

# Organisch Chemisches Grundpraktikum Lehramt WS 2007/08

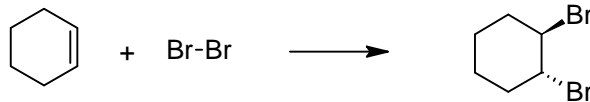
Name: Jan Schäfer

Datum: 23.11.07

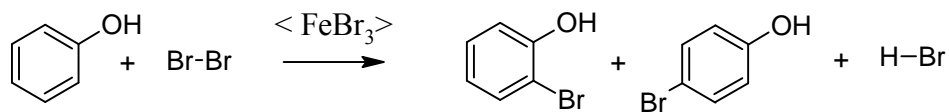
## Gruppe 3 und 4 Bromierung von Cyclohexen und Phenol im Vergleich

### Reaktionsgleichung:

Versuch 1:



Versuch 2:



### Zeitbedarf:

Vorbereitung: 10 Min.

Durchführung: 10 Min.

Nachbereitung: 10 Min.

### Eingesetzte Substanzen:

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	Gefahrensymbole	R-Sätze	S-Sätze	Einsatz in der Schule
Cyclohexen	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	4 mL	F, Xn	11-21/22	16-23-33-36/37	S1
Brom	Br <sub>2</sub>	Wenige Tropfen	T <sup>+</sup> , N, C	26-35-50	7/9-26-45-61	LV
Phenol	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> OH	4 mL	T	24/25-34	1/2-28-45	LV
Eisen (Pulver)	Fe	Spatel-sp.	F	11		S1
Bromwasser	Br <sub>2(aq)</sub>	Wenige Tropfen	T, Xi	23-24-36/38	1/2-7/9-26	S1
Natriumthiosulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	ca. 100 mL	-	-	-	S1

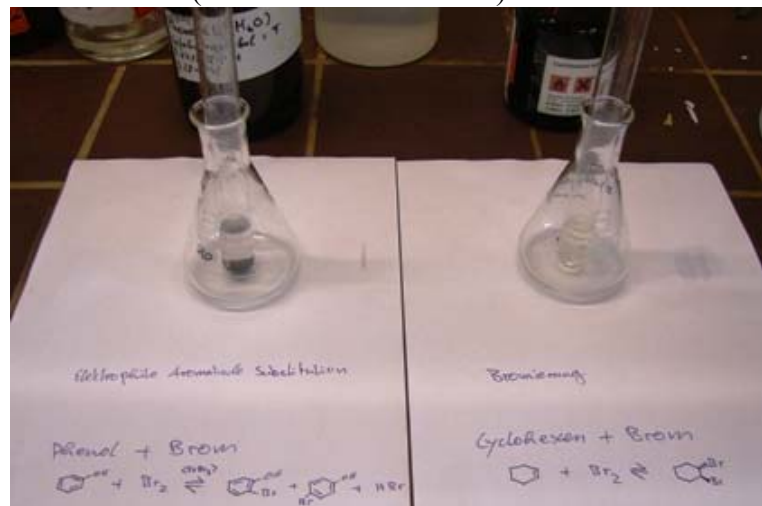
(unten: Versuchsaufbau)

### Materialien:

Für 1 u. 2 ) 2 250 mL Erlenmeyerkolben, Spatel, Pipette, Indikatorpapier, 2 Reagenzgläser

### Durchführung:

Man füllt jeweils 4 mL Cyclohexen und 4 mL Phenol in die beiden Reagenzgläser und stellt diese in die 250 mL



Erlenmeyerkolben und gibt zusätzlich zum Phenol noch eine Spatelspitze Eisenpulver, damit sich daraus der Katalysator bildet. Nun tropft man aus der Pipette jeweils ein paar Tropfen Brom in das Reagenzglas mit dem Phenol und ein paar Tropfen Bromwasser in das Reagenzglas mit dem Cyclohexen. Zum Schluss legt man ein angefeuchtetes Indikatorpapier über beide Reagenzgläser.

### Beobachtung:

Das Brom oder Bromwasser sinkt immer auf den Boden der Lösungsmittel und wenn man das Cyclohexen-Reagenzglas schüttelt, entfärbt sich das Bromwasser sehr schnell. Das Indikatorpapier ändert über dem Cyclohexen nicht seine Farbe.



(links: Phenol vor der Reaktion, rechts: Cyclohexen vor Rxn)

Im linken Phenolreagenzglas sind eine starke Reaktion und eine Gasentwicklung zu beobachten. Die anfangs durch das Brom orange Lösung entfärbt sich aber nur langsam. Das Indikatorpapier zeigt durch seine Rotfärbung die Anwesenheit von sauren Gasen an.



(links: Phenol nach der Reaktion, rechts: Cyclohexen nach Rxn)

### Entsorgung:

Das Bromphenol und das Dibromhexan kann man in die organischen Lösungsmittelabfälle mit allen Gefahrensymbolen T+ und F+ geben.

### Fachliche Analyse:

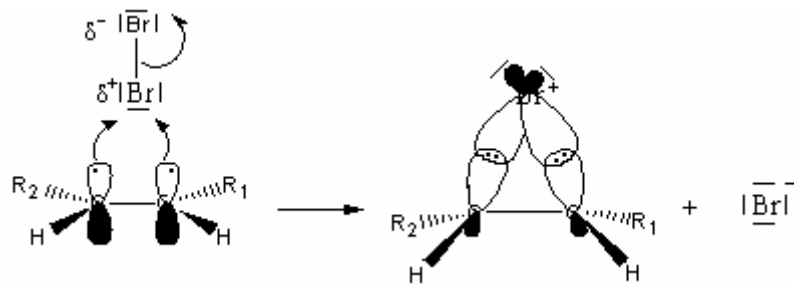
#### 1.) Elektrophile Addition von Brom an Cyclohexen

Im Gegensatz zu der katalytischen Hydrierung von Alkenen entsteht nicht das cis-1,2-Dibromcyclohexan, sondern das **trans-1,2-Dibromhexan**. Es handelt sich hierbei also um eine **anti-Addition**. Da der Angriff des Brommoleküls von beiden Seiten des Cyclohexens passieren kann ist das Produkt racemisch.

#### Mechanismus

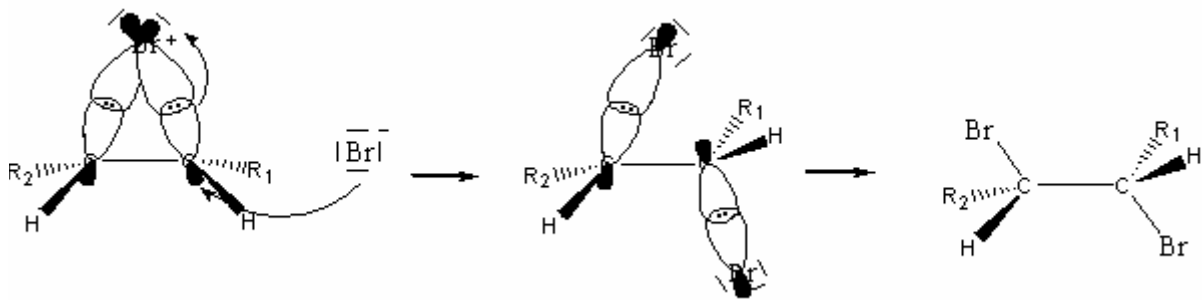
Die  $\pi$ -Elektronenwolke der Cyclohexendoppelbindung hat nucleophilen Charakter und greift das Brommolekül an einer Seite an, wobei das andere Bromatom als Bromid-Ion abgeht. Daraus entsteht ein **cyclisches Bromonium-Ion**.  $S_N2$  ähnlich substituiert das Elektronenpaar

des Cyclohexens am Brommolekül und Bromid geht als Abgangsgruppe ab. Das entstandene cyclische Bromonium-Ion ist starr und auch relativ langlebig.



(Quelle: Eigene)

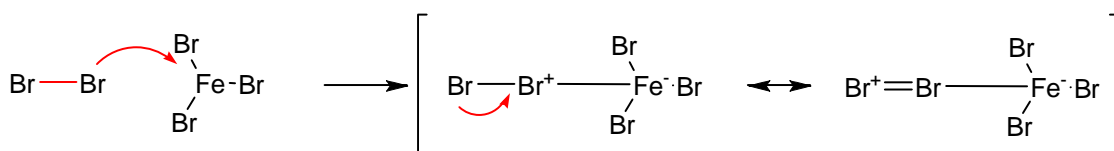
Der Angriff zur **Ringöffnung**, kann daher nur von der anderen Seite kommen. Und dies geschieht durch das gebildete Bromid-Ion. Dies geschieht auch wieder  $S_N2$  und das überbrückende Bromatom fungiert als Abgangsgruppe. Da der Angriff des Bromidions an beiden Kohlenstoffatomen gleichwahrscheinlich ist, entsteht ein **racemisches Gemisch**. Diese Ringöffnung ist somit **stereospezifisch** und es entsteht entweder (1R, 2R)-trans-1,2-Dibromhexan oder (1S, 2S)-trans-1,2-Dibromhexan



(Quelle: Eigene)

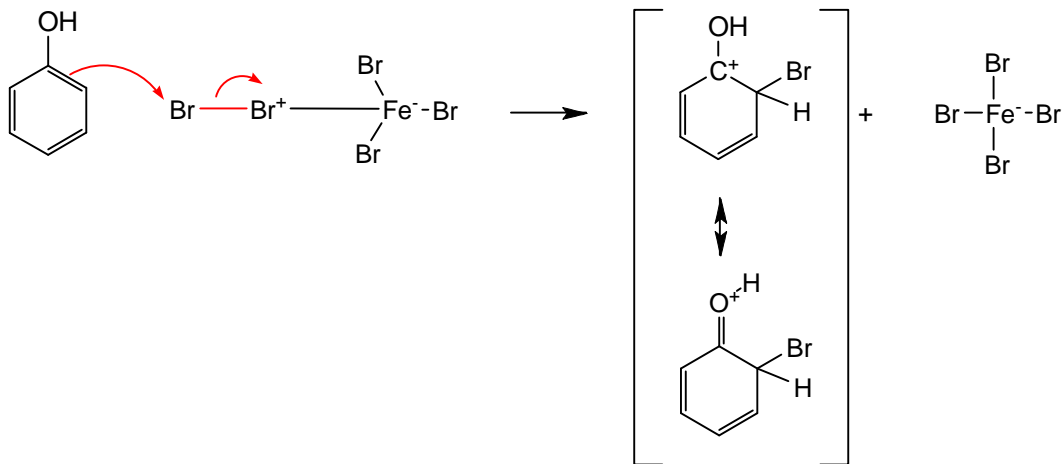
## 2.) Elektrophile aromatische Substitution von Brom an Phenol

In Gegenwart von Halogeniden sind **Aromaten sehr reaktionsträge**, da Halogene nicht elektrophil genug sind um die Aromatizität aufzuheben. Doch in Gegenwart von starken Lewis-Säuren wie Eisen(III)-Halogeniden  $FeX_3$  oder  $AlX_3$  kann man die Elektrophilie so weit erhöhen, dass es zur Reaktion kommt. Die Elektronenmangelverbindungen  $FeBr_3$  in unserem Beispiel bildet mit dem Brommolekül einen **Lewis-Säure-Base Komplex**.



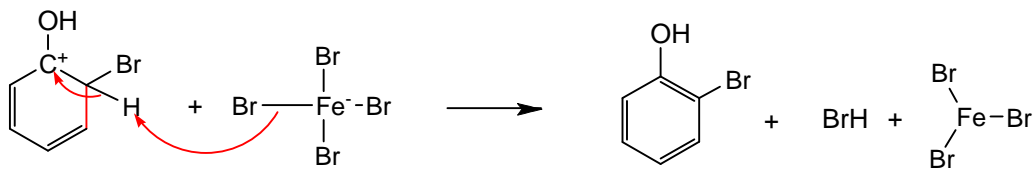
(Quelle: Eigene)

Die gute Polarisierbarkeit der Brom-Brom-Bindung durch den Komplex verleiht dem Bromatom den nötigen elektrophilen Charakter. Das terminale Bromatom greift nun bevorzugt nukleophil an der ortho oder der para-Position den Phenolring an (hier nur ortho-Angriff dargestellt), wobei das  $FeBr_4^-$  Ion als gute Abgangsgruppe fungiert. Diesen Prozess kann man als  **$S_N2$ -artige nucleophile Substitution** von  $[Br_2FeBr_3]$  durch die Doppelbindung des Phenols bezeichnen.



(Quelle: Eigene)

Das im letzten Schritt gebildete Tetrabromoferrat(III)-Ion fungiert im nächsten Schritt nun als die konjugierte Base die sie nun mal ist und entzieht dem kurzlebigen Hexadienylol-Kation ein Proton um dem **aromatischen Charakter des Ringes wieder herzustellen**. Somit entsteht das Hauptprodukt ortho-Bromphenol (und para-Bromphenol), HBr (angezeigt durch das pH-Papier) und der Katalysator FeBr<sub>3</sub> wird wieder regeneriert.



(Quelle: Eigene)

Die gesamte Reaktion ist **exotherm**, da die beiden neu gebildeten Bindungen (H-Br und Phenyl-Br) mehr Energie freisetzen als die ursprünglichen Bindungen (Br-Br und H-Phenyl). Mit Fluor reagieren Aromaten noch explosionsartig und mit Iod ist die Halogenierung schon endotherm und funktioniert nicht auf dem beschriebenen Weg.

Die Hydroxylgruppe wirkt in diesem Fall noch sehr beschleunigend auf die Reaktion, weil sie einen +M-Effekt bewirkt, somit die Elektronendichte am Ring erhöht und somit die Reaktionsgeschwindigkeit enorm steigert (Faktor 1000 im Vergleich zu Benzol). Durch die Formulierung der Mesomeren Grenzformeln des Phenols wird schnell klar das die Hydroxylgruppe eine ortho und para-dirigierende Gruppe darstellt und somit entsteht ein Isomerenproduktgemisch von ca. 40 % ortho-Bromphenol, 58 % para-Bromphenol und nur ca. 2% das weniger bevorzugte meta-Bromphenol.

### Didaktische Analyse:

#### Versuch 1

Den Versuch 1 würde man in der **10G.2.5** ansiedeln oder im Grundkurs (GK) der **11G.1.1** insoweit dies nicht schon in der 10G.2.5 behandelt worden ist. Hier werden die Reaktionen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe behandelt und unter anderem auch den Reaktionstyp der Addition von X<sub>2</sub> an Doppelbindungen. Die Addition von Brom kann man somit auch als **Nachweißreaktion für Doppelbindungen** oder im Allgemeinen für Olefine verwenden.

Der Versuch ist sogar **als Schülerversuch durchführbar**.

Der apparative Aufwand dieses Versuches ist sehr gering und alle Materialien sollten an jeder Schule vorhanden sein.

Der finanzielle Aufwand ist auch nicht hoch.

Der Versuch ist einfach in der Durchführung und die Effekte sind gut zu beobachten, da Bromwasser noch intensiv farbig ist und die Entfärbung auch sehr zügig und deutlich zu sehen ist.

## Versuch 2

Den Versuch 2 würde man **fakultativ im Grundkurs der 11G.1.5** machen in Anlehnung an die Herstellung von Sprengstoffen (Nitrierung). Im **11G1.5 LK ist dieser Versuch Pflicht** als typische Substitutionsreaktion des Benzols.

Der Versuch ist leider **nicht als Schülerversuch durchführbar**, da Brom und Phenol nicht in die Hände von Schülern gelangen dürfen.

Der apparative Aufwand dieses Versuches ist sehr gering und alle Materialien sollten an jeder Schule vorhanden sein.

Der finanzielle Aufwand ist auch nicht hoch.

Der Versuch ist einfach in der Durchführung und die Effekte sind nicht immer gut zu beobachten, da die Entfärbung des Broms aufgrund der Katalysatorschmiere kaum zu sehen ist. Auch die Färbung des Indikatorpapiers ist nicht immer leicht zu sehen.

### Literatur:

- <http://www.chids.de>
- Organische Chemie, K. Peter C. Vollhardt, Wiley-VCH (Vierte Auflage), 2005 (Versuch 1: Seite 575, Versuch 2: Seite 781)