

2.6

Herstellung und Hydroborierung von Cyclohexen

Chemikalien

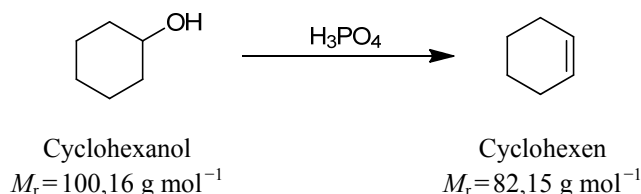
2 g (20 mmol) Cyclohexanol	R: 20, 22, 37, 38 S: 24, 27	$Fp=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Kp=164\text{ }^{\circ}\text{C}$
Phosphorsäure (85 %)	R: 34 S: 26, 36, 38, 45	
0,45 g (12 mmol) Natriumborhydrid	R: 15, 25, 34 S: 26, 36, 37, 39, 43, 45	
2 g (24,6 mmol) Cyclohexen	R: 10, 20 S: 25	$Kp=83\text{ }^{\circ}\text{C}$
THF	R: 11, 19, 36, 37 S: 16, 29, 33	$Kp=66\text{ }^{\circ}\text{C}$
2,13 g (15 mmol) Bortrifluorid-Etherat	R: 14, 15, 34 S: 26, 28, 36, 37, 39, 45	
Wasserstoffperoxid (30%)	R: 36, 38 S: 3, 28, 36, 39, 45	
Ether	R: 12, 19 S: 9, 16, 29, 33	$Kp=34-35\text{ }^{\circ}\text{C}$
MTBE	R: 11, 36, 37, 38 S: 9, 16, 26, 33, 36, 39	$Kp=55\text{ }^{\circ}\text{C}$
Natriumhydroxid	R: 34 S: 2, 26, 27, 37, 39	
Magnesiumsulfat	R: – S: 22, 24, 25	

R 10:	Entzündlich
R 11:	Leichtentzündlich
R 12:	Hochentzündlich
R 14:	Reagiert heftig mit Wasser
R 15:	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R 19:	Kann explosionsfähige Peroxide bilden
R 20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 22:	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 25:	Giftig beim Verschlucken
R 34:	Verursacht Verätzungen
R 36:	Reizt die Augen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
S 2:	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 3:	Kühl aufbewahren
S 9:	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 16:	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 22:	Staub nicht einatmen
S 24:	Berührung mit der Haut vermeiden
S 25:	Berührung mit den Augen vermeiden
S 26:	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
S 27:	Beschmutzte, getränkte Kleider sofort ausziehen
S 28:	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen

- S 29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
 S 33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
 S 36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
 S 39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
 S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

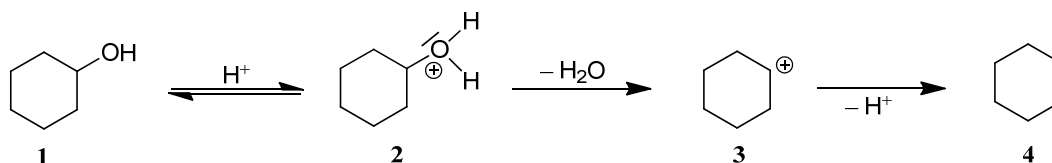
Herstellung von Cyclohexen

Reaktionsgleichung:



Reaktionsmechanismus:

Die hier durchgeführte β -Eliminierung von Cyclohexanol **1** verläuft nach dem E1 Mechanismus, begünstigt durch eine hohe Temperatur und Säurekatalyse. Die Hydroxy-Gruppe wird im ersten Schritt reversibel protoniert und unter Wasserabspaltung der protonierten Spezies **2** bildet sich ein sekundäres Carbenium-Ion **3** aus, welches sich durch Protonenabspaltung zum Cyclohexen **4** stabilisiert.



Durchführung:

In einer Destillationsapparatur wurden 2 g Cyclohexanol und 1 g 85%ige Phosphorsäure vorgelegt und erhitzt. In etwa einer dreiviertel Stunde destillierte das Produkt über und wurde anschließend in etwa 20 mL Ether aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und fraktioniert destilliert.

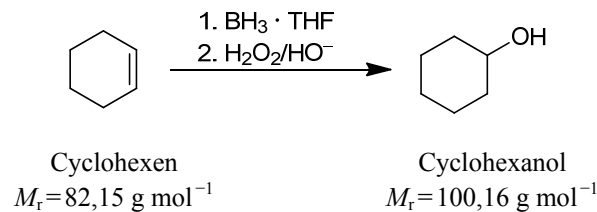
Auswertung:

Fraktion:	1	2	3
Temperaturintervall:	30-40 °C	40-75 °C	75-85 °C
Gewicht des Destillats:	4,70 g	3,92 g	1,22 g
Brechungsindex des Destillats (n_D^{22}):	1,355	1,362	1,409
Einwaage an Cyclohexanol:	2,00 g (20 mmol)		
theoretische Ausbeute an Produkt:	1,64 g		
Literaturausbeute:	1,13 g (69% der Theorie)		
experimentelle Ausbeute:	1,22 g (14,9 mmol; 74,4% der Theorie, 107,9% der Literatur)		
Brechungsindizes (n_D^{20}):			
Cyclohexen:	1,446		
Diethylether	1,353		
Produkt:	1,409 ± 0,005		

Zwar war aufgrund der Siedepunkte von Cyclohexen und Diethylether kein sehr guter Trenneffekt erwartet worden, doch ist ersichtlich, dass selbst in der 3. Fraktion noch ein erheblicher Ether-Anteil vorhanden ist. Über etwaige Wechselwirkungen der Substanzen die dies u.U. erklären könnten ist nichts bekannt; somit scheint die Destillation, wohl aus zeitlichen Gründen, zu schnell durchgeführt worden zu sein.

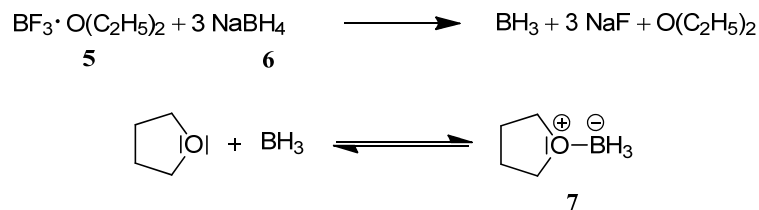
Hydroborierung von Cyclohexen

Reaktionsgleichung:

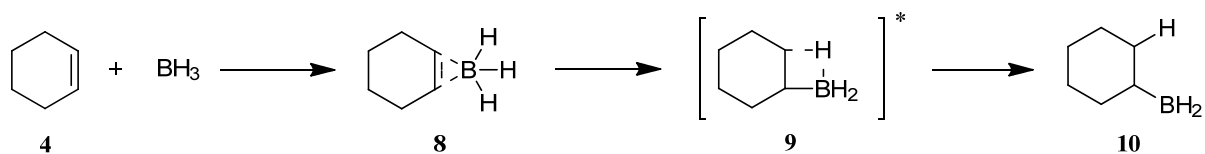


Reaktionsmechanismus:

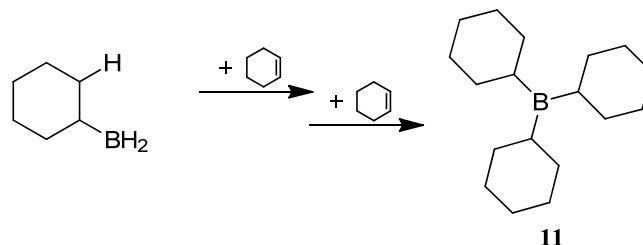
Das für die Hydroborierung benötigte Boran, eine Elektronenmangelverbindung, wird aus Bortrifluorid-Etherat **5** und Natriumborhydrid **6** *in situ* hergestellt; im Reaktionsgemisch liegt es im Komplex mit THF **7** vor.



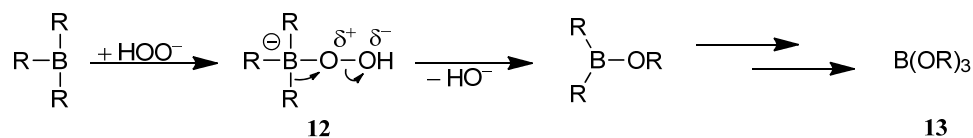
Boran lagert sich im ersten Schritt elektrophil unter Ausbildung eines Addukts **8** an die Doppelbindung des Cyclohexens **4** an. Nach Durchlaufen des *syn*-periplanaren Übergangszustandes **9** entsteht ein Alkylboran **10**.



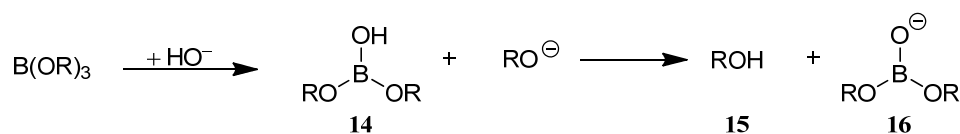
Analog bildet sich aus dem Monoalkylboran zuerst das Bis- und anschließend das Trisalkylboran **11**.



Durch Zugabe von Wasserstoffperoxid erfolgt die Anlagerung eines Perhydroxy-Anions an **12**. Durch Umlagerung einer Alkylgruppe und Abspaltung eines Hydroxyd-Ions entsteht ein Ester; durch zweimalige Wiederholung dieser Reaktionsfolge wird ein Trialkylborat **13** gebildet.



Durch Lauge wird aus dem Trialkylborat ein Cyclohexanolat-Ion freigesetzt, das von **14** ein Proton unter Ausbildung des Cyclohexanols **15** und des Borat-Ions **16** übernimmt. Erneut wird dieser Schritt zweimal wiederholt, so dass abschließend das Cyclohexanol und das Borat-Ion, als Natriumborat, vorliegt.



Durchführung:

In einer trockenen Apparatur, die vorher über Nacht im Trockenschrank getrocknet wurde, bestehend aus Dreihalskolben, Rückflusskühler und Tropftrichter, wurde zu einer Suspension von 1,35 g Natriumborhydrid und 6,0 g Cyclohexen in 30 ml THF 6,39 g Bortrifluorid-Etherat in 12 mL THF zugegeben. Nach etwa einer Stunde unter Rühren und Wasserkühlung wurden 7,5 mL dreimolare Natronlauge vorsichtig zugetropft. Nachdem anschließend 7,5 mL 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugesetzt und eine halbe Stunde gerührt wurde, wurde die Reaktionslösung mit 30 ml MTBE extrahiert. Die organische Phase wurde einmal mit 9 mL Wasser und einmal mit 9 mL gesättigter Kochsalzlösung extrahiert, am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Vakuum fraktioniert destilliert.

Auswertung:

Fraktion:	1
Temperaturintervall:	70-100 °C
Gewicht des Destillats:	3,36 g
Brechungsindex des Destillats (n_D^{22}):	1,464
Einwaage an Cyclohexen:	6,00 g (73,8 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	7,39 g
Literaturausbeute:	3,39 g (46 % der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	3,36 g (33,5 mmol; 45,5 % der Theorie, 99,1 % der Literatur)
Brechungsindizes (n_D^{20}):	
Cyclohexanol:	1,466
MTBE:	1,376
Produkt:	1,464 ± 0,005

Da das MTBE fast vollständig im Vakuum verdampft ist, wurde nur eine Fraktion aufgefangen, die aufgrund des großen Siedepunktunterschiedes von Cyclohexanol und MTBE sehr rein ist. Das Cyclohexanol konnte neben dem Brechungsindex daran erkannt werden, dass es sich als Feststoff schon im Kühler absetzte.

Literatur

- [1] *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, 229.
- [2] H. C. Brown, K. J. Murray, L. J. Murray, J. A. Snover, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82(16), 4233-4241.