillationsprotokoll:

Fraktion	1	2	3
Siedepunkt (°C)			
Druck (mbar)			
Badtemp. (°C)			
Menge (g)			
Brechungsindex			

1.0 g des Oxims wird abgegeben, der Rest wird zu Caprolactam umgesetzt. Der Ansatz ist entsprechend anzugleichen.

Durchführung:

Teil 2: ϵ -Caprolactam

In einem 100-mL-Becherglas werden bei maximal 20 °C unter Kühlen und Rühren 9.81 g konz. Schwefelsäure mit 5.66 g Cyclohexanonoxim vermengt (*denken Sie daran die Mengen anzupassen*).

Diese Lösung wird bei 120 °C in 7.35 g konz. Schwefelsäure, die sich in einem Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler befindet, zugetropft (*stark exotherme Reaktion!*).

Fällt die Temperatur unter 115 °C, ist sofort das Zutropfen der Oximlösung zu unterbrechen, bis durch zusätzliches Heizen wieder 120 °C im Kolben erreicht werden. (*Bei tieferer Temperatur tritt eine Reaktionsverzögerung ein, und beim anschließenden Erhitzen würde sich das nicht umgesetzte Oxim explosionsartig umlagern*).

Ist die Oximlösung vollständig zugetropft, werden noch 20 min auf 125-130 °C erhitzt und kühlt dann ab. Das kalte Reaktionsgemisch wird auf 50 g zerstoßenes Eis gegeben und dann unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung mit konz. Ammoniak gegen Phenolphthalein neutralisiert. Die Temperatur der Lösung darf bei der Neutralisation nicht über 20 °C steigen.

Durch Ausschütteln mit Chloroform (viermal mit je 15 mL) wird das ϵ -Caprolactam extrahiert. Die Chloroform-Lösung wird mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Dann wird im Vakuum destilliert.

Destillationsprotokoll:

Fraktion	1	2	3
Siedepunkt (°C)			
Druck (mbar)			
Badtemp. (°C)			
Menge (g)			
Brechungsindex			

Fragen vor der Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion im Detail an.
2. Wie kann das Reaktionsende festgestellt werden?
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und deren Struktursicherung.
4. Wie unterscheiden sich Produkt und Edukt im IR, im $^1\text{H-NMR}$? Nennen Sie charakteristische Banden bzw. Peaks.

Aufgaben nach der Durchführung des Versuchs:

5. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 3!
6. Geben Sie ein genaues Destillationsprotokoll an.

Literatur:

Organikum, 21. Aufl. S. 675 (D. 9.1.2.4., Tab. 9.29).