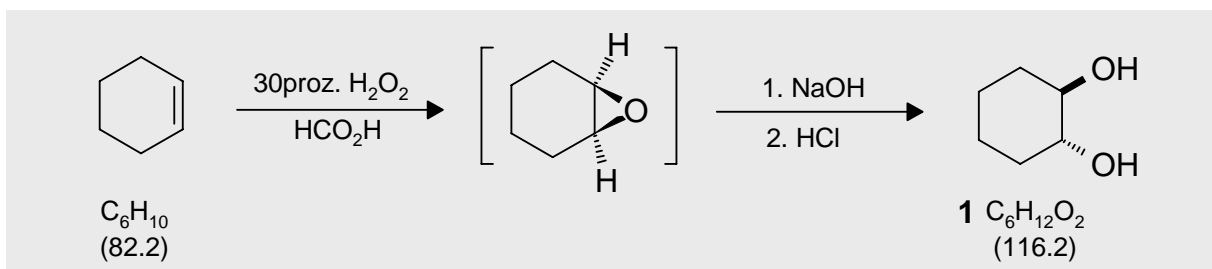


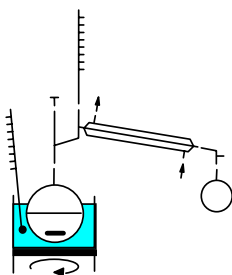
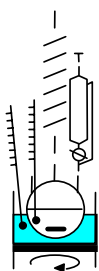
### 3.3.1 Epoxidierung von Cyclohexen mit Wasserstoffperoxid/Ameisensäure und Hydrolyse des intermediär gebildeten Cyclohexenoxids zu *rac-trans*-1,2-Cyclohexandiol (1)



**Arbeitsmethoden:** Destillation, Umkristallisation

#### Chemikalien

Cyclohexen	Sdp. 83 °C, $d = 0.81$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 90 hPa.
Ameisensäure (98 proz.)	Sdp. 101 °C, $d = 1.22$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 42 hPa. Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Wasserstoffperoxid	30proz. wässrige Lösung (Perhydrol), $d = 1.11$ g/ml. Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen. In Reaktionslösungen muss überschüssiges Wasserstoffperoxid vor der destillativen Aufarbeitung vernichtet werden.
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, $d = 0.90$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 9 hPa.



#### Durchführung

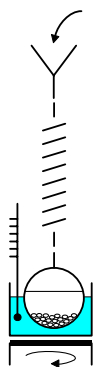
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einen 250-ml 3-Hals-Kolben mit Magnetrührstab, kleinem Tropftrichter, Innenthermometer und Rückflusskühler gibt man eine Mischung von 50 ml 98 proz. Ameisensäure und 50.0 mmol (5.10 ml) 30 proz. Wasserstoffperoxid. Unter Rühren tropft man innerhalb von 5 Minuten 55.0 mmol (4.52 g, 5.6 ml) Cyclohexen zu.<sup>1</sup> Anschließend wird im Wasserbad 2 h auf 60–70 °C erwärmt. Ein Tropfen der Reaktionslösung wird mit Kaliumiodid-Stärke-Papier geprüft, beim Auftreten einer Farbreaktion (tiefbraun) lässt man bis zur vollständigen Umsetzung des Wasserstoffperoxids weiterreagieren.

Anschließend wird der Rückflusskühler durch eine einfache Destillationsbrücke ersetzt und Wasser und Ameisensäure unter vermindertem Druck (ca. 50–10 hPa) vollständig abdestilliert ( $\rightarrow E_1$ ). Die Destillationsbrücke wird erneut durch einen Rückflusskühler ersetzt. Man gibt 20 ml 20proz. Natronlauge zum Destillationsrückstand und erhitzt unter Rühren 45 Minuten im siedenden Wasserbad.<sup>2</sup> Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Salzsäure und destilliert das Wasser vollständig unter vermindertem Druck ab ( $\rightarrow E_2$ ).

#### Isolierung und Reinigung

Der Rückstand wird viermal mit je 30 ml Essigsäureethylester bei 60 °C im Wasserbad unter kräftigem magnetischen Rühren gründlich extrahiert, vom unlöslichem Rückstand wird abdekantiert.<sup>3</sup> Die Extrakte werden vereinigt und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert ( $\rightarrow R_1$ ). Der kristallisierende Destillationsrückstand ist das rohe Diol **1**; Rohausbeute (ca. 90 %) und Schmelzpunkt (90–98 °C) werden bestimmt.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ( $\rightarrow E_3$ )

Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK < 2) ( $\rightarrow E_3$ )

Toluol (Sdp. 111 °C, DK 2.3) ( $\rightarrow E_3$ )

Man kristallisiere aus Cyclohexan um (Mutterlauge  $\rightarrow E_3$ ). Ausbeute und Schmelzpunkt der reinen Verbindung werden bestimmt. Ausbeute an **1**: 75–84%, Schmp. 102–104 °C.

- 1 Ist eine Änderung der Temperatur zu beobachten, wie verhalten sich die Phasen?
- 2 Wozu wird mit Natronlauge erhitzt?
- 3 Welchem Zweck dient diese Operation? Weshalb wird nicht auf einmal mit 120 ml Solvens extrahiert? (siehe "Arbeitsmethoden").

### Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

**E<sub>1</sub>**: Abdestillierte, wässrige Ameisensäure: Nach Neutralisation  $\rightarrow$  Entsorgung (RH mit H<sub>2</sub>O).

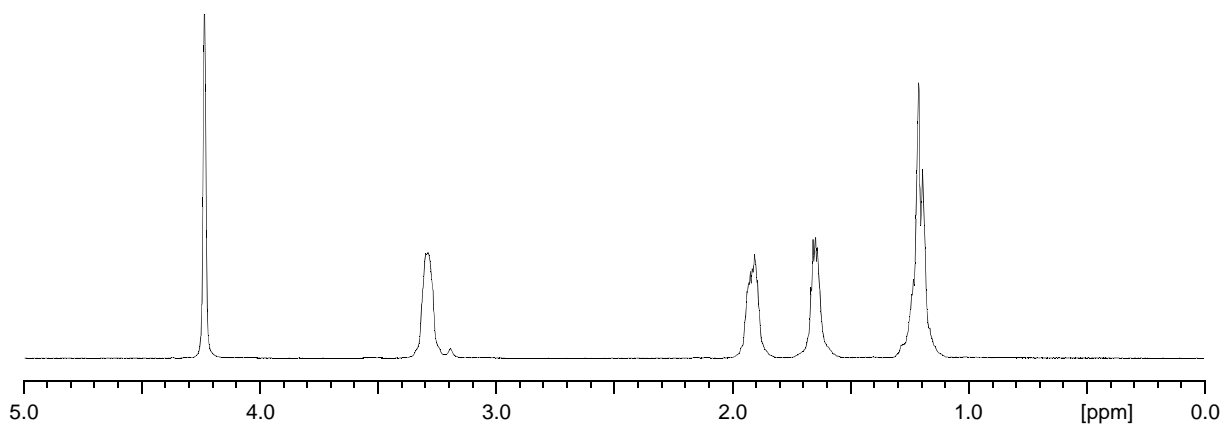
**E<sub>2</sub>**: Wässriges Destillat  $\rightarrow$  Abwasser.

**E<sub>3</sub>**: Mutterlaugen  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

**R<sub>1</sub>**: Abdestilliertes Lösungsmittel  $\rightarrow$  Recycling (Essigsäureethylester).

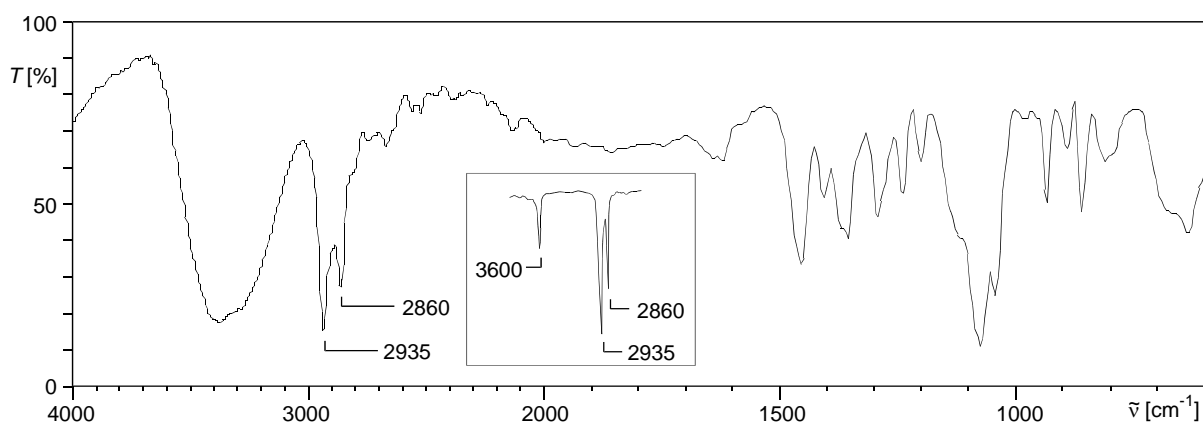
### Auswertung des Versuchs

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.08\text{--}1.33$  (4 H), 1.65 (2 H), 1.91 (2 H), 3.29 (2 H), 4.24 (2 H).

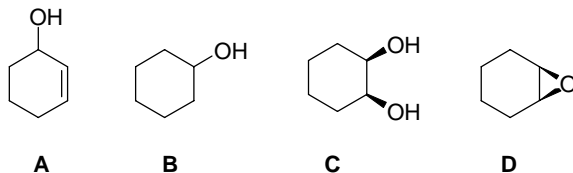


<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.36$  (CH<sub>2</sub>), 32.91 (CH<sub>2</sub>), 75.62 (CH).

IR-Spektrum von **1** (KBr):



- \* Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.
- \* Welche Funktion hat die Ameisensäure? Weshalb versagt die Reaktion, wenn Essigsäure statt Ameisensäure eingesetzt wird?
- \* Man vergleiche das Ergebnis mit dem von [Versuch 3.3.3](#).

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**

- \* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Zahlreiche, auch substituierte Alkene lassen sich nach dieser Methode in Oxirane und deren Folgeprodukte überführen.<sup>[1,2]</sup> Lediglich elektronenarme Doppelbindungen erfordern stärkere Oxidationsmittel, z.B.  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ .<sup>[1,2]</sup>

Die Ringöffnung der Oxirane durch starke Nucleophile, wie z.B.  $\text{OH}^-$ , erfolgt problemlos und stereoselektiv. Säurekatalyse ermöglicht den Angriff schwacher Nucleophile, z.B.  $\text{ROH}$ ,  $\text{RCO}_2\text{H}$ .<sup>[2]</sup> Dieser Versuch basiert auf Lit. [3].

[1] „*Methoden der Organischen Chemie*“ (*Houben-Weyl*), Band 6/1a/1 (Hrsg. H.E. Krapf), G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1979**, S. 616 ff.

[2] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 1387–1393; 1383–1387.

[3] A. Roebuck, H. Adkins in *Organic Syntheses Coll. Vol. 3* (Hrsg. E.C. Horning), J. Wiley & Sons, New York, **1955**, S. 217.