

Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Julia Konen

Name: Johannes Hergt

Datum: 23.11.2010

Gruppe 3: Alkene, Alkine

Versuch (Halogenierung): Addition von Brom an Cyclohexen
(Dihydroxylierung von Cyclohexen)

Zeitbedarf

Vorbereitung: 10 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 15 Minuten

Reaktionsgleichungen

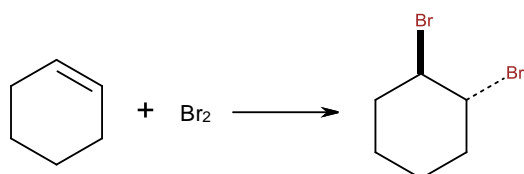


Abb. 1: Bromierung der Doppelbindung des Cyclohexens.

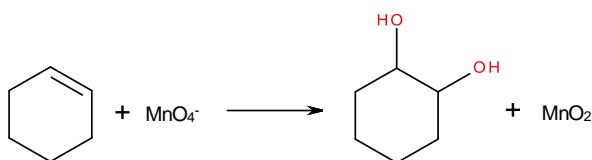


Abb. 2: Dihydroxylierung der Doppelbindung des Cyclohexens.

Chemikalien ^[1]

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Kaliumpermanganat	KMnO _{4(s)}	eine Spatelspitze	8-22-50/53	(2)-60-61	O, Xn, N	S1
Bromwasser	Br _{2(aq)}	2 Pipetten	26-35-50	(1/2)-7/9-26-45-61	T+, C, N	für Dobi-Nachweis der Alkene zulässig (S1)
Cyclohexen	C ₆ H _{10(l)}	2 Pipetten	11-21/22	16-23-33-36/37	F, Xn	S1
Benzol	C ₆ H ₆	2 Pipetten	45-46-48/23/24/25-11-26/38-65	53-45	F, T	LV
Toluol	C ₇ H ₈	2 Pipetten	11-38-48/20-63-65-67	(2)-36/37-62	F, Xn	S1

Geräte

- 6 Reagenzgläser
- Reagenzglasständer
- Becherglas (100 mL)
- Reagenzglasstopfen

Aufbau

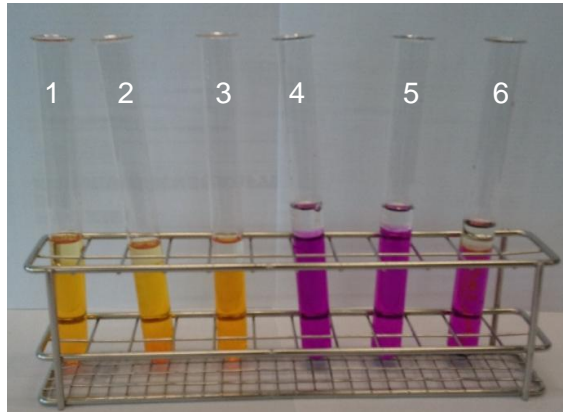


Abb. 3: 1 Bromwasser u. Toluol; 2 Bromwasser u. Benzol; 3 Bromwasser u. Cyclohexen;
4 KMnO_4 -Lsg. u. Toluol; 5 KMnO_4 -Lsg. u. Benzol; 6 KMnO_4 -Lsg. u. Cyclohexen.

Durchführung

Zunächst wird eine Kaliumpermanganatlösung angesetzt. Dazu wird eine (sehr kleine!) Spatelspitze Kaliumpermanganat in ein Reagenzglas gegeben und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die violette Lösung wird in drei Reagenzgläser gegeben, sodass diese jeweils zu einem Drittel gefüllt sind. In drei weitere Reagenzgläser werden je zwei Pipetten Bromwasser gegeben und mit destilliertem Wasser zu einem Drittel aufgefüllt.

Nun werden zu jeder Lösung jeweils Cyclohexan, Benzol und Toluol gegeben, sodass also sechs Reagenzgläser mit unterschiedlichen Chemikalienkombinationen vorliegen (siehe Abb. 3). Nun wird jeweils mit einem Reagenzglasstopfen verschlossen und geschüttelt.

Beobachtung

Bei Zugabe der organischen Chemikalien zum gelb-orangen Bromwasser und der violetten Kaliumpermanganatlösung bilden sich zunächst zwei Phasen (siehe Abb. 3). Bei **1** und **2** wird die obere, organische Phase leicht gelb, bei den restlichen Kombinationen bleibt die organische Phase klar.

Nachdem geschüttelt wurde, bilden sich sofort wieder jeweils zwei Phasen. Bei einigen Kombinationen ist nun ein Farbumschlag der organischen, der anorganischen oder beider Phasen erfolgt. Im Falle von **1** hat sich die anorganische Phase entfärbt, die organische Phase ist nun orange. Entsprechendes gilt für **2**, die wässrige Phase ist jedoch noch leicht

orangefarben. Bei **3** hat sich die wässrige Phase komplett entfärbt. Im Fall von **4** hat sich im Vergleich zu vorher nichts verändert. Bei **5** ist die organische Phase milchig bzw. schaumig und hat einen leichten Stich ins rosa-violett. Im Fall von **6** ist ein Farbumschlag in der wässrigen Phase von violett nach braun erfolgt. Die organische Phase ist nach wie vor farblos.

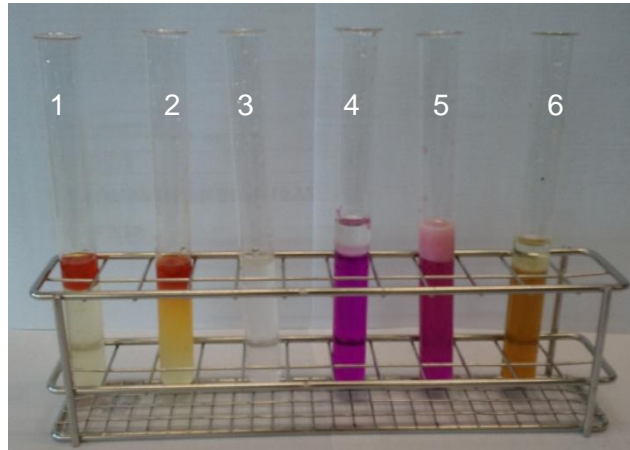


Abb. 4: Reagenzien nachdem geschüttelt wurde.

Entsorgung

Die organischen Abfälle werden im Sammelbehälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt. Die Manganabfälle werden im Sammelbehälter für Schwermetallabfälle entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse ^[3-6]

In den Reagenzgläsern **1** und **2** fallen die Orangefärbung der organischen und die Entfärbung der wässrigen Phase auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich Brom als unpolares Halogen besser in unpolaren Lösungsmitteln löst (*similia similibus solventur* = lat.: Gleiches löst sich in Gleichem). Kaliumpermanganat liegt als Salz ionisch in Lösung vor und löst sich deshalb besser in Wasser, das selbst ein polares Lösungsmittel ist (siehe Reagenzgläser **4** und **5**).

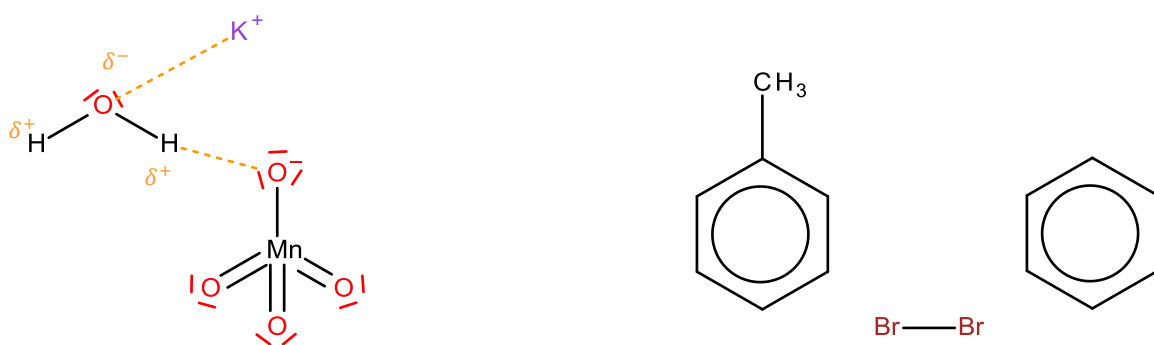


Abb. 5: Manganat- u. Kaliumionen lösen sich besser in Wasser (links); Brom hingegen besser in Toluol oder Benzol (rechts).

Reagenzglas **3** weist nun allerdings nicht die gleichen Farbänderungen wie **1** und **2** auf. Da sich die untere, wässrige Phase hier entfärbt hat (und die obere immer noch farblos ist), muss Brom folglich mit Cyclohexen in Reaktion getreten sein und ein farbloses Produkt daraus hervorgegangen sein.

Die Doppelbindung des Cyclohexenmoleküls ist sehr elektronenreich und kann so als Nukleophil agieren. Befindet sich ein Brommolekül in der Nähe der Doppelbindung wird deshalb ein Dipol im Brommolekül induziert. D.h. dass das Bromatom, welches der Doppelbindung näher ist, eine positive Partialladung erhält, das weiter entfernte eine negative (sog. π -Komplex). Auf diese Weise wird das Brommolekül letztendlich unter Bildung des sog. Bromonium-Ions und eines Bromanions heterolytisch gespalten.

Bei dem Vorgang öffnet sich die Doppelbindung und wird mit dem Bromkation überbrückt. Es entsteht neben dem sechsgliedrigen Ring ein dreigliedriger.

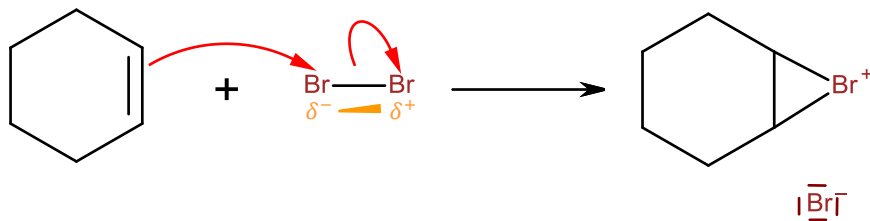


Abb. 6: Heterolytisch Spaltung des Brommoleküls - Bildung des Bromoniumions.

Im weiteren Verlauf greift nun das entstandene Bromidion von der anderen Seite des Rings (Rückseitenangriff im Bezug auf die vorherige Teilreaktion, - Abb. 6) ein Stereozentrum an. Da ein nucleophiler Angriff an beiden Stereozentren erfolgen kann, gehen zwei Enantiomere aus der Reaktion hervor: trans-1,2-Dibromcyclohexan (racemisches Gemisch oder *meso*-Verbindungen).

Trans-1,2-Dibromcyclohexan ist eine farblose Flüssigkeit. Dies erklärt die Entfärbung der organischen Phase der Mischung im Reagenzglas **3** im Versuch.

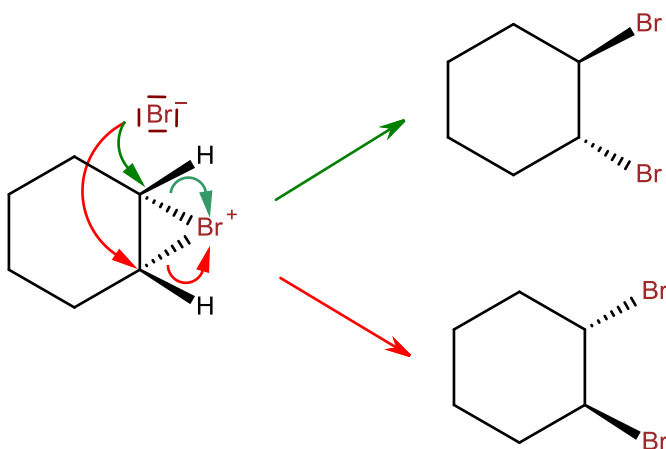


Abb. 7: Nucleophiler Angriff des Bromidions an Stereozentrum führt zu Bildung eines racemischen Gemischs aus trans-1,2-Dibromcyclohexan.

Der Versuch zeigt, dass die Doppelbindung des Cyclohexens sehr viel reaktionsfreudiger ist als das konjugierte, delokalisierte π -Elektronensystem der Aromaten.

Es gilt nun die Braunfärbung der violettfarbenen Kaliumpermanganatlösung in Reagenzglas **6** zu erklären.

Die Braunfärbung entsteht durch die Reduktion des Kaliumpermanganats zu Braunstein. Dabei wird Cyclohexen oxidiert, d.h. die Doppelbindung wird aufgespalten (eher „aufgeklappt“) und es bildet sich zunächst eine cyclische Verbindung mit dem Permanganat-Ion.

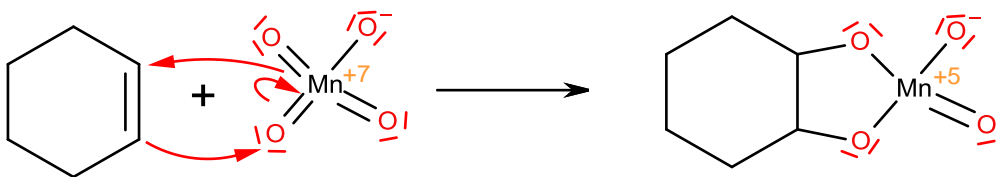


Abb. 8: Bildung des Hypomanganatesters als cyclische Zwischenstufe.

Bei Anwesenheit von Wasser bildet sich im Folgenden das cis-1,2-Cyclohexandiol. Da der vorherige Angriff des Manganations von einer Seite stattgefunden hat, ist die Reaktion stereospezifisch, d.h. es entsteht nur das cis-Produkt.

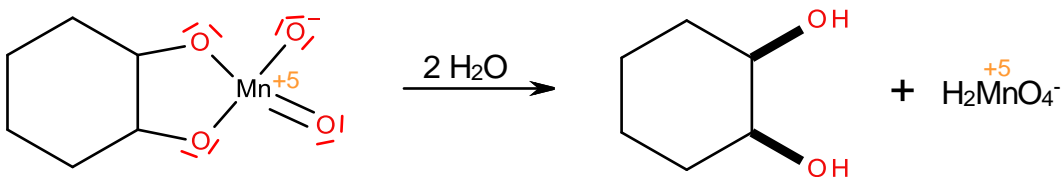
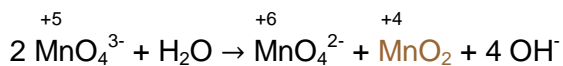


Abb. 9: Bildung von cis-1,2-Cyclohexandiol.

Das entstandene Hypomanganat ist instabil und zerfällt zu Braunstein und Manganat:



Manganat kann Cyclohexen ebenfalls oxidieren, Braunstein jedoch nicht. Dies erklärt die bräunliche Farbe der wässrigen Phase in Reagenzglas **6**, da lediglich Braunstein aus der Gesamtreaktion hervorgeht.

Der elektrophilen Addition von Alkenen kommt in Alltag und Industrie eine bedeutende Rolle zu. Viele Kunststoffe, wie Polyvinylchlorid (PVC), Polyethen(PE) und Polystyrol (PS) werden durch Polymerisation bzw. genauer durch Polyaddition gewonnen. Die Polyaddition beruht auf dem in diesem Versuch vorgeführten Mechanismus.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung^[6]

Laut hessischem Lehrplan soll im ersten Halbjahr der elften Klasse das Thema „Eigenschaften und Reaktionen von Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen“ durchgenommen werden. Alkene und der Nachweis der Doppelbindung mit Brom werden im Lehrplan explizit erwähnt. Vorkenntnisse zur organischen Chemie sollten bei den Schülern aus der zehnten Klasse vorhanden sein. Um auf die Reaktionseigenschaften von Alkenen einzugehen, sollten diese wissen, wie die Struktur von Alkanen und Alkenen aussieht. Zudem sollten Nomenklatur und der Begriff Isomerie bekannt sein. Da der Vergleich mit aromatischen Systemen vollzogen wird, wären Vorkenntnisse zu Aromaten ebenfalls sinnvoll. Da der Versuch auch die bessere Löslichkeit von Halogenen in organischen Lösungsmitteln zeigt, ist es vorteilhaft, wenn die Schüler bereits Einblicke in das Thema Mischbarkeit hatten.

Die Addition von Brom an eine Doppelbindung kann als Pflicht- oder Standardversuch in der Schule angesehen werden. Die Dihydroxilierung wird zwar nicht im Lehrplan erwähnt, zeigt aber trotzdem die Eigenschaften von Alkenen auf. Hier ist Abzuwägen, ob der Mechanismus der Dihydroxilierung die Schüler überfordert.

2 Aufwand

Die Vorbereitung des Versuchs ist nicht sehr aufwändig. Es müssen keine komplizierten Apparaturen aufgebaut werden, es sind lediglich Reagenzglasständer und Reagenzgläser von Nöten. Ein wenig Zeit nimmt das Ansetzen der Kaliumpermanganatlösung sowie das Überführen von Bromwasser (mit Handschuhen) in die Reagenzgläser in Anspruch.

Beim Umgang mit Benzol und Bromwasser ist das Arbeiten im Abzug unerlässlich. Es fallen relativ kleine Mengen an Abfällen an, die in den entsprechenden Sammelbehältern entsorgt werden müssen.

Auf Grund der geringen Mengen an Chemikalien ist der Versuch nicht sehr kostspielig.

3 Durchführung

Da bei dem Versuch Benzol verwendet wird, ist der Versuch nur in abgewandelter Form, also ohne Benzol, als Schülerversuch geeignet. Da Toluol aber ähnliche Eigenschaften bezüglich der Reaktivität gegenüber Brom und Kaliumpermanganat aufweist, ist der Versuch auch nur mit Toluol durchführbar. Da eine Reaktion von Toluol mit Brom (photochemisch katalysiert) nach einer gewissen Zeit einsetzt, ist es sinnvoll, die Schüler zu bitten, die Chemikalien möglichst schnell nach Versuchsdurchführung zu entsorgen, um diese nicht zu verwirren. Tritt eine Entfärbung des Toluols durch dessen Reaktion mit Brom dennoch auf, so kann darauf hingewiesen werden, dass dieses Phänomen später im Semester/Schuljahr behandelt wird (KKK-Substitution an Aromaten).

Es ist allgemein problematisch, dass der Versuch bereits Aromaten einbezieht, obwohl diese im Chemieunterricht in der Regel erst nach der Behandlung der Alkane und Alkene besprochen werden. Als Versuch zu den später besprochenen Aromaten könnte der Versuch auch die Reaktionsträgheit des Benzols aufzeigen.

4 Wissensvermittlung und Fazit

Der durchgeführte Versuch zum Nachweis der Doppelbindungen an Alkenen ist aufgrund seiner Entfärbungen und Farbumschläge visuell sehr eindrucksvoll. Die Schüler können anhand ihrer Beobachtungen Schlussfolgerungen ziehen, ob eine Reaktion stattgefunden hat oder nicht. Ob man die Dihydroxilierung mit in den Schülerversuch einbeziehen will oder nicht, sollte davon abhängig gemacht werden, wie leistungsfähig die Klasse ist. Ansonsten würde auch die Bromierung als Doppelbindungsnachweis genügen.

Der Versuch ist auf Grund seiner guten Einbettung in den Lehrplan, seiner Einfachheit und der eindrucksvollen visuellen Effekte sehr gut als Lehrer- oder Schülerversuch (dann jedoch ohne Benzol) geeignet, vorausgesetzt die Schüler haben schon Einblicke in die Aromatenchemie erhalten.

Quellenverzeichnis

- Versuchsvorschrift: http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Addit_ar-d.htm
(Urheber: Peter Keusch; Zugriff am 27.11.2010)
- [1] GESTIS - Stoffdatenbank:
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>
(Zugriff am 27.11.2010)
- [2] HessGISS - GUV-Regel Umgang mit Gefahrenstoffen im Unterricht
Ausgabe Januar 1998 (Aktualisierte Fassung Juni 2004).
- [3] Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: Organische Chemie. Vierte Auflage. Wiley-VCH Verlag. Weinheim **2005**. S. 574 f.
- [4] Paul Theo v. Zezschwitz, *Skriptum zur OC-2 Vorlesung*, Marburg, **2009**.
- [5] <http://chempage.alp.dillingen.de/organ/en-in/eneigen.htm>
Titel: Alkene - Eigenschaften
Urheber: Arist Engelmann
Zugriff am: 27.11.2010
- [6] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 27.11.2010).