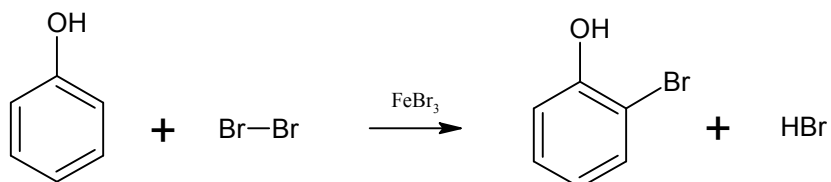


Versuch: Bromierung von Phenol**Zeitbedarf:**

Vorbereitung: 1 Minute

Durchführung: 1 Minute

Nachbereitung: 2 Minuten

Reaktionsgleichungen:**Chemikalien:**

Chemikalie	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	Bemerkung
Phenol C ₅ H ₅ OH	5 – 10 mL	23/24/25-34- 48/20/21/22- 68	24/25-26- 28- 36/37/39-45	T, C	LV
Bromwasser Br ₂	Einige Tropfen	26-35-50	7/9-26-45- 61	T ⁺ , C, N	LV
Eisenpulver Fe	Eine Spatelspitze	11	53-45-60-61	F	Sek I

Geräte:

Reagenzglas
Pasteurpipette
Reagenzglasklammer
Reagenzglasständer
Indikatorpapier

Durchführung:

Phenol wird ca. 2 cm hoch in das Reagenzglas eingefüllt. Anschließend gibt man etwas Eisenpulver und einige Tropfen Bromwasser hinzu. Entstehende Dämpfe werden mit dem Indikatorpapier geprüft.

Beobachtung:

Bromwasser wird erst bei Zugabe des Eisenpulvers entfärbt. Die Lösung im Reagenzglas wird dabei zunächst weißlich trüb und anschließend klar. Es entstehen weißliche Dämpfe, die das Indikatorpapier rot verfärben.



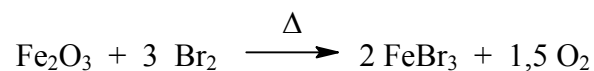
Entsorgung:

Neutral in die organischen Abfälle. Bromwasserreste werden mit Thiosulfatlösung neutralisiert.

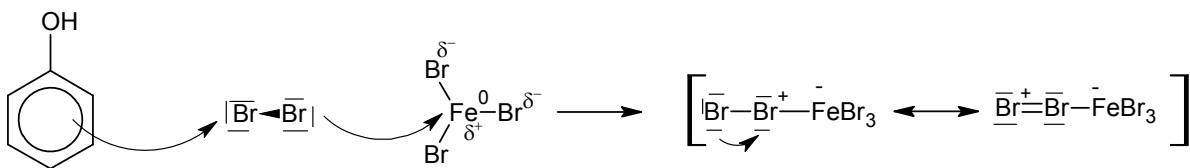
Fachliche Analyse:

Da die Entfärbung nur bei Zugabe von Eisenpulver erfolgt, muss dieses als Katalysator fungieren. Noch besser geeignet ist Eisenbromid oder Aluminiumbromid.

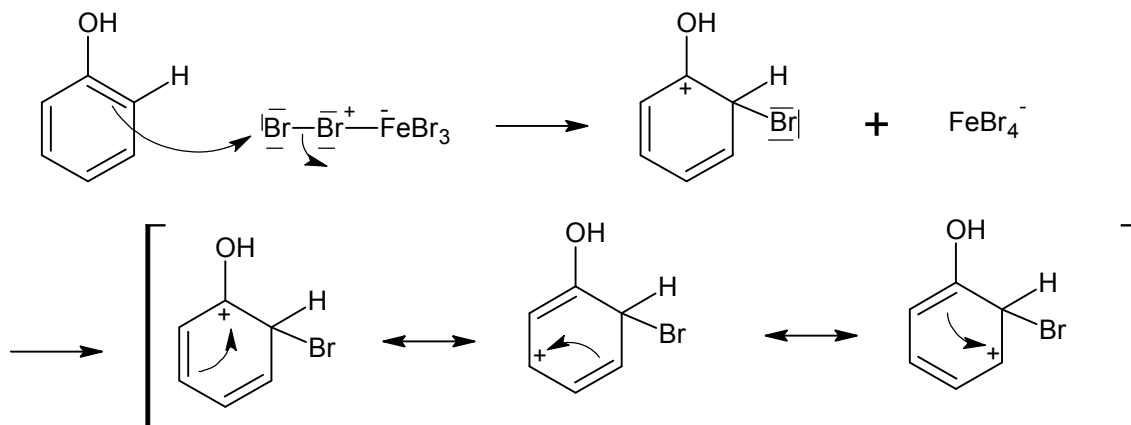
Im ersten Schritt wird das Brommolekül durch die negative Ladungsdichte des aromatischen Ringes polarisiert (π -Komplex). Diese Polarisierung wird durch den Katalysator verstärkt, ohne ihn würde die Polarisierung zur Reaktion nicht ausreichen. Als Katalysator wird hier Eisenbromid verwendet, das wie folgt hergestellt werden kann:



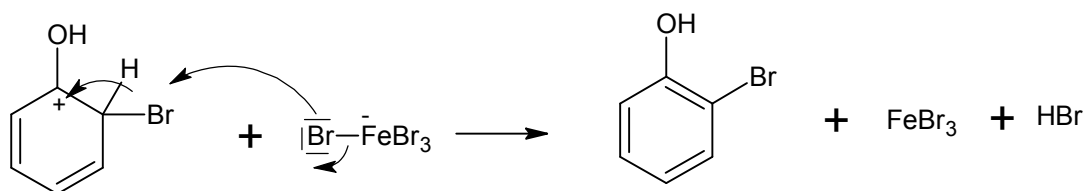
Der Katalysator ist eine Lewisäure, also eine Elektronenmangelverbindung, die mit dem relativ elektronenreichen Halogen einen Lewis-Säure-Base-Komplex bildet:



Durch die Polarisierung wird die heterolytische Spaltung des Brommoleküls durch Absenkung der dafür erforderlichen Aktivierungsenergie im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erleichtert, wobei Eisenbromat und ein Bromoniumion entstehen. Dieses greift elektrophil am Phenol an und wird über eine ehemalige π -Bindung am Ring gebunden. Die daraus resultierende positive Ladung des Carbeniumions wird mesomer stabilisiert. Diese Stabilisierung bezeichnet man als σ -Komplex, da die π -Bindung zur σ -Bindung wurde. Dieser Schritt ist thermodynamisch ungünstig, da die Aromatizität verloren geht. Durch die Delokalisation wird sie zumindest teilweise wieder ausgeglichen:



Durch Abspaltung des Protons wird der aromatische Charakter wieder hergestellt, dieser Schritt ist die Triebkraft der Reaktion. Eisenbromat fungiert als Base und bindet das Proton:



Es entstehen bei dieser Reaktion Bromphenol und Bromwasserstoffsäure, zudem wird der Katalysator wiedergewonnen.

Im Prinzip wäre auch eine Addition zum Dibromprodukt denkbar, jedoch sprechen folgende Gründe dagegen:

1. Die Addition des Bromids an den σ -Komplex erfordert mehr Energie als die Abspaltung des Protons, da der nucleophile Angriff durch die Delokalisierung der positiven Ladung erschwert wird.
2. Bei Addition des Bromids entsteht kein energetisch günstigerer Aromat, weshalb der Verlauf der Reaktionsenthalpie eher für den Substitutionsvorgang spricht.
3. Bei der Substitution nimmt die Entropie zu, da bei gleichbleibender Teilchenanzahl ein gasförmiges Produkt entsteht, jedoch wäre bei einer Addition ein Rückgang der Teilchenanzahl zu verzeichnen, da nur Dibromphenol und der Katalysator entstehen würden.

Nach dem gleichen Reaktionsmechanismus laufen auch die Nitrierung, die Sulfonierung oder die Alkylierung (Friedel-Crafts-Reaktion) ab.

Didaktisch-methodische Analyse:

Einordnung:

Die elektrophile Substitution wird in der Jahrgangsstufe 11 sowohl vom Grund- als auch vom Leistungskurs als typische Reaktion der Aromaten behandelt. Als Vorwissen sind Kenntnisse über Aromatizität und Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe nötig, um die Reaktion mit ihren energetischen Grundlagen richtig verstehen zu können. Die Bromierung wäre sicherlich der einfachste Fall der elektrophilen Substitution und kann gut als Einführung in den Reaktionsmechanismus stehen. Weiterführend sollten, hier wahrscheinlich mit unterschiedlichem zeitlichen Aufwand und Intensität in Grund- und Leistungskurs, andere Substitutionen, wie die Friedel-Crafts-Alkylierung, die Nitrierung oder die Sulfonierung besprochen werden. An dieser Stelle sollte auch die Bedeutung solcher Substitutionsprodukte verdeutlicht werden, wie zum Beispiel Nitrobenzol als Ausgangsstoff für Sprengstoffe oder Ethylbenzol für die Synthese von Polystyrol. Daran anschließen sollte sich die Diskussion um die dirigierende Wirkung von Erstsубstituenten, da die Schüler sich bestimmt sowieso fragen werden, wovon es abhängt, an welcher Stelle des Ringes das H-Atom bei der Zweitsubstitution ersetzt wird.

Aufwand:

Wie schon bei den anderen Bromierungsversuchen ist der zeitliche Aufwand hier sehr gering und der Versuch kann problemlos in der Pause vorbereitet und in der Stunde durchgeführt werden. Problematisch ist allerdings der Einsatz von Phenol und Bromwasser, da diese Chemikalien laut Soester Liste nicht für den Schülergebrauch zugelassen sind. Deswegen ist dieser Versuch unbedingt als Lehrerversuch im Abzug durchzuführen.

Durchführung:

Aufgrund der verwendeten Chemikalien darf dieser Versuch nur als Lehrerversuch durchgeführt werden. Allerdings sind die Effekte trotzdem gut sichtbar, wenn vielleicht ein größeres Gefäß und mehr von den Ausgangsstoffen verwendet wird. Alles in allem ist der Versuch als Demonstrationsversuch zum Einstieg in die elektrophile aromatische Substitution gut geeignet.

Literaturangaben:

Chemie Heute Sek. II, 7. Auflage, Schroedel Verlag, Hannover, 2004

Riedel, Erwin, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., De Gruyter Berlin, 2004

Vollhardt, K.P.C., Schore, N.E., *Organische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH Weinheim, 2005

www.tgs-chemie.de

Soester Liste

Hessischer Lehrplan Chemie für den gymnasialen Bildungsgang, Klasse 7G bis 12G