

Organisch-chemisches Praktikum für Studierende des Lehramts

WS 08/09

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent: Beate Abé

Name: Sarah Henkel

Datum: 19.11.2008

Gruppe 4: Aromaten

Versuch: Substituenteneinfluss auf die Reaktivität monosubstituierter Aromaten gegenüber Brom

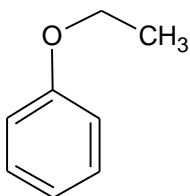
Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 Minuten

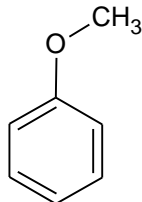
Durchführung: 3 Stunden

Nachbereitung: 5 Minuten

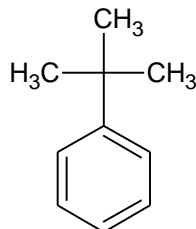
Strukturformeln



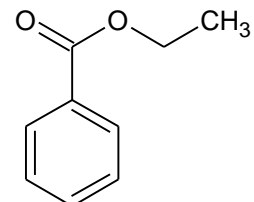
Phenetol



Anisol



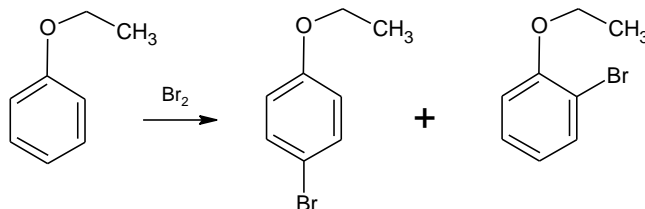
tert-Butylbenzol



Benzoessäureethylester

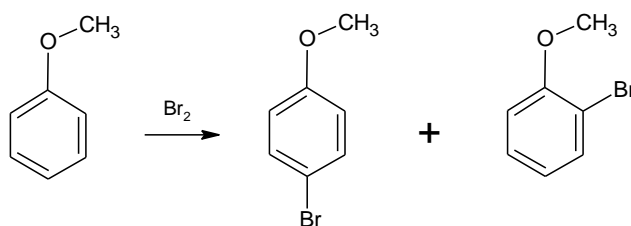
Abb. 1: Strukturformeln der verwendeten Aromaten.

Reaktionsgleichungen



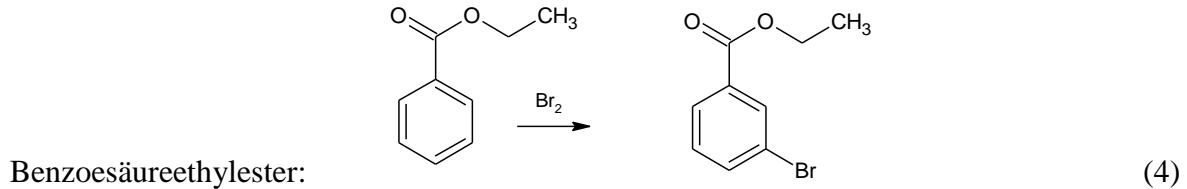
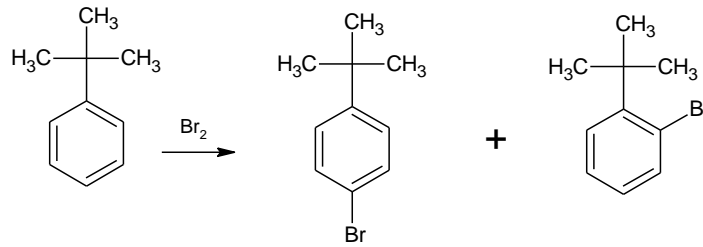
Phenetol:

(1)



Anisol

(2)



Chemikalien

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	Schul-einsatz
Phenetol (Ethoxybenzol)	n = 32,4 mmol V = 4,1 mL	keine Erläuterung	keine Erläuterung	keine Erläuterung	k. E.
Anisol (Methoxybenzol)	n = 32,4 mmol V = 3,6 mL	10-16-36/37/38	2-24	Xi	S I
tert-Butylbenzol	n = 32,4 mmol V = 5 mL	10	-	F	k.E.
Benzoessäureethylester	n = 32,4 mmol V = 4,7 mL	-	-	-	S I
Brom	0,1 mL	26-35-50	1/2-7/9-26-45-61	T+, C, N	LV
Lösung von Brom in Dichlormethan	V = 0,2 mL	40	-	Xn	k.E.
Lösung von Brom in Eisessig	V = 0,2 mL	35	-	Xn, C	k.E.
Dichlormethan	V = 24 mL	40	2-23-24/-36/37	Xn	LV
Eisessig	V = 4,7 mL	10-35	1/2-23-26-45	C	S I
Natriumthiosulfat	-	-	-	-	S I

Geräte

- 5 Reagenzgläser
- Reagenzglasständer
- Messpipette (1 mL)
- 5 Messpipetten (10 mL)
- Peleusball
- 1 Bogen weißes Papier

Aufbau

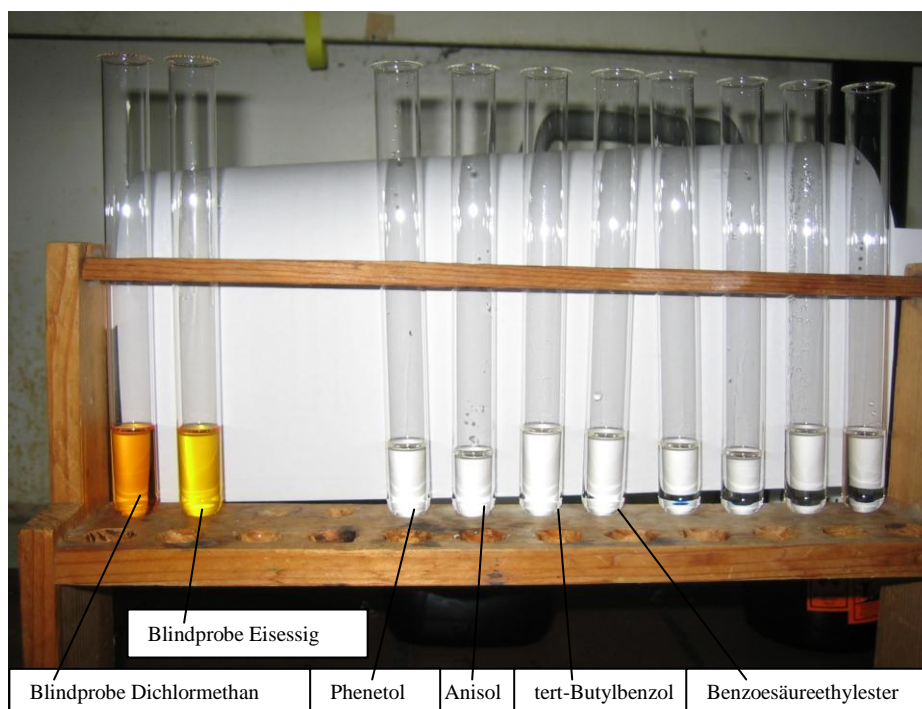


Abb. 1: Versuchsaufbau vor Versuchsbeginn – in den rechten vier Reagenzgläsern befinden sich die gleichen Reagenzien wie in den mittleren vier Reagenzgläsern.



Abb. 2: Mit Brom befüllte Reagenzgläser.

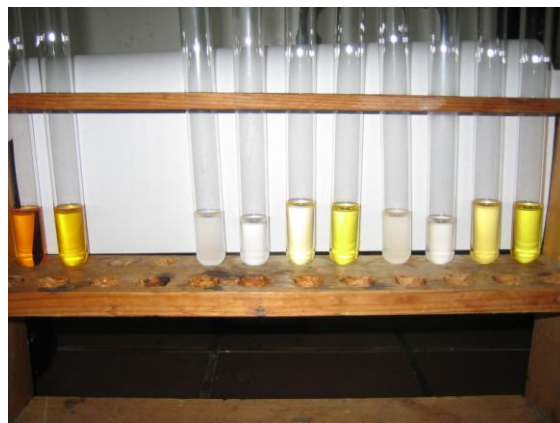


Abb. 3: Reaktion nach etwa 2 ½ Stunden.

Durchführung

Um die Farbveränderungen der Lösungen besser beobachten zu können, wird vor einem Bogen weißem Papier gearbeitet. Die Aromaten werden nach folgendem Schema auf die Reagenzgläser verteilt:

Reagenzglas 1: 4,7 mL Lösungsmittel (Dichlormethan und Eisessig)
für die Blindprobe

Reagenzglas 2: 4,1 mL Phenetol

Reagenzglas 3: 3,6 mL Anisol

Reagenzglas 4: 5 mL tert-Butylbenzol

Reagenzglas 5: 4,7 mL Benzoesäureethylester

Im nächsten Schritt wird zuerst die Blindprobe mit 0,2 mL Bromlösung versetzt und geschüttelt. Danach werden die anderen vier Aromaten in den Reagenzgläsern zügig in der Reihenfolge zunehmender Reaktivität mit 0,2 mL Bromlösung versetzt und geschüttelt.

Beobachtung

Die beiden Blindproben zeigen während des gesamten Versuches die Ausgangsfarbe, sodass ein Vergleich bzgl. der Aufhellung gut sichtbar ist. Die Aromaten entfärbten sich unterschiedlich schnell.

Tab. 2: Entfärbung des Broms durch die vier Aromaten.

Aromat	Entfärbung bei der Lösung: Brom in Dichlormethan	Entfärbung bei der Lösung: Brom in Eisessig
Phenetol	Entfärbung nach 1 min 20 s	Entfärbung nach 1 min 17 s
Anisol	Entfärbung nach 30 s	Entfärbung nach 30 s
tert-Butylbenzol	Aufhellung nach ca. 45 min	Aufhellung nach ca. 45 min
Benzoesäureethylester	Aufhellung nach ca. 2 Std. 30 min	Aufhellung nach ca. 2 Std. 30 min

Entsorgung

Die Lösungen werden in einem Abfallglas gesammelt und bei Versuchsende mit festem Natriumthiosulfat versetzt, um noch evtl. vorhandenes elementares Brom zu Bromid zu reduzieren.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse

Durch die elektrophile Substitution werden viele verschiedene Benzolderivate gewonnen, die zum Teil auch als Schmerzmittel wirken. Darunter zählen vor allem Acetylsalicylsäure (Aspirin), Paracetamol (Tylenol), Naproxen (Naprosyn) und Ibuprofen (Advil).

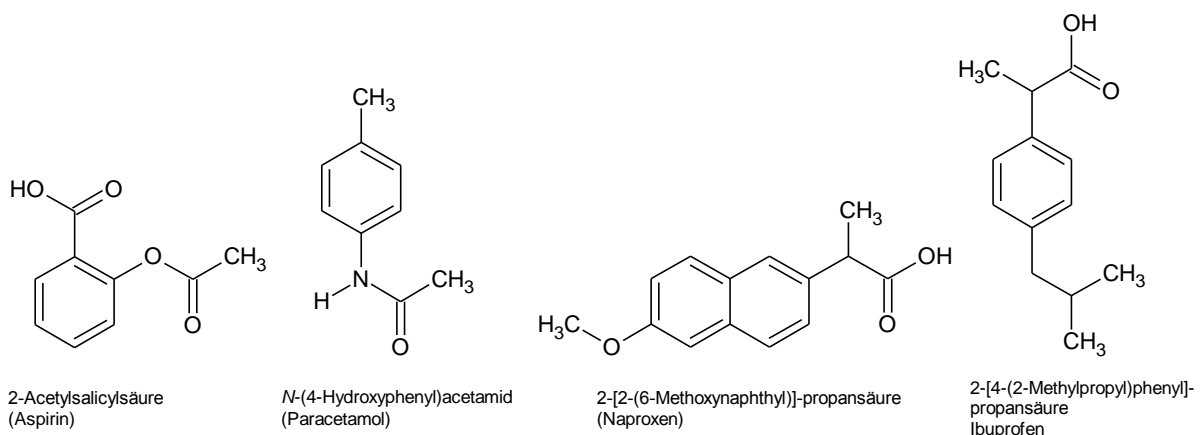


Abb. 4: Beispiele für Benzolderivate durch elektrophile aromatische Substitution.

Anhand dieser Stoffe ist zu sehen, dass die elektrophile aromatische Substitution nicht nur zur Herstellung monosubstituierter Benzolderivate nützlich ist. Wird jedoch ein zweiter Substituent in das Molekül eingeführt, so kann dieser nicht an jede beliebige Stelle am Benzolring binden, sondern wird durch den Erstsubstituenten gelenkt. Grundsätzlich können zwei Gruppen von Erstsubstituenten eingeteilt werden, die den Zweitsubstituenten in eine bestimmte Stellung dirigieren. **Aktivierende Substituenten** (Elektronendonatoren) erhöhen die Elektronendichte im Benzolring und dirigieren somit in ortho- oder para-Position. **Desaktivierende Substituenten** (Elektronenakzeptoren) entziehen dem Benzolring dagegen Elektronen, sodass im Ring ein Elektronenmangel herrscht. Ein zweiter Substituent wird in diesem Fall in die meta-Position gelenkt.

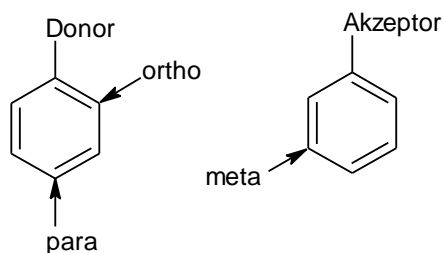
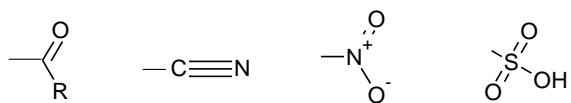


Abb. 5: Angriffspunkte für eine zweite Substitution.

Als Elektronendonoren zählen die Methyl- und andere Alkylgruppen. Als Elektronenakzeptoren wirken dagegen $-\text{CF}_3$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{X}$ ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$),



Dieses Verhalten wird auch als **induktiver Effekt** bezeichnet. Wird durch einen Elektronenakzeptor am Kohlenstoffatom ein Elektronendefizit hervorgerufen, so handelt es sich um einen $-\text{I}$ -Effekt. Bei Elektronendonoren erhöht sich die Elektronendichte am Kohlenstoffatom. Dies wird dann als $+\text{I}$ -Effekt bezeichnet.

Neben dem induktiven Effekt spielt die Stabilisierung der entstandenen Kationen durch mesomere Grenzstrukturen eine wichtige Rolle. Hierbei wird auch unterschieden, ob ein Kation durch Elektronenzufuhr des Erstsubstituenten stabilisiert werden kann oder nicht. Je nachdem, um welchen Substituenten es sich handelt, ist ein positiver oder negativer **Mesomerieeffekt** ($+\text{M}$, $-\text{M}$ -Effekt) zu beobachten.

In diesem Versuch wurden vier verschiedene monosubstituierte Aromaten auf den Einfluss des Erstsubstituenten gegenüber Brom getestet. Dabei wurden zwei verschiedene Lösungsmittel, in denen das Brom gelöst ist, verwendet. Durch diesen Einsatz von zwei Lösungsmitteln wird die Abhängigkeit der Reaktion von Brom vom Lösungsmittel verdeutlicht. Die Entfärbung von Brom in Eisessig fand mit Anisol zum Beispiel 3 Minuten früher statt als von Brom in Dichlormethan. Bei Phthalsäurediethylester als Lösungsmittel für Brom würde die Entfärbung mit Benzoesäureethylester wesentlich länger dauern, als bei den eingesetzten Lösungsmitteln. Eine solche Auswahl an Lösungsmitteln erleichtert den Schuleinsatz um ein Vielfaches, da eine Unterrichtsstunde nur 45 Minuten und eine Doppelstunde nur 90 Minuten dauert. Bei einer Kenntnis der ungefähren Versuchsdauer kann eine bessere Planung der Unterrichtseinheit und auch des Versuches stattfinden.

Bei den Aromaten handelte es sich um Phenetol, Anisol, tert-Butylbenzol und Benzoesäureethylester. Im Folgenden werden die einzelnen Reaktionen an den jeweiligen Aromaten erläutert.

Phenetol

Phenetol ist der Ethylether des Phenols. Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser. Es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Ether jedoch leicht löslich. Phenetol siedet bei etwa 175 °C und hat einen angenehmen Geruch.

Phenetol kann durch die freien Elektronenpaare am Sauerstoff der Ethergruppe mit dem Ring das Kation über mesomere Grenzstrukturen stabilisieren und hat somit einen +M-Effekt. Ein +M-Effekt führt zu einer Zweitsubstitution in ortho- und para-Position.

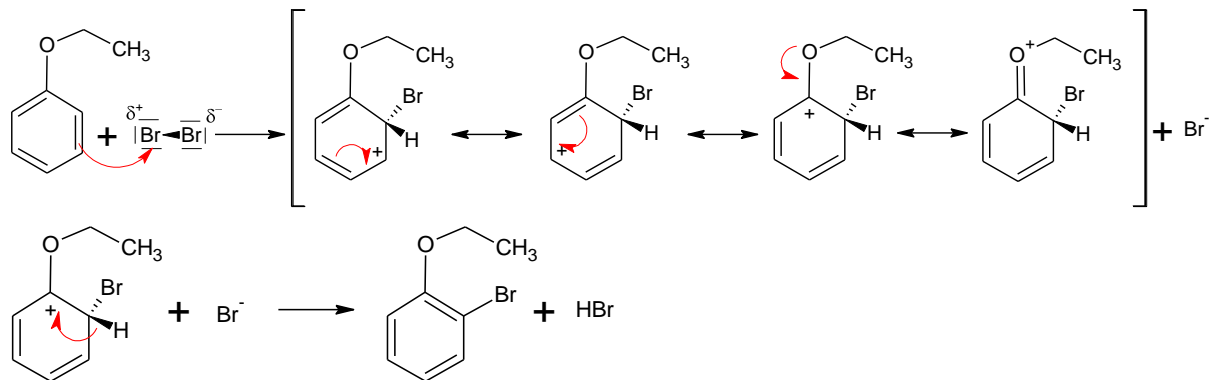


Abb. 6a: Reaktion des Phenetols mit Brom in ortho-Position.

In Abbildung 6a ist zu sehen, dass das Brommolekül polarisiert wird und somit an die Doppelbindung angreifen kann. Das partiell positiv geladene Bromatom wird in den Ring eingebaut, das andere Bromatom bleibt als Bromidion zurück und bildet mit dem später abgespaltenen Wasserstoffatom Bromwasserstoff.

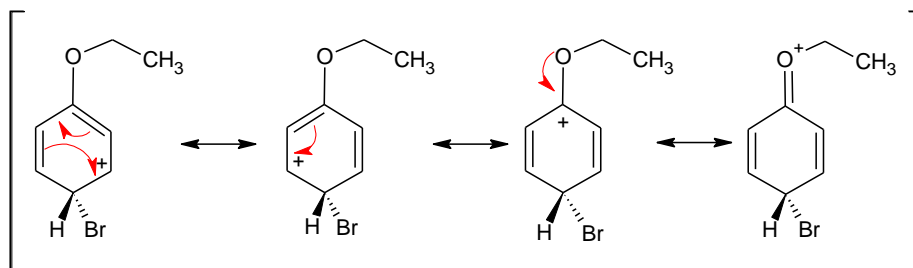


Abb. 6b: Stabilisierung des Phenetols in para-Position.

Eine Reaktion, bei der der Zweitsubstituent in para-Position dirigiert wird, verläuft genauso ab. In Abbildung 6b ist die Stabilisierung durch mesomere Grenzstrukturen gezeigt.

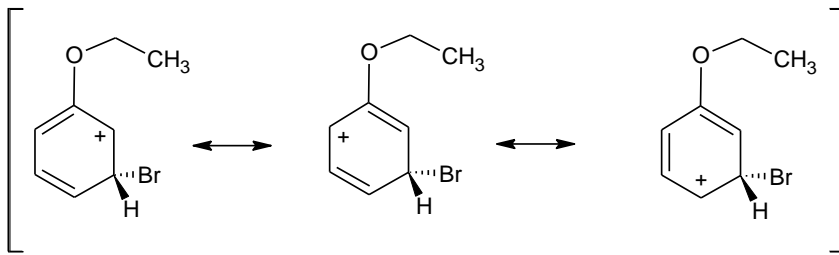


Abb. 7: Destabilisierung des Phenetols in meta-Position.

Eine Lenkung in die meta-Position erweist sich als ungünstig, da ein höherer energetischer Zustand entstehen würde, den das Molekül durch die ortho- bzw. para-Stellung vermeidet.

Anisol

Anisol ist sehr stark vergleichbar mit dem Phenetol und weist sehr ähnliche Eigenschaften auf. Es mischt sich ebenfalls nicht mit Wasser und ist leichter als dieses. Es ist dagegen gut in Weingeist und Ether löslich. Sein Siedepunkt liegt bei 152 °C.

Die folgenden Reaktionen sind analog zu denen des Phenetols.

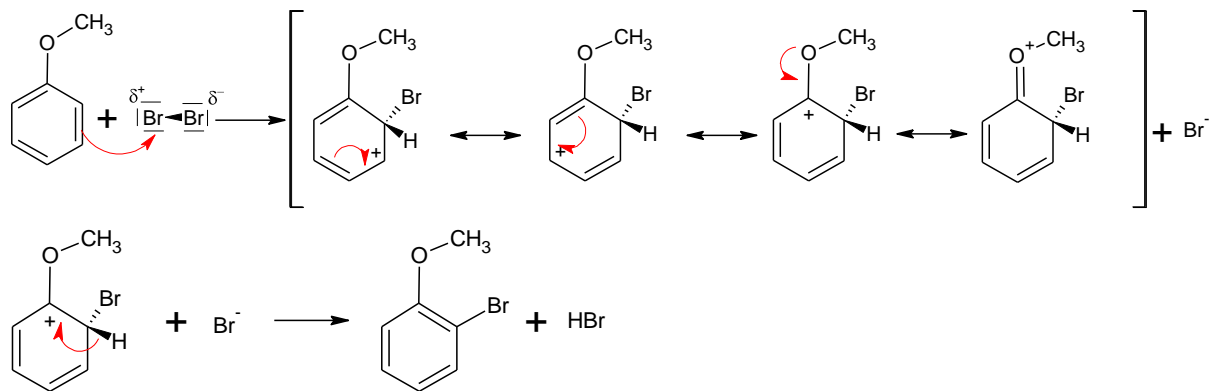


Abb. 8a: Reaktion des Anisols mit Brom in ortho-Position.

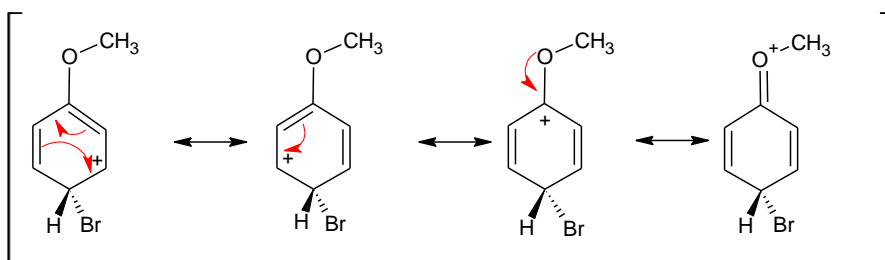


Abb. 8b: Stabilisierung des Anisols in para-Position.

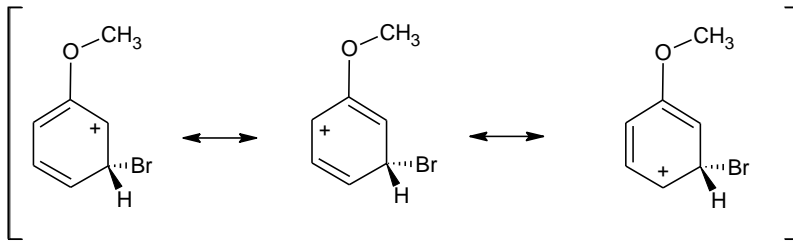


Abb. 9: Destabilisierung des Anisols in meta-Position.

tert-Butylbenzol

Tert-Butylbenzol (auch 2-Methyl-2-phenylpropan) ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch und der Summenformel $C_{10}H_{14}$.

Bei tert-Butylbenzol erfolgt eine Substitution in ortho- bzw. para-Stellung, da es sich hierbei um einen aktivierten Aromaten, hervorgerufen durch einen positiven induktiven Effekt, handelt. Dem Benzolring werden durch die tert-Butyl-Gruppe Elektronen zugeführt, die einen Angriff durch ein positiviertes Bromatom an die Doppelbindung erleichtern. Die Reaktion ist somit wiederum vergleichbar mit der des Phenetols. Der einzige Unterschied liegt bei dem tert-Butylbenzol darin, dass der Ersts substituent sich nicht durch ein π -Elektronensystem an der Mesomerie des Benzolrings beteiligen kann. Dennoch findet eine Stabilisierung in ortho- und para-Position statt, da die positive Ladung am Kohlenstoffatom, das die tert-Butylgruppe trägt, durch den positiven induktiven Effekt gut stabilisiert werden kann.

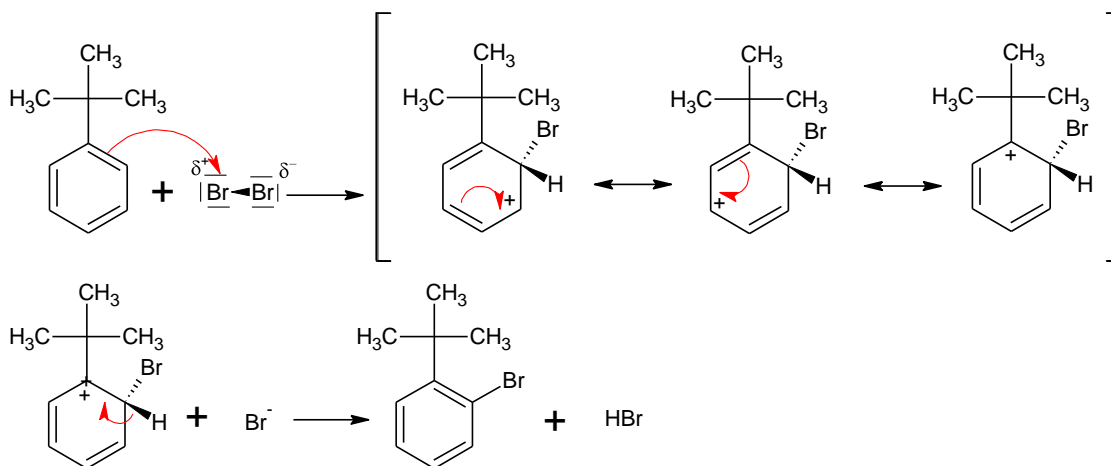


Abb. 10a: Reaktion des tert-Butylbenzols mit Brom in ortho-Position.

Die Reaktion des tert-Butylbenzol mit einem Zweitsubstituent in para-Position verläuft analog. In Abbildung 10b ist die Stabilisierung des Kations gezeigt.

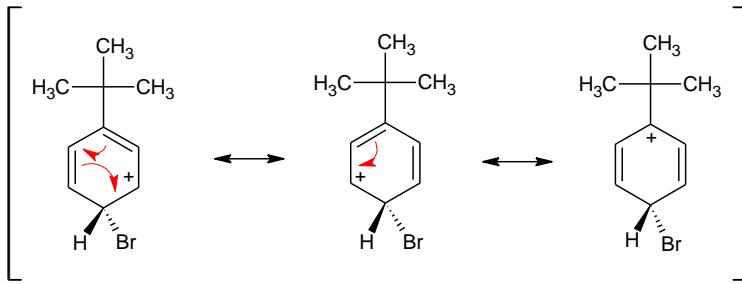


Abb. 10b: Stabilisierung des tert-Butylbenzols in para-Position.

Keine Stabilisierung erfolgt hier in der meta-Position. Aus diesem Grund findet keine Anlagerung des Zweitsubstituenten in meta-Position statt (siehe Abbildung 11).

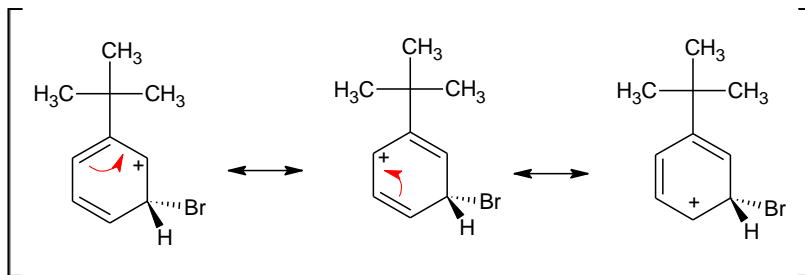


Abb. 11: Destabilisierung des tert-Butylbenzols in meta-Position.

Benzoessäureethylester

Benzoessäureethylester ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit, die bei 214 °C siedet. In Wasser lösen sich etwa 0,5 g pro Liter (20 °C).

Benzoessäure ist der einzige Aromat der vier verwendeten, bei dem eine Substitution in meta-Position erfolgt. Dies liegt an dem negativen induktiven Effekt und dem negativen Mesomerie-Effekt. Der Angriff des positivierten Broms an die Doppelbindung im Benzolring in meta-Position ermöglicht eine gute Stabilisierung der mesomeren Grenzstrukturen.

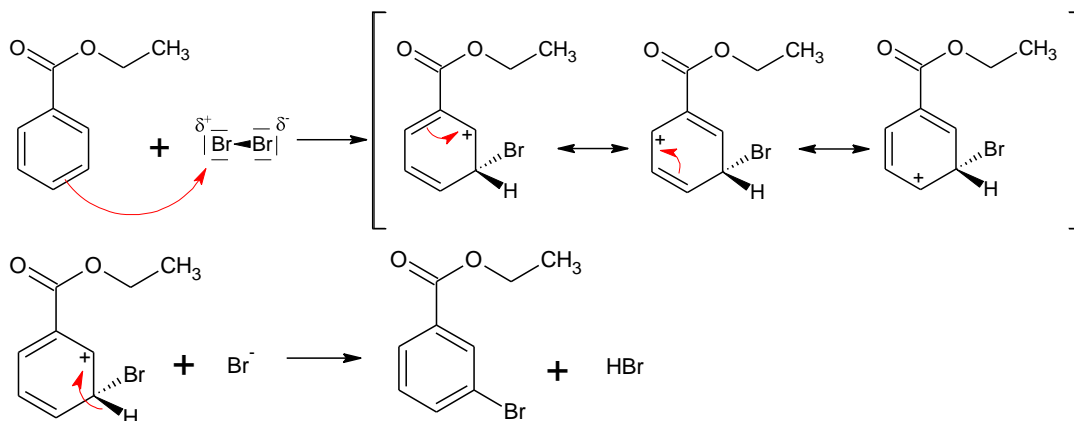


Abb. 12: Reaktion des Benzoessäureethylesters mit Brom in meta-Position.

Die beiden Kationen in ortho- und para-Position können nicht gut genug stabilisiert werden. Die Stabilisierung erfordert zuviel Energie. Am Kohlenstoffatom der Estergruppe würde sich eine zusätzliche partielle positive Ladung bilden, die nicht auszugleichen bzw. zu stabilisieren wäre. Die partielle positive Ladung wird dabei durch den negativen induktiven Effekt begünstigt.

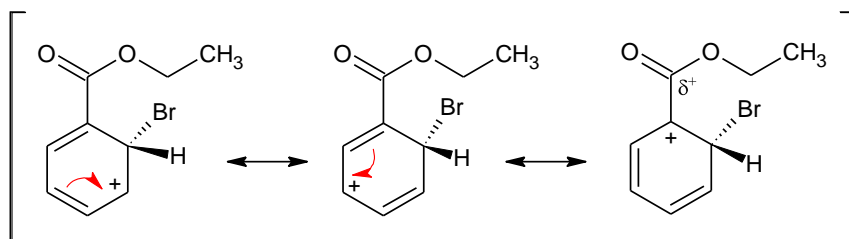


Abb.13a: Destabilisierung des Benzoesäureethylesters in ortho-Position.

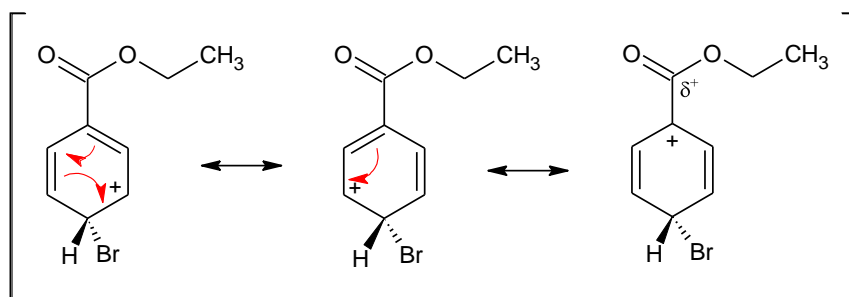


Abb. 13b: Destabilisierung des Benzoesäureethylesters in para-Position.

Insgesamt ist festzuhalten, dass die Substitution an Phenetol und Anisol am schnellsten stattfindet. Dies liegt an der guten Stabilisierung und dem geringen energetischen Aufwand für die ortho- und para-Position. Bei tert-Butylbenzol ist zwar ein positiver induktiver Effekt vorhanden, doch ist der Ersts substituent nicht an der Mesomeristabilisierung beteiligt, sodass das Kation in der ortho- und para-Position zwar besser als in der meta-Position stabilisiert wird, aber noch lange nicht so gut, wie bei Phenetol und Anisol. Die Substitution bei Benzoesäureethylester dauert am längsten, da hier der negative induktive Effekt und der negative Mesomerie-Effekt überwunden werden müssen.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung

Das Thema Aromaten ist vorgesehen für die Jahrgangstufe 11. Es soll das Benzol und auch dessen Derivate besprochen werden. Aufbauend darauf wird dann der Reaktionstyp der elek-

trophilen aromatischen Substitution eingeführt. Der Versuch würde sich mit den unterschiedlichen Angriffspunkten in ortho-, meta- und para-Position genauer befassen. Es erfolgt damit gleichzeitig eine praktische Anwendung der Auswirkungen des induktiven und mesomeren Effekts.

2 Aufwand

Der Aufwand dieses Versuches ist relativ groß, da zum einen für die Schule ungewöhnliche Chemikalien verwendet werden, die zunächst gekauft werden müssten. Dies würde sich jedoch höchstwahrscheinlich gar nicht lohnen, da nur geringe Mengen benötigt werden und die Chemikalien wahrscheinlich für keinen weiteren Versuch Verwendung hätten. Weiterhin ist der Versuch sehr zeitintensiv. Bei den Aromaten Phenetol und Anisol ist zwar eine recht schnelle Entfärbung des Broms zu beobachten, doch sind diese Chemikalien an der Schule nicht unbedingt vorhanden. Bei den anderen beiden Aromaten dauert die Entfärbung sehr lange. Aus diesem Grund ist der Versuch in einer Schulstunde und auch in einer Doppelstunde nicht vorzuführen.

3 Durchführung

Bei der Durchführung in der Schule ist darauf zu achten, dass die Schüler nicht mit reinem Brom und nicht mit Dichlormethan arbeiten dürfen. Aus diesem Grund würde sich der Versuch auf die Durchführung mit dem Lösungsmittel Eisessig beschränken. Da die Entfärbung nur bei zwei Aromaten sehr schnell zu sehen ist, bietet sich der Versuch insgesamt nicht für eine Durchführung in der Schule an. Eine alternative Möglichkeit wäre jedoch, den Versuch als Lehrerversuch in einer Doppelstunde durchzuführen. Die Schüler können dann am Anfang der Stunde sehen, dass zwei der vier Aromaten zu einer Entfärbung des Broms geführt haben. Dann müsste eine Theorieeinheit zum Festigen des Stoffes eingeschoben werden. Nach etwa 45 Minuten zeigte sich bei tert-Butylbenzol eine Aufhellung. Auf diese könnte der Lehrer nach der ersten Schulstunde verweisen. Damit müsste der Versuch für diese beiden Stunden jedoch abgeschlossen werden. Der Lehrer kann den Schülern in der nächsten Stunde entweder erzählen, was mit dem Benzoesäureethylester geschehen ist oder das Reagenzglas bis zum nächsten Mal aufbewahren, um es den Schülern selbst zu zeigen. Dies würde sich am ehesten in einem Leistungskurs anbieten, da dieser Kurs nicht nur einmal die Woche Unterricht hat.

Literatur

- [1] LFB – Aromaten. Reaktivität von Aromaten. Seite 28 – 33.
- [2] Vollhardt, K. P. C. und Neil E Schore: Organische Chemie. Übersetzungs-Hrsg: Holger Butenschön. Vierte Auflage. WILEY-VCH. Weinheim **2005**.
- [3] Zenodot Verlagsgesellschaft mbH: Zeno.org. Meine Bibliothek. Phenetol.
<http://www.zeno.org/Pierer-1857/A/Phenetol>. (**24.11.2008**).
- [4] Zenodot Verlagsgesellschaft mbH: Zeno.org. Meine Bibliothek. Anisol.
<http://www.zeno.org/Pierer-1857/A/Anis%C5%8DI?hl=anisol>. (**24.11.2008**).
- [5] Julius-Maximilians-Universität Würzburg: Betriebsanweisung tert-Butylbenzol.
http://www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de/misc/betr_ein/uw-c629.html.
(**24.11.2008**).
- [6] Soester Liste. Version 2.7.