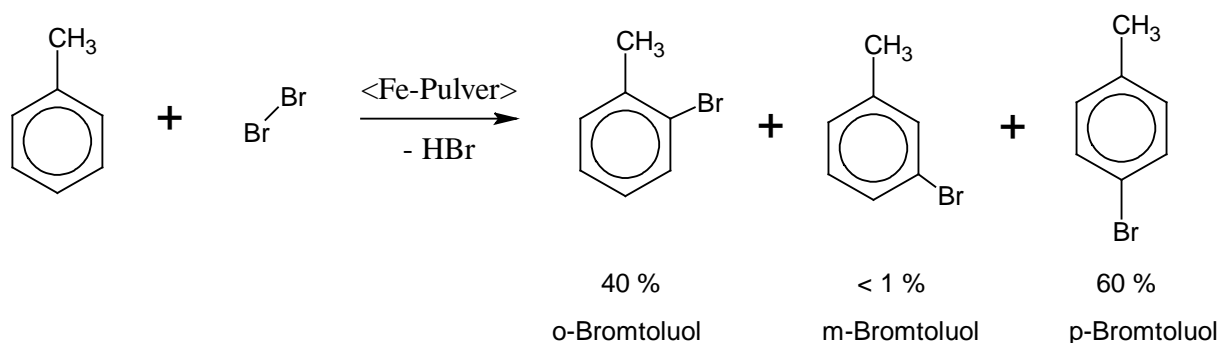


Gruppe 4 –Pflichtversuch

Bromierung des Kerns von Toluol

Reaktion:



Zeitbedarf:

Vorbereitung: 10 min
 Versuchsdurchführung: 5 min
 Nachbereitung 10 min

Chemikalien:

Chemikalien	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbole	Schuleinsatz (HessGiss)
Toluol	C_7H_8	2 mL	11-38-48/20-63-65-67	36/37-46-62	F, Xn	S 1
Brom	Br_2	5 Topfen	26-35-50	7/9-26-45-61	T ⁺ , C, N	LV
Ammoniak (w = 25 %)	$NH_{3(aq)}$	-	34-50	26-36/37/39-45-61	C, N	S 1

Eisenpulver	Fe	0,5 g	11	16	F	S 1
Natriumthiosulfat Lösung	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	200 mL	-	-	-	S 1

Versuchsaufbau:



Abb. 1: Reagenzglas mit Reaktionsgemisch und Behälter mit 25 %-iger Ammoniak-Lösung.

Geräte und Materialien:

- Reagenzglas
- Tropfpipette

Versuchsdurchführung:

Es werden 2 mL Toluol, 0,5 g Eisenpulver und 5 Tropfen elementares Brom in ein Reagenzglas gegeben. Sobald eine Gasentwicklung erkennbar ist wird das Reagenzglas mit der Öffnung direkt neben eine Probe mit 25 %-iger Ammoniaklösung gehalten. Alle Beobachtungen sind zu notieren.

Beobachtungen:

Nach dem Zusammengeben der Chemikalien bildeten sich kleine Gasbläschen. Das gasförmige Ammoniak, das aus der Ammoniakflasche trat reagierte mit dem gebildeten Gas zu einem weißen Rauch. Das Gemisch behielt zunächst die charakteristische braun-orange Bromfärbung. Nach dem Durchschütteln der Lösung entfärbte sich diese schlagartig. Es blieb eine klare, farblose Flüssigkeit im Reagenzglas zurück.

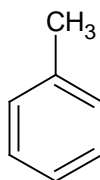
Entsorgung:

Das gebildete Bromtoluol wurde vom Eisenpulver abfiltriert und neutral in den Sammelbehälter für organische Lösungsmittel gegeben. Das Filterpapier mit Filterkuchen wurde unter dem Abzug getrocknet und in der Feststofftonne entsorgt.

Fachliche Analyse:

Toluol ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch an den des Benzols erinnert. Als natürliche Komponente ist Toluol in Erdöl enthalten. In großen Konzentrationen im menschlichen Körper aufgenommen führt es zu Nervenschäden. Bei Inhalation kann es zur Müdigkeit, Unwohlsein und Störungen der Bewegungskoordination kommen. Zum Teil kann die Aufnahme über die Lungen auch Heiterkeit und Erregungszustände auslösen. Eine besonders bedenkliche physiologische Auswirkung des Toluols ist die schädigende Wirkung des Stoffes auf das Kind im Mutterleib. Hauptbezugsquelle für die Chemische Industrie ist die fraktionierte Destillation von Rohöl. Sowohl industriell, als auch im Labor wird es gerne als Lösungsmittel und, wo möglich, als Ersatzstoff für Benzol eingesetzt. Toluol ist eine Grundchemikalie für die Benzaldehyd-Synthese. Ebenso ist es ein wichtiger Ausgangsstoff in der Synthese des Sicherheitsprengstoffes Trinitrotoluol (TNT).

Mit Blick auf die Struktur von Toluol fällt auf, dass das Molekül über ein cyclisches System aus sechs Kohlenstoffatomen, die über konjugierte Doppelbindungen miteinander verbunden sind, verfügt. Eines dieser Kohlenstoffatome ist anstelle eines H-Atoms mit einer Methylgruppe substituiert.



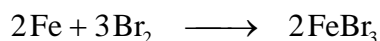
Toluol

Die C-Atome des Sechsrings sind alle sp^2 -hybridisiert, wodurch das Molekül vollständig planar ist. Das p-Orbital dieser C-Atome ist mit jeweils einem Elektron besetzt. Je zwei dieser p-Elektronen zweier benachbarter C-Atome sind an der Ausbildung einer π -Bindung beteiligt. Ein solches Elektronenbindungspaar wird auch als π -Elektronenpaar bezeichnet. In diesem Sechsring sind alle p-Orbitale der sp^2 -hybridisierten C-Atome parallel ausgerichtet, so dass ein ganzes π -Elektronensystem gebildet wird. Innerhalb dieses π -Elektronensystems kommt es zum alternierenden Ausbilden und Aufbrechen der π -Bindungen. Man spricht hierbei auch von konjugierten Doppelbindungen. Damit die Doppelbindungen alternieren

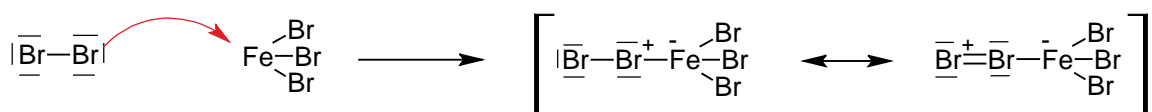
können ist eine Elektronenanzahl von $4n + 2$, ($n \in \mathbb{N}$) π -Elektronen notwendig. Die Erfüllung dieser Anzahl an π -Elektronen wird auch als Hückelregel bezeichnet. Die Summe all dieser Eigenschaften macht Toluol zu einem so genannten Aromaten.

Durch die alternierenden Bindungen erfährt ein Aromat einen Resonanzstabilisierungseffekt. Bei der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan werden 124 kJ/mol weniger freigesetzt, als anhand von nichtaromatischen Modellverbindungen zu erwarten wäre. Bei diesem Energiebetrag handelt es sich um die Stabilisierungsenergie der Resonanzstabilisierung.

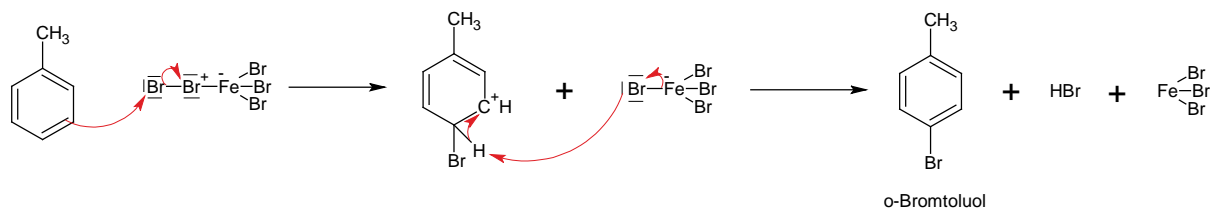
Die Resonanzstabilisierung eines aromatischen Systems erklärt auch die relative Reaktionsfähigkeit gegenüber nichtaromatischen Doppelbindungssystemen. In Gegenwart von Brom ist Toluol reaktionsträge, da Brom nicht elektrophil genug ist um die Aromatizität des Toluols zu überwinden. Obwohl der Benzolring durch den +I-Effekt der Methylgruppe aktiviert ist, benötigt man einen Katalysator um die Bromierung in Gang zu setzen. Durch die Zugabe des Eisenpulvers reagiert das Brom mit dem Eisen zu Eisentribromid.



Das Eisentribromid ist eine Lewisäure und aktiviert nun das elementare Brom für die Bromierung des Toluol-Kerns. Dabei bildet ein Brommolekül mit einem Eisentribromid einen Lewis-Säure-Base-Komplex.



In diesem Komplex ist die Br-Br-Bindung polar, wodurch ein Bromatom elektrophilen Charakter hat. Der elektrophile Angriff auf das Toluol erfolgt nun nach dem Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution und kann theoretisch in ortho-, meta- und para-Position erfolgen. Da der Reaktionsmechanismus für alle drei Angriffspositionen analog verläuft wird exemplarisch der ortho-Angriff aufgeführt.

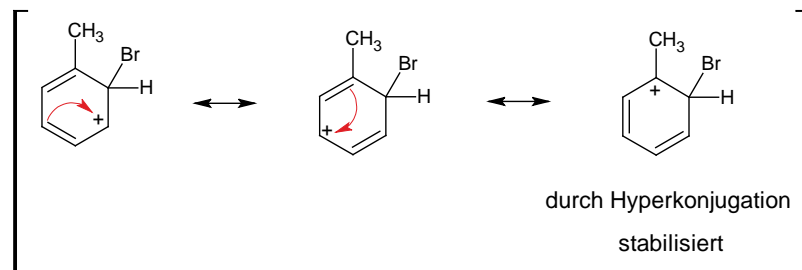


Nachdem ein freies Elektronenpaar des Toluols an den Brom-Eisenkomplex gebunden hat, bildet sich ein resonanzstabilisiertes Hexadienyl-Kation und FeBr_4^- . Das FeBr_4^- wirkt als Base und entzieht dem intermediären Hexadienyl-Kation das Proton des C-Atoms an das auch das Bromid gebunden ist. Durch die Deprotonierung wird die Aromatizität des Rings wieder

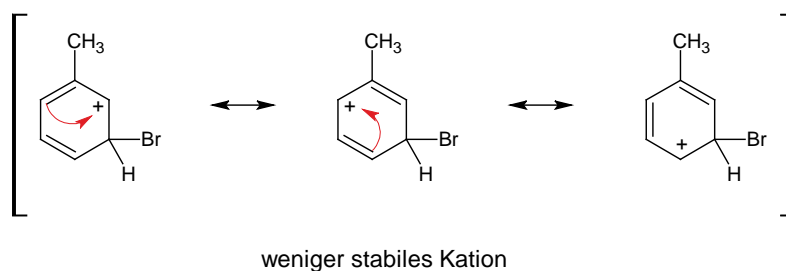
hergestellt. Es bilden sich Bromtoluol und Bromwasserstoff. Gleichzeitig wird der Katalysator FeBr_3 regeneriert.

Zwar sind theoretisch drei Angriffspositionen denkbar, doch findet in der Realität eine Produktverteilung von 40 % o-Bromtoluol, 60 % p-Bromtoluol und < 1 % m-Bromtoluol (vgl. **Reaktion**) statt. Die Bevorzugung des o- und p-Bromtoluols ist auf die aktivierende Wirkung der Methylgruppe am Benzolring zurückzuführen. Sie dirigiert den Angriff bevorzugt in die ortho- und para-Position. Diese dirigierende Wirkung resultiert aus dem +I-Effekt der Methylgruppe. Durch den Hyperkonjugationseffekt der Methylgruppe können die ortho- und para-substituierten Übergangszustände besser stabilisiert werden, als der meta-substituierte Übergangszustand. Verdeutlicht werden kann dies anhand eines Vergleiches der drei möglichen Übergangszustände.

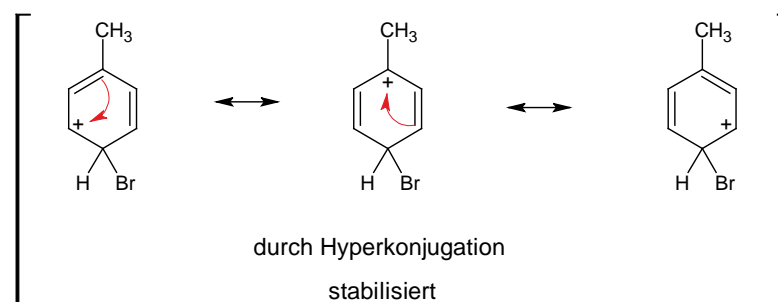
Übergangszustand des ortho-Angriffs:



Übergangszustand des meta-Angriffs:

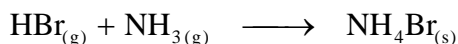


Übergangszustand des para-Angriffs:



Durch die sterisch anspruchsvolle Methylgruppe wird als Hauptprodukt das p-Bromtoluol gebildet. Die Reaktion ist exotherm und findet nach der KKK-Regel (Katalysator, Kälte, Kern) selektiv am Benzolring des Toluols statt.

Das gebildete HBr kann mit Hilfe von gasförmigem Ammoniak nachgewiesen werden. Das Ammoniak reagiert mit dem Bromwasserstoff zu Ammoniumbromid. Das entstehende Salz ist ein Festkörper und als weißer Rauch wahrnehmbar.



Methodisch-didaktische Analyse:

1. Einordnung

Der Versuch kann wie folgt in die Themengebiete des hessischen Lehrplans (G8) eingebettet werden.

Jahrgangsstufe u. Unterrichtseinheit	Themengebiet
10G	<u>Ungesättigte Kohlenwasserstoffe</u> : Chemische Reaktionen: Reaktionstyp der Addition von X ₂ und Nachweis der C-C-Mehrfachbindung (Addition von Brom).
11G.1	<u>Aromatische Kohlenwasserstoffe</u> : Eigenschaften und aromatische Struktur; Mesomerie.
11G.1	<u>Additionsreaktionen an Benzol</u> : Addition von Halogenen; Hydrierung; Mechanismus der elektrophilen Substitution; mehrkernige Aromaten.

2. Aufwand

Der Versuchsaufbau ist unkompliziert und schnell realisierbar. Die benötigten Chemikalien werden im Reagenzglasmaßstab verwendet, so dass die Kosten des Versuchs gering gehalten werden. Der Versuch ist inklusive Vor- und Nachbereitung innerhalb einer Schulstunde durchführbar. Damit ist dieser Versuch gut für die Anwendung in der Schule geeignet.

3. Durchführung

Sowohl die Gasbildung als auch die Nachweisreaktion des Bromwasserstoffs sind sehr gut zu beobachten und treten schon nach kurzer Zeit ein. Die Entfärbung der intensiv braun-orange gefärbten Lösung ist auch aus größerer Entfernung erkennbar. Der Versuch funktioniert sehr zuverlässig. Nach HessGISS darf der Versuch ausschließlich als Lehrerexperiment durchgeführt werden, da elementares Brom verwendet wird.

Literatur:

- Versuchsvorschrift aus: M. Just, A. Hradetzky, **Chemische Schulexperimente, Band 4**, 2. Auflage, Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin, 1977.
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, **Organische Chemie, Dritte Auflage**, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage**, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 2007.
- Reinhard Brückner, **Reaktionsmechanismen, 3. Auflage**, Elsevier GmbH, München, 2004.
- **HessGiss-Datenbank**, V 11.0 – 2006/2007.
- www.dguv.de, **GESTIS-Stoffdatenbank**, Zugriff: 19.05.09.
- **Lehrplan Chemie, Gymnasialer Bildungsgang, Jahrgangsstufen 7G bis 12G**, Hessisches Kultusministerium 2008.
- [www.tgs-chemie.de/aromaten.htm#Stabilität des Benzolrings – Orbitalmodell](http://www.tgs-chemie.de/aromaten.htm#Stabilität%20des%20Benzolrings%20-%20Orbitalmodell); Zugriff: 17.05.09.
- <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterialsubstanz/Toluol.php>; Zugriff: 04.08.09.