

Praktikum zur Organischen Chemie für Studierende des Lehramts

WS 2010/11

Praktikumsleitung: Dr. Reiß

Assistent(in): Jan Schäfer

Name: Johannes Hergt

Datum: 24.11.2010

Gruppe 4: Aromaten

Versuch (selbst): Darstellung des Triphenylmethylradikals

Zeitbedarf

Vorbereitung: 10 Minuten

Durchführung: 20 Minuten

Nachbereitung: 10 Minuten

Reaktionsgleichungen

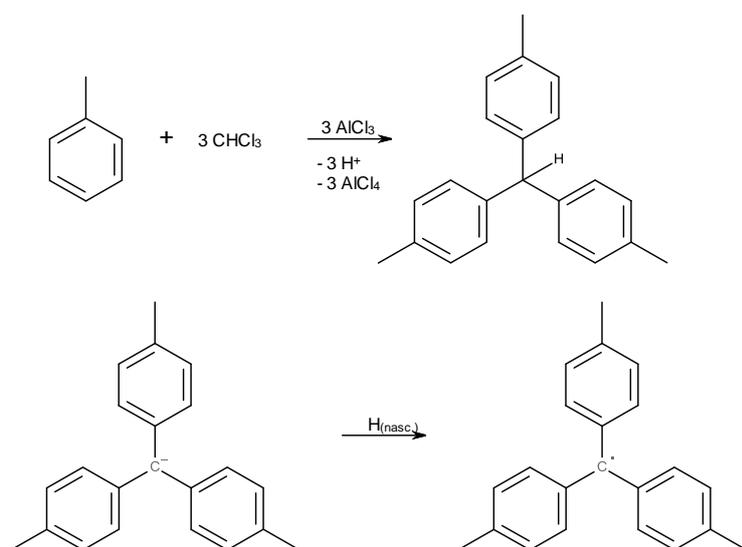


Abb. 1: Reaktionsgleichungen.

Chemikalien [1,2]

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz
Chloroform	CHCl _{3(l)}	20 mL	22-38-40-48/20/22	(2)-36/37	Xn	LV
Toluol	C ₇ H _{8(l)}	1 mL	11-38-48/20-63-65-67	(2)-36/37-62	F, Xn	S1
Aluminiumchlorid	AlCl _{3(s)}	5 g	34	(1/2)-7/8-28-45	C	LV
Zn-Staub	Zn _(s)	Spatelspitze	15-17-50/53	(2)-43-46-60-61	F, N	S1
Ethanol	C ₂ H ₅ OH _(l)	1 mL	11	(2)-7-16	F	S1

Geräte

- Rundkolben (50 mL)
- Magnetrührer mit Rührfisch
- Stativmaterial
- Waage
- Erlenmeyerkolben (100 mL)
- Trichter
- Filter

Aufbau

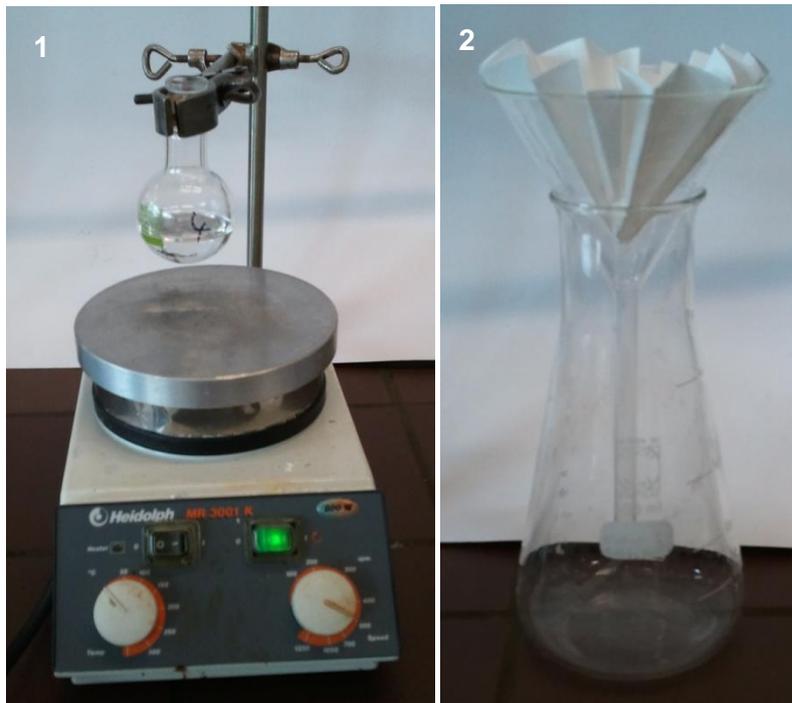


Abb. 1: Versuchsaufbau.

Durchführung

In einen Rundkolben werden 20 mL wasserfreies Chloroform gegeben und anschließend 1 g Toluol und 5 g Aluminiumchlorid zugeführt.

5 Minuten lang wird mittels Rührfisch gerührt, dann werden drei Spatelspitzen Zinkpulver zugeführt. Anschließend wird das Substrat filtriert und das Filtrat mit ein wenig Ethanol versetzt.

Beobachtung

Nach Zugabe von Aluminiumchlorid erfolgt ein Farbumschlag von gelb über hellrot nach dunkelrot.

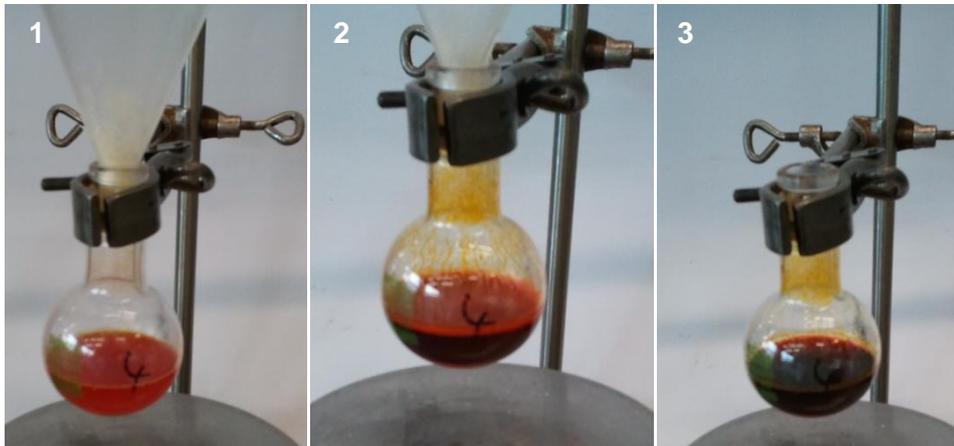


Abb. 2: Farbumschlag von hellgelb (Stufe nicht abgebildet) über dunkler werdende Rottöne (1-3).

Nachdem die Suspension mit Zinkstaub versetzt und anschließend filtriert wurde, erhält man eine tief-gelbe Lösung. Nach Zugabe von Ethanol entfärbt sich die Lösung schließlich.



Abb. 3: Gelbes Filtrat nach Zugabe von Zink.



Abb. 4: Klares Substrat nach Zugabe von Ethanol.

Entsorgung

Die flüssigen Abfälle werden neutralisiert im Sammelbehälter für organische Lösungsmittelabfälle entsorgt.

Fachliche Auswertung der Versuchsergebnisse ^[3-6]

Werden Toluol, Chloroform und Aluminiumchlorid zusammengegeben, kommt es zu einer Friedel-Crafts-Alkylierung. Dabei wird unter Abspaltung von Protonen und Bildung eines Aluminiumtetrachloridkomplexes letztendlich tri-*para*-Tolylmethan gebildet (siehe Abb. 5).

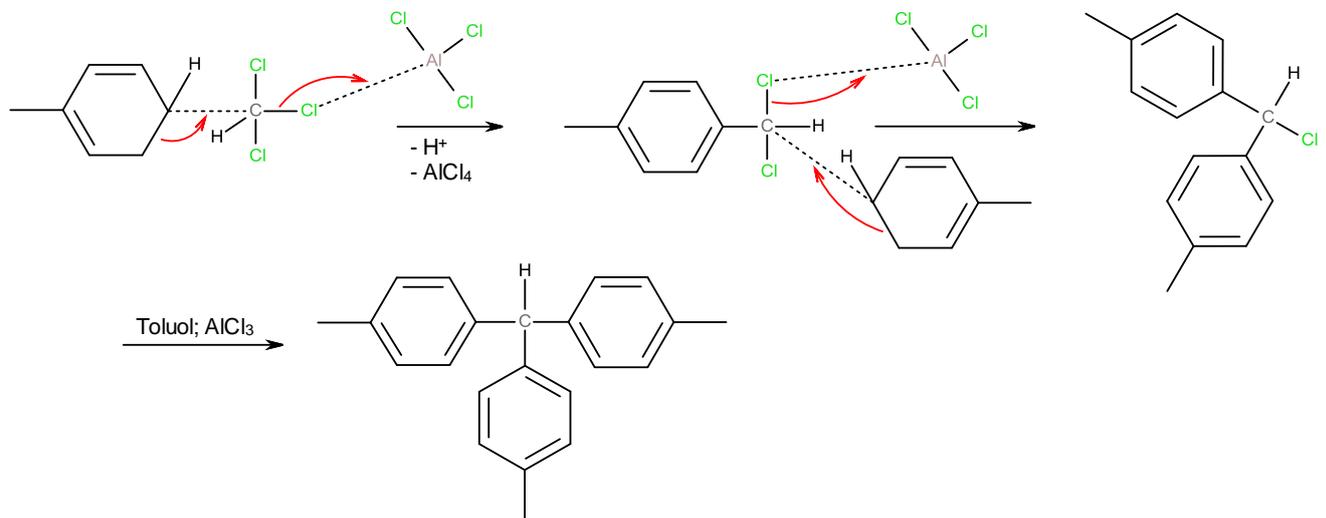
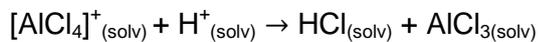


Abb. 5: Bildung des tri-*p*-Tolylmethans durch mehrfache Substitution am Chloroform durch Friedel-Crafts-Alkylierung.

Aluminiumchlorid agiert bei der Reaktion als Katalysator und wird nach folgender Säure-Base-Reaktion regeneriert:



Das Wasserstoffatom des entstandenen tri-*p*-Tolylmethans ist relativ Acide und wird unter Bildung des tri-*p*-Tolylmethylanions als Proton abgespalten. Das entstandene Anion ist mesomeriestabilisiert. Auf Grund der langsamen Bildung des tri-*p*-Tolylmethans und der anschließenden Entstehung des roten tri-*p*-Tolylmethylanions wird die rote Farbe der Lösung über die Zeit kräftiger.

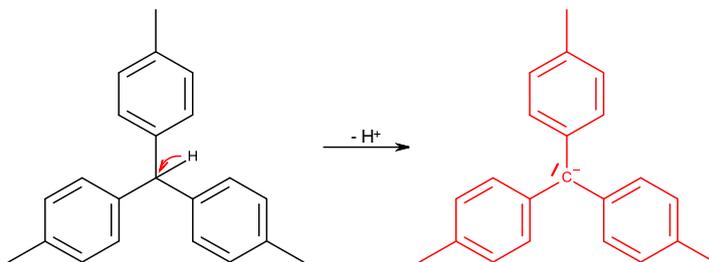
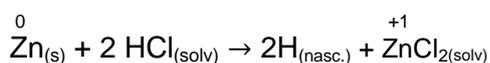


Abb. 6: Bildung des roten tri-*p*-Tolylmethylanions (Stabilisierung durch Mesomerie).

Bei der darauffolgenden Zugabe von Zink, entsteht in Reaktion mit der vorliegenden Salzsäure (entstanden durch Katalysatorregeneration) naszierender Wasserstoff:



Nascierender Wasserstoff ist im Vergleich zu elementarem Wasserstoff sehr viel reaktiver. So oxidiert es das entstandene tri-*p*-Tolylmethylanion zum Radikal, dessen gelbe Farbe nach der Filtration gut zu erkennen ist (siehe Abb. 3).

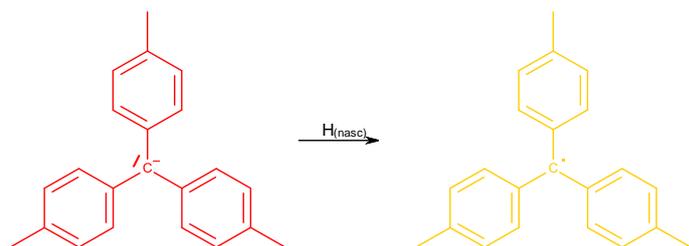


Abb. 7: Bildung des gelben tri-*p*-Tolylmethylradikals.

Auf Grund der delokalisierten π -Elektronen der Toly substituenten kann das eine „radikale Elektron“ in dieses integriert werden. Der radikalsiche Charakter verteilt sich somit über das gesamte Molekül. Somit ist es wie bereits das tri-*p*-Tolylmethylanion mesomeriestabilisiert. Das zentrale C-Atom ist sp^2 -hybridisiert und somit besonders stabil. Des Weiteren bieten die Tolygruppen Schutz, weil so das zentrale Kohlenstoffatom auf Grund sterischer Hinderung kaum angegriffen werden kann.

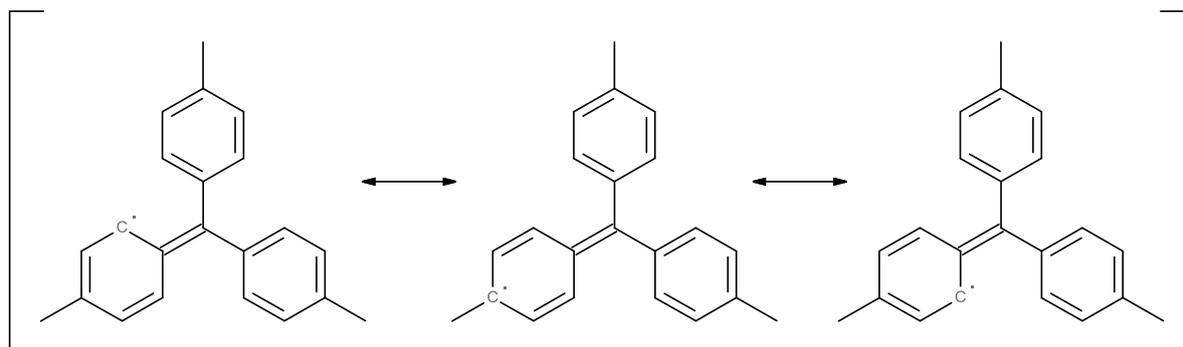


Abb. 8: Mesomeriestabilisierung des tri-*p*-Tolylmethylradikals (über alle drei Tolyringe möglich).

Wird nun Ethanol zugeführt, muss das Radikal zerstört werden, da die gelbe Farbe der Lösung verschwindet. Dabei ist eine Radikal-Kettenreaktion möglich, aber auch die Re protonierung zum tri-*p*-Tolylmethan ist vorstellbar. Bei letzterem würde der Alkohol als Säure fungieren. (Mit einem pK_s von 15,9 ist Alkohol eine stärkere Säure als Triphenylmethan, dessen pK_s von ca. 30 nahe dem von tri-*p*-Tolylmethan liegen sollte.) Zuvor müsste das Radikal zum Anion reduziert werden.

Stabile Radikale spielen in Bioorganismen eine wesentliche Rolle. Die Ribonukleotidreduktase z.B. ist ein komplexes Enzym, das zur Replikation der DNA benötigt wird. Dieses Enzym ist, vereinfacht gesagt, nichts anderes als ein sehr komplexes stabiles Radikal, dessen Halbwertszeit vier Tage beträgt.

Auch um der schädigenden Wirkung freier Radikale im Bioorganismus entgegenzuwirken, existieren stabile Radikale oder aber leicht oxidierbare Substanzen. Zu letzteren gehören z.B. Vitamin C (Ascorbinsäure) und Vitamin E (Tocopherol). Sie werden als Radikalfänger bezeichnet, da sie mit schädigenden Radikalen stabile Verbindungen ausbilden können.

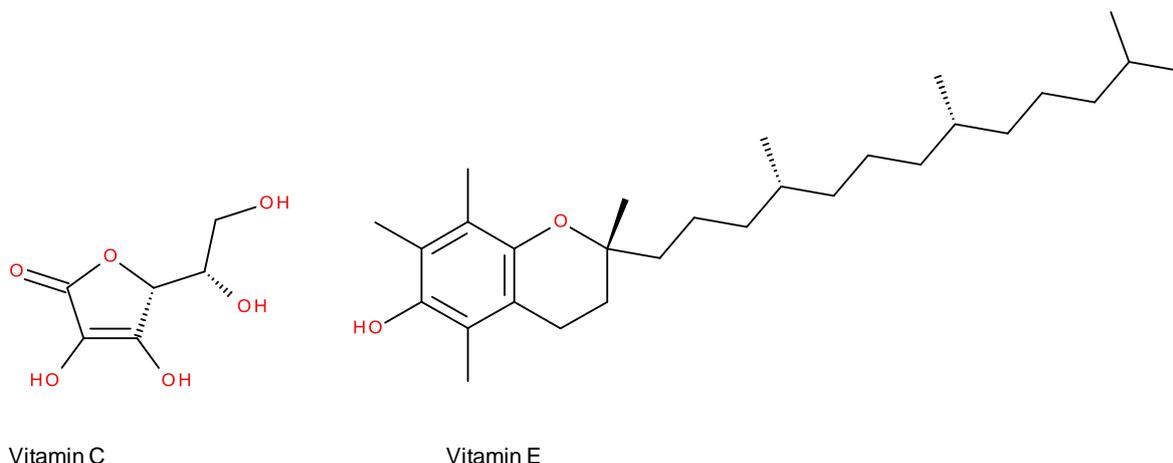


Abb. 9: Vitamin C und Vitamin E als Beispiele für Radikalfänger im menschlichen Körper.

Methodisch-Didaktische Analyse

1 Einordnung^[8]

Laut hessischem Lehrplan sind aromatische Verbindungen in der Qualifikationsphase 1 zu behandeln. Die Bildung des p-Methyl-Triphenylmethylradikals geht dabei deutlich über das im Lehrplan vorgeschriebene Pensum zum Thema hinaus. Den Schülern könnte anhand dieses Versuchs gezeigt werden, dass nicht alle Radikale instabil sind. Zudem würde das Wissen zur stabilisierenden Wirkung der Mesomerie und zur Friedel-Crafts-Alkylierung gefestigt werden. Der Versuch könnte zum Abschluss des Themas Aromaten, als themenübergreifender Versuch durchgeführt werden.

2 Aufwand

Der präparative Aufwand des Versuchs ist gering. Es muss lediglich eine kleine Apparatur aufgebaut werden. Die eingesetzten Chemikalien sind nicht sehr kostspielig.

Die Durchführung des Hauptversuchs braucht auf Grund des Wartens (bis dunkles Rot erreicht wird) und Filtration ein gewisses Maß an Zeit.

Auf Grund der geringen Mengen an Chemikalien ist die Entsorgung ebenfalls relativ schnell erledigt.

3 Durchführung

Chloroform und Aluminiumchlorid sind laut HessGISS nicht für Schülerversuche zugelassen. Der Versuch kann deshalb nur als Demonstrationsversuch des Lehrers durchgeführt werden. Da mit Chloroform gearbeitet wird, sollte dabei im Abzug gearbeitet werden. Um die Schüler bestmöglich an dem Versuch teilhaben zu lassen, sollte der Lehrer diese darum bitten, zu beschreiben, was sie sehen.

(Die Darstellung eines Triphenylmethylradikals wird in der Literatur meist mit Triphenylmethylchlorid als Ausgangsstoff (und ebenfalls mit Zink) durchgeführt. Diese Synthese wird in vielen Quellen beschrieben und eignet sich deshalb besser zu Demonstration. Ein Versuch und dessen Erklärung sollte Hand und Fuß haben!)

4 Wissensvermittlung und Fazit

Auf Grund der mangelnden Literaturquellen zum Versuch und der sich daraus ergebenden schwammigen Erklärung der Vorgänge, der jegliches wissenschaftliches Fundament fehlt, ist der Versuch, wie er in der Versuchsbeschreibung steht, nicht als Schulversuch geeignet.

Quellenverzeichnis

- Versuchsquelle: Butenuth Skript - S.107
- [1] GESTIS - Stoffdatenbank:
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>
(Zugriff am 3. Dezember 2010)
 - [2] HessGISS - GUV-Regel Umgang mit Gefahrenstoffen im Unterricht
Ausgabe Januar 1998 (Aktualisierte Fassung Juni 2004)
 - [3] <http://www.versuchscheme.de/ptopic,89983.html>
Titel: Triphenylmethylchlorid
Urheber: Chris (Forum)
(Zugriff am 3. Dezember 2010)
 - [4] Vollhardt, K. Peter C. und Neil E. Schore: Organische Chemie. Vierte Auflage. Wiley-VCH Verlag. Weinheim **2005**. S. 333.
 - [5] Reinhard Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, **2007**, S. 232.
 - [6] <http://www.anatomie-online.com/Seiten/physi014.html>
Titel: Freie Radikale
Urheber: Physiologie Online
(Zugriff am 4. Dezember 2010)
 - [7] <http://www.bernd-leitenberger.de/krebs.shtml>
Titel: Vitamine und Krebs
Urheber: Bernd Leitenberger
(Zugriff am 20. Januar 2011)
 - [8] Hessischer Lehrplan: Chemie. **2010**
http://www.hessen.de/irj/HKM_Internet?uid=3b43019a-8cc6-1811-f3ef-ef91921321b2
(Zugriff am 4. Dezember 2010)