



Präparat 3: Chlorcyclohexan (Radikalische Chlorierung)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen mit Sulfurylchlorid

Literatur: H. G. O. Becker et al., *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 23. Auflage, **2009**, S. 203.

Achtung! Bei der Reaktion entstehen Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff. Unter dem Abzug arbeiten! Alle Geräte sind nach dem Abschluss der Präparation noch unter dem Abzug mit methanolischem KOH zu spülen, Gummihandschuhe verwenden!

Zur Darstellung der Monochlorverbindungen wählt man ein Molverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Sulfurylchlorid wie 1.2:1 (zur Darstellung von Benzylidendichloriden ein Molverhältnis von 1:2).

Der Kohlenwasserstoff und das Sulfurylchlorid werden nach Zusatz von 2 mmol Azobisisobutyronitril (bezogen auf 1 mol Sulfurylchlorid) in einem Rundkolben mit sehr gut wirkendem Rückflusskühler (warum?) und Calciumchloridrohr zum Sieden erhitzt. Nach jeweils einer Stunde setzt man nochmals die gleiche Menge Kettenstarter zu. Nach der ersten Stunde wird die Ölbadtemperatur auf 100°C erhöht. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (4 bis 5 Stunden, für vollständigen Umsatz 8 bis 10 Stunden). Man lässt abkühlen, wäscht dreimal mit Wasser, je einmal mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser und zweimal mit ges. Natriumchloridlösung. Abschließend wird mit einer Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert (Eis-Kochsalz gekühlte Vorlage!).

Ausgangsverbindung: Cyclohexan.

Produkt: Chlorcyclohexan; Ausbeute: 60 %; Sdp._{2,0(15)} 32°C; n_D²⁰ = 1.4626.

Betriebsanweisung (nach § 14 GefStoffV (Gefahrstoffverordnung) vom 26.11.2010, geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 03.02.2015)

1. Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrenpiktogramme + Signalwort
AIBN (Azobisisobutyronitril)	242 302+332 412	273	 Gefahr
Calciumchlorid	319	305+351+338	 Achtung
Chlorcyclohexan	226 315 319 335	261 305+351+338	 Achtung
Cyclohexan	225 304 315 336 410	210 261 273 301+310 331 501	 Gefahr
Magnesiumsulfat	–	–	–
Natriumchlorid	–	–	–
Natriumhydrogencarbonat	–	–	–
Sulfurylchlorid	314 335 EU014	261 280 305+351+338	 Gefahr

2. Gefahren für Mensch und Umwelt

eingesetzte Stoffe	Anmerkungen
AIBN (Azobisisobutyronitril)	Erwärmung kann Brand verursachen. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen. Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. Reagiert heftig mit Wasser
Calciumchlorid	Verursacht schwere Augenreizung.

Chlorcyclohexan	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Verursacht Hautreizungen. Verursacht schwere Augenreizung. Kann die Atemwege reizen.
Cyclohexan	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. Verursacht Hautreizungen. Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
Magnesiumsulfat	–
Natriumchlorid	–
Natriumhydrogencarbonat	–
Sulfurylchlorid	Verursacht Hautreizungen. Verursacht schwere Augenreizung. Kann die Atemwege reizen.

3. Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln

eingesetzte Stoffe	Anmerkungen
AIBN (Azobisisobutyronitril)	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
Calciumchlorid	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Chlorcyclohexan	Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Cyclohexan	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Einatmen von Dampf vermeiden. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. BEI Verschlucken: Sofort GIFT-INFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. KEIN Erbrechen herbeiführen. Inhalt/Behälter einer anerkannten Abfallentsorgungsanlage zuführen.
Magnesiumsulfat	–
Natriumchlorid	–
Natriumhydrogencarbonat	–
Sulfurylchlorid	Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden. Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

4. Verhalten im Gefahrfall

Verschüttetes Aceton, Cyclohexan und Chlorcyclohexan vorsichtig mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen (Schutzhandschuhe!) und im vorgesehenen Behälter entsorgen. Dabei sollte Einatmung vermieden werden. Zündquellen sind fernzuhalten. Im Brandfall Pulver- oder Kohlendioxidlöscher verwenden.

Verschüttetes Sulfurylchlorid vorsichtig mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen (Schutzhandschuhe!) und im vorgesehenen Behälter entsorgen. Größere Mengen vorsichtig (!) mit kalter, 10%iger Kalilauge hydrolysieren und dann im vorgesehenen Behälter entsorgen (Schutzhandschuhe!).

Verschüttetes AIBN mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen und im vorgesehenen Behälter entsorgen.

Verschüttetes Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Natriumchlorid und Natriumhydrogencarbonat mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen und im vorgesehenen Behälter entsorgen.

Verschüttetes Natriumhydroxid vorsichtig in Wasser lösen (exotherm!), mit verdünnter Salzsäure neutralisieren und im vorgesehenen Behälter entsorgen (Schutzhandschuhe!).

Nach dem Verschütten von Substanzen ist die Laboraufsicht/der Assistent zu benachrichtigen!

5. Erste Hilfe-Maßnahmen

AIBN (Azobisisobutyronitril)
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser spülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Evtl. Arzt konsultieren.
Calciumchlorid
Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Ggf. Arzt konsultieren.
Chlorcyclohexan
Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
Cyclohexan
Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
Magnesiumsulfat
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Nach Inhalation: Frischluft.

Natriumchlorid
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Nach Inhalation: Frischluft.
Natriumhydrogencarbonat
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Nach Inhalation: Frischluft.
Sulfurylchlorid
Nach Hautkontakt: Kontaminierte Kleidung sofort entfernen. Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt hinzuziehen. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser spülen. Arzt hinzuziehen. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt hinzuziehen.

6. Entsorgung

Alle halogenhaltigen, organischen Lösungen (nur organische Halogenide, z.B. Chloroform, Brombenzol, Chlorcyclohexan; keine anorganischen Salze, wie z.B. NaCl, KI, CaCl₂) werden in den Behälter für **Lösemittel und Lösemittelgemische halogenhaltig** gegeben.

Alle halogenfreien, organischen Lösungen werden in den Behälter für **Lösemittel und Lösemittelgemische halogenfrei** gegeben.

Alle wässrigen Lösungen (pH-Wert sollte zwischen 6 und 8 liegen) werden in den Behälter für **Sonstige Konzentrate schwermetallhaltig, organisch** gegeben. Dies gilt auch für wässrige Lösungen bzw. Phasen, die in Kontakt mit organischen Halogeniden waren!

Aufsaug- und Filterpapiermaterial, Lappen, Wischtücher und Schutzkleidung die mit Gefahrstoffen verunreinigt sind, werden in den Behälter für **Chemisch verunreinigte Betriebsmittel, Aufsaug- und Filtermaterialien** gegeben.

Geringe Mengen an Sulfurylchlorid vorsichtig mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen (Schutzhandschuhe!) und in den Behälter für **Chemisch verunreinigte Betriebsmittel, Aufsaug- und Filtermaterialien** geben. Größere Mengen vorsichtig (!) mit kalter, 10%iger Kalilauge hydrolysieren und dann in den Behälter für **Sonstige Konzentrate schwermetallhaltig, organisch** gegeben (Schutzhandschuhe!).