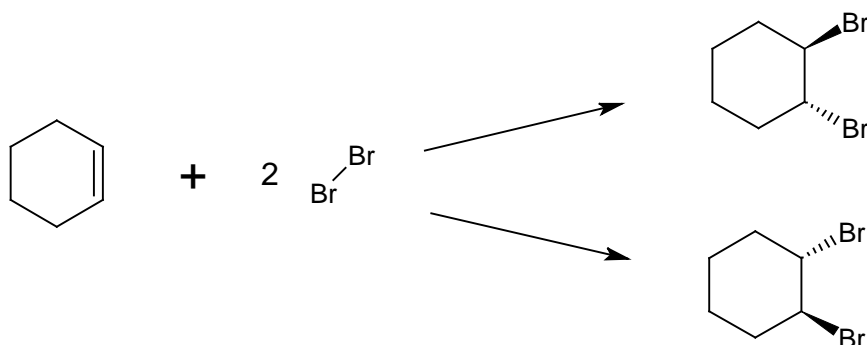
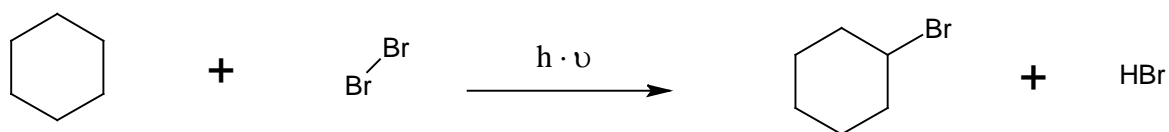


Gruppe 3 – Pflichtversuch

Umsetzung von Cyclohexan und Cyclohexen mit Bromwasser

Reaktion:



Zeitbedarf:

Vorbereitung: 15 min
 Versuchsdurchführung: 10 min
 Nachbereitung: 10 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
Bromwasser w = 1-5 %	Br _{2(aq)}	300 mL	23-24- 36/38	7/9-26	T, Xi	S 1
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	25 mL	11-38- 50/53-65- 67	9-16-25- 33-60-61- 62	F, Xn, N	S1 (Ersatzstoffprüfung)

Cyclohexen	$C_6H_{10(l)}$	1 mL	11-21/22	16-23-33- 36/37	F, Xn	S 1
Natriumthiosulfat-Lösung	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O_{(aq)}$	200 mL	-	-	-	S 1

Geräte und Materialien:

- 250 mL Stand- oder Messzylinder mit Stopfen
- 500-W- Lampe
- Aluminiumfolie

Versuchsaufbau:



Abb. 1: Bromwasser + Cyclohexen, bzw. Bromwasser + Cyclohexan .



Abb. 2: Das jeweilige Gemisch wird vor Sonneneinstrahlung geschützt.

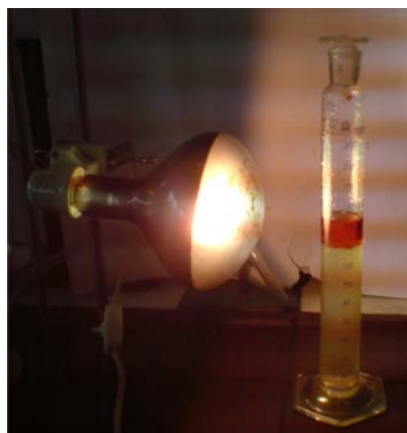


Abb. 3: Variante.

Versuchsdurchführung:

- 1) In einen Standzylinder gibt man 150 mL stark verdünntes Bromwasser ($w = 1 - 5 \%$) sowie 25 mL Cyclohexen und verschließt diesen mit einem Stopfen. Anschließend umwickelt man den Zylinder mit Aluminiumfolie, um ihn vor Sonneneinstrahlung zu schützen. Jetzt wird der Zylinder jeweils zweimal, eine Minute lang geschüttelt. Danach lässt man ihn zur erneuten Phasentrennung etwa 3 Minuten lang stehen. Die Aluminiumfolie kann nun entfernt werden.
- 2) Es werden erneut 150 mL stark verdünntes Bromwasser in den Zylinder gegeben. Diesmal setzt man 25 mL Cyclohexan zu und verschließt den Zylinder mit einem Stopfen. Es erfolgt wieder die Umwicklung mit Aluminiumfolie, sowie das zweimalige, jeweils einminütige Schütteln. Nach einer Wartezeit von 3 Minuten wird die Aluminiumfolie entfernt.

Anmerkung: Stehen zwei identische Zylinder zur Verfügung, so können 1) und 2) parallel im direkten Vergleich durchgeführt werden.

Variante: Es empfiehlt sich direkt im Anschluss an 2), eine radikalische Bromierung des Cyclohexans durchzuführen. Dazu wird der Zylinder, der das Cyclohexan enthält mit einer 500-W-Lampe bestrahlt.

Beobachtungen:

Vor Versuchsbeginn ist das Bromwasser jeweils braun-orange gefärbt. Sowohl das Cyclohexen, als auch das Cyclohexan sind farblose Flüssigkeiten, die sich nicht mit dem Bromwasser vermischen. Es kommt in beiden Fällen zur Phasenbildung, wobei sich die wässrige Phase jeweils am Boden des Zylinders absetzt

$$\left(\frac{\text{org. Phase}}{\text{wässrige Phase}} \right).$$

- 1) Nach dem Ausschütteln mit dem Cyclohexen ist das Bromwasser vollständig entfärbt. Beide Phasen sind nun farblos. Die wässrige Phase war getrübt.

- 2) Nach dem Ausschütteln mit dem Cyclohexan wurde das Brom fast vollständig in die organische Phase gezogen. Diese war nun orange-braun gefärbt. Die wässrige Phase war getrübt und farblos.

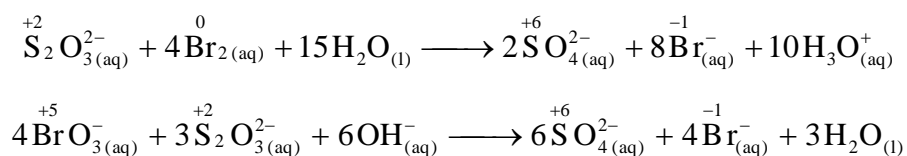


Abb. 4: Bromwasser + Cyclohexan nach dem Ausschütteln.

Variante: Nach dreieinhalbminütiger Lichteinstrahlung war auch das Cyclohexan vollständig entfärbt, so dass nun beide Phasen farblos waren.

Entsorgung:

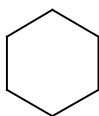
Alle Lösungen, die in Kontakt mit Brom waren wurden mit etwas gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung versetzt um die Bromrückstände zu neutralisieren.



Da diese Lösungen auch in Kontakt mit organischen Verbindungen waren, wurden sie neutral in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittelabfälle gegeben.

Fachliche Analyse:

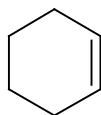
Bei Alkanen handelt es sich um verzweigte oder unverzweigte Kohlenstoffketten, deren C-Atome bis zur Sättigung mit H-Atomen versehen sind. Zu dieser Gruppe zählen auch cyclische Systeme, wie z. B. das Cyclohexan.



Cyclohexan

Durch ihre vollständige Sättigung mit Wasserstoffatomen sind Alkane reaktionsträge und gegenüber Halogenen relativ stabil. Um sie mit Alkanen zur Reaktion zu bringen bedarf es der Zufuhr eines großen Betrages an Aktivierungsenergie. Die Reaktion mit dem Halogen (meist Chlor oder Brom) erfolgt dann nach dem Mechanismus einer Radikal-Kettenreaktion. Diese Form der Halogenierung ist jedoch nicht selektiv. Weder die genaue Position der Halogenierung, noch die Anzahl der eingeführten Halogen-Gruppen im Molekül können reguliert werden. Dennoch kann diese Form der Halogenierung interessante Produkte für weitere chemische Synthesen liefern, da Halogen-Gruppen gute Abgangsgruppen sind.

Deutlich zielgenauer lassen sich Halogen-Gruppen in Alkene einführen. Bei Alkenen handelt es sich um verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffketten, deren C-Atome nicht bis zur Sättigung mit H-Atomen versehen sind, sondern mindestens eine ungesättigte C=C-Doppelbindung aufweisen. Analog zu den Alkanen gibt es auch bei den Alkenen cyclische Systeme. Ein Beispiel für ein cyclisches Alken ist das Cyclohexen.



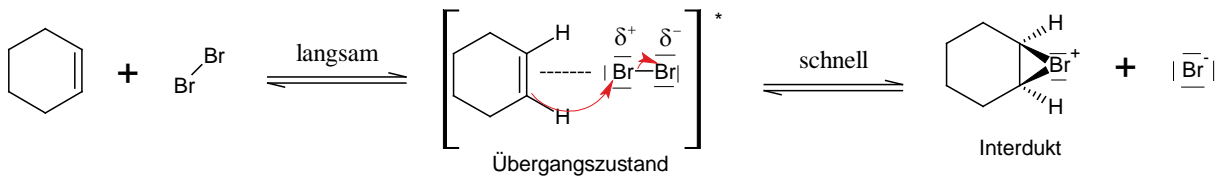
Cyclohexen

Durch die elektronenreiche C=C-Doppelbindung hat das Molekül nucleophilen Charakter und ist damit im Vergleich zu Alkanen deutlich reaktiver. So verläuft beispielsweise die Halogenierung eines Alkens ohne die Investition eines großen Betrags an Aktivierungsenergie. Zudem findet die Halogenierung eines Alkens selektiv an der Doppelbindung statt. Dabei erfolgt die Halogenierung stets als anti-Addition, d. h. an beide C-Atome der Doppelbindung wird jeweils ein Br-Atom addiert, so dass die beiden Halogen-Gruppen niemals in dieselbe Richtung weisen. Die Bedeutung der Doppelbindung eines Alkens bezüglich der Reaktivität kann gut an der Reaktion von Cyclohexan bzw. Cyclohexen gegenüber Bromwasser verdeutlicht werden.

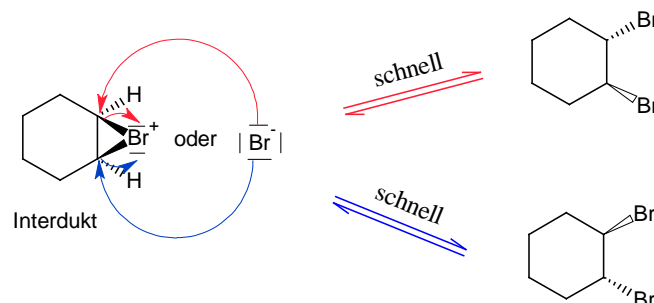
Werden Bromwasser und Cyclohexen bzw. Cyclohexan zusammengegeben, so setzt sich stets die wässrige Phase auf Grund der höheren Dichte am Boden des Zylinders ab. Zu Beginn des Versuchs ist das elementare Brom fast vollständig in der wässrigen Phase gelöst und sorgt damit für die charakteristische Färbung.

Werden nun beide Phasen durch Schütteln miteinander vermischt, so wird das elementare Brom quantitativ in die organische Phase gezogen. Aufgrund des unpolaren Charakters von elementarem Brom löst sich dieses besser im unpolaren Cyclohexen bzw. Cyclohexan. Dabei wird die wässrige Phase entfärbt. Durch Spuren der organischen Substanzen, die sich auch in geringer Menge in der wässrigen Phase lösen, wird diese getrübt.

1) Im Fall des Cyclohexens reagiert das Brom sofort zu 1,2-Dibromcyclohexan weiter. Es findet eine Bromierung der Doppelbindung des Cyclohexens statt. Die Reaktion ist exotherm. Die Aktivierungsenergie ist so gering, dass die Reaktion bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss abläuft. Im ersten Schritt wird die Br-Br-Bindung polarisiert. Das Bromatom mit positiver Partialladung fungiert als Elektrophil und nähert sich der C-C-Doppelbindung. Es kommt zur Ausbildung einer Wechselwirkung zwischen einem Elektronenpaar aus der Doppelbindung und dem positivierten Bromatom im Brom-Molekül. Das entstehende Produkt kann in einem Übergangszustand beschrieben werden. Es zerfällt entweder zurück in seine Edukte oder reagiert zu einem Bromid-Ion und einem cyclischen Bromonium-Ion weiter.



Im zweiten Schritt greift das abgespaltene Bromid-Ion als Nucleophil eines der beiden C-Atome des Bromonium-Ions an. Dabei wird das angreifende Bromid-Ion kovalent an das C-Atom gebunden. Der Angriff erfolgt aus sterischen Gründen ausschließlich von der Rückseite. Gleichzeitig zu dieser neuen Bindung wird der bestehende Drei-Ring geöffnet. Durch den selektiven Angriff des Bromid-Ions von der Rückseite, werden ausschließlich Produkte in anti-Position gebildet. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit für den Angriff an beiden Enden der Doppelbindung gleich groß. Im Falle des Cyclohexans kommt es so zur Bildung eines racemischen Gemisches aus 1,2-Dibromcyclohexan. Die Enantiomere des Produktes liegen im statistischen Verhältnis von 1:1 vor. Durch die Stereochemie der Reaktion können zielgenauere Synthesen durchgeführt werden. In der Folgechemie fungieren die eingefügten Brom-Gruppen in der Regel als Abgangsgruppen.



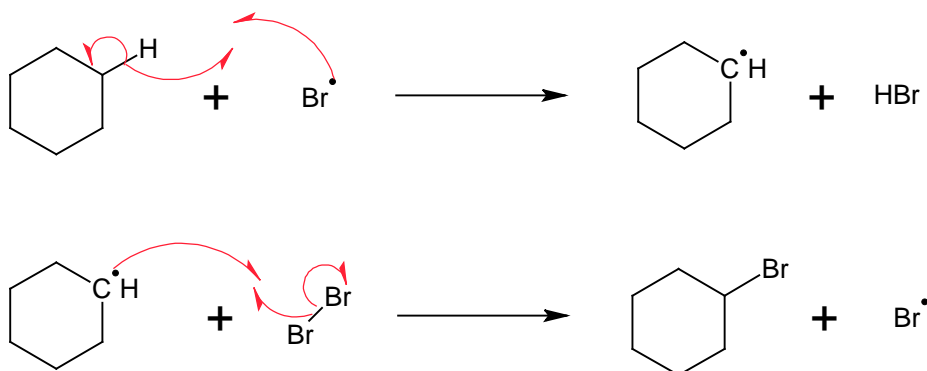
Sind alle Brommoleküle verbraucht, so entfärbt sich die organische Phase. Es stehen nun keine farbgebenden Brommoleküle mehr zur Verfügung. Die Entfärbung zeigt damit das Ende der Bromierung an.

- 2) Im Fall des Cyclohexans wird das elementare Brom quantitativ in die organische Phase gezogen, ohne dass es mit dem Alkan reagiert. Cyclohexan ist eine gesättigte Kohlenwasserstoffverbindung und im Vergleich zum in 1) verwendeten Alken reaktionsträge gegenüber dem elementaren Brom. Bewahrt man das Cyclohexan-Brom-Gemisch bei Zimmertemperatur und unter Lichtausschluss auf, so ist diese Lösung stabil. Erst beim Erhitzen der Lösung auf Temperaturen oberhalb von 300 °C oder unter Bestrahlung von Tageslicht setzt man eine radikalische Bromierung in Gang. Dabei wird in der Startreaktion das Brom-Molekül homolytisch gespalten.

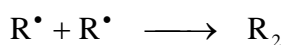
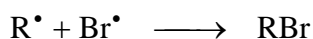
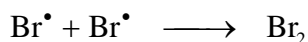


Sobald Bromradikale in der Lösung vorliegen, reagieren diese unter der Bildung von Cyclohexanradikalen und Bromwasserstoff. Dabei wird das neu gebildete Radikal über Hyperkonjugation mit den benachbarten Methylgruppen stabilisiert. Das Cyclohexanradikal reagiert nun mit einem Brom-Molekül zum Bromcyclohexan sowie einem weiteren Bromradikal. Da die Reaktion auf diese Weise durch die Bildung neuer Bromradikale am Laufen gehalten wird, werden diese Reaktionsschritte als Kettenfortpflanzung bezeichnet.

Kettenfortpflanzung:



Ist die Reaktion einmal gestartet, kann sie über tausende von Zyklen laufen, bis sie schließlich zum Abbruch kommt. Zum *Kettenabbruch* können sämtliche Kombinationen zweier Radikale führen:



Generell sind nach diesem Mechanismus mehrfache Substitutionen möglich. Auch in diesem Fall gilt, sind alle Brommoleküle verbraucht, so entfärbt sich die Lösung. Es stehen

nun keine farbgebenden Brommoleküle mehr zur Verfügung, so dass mit der Entfärbung das Ende der Reaktion angezeigt wird.

Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

Der Versuch kann wie folgt in die Themengebiete des hessischen Lehrplans (G8) eingebettet werden.

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
10G	<u>Gesättigte Kohlenwasserstoffe</u> : Chemische Reaktionen (Verbrennung, Halogenierung); Mechanismus der radikalischen Substitution.
10G	<u>Ungesättigte Kohlenwasserstoffe</u> : Chemische Reaktionen: Reaktionstyp der Addition von X_2 und Nachweis der C-C-Mehrfachbindung (Addition von Brom).
11G.1	<u>Gesättigte Kohlenwasserstoffe</u> : Chemische Reaktionen (Verbrennung, Halogenierung); Mechanismus der radikalischen Substitution. (Falls in der 10. Klasse nicht geschafft.).
11G.1	<u>Alkene</u> : Mechanismus der Addition von Molekülen des Typs X_2 (Falls in der 10. Klasse nicht geschafft.).

2. Aufwand

Alle verwendeten Geräte zählen zur Standardausrüstung einer chemischen Sammlung. Der Versuchsaufbau ist unkompliziert und schnell realisierbar. Sollte man den Versuch als Schülerexperiment planen, so wird eine große Menge an Cyclohexen und Cyclohexan verbraucht. Der Versuchsaufbau, die Versuchsdurchführung und die anschließende Nachbereitung sind im Lehrerversuch innerhalb einer Schulstunde, im Schülerversuch besser innerhalb einer Doppelstunde durchführbar. Damit ist dieser Versuch gut für die Anwendung in der Schule geeignet.

3. Durchführung

Der Versuch funktioniert sehr zuverlässig. Alle Effekte (der Übertritt des Broms von der wässrigen in die Cyclohexan-Phase, sowie alle Entfärbungen) sind eindeutig und gut erkennbar und können auch aus größerer Entfernung wahrgenommen werden. Nach HessGiss Gefahrenstoff-Datenbank darf der Versuch ab der Sek. I als Schülerversuch durchgeführt werden.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: www.chids.de; Zugriff: 17.05.09.
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, **Organische Chemie, Dritte Auflage**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.
- Reinhard Brückner, **Reaktionsmechanismen, 3. Auflage**, Elsevier GmbH, München, 2004.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- www.dguv.de, **GESTIS-Stoffdatenbank**; Zugriff: 19.05.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.