

Organisch-chemisches Praktikum für Studierende des Lehramts

WS 08/09

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent: Beate Abé

Name: Sarah Henkel

Datum: 19.11.2008

Gruppe 5: Halogenalkane

Versuch: Reaktivität von primären, sekundären und tertiären Alkylbromiden gegenüber ethanolischer Silbernitratlösung

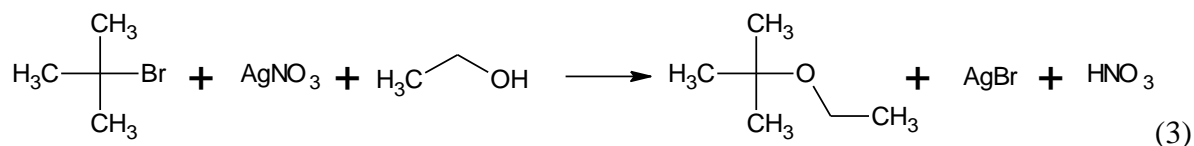
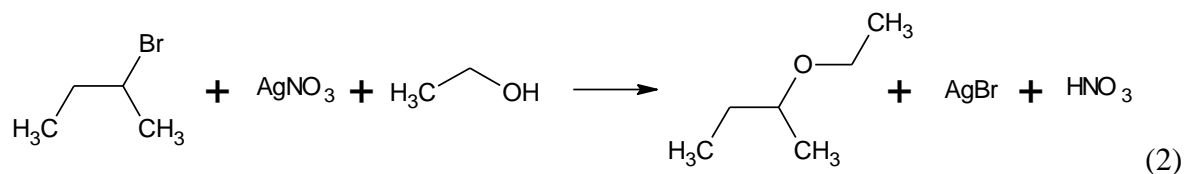
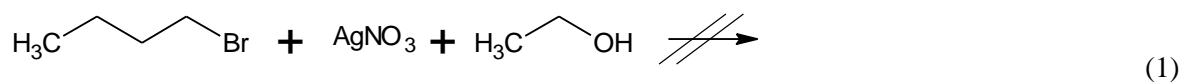
Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 5 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

Reaktionsgleichung



Chemikalien

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	Schuleinsatz
Ethanol		11	7-16	F	S I
1-Brombutan	V = 0,5 mL	11-36/37/38-51/53	16-26-61	F, Xi, N	S I

2-Brombutan	V = 0,5 mL	10-52/53	24		S I
2-Brom-2-Methylpropan	V = 0,5 mL	11	7-16-24/25	F	S I
Silbernitrat 2 % in Ethanol		11-36/38-50- 53	7-16-26-28- 29-60-61	Xi, F, N	S I

Geräte

- 3 Reagenzgläser
- Reagenzglasständer
- Spatel
- Becherglas
- Waage
- 5 mL-Messpipette

Aufbau

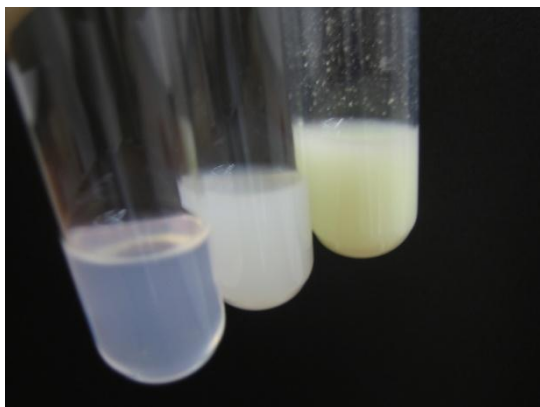


Abb. 1: Niederschläge bei der Reaktion der Alkylbromide mit ethanolischer Silbernitrat-Lösung.

Durchführung

In drei Reagenzgläser werden je 2 mL einer 2%igen AgNO_3 -Lösung in Ethanol gegeben. Anschließend werden je 0,5 mL des entsprechenden Butylbromids in Ethanol (Butylbromid: Ethanol = 1 : 4) hinzugegeben. Im Folgenden wird beobachtet, welche Lösung am schnellsten und welche am langsamsten zu einer Trübung führt.

Beobachtung

Nachdem die mit ethanolischer Silbernitratlösung versetzten Reagenzgläser nacheinander mit 1-Brombutan, 2-Brombutan und 2-Brom-2-Methylpropan gefüllt werden, bildet sich im dritten Reagenzglas, das mit 2-Brom-2-Methylpropan versetzt wurde, sofort ein deutlich sichtbarer weißer Niederschlag. Bei der Mischung von ethanolischer Silbernitratlösung mit 2-Brombutan ist nach kurzer Zeit auch ein deutlicher weißer Niederschlag zu erkennen. Die Verbindung mit 1-Brombutan zeigt zwar eine milchige Trübung, jedoch ist kein ausgefallener Feststoff zu erkennen.

Entsorgung

Die Lösungen werden in einem Becherglas gesammelt und mit Salzsäure versetzt in die sauren Silberabfälle entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Bei der Reaktion von ethanolischer Silbernitratlösung mit dem jeweiligen Alkylbromid kommt es zur Bildung eines ausfallenden Feststoffes. Dieser bildet sich dadurch, dass ein Austausch von Molekülteilen stattfindet. Diese Reaktion läuft nach dem Mechanismus der nucleophilen Substitution. Grundsätzlich werden zwei besondere Typen der nucleophilen Substitution unterschieden: die bimolekulare nucleophile Substitution (S_N2) und die unimolekulare nucleophile Substitution (S_N1).

Die in diesem Versuch eingesetzten Halogenalkane reagieren bevorzugt mit einem ungepaarten Elektron, wie es zum Beispiel im Hydroxidion oder im Ammoniak enthalten ist. Diese Reaktion ist vorteilhaft, da Halogenalkane eine polare Bindung haben. Das Halogenid besitzt eine größere Elektronegativität als das Kohlenstoffatom, sodass die Elektronendichte am Halogenid größer ist. Durch diese Polarisierung trägt das Kohlenstoffatom, das an das Halogenid gebunden ist, eine partielle positive Ladung (es ist elektrophil) und kann daher gut von elektronenreichen Verbindungen (Nucleophilen) angegriffen werden. Das Halogenid wird durch das Nucleophil verdrängt und ist somit die Abgangsgruppe.

Die **bimolekulare Substitution (S_N2)** verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Das bedeutet, dass die Anfangskonzentrationen beider Reaktanten zur Geschwin-

digkeit der Reaktion beitragen. Bei einer Verdopplung der Konzentration des Nucleophils verdoppelt sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit (ebenso wie bei einer Verdopplung des Halogenalkans). Werden beide Reaktanden verdoppelt, so vervierfacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\text{Geschwindigkeit} = k[\text{Halogenalkan}][\text{Nucleophil}] \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Da immer der langsamste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist und hier beide Reaktanten mit ihren Konzentrationen dazu beitragen, läuft die Reaktion konzertiert ab. Dies bedeutet, dass die neue Bindung zum Nucleophil zur gleichen Zeit ausgebildet wird, wie die Bindung zum Halogenid gebrochen wird. Die allgemeine Reaktion ist in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt.

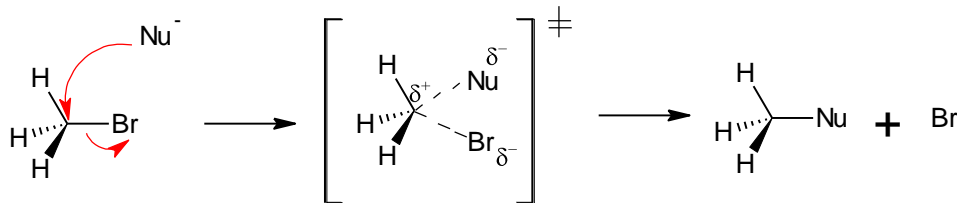


Abb. 2: Vorderseitenangriff der bimolekularen nucleophilen Substitution.

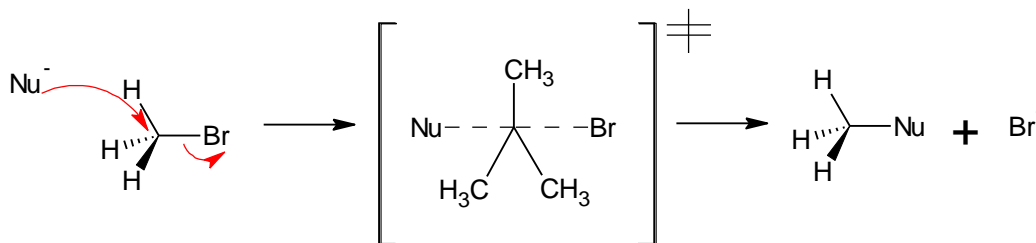


Abb. 3: Rückseitenangriff der bimolekularen nucleophilen Substitution.

Die Nucleophilie wird durch eine negative Ladung und von rechts nach links im Periodensystem erhöht. Die Solvatation erschwert die Nucleophilie jedoch, da sich die Solvathülle um ein Nucleophil anlagert und somit den Angriff auf das Elektrophil beeinträchtigt.

Die Reaktivität der Halogenalkane nimmt in der Reihe primäres Halogenalkan, sekundäres Halogenalkan, tertiäres Halogenalkan ab. Das tertiäre reagiert gar nicht mehr nach diesem Mechanismus.

Sekundäre und tertiäre Halogenalkane reagieren nach dem S_N2 -Mechanismus sehr langsam oder gar nicht. Sie besitzen aber im Gegensatz zum primären Halogenalkan die Fähigkeit mit

dem Lösungsmittel zu reagieren. Eine solche Reaktion nennt man Solvolyse. Ist Wasser das Lösungsmittel, wird es als Hydrolyse bezeichnet. Bei der Reaktion der Solvolyse ist das Lösungsmittel das Nucleophil, das an das Halogenalkan angreift. In diesem Versuch diente Ethanol als Lösungsmittel. Die Solvolyse wird dann genauer als Ethanolyse bezeichnet.

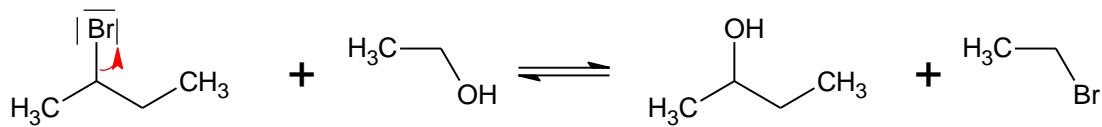


Abb. 4: Ethanolyse des sekundären Alkylbromids.

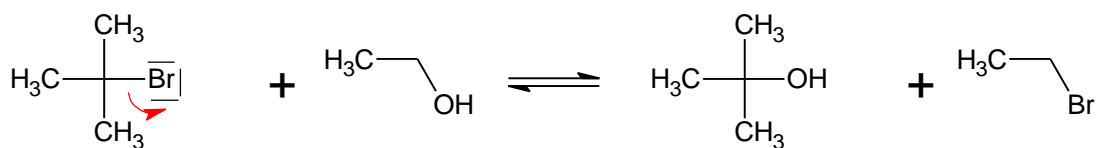


Abb. 5: Ethanolyse des tertiären Alkylbromids.

Die Ethanolyse (Solvolyse) verläuft nach dem Mechanismus der **unimolekularen Substitution (S_N1)**. Die Kinetik verläuft dabei nach erster Ordnung und ist somit nur von der Konzentration des eingesetzten Halogenalkans abhängig. Das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ist somit definiert als:

$$\text{Geschwindigkeit} = k[\text{Halogenalkan}] \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Dies bedeutet, dass das Halogenalkan alleine für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt verantwortlich ist. Erst dann findet die eigentliche Substitution statt. Daraus ergibt sich ein Mechanismus, der über die Bildung eines Carbeniumions geht.

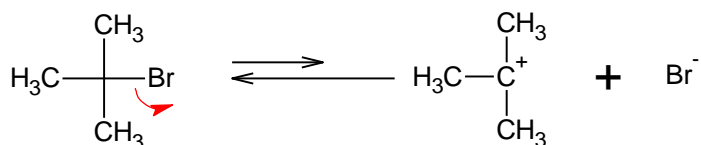


Abb. 6: Dissoziation zum Carbenium-Ion in der unimolekularen nucleophilen Substitution.

Diese Dissoziation zum Carbenium-Ion ist geschwindigkeitsbestimmend, da dies der langsamste Reaktionsschritt ist. Daraufhin folgt der nucleophile Angriff des Lösungsmittels (Ethanol). Dieser Schritt verläuft sehr schnell, da das Carbenium-Ion sehr reaktiv ist.

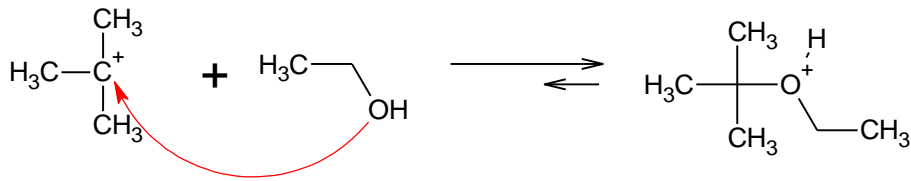


Abb. 7: Nucleophiler Angriff des Ethanols.

Nach dem Nucleophilen Angriff von Ethanol folgt die Deprotonierung am Oxonium-Ion, um wieder ein neutrales Molekül zu erhalten.

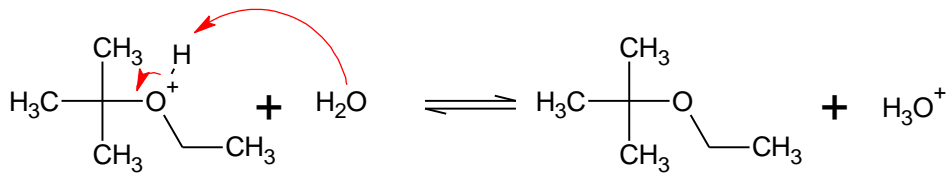


Abb. 8: Deprotonierung des Alkyloxonium-Ions.

Zusammenfassend läuft der Mechanismus wie in Abbildung 9 und 10 dargestellt ab. Das abgespaltene Bromid-Ion geht mit dem Silber-Ion aus dem Silbernitrat eine Bindung ein. Diese Reaktion dient dabei als Indikator, da es zu einem Niederschlag kommt, wenn ein Carbenium-Ion gebildet werden kann.

Die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung ist folglich proportional zur Reaktivität der eingesetzten Alkylbromide. Die Trübung trat beim tertiären Alkylbromid sofort nach Zugabe der Silbernitratlösung auf, beim sekundären Alkylbromid kurze Zeit später und beim primären fast gar nicht.

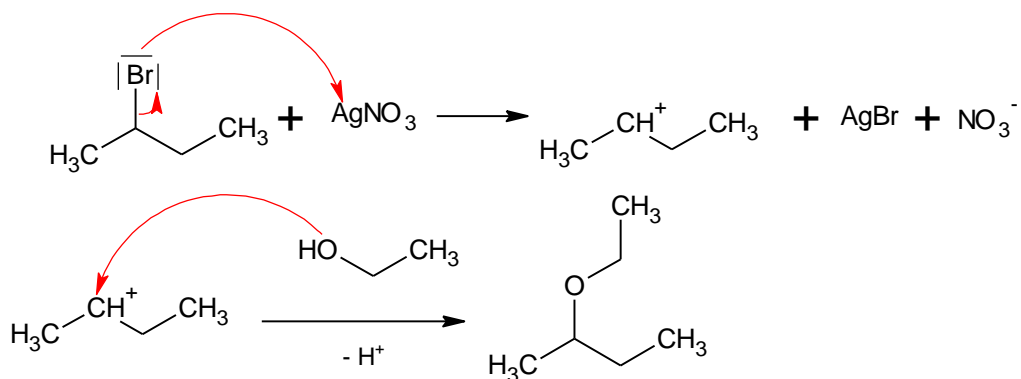


Abb. 9: Mechanismus der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion beim sekundären Alkylbromid.

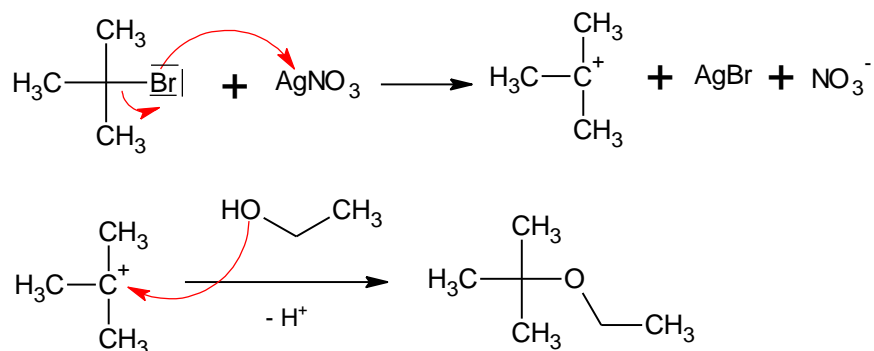


Abb. 10: Mechanismus der S_N1 -Reaktion beim tertiären Alkylbromid.

Durch das polare Lösungsmittel werden die S_N1 -Reaktionen bei den sekundären und tertiären Alkylbromiden beschleunigt. Das primäre Alkylbromid kann wegen der zu geringen Stabilisierung nicht über den Mechanismus der S_N1 -Reaktion zum entsprechenden Ether reagieren. Daher ist auch im Versuch kaum ein Niederschlag von AgBr zu sehen. Das Carbenium-Ion kann in diesem Fall nicht stabilisiert werden.

Für eine S_N1 -Reaktion sind gute Abgangsgruppen sehr vorteilhaft. Durch eine gute Abgangsgruppe kann schneller das Carbenium-Ion gebildet werden, das dann weiterreagiert. Weiterhin beschleunigen auch polare Lösungsmittel diesen Mechanismus. Die Stärke des Nucleophils spielt für die Reaktionsgeschwindigkeit der S_N1 -Reaktion keine Rolle.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung

Das Thema Halogenalkane wird im hessischen Lehrplan im zweiten Halbjahr der Jahrgangsstufe 10 zum Hauptthema Einführung in die Kohlenstoffchemie angesiedelt. Allerdings ist das Grundlagenwissen der Schüler zu diesem Zeitpunkt auf die Bindungsverhältnisse beschränkt. Der Unterricht soll sich in diesem Zeitraum auch vorwiegend mit der Nomenklatur und den Eigenschaften sowie den Dipolmolekülen befassen. Der Reaktionstyp der Substitution wird jedoch erst im ersten Halbjahr der Jahrgangsstufe 11 eingeführt, wenn die Schüler sich mit dem Themengebiet der Alkanole beschäftigen sollen. Ein Leistungskurs könnte sich dann zusätzlich mit diesem Mechanismus bei der Etherdarstellung auseinandersetzen.

2 Aufwand

Der Aufwand für diesen Versuch ist sehr gering, da kein besonderer Aufbau benötigt wird. Die Materialien sind in der Regel an jeder Schule vorhanden, sodass dies keiner weiteren Or-

ganisation bedarf. Da der Versuch sehr schnell durchzuführen ist, entstehen keine langen Wartezeiten, die durch den Lehrer überbrückt werden müssten.

3 Durchführung

Da der Versuch schnell durchzuführen ist und auch mit einer ziemlich großen Wahrscheinlichkeit funktioniert, eignet er sich sehr gut als Schulversuch. Die verwendeten Chemikalien sind für den Einsatz in der Sekundarstufe I erlaubt. Somit kann der Versuch auch sehr gut als Schülerversuch durchgeführt werden. Ein großer Vorteil dieses Versuchs ist das schnelle Ergebnis, das Schüler nicht lange warten lässt.

Literatur

- [1] Hilt, Gerhard und Peter Rinze: *Chemisches Praktikum für Mediziner*, 6. Auflage, 6. Kurstag, 38. Aufgabe: Reaktivität von primären, sekundären und tertiären Alkylbromiden gegenüber ethanolischer Silbernitratlösung, Wiesbaden, **2007**.
- [2] Vollhardt, K. P. C. und Neil E Schore: *Organische Chemie*. Übersetzungs-Hrsg: Holger Butenschön. Vierte Auflage. WILEY-VCH. Weinheim **2005**. S. 239 – 296.
- [3] Soester Liste. Version 2.7.
- [4] Hessischer Lehrplan: Chemie. 2008.