

Präparativer Teil

Synthese von Cyclohexen

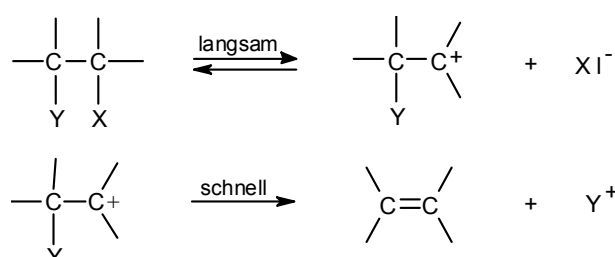
Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung
- 2 Synthese
- 3 Versuchsdurchführung
- 4 Stoffwerttabelle
- 5 Geräte und Chemikalien
- 6 Literatur

1 Einleitung

Bei diesem Versuch wird der Alkohol Cyclohexanol durch eine E_1 -Eliminierung (β -Eliminierung) in den ungesättigten Kohlenwasserstoff, Cyclohexen, umgewandelt.

Eliminierung (von lat.: eliminare = aus dem Hause treiben). In der organischen Chemie wichtige Reaktion, bei der zwei Gruppen (Atome, Ionen, Moleküle) aus einem Kohlenstoff-Gerüst abgespalten werden. Befinden sich beide abzuspaltenden Gruppen an benachbarten Kohlenstoff-Atomen, so entsteht bei der Eliminierung eine Doppel- oder Dreifachbindung und man spricht von β -Eliminierung. Als recht häufigen Mechanismus bei β -Eliminierung wird die E_1 -Eliminierung beobachtet. Sie erfolgt ohne Zusatz einer Base, ist monomolekular und zweistufig (vgl. Reaktionsschema).

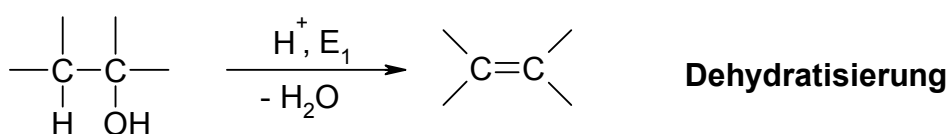


Alkohole enthalten eine oder mehrere OH-Gruppen im Molekül. Bei dem in diesem Versuch verwendeten Cyclohexanol handelt es sich um einen C_6 -Ring mit einer Hydroxylgruppe. Es liegt somit ein einwertiger, sekundärer Alkohol vor.

Cyclohexen ist ebenfalls eine aliphatische Verbindung. Als Alken besitzt es in seiner Struktur eine Doppelbindung. Diese Doppelbindung verleiht den Alkenen ihre spezifische Reaktivität (Additionsreaktion, Polymerisation, etc.).

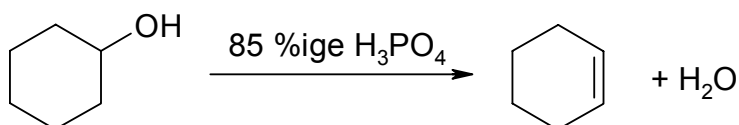
2 Synthese

Die Synthese verläuft über eine Dehydratisierung des Alkohols. Da hier die beiden abgespaltenen Gruppen von benachbarten C-Atomen stammen, handelt es sich um eine β -Eliminierung.

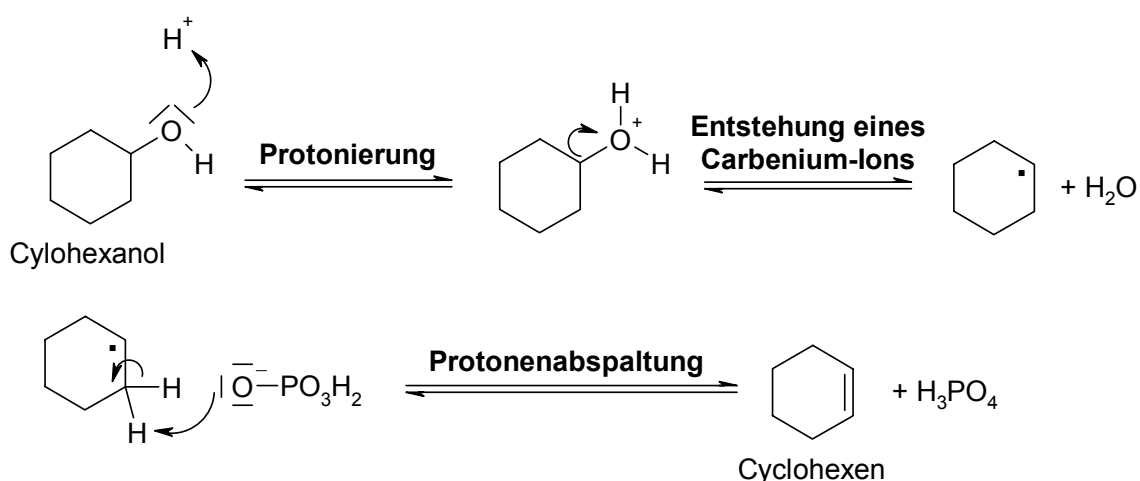


Die Reaktion verläuft unter Zugabe von Phosphorsäure. Dabei handelt es sich um eine säurekatalysierte Umsetzung, der in den meisten Fällen ein E_1 -Mechanismus zu Grunde liegt. Zuerst wird die Hydroxylgruppe protoniert. Der erste Reaktionsschritt führt zu einem instabilen Carbeniumion als Zwischenprodukt. Dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Im folgenden Reaktionsschritt wird ein Proton abgespalten und eine σ -Bindung gebildet (vgl. Abbildung). Als Konkurrenzreaktion ist die S_N1 -Reaktion bekannt, die aber hier kaum auftritt, da $H_2PO_4^-$ nur schwach nucleophil ist. Außerdem ist bei erhöhter Temperatur die Elimination stets begünstigt. In der Reihenfolge primärer Alkohol < sekundärer Alkohol < tertiärer Alkohol steigt die Tendenz zur Ausbildung von Carbeniumionen und damit die Leichtigkeit der Dehydratisierung an. Es treten jedoch immer in geringem Maße Umlagerungen von Carbeniumionen als Nebenreaktionen auf.

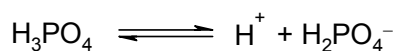
Reaktion



E_1 -Mechanismus



Nebenreaktion "Protolyse der Phosphorsäure"



3 Versuchsbeschreibung

3.1 Versuchsablauf

1. Versuchsschritt: Destillation

In einem 250 ml-Zweihalsrundkolben werden 40 g Cyclohexanol mit 10 ml 85 %iger Phosphorsäure unter Rühren gemischt. Der Kolben mit dem Ausgangsgemisch wird in die Destillationsapparatur (vgl. Abbildung 1) eingesetzt. Die Kühlbrücke wird mit einem konstanten und nicht zu starkem Kühlwasserfluss in Betrieb genommen. Vor Inbetriebnahme sind alle Schiffe mit Schliff Fett (s. Hinweis Seite 6) zu versehen auf Dichtheit zu prüfen. Durch die Stativvorrichtung und Klemmen darf es zu keinerlei Spannungen in der Glasapparatur kommen. Nun wird der Inhalt des Kolbens im Heizpilz bei maximaler Stufe bis ca. 150 °C erhitzt und diese Temperatur unter Rückregelung der Heizstufe gehalten. Sollte die Temperatur deutlich über 150 °C ansteigen, ist das Rückstandsthermometer aus der Lösung zu ziehen. Die Dampftemperatur soll 95-100 °C betragen. Im Folgenden wird destilliert, bis die Dampftemperatur unter 85 °C fällt.

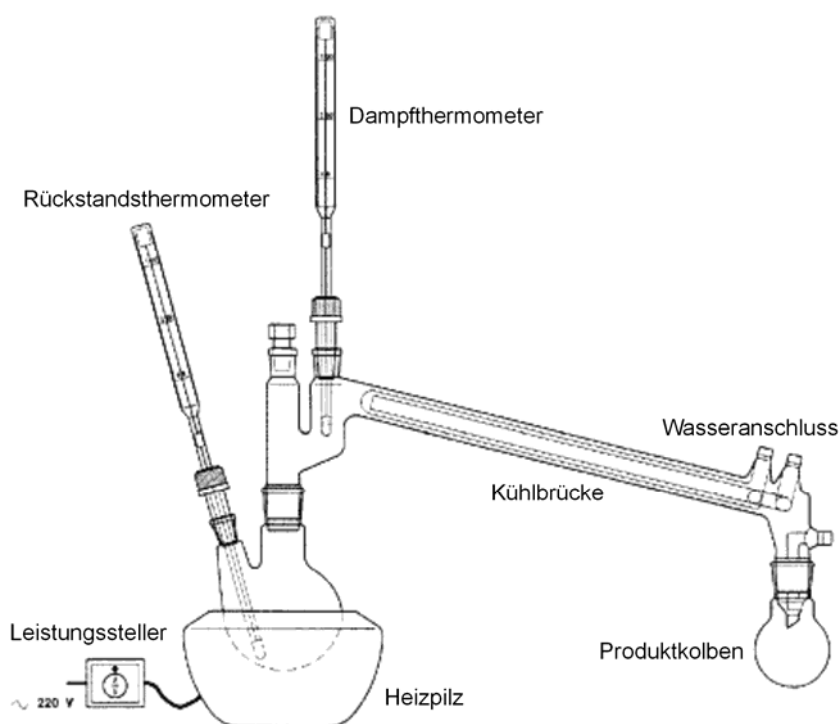


Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau einer Destillationsapparatur

Da das vorliegende Destillat zweiphasig ist, muss eine Phasentrennung durchgeführt werden. Man gibt daher 1,0-1,2 g NaCl zu der

Probe, mischt diese und tropft 2 M Sodalösung zu, bis die wässrige Phase leicht basisch (pH 8-9) reagiert. Anschließend werden die Phasen im Scheidetrichter getrennt, indem man sie in ein Becherglas einzeln ablässt. Man wiegt die erhaltene Masse an Cyclohexen (vgl. Aufgabenstellung).

Jetzt kann das Produkt zur Rektifikation vorbereitet werden. Hierzu gibt man das Produkt in einen gründlich gereinigten 250 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen, fügt 2-4 g wasserfreies Na_2SO_4 hinzu und schüttelt den Kolben intensiv, bis optisch keine Wasserspuren mehr zu erkennen sind. (Mit dem Trocknungsmittel kann das Produkt aufbewahrt werden, ohne dass erneut Wasser aufgenommen wird.)

2. Versuchsschritt

Um das Na_2SO_4 abzufiltrieren, stopft man etwas Glaswolle in ein Filtriervorstoß, und filtriert das Produkt in den gereinigten 250 ml Zweihalsrundkolben.

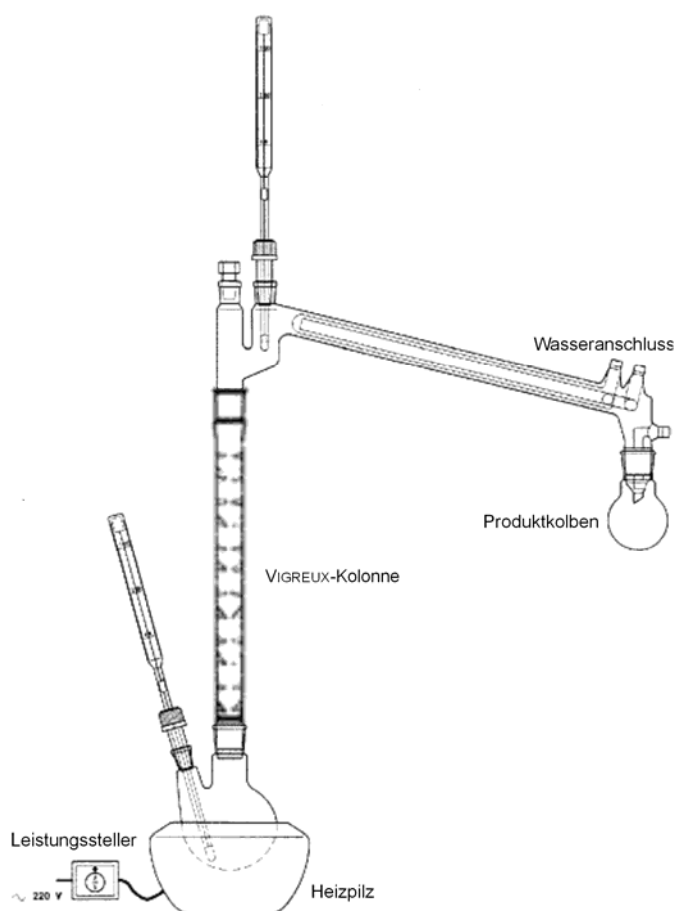


Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau einer Rektifikationskolonne

Auf die Destillationsapparatur wird die VIGREUX-Kolonnen aufgesetzt und der Scheidetrichter angebracht, um die Fraktionen gut trennen zu können (vgl. Abbildung 2). Auch hier ist auf Spannungslosigkeit und gut mit Schliiffett abgedichtete Verbindungen zu achten. Nun wird der Inhalt des Kolbens langsam über stetige Erhöhung der Heizstufe auf eine Temperatur von ca. 85-90 °C gebracht und rektifiziert. Die erste Fraktion (5-10 ml) wird verworfen. Die bei 82-84 °C übertretende Hauptfraktion stellt das Endprodukt dar.

Zur Detektierung des Alkens wird mit Hilfe der BAEYER-Probe die Doppelbindung nachgewiesen. Zur Durchführung dieses Tests wird ca. 1 ml einer Testreagenz aus 3 Teilen 0,05 mol/l KMnO_4 und 2 Teilen 2 mol/l Sodalösung hergestellt. Dazu werden 4-8 Tropfen der zu untersuchenden Substanz gegeben. Bei Vorhandensein einer Doppelbindung entfärbt sich das Testreagenz und Braunstein fällt als brauner Niederschlag aus. Anschließend muss das Cyclohexen erneut getrocknet werden. Zur Ermittlung der Reinheit des Endproduktes wird der Brechungsindex bestimmt.

Hinweis zum Umgang mit Schliiffett:

Die Schliiffverbindungen sollten nicht zu stark gefettet werden. Es empfiehlt sich, nur an der oberen Hälfte des Schliiffkerns einen schmalen Fettring anzubringen, damit kein Fett ins innere gelangt und den Reaktionsansatz verunreinigt. Ein gut gefetteter Schliiff sollte durchsichtig sein!

3.2 Aufgabenstellung

Es ist die theoretische und praktische Masse von Cyclohexen zu bestimmen und daraus die Ausbeute zu berechnen. Zur Reinheitsbestimmung ist der Brechungsindex zu bestimmen und anzugeben. Das Präparat ist mit allen notwendigen Daten (Name, Matrikel-Nr., Brechungsindex etc.) zu beschriften und dem Laborleiter abzugeben.

3.4 Versuchsprotokoll

1. Versuchsschritt	Messergebnis
--------------------	--------------

Destillation:	Masse Cyclohexanol in g:	$m_{\text{Cyclohexanol}}$	=
	Masse Phosphorsäure in g:	$m_{\text{Phosphorsäure}}$	=
	Gesamtmasse in g:	m_{Gesamt}	=
	Dauer in min:	$t_{\text{Destillation}}$	=

Phasentrennung:	Masse Kochsalz in g:	m_{NaCl}	=
	Volumen Sodalsg. in ml:	V_{Soda}	= ca.

Trocknen:	Masse Natriumsulfat in g:	$m_{\text{Natriumsulfat}}$	=
	Masse 1. Versuchsschritt in g:	$m_{1.\text{Tag}}$	=

2. Versuchsschritt	Messergebnis
--------------------	--------------

Filtration:	Masse Erzeugnis 2 in g:	m_{E2}	=
	Brechungsindex Destillat:	$n_D^{25}(\text{DE})$	=

Rektifikation:	Masse Erzeugnis 3 in g:	m_{E3}	=
	Brechungsindex Rektif.:	$n_D^{25}(\text{RF})$	=

4 Stoffwerttabelle

Stoff	Dichte in kg/m^3	Siedepunkt in $^{\circ}\text{C}$	Brechungsindex
Cyclohexanol	937,6 (37 $^{\circ}\text{C}$)	160,0	$n_D^{37} = 1,461$
Cyclohexen	811,2 (20 $^{\circ}\text{C}$)	83,3	$n_D^{20} = 1,4464$

5 Geräte und Chemikalien

Geräte:	1 Becherglas 100 ml
	3 Rundkolben 100 ml, 250 ml
	1 VIGREUX-Kolonnen
	1 Scheidetrichter
	1 Liebig-Kühler
	1 Magnetrührer (Rühren u. Heizen)
	2 PT100-Messfühler
	1 Schliffthermometer (0-150 °C)
	1 Laborrelais
	1 Laborständer (Hebebühne)
	1 Trockenrohr (zum Filtrieren)
	1 Topf (Ölbad)
	1 Tropftrichter mit Druckausgleich
	1 Refraktometer mit Umwälzthermostat
	1 Trichter
	Schliff fett
	Glaswolle
Chemikalien:	Cyclohexanol
	Cyclohexen
	Phosphorsäure (konz.)
	Natriumcarbonat
	Natriumsulfat (wasserfrei)
	Kaliumpermanganat
Anzusetzende Lösungen:	Sodalösung (2 mol/l)
	Kaliumpermanganatlösung (0,05 mol/l)
	Natriumcarbonatlösung (2 mol/l)

6 Literatur

D'Ans/Lax

Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Band II), 4. Auflage
Springer-Verlag (1992)

Beyer/Walter

Lehrbuch der Organischen Chemie, 24. Auflage
S. Hirzel Verlag Stuttgart (2004)

Latscha/Klein
Organische Chemie, 5. Auflage
Springer-Verlag (2002)

Fischer, Hanns
Praktikum in Allgemeiner Chemie, 2. Auflage
Teil 2: Organische und Physikalische Chemie
VCH (1995)

Notizen: