

Bromierung von Cyclohexen

Reaktionstyp: Radikalische Substitution am gesättigten C-Atom.
Ionische Addition am ungesättigten C-Atom

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren, Vakuumdestillation

Geräte:

Standgeräte und Manometer

Chemikalien:

Teil 1:

- Cyclohexen (8.2 g)
- abs. Cyclohexan (70 mL)
- Azobis-isobuttersäurenitril (0.2 g)
- N-Bromsuccinimid (17.8 g)

Teil 2:

- Cyclohexen (19.0 g)
- Brom (32.0 g)
- Petrolether (60 mL)

Warnhinweise:

N-Bromsuccinimid ist mindergiftig und hautreizend. Im verschlossenen Vorratsbehälter können sich bei längerem Stehenlassen beträchtliche Mengen Bromdämpfe bilden, weshalb das Behältnis nur im Abzug geöffnet werden sollte.

Cyclohexen ist leicht entzündlich und geruchsbelästigend. Azobis-isobuttersäurenitril ist mindergiftig und ein explosionsgefährlicher Stoff.

Die für den Umgang mit elementarem Brom notwendigen Vorsichtsmaßnahmen sollten Ihnen bereits geläufig sein.

Das Produkt aus Teil 1 reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

Angaben zu den übrigen Lösungsmitteln siehe Skripte „Allgemeine Gefahrstoffliste“.

Hinweis:

Bei dem ersten Teilversuch ist auf die strikten Ausschluss von Wasser zu achten. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion in Teil 1 ist sehr stark von der Reinheit der eingesetzten Chemikalien abhängig! Es kann daher sein, dass bei Ihnen die Reaktionszeit sehr stark von dem anderen Praktikanten abweicht. Setzen Sie geduldig bis zum Reaktionsende um! Bei längeren Reaktionsdauer ist etwa alle 2-3 Stunden eine erneute Zugabe von *wenig* Startreagenz notwendig. Die Reaktion kann, falls nötig, über Nacht nach vorheriger Rücksprache mit dem Assistenten unterbrochen werden.

Ausführung:

Teil 1: Umsetzung von Cyclohexen mit N-Bromsuccinimid

In einem 250-mL-Rundkolben mit Rückflusskühler mit aufgesetzten Calciumchlorid-Trockenrohr mit einfach durchbohrten Stopfen mit Glasrohr, an dem über einen Schlauch zwei Gaswaschflaschen verbunden sind, bei dem die zweite Gaswaschflasche ca. zur Hälfte mit 10%iger Natriumhydroxid-Lösung gefüllt ist, dessen Schlauch in den Abzug führt, werden abs. Cyclohexan (70 mL), abs. Cyclohexen und Azobis-isobuttersäurenitril (0.2 g) (AIBN wird unter Stickstoffgegenstrom im Abzug abgewogen und zügig in die Reaktion gefüllt) gegeben. Unter magnetischem Rühren wird im Heizbad zum Sieden erhitzt. Falls die Reaktion nach 30 min nicht beendet ist, wird nochmals wenig Azobis-isobuttersäurenitril zugesetzt.

Die erhaltene Mischung wird nach völligem (*!-Warum?*) Erkalten filtriert (Vorsicht vor den Lösungsmitteldämpfen) und mit wenig Cyclohexan nachgewaschen.

Entsorgungshinweis:

Der abfiltrierte Rückstand (*Worum handelt es sich?*) wird wegen seines hohen Preises wiederverwendet. Sammeln Sie diesen daher und trocknen Sie ihn im Exsikkator, den Sie mit einer mit einem Kondensatabscheider *mit Rückflusskühler* ausgestattet Membranpumpe evakuieren! Geben Sie die völlig trockene Substanz in das hierfür ausstehende Gefäß!

Der in einem kleinen Kolben überführte Rückstand wird im Membranpumpenvakuum destilliert. Informieren Sie sich *vor Beginn* der Destillation über den Siedepunkt, mit dem Sie bei dem vorherrschenden Druck in Ihrer Apparatur rechnen müssen! Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll!

Fraktion	1	2	3	4
Siedepunkt (°C)				
Druck (mbar)				
Badtemp. (°C)				
Menge (g)				
n_D^{20}				

Die erhaltene Substanz zersetzt sich allmählich beim Stehenlassen und wird daher bis zur Abgabe beim Assistenten im Kühlschrank aufbewahrt.

Teil 2: Umsetzung von Cyclohexen mit Brom

In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Kühler, Tropftrichter und Innenthermometer wird unter Rühren (Magnetrührer) und Kühlen in einer Eis/Kochsalz-Mischung zu einer Lösung von Cyclohexen (19.0 g) (gelöst in Petrolether (40 mL)) eine Lösung von Brom (32.0 g = 10.3 mL) gelöst in Petrolether (20 mL) so zugegeben, dass die Innentemperatur $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht übersteigt (Kalkulieren Sie ausreichend Zeit zum Abkühlen des Reaktionskolbens ein! Vermeiden Sie zu starke Bromüberschüsse! *Warum? Was beobachten Sie?*).

Aus dem Reaktionsgemisch wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in einen kleinen Kolben überführt und im Membranpumpenvakuum destilliert. Informieren Sie sich vor Beginn der Destillation über den Siedepunkt, mit dem Sie bei dem vorherrschenden Druck in Ihrer Apparatur rechnen müssen! Führen Sie ein genaues Destillationsprotokoll!

Fraktion	1	2	3	4
Siedepunkt ($^{\circ}\text{C}$)				
Druck (mbar)				
Badtemp. ($^{\circ}\text{C}$)				
Menge (g)				
n_D^{20}				

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen an! Berücksichtigen Sie dabei stereochemische Gesichtspunkte! Erwarten Sie ein einheitliches Produkt in Teil 1?

Welches kristalline Nebenprodukt fällt in Teil 1 aus?

2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!
3. Berechnen Sie die zu benötigte Menge an einer 2 M Natriumthiosulfatlösung, um die in diesem Versuch entstehende Brommenge zu vernichten.

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie die Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 2!

Literatur:

Organikum, außerdem

Teil 1: Gattermann, Wieland: *Die Praxis des org. Chemikers*;

Teil 2: *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 171.