

Musterprotokoll

Hinweise zur Erstellung des Protokolls

31.10.2012

Vorname, Name

Datum und Name des Studenten angeben. Beide Angaben gehören natürlich auch auf das Präparategläschen mit der Substanz.

1.2.3.4: Darstellung von trans-1,2-Dibromcyclohexan

Versuchsnummer und Titel (z.B. Darstellung von trans-1,2-Dibromcyclohexan oder Umsetzung von Cyclohexen mit Brom zu trans-1,2-Dibromcyclohexan)

Literatur:

Literaturangabe:

[1] Hünig, Kreitmeier, et al., *Integriertes Organisch-Chemisches Praktikum*, 1. Aufl., Lehmanns Media, Berlin, 2007, S. 81.

Quelle für Reaktionsvorschrift und Literaturspektren angeben; am besten nummerieren!

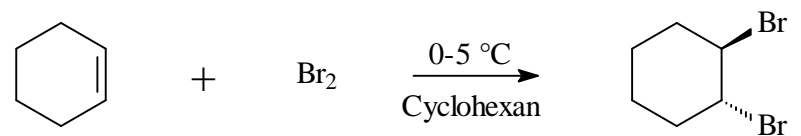
http://www.ioc-praktikum.de/iocp/versuche/3_1_2.pdf

Link zu Fragen der Arbeitssicherheit:

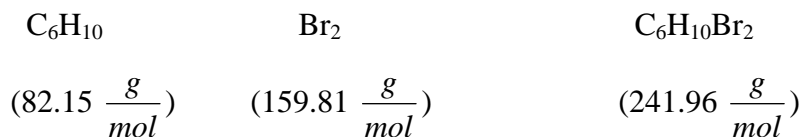
[2] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

<http://www.stabsstelleau.zv.uni-wuerzburg.de/gefahstoffe/>

Reaktion



Reaktionsgleichung mit Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, etc.)



Summenformel

Molmasse (zwei Komma-stellen)

Ansatzgröße

7.60 ml (75.0 mmol, d = 0.81 g/ml, 6.16 g) Cyclohexen

3.30 ml (64.5 mmol, d = 3.12 g/ml, 10.3 g) Brom

80 ml Cyclohexan

5 g wasserfreies Kaliumcarbonat

Alle Reagenzien und Lösungsmittel angeben. Die Größe, die tatsächlich abgemessen wurde kommt nach vorne (bei Flüssigkeiten: ml, bei Feststoffen: g). Zusätzlich Molmengen, bei Flüssigkeiten außerdem Dichte und Masse angeben.













Messgrößen normalerweise mit 3 gültigen Ziffern angeben;

Ausnahme: Lösungsmittelmengen werden gerundet (Abmessgenauigkeit beachten! Es macht keinen Sinn 80.2 ml Cyclohexan zu schreiben, wenn ein Messzylinder verwendet wurde, der nur eine 1-ml-Skala hat).

Bei Reagenzien, die nur zur Aufarbeitung der Reaktionsmischung benötigt werden, sowie bei Trockenmittel reichen ebenfalls gerundete Angaben

IUPAC-Name oder bekannten, eindeutigen Trivialnamen angeben!

Gefahrenpotenzial

| | | |
|---------------------------------------|--|--|
| Cyclohexen: | Gefahr   GHS02 GHS08   GHS07 GHS09 | H225, H302, H304, H411 P210, P262, P273 |
| Brom: | Gefahr   GHS06 GHS05  GHS09 | H330, H314, H400 P210, P273, P304 + P340, P305 + P351 + P338, P403 + P233 |
| Cyclohexan: | Gefahr   GHS02 GHS08   GHS07 GHS09 | H225, H304, H315, H336, H410 P210, P240, P273, P301 + P310, P331, P403 + P235 |
| Kaliumcarbonat | Achtung  GHS07 | H315, H319, H335 P302 + P352, P305 + P351 + P338 |
| trans-1,2-Di- bromcyclo- hexan: | Keine gefährliche Substanz oder Mischung gemäß Richtlinie (EC) Nr. 1272/2008 Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft. | |

Die Daten zum Gefahrenpotential und zur Entsorgung dürfen auch vom Formblatt, das Sie vor jedem Versuch ausfüllen müssen, kopiert werden.

Alle Edukte, Reagenzien, bei der Isolierung verwendete Lösungsmittel und Trockenmittel **und natürlich auch das Produkt** angeben.

Gefahrensymbole und Signalwort:

Entweder Piktogramme einkleben/abzeichnen (siehe links)

oder

GHS-CODE (mit Bedeutung) angeben, also z.B. GHS09 (Umweltschädlich)

H- und P-Sätze sind nur dann mit Nummern ausreichend, wenn am Protokollheft-Anfang alle(!) H- und P-Sätze aufgelistet sind.

Handelt es sich beim Produkt um eine bislang unbekannte Substanz, oder existieren noch keine Daten bzgl. der Gefahren, die vom Produkt ausgehen, so ist das Gefahrensymbol „Ungeprüfter Forschungsstoff“ zu verwenden.



Entsorgung

Cyclohexen und Cyclohexan: organische, halogenfreie Lösungsmittelabfälle

Brom: reduzieren mit Na_2SO_3 , dann in wässrige, alkalische Abfälle
kontaminiertes Kaliumcarbonat: wässrige alkalische Abfälle

Dibromcyclohexan: organische, halogenhaltige Abfälle

Versuchsdurchführung

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer wurden 7.60 ml (75.0 mmol, 6.16 g) Cyclohexen in 50 ml Cyclohexan im Eisbad auf 0 – 5 °C gekühlt. Dann wurden 3.30 ml (64.5 mmol, 10.3 g) Brom in 20 ml Cyclohexan unter gutem Rühren innerhalb von 30 min so langsam zutropft, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überstieg. Die Bromlösung entfärbte sich bei der Zugabe. Am Ende der Zugabe war die Lösung farblos.

Anschließend wurden 5 g wasserfreies Kaliumcarbonat zur Reaktionslösung gegeben und der Kolben über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde die Lösung in einen 100-ml-Rundkolben filtriert und der feste Rückstand zweimal mit je 5 ml Cyclohexan nachgewaschen.

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer (40 °C, 220 hPa) destillativ entfernt und das flüssige, leicht beige Rohprodukt im Membranpumpenvakuum bei 17 hPa fraktionierend destilliert.

1. Fraktion 85-98 °C, m = 234 mg, $n_D^{20} = 1.5315$
2. Fraktion 99-101 °C, m = 13.8 g, $n_D^{20} = 1.5541$
3. Fraktion > 102 °C, m = 0.123 g, $n_D^{20} = 1.3269$

Ausbeute: 13.8 g (57.0 mmol, 88 %, Lit.^[1]: 77-90 %) einer farblosen Flüssigkeit

Siedepunkt: 99-101 °C bei 17 hPa (Lit.^[1]: 99–101 °C bei 17 hPa)
Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.5541$ (Lit.^[1]: 1.5497–1.5507)

Alle Edukte, Produkte, Lösungsmittel und Extraktions-/Waschphasen aufführen. Gleiche Entsorgungen können zusammengefasst werden.

Nicht vergessen, dass hochreaktive oder besonders gefährliche Verbindungen wie Br_2 , KMnO_4 oder NaOCl zunächst unschädlich gemacht werden müssen!

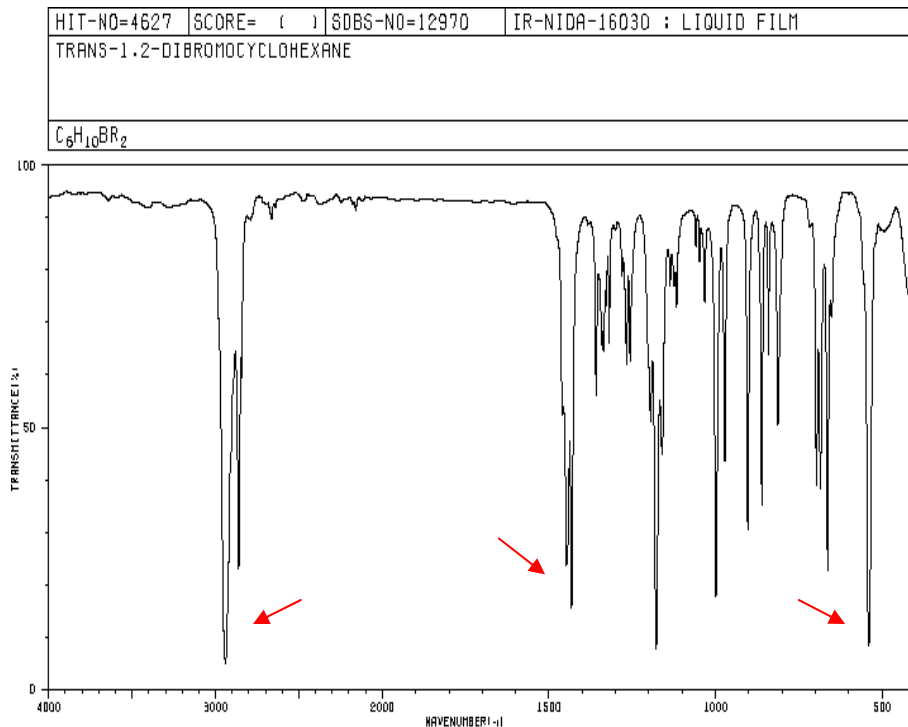
Das Protokoll wird durchgängig im Imperfekt abgefasst. Kurze Sätze, keine Romane. Keine Ich-Form.

- Apparatur kurz beschreiben
- verwendete Reagenzien angeben
bei Feststoffen; .. g (.. mmol)
bei Flüssigkeiten: .. ml (.. mmol, .. g)
Lösungsmittel in ml (i. d. Regel auf 5 ml gerundet), falls getrocknet kurz Methode der Trocknung angeben, z.B. ... 25 ml trockenes Ethanol (absoluiert über Natrium mit Phthalsäurediethylester)
- kurze Beschreibung der einzelnen Reaktionsschritte mit Angabe der verwendeten Geräte
- Reaktionsdauer und alle Beobachtungen angeben
- keine Mutmaßungen, keine Mechanismen;
- Aufarbeitungsschritte so knapp wie möglich, keine Beschreibung von Umkristallisationsapparaturen etc.
Beim Waschen/Ausschütteln angeben, wie oft ausgeschüttelt/gewaschen wurde und welche Mengen an Lösungsmittel dabei eingesetzt wurden.
Bei der Umkristallisation Menge an Rohprodukt (getrocknet?) und Menge an Lösungsmittel (vorher destilliert?) angeben
Bei der fraktionierenden Destillation: Siede-/Destillationsprotokoll erstellen und Brechungsindizes der einzelnen Fraktionen angeben.
ggf. Brechungsindices auf 20 °C korrigieren (Faustformel: +1 °C ~ -0.0005)
- möglichst auf umgangssprachliche Formulierungen wie „abrotiert“ etc. verzichten

Ausbeute mit Gramm, Mol und Prozentangabe sowie Ausbeute der zugrundeliegenden Literaturstelle und Farbe und Aggregationszustand des Produkts angeben.
Die eigene Ausbeute wird in % der theoretischen Ausbeute angegeben!

Bei Flüssigkeiten: Siedepunkt und Brechungsindex, jeweils mit Literaturwert angeben.
Bei Feststoffen: Schmelzpunkt und Lösungsmittel aus dem umkristallisiert wurde angeben, z.B. Schmelzpunkt: 134 °C, umkrist. aus Cyclohexan (Lit.^[x]: 136 °C, umkrist. aus n-Hexan)

Weitere Charakterisierung



(Quelle: SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 31.10.12)

IR: $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ (s, aliph. C-H), 1447, 1432 (m, CH₂-Def.), 540 (s, C-Br).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.50$ (m, 2H), 1.85 (m, 4H), 2.40 (m, 2H), 4.40 (s, 2H).

Die erhaltenen Daten weisen darauf hin, dass das gewünschte Produkt *trans*-1,2-Dibromcyclohexan synthetisiert wurde.

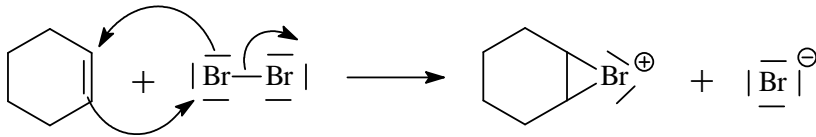
Bei Dünnschichtchromatogrammen (DC's): Laufmittel, Färbereagenz und R_F-Werte angeben; DC's abzeichnen und Originale auf gesondertem Papier aufkleben und abgeben!

IR-Spektrum: Gemessenes IR- und Literaturspektrum werden in das Protokollheft eingeklebt; im gemessenen IR werden die wichtigsten Banden markiert, relative Intensitäten angeben;

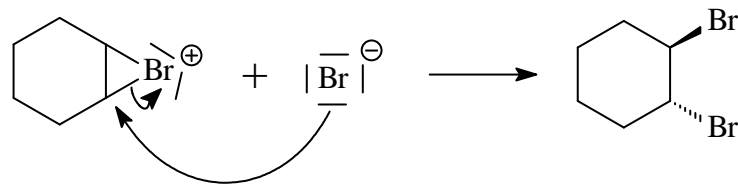
Sofern NMR-Spektren gemessen wurden, gehören diese ebenfalls in das Protokoll.

Schlusswort

Mechanismus



Der erste Schritt der Bromierung ist der nucleophile Angriff der π -Bindung an das Brommolekül. Bromid tritt als Abgangsgruppe aus. Es entsteht ein cyclisches Bromoniumkation.



Im zweiten und letzten Schritt greift das Bromidanion nucleophil unter Ringöffnung an, wobei das *trans*-substituierte Produkt entsteht. Es handelt sich insgesamt also um eine elektrophile Addition (A_E)

Fehlerdiskussion und Verbesserungsvorschläge

Der Versuch hat hervorragend geklappt. Vor der Durchführung sollte man die Mitstudenten, die im gleichen Abzug arbeiten, aber unbedingt über die Gefahren, die von Brom ausgehen, informieren.

Andere denkbare Reaktionsprodukte

cis-1,2-Dibromcyclohexan:

Durch radikalische Addition von Br_2 an Cyclohexen infolge homolytischer Spaltung von Br_2 mit Licht. Hier ist die Stereoselektivität des Angriffs des zweiten Brom-Moleküls nicht so streng wie bei der ionischen Reaktion.

Aufgrund der angegebenen Daten ist eine Unterscheidung zum *trans*-Produkt nicht möglich. Hierfür müsste das 1H -NMR-

Alle einzelnen Reaktionsschritte kurz mit ganzen Sätzen erklären. Elektronenpaarverschiebungen mit Pfeilen kennzeichnen.

Angaben, nach welchem Mechanismus die Reaktion oder einzelne Schritte ablaufen; z.B. S_N1 , $E2$, ...

Falls es sich um eine Namensreaktion handelt, muss der Name angegeben werden

Falls der Versuch nicht wie angegeben funktioniert hat, z.B. nur geringe Ausbeute usw., müssen Sie dies hier erläutern und mögliche Ursachen dafür suchen.

Ebenso sollen hier Verbesserungsvorschläge zur praktischen Versuchsdurchführung oder bei missverständlichen Formulierungen gemacht werden.

Die Diskussion anderer denkbarer Reaktionsprodukte muss nur bei Präparaten aus Hünig, Kreitmeier, et al., *Integriertes Organisch-Chemisches Praktikum*, Lehmanns Media, Berlin (= OP1-Skript für Studierende der Chemie) erfolgen!

Für die Bildung der, im Skript angegebenen, weiteren denkbaren Reaktionsprodukte soll hier eine mechanistische Erklärung (Ausformulierung des Mechanismus´ nicht nötig!) vorgeschlagen werden.

Anhand spektroskopischer Daten sollen Sie zeigen, dass diese denkbaren Reaktionsprodukte nicht vorliegen können.

Spektrum mit einbezogen werden. Dieses ist für eine einfache Auswertung jedoch nicht geeignet.

1-Bromcyclohexen:

Durch Addition von Br_2 an Cyclohexen und anschließender Eliminierung von HBr . Letztere erfordert aber basische Bedingungen und höhere Temperaturen.

Im IR-Spektrum müsste eine $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung unterhalb von 3000 cm^{-1} auftreten. Im ^{13}C -NMR müssten mehr als drei Signale auftreten.

3-Bromcyclohexen:

Durch radikalische Substitution von Cyclohexen in Allylstellung. Dies erfordert aber neben radikalischen Reaktionsbedingungen (z.B. durch Verwendung von AIBN), vor allem, dass die Br_2 -Konzentration stets niedrig gehalten wird (z.B. mit NBS als Br_2 -Quelle) da sonst die radikalische Addition an die Doppelbindung begünstigt ist.

Im IR-Spektrum müsste eine $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung unterhalb von 3000 cm^{-1} auftreten. Im ^{13}C -NMR müssten mehr als drei Signale auftreten.