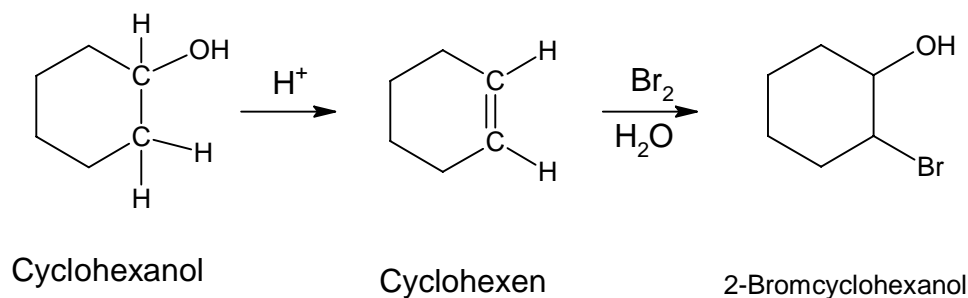


Versuch Nr. 004

Eliminierung von Wasser aus Cyclohexanol



Chemikalien

Name	Formel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Bemerkung
Cyclohexanol	$C_6H_{12}O$	2 mL	20/22 - 37/38	S24/25	X_n	
Phosphorsäure 85%	H_3PO_4	1 mL	34	26-45	C	
Bromwasser	Br_2 in Wasser (5%)	5 mL				

Materialien

2 Reagenzgläser
 2 einfach durchbohrte Stopfen
 2 Winkelrohre
 Ölbad mit Heizplatte oder Heißluftfön
 Stativmaterial

Versuchsdurchführung

Man baut eine Apparatur aus zwei Reagenzgläsern auf, so dass im ersten entstehendes Gas durch eine Lösung im zweiten Reagenzglas geleitet wird; in dieses zweite Reagenzglas gibt man das Bromwasser.

Anschließend gibt 2 ml Cyclohexanol in das erste Reagenzglas; versetzt den Alkohol mit 1 mL 85%iger Phosphorsäure und erhitzt. Das gebildete Gas wird in das zweite Reagenzglas geleitet, das mit Bromwasser gefüllt ist.

Nach Versuchsende ist die Verbindung zwischen beiden Reagenzgläsern zu unterbrechen, damit das Bromwasser nicht in das sich abkühlende Reagenzglas mit der Phosphorsäure gesaugt wird.

Beobachtung

Nach einiger Zeit entfärbt sich die Bromlösung.

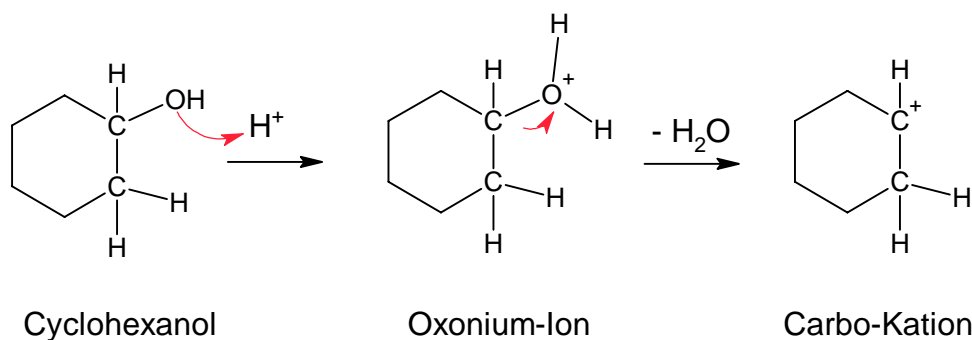
Entsorgung

Neutral in die Organikabfälle.

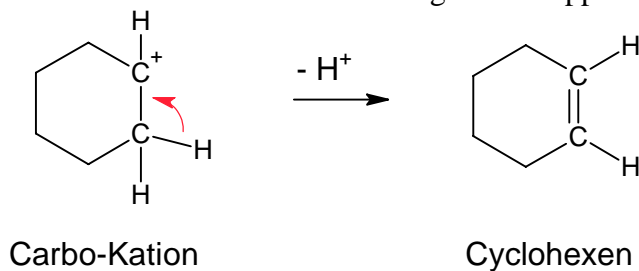
Fachliche Analyse

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Eliminierung des E1-Typs.

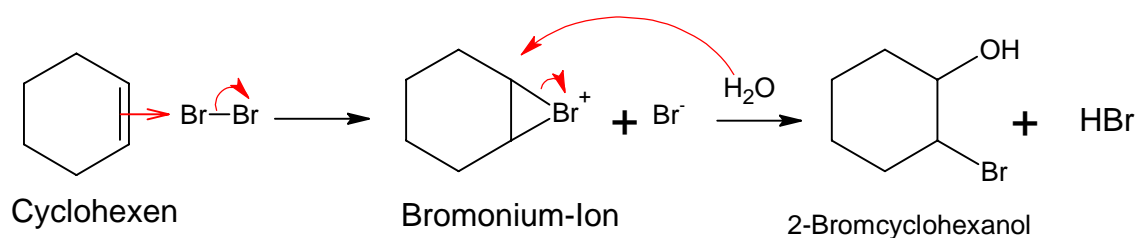
Dabei wird die Hydroxy-Gruppe des Alkohols durch Protonierung in eine bessere Abgangsgruppe überführt und als Wasser abgespalten. Dadurch entsteht als Zwischenprodukt ein Carbo-Kation.



Das Carbo-Kation wird durch die zwei benachbarten CH₂-Gruppen stabilisiert. Anschließend kommt es zu einer Abspaltung eines Protons an einem benachbarten Kohlenstoffatom unter Ausbildung einer Doppelbindung.



Durch die Abspaltung der OH-Gruppe wird das Molekül unpolarer und der Siedepunkt sinkt von 160 ° C (Cyclohexanol) auf 83 ° C (Cyclohexen), so dass sich das Produkt durch Erwärmen aus der Reaktionmischung entfernen lässt und in das zweite Reagenzglas gelangt. Der Nachweis eines Alkens findet dort durch das Entfärben von Bromwasser statt. Dabei greift Brom die Doppelbindung elektrophil an; das entstehende cyclische Bromonium-Ion wird dann vom Wasser nucleophil geöffnet.



Details dazu finden sich im Kapitel „Alkene“.

Die E1-Eliminierung ist eine wichtige Konkurrenz-Reaktion zur S_N1 -Reaktion. Der Weg bis zu Entstehung des Carbo-Kations ist identisch, und dann kommt es entweder zur Addition eines Nucleophils oder zur Abspaltung eines Protons.

Starke Nucleophile, eine hohe Nucleophil-Konzentration und tiefe Temperaturen (Abspaltung des Protons verlangt relativ hohe Aktivierungsenthalpie) begünstigen die Substitution. Diese Konkurrenz ist auch der Grund für die Verwendung von Phosphorsäure:

Dihydrogenphosphat-Ionen sind erheblich schlechtere Nucleophile als Chlorid-Ionen und verringern so die Gefahr einer S_N1 -Reaktion.

Didaktisch-methodische Analyse

Diese Reaktion ist nach den S_N -Reaktionen das zweite Beispiel für die Umwandlung von Alkanolen in andere Stoffklassen. Man könnte sie im Anschluss an eine S_N1 -Reaktion durchführen mit der Überleitung, dass bei dem Versuch einer S_N1 -Reaktion das gewünschte Produkt, ein Halogenalkan, nur mit einer Ausbeute von z.B. 70 % entstanden sei und zu 30 % ein anderes, ebenfalls unpolares Produkt, dessen Struktur es aufzuklären gilt.

Durch den Vergleich von Substitution und Eliminierung kann man den Einfluss von Parametern wie Temperatur und Konzentration auf die Produktverteilung thematisieren und so die Schwierigkeiten der Entwicklung einer vielstufigen Synthese verdeutlichen.

Der Nachweis von Alkenen mit Bromwasser sollte den Schülern zu diesem Zeitpunkt bekannt sein, um nicht das Produkt einer unbekannteren Reaktion durch eine weitere unbekanntere Reaktion nachzuweisen.

Der Versuch wird sinnvollerweise als Demonstrationsversuch durchgeführt und ist dann innerhalb von 10 min. beendet. Während des Hochheizens kann man z.B. mit den Schülern bereits spekulieren, welche unpolare Verbindung ohne Halogenatome (Beilsteinprobe) aus Cyclohexanol entstehen könnte.

Literatur

xxx