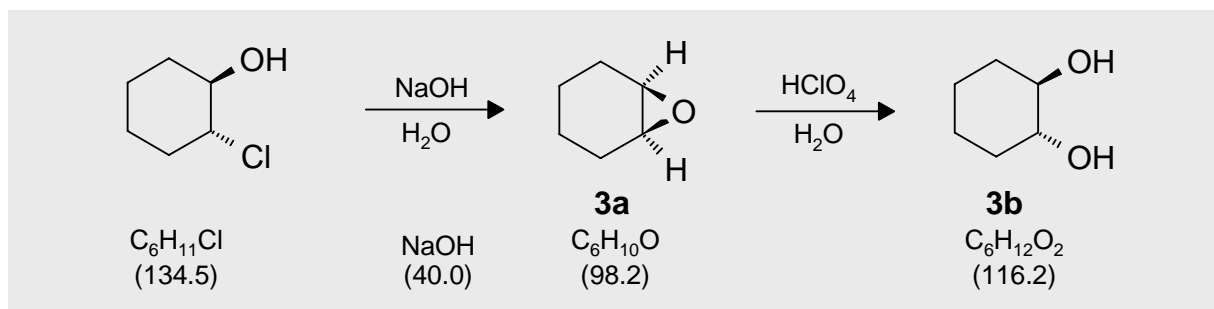


3.3.3 Base-induzierte Dehydrohalogenierung des *trans*-2-Chlorcyclohexanols zum Oxiran (**3a**), saure Hydrolyse von **3a** zu *trans*-1,2-Cyclohexandiol (**3b**)



Arbeitsmethoden: Destillation

Chemikalien

trans-2-Chlorcyclohexanol Sdp. 84–86 °C/16 hPa, $d = 1.15$ g/ml; wird in [Versuch 3.3.2](#) hergestellt.
 Perchlorsäure (60%) **Verursacht schwere Verätzungen**; sofort mit viel Wasser abspülen.
tert-Butylmethylether Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

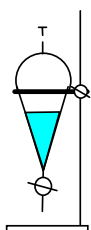
Umsetzung von *trans*-2-Chlorcyclohexanol mit NaOH zu **3a**



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

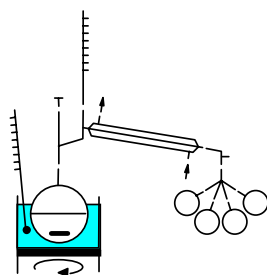
In einem eingespannten 100-ml-Erlenmeyerkolben werden 0.180 mol (7.2 g) NaOH in 40 ml Wasser gelöst. Man tropft jetzt rasch unter kräftigem Rühren 0.150 mol (20.17 g, 17.54 ml) *trans*-2-Chlorcyclohexanol zu und rührt intensiv eine Stunde bei Raumtemperatur.¹



Isolierung und Reinigung

Die organische Phase des Reaktionsgemisches² wird im Scheidetrichter abgetrennt, die Wasserphase ($\rightarrow \text{E}_1$) zweimal mit je 15 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die Etherphasen und das ölige Reaktionsprodukt werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Man saugt vom Trockenmittel über einen kleinen Büchnertrichter ab ($\rightarrow \text{E}_2$), überführt die Lösung in einen tarierten 100-ml-Kolben und destilliert das Solvens langsam³ ab ($\rightarrow \text{R}_1$). Der Rückstand stellt das Rohprodukt **3a** dar, man bestimme die Rohausbeute (ca. 85 %).

Das Rohprodukt wird jetzt im Ölbad bei Normaldruck langsam fraktionierend destilliert. Um die Überhitzung im Kolben möglichst gering zu halten, werden Kolbenhals und Aufsatz mit Alufolie isoliert. Man führe ein Destillationsprotokoll. Innerhalb von 1–2 °C übergangende Fraktionen werden vereinigt. Die Ausbeute an Reinform **3a** wird bestimmt ($\rightarrow \text{E}_3$). Ausbeute an **3a**: 70–77%, Sdp. 130–133 °C, $n_D^{20} = 1.4519$.



¹ Was ist zu beobachten?

² Wie unterscheidet man die organische von der wässrigen Phase?

³ Weshalb wird das Lösungsmittel unter diesen Bedingungen abdestilliert, welche Gefahr besteht beim "abrotieren" bei vermindertem Druck?

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

R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → **Recycling** (*tert*-Butylmethylether).

E₁: Wässrige Phase → **Entsorgung** (H₂O mit RHal/Halogenid).

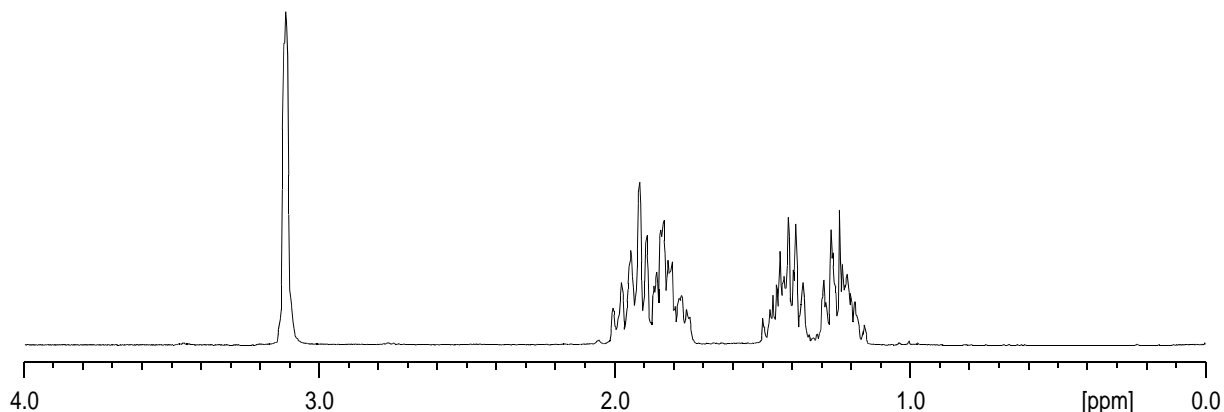
E₂: Verunreinigtes Trockenmittel → **Entsorgung** (Anorg. Feststoffe).

E₃: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen → **Entsorgung** (RH).

Auswertung des Versuchs

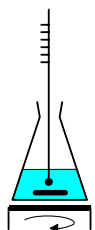
Mit dem Produkt **3a** wird ein qualitativer Halogennachweis nach Beilstein durchgeführt (Abzug!).

¹H-NMR-Spektrum von **3a** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.16–1.50 (4 H), 1.75–2.06 (4 H), 3.12 (2 H).



¹³C-NMR Spektrum von **3a** (22.64 MHz, CDCl₃): δ = 19.39 (CH₂), 24.40 (CH₂), 52.03 (CH).

Säurekatalysierte Hydrolyse von **3a** zu **3b**



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

1.90 g **3a** werden in einem eingespannten 100-ml-Erlenmeyerkolben in 40 ml Wasser suspendiert, unter kräftigem Rühren (Magnetrührer) gibt man 3–5 Tropfen 60 proz. Perchlorsäure zu.⁴ Man rührt weiter, bis das Reaktionsgemisch homogen ist (etwa 30 Minuten).

Isolierung und Reinigung

Nach dem Neutralisieren mit 2 M Natronlauge⁵ wird das Wasser unter vermindertem Druck abgezogen (→ **E**₄), Ausbeute (ca. 82%) und Schmelzpunkt des Rohprodukts werden bestimmt.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) (→ **E**₆)

Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) (→ **E**₅)

Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK >2) (→ **E**₅)

Der trockene Rückstand wird aus wenig Ethanol umkristallisiert (→ **E**₅).⁶ Man bestimmt Ausbeute und Schmelzpunkt von **3b**. Ausbeute an **3b**: 65–75%, Schmp. 102–104 °C.

⁴ Man beobachte die Temperatur bei der Zugabe!

⁵ Kontrolle?

⁶ Besteht der Rückstand nur aus dem organischen Reaktionsprodukt?

Hinweise zur Entsorgung (E)

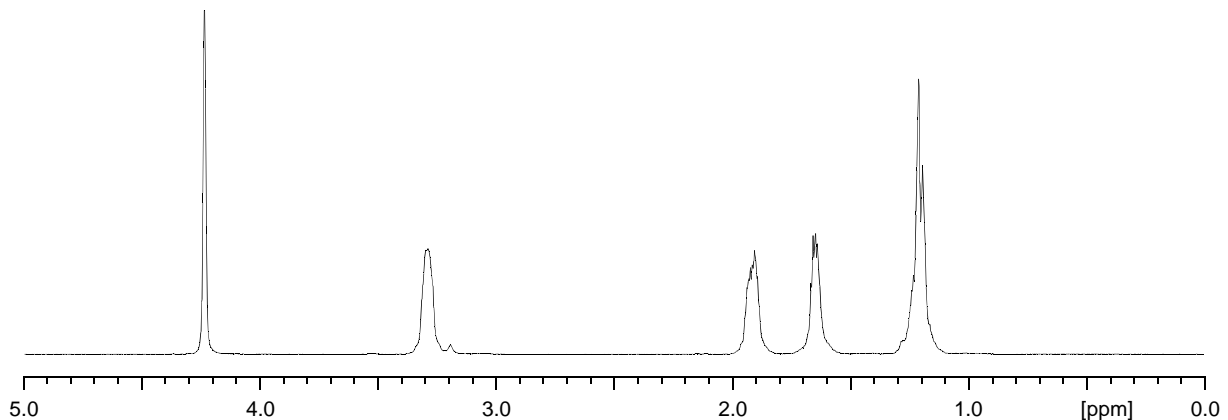
E₄: Abdestilliertes Wasser → Abwasser.

E₅: Wasserfreie Mutterlaugen → Entsorgung (RHal).

E₆: Wässrige Mutterlauge → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

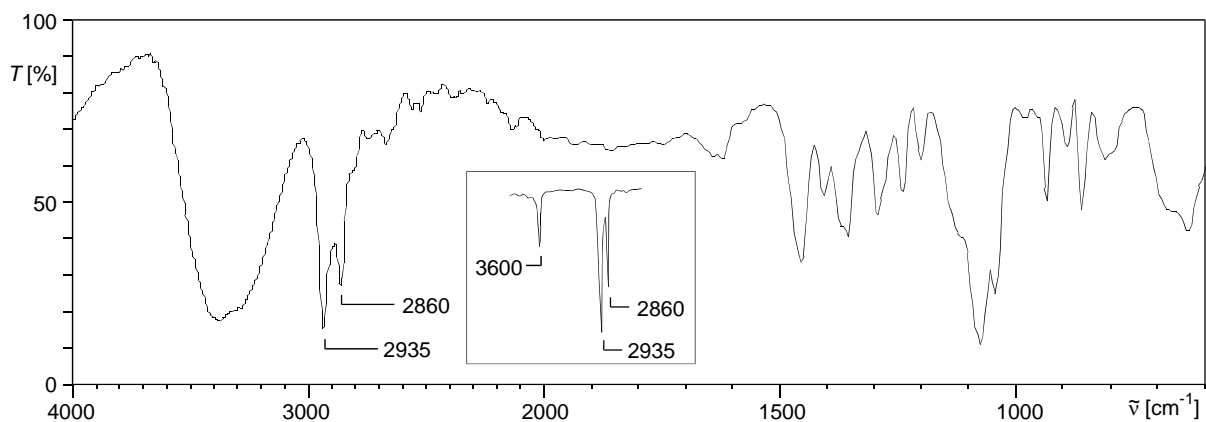
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **3b** (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.08–1.33 (4 H), 1.65 (2 H), 1.91 (2 H), 3.29 (2 H), 4.24 (2 H).



¹³C-NMR Spektrum von **3b** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.36 (CH₂), 32.91 (CH₂), 75.62 (CH).

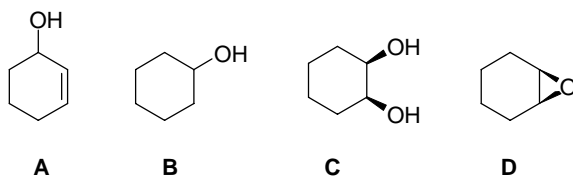
IR-Spektrum von **3b** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **3a** und **3b** führenden Reaktionsmechanismus.

* Man vergleiche jetzt Schmelzpunkt und die Spektren von **3b** mit **1** (Versuch 3.3.1) und **2** (Versuch 3.3.2).

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–D** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die vorliegende Reaktionsfolge, die stereoselektiv zu einer 1,2-*trans*-Dihydroxylierung von Alkenen führt, verläuft unter den passenden sterischen Voraussetzungen an vielen Beispielen recht glatt. Mit Perchlorsäure als Protonenquelle für die säurekatalysierte Ringöffnung des Oxirans werden Nebenreaktionen minimiert.^[1]

- [1] „*Methoden der Organischen Chemie*“ (*Houben-Weyl*), Band 6a/1/1 (Hrsg. H.E. Kropf). G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1979**, S. 357.
- [2] Literatur zu **3a**: A.E. Osterberg in *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* (Hrsg. H. Gilman, A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1941**, S. 185–186.
- [3] Literatur zu **3b**: S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2792–2795.