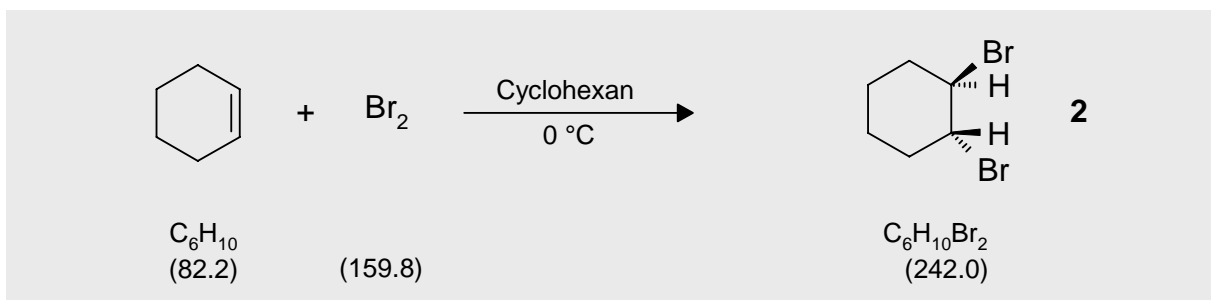


3.1.2 Addition von Brom an Cyclohexen zu *trans*-1,2-Dibromcyclohexan (2)



Arbeitsmethoden: Destillation

Chemikalien

Cyclohexen

Sdp. 83 °C, $d = 0.81$ g/ml.

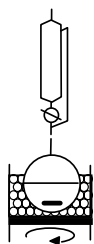
Brom

Sdp. 58 °C, $d = 3.12$ g/ml, Dampfdruck bei 21 °C: 233 hPa. Verursacht **schwere Verätzungen an Haut, Augen und Atmungsorganen**. Nicht abwägen, sondern mit einem kleinen Messzylinder, Messpipette oder Spritze abmessen.

Cyclohexan

Schmp. 6.5 °C, Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.

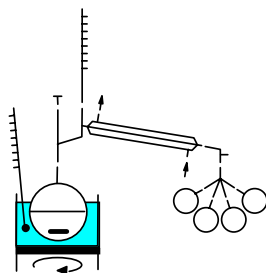
Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Rundkolben mit Magnetrührer und Tropftrichter wird eine Lösung von 75 mmol (6.17 g, 7.61 ml) Cyclohexen in 50 ml Cyclohexan auf 5 °C abgekühlt (kaltes Wasserbad). Man tropft eine Lösung von 65 mmol Brom¹ (10.4 g, 3.33 ml) in 20 ml Cyclohexan unter gutem Rühren so zu, dass das Brom unter Entfärbung rasch verbraucht wird² (→ **E**₁).

Isolierung und Reinigung



Nach Beendigung der Reaktion gibt man 5 g wasserfreies Kaliumcarbonat zu, schüttelt mehrfach und lässt über Nacht im verschlossenen Kolben stehen. Man filtriert die Lösung in einen 100 ml Rundkolben und wäscht mehrmals mit wenig Cyclohexan nach (Tropfpipette, Rückstand → **E**₂). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abdestilliert (→ **E**₃).

Zur Reinigung wird das Rohprodukt **2** in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert (→ **E**₄). Man führe ein Destillationsprotokoll und bestimme die Ausbeute, Fraktionen mit gleichem Brechungsindex können vereinigt werden. Ausb. an **2**: 77–90%, Sdp. 99–101 °C/17 hP, $n_D^{25} = 1.5497$ –1.5507.

¹ Aus welchem Grund wurde diese Stöchiometrie von Cyclohexen/Brom gewählt?

² Welche Farbe müsste demnach der Ansatz während der Versuchsdurchführung haben?

Hinweise zur Entsorgung (E)

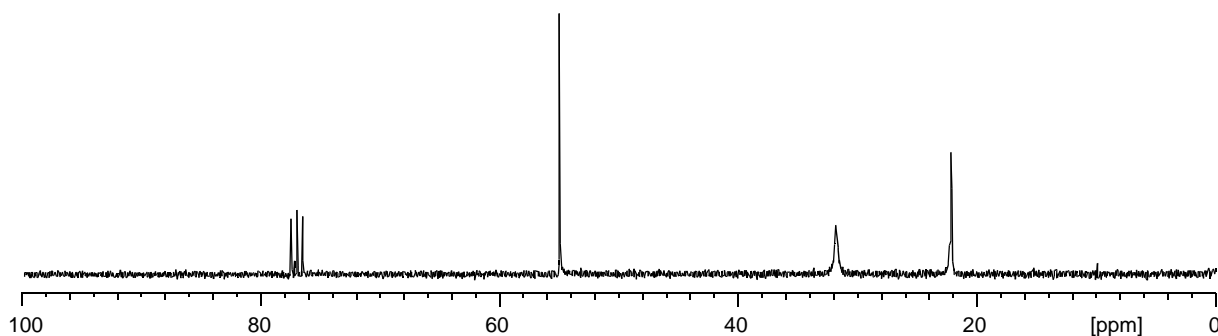
- E₁:** Alle mit Brom verunreinigten Geräte werden mit einer wässr. Natriumsulfit- oder Natriumthiosulfat-Lösung zur Vernichtung des Broms gespült → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Kontaminiertes Kaliumcarbonat → Entsorgung (Anorganische Feststoffe).
E₃: Das abdestillierte Lösungsmittel enthält Reste von Cyclohexen → Entsorgung (RH).
E₄: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RHal).

Auswertung des Versuchs

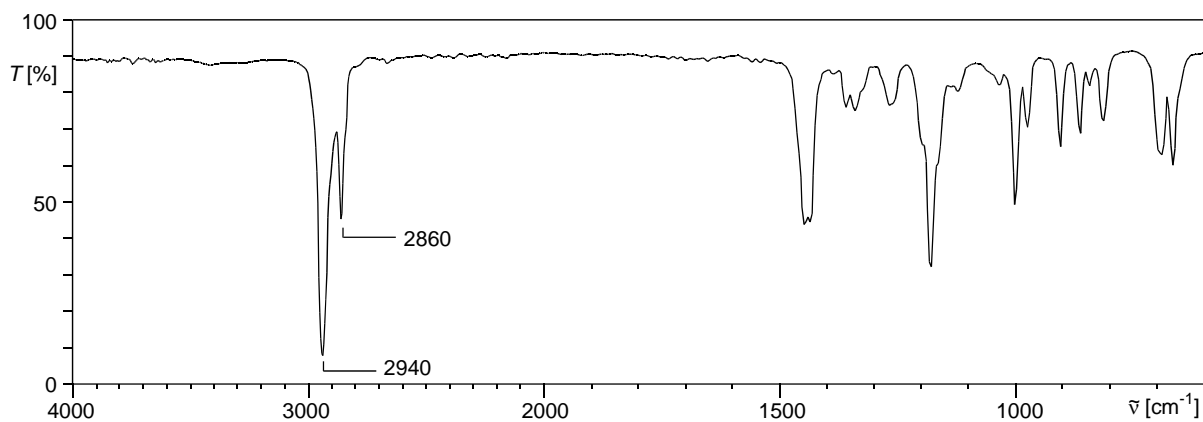
Man führe mit **2** einen qualitativen Halogennachweis nach Beilstein durch (Abzug!).

¹H-NMR-Spektrum von **2**: Für eine einfache Auswertung nicht geeignet.

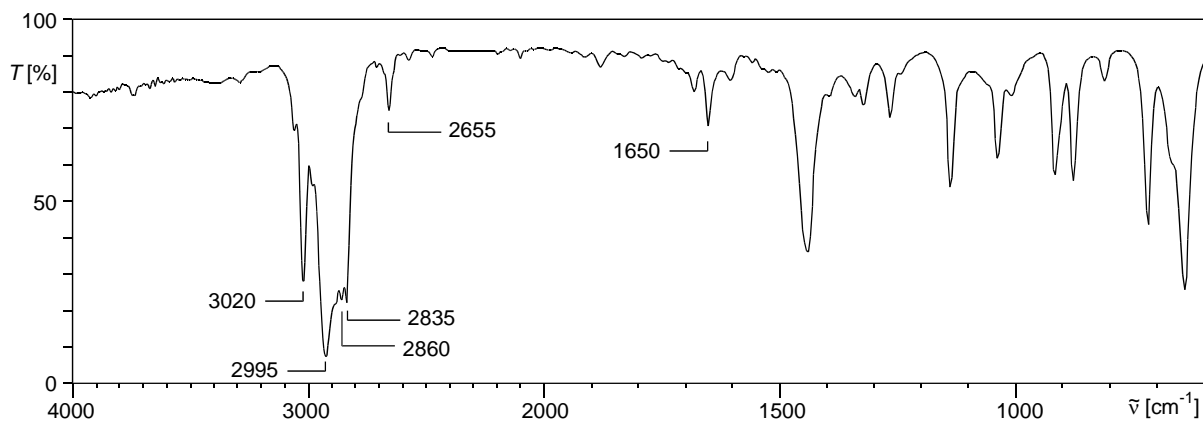
¹³C-NMR Spektrum von **2** (62.8 MHz, CDCl₃): δ = 22.41 (CH₂), 31.98 (CH₂), 55.19 (CH).



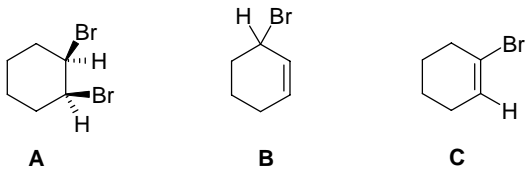
IR-Spektrum von 2 (Film):



IR-Spektrum von Cyclohexen (Film):



* Formulieren Sie den zu **2** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–C** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Nach dieser Methode lassen sich zahlreiche Alkene bromieren. Die in der Literatur häufig angewandten halogenierten Solventien wurden hier durch Cyclohexan ersetzt. In der frisch hergestellten Bromlösung findet noch keine (radikalische) Substitution des Cyclohexans statt.

[1] H.R. Snyder, L.A. Brooks in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 171.

[2] S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2792–2795.