

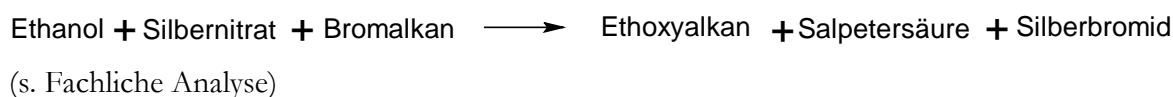
Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)

Torsten Lasse
 Leitung: Dr. P. Reiß
 WS 2008/09

Assistentin: Beate Abé

**Schulversuch (Gruppe 5/Reaktivität):
 Reaktivität diverser Alkylbromide gegenüber einer ethanolischen
 Silbernitratlösung**

Zur Veranschaulichung der Reaktivität von primären, sekundären und tertiären Halogenalkanen findet eine Versetzung mit ethanolischer Silbernitratlösung statt. Die hier stattfindende nucleophile Substitution kann auf der Basis des optisch ansprechenden Versuches im Nachhinein theoretisch betrachtet werden.

Reaktion**Chemikalien und eingesetzte Substanzen**

| Eingesetzte Stoffe | Summenformel | Menge | R-Sätze | S-Sätze | Gefahrenkennzeichnung / Bemerkung | Schuleinsatz (HessGiss 2006/07) |
|---------------------------------|----------------------------------|-----------|-------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1-Brombutan | C ₄ H ₉ Br | 3 Tropfen | 11-36/37/38 | 16-26-33 | F, Xi | SI |
| 2-Brombutan | C ₄ H ₉ Br | 3 Tropfen | 10-52/53 | 24 | ~ | SI |
| 2-Brom-2-Methylpropan | C ₄ H ₉ Br | 3 Tropfen | k.A. | k.A. | k.A. | k.A. |
| Silbernitrat-Lsg. (c=0,1 mol/L) | AgNO ₃ | 1 mL | 34-50/53 | 26-45-60-61 | C, N | SI, Hinweise beachten |
| Ethanol | C ₂ H ₅ OH | 2 mL | 11 | 7-16 | F | SI |

k.A. = keine Angabe

Geräte und Materialien

Pasteurpipette

Reagenzglas 3x

Reagenzglasstände

Versuchsaufbau



Abbildung 1

Durchführung und Beobachtung

Es werden jeweils 1 mL Silbernitrat-Lösung mit 2 mL Ethanol in drei Reagenzgläser gegeben (s. Abb. 1). In jedes Reagenzglas werden nachfolgend jeweils 3 Tropfen eines der oben aufgeführten Bromalkane gegeben.



Abbildung 2: 1-Brombutan – links, 2-Brombutan – Mitte,
2-Brom-2-Methylpropan – rechts

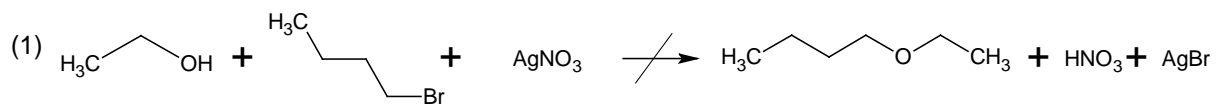
Im Reagenzglas mit 1-Brombutan war keine Trübung bzw. Färbung beobachtbar, in dem Reagenzglas mit dem 2-Brombutan erkannte man eine langsam auftretende schwache, weißliche Trübung, die etwa nach 5 Minuten die stärkste Ausprägung erreichte. Im Reagenzglas mit dem 2-Brom-2-Methylpropan bemerkte man eine sofort auftretende gelb-weißliche Färbung bzw. Trübung (s. Abb. 2).

Entsorgung

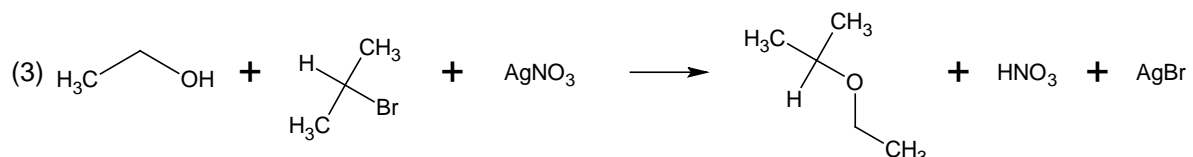
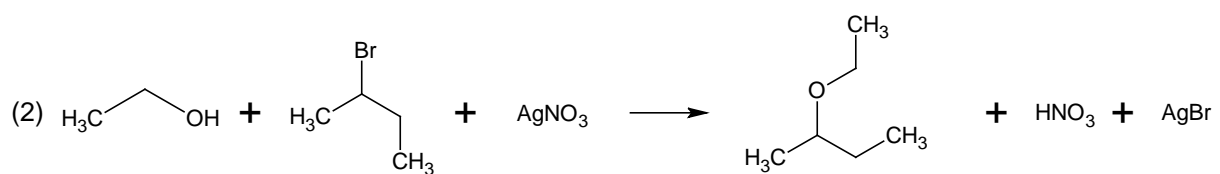
Die Silbernitrat-Lösung kann in den anorganischen Schwermetallabfall gegeben werden, die entstehenden Lösungen mit organischen Bestandteilen können hingegen dem organischen Lösungsmittelabfall zugeführt werden.

Fachliche Analyse

Im Falle des 1-Brombutans tritt keine Reaktion auf, erkennbar an der nicht auftretenden Färbung bzw. Trübung. Das theoretische Endprodukt Ethoxybutan (sowie Silberbromid) entsteht demzufolge nicht (1).



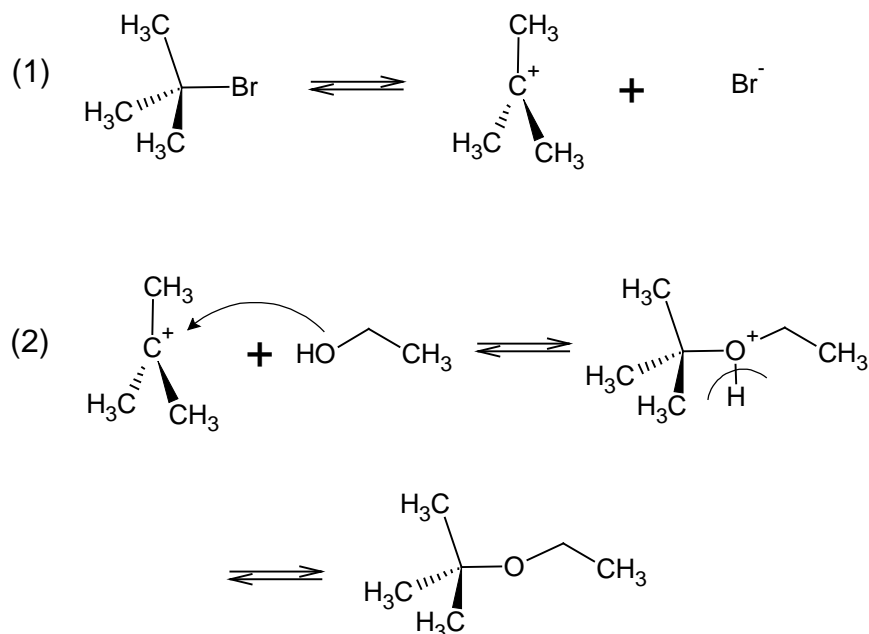
Bei dem 2-Brombutan sowie dem 2-Brom-2-Methylpropan sind die auffälligen Trübungen bzw. Verfärbungen auf die Entstehung des Silberbromids zurückzuführen. Dabei verläuft die Reaktion des 2-Brombutans relativ langsam (relativ langsam entstehende Trübung). Neben dem Silberbromid und der Salpetersäure entsteht das 2-Ethoxybutan (2). Die Reaktion des 2-Brom-2-Methylpropan verläuft sehr schnell (rasche Trübung bzw. Färbung des Ansatzes); neben dem Silberbromid und der Salpetersäure entsteht das 2-Ethoxy-2-Methylpropan (3).



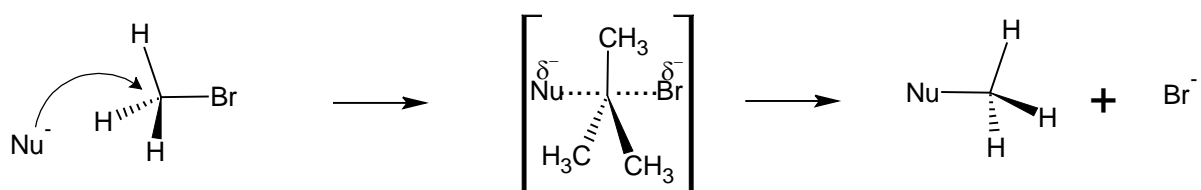
Die hier vorliegende Reaktion unterliegt der nucleophilen Substitution. Da das verwendete Lösungsmittel (Ethanol) gleichzeitig das angreifende Nucleophil darstellt, spricht man in diesem besonderen Fall von einer Solvolyse.

Bei den nucleophilen Substitutionen unterscheidet man zwischen zwei auftretenden Grenzfällen. Bei der S_{N}^1 -Reaktion spaltet sich zunächst die Abgangsgruppe ab, und erst im zweiten Schritt

erfolgt die Anlagerung des Nucleophils. Das bei der Bromabspaltung entstehende Trimethylcarbenium-Ion (1) ist aufgrund seines tertiären Charakters (Hyperkonjugation!) sowie hier der Solvataion mit einem polaren Lösungsmittel relativ stabil und wird daher begünstigt. Da dieser erste Reaktionsschritt monomolekular verläuft und geschwindigkeitsbestimmend wirkt, liegt eine Gesamtreaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung vor. Im folgenden Schritt lagert (am vorliegenden Beispiel) das Ethanol als Nucleophil schnell an das als Lewis-Säure wirkende Trimethylcarbenium-Ion an, es bildet sich unter Abspaltung eines Protons (reagiert mit NO_3^- zur Salpetersäure) zum 2-Ethoxy-2-Methylpropan (zweistufiger, unimolekularer Mechanismus, keine Stereospezifität).



Bei der S_{N}^2 -Reaktion schwächt sich gleichzeitig mit der Bildung einer Bindung zum Nucleophil die Bindung zum Halogenid. Es resultiert ein instabiler Übergangszustand. Die Reaktion unterliegt einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung – der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (die Bildung des Übergangszustandes) ist bimolekular. Die Gesamtreaktion ist stereospezifisch.



Vorrangig findet diese Reaktion bei primären Halogenalkanen statt; ein Verlauf wie bei der S_N^1 -Reaktion bzw. die Bildung eines primären Carbenium-Ions wäre energetisch ungünstig. Da in diesem Versuch Ethanol als Lösungsmittel verwendet wurde und es ein schwaches Nucleophil darstellt, findet die Solvolyse nicht (oder kaum) statt, was ersichtlich ist an keiner wahrnehmbaren Trübung oder Färbung des Ansatzes. Aufgrund der entstehenden stabilen Zwischenstufe ist nachvollziehbar, warum tertiäre Halogenalkane bevorzugt S_N^1 -Reaktionen eingehen. In diesem Fall trat die Trübung sofort auf, wobei das entstehende Silberbromid als Indikator für die erfolgte Reaktion diente. Sekundäre Halogenalkane verhalten sich ähnlich, jedoch verläuft die Reaktion wesentlich langsamer. Dies konnte durch die langsam auftretende Trübung ‚sichtbar‘ gemacht werden. Tertiäre Carbenium-Ionen werden somit aufgrund ihrer Stabilitätseigenschaften bevorzugt substituiert.

Der Versuch erlaubt also aufgrund der beobachtbaren Reaktionsgeschwindigkeiten Rückschlüsse auf die Reaktivität der eingesetzten Halogenalkane.

Methodisch-didaktische Analyse

Der Versuch stellt aufgrund seiner Einfachheit und Anschaulichkeit einen Standardversuch im Chemieunterricht dar. Als Bestandteil der Einführung in die Chemie der Halogenalkane oder der Behandlung der funktionellen Gruppen organischer Verbindungen eignet sich der Versuch zur Durchführung in der 10., ggf. 11. Klassenstufe. Aufgrund der entstehenden Ether in diesem Versuch ist durchaus auch eine Einordnung in dieses Themengebiet denkbar.

Im Rahmen der Betrachtung des theoretischen Hintergrundes wird die nucleophile Substitution erklärbar, vorausgesetzt, die zuvor gesetzten Lehrplaninhalte sind mit den Schülern durchgenommen worden. Erwähnenswert sind hier die Bedeutung von Halogensubstituenten, von gewissen funktionellen Gruppen für die Kohlenstoffatome der Alkane sowie generell die Ausbildung aktiver bzw. reaktiver Zentren am Kohlenstoffatom. Aufgrund der komplexen Hintergründe zur Thematik der nucleophilen Substitutionsreaktionen, einschließlich S_N^1 - sowie S_N^2 -Reaktionen, kann der Versuch einen guten Einstieg in dieses Themengebiet liefern. In einem Leistungskurs können die Inhalte auf Basis dieses Versuches entsprechend vertieft werden.

Der Versuch erfordert eine Vorbereitungszeit von etwa 4 Minuten und eine Durchführungszeit von etwa 10 Minuten. Dabei sind die 5 Minuten Wartezeit bis zur finalen Ausprägung der

Trübung im Ansatz mit dem sekundären Halogenalkan berücksichtigt. Diese Zeit kann praktischerweise vom Lehrer genutzt werden, um die theoretische Auswertung des Versuches einzuleiten.

Für die Nachbereitung sollten etwa 5 Minuten eingeplant werden. Der materielle Aufwand ist ebenfalls als gering einzustufen. Die Chemikalien sollten an jeder Schule vorhanden sein.

Der einfach durchzuführende Versuch liefert eindeutige und schnell sichtbare Ergebnisse, die durch den fachlichen Hintergrund nachvollziehbar werden. Zudem kann aufgrund der unproblematischen Chemikalien durchaus eine Durchführung als Schülerversuch in Erwägung gezogen werden. Es sollte jedoch beachtet werden, dass bezüglich 2-Brom-2-Methylpropan keine Angaben in HessGiss gemacht werden.

Literatur

McMurry J: Organic Chemistry; 4. Auflage 1996, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, CA, USA

Mortimer CE: Chemie; 4. Auflage 1983, 1. Nachdruck 1986, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Idee aus:

www.chids.de/dachs/praktikumsprotokolle/PP0047Alkylbromide_gegenueber_AgNO3.pdf sowie PP0101Reaktivitaet_Alkylbromide.pdf; Zugriff am 28.11.08

Weitere Quellen:

Chemie heute - Sekundarstufe 2; 7. Auflage 2004, Schroedel Verlag, Hannover

Hessisches Gefahrstoffinformationssystem Schule; <http://www.hessgiss.de/>; Version 2006/07

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter <http://www.kultusministerium.hessen.de/>; Zugriff am 28.11.08