

Zum Halogenalkan über Alkene: Ergebnisse der Versuche

LV1: Durch eine Waschflasche, in der sich 25 ml Bromwasser befinden, wird Ethen aus einer Druckdose eingeleitet.

Beobachtung: Das Bromwasser wird **schnell entfärbt**, ein Streifen **Universalindikatorpapier** zeigt eine **saure** Lösung an und mit **Silbernitrat-Lösung** bekommt man ein **weißgelben Niederschlag**, der sich nur in konz. Ammoniaklösung wieder löst. Die **Beilstein-Probe** weist ein Halogenorganisches Produkt nach

LV2: Versuch 1 wird wiederholt, allerdings mit 25 ml Bromlösung in Tetrachlorethen (Perchlorethylen, deswegen kurz PER genannt).

Beobachtung: nach 15 min immer noch **keine Entfärbung** bzw. Entfärbung dauert sehr lange.

LV3: Man schüttelt in je einem Rggl. jeweils 5 ml Bromwasser mit

a) 1 ml Hexen, b) 1 ml Cyclohexen und c) 1 ml PER.

Die wässrigen Phasen von a) und b) werden mit Universalindikatorpapier und Silbernitrat-Lösung geprüft.

Beobachtung: bei a) und b) erfolgt eine langsamere Reaktion als in V1, mit c) erfolgt keine Reaktion. Universalindikator und Silbernitrat-Lösung reagieren wie in V1.

LV4: Man gibt in zwei Rggl., in denen sich jeweils 5 ml Bromlösung in PER befinden, a) 1 ml Hexen und b) 1 ml Cyclohexen und schüttelt sie durch.

Beobachtung: In beiden Fällen erfolgt eine relativ langsame Entfärbung. Ein Streifen Universalindikatorpapier zeigt keine Reaktion.

V5: a) Propen reagiert mit Bromwasserstoffsäure überwiegend unter Bildung von 2-Brom-propan. Nur zu einem geringen Anteil wird 1-Brom-propan gebildet.

b) 2-Methyl-propen reagiert mit Bromwasserstoffsäure überwiegend unter Bildung von 2-Brom-2-methyl-propan, 1-Brom-2-methyl-propan wird nur zu einem geringen Teil gebildet.

Arbeitsaufträge:

1. Fasse die Versuchsbedingungen und -ergebnisse tabellarisch so zusammen, dass die wesentlichen Faktoren und Beobachtungen sofort deutlich werden.
2. Erkläre die Beobachtungen unter Zuhilfenahme der Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition.
3. Erkläre die Bedeutung und Rolle des Lösungsmittels.
4. Warum kann PER als Lösungsmittel eingesetzt werden?
5. Was versteht man unter dem Induktiven Effekt?
6. Erkläre die Beobachtungen aus Versuch 5. Hinweise: Übergangszustände, relative Stabilität von Carbenium-Ionen, Induktiver Effekt,

Lösungen

1. Tabellarische Zusammenfassung:

V-Nr.	Versuchsbedingungen	Versuchsergebnisse
1.	Ethen + Bromwasser, $\text{Br}_{2(\text{aq})}$	- schnelle Entfärbung - saure Reaktion - Bildung von AgBr
2.	Ethen + $\text{Br}_{2(\text{PER})}$	Langsame Entfärbung: Langsame Reaktion
3.	$\text{Br}_{2(\text{aq})}$ in a) Hexen b) Cyclohexen c) PER	langsamere Reaktion in a) und b) als V1, saure Reaktion, AgBr-Bildung in c) keine Reaktion
4.	$\text{Br}_{2(\text{PER})}$ in a) Hexen b) Cyclohexen	langsame Entfärbung keine saure Reaktion
5.	a) Propen + Hbr b) 2-Methyl-propen + Hbr	-> 2-Brom-propan, wenig 1-Brom-propan -> 2-Brom-2-methyl-propan, wenig 1-Brom-2-methyl-propan

2. Elektrophile Addition von Halogenen:

1. Schritt: In einem Brom-Molekül, das sich der C=C-Doppelbindung des Alkens nähert, findet eine Polarisierung statt, d.h. das Bindungselektronenpaar verschiebt sich in der Weise, wie es in der **Abb.** mit Hilfe der Partialladungen angedeutet ist: $\text{Br}^{*+} - \text{Br}^{*-}$. Es kommt zur Ausbildung einer Wechselwirkung zwischen dem Elektronenpaar aus der Doppelbindung und dem positivierten Br-Atom im Brom-Molekül (sog. Tradukt, von (lat). tra(ns)ducere, hinüberführen). Das Tradukt kann entweder in die Ausgangsstoffe zerfallen (Rückreaktion) oder über eine Weiterreaktion in ein Bromid-Anion und ein cyclisches Bromonium-Ion (Interdukt, interducere (lat): dazwischenführen) übergehen. Darin überbrückt das Brom-Atom die ursprüngliche Doppelbindung und bildet mit den beiden C-Atomen einen dreigliedrigen Ring (cyclischer Übergangszustand, in dem die positive Ladung über drei Atome „verschmiert“ ist).

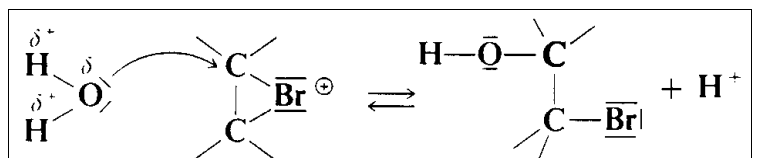
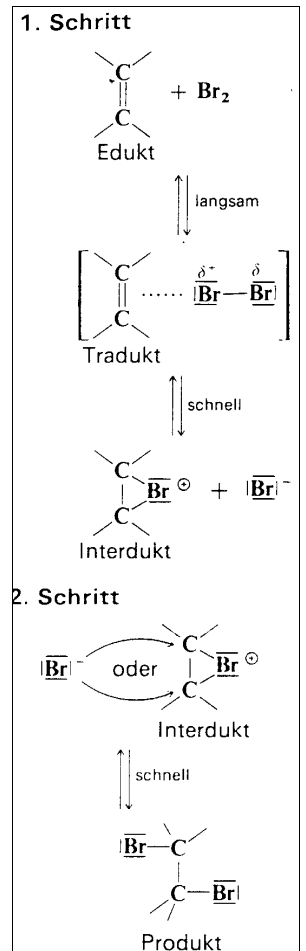
2. Schritt: Das abgespaltene Brom-Anion greift eines der beiden C-Atom des Bromonium-Ions von der Rückseite aus an, die ja beide eine positive Partialladung tragen und bildet damit eine Elektronenpaarbindung aus. Gleichzeitig wird damit der cyclische Zustand aufgehoben und das darin schon vorhandene Brom-Atom wird an das andere C-Atom kovalent gebunden.

Erklärung der Beobachtungen:

Da die Bromaddition über ionische Zwischenstufen verläuft, ist die Reaktionsgeschwindigkeit in **dem** Lösungsmittel größer, das ionische Zwischenstufen begünstigt, also in einem polaren LM wie Wasser. Hier treten die LM-Moleküle mit den Ionen in elektrostatische Wechselwirkung und stabilisieren deren Ladungen. Da bei der Reaktion ein cyclisches Bromonium-Ion auftritt, kann dieses auch durch andere nucleophile Teilchen als das Brom-Anion angegriffen werden, z.B. durch das LM-Molekül Wasser selbst. In diesem Fall bildet sich über ein Hydronium-Ion ein Bromalkohol und hydratisierte Protonen sowie Brom- Anionen. Das erklärt die saure Reaktion und die Bildung des AgBr-Niederschlags mit $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ (Konkurrenzreaktion zur Brom-Addition) .

3. Rolle und Bedeutung des LM:

Das LM unterstützt oder behindert die Polarisierung des Agens durch die C=C-Doppelbindung und unterstützt oder behindert die Ausbildung der ionischen Zwischenstufen Bromonium-Ion und Brom-Anion. Ein

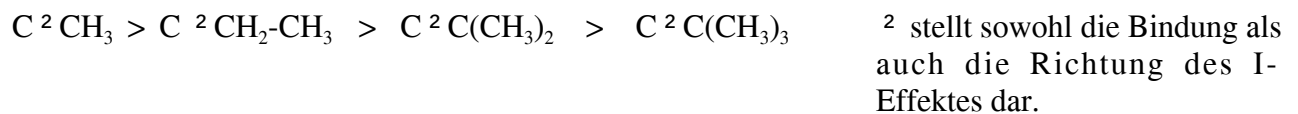


polares LM wie Wasser mit positiven und negativen Partialladungen unterstützt die Reaktion, ein unpolares, weil symmetrisch aufgebautes LM wie PER unterstützt die Polarisierung nicht. Deswegen ist PER trotz seiner Doppelbindung nicht fähig zur Elektrophilen Addition (Versuch 3) und behindert in seiner Funktion als LM die Addition von Brom (Versuch 4).

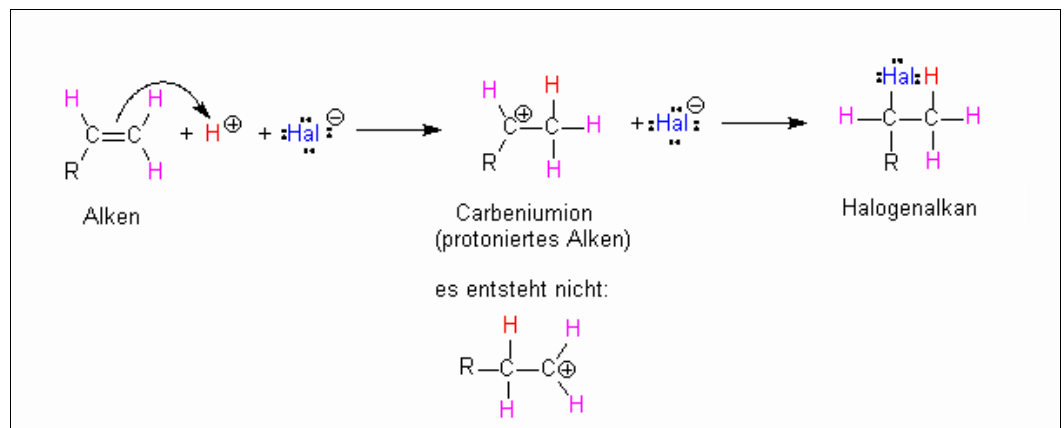
Versuch 4: Die langsame Entfärbung von in PER gelöstem $\text{Br}_{(\text{PER})}$ durch Hexen bzw. Cyclohexen liegt einerseits an der fehlenden Polarisierung des Broms durch das PER und andererseits an der „Dämpfung“ der Elektronendichte der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung durch die der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung benachbarten Alkylgruppen des Hexens und des Cyclohexens. Da kein Wasser im Spiel ist, kann auch kein Hydronium-Ion entstehen.

4. Induktiver Effekt:

Die Übertragung einer Bindungspolarisierung auch auf benachbarte Bindungen nennt man den Induktiven Effekt. Substituenten, die durch ihre hohe Elektronegativität einen Elektronensog auslösen, durch den sie selbst eine negative Partialladung erhalten, üben einen -I-Effekt aus. Demgegenüber besitzen Substituenten, die Elektronen schiebend auf die benachbarten Bindungen wirken und damit die positive Partialladung erniedrigen, einen +I-Effekt aus. Der +I-Effekt steigt in der Reihenfolge



Versuch 5: In diesem Fall bildet sich ein nicht-cyclisches Carbokation, in dem die schwach polare H-Br-Bindung durch die Doppelbindung direkt gespalten wird, sich dieses Carbokation=Carbeniumion ausbildet und im nächsten Schritt das Anion addiert wird. Das H^+ -Ion lagert sich nun an dasjenige C-Atom an, das schon mehr H-Atome trägt, so dass möglichst viele Methylgruppen entstehen, die das Carbenium-Ion stabilisieren. Regel von Markownikow: (mit w oder ff geschrieben): „Denn der hat, dem wird gegeben werden“. Übersetzt: dasjenige C-Atom, das schon die meisten H-Atome gebunden hat, bekommt noch mehr, weil dann mehr Alkylgruppen entstehen.



Im Falle von 2-Methyl-propen entsteht ein 2-Methyl-propen-Carbenium-Ion, das mit drei Methylgruppen die positive Ladung am zentralen C-Atom stabilisiert, würde das H-Ion an das mittlere C-Atom gehen, würden nur 2 Methyl- bzw. eine Isopropylgruppe das Carbenium-Ion stabilisieren.