

Musterprotokoll

Hinweise zur Erstellung des Protokolls

21.02.2018

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:

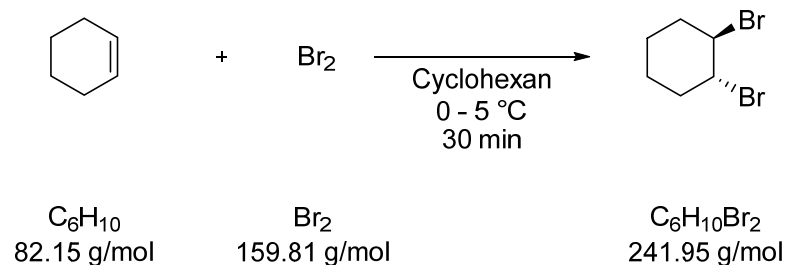
- [1] Hünig, Kreitmeier, et al., *Integriertes Organisch-Chemisches Praktikum*, 1. Aufl., Lehmanns Media, Berlin, 2007, S. 81.
http://www.ioc-praktikum.de/iocp/versuche/3_1_2.pdf (aufgerufen am 21.2.2018)
- [2] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (aufgerufen am 21.2.2018)

Quelle für Reaktionsvorschrift und Literaturspektren angeben; am besten nummerieren!

Link zu Fragen der Arbeitssicherheit:

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

Reaktion



Reaktionsgleichung mit Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionsdauer etc.)

Summenformel
 Molmasse (zwei Nachkommastellen)

Ansatzgröße













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.

- 7.60 ml (75.0 mmol, d = 0.81 g/mL, 1 Äquiv.) Cyclohexen
- 3.30 ml (64.5 mmol, d = 3.12 g/mL, 0.86 Äquiv.) Brom
- 80 mL Cyclohexan
- 5 g wasserfreies Kaliumcarbonat

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 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
<i>trans</i> -1,2-Di- bromcyclohexan:	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 Lösungsmittel-abfälle

Brom: reduzieren mit Na₂SO₃, dann in wässrige, alkalische Abfälle

kontaminiertes Kaliumcarbonat: wässrige alkalische Abfälle

Dibromcyclohexan: organische, halogenhaltige Abfälle

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

Nicht vergessen, dass hochreaktive oder besonders gefährliche Verbindungen wie Br₂, KMnO₄ oder NaOCl zunächst unschädlich gemacht werden müssen!

Versuchsdurchführung

Eine Lösung aus Cyclohexen (7.60 mL, 75.0 mmol, 1 Äquiv.) in Cyclohexan (50 ml) wurde im Eisbad auf 0 – 5 °C gekühlt. Dann wurde Brom (3.30 ml, 64.5 mmol, 0.86 Äquiv.) in Cyclohexan (20 mL) unter Rühren innerhalb von 30 min so zugetropft, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überstieg. Dabei entfärbte sich die Bromlösung. Am Ende der Zugabe war das Reaktionsgemisch farblos.

Anschließend wurde wasserfreies Kaliumcarbonat (5 g) zur Reaktionslösung gegeben und der Kolben über Nacht stehen gelassen. Die Mischung wurde filtriert und der feste Rückstand mit Cyclohexan (2 x 5 mL) nachgewaschen.

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer destillativ entfernt und das flüssige, leicht beige Rohprodukt im Membranpumpen-vakuum bei 17 hPa fraktionierend destilliert.

Fraktion	Siedepunkt	Druck	Masse	Brechungsindex
1.	85 – 98 °C	17 hPa	230 mg	$n_D^{20} = 1.5315$
2.	99 – 101 °C	17 hPa	13.8 g	$n_D^{20} = 1.5541$
3.	> 102 °C	17 hPa	120 mg	$n_D^{20} = 1.3269$

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

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).

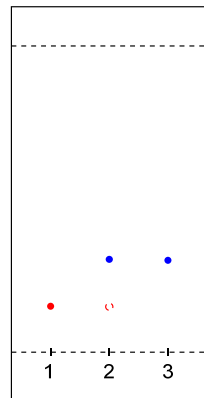
Das Protokoll wird durchgängig im Imperfekt abgefasst. Kurze Sätze, keine Romane. Keine Ich-Form.

- Verwendete Reagenzien angeben
bei Feststoffen; .. g (.. mmol, .. Äquiv.)
bei Flüssigkeiten: .. mL (.. mmol, .. Äquiv.)
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 relevante 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

- Dünnschichtchromatographie (Beispiel)



1: Edukt $R_f = 0.15$

2: Reaktionsmischung

3: Produkt $R_f = 0.30$

Aceton:Petrolether (1:1)

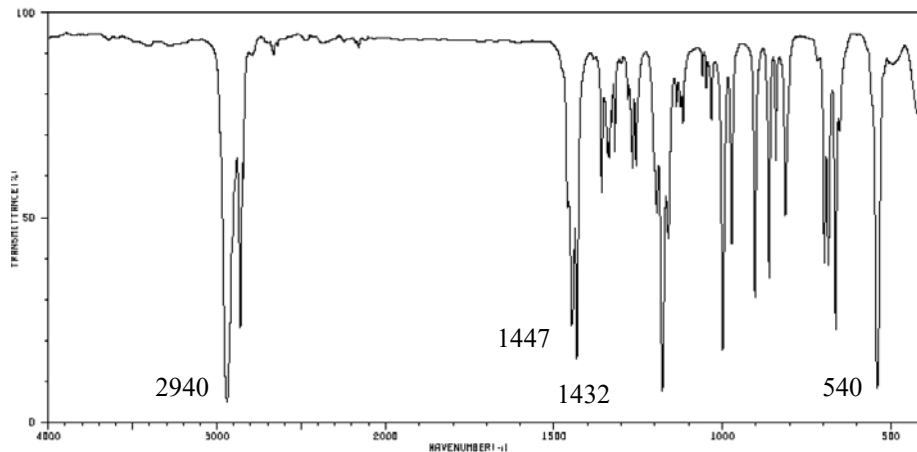
Sichtbar unter UV (254 nm)

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

- IR-Spektroskopie

IR: $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ (s, aliph. C-H), 1447, 1432 (m, CH_2 -Def.), 540 (s, C-Br).

IR-Spektrum: Gemessenes IR- und Literaturspektrum werden in das Protokollheft angehängt; im gemessenen IR werden die wichtigsten Banden nummeriert, relative Intensitäten angeben, und wenn möglich den Schwingungen zugeordnet.



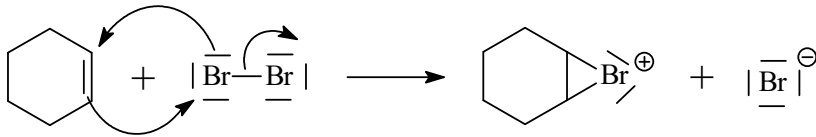
(Quelle: SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 21.02.18))

• NMR-Spektroskopie

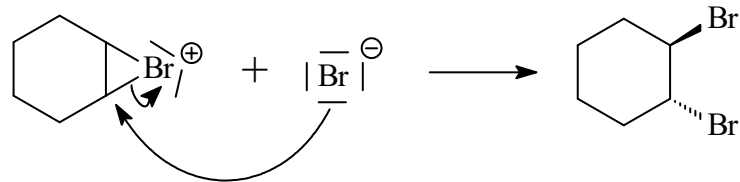
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4.40 (s, 2H), 2.40 (m, 2H), 1.85 (m, 4H), 1.50 (m, 2H).

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

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 um eine elektrophile Addition (A_E)

Fehlerdiskussion und Verbesserungsvorschläge

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

Sofern NMR-Spektren gemessen wurden, gehören diese ebenfalls in das Protokoll. **Wenn möglich Signale zuordnen!**

Schlusswort

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

Angaben, nach welchem Mechanismus die Reaktion oder einzelne Schritte ablaufen; z.B. $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{E}2$, ... 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.

Andere denkbare Reaktionsprodukte

cis-1,2-Dibromcyclohexan:

Durch radikalische Addition von Br₂ an Cyclohexen infolge homolytischer Spaltung von Br₂ 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-Spektrum mit einbezogen werden. Dieses ist für eine einfache Auswertung jedoch nicht geeignet.

1-Bromcyclohexen:

Durch Addition von Br₂ an Cyclohexen und anschließender Eliminierung von HBr. Letztere erfordert aber basische Bedingungen und höhere Temperaturen.

Im IR-Spektrum müsste eine C=C-Valenzschwingung unterhalb von 3000 cm⁻¹ auftreten. Im ¹³C-NMR müssten mehr als drei Signale auftreten.

3-Bromcyclohexen:

Durch radikalische Substitution von Cyclohexen in Allylstellung. Dies erfordert neben radikalischen Reaktionsbedingungen (z.B. durch Verwendung von AIBN), vor allem, dass die Br₂-Konzentration stets niedrig gehalten wird (z.B. mit NBS als Br₂-Quelle) da sonst die radikalische Addition an die Doppelbindung begünstigt ist.

Im IR-Spektrum müsste eine C=C-Valenzschwingung unterhalb von 3000 cm⁻¹ auftreten. Im ¹³C-NMR müssten mehr als drei Signale auftreten.

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.