

Organisch-chemisches Praktikum für Studierende des Lehramts

WS 08/09

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent: Beate Abé

Name: Sarah Henkel

Datum: 12.11.2008

Gruppe 4: Aromaten

Versuch: Bromierung von Toluol

Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

Durchführung: 10 Minuten

Nachbereitung: 10 Minuten

Reaktionsgleichung

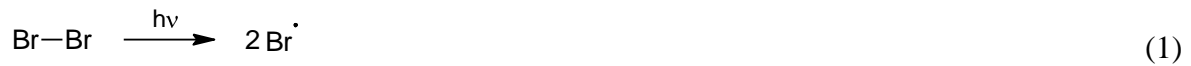


Abb. 1: Bromradikalbildung durch Licht.

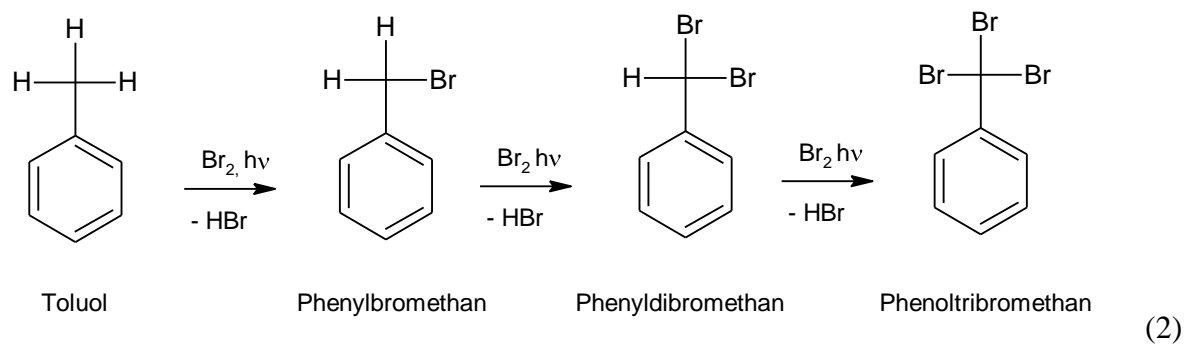


Abb. 2: Radikalische Substitution bei Lichteinstrahlung.

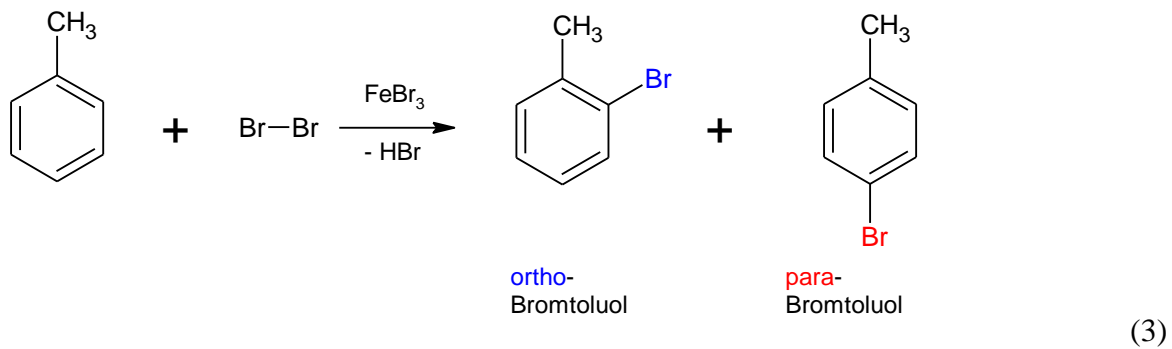


Abb. 3: Elektrophile Substitution mit Katalysator.

Chemikalien

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	Schuleinsatz
Toluol	7 mL	11-20	2-16-25-29-33	F, Xn	S I
Brom	Wenige Tropfen	26-35-50	1/2-7/9-26-45-61	N, T+, C	LV
Alternativ Bromwasser (gesättigt ca. 3,5 %ig)	3 mL	23-24-36/38	1/2-7/9-26	T, Xi	S I
Eisenpulver	1 Spatelspitze	11	-	F	S I
Aluminiumfolie	1 kleinen Streifen	-	-	-	S I
Universalindikator-Papier		-	-	-	S I

Geräte

- 2 Reagenzgläser mit Stopfen
- Messzylinder (10 mL)
- Tropfpipette
- Spatel
- Gasbrenner

- UV-Lampe oder Diaprojektor
- Stativmaterial (Stativstange, Hakenmuffe, Klemme, Doppelmuffe)

Aufbau



Abb. 4: Mischung von Toluol mit Bromwasser

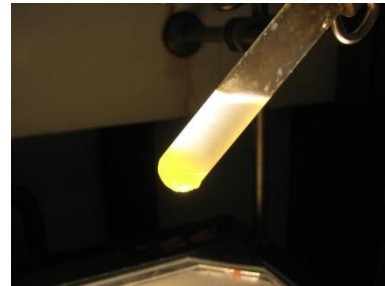


Abb. 5: Entfärbung mit Bromwasser.



Abb. 6: Färbung des pH-Papiers.

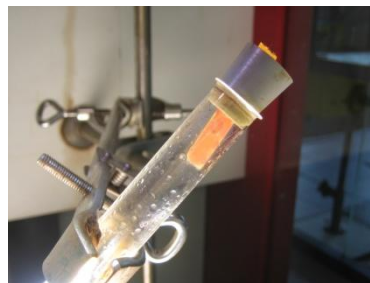


Abb. 7: Bei der Verwendung von Brom statt Bromwasser ist eine stärkere Gasentwicklung sichtbar.

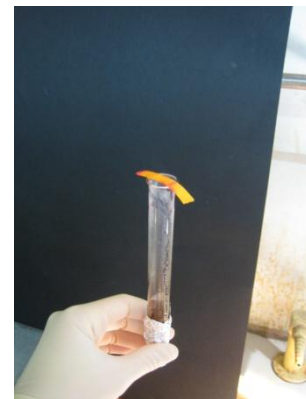


Abb. 8: Bromierung mit Kat.

Durchführung

In ein Reagenzglas werden zunächst 5 mL Toluol gegeben und anschließend mit 1 mL Brom-Wasser versetzt. Das Reagenzglas wird mit einem Stopfen verschlossen und so schnell wie möglich mit Stativmaterial an einem Stativ befestigt. Es wird etwa fünf Minuten mit einer UV-Lampe bestrahlt. In ein zweites Reagenzglas werden 2 mL Toluol gegeben und mit 2 mL Brom-Wasser vermischt. Im Bereich der Lösung wird das Reagenzglas mit Alufolie umwi-

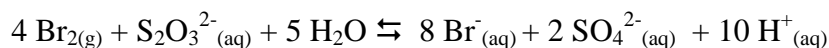
ckelt. In das Reagenzglas wird dann eine Spatelspitze Eisenpulver gegeben und das Reagenzglas mit einem Stopfen verschlossen. Anschließend wird geschüttelt. Danach werden beide Reagenzgläser mit Universalindikator-Papier auf entweichende Dämpfe getestet.

Beobachtung

Beide Lösungen in den Reagenzgläsern färben sich nach der Zugabe von Brom-Wasser bräunlich. Sobald jedoch das eine mit Licht bestrahlt wird, verschwindet die Färbung. Beim Prüfen der austretenden Gase mit feuchtem Indikatorpapier ist eine Rotfärbung des Indikatorpapiers zu erkennen. Das andere Reagenzglas zeigt, nachdem es mit Alufolie umwickelt wurde und Eisenpulver hinzugegeben wurde keine Entfärbung. Dennoch waren auch hier saure Dämpfe mithilfe des Indikatorpapiers nachzuweisen.

Entsorgung

Bromtoluol kann in die halogenhaltigen organischen Lösungsmittelabfälle entsorgt werden. Lösungen, die noch rotbraun gefärbt sind, werden mit Natriumthiosulfat versetzt und nach der Entfärbung ebenfalls in die organischen Lösungsmittelabfälle gegeben.

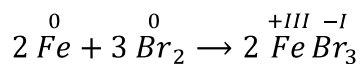


Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Durch das Ersetzen von Wasserstoffatomen im Benzol-Molekül durch andere Atome oder Atomgruppen, werden Benzol-Derivate gebildet. Bei dem Ersetzen eines Wasserstoffatoms durch einen Alkylrest erhält man die Alkylbenzole. Der einfachste Vertreter dieser Stoffklasse ist Toluol (Methylbenzol) mit der Summenformel C_7H_8 . Bei dieser Verbindung ist das Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt. Toluol ist eine leicht entzündliche giftige Flüssigkeit, die bei 110 °C siedet. Verwendet wird Toluol hauptsächlich als Lösungsmittel in der organischen Chemie und als Treibstoffzusatz. Auch bei der Sprengstoffsynthese von Trinitrotoluol ist es das Edukt. Durch Oxidation mit Natriumdichromat und Schwefelsäure oder Kaliumpermanganat entsteht Benzoesäure. Die Toluol-Gewinnung beruht auf dem thermischen Cracken und dem Platin-Reforming durch eine Dehydrocyclisierung aus n-Heptan.

Da Alkylbenzole sowohl aromatischen Stoffen als auch aliphatischen Stoffen ähneln, da sie einerseits über einen aromatischen Kern und andererseits über eine Seitenkette verfügen, können sie im Kern oder in der Seitenkette substituiert werden. Je nach Versuchsbedingungen entsteht ein Produkt mit einer Substitution in der Seitenkette oder einer Substitution im Kern.

Der bei der Reaktion wirksame Katalysator Eisen(III)-bromid (FeBr_3) wird aus Eisenpulver und Brom gebildet. Dies geschieht in einer Redoxreaktion, bei der Eisen oxidiert und Brom reduziert wird.



Bei der Verwendung des Katalysators Eisen(III)-bromid wird bei niedrigen Temperaturen (Kälte) gearbeitet. Unter diesen Bedingungen findet eine Substitution am aromatischen Kern statt. Nach dieser KKK-Regel (Kälte, Katalysator, Kern) entsteht ein Produktgemisch aus 2-Bromtoluol (ortho-Bromtoluol) und 4-Bromtoluol (para-Bromtoluol). Der Reaktionsmechanismus ist beispielhaft für die Bildung von 2-Bromtoluol (ortho-Bromtoluol) in den Abbildungen 9 – 11 aufgeführt.

Zunächst lagert sich das Brommolekül an den Katalysator Eisen(III)-bromid an. Dadurch entsteht eine positive Ladung am äußeren Bromatom, wie auch eine negative Ladung am Eisen.

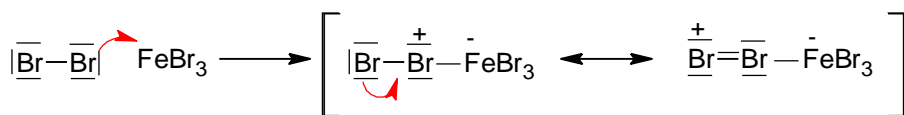


Abb. 9: Aktivierung von Brom durch die Lewis-Säure FeBr_3 .^[2]

Das somit positiv geladene Bromatom kann in einem weiteren Schritt als Elektrophil fungieren. Die elektronenreiche Doppelbindung greift an das positiv geladene Bromatom an und wird gebunden. Gleichzeitig klappt die Bindung zum anderen Bromatom weg. Übrig bleiben ein Carbeniumion und FeBr_4^- .

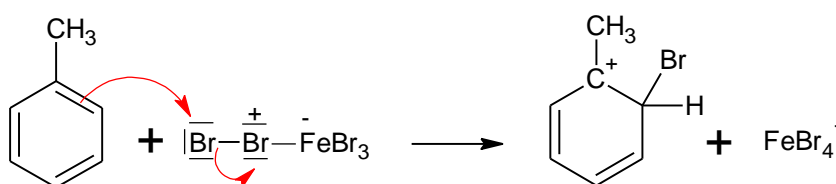


Abb. 10: Elektrophiler Angriff auf Benzol durch aktiviertes Brom.^[2]

Durch die Abspaltung des Protons wird der neutrale Zustand wieder hergestellt und die positive Ladung am Kohlenstoffatom verschwindet, da sich erneut eine Doppelbindung ausbildet. Das Proton bildet zusammen mit dem noch an den Katalysator gebundenen zweiten Bromatom Bromwasserstoff, der gasförmig entweicht. Diese Reaktion kann mit einem angefeuchteten pH-Papier nachgewiesen werden. Gleichzeitig wird somit auch der Katalysator zurückgebildet.

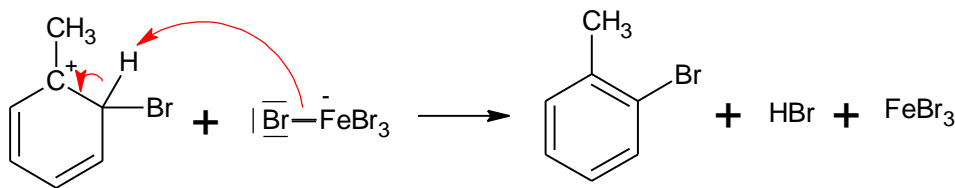


Abb. 11: Bildung von Brombenzol. ^[2]

Wird statt des Katalysators ein Overheadprojektor bzw. eine UV-Lampe verwendet, findet die Reaktion bei erhöhter Temperatur (Siedehitze) statt. Durch die Bestrahlung mit Licht (Sonnenlicht) wird eine radikalische Substitution eingeleitet, nach der eine Substitution in der Seitenkette stattfindet. Durch diese Bedingungen wird die SSS-Regel (Siedehitze, Sonnenlicht, Seitenkette) erfüllt und es entsteht eine stufenweise Substitution zum Phenoltribrommethan über Phenylbrommethan und Phenyldibrommethan (Gleichung (2)).

Abbildung 12 zeigt, dass das Benzylradikal sehr gut durch Mesomerie stabilisiert werden kann.

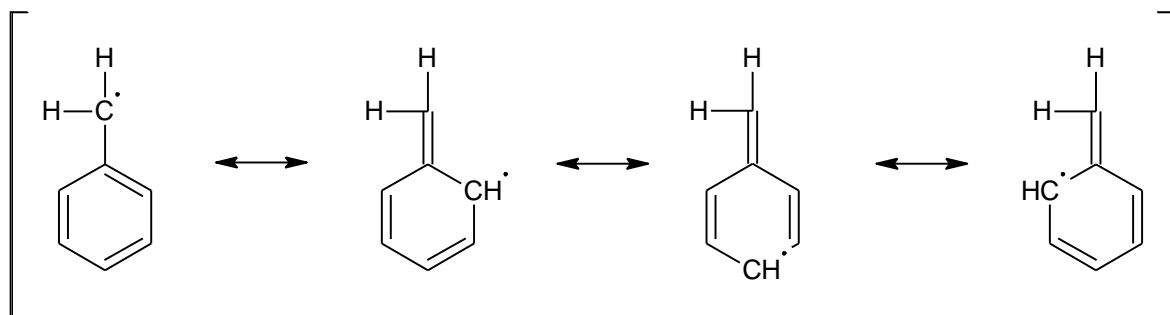


Abb. 12: Mesomeriestabilisiertes Benzylradikal. ^[3]

Durch ein Zusammentreffen eines nach Gleichung (1) gebildeten Bromradikals mit einem Toluolmolekül wird ein Proton vom Toluol eliminiert und an das Bromradikal gebunden. Der radikalische Charakter wird auf das Toluol übertragen und es entsteht Bromwasserstoff.

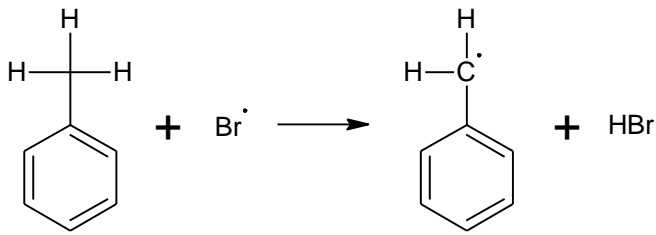


Abb. 13: Bildung des Benzylradikals.

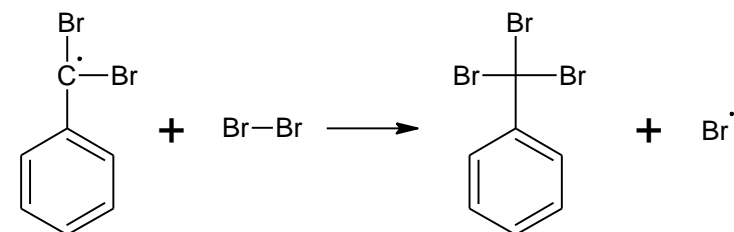
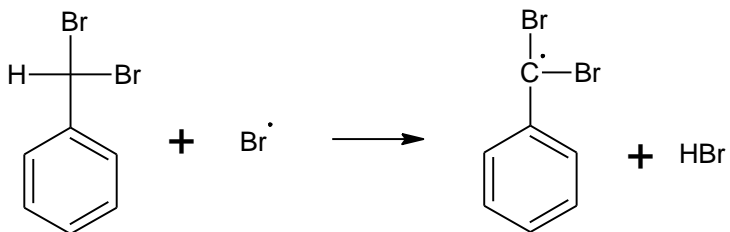
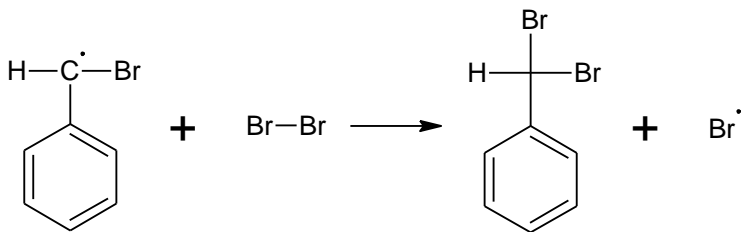
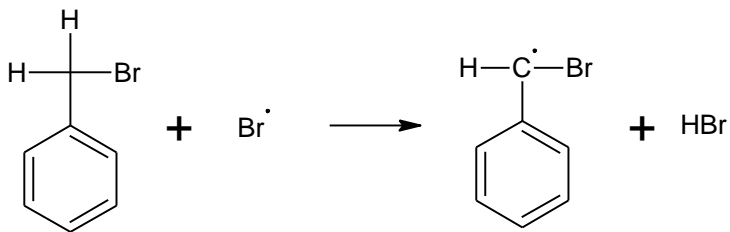
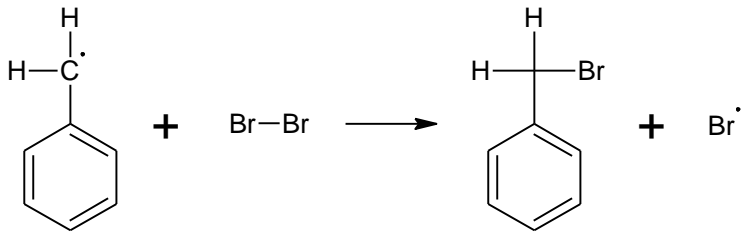


Abb. 14: Kettenreaktion der stufenweisen Bildung von Phenoltribrommethan.

Die Kettenreaktion kann durch das Zusammentreffen zweier Radikale abgebrochen werden. Möglich sind die Abbrüche durch Zusammentreffen zweier Benzylradikale, zweier Bromradikale oder eines Benzylradikals mit einem Bromradikal.

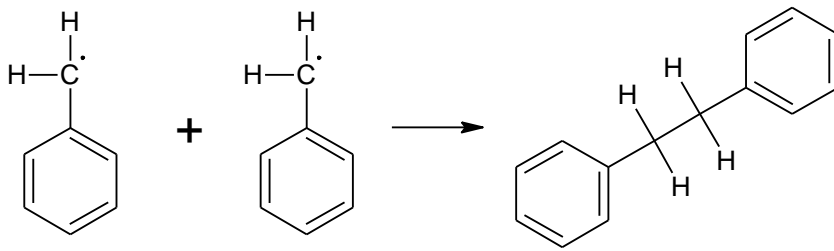


Abb. 15: Abbruch durch zwei Benzylradikale.

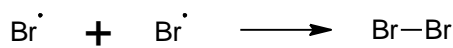


Abb. 16: Abbruch durch zwei Bromradikale.

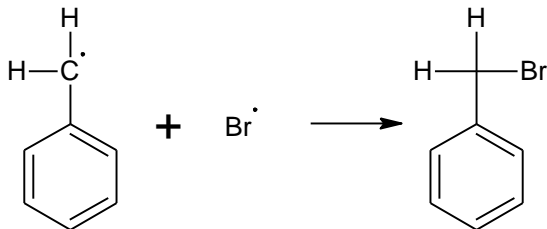


Abb. 17: Abbruch durch die Reaktion eines Benzylradikals mit einem Bromradikal.

Insgesamt verläuft die Bromierung von Toluol sehr schnell und auch schneller als die von Benzol, da die Methylgruppe die Elektronendichte im aromatischen Kern durch einen +I-Effekt erhöht und somit die Substitution erleichtert. Toluol ist somit ein aktiviertes Ringsystem. Durch einen -I-Effekt würde ein elektrophiler Angriff erschwert werden (Bsp.: Chlorbenzol). Aktivierende Ersts substituenten, die entweder über einen positiven Induktiven Effekt oder die Möglichkeit haben, sich über Mesomerie zu stabilisieren (+M-Effekt), dirigieren den Zweitsubstituenten überwiegend in ortho- oder para-Stellung. Ein desaktivierender Ersts substituent (-I-Effekt, -M-Effekt) wie das Chloratom im Chlorbenzol dirigiert dagegen vorwiegend in meta-Stellung.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung

Das Thema der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist laut hessischem Lehrplan für die Jahrgangstufe 11 vorgesehen. In diesem Zusammenhang soll das Benzol, dessen Eigenschaft und

Struktur, wie auch Benzol-Derivate kennengelernt werden. Mit diesem Versuch lässt sich anhand der Reaktionen von Toluol mit Brom die Substitutionsreaktion genauer betrachten. Die Schüler sollen lernen, dass es prinzipiell zwei Möglichkeiten gibt, Toluol zu bromieren und dass durch diese zwei verschiedenen Wege (einmal über die elektrophile Substitution und einmal über die radikalische Substitution) unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen. Daran anknüpfend kann sehr schön das Ergebnis der KKK- und SSS-Regeln gezeigt werden.

2 Aufwand

Sowohl der finanzielle als auch der zeitliche Aufwand sind sehr gering. Die verwendeten Stoffe Toluol und Brom (bzw. Bromwasser) sind sicherlich an jeder Schule vorhanden. Auch ein Overheadprojektor für die radikalische Substitution ist in den meisten Klassenräumen da. Der Versuch benötigt keinen großartigen Aufbau, sondern ist schon mit wenigen Utensilien zu zeigen. Die Entsorgung ist auch nicht besonders zeitintensiv, sodass sowohl die Vorbereitung als auch die Nachbereitung relativ schnell zu bewerkstelligen sind.

3 Durchführung

Der Versuch lässt sich zwar recht schnell durchführen, doch dürfen Schüler nicht mit Brom arbeiten. Alternativ kann zwar Bromwasser verwendet werden, da dieses für den Einsatz in der Sekundarstufe I bereits erlaubt ist, doch ist auch Toluol nicht ganz ungefährlich. Laut Soester Liste ist Toluol für die Sekundarstufe I erlaubt, doch ist laut Thomas Seilnacht eine Verwendung von Toluol im Schülerversuch nicht empfehlenswert, da es sehr schnell verdampft und die Dämpfe sehr schädlich sind.

Andererseits ist dies ein Versuch, der sehr gut mit dem Overheadprojektor an die Wand gestrahlt werden kann, sodass alle Schüler das Geschehen mit verfolgen können. Die Reaktion mithilfe des Katalysators kann vom Lehrer herumgezeigt werden. Der Nachteil bei der Verwendung des Katalysators war die nicht ganz vollständige Entfärbung des Broms. Die einzige wirklich sichtbare Reaktion war hier die Entstehung von Bromwasserstoff.

Insgesamt ist der Versuch als Lehrerversuch gut in einer Schulstunde durchzuführen.

Literatur

- [1] Asselborn, Wolfgang (Hrsg.) [u.a.]: Chemie heute – Sekundarbereich II. Hannover 2004. Seite 294.

- [2] Vollhardt, K. P. C. und Neil E Schore: Organische Chemie. Übersetzungs-Hrsg: Holger Butenschön. Vierte Auflage. WILEY-VCH. Weinheim **2005**.
- [3] TGS Chemie Online: Aromatische Verbindungen. Toluol. <http://www.tgs-chemie.de/aromaten.htm>. (**22.11.2008**).
- [4] Blaschke, Christoph: Die großen Entdecker. Spiele, Animationen & Lernreisen für den Unterricht.
www.chemikus.com/1024/themen/chem/chemie12_gk/substituentenambenzol.doc.
(**22.11.2008**).
- [5] Seilnacht, Thomas: Toluol. http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_toluol.htm.
(**23.11.2008**).
- [6] Soester Liste. Version 2.7.