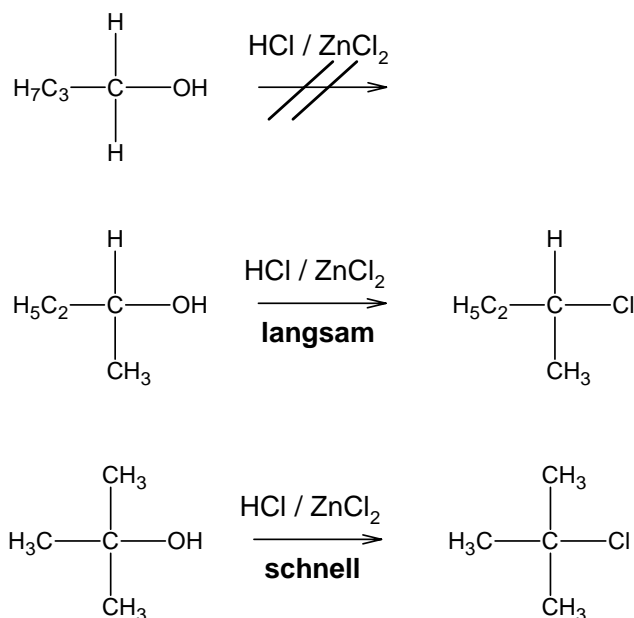


Versuch Nr. 003

Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen



Chemikalien

Name	Formel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymb.	Bemerkung
Lukas-Reagenz	ZnCl ₂ in HCl-Lsg.	18 mL	34-37	26-36/37/39	C	R- und S-Sätze von HCl konz.
1-Butanol		1 mL	10-22-41-67-37/38	13-26-46-7/9-37/39	X _n	
2-Butanol		1 mL	11-20	2-9-16	X _n , F	
2-Methyl-2-propanol		1 mL	11-20	2-9-16	X _n , F	

Herstellung von Lukas-Reagenz: 70 g wasserfreies Zinkchlorid ZnCl₂ werden in 50 mL konz. Salzsäure unter Kühlung gelöst.

Materialien

3 Reagenzgläser
Messpipetten 10 mL
Reagenzglasständer

Wenn Lukas-Reagenz zubereitet werden soll:
Messzylinder

Becherglas
Schale mit Eis

Versuchsdurchführung

In je ein Reagenzglas füllt man ein Milliliter 1-Butanol, 2-Methyl-1-propanol und 2-Methyl-2-propanol. Anschließend gibt man jeweils 6 mL des Lukas-Reagenz dazu, schüttelt die Mischung um, und wartet anschließend 5 min. ab.

Beobachtung

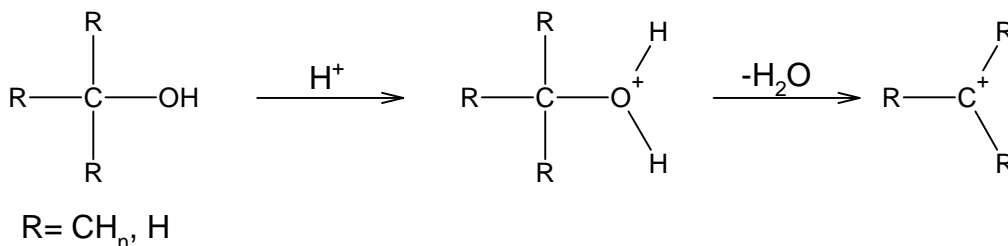
Im Reagenzglas mit dem tertiären Alkohol kommt es zu einer sofortigen Trübung und später zu einer richtigen Phasentrennung, beim sekundären Alkohol erst nach einiger Zeit zu einer Trübung. Die Lösung des primären Alkohols trüb sich auch nach längerer Zeit nicht; hier kann es lediglich zu einer leichten Dunkelfärbung kommen.

Entsorgung

Alle Produkte werden neutralisiert in den Behälter für lösungsmittelhaltige Abfälle gegeben.

Fachliche Analyse

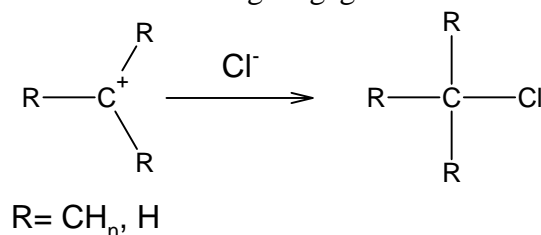
Die durchgeführten Reaktionen, mit deren Hilfe man hier einen primären, einen sekundären und einen tertiären Alkohol unterscheidet, sind nucleophile Substitutionen erster Ordnung (S_N1). Dabei wird zuerst die Hydroxy-Gruppe, die als OH^- -Gruppe eine schlechte Abgangsgruppe ist, protoniert und so in eine gute Abgangsgruppe überführt.



Ob die Abspaltung von Wasser unter Ausbildung des Carbokations (auch als Carbenium-Ion bezeichnet) stattfindet, hängt von dessen Stabilität ab (Anmerkung: Eigentlich hängt es von der Lage des Übergangszustandes ab, aber da es sich beim ersten Schritt um eine endotherme Reaktion handelt, ist der Übergangszustand gemäß Hammond-Postulat produktähnlich und wir können tatsächlich die energetische Lage der Carbokationen betrachten).

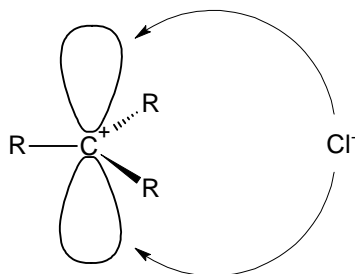
Elektronenmangelzentren wie Carbokationen werden durch benachbarte CH_n -Gruppen stabilisiert; den Schülern ist dieses Verhalten eventuell schon als induktiver Effekt (hier: elektronenschiebend, +I-Effekt) bekannt. Da beim tertiären Alkohol 2-Methyl-2-propanol das entstehende Carbokation durch **drei** Methylgruppen stabilisiert wird, bildet es sich schnell; beim sekundären Produkt wird das Carbokation durch **zwei** Methyl- bzw. Methylene-Gruppen stabilisiert; es bildet sich folglich langsamer. Beim 1-Butanol wäre ein Carbokation nur durch **eine** Methylengruppe und damit schlecht stabilisiert, so dass es sich nicht in relevantem Maße bildet. Primäre Alkohole reagieren eher nach S_N2 als nach S_N1 ; aber für eine S_N2 -Reaktion reicht die Nucleophilie des Chlorid-Ions nicht aus.

Das gebildete Carbokation wird anschließend vom Chlorid-Ion unter Bildung der entsprechenden chlororganischen Verbindung angegriffen.



Die entstehenden Halogenalkane sind, weil sie unpolarer als die entsprechenden Alkohole sind, nicht wasserlöslich und deswegen als Trübung zu erkennen.

Das Kohlenstoffatom des Carbokations ist sp^2 -hybridisiert und hat ein leeres p_z -Orbital; demzufolge ist es planarisiert. Der Angriff des Nucleophils erfolgt mit gleicher Wahrscheinlichkeit von beiden Seiten.



Eine auf der Stufe des Alkohols eventuell noch vorhandene Stereoinformation (d.h., falls das OH-Kohlenstoffatom ein stereogenes Atom war) geht verloren; aus einem enantiomerenreinen Alkohol würde eine racemische chlororganische Verbindung. 1-Butanol und 2-Methyl-2-propanol sind jedoch achirale Verbindungen und 2-Butanol wird als Racemat eingesetzt, so dass dieser Aspekt der S_N1 -Reaktion hier nicht sichtbar wird.

Im Lucas-Reagenz bildet sich aus der Protonsäure HCl und der Lewis-Säure ZnCl_2 das Tetrachlorozinkat-Anion $[\text{ZnCl}_4]^{2-} + 2 \text{H}^+$. Dieses ist noch saurer als die einzelnen Stoffe und deswegen in der Lage, die Substitution am sekundären Alkohol auszulösen.

Benannt ist Lucas-Reagenz übrigens nach dem amerikanischen Chemiker Howard J. Lucas (1885–1963), der dieses Reagenz definierte (Lit [3]).

Eine Würdigung dieses Chemikers findet sich im Lit [4].

Didaktisch-methodische Analyse

Die Nucleophile Substitution wird im Unterricht als ein wichtiges Beispiel für den Austausch einer funktionellen Gruppe mit einer anderen genutzt. Gleichzeitig wird hier eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung sichtbar, die auch zu späteren Zeitpunkten des Chemieunterrichts wichtig werden wird: die Stabilisierung von Elektronenmangelzentren.

Der Versuch klappt in den meisten Fällen und kann, wenn das Lucas-Reagenz vorhanden ist, in wenigen Minuten vorbereitet und innerhalb von 10 min durchgeführt werden. Ein Einsatz als Schülerversuch ist möglich; allerdings sollte der Lehrer abhängig vom Kurs das Zugeben von Lucas-Reagenz übernehmen.

Der Verbrauch von Chemikalien und der Materialeinsatz sind gering, so dass der Versuch empfohlen werden kann.

Reaktionsvariante

Präparative Umsetzung von 2-Methyl-2-propanol zu 2-Chlor-2-Methyl-propan

Versuchsdurchführung

In einen Scheidetrichter werden 2 mL des Methylpropanols gegeben und mit 20 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Nun wird dieses Reaktionsgemisch mehrmals kräftig geschüttelt, wobei man den Scheidetrichter zwischendurch mehrmals vorsichtig belüftet.

Nach der Phasentrennung trocknet man die organische Phase durch Zugabe von etwas Calciumchlorid.

Beobachtung

Bereits nach der Zugabe von Salzsäure und einmaligen Schütteln ist eine deutliche Phasentrennung zu beobachten.

Literatur

1. www.falk-schuch.de/protokolle/ocscript/node115.html
2. H.G. Aurich, P.Rinze *Chemisches Praktikum für Mediziner*, Stuttgart: Teubner 1997, S.121 und 123-124.
3. *Jour. of the Am. Chem. Soc.* **52**, 1930, 802-804.
4. *J. Phys. Org. Chem.* **18**, 2005, 566–571.